機械的作用による金表面の活性化[†]

森 誠之・久保朋生・七尾英孝・南 一郎

岩手大学工学部応用化学科 ☎ 020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5

(2007 年 6 月 4 日受付；2007 年 7 月 23 日掲載決定)

Chemical Activation of Gold Surface by Mechanical Contacts

Shigeyuki MORI, Tomoo KUBO, Hidetaka NANAŌ and Ichiro MINAMI

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University
4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551

(Received June 4, 2007 ; Accepted July 23, 2007)

Tribochemical activation of gold surface is reviewed. When the surface layers such as metal oxides and organic contaminants removed mechanically, nascent surfaces which have defects and dangling bonds are formed. Gold surface was activated by friction in a vacuum chamber, and chemisorption and surface reactions of organic compounds were monitored with a quadrupole mass spectrometer. Gold becomes to be active by mechanical contacts. Compounds such as olefins, aromatics and organic sulfides chemisorbed more easily than polar compounds such as carboxylic acids on the nascent gold surface. Olefins and benzene chemisorbed on nascent gold surface followed by hydrogen evolution as a dehydrogenation product of olefins. The formation rate of hydrogen was proportional to sliding velocity that is formation rate of nascent surface. Hydrogenation of the olefins also observed on nascent gold surface. The dehydrogenation and hydrogenation occurred on nascent gold surface even at room temperature. Surface defects formed by mechanical contacts may act as an active site for the reaction.

KEYWORDS : gold, tribochemistry, nascent surface, chemisorption, catalytic reaction

1. はじめに一力学的エネルギーによる活性化—

金は大気中では酸化され難いことから、防食あるいは装飾を目的に、また電気良導体であることから電気接点表面のコーティング材として用いられている。一方、金表面でも化学的な相互作用を持つ現象が知られている。たとえば、金表面には有機硫黄化合物が化学吸着し、自己組織化分子膜を形成する¹⁾。また、金属酸化物に担持した金の微粒子は CO の酸化反応などの触媒活性を持ち、センサーとしても利用されている²⁾。すなわち、化学種によっては、金表面と化学的な相互作用を持つことが知られている。ここでは、力学的エネルギーが関与する金表面の化学的活性化について取り上げた。

摩擦、摩耗および潤滑に関する科学技術分野をトライボロジーと呼んでいる。金は軟質金属であることから、特殊環境での固体潤滑剤としても用いられている。2つの固体が接触する摩擦面では、力学的なエネルギーが関与するため特異な化学現象が観察される。これをトライボ化学 (tribochemistry) と呼んでいる。同様に、粉砕などの分野では機械的作用下での化学現象をメカノケミストリー (mechanochemistry) と呼んでいる。いずれも、固体接触面で力学的エネルギーが関与し、特異な化学反応が観察される。速度論的に特異な例として、ベンゼンの水素化反応に用いるニッケル触媒を粉砕すると活性化エネルギーが低下する³⁾。平衡論的には、自由エネルギーが正の反応がトライボ化学的に誘起されるが、これは熱以外のエネルギーすなわち力学的エネルギーが反応に関与するためである。たとえば、二酸化炭素による金のメカノケミカルな酸化反応が知られている⁴⁾。この反応の標準自由エネルギー変化は 377 kJ/mol であるが反応

[†] 第 26 回表面科学講演大会 (2006 年 11 月 6 日～11 月 9 日) にて発表

E-mail : mori@iwate-u.ac.jp

Fig. 1. Chemisorption and reaction on nascent surface formed by mechanical contacts.

