

触媒の科学と技術の最近 10 年の進歩

御園生 誠・奥原 敏夫

東京大学工学部 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1989 年 7 月 13 日 受理)

Progress of Catalytic Science and Technology in the Last Decade

Makoto MISONO and Toshio OKUHARA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received July 13, 1989)

固体触媒における最近 10 年の科学・技術の進歩をまとめた。触媒技術においては合成化学プロセスと環境保全関連でとりわけ我が国で着実な進展があった。前者では、ZSM-5 を中心とする新型ゼオライトの登場とその分子形状選択反応を初めとする新反応への展開が注目される。後者では、NO_x の還元除去技術や自動車用三元触媒の確立があげられる。

複合酸化物触媒については機能解析が進んだ他、新しい複合酸化物も次々に登場した。酸・塩基では、超強酸触媒の開発、塩基触媒によるメタンのカップリング反応が注目される。C₁ 化学では、優れた要素技術の蓄積が見られた。新しい触媒調製技術として金属錯体化学を活用した方法、CVD、CLD による薄膜触媒の調製がある。

固体触媒の解析に表面科学（電子分光、EXAFS、固体 NMR など）の成果が活発に導入され、触媒表面の理解が大いに深まったことも特筆される。表面科学としての触媒の分野では、金属単結晶をモデル触媒として活性点構造の解明が進展した。ここでは、Fe 単結晶上のアンモニア合成を紹介した。

1. 触媒の科学と技術

本稿では、工学・技術を含めて“表面科学”とよぶことにし、“表面科学”との関わりにおいて触媒の科学と技術の最近約 10 年の進歩を振り返り今後を展望する。

はじめに、“触媒”の全体について少し述べ触媒の実像を理解して頂きたいと思う。まず、“触媒”における科学の側面と技術の側面について述べる。触媒作用は化学現象の中でもとりわけ面白いものであり、古くから基礎化学としての研究も活発である。しかし、触媒は有用な反応を起こしてはじめて“触媒”であり、筆者は“触媒”はむしろ工学の分野に属するものと思っている。もちろん技術・工学の重要な基礎は科学（理学）であるから、触媒作用の素過程を解明することは“触媒”にとって必要であるが、最近、本来複合機能システムである触媒系を単純化しすぎて有用な“触媒”とは縁がうすくなっていく傾向をなしとしない。

次に応用面の幅の広さを指摘したい。この十年余り

は、触媒技術とりわけ石油化学プロセス、環境保全関係の触媒技術において我が国が力をつけ世界をリードするに至った時期として、特徴づけることができる。

応用の第一は有用物質をつくる技術である。日常使う材料の多くは石油、石炭、鉱石から何段階もの化学反応プロセスを経て製造されているが、その化学反応の多くはすぐれた触媒技術によってはじめて可能になったものである。今後、エネルギー源、炭素資源などの多様化、多極化が進行する中で、それに対応するための新しい触媒技術開発への期待が高まっている。

応用分野の他の 1 つは環境改善技術に関わるものである。有害物質を無害化する、あるいは有害物質の発生を抑制するために、触媒技術が広く利用されている。自動車触媒、脱硫触媒、脱硝触媒が代表的な例であり、地球環境の行方が心配される現在、研究が一層活発になりつつある。表 1 に示す最近の統計によると、触媒の国内生産高は約 1000 億円でその 60% 近くが公害防止関係であり、伸び率も年率 10% を越えていることが注目され

表 1 触媒の国内生産高 (昭和 62 年, 単位: 億円)。

石油精製, 脱硫	123
石油化学, 重合	136
油脂加工・医療・食品	34
公害防止	562
(うち自動車	517)
その他ガス・無機化学品製造	77
計	932

