動きは動きとしてとらえよう

固体表面における化学反応の研究

田 丸 謙 二*

(昭和49年5月30日受理)

Dynamic Treatments of Chemical Reactions on Solid Surfaces

Kenzi TAMARU

(Department of Chemistry The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

(Received May 30, 1974)

今年の3月下旬、京都の国際会議ホールでおこなわれた真空と表面科学の国際会議は多数の国外からの参加者も加わって盛会であった。近年、各種の研究手段が進歩して、固体表面のいろいろな性質が急激にあきらかになり始めて来たことは多くの人々の一致した実感であった。低速電子線回折、紫外やX線領域における光電子分光法、オージェ電子エネルギー分光法、イオン中和分光法等々、殊に各種電子分光法の実験的進歩はまさに目をみはるものがある。固体表面における原子の配列、表面の元素の定性ならびに定量分析、energy diagram、表面における各種結合性軌道の解明など、極めて重要な知見が、固体表面について、あきらかになりつつあることは、長い間直接調べる手段に乏しかった固体表面科学の分野にとって、一つの大きな転機を迎えている感が深い。

このような状況下において、いろいろな気体が固体表面でどのような挙動をするか、どのような表面の結合性軌道を使ってどのような形で、どれだけの強さで、結合し、それら同志がどのような配列をとりながら表面に居すわっているのかなど、いわゆる「化学吸着」について各種の機器をもちいて多くの実験がなされ、この分野の知見が急速に増えつつある。

「化学吸着」が、たとえば金属のふ触、固体表面の触媒作用、など多くの重要な実際問題の基礎であるだけに、殊に各種の汚染による公害、資源問題、エネルギー問題など人類が生き残るために解決しなければならない多くの問題に取り組む有力な武器として触媒作用の果たす役割が大いに期待されるだけに、それだけそれらの研究の重要性が強調されるわけである。

しかし、果して「化学吸着」を研究さえすれば触媒作用が解明されるものなのだろうか。「化学吸着」が触媒作用と直接結びつかないとしたら、一体どのような実験をすれば、そのような触媒作用が解明されるのであろうか。化学吸着の研究と触媒作用の研究の間に果してどれだけの距離があり、どのようにしたらその間が埋められるものなのだろうか。このことは、化学吸着を研究する上にも、触媒作用を研究する側からしても、常に問題意識をもっていなければならないことであるのではなかろうか。殊に、新しい研究上の武器が続々と現れて来た現在において、それらの強力な(あるいは強力であるべき)武器を使って何を測ったらよいのか、どのような使い方をすればよいのか、どのような使い方がベストなのか、など、矢張り研究者にとって最も基本的な問題が、ここに提起されているのではないだろうか。現在のようにうごきのはげしい時機には、好むと好まないとにかかわらず、どうしても隣接分野間の相関性の重要性が増して来て、それぞれの研究の意義づけや研究方法を、より広い意味においてもとめられてくるからである。

簡単な話から始めよう。水素と酸素とを混ぜて室温に放置しておく。反応は全然進まない。勿論「化学的」にはその系は非常に不安定な系であり、それら同志が反応して水が出来の方がずっと安定である。われわれは水素分子についてよく知っている。振動、回転、電子状態等々、その基本的性質はよく解明されている。酸素や水の分子についても同様である。したがって、その反応にともなってどれだけ「自由エネルギー」が減少し、どれだけの反応の driving force があるかも知られている。しかし、それではそのような反応の前と後の状態がわかっていないからといって、それを材料にして、その反応の

* 東京大学 理学部化学科 (東京都文京区本郷 7-5-1)

途中がどうやって明らかにされるか、という点、これは大きな難問題であること、ご承知の通りである。水素と酸素とからどのように反応が起こって水の分子が出来るのか、あるいは何故そんなに大きな「反応の driving force」があるのに室温では反応が進まないのかというように話になると、 H_2 , O_2 , H_2O のそれぞれの分子が解明されている程度と比較すると、較べものにならない程、わからないことだらけである。