が誘起され、生成物の炭素が確認されている。

2000 Kでの ΔG_{2000} はさらに正 (615 kJ/mol) であるので、固体接触による温度上昇が反応の原因ではない。力学的エネルギーが関与したためであり、この論文では固体接触時に発生するプラズマの関与を提案している。

トライボ化学で特異な反応が起こる因子として、次の二つに大別される。第一に、接触部における高温・高圧である。例えば、金属を摩擦すると、接触部では1000℃を越える温度上昇が観察され、接触部の圧力は1 GPa (約 10000 atm) を容易に越える。トライボ化学反応に温度・圧力などの反応条件だけが関与するのであれば、温度や圧力を測定できれば熱力学的に反応を予測することができる。しかし、特異な活性の原因は接触した固体表面にも現れる。接触により固体結合が切断され dangling bond が生成する。金属の場合、通常の表面は金属酸化物や有機汚染物質で被覆され、化学的には安定な状態になっている。しかし、固体接触やせん断により表面の被膜が破壊され、活性な金属の表面が現れる。この表面は格子欠陥に富み高い化学活性を持つことから、「新生面」と呼ばれている (Fig. 1)。

ここでは、金を摩擦により活性化し、金の新生面における化学吸着および触媒反応について、筆者らの研究を中心に紹介する。

2. トライボ化学反応と新生面

固体に力学的エネルギーが与えられると、結合が切断され、格子欠陥が生成する。このような新生面は化学的に活性であると考えられ、様々な検討が試みられてきた。たとえば、境界潤滑モデルの基礎を作った Cavendish 研究所長の Bowden は、真空中で金属同士を摩擦する際に、気体が発生することを見出している⁵⁾。一方、金属切削面における脂肪酸の化学吸着⁶⁾が検討されている。しかし、この研究では大気中で切削し新生面を作っているため、その摩擦面は直ちに酸素で被覆され新生面の化学的性質を検討するのは困難である。そこで、新生面のモデルとして真空中で準備した金属蒸着膜⁷⁾あるいは清

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for chemical evaluation of nascent surface with a Q-mass spectrometer.

浄金属表面⁸⁾などが用いられ、新生面のモデル研究が行われてきた。蒸着面や well-defined surface は超高真空中で作られる言わば理想表面であり、機械的に作られた新生面は表面欠陥を多く持つため化学的性質が異なると推測される。

そこで、筆者らは真空中で材料を摩擦することにより機械的に新生面を作り、その化学的性質を評価する方法を開発した⁹⁾。具体的には、Fig. 2 に示すように、真空容器中で試験片を摩擦し活性面を作る。試料気体は、可変リークバルブより導入され、質量分析装置を通して連続的に排気される。試料気体を流通系で試験することが特徴である (図中の矢印)。試料気体のチャンパーへの流入量と排気量がバランスすると、チャンパー内の試料分圧は定常になる (式 (2))。ここで、 C_1 , C_2 は真空チャンパー入口側と出口側のコンダクタンス、 P_r , P_0 はガスリザーバおよびチャンパーの気体圧力である。続いて、摩擦を開始し新生面を作ると、新生面に試料気体が吸着するため分圧が低下する。摩擦を続けると、摩擦により生成する新生面の面積と、吸着により消失する新生面の面積がバランスするため、試料気体の圧力は定常になる (Fig. 3)。この関係を式 (3) に示した。ここで、 R_a が吸着速度であり、 k および T はそれぞれ Boltzmann 定数および絶対温度である。Fig. 3 の結果から求めた吸着速度は、 10^{13} molecule/s のオーダーである (Fig. 4 参照)。一方、摩擦速度、摩擦痕の幅およびおおよその表面粗さから推算される新生面の生成速度は 10^{14} atom/s 程度であり、両者の比較から吸着量は単分子層以下であり、ここで検出されている圧力低下は化学吸着に基づく結論される。

$$C_1 P_r = C_2 P_0 \quad (2)$$

$$C_1 P_r = C_2 P + kTR_a \quad (3)$$

$$R_a = C_2 (P_0 - P) / kT = C_2 \Delta P / kT \quad (4)$$

Fig. 3. Pressure decrease of 1-hexene due to chemisorption on nascent gold surface.

