触 媒 の 主 役，金 属

内 島 俊 雄*

実用的な化学プロセスのほとんどすべては、適切な触媒を得て成立している。そこには、金属、酸化物、硫化物、リン酸塩、ハロゲン化物、錯体など、おびただしい種類の物質が、触媒として立ち働いている。いまをときめく酵素も、まさしくすぐれた触媒である。一言でいえば、それぞれの触媒の化学的性質が、それぞれの化学反応の要請にうまく応えるかたちで、それらは機能しているのであるが、ここではその全体を話題にするわけにはいかない。

その中で、金属が、化合物としてでなく、ほとんど金属のままではたらく、重要な1群の触媒反応がある。アンモニア合成、硝酸の製造などは一寸古めかしいが、石油の改質(オクタン価の悪い燃料を高オクタン価ガソリンに変える)、自動車の排ガス浄化、有機溶媒を多用する工場の脱臭、家庭用ストーブのCO除去、接触燃焼による室内暖房、ガスセンサー、燃料電池など、工場のみならず極く身近なところでも、金属触媒の出番は多い。いまは、使い捨ての発熱剤が出回って、もはや過去のものになって了ったが、白金懐炉は最も身近かではたらく金属触媒であった。

最近の動きでは、C₁化学とよばれる国家プロジェクトがある。いまは、化学原料およびエネルギーの大部分を石油に依存しているが、周知のとおり、そこには供給上の大きな不安が常につきまとうている。原料の多様化が叫ばれる所以である。C₁化学は、このような背景から生まれた1つの切り札である。例えば、石炭をガス化してCOとH₂の混合ガス(合成ガス)をつくり、これを原料にして、エチレン、プロピレン、エタノール、エチレングリコールなどの基本的な化学品やガソリンなどの燃料を合成しようとするものである。まだ研究途上にあるが、これらの合成反応では、Rh、Pd、Ruなどの貴金属が媒触の主役をつとめている。

標題はやや大架沙だが、金属が触媒の1つの主役であることは間違いない⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

* 筑波大学教授：物質工学系

Metals as Catalysts: Toshio Uchijima (Institute of Materials Sci. Univ. of Tsukuba, Niihari-gun, Ibaraki)

Keywords: metal catalysts, supported metals, fine particles, metal-support interaction, SMSI (strong metal-support interaction), structure-sensitive reaction, structure-insensitive reaction, decoration model

1985年9月5日受理

1. 金属触媒のはたらき

金属粒子の表面には、バルクの中の原子とは異なる、結合不飽和の表面金属原子が存在する。ここに気相から、たとえばH₂原子がとび込んでくれば、H-H結合が容易に切れる、そして表面金属原子の遊んでいた原子価電子と結びついてM-H結合が生ずる。気相では容易に切れない結合を切断して、H原子すなわちラジカルをつくってこれを把える、このようなことが金属触媒の最も大きな特徴である。これを分子の活性化あるいは活性化吸着とよぶが、すべての反応はここからはじまる。H₂だけでなく、O₂や炭化水素でも似たようなことが起こるし、Fe、Ru、Osなどの限られた金属ではN₂分子の切断も起こる。Fe触媒によるNH₃合成はここから生まれて、70数年前、近代化学工業幕明けの記念碑となった。