る。触媒の生産高自体はともかくそれが産み出す価値は非常に大きい。さて、実用触媒を材料別にみると、(a) 金属酸化物：酸化還元（遷移金属酸化物が主成分）、酸・塩基反応（典型金属酸化物）、(b) 金属：水素化、異性化・改質、酸化反応（貴金属、卑金属）、(c) 錯体触媒：酸化、水素化、ホルミル化反応など、(d) その他（金属有機酸塩、高分子触媒、相間移動触媒、硫化物、塩化物、生体触媒）に分けられる。また、反応相に注目すると均一系（気、液）と不均一（気-固、液-固、気-液-固、液-液など）がある。本稿で述べる触媒系は表面、界面のある不均一系で触媒が固体のものに限定している。

2. 触媒の科学・技術の進歩…アンケート結果

本稿のために 10 年間の触媒科学・技術の進歩について大学の先生方のお考えを伺った。その回答は概ね一致していて次のようにまとめられる。

1) 新規ゼオライトの合成・解析と分子形状選択反応の確立¹⁾

ゼオライトは結晶性、多孔質の固体酸材料で細孔の大きさが反応分子と同程度であるため分子の大きさのわずかな違いを識別して吸着したり反応させたりする（分子形状選択性）。この現象は 1960 年代に見いだされたが、最近、新たな一群のゼオライトが合成され、その解析が進み（後述）、また分子形状選択性を生かした触媒反応が開発され大きなインパクトを与えつつある。

約 10 年前に、新型ゼオライト ZSM-5 を触媒とするメタノールを原料とした高オクタン価ガソリン合成プロセス (MTG プロセス) がモービル社から発表された。石油ショック後のこともあって研究の大きな流れが生れた。ZSM-5 にはこれまでにない優れた特徴があった。図 1 に示すように、まず細孔が酸素 10 員環でできた直円筒形で（従来は 8 員環または 12 員環）、これが 3 次元的に連結されている。この細孔径は丁度ベンゼン環が通れる位の大きさであるため、メタノールの転換反応で生成する液状炭化水素は炭素数 10（テトラメチルベンゼン）以下のガソリン留分である。さらに優れた特徴は、細孔が直結されているために、細孔経路に凹凸がなくコーク析出による劣化が少ないことである。この他、Al 含量

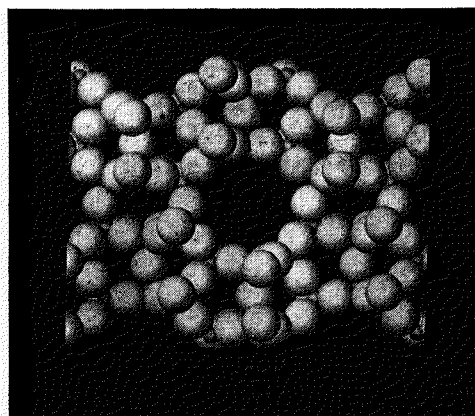


図 1 ZSM-5 の構造。
(宮本, 乾氏提供)

が少ないので酸性が強く疎水性であることも高機能の一因である。この MTG プロセスは、現在ニュージーランドで稼働中である。ZSM-5 の形状選択性を利用した反応には、このほかキシレンの異性化およびトルエンの不均化による p-キシレンの合成、トルエンのメタノールによるアルキル化、脱ろう反応が知られ、一部工業化されている。

ZSM-5 から派生した触媒系も注目される。骨格中の Al を他の金属に置き換えた、いわゆるメタロシリケート類では、Fe シリケートによる合成ガスからのオレフィンの選択的合成や Ti シリケートを用いた H_2O_2 によるベンゼン環の水酸化が注目されている。また、シリケートの Si を交互に Al と P で置換した $AlPO_4$ や、さらに $AlPO_4$ の P の一部を Si で置換した物質も合成され、新規な触媒機能が期待される。もう 1 つの流れとして ZSM-5 のイオン交換体の利用がある。Ga-ZSM-5 は低級アルカンを芳香族化合物に変換する優れた触媒である。Cu 交換 ZSM-5 は、NO の直接分解に高活性であることが見いだされ注目されている。

ゼオライトの機能向上に、CVD 法による細孔制御も有効である。たとえば $Si(OCH_3)_4$ で CVD 処理すると細孔入口に SiO_2 が析出し入口細孔径を微調整する事ができ、形状選択性が高まる。

