

クレジット:

UTokyo Online Education 学術俯瞰講義 2017 吉信淳

ライセンス:

利用者は、本講義資料を、教育的な目的に限ってページ単位で利用することができます。特に記載のない限り、本講義資料はページ単位でクリエイティブ・コモンズ 表示-非営利-改変禁止 ライセンスの下に提供されています。

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

本講義資料内には、東京大学が第三者より許諾を得て利用している画像等や、各種ライセンスによって提供されている画像等が含まれています。個々の画像等を本講義資料から切り離して利用することはできません。個々の画像等の利用については、それぞれの権利者の定めるところに従ってください。

現代社会における表面化学

②「空気の錬金術が人類を救った」

東京大学物性研究所

吉信 淳

触媒とは？

触媒の定義

- ・ベルツェリウス(1835): 反応の速度を増加させるが、それ自身は反応中に変化しないもの。
→今ではこの定義は間違っている(反応中に触媒は化学的に変化する)
- ・オストワルド(1894): 触媒は反応速度を変化させるが、化学反応における平衡を変えない。

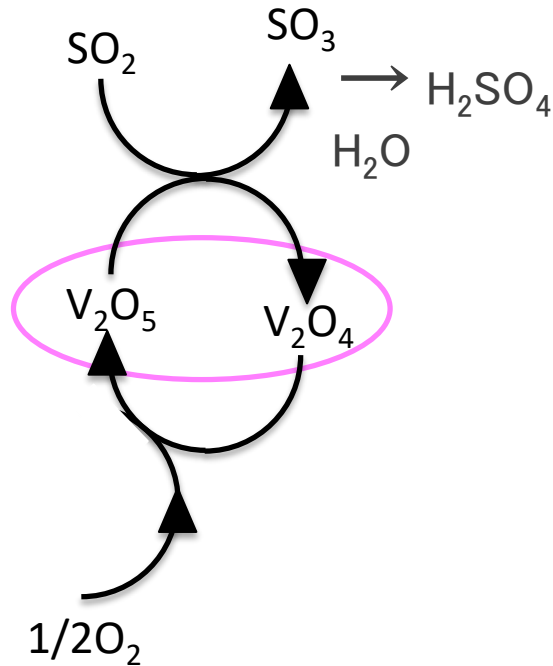


Photo from Wikipedia Commons

- ✓ 触媒は、反応中間体を経由させて、反応経路を変える働きをする。
- ✓ 触媒は、反応物との間で反応中間体をつくり、これから生成物ができると共に、触媒が再生する。
- ✓ 触媒を用いると反応速度が大きくなるのは、より活性化エネルギーの低い反応経路で反応が進むためである。
- ✓ 一方、反応熱は反応物と生成物のエネルギーの差で決まり、反応経路によらないため、触媒を用いても反応熱の値は変化しない(化学平衡を変えない)。