金属が触媒となる主な化学反応の種類には、次のようなものがある(表1)。

化学式を並べたてるのは本意ではないので、見てきた

表1 金属が触媒となる化学反応の種類。

反応の種類	反 応 例	触媒例
炭化水素の水素化	+ 3H ₂ → cyclo-C ₆ H ₁₂	Ⅷ族金属
炭化水素の脱水素	cyclo-C ₆ H ₁₂ → + 3H ₂	Ⅷ族金属
炭化水素の水素化分解	H ₃ C-CH ₃ + H ₂ → 2CH ₄	Ⅷ族金属
CO水素化	H ₂ C=CH ₂ , CH ₃ -CH=CH ₂ , 炭化水素燃料 CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, HO-CH ₂ -CH ₂ -OH, CH ₃ COOHなどの生成	Fe, Rh, Pd, Ruなど
アンモニア合成	N ₂ + 3H ₂ → 2NH ₃	Fe, Ru, Os
酸 化	H ₂ , CO, 炭化水素 → CO ₂ + H ₂ O SO ₂ + 1/2 O ₂ → SO ₃ NH ₃ + 7/2 O ₂ → N ₂ O ₅ + 3/2 H ₂ O CH ₂ =CH ₂ + 1/2 O ₂ →	Pt, Pd など Pt Pt-Rh Ag

図1 金属M表面上における触媒反応のすすみ方のモデル.

ような絵で、1つ2つ、反応の有様を想像してみたい。それを図1に示す。たとえば、エチレンの水素化反応(a)では、まずC=Cの2重結合が開いて、2本のC-M結合をつくって金属上に吸着する。それは、丁度生成物エタンの2個のHがMで置き換わった形である。まわりには、解離吸着したHが多数存在し、そのHがC-M結合を攻撃する結果、1つつつC-MのMをHにおき換えてゆく。そして生成エタンが気相に脱離して、反応は完結する。脱水素反応、たとえばエタンからHが2個とれてエチレンを生成する反応では、(a)の道筋を丁度逆に辿ると考えれば良い。

図1(b)は、エタンの水素化分解の例である。エタンの1個のC-Hが切れて、かわりにC-M結合をつくり、エチル基の形で金属上に吸着する、ついでC-Cが切れてM-CH_x種が生ずる。-CH_xと書くのは、-CH₂、-CH₃など種々な中間体が混在するに違いないからである。-CH_xは順々にまわりのHの攻撃を受けて、ついにCH₄になって気相へとび出してゆく。

ほかのタイプの反応でも、原理的には同じようなことである。触媒のはたらきとは、反応物の一方または両方が、ある活性化された吸着状態、その状態は反応分子によって千差万別であるが、とにかくそのような状態をとって表面上で結合の組み換えを行なうとき、そのための場を提供してそれを助けることである。

それでは、助けるとは何かということになる。それは、図1で、反応の途中にある、吸着した化学種すなわち中間体があるが、それらのM-HやM-Cの吸着結合エネルギーが、反応に好都合な適度な値をもつことである。これらの結合が安定すぎれば、表面にいわば安定な化合物を生成したようなもので、そこから先への化学反応は進行せず、表面を単に毒物で汚しただけにとどまる。一方、これら吸着結合が不安定すぎるならば、表面化学種は十分な濃度で存在できないし、反応するのに十分な時間表面に滞留することができない。したがって、い

ずれの極端においても、触媒反応は円滑に進行できない。適度な安定性をもつような、中間体としての表面化学種を生ずることが、触媒が触媒としてはたらく上での鉄則である。このような法則性を実証した例は、金属触媒に限らず多数知られている⁽³⁾。

上のようなエネルギーの議論が、触媒の性格を決定する最も重要な因子であることは疑いを入れないが、そのほかにも表面での金属間の距離や配列が、反応に好都合でなければならないとする、幾何学的要請もあると信じられている。

2. 金属を超微粒子にする

非常に特殊な場合を除けば、触媒金属の表面が反応の舞台になる。そして、金属として触媒作用をもつものは、大体Ⅷ族金属とCu, Agの類であり、FeとCu以外はすべてレアメタルまたは貴金属とよばれる高価な材料である。添加物として使われるものまでを含めればもっと多様であるが、いずれにしてもこれら金属を有効に利用しようとするれば、使用する金属の中のすべての金属原子を表面に露出させることである。そのためには、金属1原子層の薄膜をつくるか、ジャングルジムのような孔だらけの構造をつくるかして、気体分子がすべての金属原子に近づけるようにするなど、想像の上では奇想天外なアイデアもあろうが、このような構造は創れたとしても熱的に安定とは思えない。

