

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

Ertl のノーベル賞と Bond の視点

1. まえがき

G. Ertl が「表面の化学反応」¹⁾ で 2007 年のノーベル化学賞を受賞した。一方、"Catalysis by Metals" (Academic Press, 1962) の著書で名高い G. C. Bond も今なお健在で、触媒反応の普遍的な概念に係る提言²⁾ もしている。しかしながら、そこには Ertl の業績の引用がない。この両高峰を隔てている深い谷の正体はいったい何なのだろうか？

図 1 は触媒反応 ($X \rightarrow A \rightarrow Z$) が進行中のエネルギーの変化を、模式的に示したものである。(I) と (II) は触媒への吸着および脱離過程を示し、 t_L はその間の所要時間で t_L が短いほど触媒活性は高い。一方、($X \rightarrow Z$) の反応が起こるためには、 X の化学ポテンシャル μ_X が μ_Z より大きい必要があるが、その差の大小と反応速度 (t_L) とは関係が無いというのが常識である。しかしながら、その理由は定かではない。

Bond は (I) の化学吸着過程も一つの素反応であり、中間種 A に関わる素反応だけでは触媒の全容解明には不十分であることを繰り返し強調している。

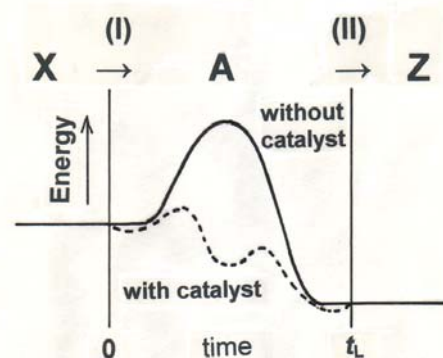


図 1 触媒反応のエネルギーダイアグラム

2. 触媒の水飲み鳥モデル

反応 $X \rightarrow Z$ の流れは一方的 (= 不可逆的) なのに、触媒だけは元の状態に戻る。この“触媒の再生”現象はいったいどのような仕組みから生まれるのだろうか？

図 2 はオモチャの水飲み鳥である。頭を下げてコップの水に口ばしを突っ込み、すぐにピョイと頭を上げてまたゆっくり頭を下げて行き、やがてまた口ばしを水に突っ込むという動きを飽きることなく繰り返す。水飲み鳥自体は変化しないので、首ふりの一連の過程は (下記のように) 触媒作用のわかり易いモデルだと云えよう：

水飲み鳥が首を傾け、口ばしをコップに入ると、コップの水 (X) が吸水性のフェル

トの頭部(A)を濡らす(I)。頭を濡らした水は次第に蒸発(II)して水蒸気(Z)に変わってゆく。一方、ガラス製の鳥(B)の内部では「胴

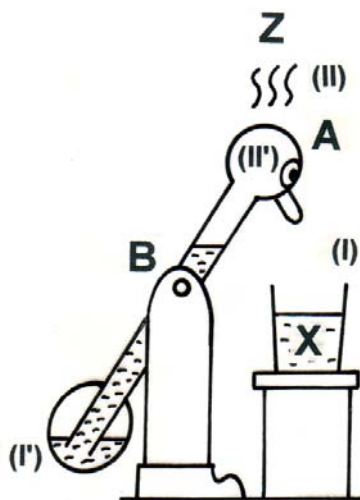


図2 触媒作用の水飲み鳥モデル.

体(I')部での蒸発による吸熱と、頭(II')部での凝縮による発熱」によって熱の流れが生まれ、(II)での蒸発によって失われる熱を補給している。

このように本体(B)は、X→Zの蒸発を促進しながら正確に元の状態に戻っているの
で、Bは触媒役を果たしていると云える。
そして、その繰り返しの周期 t_L (活性)は、
Bのガラスの厚みやサイズに加えて、封じ
込められた液体の蒸発・凝縮・渦流などの
複雑な物理的変化に依存している。実際の
触媒上では更に化学的変化が加わっている
ので、その活性 (t_L) の発現には更に複雑
な因子が絡まっており、触媒の t_L を予想し
設計するのは至難の技に見える。