Fig. 4. Effect of sliding speed and pressure of sample gases on the adsorption rate on nascent gold surface.

式(4)により、定常状態における圧力変化 (Fig. 3 の ΔP^*) から吸着速度が求められる。金新生面への吸着速度に対する、摩擦速度および試料気体の圧力依存性を Fig. 4 に示した¹⁰⁾。ベンゼンの吸着は摩擦速度すなわち新生面生成速度に比例しており、ベンゼン分圧には依存していない。これは、ベンゼンの吸着過程が表面の活性点生成に依存していることを示している。一方、同じ摩擦条件でのシクロヘキセンおよび1-ヘキセンの吸着速度はベンゼンの2倍程度あり、摩擦速度に比例していない。これは次に述べるように、オレフィンの場合、吸着したオレフィン分子が水素化され表面から脱離するため活性点が回復し、ベンゼンに比べてオレフィンの吸着速度が高かったと考えられる。

3. 新生面の特異性

金属新生面には多くの化合物が化学吸着する。たとえば、銅新生面に対する吸着活性 (次節および式(5)参照) で比較すると、オレフィンや芳香族化合物およびジアルキルスルフィドなど有機硫黄化合物が吸着しやすく、水やカルボン酸、アミンの吸着活性が小さかった¹¹⁾。すなわち、銅新生面には π 電子や非共有電子対を持つ有機化合物が吸着しやすく、極性の化合物が吸着し難い¹¹⁾。アルミニウムや典型金属新生面には、非共有電子対を持つ化合物が吸着しやすかった^{12, 13)}。一方、シクロヘキセンの接触脱水素反応をニッケル新生面で行うと、TOF (Turnover frequency) が 10^{-2} molecule/atom · s となり¹⁴⁾、通常の Pt 触媒表面の活性¹⁵⁾ よりも桁違いに高い。この反応は構造敏感な反応であることが知られており¹⁵⁾、摩擦により作られた新生面には表面欠陥が多数あって、これが触媒反応の活性点になったと考えられる。

セラミックス新生面では、化学的に安定なフロンでも化学吸着した¹⁷⁾。摩擦によりセラミックスの結合が切断され、その dangling bond が高い活性を示したと考えられる。代替フロンである HFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) がセラミックスに吸着すると、脱フッ化水素してオレフィン ($\text{CF}_2=\text{CHF}$) が生成することも確認された。セラミックス新生面における反応は、セラミックスの結合に依存し、窒化物と酸化物では異なった反応をすることが明らかとなった¹⁷⁾。

金属およびセラミックスの新生面において、通常では観察されない反応が起こることが明らかである。これは、新生面上の格子欠陥や dangling bond によるものと考えられる。

4. 金の新生面における化学吸着

遷移金属の新生面が高い触媒活性を示し、セラミックス新生面ではフロンも反応する。機械的に作られた新生面は特異な化学活性を持つことは明らかであり、それは新生面が持つ格子欠陥や dangling bond によると推測される。

そこで、金新生面の化学的性質を検討した。機械的に新生面を作ることにより活性化されるであろうか。既に Fig. 4 で見たように、金の新生面にオレフィンやベンゼンが化学吸着することは明らかである。飽和炭化水素の化学吸着は観察できず、 π 電子を持つ化合物が化学吸着したことから、摩擦により作られた金の新生面は遷移金属性が現れたものと推測される。すなわち、新生面の格子欠陥周辺の電子状態が変わり、 π 電子を受容する d 軌

道性が現れたものと考えられる。後述するように、各種の有機化合物が化学吸着し、金の新生面と各種の官能基が化学的な相互作用を持つことは明らかである (Fig. 6 参照)。