一般に採られる方法は、高表面積で多孔性のSiO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂・Al₂O₃, ゼオライト、活性炭といった物質を担体として、その表面に金属超微粒子を分散・保持させることである。図2に、金属粒子中の全金属原子数M_Tに対する表面金属原子数M_Sの割合、これを分散度D_M=M_S/M_Tとよぶが、それと粒子中の金属原子数M_Tあるいは粒子径dとの関係を示す⁽⁸⁾。当然ながら、粒子径が小さいほど表面原子の割合が増加し、金属原子

図2 金属分散度 D_M (表面金属露出度)と微粒子中の金属原子数 M_T または金属粒子径 d (NiとPt)の関係(1 nm=10 Å)。

数 M_T が 50 程度の粒子あるいは粒子径 d が約 1 nm (10 Å) 程度以下の超微粒子になれば、ほぼ 100% の原子が表面に露出している。

それでは、このような超微粒子金属担持触媒を、どのようにしてつくるか、普通には原料金属塩の水溶液やアルコール溶液を浸み込ませて、乾燥、焼成、還元などの処理を加えるのであるが、そこには一定の考え方があ

る。最終的な金属粒子径を決定づける一番大切なステップは、調製過程の入口、すなわち金属塩溶液を浸み込ませるところにある。このステップは、含浸とか浸漬とか、いろいろな名でよばれるが、そこで生起している化学的または物理的内容には、大きく分けて 2 つある。1 つは、担体表面への金属塩の強い吸着である。ここでいう吸着には、単なる吸着からイオン交換や配位子交換などの化学反応も含めておく。2 つは、担体の細孔への金属塩溶液の単なる吸蔵で、金属錯イオンはあくまで溶液中に溶けたままで存在する。あとの処理を加えて得られる担持金属触媒をみると、一般に、吸着では粒子が細かく均質なものを得やすいが、吸蔵では比較的粗大で粒径分布にも幅がでやすい。

吸着か吸蔵かを定める粗い目安は、溶液中における担体表面の荷電の種類であり、それを定める溶液の pH である (図 3)。したがって、担体の等電点が重要な因子である。担体表面を S-OH と表現すると、等電点より酸性側では S-OH_2^+ となり、表面は正に帯電して負イオン A^- を強く吸着する。反対に塩基性側では、 S-O^- の形で表面は負に帯電し、正イオン B^+ を寄せつける⁽⁹⁾。

Pt/SiO₂ の調製では、pH 約 10 の塩基性側で $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ をイオン交換で吸着させるし、Pt/Al₂O₃ では酸性側で $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を吸着させて、それぞれ高分散 Pt 触媒を得ているのは、経験的な常識であるが、これはまさに上の原理に基づいている。

図 4 に吸着過程のモデルを示す⁽¹⁰⁾。金属塩溶液が細孔内に吸い込まれるとき、金属錯イオンは、細孔壁の吸着座に入口から順々に吸着してゆき、イオンが消費しつくされればそこから奥へは溶媒だけが侵入する。金属塩濃度が高ければ、その分だけ奥の方まで吸着するようになる。イオンが吸着している部分だけをとり出せば、単

図 3 担体表面に対するイオン吸着のモデル。

図 4 担体細孔中への金属塩溶液の侵入と細孔壁への吸着のモデル。

図 5 担体細孔中への金属塩溶液の吸蔵と蒸発による微小細孔中への濃縮の過程。

位表面積当りの吸着イオン密度はどこをとっても一定と考えられる。吸着のあとの熱処理や還元過程で、その温度に見合った拡散距離から吸着イオンが集合して金属微粒子を生ずるので、表面密度が一定であれば、均質な超微粒子を与えやすい。