2) 複合酸化物触媒の機能解析と新触媒反応

酸化力と強い酸性を併せもつヘテロポリ酸は、多彩な反応を促進し、多くの成果が得られている²⁾。酸触媒としては、オレフィン水和、重合反応で、酸化反応では、メタクロレイン酸化でヘテロポリ酸が実用触媒として用いられるようになった。いずれも我が国で最近、企業化された点が特筆される（表 2 参照）。

ヘテロポリ酸は分子性複合酸化物であり、その 1 次構

表 2 我が国で開発された触媒プロセス (日本化学会, 触媒学会技術賞)。

[昭和 61 年] ★レゾレシノールの連続製造 ★選択的水素化による水素化ニトリルゴムの開発 ★自動車排ガス浄化触媒の開発と実用化 ★混合ブテンからの α-ブチルアルコール 新規製造プロセスの開発	Pd/SiO₂ 担持金属 (Pt, Rh, Pd) ヘテロポリ酸	住友化学 日本ゼオン トヨタ自動車・日産自動車 旭化成
[昭和 62 年] ★エピクロロヒドリン製造法 ★1,4-ブタンジオール/テトラヒドロフラン製造技術 ★選択的 NO_x 除去プロセス ★分子形状選択性触媒を利用したジメチルアミンの製造 ★メタクリル酸製造用触媒の開発	Pd-Te/活性炭 V₂O₅/TiO₂ ゼオライト ヘテロポリ酸	昭和電工 三菱化成 三菱石油・三菱重工・パブ コック日立 日東化学 日本触媒化学
[昭和 63 年] ★無水トリメット酸および無水ピロメリット酸製造プロセス ★高濃度ヘテロポリ酸溶液を用いる新規触媒反応 ★脂肪族アミン製造触媒の開発 ★高選択性触媒を用いる C₄ 分離プロセスの開発 ★スチレン製造用高性能エチルベンゼン脱水素触媒の開発 ★ロジウム触媒法イソノールアルコール製造技術の開発	HF-BF₃ ヘテロポリ酸 担持金属 (Cu, Ni) Al₂O₃/SiO₂ 複合酸化物 Rh 錯体	三菱瓦斯化学 旭化成 花王 住友化学 日産ガードラー 三菱化成

造を変えることなく構成元素を変化させることができ、これを利用して酸化力、酸性の制御が可能な材料である。さらに、ヘテロポリ酸は、固体状態でありながら、あたかも濃厚溶液のように3次元的に作用する凝液相挙動のため高活性を示すことが見いだされた。また、ゼオライトの形状選択性と対照的な凝液相の極性分子識別能は、反応物の選択性制御の観点からも興味をもたれる。

Mo-Bi 複合酸化物は、1960 年代以来プロピレンの酸化、アンモ酸化反応に用いられる代表的触媒であるが、我が国において多成分化による飛躍的な触媒機能の向上が達成された。この向上が多元化による機能分担によることが最近明らかにされてきた³⁾。すなわち、必要な機能として、酸素分子の活性化、活性酸素と電子の伝達、オレフィンの活性化と酸素の付加があるが、これらが各構成成分によってうまく分担されている。表面近傍には活性なビスマスモリブデートが存在し、内部は MMoO₄ (M=2 価の金属カチオン) になっていて、このままでは内部層は単なる担体であるが、これに Fe³⁺ のような 3 価イオンが加わると MMoO₄ 層の酸素イオンの拡散が容易になり、この層の格子酸素も反応に関与できるようになる。Fe-Sb 系複合酸化物については、表面組成の測定から FeSbO₄ が活性種と推定された。

ペロブスカイト型複合酸化物は B サイトを Co や Mn にし、さらに B サイトイオンの原子価制御をすると高い酸化活性が得られ耐熱性の触媒燃焼用触媒として注目さ