触媒は反応中に変化するが元に戻る

硫酸の製造



酸化バナジウム触媒を用いて、 SO_2 (二酸化硫黄) を酸化して SO_3 (三酸化硫黄) とし、それを水に吸収させて硫酸を製造する。

メタノールのカルボニル化による酢酸合成

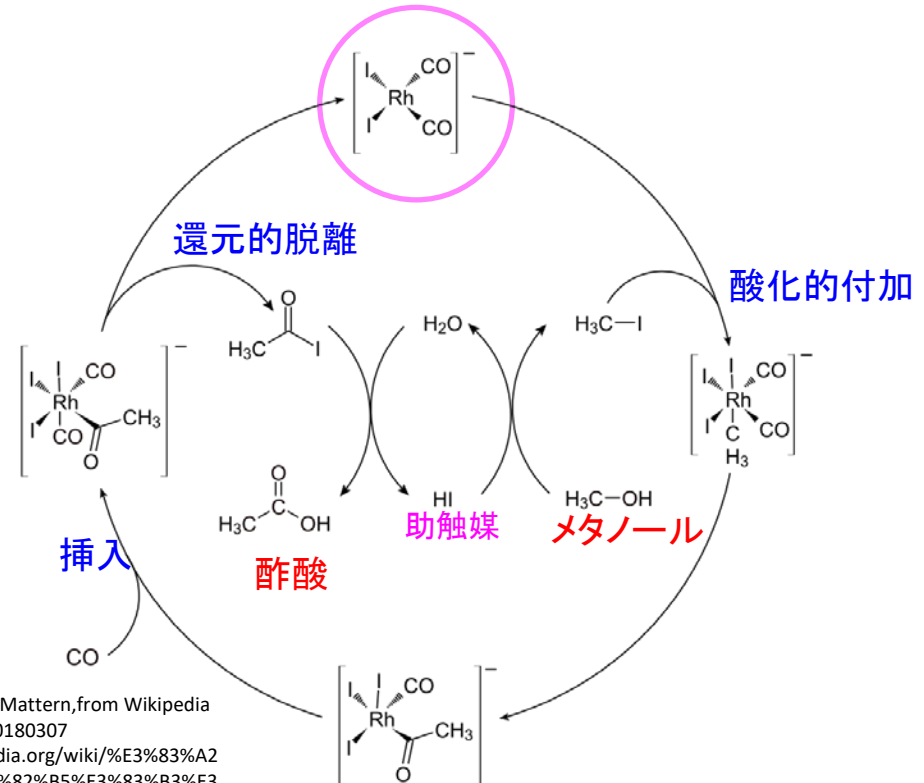
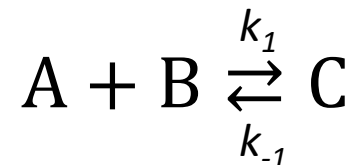
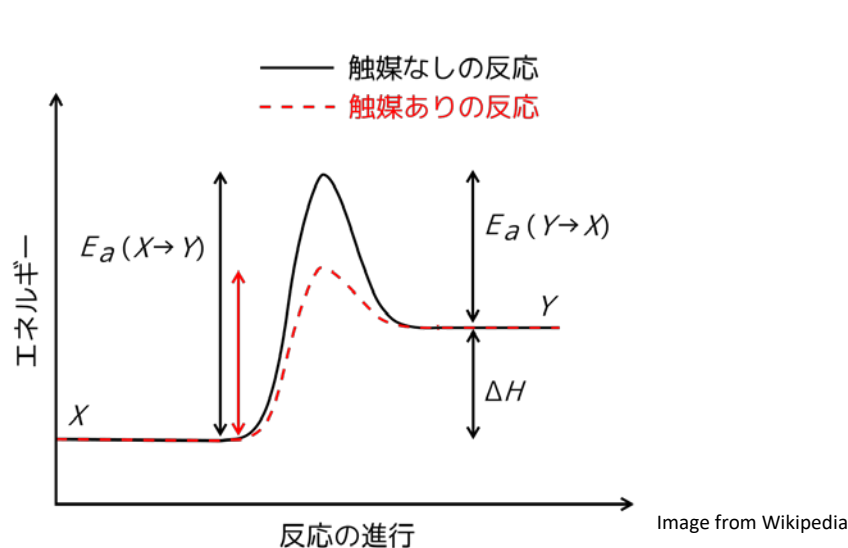


Image by Roland Mattern, from Wikipedia Commons ref.20180307
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%A2%E3%83%B3%E3%82%B5%E3%83%B3%E3%83%88%E6%B3%95#/media/File:Monsanto-Prozess.svg>
CC BY-SA 3.0

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]^-$ 錯体触媒を用いて、 CH_3I の酸化的付加、 CO の挿入、還元的脱離、 CH_3COI の加水分解から成り立つ。