吸蔵の場合のモデルを図 5 に示す⁽¹⁰⁾。担体の中には、一般に大小さまざまな細孔が分布し、連がり合っている。図は、3 種の細孔が連結するモデルを描いている。細孔全体を金属塩溶液で満たした状態から、熱を加えて溶媒を蒸発させてゆくと、大きな細孔から蒸発がはじまり、より小さな細孔の中へ塩が濃縮されてゆく。ついに微小細孔中で溶解限度に達し、塩の析出・沈殿が起こるが、その粒子の大きさは細孔の径によって主に規定される。担持量を増やすために溶液濃度を高くすれば、より大きな細孔の中でも析出が起こり、そこで生ずる粒子はそれだけ粗大になる。その結果、吸着法よりも粒子は粗大化しやすいし、粒径分布も広がりやすい。いわば細孔分布をそのまま反映した形で、金属微粒子を生成する。

吸着または吸蔵によって金属塩を浸み込ませたあと、乾燥して普通は H_2 還元を施して、金属の担持微粒子を得るが、還元前に熱処理を施すかどうか、あるいはそれら過程の温度をどうするかなど、金属粒子径をコントロールする要素にはほかにもいろいろある。それら諸条件

の適当な選定によって、たとえば Pt/SiO₂ では、イオン交換法で平均粒径 1~15 nm (10~150 Å) の範囲の任意の Pt 粒子がつくられるし、[PtCl₆]²⁻ 溶液の吸蔵法では 3~40 nm のものが得られている。

均質な超微粒子をつくるだけなら、明らかに吸着法がすぐれているが、触媒活性に対する粒子径効果、残存イオン(ハロゲンなど)の効果、熱安定性、経済性など、触媒性能を決めるその他の要素が、反応の種類ごとに多数絡み合っているの、それぞれの事情に応じてそれぞれの方法が有効に使われているのが現状である。そこには art とよばれる触媒化学特有の know-how も潜んでいて、とりわけ実用面ともなれば、筆者如きにはとても何もかも分かっているというわけにはいかない。

3. 金属超微粒子のキャラクタリゼーション

ここで、キャラクタリゼーションとは、主として金属粒子径の評価である。1 nm (10 Å) 近い超微粒子の径を正当に見積もることは、実はそれほど容易なことではない⁽⁴⁾。

最も直接的な方法は、適当な試料作製ののち、透過型電子顕微鏡(TEM)でその透過像を観察することである。この方法はすぐれているので、他と併用される事が多いが、多数の粒子を数える煩雑さのほかに、真の平均像をみているかどうかの不安が常につきまとう。後述する金属・担体の強い相互作用のメカニズムに関して一世を風びしたモデルが、TEM の直接観察を根拠に提唱されたのであったが、平均から外れた特殊な場面をみていたのであろうか、今は全く顧みられなくなったという例もある。また、TEM を主要な武器として常用しているわけではない筆者ら位のレベルでは、~1.5 nm (~15 Å) 以下の超微粒子になると見落として了う恐れもある。

簡便法として、X線回折による線幅法がある。しかし、検出限界はたかだか 3 nm で、感度的にも十分でない場合が多い。

触媒化学者が多用するのは、H₂, O₂, CO などの選択的化学吸着(室温)法である。ガス吸着は触媒屋にとってはお手のものであるし、得られるのは平均値ではあるが、粒子径によって見落とす部分がある心配はないし、触媒作用に密着する表面原子数に直接比例する測定値であったりもするので、触媒化学的に最も有効な方法である。

しかし、ここにも問題はあ。吸着原子が表面金属原子とある特定の量論関係にあることを前提にするわけだが、それが必ずしも確定的というわけにはいかない。

O₂ であれば、

(Pts は表面白金原子)のように、金属の分散度によって Pts 1 個に O 原子 1 個から 1/2 個まで、そのストイキオメトリーが変化するといわれる。CO には、linear, bridge, twin

