

## 1992(第8回)日本国際賞受賞者

### 材料界面の科学と技術分野

受賞対象業績:

「固体表面の化学ならびに物理の新しい発展に対する寄与」

## 1992 (8th) Japan Prize Laureate Prize Category: Science and Technology of Material Interfaces

Reasons for Award:

Contributions to the new development of the chemistry and physics of solid surfaces



### ゲルハルト・エルトゥル教授 (ドイツ)

マックス・プランク財団 フリッツ・ハーバー研究所長兼ベルリン自由大学及びベルリン工科大学教授。1936年 ドイツ生まれ。

エルトゥル教授は、アンモニア合成触媒など、いわゆる「不均一触媒」の働きを理解するには、水素、窒素などの反応分子が金属結晶表面に化学吸着した状態の構造や吸着分子間で起きる化学変化を詳しく研究することが重要であるということにいち早く注目して、1960年代の初期からこの方面の研究を開始し、様々な新しい研究手法を創出しながら研究を展開して、金属結晶表面で起きる化学反応の素課程を動的にとらえる途を開拓した。

白金表面での一酸化炭素酸化反応の速度が時間とともに周期的に変動することを発見し、それが白金表面の原子配列の変化と吸着分子の反応とが結びついた現象であることを解明するとともに、反応が白金表面を波状に伝播する様子をビジュアルにとらえることに初めて成功したことや、アンモニア合成触媒反応の素課程を解明したことなどは、エルトゥル教授の業績として注目されるものである。

エルトゥル教授の一連の研究によって、金属結晶表面の化学的挙動を「動的」にとらえることの重要性が実証され、固体表面の科学の新しい潮流が生まれたが、それによって触媒作用の本質の理解が大きく進展し、原子・分子レベルで触媒を「設計」する途が開かれ始めたのであり、エルトゥル教授の業績は高く評価されている。

### Prof. Dr. Gerhard Ertl (Germany)

Director of Fritz-Haber Institute of Max Plack Society, Honorary Professor at the Free University Berlin and at the Technical University Berlin. Born in 1936.

Prof. Ertl is one of the first who noted the importance of investigating the structural aspects of chemisorption of hydrogen, nitrogen and other molecules on metal crystal surfaces and studying each elementary process in the chemical changes among adsorbed species in order to understand the functions of heterogeneous catalysts such as the one for ammonia synthesis. From early in 1960's, he initiated extensive studies in this field developing a variety of new experimental techniques and have developed a new research area focused on the dynamical aspects of the chemical processes taken place on metal crystal surfaces.

Prof. Ertl elucidated the elementary processes in the catalysis of ammonia synthesis and showed it possible to estimate theoretically the yields of the products in the industrial process of ammonia synthesis. Also he found for the first time that the rate of the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum surfaces periodically oscillated with time and elucidated that this oscillative phenomenon arises from the coupling between the chemical reaction and the surface reconstruction on metal surface. He succeeded to demonstrate a wave-like propagation of this catalytic reaction on platinum surface. These are particularly noteworthy achievements of Prof. Ertl

With a series of excellent and extensive studies, Prof. Ertl has indeed brought out a great progress in our understanding of catalytic processes and opened a new research field in the science and technology of solid surfaces, which is progressing toward the goal of designing and developing a catalyst in molecular level.

# 「不均一触媒反応における素過程」

ゲルハルト エルトウル

この10年間に、世界の劇的な人工増大に比例して合成肥料の生産量が増え続けてきた。窒素 ( $N_2$ ) と水素 ( $H_2$ ) からアンモニア ( $NH_3$ ) を大規模に生産する化学プロセス (ハーバー・ボッシュ法) の開発がなければこのようなことは不可能であったろう。

触媒を用いて酸化窒素 ( $NO_x$ ) や一酸化炭素 ( $CO$ ) のような有害成分を窒素、水、二酸化炭素などの無害な成分に変換する装置によって、自動車の排気ガスによる大気汚染が大幅に減少した。

これらは「不均一触媒反応」という現象の利用のほんの二つの例であるが、不均一触媒反応は特に化学工業や石油化学工業における多数の工業プロセスの基盤をなしているのであり、触媒反応の利用がなければ世界の様相は今日の状態と全く異なるものになっていよう。

不均一触媒反応の原理は以下のようである。分子が別の分子に変わることを、いいかえると、出会った分子が化学反応 (たとえば、 $2N_2 + 3H_2 \rightarrow 4NH_3$ ) を起こすのはしばしば大変遅い過程であるが、触媒を用いると反応が促進される。触媒が反応分子と反応中間体を作り、反応速度が早い別の反応経路を提供するのである。不均一触媒反応では、気相からくる分子が結合 (「化学吸着」) を起こす固体物質 (多くは、金属) の表面がそのような役割を果たしているのであり、化学吸着現象の研究が不均一触媒を用いた反応の機構を明らかにするための鍵である。しかし、次の二つのことがその研究をきわめて困難にしており、今日でもこの分野が「魔法」の香りを漂わせている理由なのである。

