

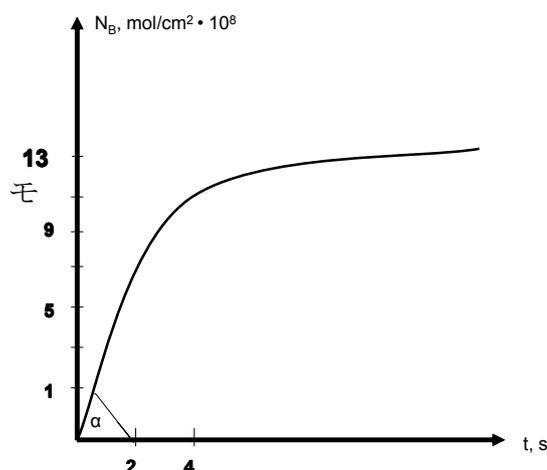
## 問題9 触媒回転頻度 (TOF) と触媒回転数 (TON)

触媒回転頻度 (TOF) と触媒回転数 (TON) は触媒の重要な特性値の二つである。国際純正・応用化学連合 (IUPAC) の定義によると、TOFは一つの触媒サイトにおいて単位時間あたりに生成物に変換できる分子数の最大値である。TONは、触媒が不活性化する前に、触媒1モルあたり (または触媒サイト1モルあたり) 変換できる物質のモル数 (または分子数) である。TONは触媒の安定性 (寿命) を表す特性値であるのに対し、TOFは触媒の最高効率を表す。TOFの定義における「最大値」という言葉が非常に重要である。

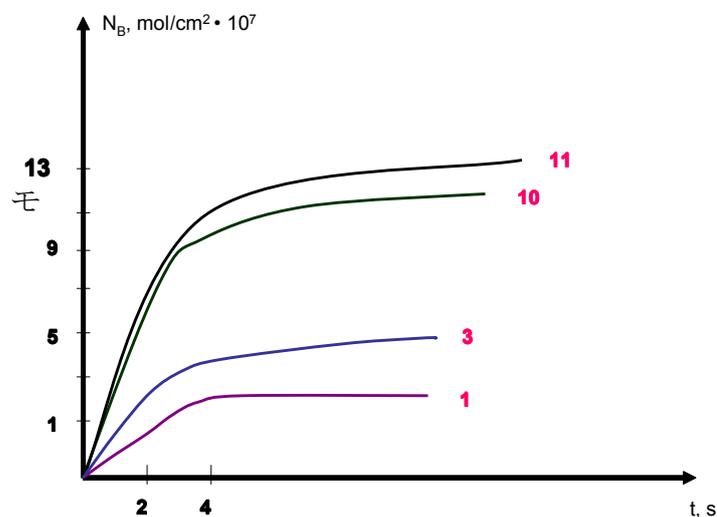


ロシア語では、TOFとTONは二人のピエロの名前のように聞こえます

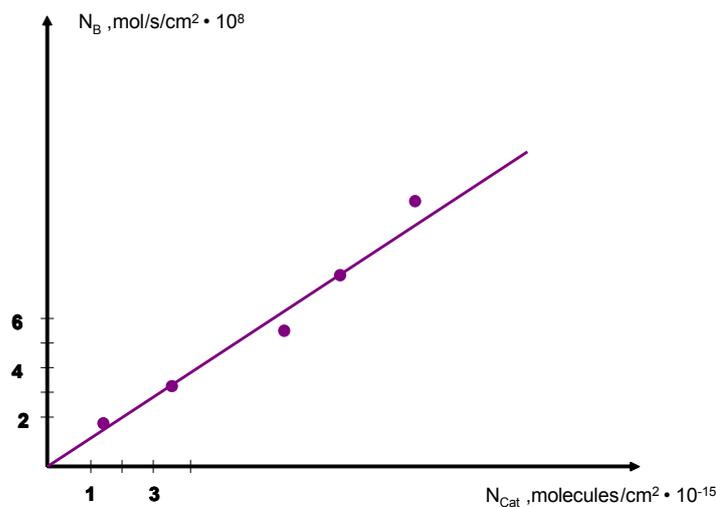
1. TONは無次元の量である。TOFの単位は何か？ TONとTOFの関係を導け。
2. 閉じた系内で  $\mathbf{A} + \mathbf{Cat} \rightarrow \mathbf{B}$  という触媒反応が進行するとする。  $\mathbf{A}$  と  $\mathbf{B}$  は気体で、  $\mathbf{Cat}$  は固体の触媒である。
  - a)  $1 \text{ cm}^2$  の触媒表面で生成される  $\mathbf{B}$  の量が図1aのように変化する。触媒表面  $1 \text{ cm}^2$  あたりには  $10^{15}$  の触媒サイトが存在する。TOFを求めよ。