などいくつかの吸着形態があるので、Pts 1 個が平均して 1 個よりやや少ない数の CO 分子を吸着する。H₂ は一番模範的と考えられていて、

のように、分散度によらず 1:1 のストイキオメトリーをもつ。最もよく吸着のストイキオメトリーが調べられているのは、担持 Pt 触媒で、結果は上のとおりであるが、金属種が変わればこれもまた変わる。非常に基本的なことだが、このようなことでも未だ諸説あって、担持 Pt ほどには分かっていない⁽⁴⁾。

担持 Pt であっても、細かいことを言えば、問題はいくらでもある。測定手法による相違(装置の清浄さも含まれる)、可逆吸着水素の扱い、金属から担体上にあふれ出すスピルオーバー現象、H₂ 前処理条件によるみかけの変化(後述)など、詳述は避けるが、簡単な問題でないことだけを指摘しておきたい。

4. 金属粒子径の効果とシンタリング

表面金属原子 1 個当たり 1 s 間に何個の分子が反応するか、という値をターンオーバー速度(TOF)と定義する。金属粒径によらず、同一金属種であれば、ある反応の同一条件での TOF は一定である、と想像するのが最も単純な場合である。事実、エチレンやベンゼンの水素化のように、そのような反応も知られている。しかし、TOF が金属粒径に著しく依存する反応も多い。エタンその他の炭化水素の水素化分解は、その代表格である。プロパンの酸化反応では、TOF は粒径にほぼ比例して大きくなる。

報告された事実はほとんど無数といえて、それらの中には不純物の効果が明確に区別されていないものも多く、正当な整理をし難いが、TOF が粒径に依存しない構造鈍感な反応と、顕著に依存する構造敏感な反応とが存在することは確かである。前者では、単一原子でも露出表面金属があれば、それが触媒作用に参加するのであり、後者では、いくつかの表面金属原子の隣接し合ったかたまり(これをアンサンブルという)が触媒作用の場になると考えられている。

担体に固定されているとはいえ、金属超微粒子はシンタリングを受けやすい。触媒活性の粒径依存性があると

すれば、あるいはないとすれば一層のこと、最適粒径の金属を調製することに加えて、これを安定に保持する工夫が重要になる。ここに、シンタリングの基礎研究の重要性があるが、これはこれで独立の大きな研究分野であるので、本稿では、問題の指摘にとどめることにして、詳細は別の機会にゆづりたい。

5. 金属の分布位置の制御

ごく身近な金属触媒に自動車の排ガス浄化触媒がある。1975年(昭和50年)頃、各自動車メーカーの責任者が、政府委員会の聴問会で規制の達成は無理であると答えて、連日マスコミに取り上げられたのは、記憶に新しい。対策の中核技術の1つであった触媒も、車のような過酷な使用条件のもとでは寿命が短すぎると言われた。いまは何もなかったかのように静かであるが、寿命の延長に成功した触媒技術が、問題解決の重要な鍵を握ることになった。一説によれば、現在の自動車触媒の寿命は、車そのものの寿命より長くなるとさえ言われている。

寿命延長のキーポイントは、金属超微粒子の分布の制御にあった。図6のように、たとえば γ - Al_2O_3 担体ペレット($\phi 3\sim 5\text{ mm}$)の外表面から $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度内側の、その位置にだけPtやPdの微粒子を付着させるのである。排ガス(CO 、炭化水素、 NO_x)の拡散したくないペレット内部には、無駄に金属をおくことはしない。こうしておけば、毒物であるPやPbの化合物がきて、 Al_2O_3 外表面に付着しても、金属微粒子に直接結合することは少ない。 Al_2O_3 外表面が完全にかつ緻密に毒物で包み込まれて了わない限り、無数の細孔を通して排ガスは金属微粒子に到着して反応する。