れている⁴⁾。触媒燃焼の応用には排ガス中の未燃ガス等の除去や触媒燃焼ヒーターなどがある。ガスタービン用触媒燃焼は 1000-1400°C で行われるが、このためには超耐熱性担体が必要であり、このため、La や Ba をドーブした β -アルミナが有力候補として提案されている。

同じ結晶性複合酸化物として注目されているものに、ブタン酸化用の V-P 複合酸化物がある。この反応は、反応性の低いアルカンの直接活性化の観点でも注目され、触媒化学としての大きな進展がみられた。V が 4 価のピロリン酸ジバナジル ((VO)₂P₂O₇) が有効であることが解明され、現在、反応機構や活性な面、サイトなどが明らかにされつつある⁵⁾。他のアルカン (C₁~C₃) の選択的酸化についても有望な触媒が見いだされている。

新しいタイプの触媒として薄膜型の触媒があげられる。たとえば、V₂O₅/TiO₂ 系触媒は、キシレン酸化による無水フタル酸合成触媒であるが、近年は、V₂O₅ を薄層担持した高選択的な実用触媒が用いられている。触媒調製法の 1 つの方向を示すものである。

3) 超強酸・塩基⁶⁾

固体超強酸としては、ルイス酸 SbF₅ を酸化物表面に固定化した触媒が知られ、室温でもペンタンの骨格異性化に活性がある。ZrO₂ を H₂SO₄ で処理すると、やはり固体超強酸となり、アシル化反応に有効である。ニオブ酸は超強酸ではないが、水分を含んでいても強酸性を示すユニークな固体酸である。水分子が関与する反応に

すぐれ、エチレンの水和、酢酸とメタノールとの気相エステル化には、ZSM-5 やイオン交換樹脂などよりも高活性である。

固体塩基触媒の応用も広がってきた。実用例としては、Na ドープした $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ による高選択的な異性化反応がある。MgO に遷移金属イオンを添加した触媒は新しい固体塩基で、メタノールと飽和ケトン、ニトリルの縮合による不飽和ケトン、不飽和ニトリルが生成する。

メタンの酸化カップリング反応によるエチレン、エタンの合成に、MgO や Sm_2O_3 など塩基性の酸化物が有効であることが明らかになった⁷⁾。天然ガスの有効利用に関連して研究が非常に活発な分野である。Li のドープによって収率が向上してきたが、一層の向上が望まれている。

4) 金属触媒

担持金属触媒の進展として、実用的にはバイメタリック触媒があげられる。接触改質反応の触媒である Pt-Re/Cl- Al_2O_3 の改良が進み、Re の代替金属種、マルチメタリック化、ゼオライト系触媒の開発が進行中である。環境浄化で登場したのは自動車触媒であり、Pt, Pd, Rh が Al_2O_3 担体上に担持され、さらに CeO_2 などが添加された上でモノリス型支持体上に担持されている。 NO_x , CO, 炭化水素を同時に除去できるので三元触媒と呼ばれている。現在、表面科学を活用した改良のための研究が活発である。

1978 年に発表された SMSI (Strong Metal Support Interaction) 効果は、担持金属触媒の分野の新しいトピックスとなった。 TiO_2 表面に担持した金属微粒子触媒を高温還元すると、金属粒径は大きくなっていないのに、 H_2 や CO が吸着しなくなる現象の発見が発端である。機構について諸説があったが、現在は、 TiO_x クラスタが金属粒子表面に移動して金属表面の一部を覆ってしまうデコレーションモデルに落ち着いている。この触媒作用の変化は、バイメタリック触媒で見られる変化と類似していて、SMSI 状態になると脱水素反応は変化しないが水素化分解反応が抑制される。金属微粒子、金属酸化物間の平衡とダイナミクスに深く関わっている現象で、今後解明が大いに期待される表面科学の分野である。

“C₁ 化学”は、金属表面への CO 吸着とその反応性など基礎的な研究の進展もさることながら、担持 Rh 系触媒でのエタノール、酢酸といった C₂ 含酸素化合物の直接合成、Rh, Ru 錯体でのエチレングリコール合成など将来、役に立つ多くの成果を残した⁸⁾。