Figure 1a. 生成物**B**の量と時間(秒) の関係

b)  $1 \text{ cm}^2$ の触媒表面で生成される**B**の量が図1bのように変化する．それぞれの曲線では，成分**A**の初期圧力が異なっている．この初期圧力（任意単位）は赤い数字で記されている．触媒表面 $1 \text{ cm}^2$ あたりには $10^{15}$ の触媒サイトが存在する．触媒のTOFを計算せよ．この触媒は40分後に不活性化した．TONを求めよ．

Figure 1b. 生成物**B**の量と時間(秒) の関係

3. a) 担持された触媒を評価するのにしばしばTOFが用いられる．担持された触媒を作るには，不活性な表面に金属原子を吸着させる．これらの原子が触媒サイトを形成する．ある触媒反応の反応速度 $N_B$ と $1 \text{ cm}^2$ あたりに吸着された金属原子数 $N_{\text{Cat}}$ の関係を図2aに示す．TOFを計算せよ．

Figure 2a. 反応速度 $N_B$ と触媒原子 $N_{Cat}$ の数の関係

b) ロシアの科学者Nikolay I. Kobozev教授は、 $N_B$ と $N_{Cat}$ の関係はもっと複雑になり得ることを示した。図2bでは最大値が存在する。Kobozevの理論によると、単独の原子ではなく、吸着された原子が複数個 ( $n$ 個) で一つの触媒サイトを形成する。そして、最大の触媒反応速度は、次の式が成り立つときに達成される。

$$\frac{\text{(表面あたりに吸着している原子数)}}{\text{(表面あたりの触媒サイト数)}} = n$$

図2bに示されたデータから $n$ の値、つまり、一つの触媒サイトを形成する原子の数を計算せよ。図2bに記した最大速度の点におけるTOFの値は、SI単位で与えられている。

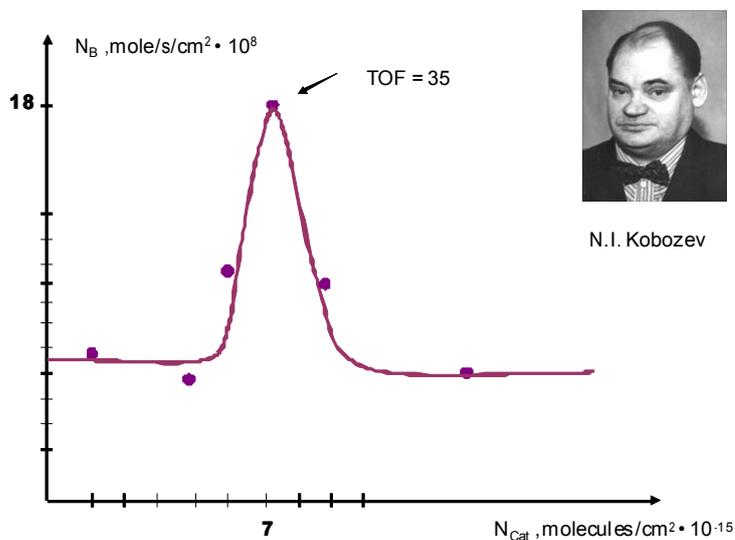
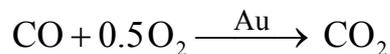


Figure 2b. 反応速度と触媒原子の数の関係

4. Mo-TiO<sub>x</sub>支持体に吸着されたAu原子は、COの酸化に対して非常に良い触媒性能を示す。



(M. S. Chen and D. W. Goodman, *Science*, v.306, p.254, 2004にて報告).

図3aのように二層の原子構造をもつときに反応速度が最大となる ( $r_1$  {mol/cm<sup>2</sup>/s}) ことが観察された。赤色と黄色の球はAu原子である。図3bのような単層構造の場合、反応は1/4になり、 $r_2 = 1/4 r_1$ である。図3aの上の層のAu原子 (図3aの全ての赤色の球) のTOFと図3bの単層Au原子 (図3bの全ての黄色い球) のTOFの比を計算せよ。前者の場合、単一のAu原子それぞれが全て触媒サイトである。

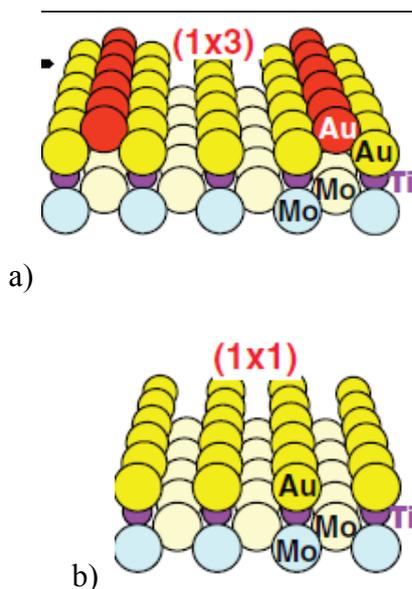


Figure 3. Mo-TiO<sub>x</sub>支持体に吸着された金触媒の構造

a) 二層構造 ; b) 単層構造