Fig. 3 に示した吸着による圧力低下は指数関数的に変化するが、新生面への単分子吸着を考えると式 (5) が導かれ⁹⁾、Fig. 3 の結果は Fig. 5 のように良い直線関係が得られる。ここで、傾きの c は付着確率に比例するパラメータであり、傾きから吸着分子と新生面との相互作用の強さを知ることができる。そこで、以下この傾きを新生面に対する「吸着活性」と呼ぶことにする⁹⁾。

$$\ln(1 - \Delta P / \Delta P^*) = -ct \quad (5)$$

Fig. 6 にいくつかの有機化合物の金新生面に対する吸着活性を示した¹⁶⁾。オレフィン、ベンゼン、硫化物およびヨウ化物などが吸着しやすく、カルボン酸やアミンなど極性の官能基を持つ化合物は吸着し難いことがわかる。また、吸着した有機化合物の一部が反応して水素を

Fig. 5. Semi-logarithmic relation of pressure change and activation time.

Fig. 6. Chemisorption activity of organic compounds on nascent gold surface. Compounds (1) 1-hexene, (2) cyclohexene, (3) benzene, (4) butyl alcohol, (5) dibutyl alcohol, (6) tetrahydrofuran, (7) dibutyl ketone, (8) propionic acid, (9) diethyl sulfide, (10) propyl iodide.

発生した。

以上のように、機械的な接触により作られる金の新生面と有機化合物が化学的な相互作用をもつことは明らかである。とくに、オレフィンやベンゼンなど π 電子を持つ炭化水素が化学吸着したことは、 π 電子が金新生面と相互作用を持つことを示唆している。一方、金とオレフィンとの錯体形成¹⁸⁾が報告されている。また、コンピュータシミュレーションにより、オレフィンと金との活性錯体形成の検証¹⁹⁾が行われている。すなわち、金の微粒子や格子欠陥を持つ金の新生面では、有機化合物と金との化学的な相互作用が可能であることを示している。

5. 金新生面での触媒反応¹⁰⁾

吸着気体としてシクロヘキセンを用いたところ、金の新生面に化学吸着するとともに、水素が生成した。すなわち、金新生面上で C-H 結合が切断され、水素が生成したことを示している。Fig. 7 は、シクロヘキセンの吸着による分圧低下と同時に、脱水素生成物であるベンゼンおよび水素化生成物であるシクロヘキサンに分圧上昇を示したものである。Pd-Ag 合金を用いて、同様の実験を行った。Pd-Ag 新生面では、ベンゼンが生成するが、Au 新生面では分圧変化はほとんど認められない。一方、水素化生成物であるシクロヘキサン ($m/e=84$) は Au 新生面で明らかに増加しており、Pd-Ag 新生面ではほとんど発生していない。1-ヘキセンでも同様の結果が得られ

Fig. 7. Desorption of cyclohexane and benzene during chemisorption of cyclo-hexene on nascent surface of Au and Ag-Pd alloy.

た。このように、Au 新生面ではオレフィンが化学吸着するとともに脱水素反応が起こり水素が発生する。さらに、吸着したシクロヘキセンに生成した水素が付加し、水素化生成物も生成した。水素化反応が Pd-Ag 新生面では起こりがたいのに対し、Au 新生面では容易に水素化されることが特徴である。

興味深いのは、オレフィンの吸着と脱水素および水素化反応が、金新生面で摩擦終了後も数秒間持続していることである。ここで用いた真空系の排気速度は速いので、気体発生がなくなれば、分圧は 1 s 以内に定常に戻ることを確認している。したがって、吸着や気体発生が摩擦終了後も持続していたことは、表面反応が持続していることを示している。摩擦中は接触点温度が上昇するため、摩擦中の表面反応には摩擦熱の影響を無視することはできない。しかし、熱の良導体である金や合金表面の温度は、摩擦終了後直ちに室温に戻ることから、摩擦終了後も生成物が観察されたことは、反応が室温でも起こっていることを示している。言い換えれば、摩擦により作られた Au 新生面は、室温でもオレフィンの脱水素および水素化反応が起こるほど高い活性を示すと結論される。この活性は、機械的摩擦により作られた表面欠陥周辺の電子状態に基づくものと考えられ、今後、摩擦新生面の分光学的な状態分析が待たれる。