5) 実用触媒の開発

自動車触媒、脱硝触媒、ゼオライト等多くの例があげられ、最近の日本化学会技術賞のかなりの部分を占めている。触媒学会の技術賞とともに表 2 に示す。

6) 触媒表面の原子レベルのキャラクタリゼーション
電子分光等の物理的手法による触媒表面分析の進歩が著しい。合金触媒のアンサンブル効果やリガンド効果の議論が進んでいるが、これは表面組成や純度が評価できてはじめて可能になったものである。かつて、Cu-Ni をはじめとする合金触媒は矛盾する結果が多く泥沼状態であったことを思えば、表面科学が与えた固体触媒、とりわけ金属触媒へのインパクトは計り知れぬものがある。ここでも触媒の科学と工学は分けて考えた方が混乱がない。すなわち、第 1 は“触媒”の要素である素反応過程、“素活性点”の解明に関するもので、これについては次節に述べる。第 2 は実用触媒の解析やその開発段階における評価に利用される“表面科学”である。実用触媒は一般に多成分、多相系で使用条件、機能も様々である。さらに、多元機能が複合したシステムになっていることが普通である。従って、単一の手法で解析することは不可能で“表面科学”の応用の仕方もケースバイケースとなる。とはいえ、実用触媒についても表面科学の貢献は多大なものがあり、その重要性は益々増すものと思われる。表 3 は“XPS と AES”の応用例で目についたものをまとめたものである。これらの例から“表面科学”がどのように応用され成果を上げつつあるかが、容易にうかがわれよう。

化学的なキャラクタリゼーションにおいても V_2O_5 の活性 V=O 数の測定、内外表面の酸点定量、露出担体表面積の定量法などが開発された。

7) その他

触媒調製の新しい手法として、混合クラスターを用いた合金触媒の調製、とくにゼオライト細孔中での合成、CVD (Chemical Vapor Deposition) や CLD (Chemical Liquid Deposition) によって薄膜を合成する方法が挙げられる。光を利用して、例えば水を直接分解する触媒も進展している。触媒関連分野では、様々なタイプのガスセンサーの開発が挙げられる。

3. 触媒の素反応と素活性点

表面分析の進歩によりはじめて realistic な研究が可能になった分野である。なかでも注目すべきはステップ、キンクのある Pt 単結晶の触媒作用に関する研究であろう⁹⁾。1920 年代に提出された活性中心説を約半世紀後に実験的に証明したものである。この他にも多元系金属触媒、SMSI 効果など多くの成果があるが、ここでは Fe 触媒によるアンモニア合成反応をとりあげ、表面