3. 触媒反応の滝モデル

いかに複雑な化学反応でも、それが温度と

圧力が一定の下で自発的に進行している時
には、系の Gibbs の自由エネルギー：

$$G(P, T, N) = \mu(P, T)N \quad (1)$$

は必ず減少しているという (驚くほど単純
な) 一般則：

$$dG/dt = \mu(dN/dt) + (d\mu/dt)N < 0 \quad (2)$$

が、Gibbs によって熱力学第二法則から導
かれている。

そこでこの一般則をより感覚的にするた
めに、 G を「(G と同じく減少し続けている)
滝の水の位置エネルギー」に対応づけると、
図3のような「滝モデル」が得られる：³⁾こ
の場合

反応の始点=左上の i 点；

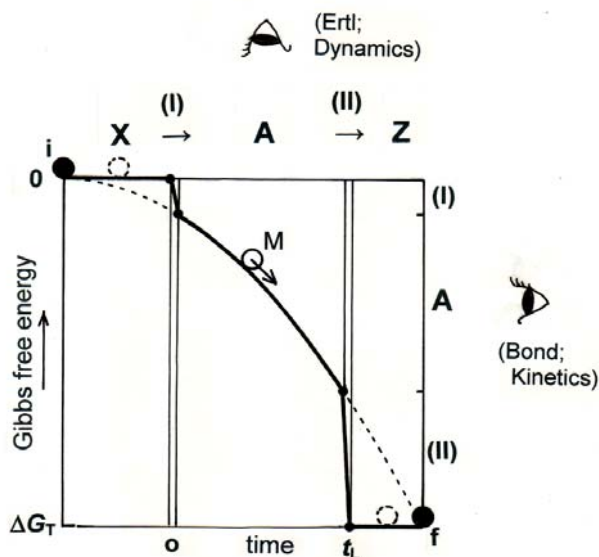


図3 触媒反応の(段差のある)滝モデル.

反応の終点=右下の f 点；

(I)=反応物の(瞬間的な)吸着ステップ；

(II)=生成物の(瞬間的な)脱離ステップ ; であり、i 点から f 点への変化速度は、水平方向の速度 (dN/dt) と垂直方向の速度 ($d\mu/dt$) から成っている。

(i) Ertl の視点 : Spatially Resolving Techniques によると、A 分子の動き (= dynamics) を観測でき、(dN/dt)に関する情報が得られる。しかしながら、反応熱や A の表面拡散などに伴った (自由) エネルギーの変化速度 ($d\mu/dt$)に関する情報は得られない。したがって、これは図 3 を上方から眺めている場合に相当し、段差(I)や(II)の存在は見えない。

(ii) Bond の視点 : 伝統的な Spatially Nonresolving Techniques による速度論的研究 (= kinetics) は、分子の動きではなく全体的な G の流れと結びついているので、滝を前方から眺めている場合に相当している。M の落下速度は(I)と(II)で突然ジャンプするので、中間種 A ばかりでなく(I)や(II)のステップも重要であることは、このように側面から見ると理解し易い。

4. 二種類の反応速度 : (dN/dt)と($d\mu/dt$)

(a) 通常、反応速度といえば(dN/dt)の方を指している。しかしながら、滝の流速を決めているのは重力であるので、 t_L (活性)と直接関連しているのは(dN/dt)ではなく、($d\mu/dt$)の筈である。

(b) 各種顕微鏡やコンピューター支援による microscopic な情報は、必然的に(dN/dt)に関するものなので、図 3 の上方向から見た世界に相当する。一方、($d\mu/dt$)は温度、圧力、濃度といった macroscopic な量の測定と結びついている。明らかに両者は相補的で、一方だけでは図 3 の全容を知ること

はできない。

(c) 反応速度スペクトル(RRS)法と名づけられた方法が提案されている。⁴⁾ この方法では、定常的に反応($X \rightarrow Z$)が起こっている状態で、X のガス圧を角速度 ω で正弦波的に変動させ、その影響が A を通じて Z の生成速度に伝播する様子を Z のガス圧の測定から知ろうとする。⁵⁾