さらに言うならば、たとえば酸素分子の物性をいくら調べても、それが水素との反応における重要な一員であるからといってもそれだけでは、酸素、水素間の反応の起こり方については、直接役立つ話しには仲々になっていないということである。

つぎに、ここに述べた反応は、比較的低温でも触媒の存在により進むことはよく知られている。高校生に触媒作用の何たるかを教える場合でも、ただ、化学反応が起こる時に越える山が、触媒があると低くなるんだよ、などと単に反応速度が早くなったことを言い換えてみても、「化学」の理解には何の足しにもならない。むしろ、たとえば銅は酸素により酸化されることはよく知られているだろう。また酸化銅は水素により還元されて水が出来ることは知っているだろう。だから酸素と水素の混合気体中に銅が共存すると、それら酸化還元を繰り返すことにより水が出来て来て、ここに「触媒作用」があらわれるのだよ。と教える方が、事実の話しにも近いし、初めて「ナルホド」とうなづいてくれるのではないだろうか。

もちろんこの場合の「酸化銅」といっても化学量論的な化合物に限ることなく酸素が「化学吸着」したのもも含めればそれで一般的に言える筋書きの話しにしたてられるのではないだろうか。

A と B が直接反応して C と D になる速度は非常におそくとも、そこに X_1 または X_2 が共存した時に次のような反応がすみやかに進めば、全体の反応はすみやかに進むことになり、 X_1 , X_2 は生成、消滅をくり返してそれにより全反応を進めていることになる。

X_1 や X_2 がいないときに較べると、それがあつたために全反応はすみやかに進むから、そして X_1 や X_2 は全反応がどの位進んだからといっても、それと化学量論的な関係はなく、一見不変のように見えるので、これは典型的な「触媒作用」になるのである。

しかし、だからといって、水素と酸素の間の反応において、銅の触媒作用の機構を解明するという目的で、銅金属の表面物性（仕事関数その他）を詳細に調べてみて

も、そのまま目的を達成出来るかどうか疑問も少ない。最初は銅金属として反応系に加えても、定常的に触媒反応が進んでいる時には、それは銅の酸化物かも知れないし、水酸化物かも知れないし、あるいは金属のままで一部吸着酸素がある状態かも知れないし、それが果してどのような状態なのか予想することは容易でない……だけでなく、固体（触媒）の物性はそれがどのような状態にあるかによって極めて大きく動くことがよく知られている。金属の表面に酸素などが化学吸着するということで、その被覆度によってその表面の仕事関数、吸着熱などが、綺麗な金属表面とはいちぢるしく変化するし、まして、酸化物または水酸化物になると物質そのものが異なったものになってしまうからである。しかもこのような非常にいちぢるしい性質の違った範囲の中でどのようなものになつてゐるかは反応の起こり方、あるいは律速段階の位置などで決まってしまう（後述参照）し、反応が進み、外的条件が変化するに従つて吸着量、時には律速段階まで変化することもある。一言で言えば触媒表面という「反応の場」の性質が、反応が進むという、working state になることによって、一緒に動いてしまうのである。したがつて、このような「working state」の下でどのような物性をもつた状態になつてゐるかは、触媒作用の機構解明の上で不可欠な知見なのである。

同じことがいくつかの例でも示される。たとえば最近オージェ電子分光法により合金の表面組成を調べた報告が少なくない。銀とパラジウムの合金においてはパルクの合金の組成よりも銀の組成の高い組成が表面において認められる。つまり銀が表面層に比較的濃縮されてゐるのである。しかし、その上に一酸化炭素が吸着されると、相対的にパラジウムが中からひっぱり出されて、表面組成はパラジウムリッチなものに逆転してしまう。つまり反応気体との共存により、合金の表面組成は、反応気体のない時とはっきり違つてしまうのである。

これも反応自身によって、触媒自身の性質と一緒に動いて行く例である。反応と共にある気体の圧力が増えたり減ったりするのに対応して、触媒自身の表面の性質も一緒に流動するのである。