このような器用な触媒の調製も、金属塩を浸み込ませるときに、クエン酸などの競争吸着剤を併用して、化学的に行なわれるのである⁽¹¹⁾。

図6 自動車排ガス浄化触媒の断面のモデル図。

6. 金属と担体の相互作用

粒径効果とならんで、あるいはそれよりももっと重要なのは、担体の効果である。担体は、単に金属粒子を固

定しているだけのものではない。金属と何らかの相互作用をもつ化学物質と考えなければならない。

同一金属でも担せる担体を変えると、活性が著しく変わる。このような事実は、現象論的かつ断片的には、ほとんど無数にあるといえる。これを、簡単に担体効果と一言で表現しているのであるが、その中身は複雑で良くは分かっていない。金属と担体間の電子移行、担体の酸・塩基性、金属粒子と担体の境界における特殊な活性点の生成、金属と担体の各触媒機能の共同作用など、いろいろな説がいわれるが、speculation または concept の域を出ていない。そのいずれもが否定できないし、それぞれがあり得ると、いまは考えている。

取り上げられる担体物質は、昔の SiO_2 や Al_2O_3 にとどまらず、 MgO 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 など、従来の枠を越えたものに現在ひろがりつつある。

それらの研究の中から、最近、金属・担体相互作用の特異な例が発見されて話題を集めている。通常、SMSI (Strong Metal-Support Interaction) とよばれる⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

その現象は、次のようにまとめられる。

(1) Pt/TiO_2 を 773 K (500°C) 程度の高温で H_2 処理 (HTR) すると、室温での H_2 や CO の化学吸着能が著しく (ほとんど0に) 抑制される。これを、 673 K (400°C) で O_2 処理すると再び強い吸着能が回復する。

(2) 同じ各処理のあとに、TEM や XRD で調べても、金属粒子のシンタリングや再分散はまったく起きていない。

同じ現象は、 TiO_2 のほか、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MnO でもみられる。筆者らは、不純物として微量のSを含む γ - Al_2O_3 も、現象に関する限り同類であることを示した。後者が、Sによる被毒現象とは異なることも実証してある。

さて、(1)の現象が起きれば、従来ならば、ひどくシンタリングしてしまった、と簡単に結論したかも知れないが、(2)のようにそれは明確に否定される。熱処理中のシンタリングや O_2 処理による再分散の現象が、一般的にあり得ないと言っているわけではなくて、この場合には違うのである。金属粒子の大きさに変化はないが、何らかの相互作用により金属微粒子の吸着特性が変わってしまったと受けとらざるを得ない。

この奇妙な発見以来、さまざまなメカニズムやモデルが提唱された。まずはじめに、HTRにより担体が部分還元を受けるとする説と、それに反対する説があった。筆者らが、処理中における H_2 や O_2 の消費量を精密に測定し、HTR中に H_2 の消費に見合った H_2O の生成があることを示し、たしかに担体の還元・酸化を伴う可逆的現象であって、還元・酸化に対応して H_2 吸着能の抑制と回復がある、という事実を、 Pt/TiO_2 、 Pt/γ - Al_2O_3 、

Rh/Nb₂O₅ の系で明らかにした。そのときの担体還元量は、おおまかにいって、表面露出金属原子数とはほぼ同等の O 原子の除去に相当している⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

それでは、担体が還元されたら、なぜ SMSI 現象が発現するのか。はじめ、金属粒子が 2 次元的な pill-box 状に形態変化をする、とした説が主張され、5 年間程、ひろく信じられていた。それには、TEM で観察したという強力な根拠もあったのであるが、昨年新説が出るに及んで、この説はすっかり化石化してしまった。ここでは、古い話しの詳しい紹介はやめようと思う。