表 3 XPS, AES を用いた活性サイトの解明¹⁷⁾。

触 媒	反 応	測定した情報	推論された活性サイト
XPS			
Mo-Bi-O	オレフィンのアリル酸化	Mo/Bi 表面組成とバルク構造活性	Mo/Bi=1 が活性相 (活性サイトモデル)
多成分系 Mo-Bi-O	"	Mo/Bi 表面組成, 深さ方向組成変化	活性 Mo-Bi-O が CoMoO ₄ 殻の表面に分散したモデル
Fe-Sb-O	"	Fe/Sb 表面とバルク組成, Sb の酸化数と活性選択性相関	Fe 表面相が活性相
Fe ₂ (MoO ₄)	メタノール酸化	表面, バルク組成	MoO ₃ 過剰で生成する表面 Fe ₂ (MoO ₄) が活性種
アルカリ土類酸化物	水素化反応	焼成温度を変えて表面 O ⁻ , OH ⁻ 量と活性相関	表面 O ⁻ が活性種
Rh/C	水素化反応	Rh/Rh ₂ O ₃ 比と活性相関	Rh ₂ O ₃ が活性種
Rh/Y ゼオライト	エチレン水素化, 2 量化, アセチレン水素化	Rh ^{III} , Rh ⁰ (Rh ^I) 量 (表面)	Rh ^I エチレン水素化 2 量化 Rh ⁰ アセチレン水素化
LaCoO ₃ (還元)	アセチレン水素化	Co ²⁺ , Co ³⁺ 量 (表面)	Co ⁰ 微粒子が活性種
固体酸塩基	アルコール脱水, 脱水素など	O 1s の結合エネルギー	
SnO ₂ -ZrO ₂	プロピレン+NO	Sn/Zr 表面組成	Sn/Zr=1 が活性相
Co-Mo-O	(硫化処理)	Co/Mo, S/Mo 比	H ₂ S 処理で表面に Co が濃縮される。
Bi-Mo-O	(加熱排気処理)	表面組成	加熱により Mo の還元と表面濃縮が起こる。
NiO-WO ₃ /Al ₂ O ₃	チオフェン/H ₂	Ni, W の硫化	80%の Ni ²⁺ は Ni ₃ S ₂ に変化
CuO-ZnO	メタノール合成	Cu ²⁺ , Cu ⁺ , Cu ⁰ サテライト	組成に依存して 3 種の Cu ²⁺ が存在
AES			
M-Sb-O	プロピレンのアンモ酸化	化学シフト	O の塩基性が H 引きぬき活性点
LaRhO ₃	CO 水素化	O/Rh 比 CO, H ₂ の TPD	C ₂ 含酸素化合物生成に Rh ⁰ , Rh ²⁺ が必要
二重促進鉄	アンモニア合成	表面組成, N ₂ 吸着, NH ₃ 合成速度	表面活性サイトモデル

科学の活用により触媒作用の素過程, 素活性点がどの位わかってきたかを簡単に紹介する。

工業的アンモニア合成が 1913 年に始まって以来, 今でも工業触媒の基本成分は金属鉄 + カリウム + Al₂O₃, CaO であり二重促進鉄触媒とよばれている。Al₂O₃, CaO は Fe の粒界に存在し Fe 微粒子の安定化に, K₂O は Fe 表面に分散して活性向上に寄与すると考えられている。古くから多くの研究があり我が国でも注目される多くの研究成果がある。反応機構については, “N₂ 分子が Fe 表面に原子状に解離して吸着する過程が律速であり, この表面“窒化物”層の水素化分解で NH₃ が生成する”ことで大体合意が得られていたが, 最近 10 年間で表面分光の応用により反応過程が原子レベルで解明されてきた。例えば, 表面 N 化合物の濃度と反応速度の関係が定量的に明らかにされた。ここでは, Ertl のまとめに従って紹介する (日独セミナー, 1988 年)¹⁰⁾。

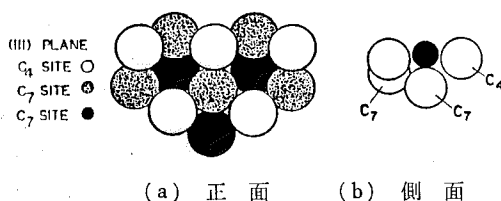
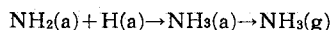
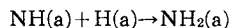
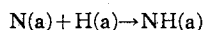
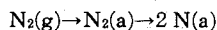
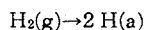


図 2 Fe(111) の構造(a)と窒素原子の位置(b)。

Fe 単結晶の実験によると NH₃ 合成 (N₂+3H₂→2NH₃, 773 K) の反応速度は結晶面により大幅に異なり, (111):(100):(110)=420:32:1 となる。(110) は最密充填面で平坦である。最も活性が高い面はいわゆる C₇ サイト (図 2) を有する凹凸の大きい(111)面であり, ステップ, キンクの多い面が炭化水素の反応に高い活性を示すという結果と符合している。