1. 固体表面で起きることは基本的には2次元的なシナリオであり、その研究には通常の3次元的な化学とは異なる実験手法が必要である。

2. 「現実の触媒」の表面は一般に化学組成についても構造についても全く不均一である。微量な添加物が触媒活性を高める促進剤として作用することもあり、また、触媒微粒子は結晶固体の表面とは異なる原子配置の表面をもつことがある。

今日ではこれらの問題を克服することが出来る。様々な表面科学的な研究手段によって、固体表面の構造的、電子的、ならびに動的な性質を研究したり、化学吸着した粒子を原始レベルで研究することができ、また、複雑な「現実の触媒」の表面に代わるモデル系として「よく規定された」単結晶表面が用いられるようになった。

最も新しい極めて有力な実験手段に走査トンネル顕微鏡 (STM) があるが、これによって原始の分解能で表面の直接的な像をとることが可能になった。以下述べるのいくつかの例から、この方法によって得られる情報の意味がわかるであろう。固体最表面層の原子配列は固体内部のそれと同じこともあるが、異なることも多く、表面では構造の再構成が起きる。低速電子回折 (LEED) によって通常明らかにされるように、化学吸着種がその相互作用の結果として長距離的秩序をもつ2次元相を形成することが多い。化学吸着の結合の強さと基板の表面原子相互の結合の強さが同程度であることが多いので、化学吸着種の影響によって表面原子の位置が変化すること

がある。その結果、定常的に反応が進行している過程で触媒表面の巨視的な再構成が起きるようなことまで生じるのである。

最も重要なのは、分解生成物が化学吸着結合を形成することによってエネルギーの利得があるために分子内の結合を切断する能力を触媒表面が持っていることである（「解離吸着」）。すでに述べた戦略によって機構を解明することができた二つの反応例、すなわち、一酸化炭素の酸化反応とアンモニア合成を例にしてそのことを説明しよう。

反応  $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  には白金族金属がよい触媒として働くが、あらゆる触媒反応の中で機構が最も単純なものである。その過程には、COの化学吸着と酸素 ( $\text{O}_2$ ) の解離吸着とが関与している。他の遷移金属表面におけると同様に、COはそのC原子端が白金に結合した形で化学吸着し、密に詰った吸着層を形成する。この結合は中程度の強さであり、触媒反応の温度範囲 ( $>200^\circ\text{C}$ ) ではこの分子が気相に脱離するのに十分な熱エネルギーが供給されるので、温度とCO分圧が決まると一定の表面CO被覆率をもつ定常状態が出る。他方、 $\text{O}_2$ 分子は表面に作用して化学吸着したO原子に分解する。この段階には、隣接した表面白金原子で非被占有状態にあるもののいくつかからなる集団がなければならぬのであるが、化学吸着したCO分子に妨害されてそのような集団が存在していないこともある。そこで、(気相における一定のCO分圧のもとでの)CO被覆率を低下させるために、触媒の使用温度を十分に高くしなくてはならない。(一方、O原子の解離吸着は表面にかなりオープンなスペースを残すので、COがさらに吸着す

るのにあまり妨害を与えない。)

化学吸着したO原子と化学吸着したCO分子が互いに隣接した位置にあると、これら二つの表面化学種が結合して $\text{CO}_2$ になり、その分子が直ちに気相に放出される。そうしていままで占有されていた表面サイドがまた反応化学種の化学吸着に利用できるようになり反応が継続する。

鉄をベースにした触媒を用いる大規模な工業プロセスであるアンモニア合成反応はもう少し複雑である。この場合には、その第一段階に二つの反応化学種、 $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ の解離吸着が関与している。水素 $\text{H}_2$ ではこの過程が極めて早い<sup>3</sup>が、窒素分子の結合切断は低い確率でしか起こらず、それが全体の反応の律速段階になっている。これについては、鉄の(111)結晶面が特別な役割を演じる。表面に近づいた $\text{N}_2$ 分子はまずN-N結合距離が変わらないまま表面に立った状態に結合する。次のステップとして、分子が傾いて両方のN原子が表面と相互作用する。この状態ではN-N結合は少し弱くなっており、完全な解離の前駆状態と考えることができる。化学吸着したN原子がひとたび出来ると、それらが化学吸着した水素原子と反応して( $\text{NH}$ や $\text{NH}_2$ なる表面化学種を経由して)化学吸着した $\text{NH}_3$ ができ、それが気相中に脱離する。

表面にナトリウムがあると $\text{N}_2$ の解離確率が向上する。実際の触媒におけるこの元素の組成比は大変小さいが( $<1\%$ )表面に集中しており、事実、表面のかなりの部分がこの元素で占められている。この「電子的」増活剤の役割は窒素の化学吸着結合に影響して、解離確率を高めることにある。

上に描いたような各素過程に関する定量的な情報を用いて、工業プラントにおけるアンモニア生成速度を理論計算することも出来るようになり、それによって予測されたデータは実測された収率とよく合っている。

このように、不均一触媒反応はもはや「魔法」ではなく、この分野は今や原子レベルの研究になっていると結論できるのである。