新説とは、decoration モデルとよばれるもので、図 7 に、Rh/TiO₂ の例でそれを示す。TiO₂ 担体の還元で生じた suboxide, TiO 分子種が Rh 金属表面に拡散して、表面金属を被覆する、という考えである。この説は、はじめ触媒反応における化学的挙動から類推されたが、表面科学的手法を適用するに相応しい題材であったため、AES, HREELS, EXAFS など、現代的武器を用いて、蒸着でつくったモデル触媒についてではあるが、精力的に検討されている。一昨年から、この種の研究成果が、Rh/TiO₂, Ni/TiO₂ などの系で続々発表されているが、1, 2 の例を除いて、すべて図 7 のモデルを支持している。たとえば、TiO₂ 上に Ni の薄膜を蒸着した Ni/TiO₂ に、HTR を施しながら AES を観察すると、はじめ Ti や O のシグナルはみえていないが、処理時間 t とともに

図 7 SMSI の decoration モデル。

図 8 Ni/TiO₂ の HTR (H₂, 773 K (500°C)) 処理中における Ti と O の AES シグナルの成長。

$\sqrt{t}$ に比例してそれらのピークが成長してくる(図 8)⁽¹²⁾。しかも、Ti と O の存在比はほぼ 1 で、TiO 分子種が下地から金属表面に、拡散によってせり上がってくることを示している⁽¹²⁾。

最近の研究では、Rh-Rh の距離 0.263 nm (2.63 Å), 配位数 5 に対し、Rh-Ti は 0.253 nm (2.53 Å), 配位数 2 であるという、ミクロな構造にまで言及されている。

SMSI のメカニズムとして、現在はこの decoration モデルがほぼ確実なものと受けとられているが、そうであれば、触媒作用に対するその効果は、表面金属を塞ぐことによる主として幾何学的なものと考えられる。

7. 触媒作用と SMSI

(1) SMSI 状態は反応の選択性制御に役立つ

触媒反応には、構造敏感な反応と構造鈍感な反応の 2 種類がある。前者では、表面金属原子の数個の集まり、アンサンブルが活性点であり、後者では単一金属原子が活性点になる。

decoration モデルによれば、SMSI 状態では、suboxide が金属表面を被覆して、物理的に活性点を殺すので、触媒活性を抑制する方向に作用すると考えられ、実際にその通りであるが、抑制の程度は反応の種類に著しく依存する。構造鈍感な反応であれば、1 つの suboxide 分子は 1 個の表面金属原子を無効にするのみで、露出金属の減少に比例した活性の抑制をもたらすが、アンサンブルを必要とする構造敏感反応では、1 個の suboxide がまわりの数個の金属原子をまとめて無効にするので、露出表面の減少の割合の指数関数のかたちで、急激な活性の抑制が起こるのであろう。

炭化水素の水素化分解や CO 水素化は、構造に敏感で、エチレンやベンゼンの水素化、シクロヘキサンの脱水素などは、構造鈍感な反応とされている。これらの反応に対する SMSI 状態の効果は、上述の予測のとおりになっ

図 9 エタン水素化分解(a)とエチレン水素化(b)のターンオーバー速度(TOF)の還元温度依存性 (Rh/Nb₂O₅)。

ている(図9)⁽¹³⁾。したがって、たとえばシクロヘキサンの脱水素と水素化分解が同時に並発する反応であれば、SMSI 状態をつくることにより水素化分解だけを殺すことができ、選択性制御の1つの手法としてSMSIを活かしてつかうことができよう。

(2) SMSI 酸化物の効用

SMSI 状態は、単に触媒活性の低下をもたらすのみであると述べたが、そのように即断するのは尚早であるかも知れない。逆に促進をもたらす可能性もないとは言いきれない。Rh/Al₂O₃でその徴候らしきことを、いま体験しつつある。すべては今後の課題といわねばならないが、それはそれとして、触媒反応におけるSMSI状態の効果とSMSI酸化物の特徴とは明確に区別しておく必要がある。

実際に、一群のSMSI酸化物それ自身は、金属の担体としてすぐれているのである。CO水素化反応で、TiO₂やNb₂O₅をRhの担体とすると、正常な状態では、SiO₂やAl₂O₃を担体とするより、1~2桁その活性が高いのは、まぎれもない事実である。SMSI酸化物はおしなべて易還元性であり、正規の低温H₂還元のためにも僅かの酸素欠陥を生じやすいと思われる、そのことが高活性をひき起こす原因ではないかと考えられているが、何しろ研究は緒についたばかりであり、今後の重点課題であるといえよう。担体効果と一言で片付けられてきたいわばブラックボックスに、この辺りからライトがあてられていく可能性を期待している。