次に、同じ流動でも反応と共に流動する仕方についてもう少し検討してみよう。加熱した鉄の上をアンモニアを通すと鉄の窒化物が出来ることが知られてゐる。しかし鉄に窒素気体を触れさせたのでは窒化物は出来難い。何故そのようなことになるのだろうか。

いま一つの素反応 $A \rightleftharpoons B$ を考えてみる。 A が B に変化して行く速度 (v_+) が A の濃度, $[A]$, に比例し、その逆の反応速度 (v_-) が B の濃度, $[B]$, に比例するとする

v_+ と v_- の比をとると次のようになる

$$v_+/v_- = \frac{k_+[A]}{k_-[B]} = \frac{K[A]}{[B]}$$

ただし k_+ , k_- はそれぞれ正, 逆反応の速度定数であり K は A と B の間の平衡定数である. 平衡では

$$v_+ = v_- = k_+[A]_e = k_-[B]_e$$

となり

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_+}{k_-}$$

ただし接尾の e は平衡における濃度をあらわす.

したがって, A から B の反応が進んでいる時, A と平衡にあるべき B の濃度を $[B]_{eA}$ とすると,

$$K = \frac{[B]_{eA}}{[A]}$$

であるから

$$\frac{v_+}{v_-} = \frac{[B]_{eA}}{[B]} = e^{-\Delta G/RT}$$

ただし ΔG は $[B]_{eA}$ から $[B]$ へもっていく時に伴う自由エネルギーの増し分であって, 自然に起こる反応では負の値を示し, $-\Delta G$ はその反応の driving force を表している.

全体の反応がいくつかの素反応, $1, 2, \dots, i, \dots, n$ から成り立っていて, 定常的に反応が進んでいる時は, 全反応の速度 V は各素反応の正逆反応速度 v_+, v_- の差をそのステップの「化学量数」 s_i で割ったものに等しい.

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{s_1}(v_{+1} - v_{-1}) = \dots = \frac{1}{s_i}(v_{+i} - v_{-i}) \\ &= \frac{v_{+i}}{s_i} \left(1 - \frac{v_{-i}}{v_{+i}} \right) = \frac{1 - e^{-\Delta G_i/RT}}{s_i/v_{+i}} \\ &= \dots = \frac{1 - e^{-\Delta G_i/RT}}{s_i/v_{+i}} = \dots = \frac{1 - e^{-\Delta G_n/RT}}{s_n/v_{+n}} \end{aligned}$$

ただし s_i は全体の反応が一回起こるために, そのステップが何回起こらねばならないかを示す数である.

一方, 全体の反応にともなう自由エネルギーの落差 $-\Delta G$ は次式で与えられる

$$-\Delta G = -\sum_{i=1}^n s_i \Delta G_i$$

したがって, すべてのステップの中で r 番目のものが他のすべてに較べて十分 v_{+r}/s_r の値が小さいとすると

$$\begin{aligned} v_{+j}/s_j &\gg v_{+r}/s_r \quad j \neq r \\ j &= 1, 2, \dots, r-1, r+1, \dots, n \end{aligned}$$

であるから, $-\Delta G$ は主に r 番目のステップにしわよせされて

$$-\Delta G \approx -s_r \Delta G_r$$

となる. つまり, r 番目以外の各ステップにおいては正逆の速度比は 1 に近く, 事実上「部分平衡」になってお

図 1

り, r 番目のステップが極立って大きい v_{+r}/v_{-r} の比を示し, そこに大きな自由エネルギーの落差を示すことになる (このようなステップを「律速段階」と言う). それは丁度, 大きな水槽にある水が, いくつかの小さい水槽を経て, 別の大きな水槽に流れていく時の各水槽の水位が, それぞれの水槽の「化学ポテンシャル」を示すのに似ている. 水槽間をつなぐパイプの一つが他のものに較べて十分に細ければ, そのパイプをはさんで, 水位の差がそこに集まるのである. (図 1 参照) したがって, 反応の中間体の水位 (化学ポテンシャル) は, どこが「律速段階」になっているかということで, いちぢるしい変動を来すことがよくわかる.