さて, これらの面での NH₃ 合成の律速段階である

N_2 吸着過程が調べられた。活性な (111) 面上の吸着窒素の XPS には、 $\gamma-N_2$ 、 $\alpha-N_2$ 、 N_{ad} の三種の吸着種が見られる。 $\gamma-N_2$ は弱い分子状吸着種で $\nu(N-N)$ は free N_2 に近く分子軸は表面に垂直である。 $\alpha-N_2$ はやや強い分子状吸着種で ($\nu(N-N)$ は低くなり分子軸は表面に対して傾斜している)、原子状解離吸着種の前駆体と考えられる。3つの結晶面の違いは本質的に $N_2 \rightarrow 2N(a)$ の活性化エネルギーの違いによっていて、被覆率ゼロで Fe (110) は約 27 kJmol^{-1} 、Fe (111) では $\sim 0 \text{ kJmol}^{-1}$ である。K の存在する周辺で吸着が強くなるので、通常極めて小さい N_2 の固着確率が高くなるものと思われる。以上の表面吸着種に関するデータから反応機構は次のように推定される。



この機構はこれまでに提案されたものの1つであるが、各表面種や表面素反応のパラメーターを決める事ができたのは表面科学の最近の進歩によるものである。その結果、この反応のエネルギープロファイルは図3のように提案された。単結晶で求められたこれらのデータを用いて工業触媒の高圧における反応速度を計算したところ、実測データとよく合ったという報告もされている。

Pt 単結晶表面の CO 酸化反応中、表面がダイナミックに変化する様子は LEED により示された¹¹⁾。Pt 上の CO 酸化反応には、反応速度が周期的に変化する振動現象が見られる。この振動に伴って、表面の構造は (1×1) と (5×20) との間で変化する。表面1層の Pt 原子が周期的に再配列するのである。振動している表面を $50 \mu\text{m}$ に絞った電子線で走査し LEED を測定することにより、Pt (100) の表面で (1×1) と (5×20) が交互に波のようにうねっていることが見いだされている。

その他の新しい触媒技術についても概観しておく。EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) は、注目する原子の周りの配位数とその結合距離の情報を与えるので、EXAFS を用いることにより長距離規

則性のない金属超微粒子、合金触媒や担持酸化物 (微粒子、薄膜) の研究に最近著しい進展が見られる¹²⁾。Ru-Cu/SiO₂ では Ru の周囲は Ru で占められているが Cu の周囲は Cu と Ru が両方存在していることがわかった。この結果は Ru 粒子表面を Cu が覆っているモデルに一致する。メタノール合成用 Cu/ZnO 触媒の Cu 粒子は反応温度の上昇につれて、Cu の超微粒子が大きな粒子に変化する様子が EXAFS で捕えられている。固定化 Mo タイマー触媒では、反応物の吸着、中間体の形成に伴うレドックスサイクルにおいて活性サイトの構造の変化する様子が示され注目を集めた¹³⁾。Al₂O₃ 上の Rh 超微粒子に CO を吸着させると、EXAFS では Rh-Rh 結合が見えなくなり、CO の吸着により Rh 粒子が原子状に分散することを示している。これは超微粒子の特徴的な変化である。最近は、表面層を対象にする表面 EXAFS のデータも出始めている。

高分解能の透過型電子顕微鏡 (TEM) では、触媒材料を原子レベルで直接観測できる。ゼオライトの細孔構造や層状化合物の構造が確認されている。また、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Rh クラスターの観測では、(111) 酸素面に約 $6\text{\AA}$ の Rh₆ クラスターが捉えられ、そのダイナミックな変化も直接確認された。

固体高分解能 NMR は、マジック角回転 (MAS) 法によって比較的シャープなピークが得られるようになり、急速に発展した¹⁴⁾。なかでも、ゼオライトの ²⁹Si NMR では、Si の化学シフトが SiO₄ の周りにある Al の数が増えるにつれてほぼ等間隔で低磁場にずれることを利用して、Si の配位状態を直接知る事ができた。さらに、²⁷Al の化学シフトから、ゼオライト骨格中の四配位 Al か、骨格外の Al₂O₃ や Al(OH)₃ であるかが分かる。従来、構造は、XRD だけから推論されてきたが、固体 NMR によって、ゼオライト調製過程、脱アルミニウム処理過程の構造変化、熱処理中の変化など次々と解明された。この他、層状化合物、酸化物、ヘテロポリ酸を対象にして ²³Na, ¹³C, ³¹P, ⁵¹V などの測定がなされている。