8. 合金化の効果

話はかなり変わるが、2種以上の金属を、2.で記述したと同じような仕方で担持させてやると、バルク状態では合金化しないといわれる系、たとえばRu-Cu、Os-Cuなどでも、担体上で合金超微粒子を生成する。合金化することによって、単一金属でみられなかった面白い触媒作用を示すことが多い。たとえば、Ni-Cuの合金で、横軸にCuの濃度をとって、炭化水素の水素化分解や脱水素の活性を描くと、図9と酷似した関係が得られて、選択性の著しい変化を示す。RuにPtを加えてゆくと、シクロヘキサンの水素化分解活性は単調に低下するが、脱水素活性は上昇してある濃度で極大を示す。Pt-Reでは、硫黄に対する耐被毒性が向上するといわれ、石油改質の工業触媒として実際に使われている。これらの顕著な効果は何に由来するのか、よく理解がついているわけではないが、1つは異種原子が隣りに配位し

たことによるリガンド(配位子)効果、2つは先に述べたと同様のアンサンブル効果、この2つが重要と考えられている。では、合金はどのような構造をとっているか、均質か、表面濃縮か、薄片膜頭か、などの議論も盛んである。

学問的にも実用的にも極めて興味深い話題であるが、紙数も尽きたので、尻切れ蜻蛉になってしまったが、この辺で稿を閉じることにしたい。

筆者の所属する物質工学系では、その構成メンバーの専門が、固体物性、半導体物理、金属、化学など、極めて多岐にわたっていて、ときどき専門違いの先生方から、触媒に関する非常に基本的で、鋭く、容赦のない質問を浴びせられることがある。その人達に、金属触媒のエッセンシャルな概念を、定性的な言葉でかつできるだけ明解に伝えてみたい、そのような気持ちで書けば、そして思惑どおりに仕事すすめば、おそらく本誌の読者にも受け入れて頂けるのではないかと、そんなことを意識しながら、本稿をまとめてみた。そのために、モデルがイメージとして目にみえる方が良いと思い、原報や原図を直接引用することは極力避けて、イラスト的に表現しようと試みた。したがって、専門的な厳密さは犠牲にしたが、教科書的なところから極く最近の話題までを、概念を中心に一通り解説したつもりである。ご批判に耐えればよいと願っている。

文 献

- (1) G. C. Bond : *Catalysis by Metals*, Academic Press, (1962).
- (2) J. R. Anderson : *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, (1975).
- (3) 牧島象二ら : 近代工業化学 8, 触媒工業化学, 朝倉書店, (1971).
- (4) 国森公夫, 内島俊雄 : 表面, **19**(1981), 143.
- (5) 荒川裕則, 国森公夫, 内島俊雄 : ペトロテック, **6**(1983), 859.
- (6) 内島俊雄, 国森公夫 : 表面科学, **5**(1984), 332.
- (7) 国森公夫, 内島俊雄 : 表面, **23**(1985), 388.
- (8) 文献(2), p. 361.
- (9) C. P. Brunelle : *Preparation of Catalysts*, II, Elsevier, (1979), 211.
- (10) R. W. Maatman and C. D. Prater : Ind and Eng. Chem., **49**(1957), 253.
- (11) K. Kunimori, I. Nakajima and T. Uchijima : Chem. Lett., (1982), 1165.
- (12) S. Takatani and Y.-W. Chung : J. Catal., **90**(1984), 75.
- (13) 国森公夫, 阿部 弘, 松井新吾, 笹川和則, 伊東克徳, 内島俊雄 : 触媒, **27**(1985), 103.