現象が複雑に絡み合っている、 ω 値をスキップすることによって (赤外線照射による分子の各固有振動の分離のように) 分離できるという「スペクトル法の利点」はこの場合でも有効で、X の影響が A を通じて Z に伝播する様子を詳しく知る事ができる。その結果は、(2. のように、恐ろしく複雑に見える触媒作用でも) その背後には意外に単純な規則性が存在することを示している。³⁾

5. ($-dG/dt$)に基づいた速度論

『どんな反応機構も速度論的データと調和していないと受け入れ難い』²⁾ という Bond の判定基準をまともに充たすためには、「図 1 の A ばかりでなく、反応の始点(I)および終点(II)での“反応機作”⁶⁾の解明」という厳しい課題の克服が必要である。

しかしながら、もっと全体的で見通しのよい別のルートは無いものだろうか？

図 1 において反応熱 $-\Delta H_T$ ($\equiv H_X + H_Y - H_Z$) は t_L 毎に 1 回放出されるので、発熱速度の「平均値」は $(-\Delta H_T/t_L)$ である。しかしながら、図 1 で A に関する曲線の勾配はいろいろ変化しているので、明らかに「発熱速度 ($-dH/dt$) は $0 \leq t \leq t_L$ の間じゅう、時々刻々変化している」。

同様に、図3の $-\Delta G_T$ ($\equiv G_X + G_Y - G_Z$)の放出は t_L 毎に1回起こるので、この放出速度の「平均値」は $(-\Delta G_T/t_L)$ である。しかしながら、この $-dG/dt$ は $(-dH/dt)$ と同様に $0 \leq t \leq t_L$ の間じゅう、時々刻々変化している筈である。そこでこれを各素過程 $(\tau_n - \tau_{n-1})$ 毎に分割して

$$\mathcal{A}(\tau_n) \equiv [-dG/dt]_{\tau_n};$$

$$\delta\mathcal{A}(\tau_n) \equiv \mathcal{A}(\tau_n) - \mathcal{A}(\tau_{n-1}) \quad (\tau_n: \text{反応座標}) \quad (3)$$

で表わすことにすると、吸着過程[I]での $\delta\mathcal{A}(I)$ 値は((2)式中の)第一項 $\mu(dN/dt)$ による変化、Aでの $\delta\mathcal{A}(A)$ 値は第二項 $(d\mu/dt)N$ による変化という風に、(もっと複雑な反応でも)両項の寄与は τ_n の増加と共に交互に現われる⁴⁾ので、RRS法では図3の実線に沿った $-dG/dt$ の変化を見ていることになる。そこでワット単位の $\{\delta\mathcal{A}(\tau_n)\}$ 'sに基づいて得られるReaction Mechanismは本質的に動的なので、これには“反応機作”の名が相応しいと言えよう。また、この機作は (dN/dt) と $(d\mu/dt)$ の双方と調和しているので、これはErtlとBond間の深い谷に橋が架けられたことに相当すると思われる。

安田 祐介*

* 富山大学名誉教授

文献・注釈

- 1) G. Ertl, Reaction at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3524-3535.
- 2) G. C. Bond, The Use of Kinetics in Evaluating Mechanisms in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews*, 50:532-567, 2008.
- 3) Y. Yasuda, Driving Force for a Catalyzed Reaction Derived from a Reaction Rate Spectrum. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80, 2137-2144 (2007).
- 4) Y. Yasuda, A. Matsumoto, and R. Oda, Reaction Rate Spectroscopy for a Catalyzed Reaction of Gases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77, 1973-1986 (2004).
- 5) 実際にはCOの酸化反応(X+Y→Z型)に適用された。
- 6) Reaction Mechanismの訳語として通常用いられる「反応機構」は構造との類推で静的な印象を与えるので、反応という動的な性質を強調するために提唱された“反応機作”という言葉がある；廣田鋼蔵・桑田敬治，“反応速度学”共立全書127, p. 31 (共立出版, 1972).