たとえば, アンモニアが分解して水素と窒素が生成する反応が, 鉄などの上で起こる時, 窒素の脱離が律速段階であると反応中は

の最初の式は反応中「部分平衡」になっていて, 全反応にともなう自由エネルギーの落差は吸着窒素 $\text{N}(\text{a})$ の脱離にしわよせされることになる. ただし (g), (a) はそれぞれ気体, 吸着状態をあらわすものとする. したがって全反応の driving force が, 結果的には $\text{N}(\text{a})$ に押しかかることになり, 反応中, 吸着窒素と平衡にあるべき窒素圧 $P_{\text{N}_2}^*$ は極端に高圧になるのである.

$P_{\text{N}_2}^*$ をいま計算してみる. $P_{\text{N}_2}^*$ はその時の P_{H_2} と P_{NH_3} と平衡にあるべき圧力であり, その間の平衡定数 K_p は次式で与えられる.

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} = 1.27 \times 10^{-2} \text{ (atm}^{-1}\text{) (at } 400^\circ\text{C)}$$

したがって

$$P_{\text{N}_2}^* = [P_{\text{NH}_3}/K_p P_{\text{H}_2}^{3/2}]^2$$

であるから, いま $P_{\text{NH}_3} = 100 \text{ Torr}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ Torr}$ とすると $P_{\text{N}_2}^*$ は 1.1×10^9 気圧という超高圧になる. もっと低圧の実験であっても $P_{\text{NH}_3} = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で P_{H_2} がその 1% の $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ であったとすると, $P_{\text{N}_2}^* = 4.5 \times 10^{17}$ 気圧になる. もっと高温の反応条件では K_p はもっと小さい値になる. (さらに 200°C 高くなると K_p は

1 桁小さくなる)。つまり P_{N_2} はその自乗分だけ高圧になるのである。

このようにして、アンモニアが分解している間において、吸着窒素は猛烈に高圧な窒素圧と平衡にあることになり、窒化物が出来易いことになるのである。言い換えれば、反応の driving force が吸着窒素に押しかかっているのである。

このようなことは、static な系では絶対に見られない現象であり、反応が進行中の“dynamic” な系で初めて、しかもしばしば認められることなのである。反応が進行中に何が、どれだけ吸着しているかということは、このように、何所に「律速段階」があるかによって、いちぢるしい違いを見せることになる。逆に言えば、反応進行中に、何が、どれだけ、どんな形で吸着しているかを直接、実測することにより、反応の現場である触媒表面の性質がわかるだけでなく、どこに「律速段階」があるかということを決める有力な知見が得られることがわかるのである。

さらに欲を言えば、このような「反応中の」吸着質が、反応条件下でどのような反応性を示すかということ、全反応速度と一緒に測定することにより、全反応がどのような経路を通して進み、どの段階が律速なのかも明らかになるはずである。触媒表面上に反応進行中に居座っているものがそのまま反応中間体であるとは限らないことは勿論である。このようにそれぞれの吸着質の反応性まで調べ、それと全反応速度と比較して初めてそれらが「反応中間体」であるかどうかがあきらかになってくるのである。要するに、化学反応は動いているものであり、動き特有の特徴を有しているのであるから、それらの本質を解明するには、どうしてもそれなりのアプローチなり、問題意識を持たないといけないのではないか、この点を繰り返し強調したいのである。