6. ま と め

金は大気中で化学的に安定であることから、防食や装飾、電気接点、固体潤滑を目的として表面の被覆に用いられてきた。ここでは、金を機械的に摩擦することにより生成する金の新生面には、多くの有機物が化学吸着することを示した。さらに、オレフィンの脱水素および水素化反応が室温でも起こることを見出した。金の微粒子が触媒活性を持つことは良く知られており、金微粒子と担体との相互作用や接触界面の触媒的役割が報告されている²⁾。ここで示した、金新生面にはとくに担体に相当するものは存在せず、金そのものの新生面すなわち表面欠陥を持つ金が、有機化合物の吸着や触媒反応に活性を示したと言える。

金は多くの材料表面を化学的および機械的攻撃から保護するために使われ、また固体潤滑剤としても用いられている。電気接点では金表面が機械的に接触し、固体潤滑剤では摩擦されており、そこでは金は高い化学活性を

示し、表面反応が起こることに注意せねばならない。金新生面を積極的に利用した反応系を考えることは容易ではないが、固体潤滑剤あるいは電気接点のように通常的に機械的接触をしている部品もあることから、そのようなプロセスを利用した反応の応用も可能であろう。

ここで用いた新生面の化学活性評価法は、力学的エネルギーが関与する固体表面の評価法である。TPD (temperature programmed desorption) は熱的に活性化して脱離生成物をモニターする方法であるが、本法は mechanically activated adsorption and reaction であり、トライボ化学的な表面の評価に有効である。

本稿の一部は、第 26 回表面科学講演大会 (講演番号 2D38) において発表された。

文 献

- 1) F. Schreiber : Progress in Surface Sci. **65**, 151 (2000).
- 2) M. Haruta and M. Date : Appl. Catalysis, A : General **222**, 427 (2001).
- 3) G. Heinicke and I. Lischke : Z. Chem. **11**, 332 (1971).
- 4) P.A. Thiessen, G. Heinicke and E. Schober : Z. anorg. allg. Chem. **377**, 20 (1970).
- 5) F.P. Bowden and T.G. Hughes : Proc. Roy. Soc. A **172**, 263 (1939).
- 6) H.A. Smith and R.M. McGill : J. Phys. Chem. **61**, 1025 (1957).
- 7) L.E. St. Pierre and R.S. Owens : Nature **202**, 1204 (1964).
- 8) F. Gao, O. Furlong, P.V. Kotvis and W.T. Tysoe : Tribology Letters **20**, 171 (2005).
- 9) S. Mori : Appl. Surface Sci. **27**, 401 (1987).
- 10) X. Wu, N. Kobayashi, H. Nanao and S. Mori : Tribol. Letters **18**, 239 (2005).
- 11) S. Mori and Y. Imaizumi : Tribol. Trans. **31**, 449 (1987).
- 12) 森 誠之, 設楽裕治 : 表面科学 **12**, 278 (1991).
- 13) 森 誠之, 設楽裕治 : 表面科学 **14**, 336 (1993).
- 14) S. Mori : Siv. J. Chem. **5**, 32 (1991).
- 15) G.A. Somorjai : "Chemistry in Two Dimensions : Surfaces" (Cornell University Press, 1981) p. 490
- 16) S. Mori and Y. Shitara : Appl. Surface Sci. **78**, 269 (1994).
- 17) X. Wu, P. Cong, H. Nanao, K. Kobayashi and S. Mori : Langmuir **18**, 10122 (2002).
- 18) P.H. Kasai : J. Am. Chem. Soc. **106**, 3069 (1984).
- 19) X. Wang, X. Wn, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo and A. Miyamoto : J. Molecular Structure **579**, 221 (2002).