

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	2. 触媒調製
中項目	2-2. 金属担持触媒および金属触媒
小項目	2-2-1. 貴金属担持触媒

概要（200字以内）

担持貴金属触媒は、自動車排ガス浄化、化成品合成、燃料電池など、不均一系触媒の中でも最もシェアが大きく広範な分野で使用されており、今後もその重要性は益々増大する傾向がある。特に、担体の反応への関与を積極的に取り入れること、および貴金属粒子の寸法と担体との接合構造を制御することにより、高活性（例えば、常温で働く）、高選択性（基質、官能基、生成物に対する）、長寿命、高難度反応の実現に結びつく革新的な触媒が誕生すると期待される。

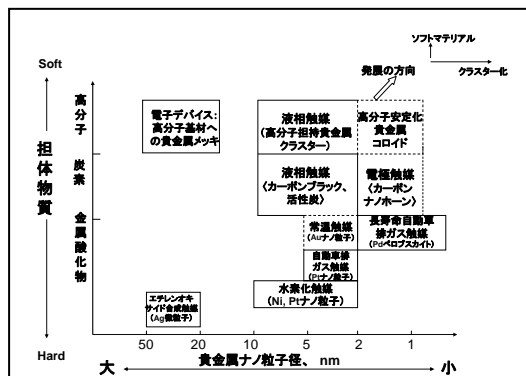


図 貴金属担持触媒の発展動向

現状と最前線

金属担持触媒は 1970 年代に自動車排ガス浄化触媒が搭載されるようになって以来、年々その市場を拡大してきた。現在、貴金属の初期投資分を除いた再生利用経費を価格としても、触媒全体の外販市場の約 4 分の 1 以上を占める。今後とも貴金属担持触媒の需要は増加を続けると想定されているが、ディーゼルエンジン排ガス浄化、燃料電池の電極触媒、水素燃料の製造・精製、新規化学プロセスの開拓などに用途の拡大が進みつつある。技術的潮流としては、担体の soft 化と貴金属粒子の微細化（ナノ粒子からクラスターへ）の二つが挙げられる。

これまでは金属の露出表面積をできる限り大きくするため、熱安定性の高い無機酸化物（ $Al_2O_3$  や  $SiO_2$ ）上にナノ粒子として貴金属を分散・固定化することが一般的であった。液相触媒では、貴金属ナノ粒子の特性を変えず比表面積が大きいと言う点から、活性炭を担体に用いることが多い。一方、最近では、担体の役割を積極的に活用するタイプの触媒が主流と成りつつある。自動車のエンジン排ガスの浄化では、 $Al_2O_3$  担体上に担持した酸素の吸蔵・放出能を有する Ce-ZrOx 微粒子上に担持したナノ粒子触媒やペロブスカイト構造をもつ Pd を含む複合酸化物（パラジウムが常に表面に補給されるので長寿命）触媒が開発されている<sup>1)</sup>。さらに、不活性と考えられてきた金でも半球状ナノ粒子として半導体性卑金属酸化物（ $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  など）上に担持すると室温で触媒活性が発現する<sup>2)</sup>。担体に高分子を用いることも試みられるようになり、空間構造や官能基の選択により多種多様な反応場を形成できるので、新しい液相触媒と

しての期待が大きい。

貴金属担持触媒は、一般に含浸法で調製される。塩化白金酸の水溶液に担体物質を分散あるいは浸漬し、その後水分を蒸発乾固させて塩化白金酸結晶を担体物質上に分散する。これを空气中で焼成して白金の酸化物粒子に転換し、次に水素気流中で還元して貴金属ナノ粒子に変換する。この従来法では貴金属の粒子径を揃え、かつ粒子径を制御することは難しい。また、塩素などの不純物を表面に相当量残している。担体物質に高分子を使う場合や貴金属の粒子径を小さくかつ揃えるためには、新たな調製法の開発が必要であり、析出沈殿法や析出還元法などの液相法、有機金属錯体を出発物質として使用する方法、金属ターゲットをスパッタする方法（不純物の混入が少ない）などの開発が進んでいる。また、金属クラスター領域の物性研究では、計算科学からのアプローチも有効になりつつある。

<参考文献>

- 1) 杉浦正治、ナノマテリアル工学体系、第2巻ナノ金属、井上明久監修、pp. 588-597 (2006)
- 2) M. Haruta, Chem. Record 3, 75 (2003).

来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

- ① 貴金属ナノ粒子の均一分散と寸法制御の手法開発、特にクラスター（直径2 nm以下、原子数300個以内）領域への展開。
- ② 担体の拡張、特にナノカーボン、高分子のマイクロビーズ、 dendリマーなどへの展開。
- ③ 環境に優しい新規な反応の開拓、特に原子利用効率、 $AE = [(生成物)/(生成物+副産物)] \times 50\%$ 以上の反応：例えばプロピレンの $O_2$ と $H_2$ による気相一段エポキシ化（76%）。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ① 貴金属クラスターの原子数と立体構造の制御手法の開発：究極のサイズ効果の解明へ。
- ② ナノ空間（寸法、形状、3次元構造）や反応場（配位構造、酸・塩基、酸化・還元、絶縁性・イオンまたは電子伝導性、疎水性・親水性、極性・無極性、官能基の種類）の設計。
- ③ 究極の反応、 $AE = 100\%$ の開発：例えばプロピレンの $O_2$ だけによる気相一段エポキシ化。

キーワード

金属ナノ粒子、金属クラスター、サイズ効果、担体効果、グリーンケミストリー

(執筆者：春田 正毅)