30年前までは全反応の速度式を測定し、(反応の入口と出口のみを見張って)、black box の中は全く触れることなく、その中で何が起きているのか想像をたくましくすれば、たとえその想像をするプロセスはそれ程根拠がなくとも、中身が見えなかった(むしろ見たことがなかった)だけに、許されもし、報文にもなっていた。しかし、それだけではその取り扱いがマンネリ化し、唯実のりの少ない空転をくり返すだけで、空想の自由は楽しむことは出来ても、それにより「本当に確かなこと」、「本当に判ったこと」が殆んど蓄積されて来ないままに過ぎて行った感が深い。black box の中を「反応中に」のぞき見て、その「反応の現場」における「うごき」を「うごき」として追跡し、取り扱うことによってはじめて、本当のうごきの姿が解明されるのであり、そのよう

な地道な「実験事実」の積み重ねが、一つ一つの反応の進み方を明らかにするだけでなく「何故」その固体表面において(そのような性質を備えた「反応の場」において)そのような反応が進むのか、という「反応の場」の性質との関連において、反応の進み方が議論されるのである。

「反応進行中に反応の現場をのぞき見る」という、「のぞき趣味」にわれわれが打ち込んで以来、いろいろの知見を増して来たのは事実ではあるが、従来のように赤外その他、限られた手法の上にさらに新しい方法が加わって来ただけに、これからのこの分野の進歩は刮目して待つだけのことがあるのではなからうか。

触媒作用と一口にいっても千差万別である。その一つ一つが興味あるだけでなく、実際問題としても極めて重要なものも少なくない。

アンモニアの合成は無尽蔵にある空気中の窒素を固定して、肥料やその他窒素化合物を作るという意味でそれまでチリ硝石など天然の窒素化合物に専ら頼っていた体制から飛躍して「人類の生存」に大きな貢献をした有名な例である。出来るだけ低い温度(平衡がアンモニア生成に有利な温度)で出来るだけすみやかに反応を進めるという意味で、触媒の役割が不可欠であることを極めてはっきりと打ち出させた例である。

アンモニアを酸化して硝酸を作る場合次の反応を経由させればよい。

アンモニアを空気中で燃やすと窒素と水が生ずるだけで、硝酸生成には向かない。しかしもしもアンモニアと酸素の混合気体を白金・ロジウムの合金触媒に約 1,000℃ ですみやかに通すとアンモニアの 97% 位は NO に転化する。つまりその触媒は下の二反応の上の反応を選択的に進めることにきわだった重要な役割を果たしている。

多くの他の触媒では窒素気体の生成を多量に伴っている。反応の選択性の重要なことは直ぐ理解されるものと思う。

選択性でもっと有名なものは一酸化炭素と水素の反応である。

第 1 の反応はクロム酸アエンを用いて工業的にメタノールを作るのに用いられている。第 2 の反応は各種のニッケル触媒を用いるもので、殊に最近石油に代って石炭

を燃料にする際、石炭から「合成天然ガス」を作るのに極めて重要なプロセスである。第3の反応も、いわゆるコバルト・トリヤ・シリカの触媒による Fischer-Tropsch 合成という、一酸化炭素と水素から石油を作るという大きな意義のある反応である。

このように相当に簡単な反応でありながら、その選択性がいちぢるしく異なる例は少なくない。その一つ一つの反応がどのような動きの結果そのようになるのか、何故にそのようなきわだった選択性が出てくるのか、は単に反応の速度を促進するというだけでなく、反応経路をも指定するという非常に興味ある、しかも未開拓の沃野であることは間違いない。極く基礎的な表面物性の分野から、「石炭のガス化」のような極く応用的な問題の間

の距離も一見、内容的には随分離れている感じがするかも知れないが、やり方によってはその実、案外に近い所に位置しているのではないだろうか。ただ、その「近くにある」条件としては矢張り、如何なる手法で取り扱うかに大きく依存するのであって、「動くものは動くものとして」問題意識を持ち、取り扱って行くことこそ必要なものではなかろうか。それこそ酸素と水素との間の反応を解明するアプローチとして酸素分子だけ一生懸命に調べているのと似たようなことにならないように。

極めてエレメンタリな話で恐縮ではあるが、真空や表面のどちらかと言うと物理的サイドの方々にとって何かの御参考になれば幸いである。