反応の活性化エネルギーと化学平衡



反応の進行は速度論で考える

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

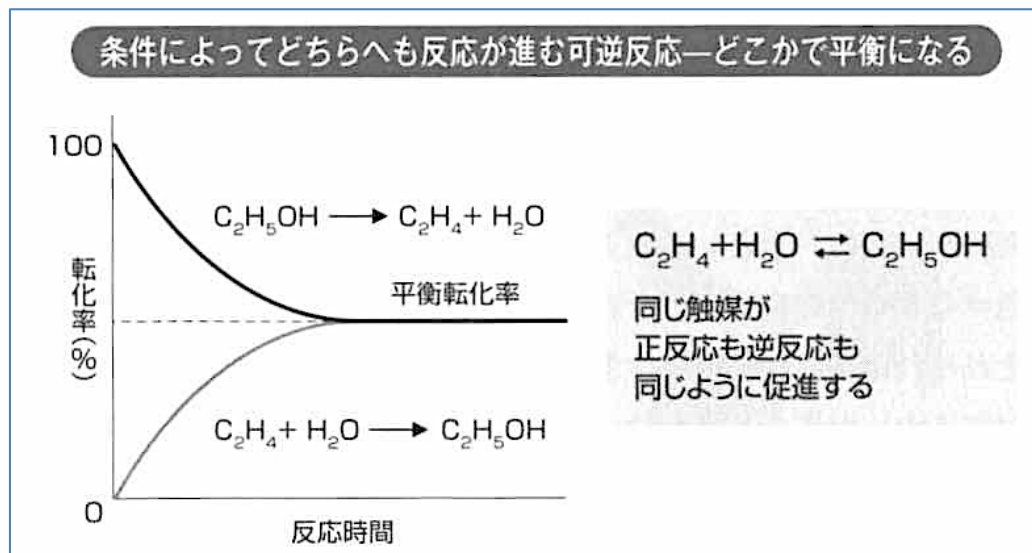
平衡では $\frac{d[C]}{dt} = 0$ なので

平衡定数 $\frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$

アレニウスは速度定数が一般的に以下のような温度依存性を示すことを実験的に見出した。

$$k = k_0 e^{-E_a/kT}$$

E_a : 活性化エネルギー



触媒学会編『よくわかる工業触媒』(日刊工業新聞社、2014年)p3

主な工業触媒プロセス

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

工業触媒プロセスの表

R. Prins, A. Wang, X. Li, "Introduction to
Heterogeneous Catalysis" (World Scientific, 2016) p22
table1.3

不均一触媒と反応を構成する表面素過程

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

表面素過程の図

M. Bowker "The Basis and Applications of
Heterogeneous Catalysis" (Oxford Univ. Press 1998)
P1

不均一系触媒および表面化学におけるノーベル化学賞

著作権等の都合により、ここに挿入されていた画像を削除しました

サバティエの写真

1912 **Paul Sabatier** *"for his method of hydrogenating organic compounds in the presence of finely disintegrated metals whereby the progress of organic chemistry has been greatly advanced in recent years".*

1918 **Fritz Haber** *"for the synthesis of ammonia from its elements".*

©Archives of the
Max Planck
Society, Berlin

著作権等の都合により、ここに挿入されていた画像を削除しました

ボッシュの写真

1931 **Carl Bosch** and **Friedrich Bergius** *"in recognition of their contributions to the invention and development of chemical high pressure methods"*

Friedrich Bergius Photo by B. Schmitz-Sieg, from Wikipedia Commons ref.20180205

https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%83%AA%E3%83%BC%E3%83%89%E3%83%AA%E3%83%83%E3%83%92%E3%83%BB%E3%83%99%E3%83%AB%E3%82%AE%E3%82%A6%E3%82%B9#/media/File:Friedrich_Bergius.jpg CC BY 4.0

1932 **Irving Langmuir** *"for his discoveries and investigations in surface chemistry".*

著作権等の都合により、ここに挿入されていた画像を削除しました

ツィーラーの写真

1963 **Karl Ziegler** and **Giulio Natta** *"for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers"*