¹²⁹Xe-NMR (固体法) によっても、ゼオライトの結晶性や担持された金属の状態の知見が得られる。例えば、

ゼオライトに担持された約 $10\text{\AA}$ の Pt 上に H₂ を吸着させ、そのうえの Xe の NMR を測定することによって、Pt 粒子を構成している Pt の数が求められた。

金属触媒については、ELS により金属と直接結合のスペクトルがみられ、また RAS によって表面の吸着した分子の配向性の測定が可能になった。酸化物については、ZnO 上の解離

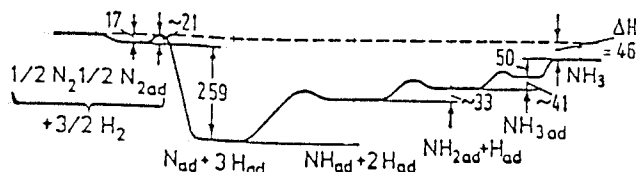


図3 Fe 上のアンモニア合成過程のエネルギープロファイル (エネルギーは kJmol^{-1} 単位)。

水素は 1962 年に測定されたが、最近、 Al_2O_3 , ZrO_2 上の H_2 , N_2 , O_2 吸着分子も直接 IR で観測された。トレーサーを使った反応機構の解析から活性点の微細構造を推定する研究も大きな進歩をとげた¹⁵⁾。

4. おわりに

触媒の進歩について若干の例を紹介した。これから全体を推し測って頂けると幸いである。今後の展望については、詳しく述べなかったが、別稿を参照して頂きたい¹⁶⁾。

文 献

- 1) Proc. 7th Int. Zeolite Conf. ed. by Murakami, A. Iizima and J. W. Ward (Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986) “ゼオライトの科学と応用”, 富永博夫編 (講談社, 1987).
- 2) 泉有亮, 大竹正之: “化学総説 No. 34, 触媒設計” (学会出版センター, 1982); M. Misono: Catal. Rev. **29**, 269 (1987); T. Okuhara, N. Mizuno, K. Y. Lee and M. Misono: Proc. Int. Symp. Acid-Base Catal. 1988, Sapporo.
- 3) 諸岡良彦, 上田 渉: 触媒 **25**, 271 (1983).
- 4) 水野哲孝, 御園生誠: 触媒 **31**, 241 (1989).
- 5) G. Centi and F. Trifiro: Chem. Rev. **88**, 55 (1988).
- 6) 田部浩三, 野依良治: “超強酸・超強塩基”, (講談社, 1980).
- 7) 大塚 潔: 触媒 **30**, 248 (1988).
- 8) “Progress in C_1 Chemistry in Japan”, ed. by Res. Assoc. for C_1 Chem. (Kodansha, 1989).
- 9) G. Somorjai: Adv. Catal. **26**, 1 (1977).
- 10) G. Ertl: “Successful Design of Catalysts”, ed. by T. Inui (1988), p. 315.
- 11) R. Imbihl, M. P. Cox and G. Ertl: J. Chem. Phys. **84**, 3519 (1986).
- 12) J. C. J. Bart and G. Vlaic: Adv. Catal. **35**, 1 (1987).
- 13) Y. Iwasawa: Adv. Catal. **35**, 187 (1987).
- 14) 中田真一, 浅岡佐知夫: 触媒 **29**, 634 (1987).
- 15) K. Tanaka: Adv. Catal. **33**, 99 (1985).
- 16) 大西孝治, 御園生誠: “化学総説 No. 50, 躍進する化学”, (1986) p. 171.
- 17) 御園生誠: “触媒講座”, 第4巻 (講談社, 1986) p. 283.