Photo by Wolfram Däumel, from Wikipedia Commons ref.20180215

https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B2%E3%83%AB%E3%83%8F%E3%83%AB%E3%83%88%E3%83%BB%E3%82%A8%E3%83%AB%E3%83%88%E3%83%AB#/media/File:Prof_Ertl-Portrait.jpg

CC BY-SA 2.0 DE

2007 **Gerhard Ertl** *"for his studies of chemical processes on solid surfaces"*

UTokyo Online Education 学術俯瞰講義 2017 吉信淳 [CC BY-NC-ND](#)

「君たちは何のために研究するのか？」

ブレヒト「ガリレイの生涯」より

ブレヒト「ガリレイの生涯」第14場より:

ガリレオ・ガリレイは上記の問いを発し、次のように続けた。「**科学の唯一の目的は、人間の生存の辛さを軽くすることにあると私は思うんだ。**もし科学者が欲の強い権力者に脅かされて、知識のための知識を積み重ねることに満足するようになったら、科学は不健全になり、君たちの作る機械も新たな苦しみを生み出すことにしかないかもしれない。……」。

第3場:ガリレイの友人ザグレド「……権力者たちが真理を知ってしまったような男を自由にうろうろさせると思うかね……」

第13場:ガリレイの弟子アンドレア「英雄のいない国は不幸だ!」……ガリレイ「違うぞ、英雄を必要とする国が不幸なのだ」。

日本語訳:「ガリレイの生涯」(岩淵達治訳, 岩波文庫)と「ガリレオの生涯」(谷川道子訳, 光文社新訳文庫)がある。

欲の強い権力者に支配された不健全な科学だけは避けねばならない。なぜなら、人間の生存の辛さを大きくすることにつながりかねないから。[表面科学34(2013)403]

Real-world solutions Here is what chemists should do instead:

現実世界における解決法：化学者のやるべきこと

- 社会との契約を更新せよ：化学において基礎的な発見をするためには、**実際的な問題から始めて、そこから未解決の問題を解明する**というアプローチが有効。
- 古い分科を捨て去り、**エクサイティングで不確かな未来に向けて研究や教育を集中**せよ：課題となるトピックスとしては、機能性材料、**触媒**、複雑 & 動的ネットワーク系、エネルギー、環境と持続可能性、健康、非平衡系など。
- 化学の強みを活かす：複雑な**速度論(キネティクス)**、生体あるいは環境系ネットワーク、新しい分子や物質の合成、**分子の性質と材料物性との相関**などに取り組み、独自の発展をめざせ。
- 学生を使うのではなく教育せよ：教授が問題と戦略を考え、大学院生が実験を遂行するという徒弟制度は、将来の化学者の育成にとって最悪である。教授は、学生の好奇心を啓発する教育をすべき。

George M. Whitesides & John Deutch: Nature 469, 21–22 (06 January 2011)

SDGsとパリ協定の背景:

今のままでは地球も社会も経済も立ちゆかなくなるという危機感

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

新聞記事
2017年11月5日朝日新聞Globe p2
見出し: 危機感を出発点に 国谷裕子

朝日新聞 Globe 2017/11/5

地球の資源・環境問題は、世代間の公平性の問題

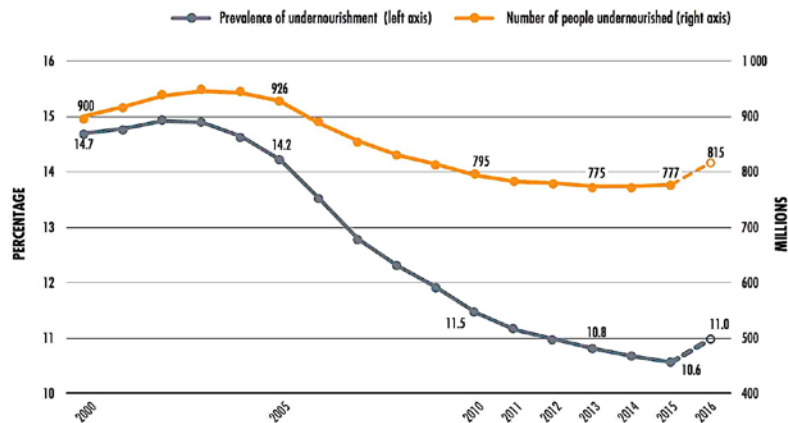
食料問題

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

新聞記事
2017年11月5日朝日新聞Globe
飢餓のない世界を目指して

朝日新聞 Globe 2017/11/5

FIGURE 1 THE NUMBER OF UNDERNOURISHED PEOPLE HAS BEEN ON THE RISE SINCE 2014, REACHING AN ESTIMATED 815 MILLION IN 2016



NOTE: Prevalence and number of undernourished people in the world, 2000–2016. Figures for 2016 are projected estimates.
SOURCE: FAO.

栄養不足人口は、2016年に再び上昇した。
→ 紛争と気候

The State of Food Security and Nutrition in the World 2017
<http://www.fao.org/3/a-17787e.pdf>

p11 fig1. THE NUMBER OF UNDERNOURISHED PEOPLE HAS BEEN ON THE RISE SINCE 2014, REACHING AN ESTIMATED 815 MILLION IN 2016

気候変動監視レポート 2016

気温の変動

- 2016 年の世界の年平均気温は、1891 年以降で最も高い値になった。また、日本の年平均気温も 1898 年以降で最も高い値になった。(図 4)。
- 世界の年平均気温は、100 年あたり 0.72°C の割合で上昇している。また、日本の年平均気温は、100 年あたり 1.19°C の割合で上昇している。(図 4)。

降水量の変動

- 日本の日降水量 100 mm 以上の大雨の年間日数は増加しており、200 mm 以上の大雨の年間日数は増加傾向が明瞭に現れている。弱い降水も含めた降水の日数（日降水量 1.0 mm 以上）は減少している。(図 5)。
- アメダスで見た 1 時間降水量の年間観測回数は、50 mm 以上の回数、80 mm 以上の回数ともに増加している (図 6)。

二酸化炭素濃度の変動

- 二酸化炭素の濃度は、大気、海洋ともに長期的に増加している (図 7、8)。
- 海洋が二酸化炭素を吸収することで、表面海水中だけでなく深さ約 150~800m の海洋内部でも海洋酸性化が進行している。(図 9、10)。

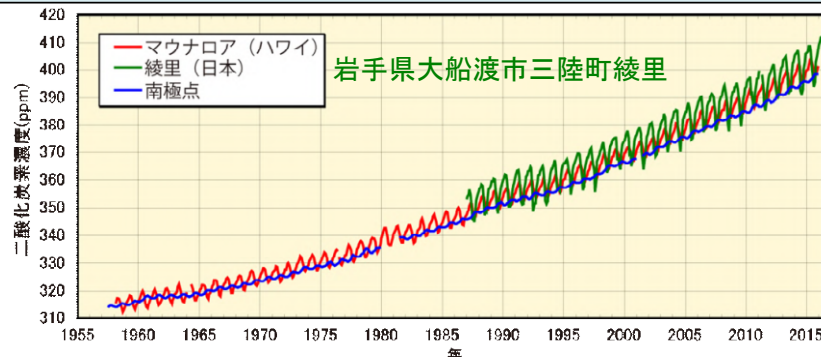


図 7 大気中の二酸化炭素濃度の経年変化
マウナロア、綾里及び南極点における大気中の二酸化炭素月平均濃度の経年変化を示す。温室効果ガス世界資料センター (WDCGG) 及び米国二酸化炭素情報解析センター (CDIAC) が収集したデータを使用した。(本文 59 ページ)

気象庁「気候変動監視レポート2016」 2017/7/26報道発表資料

<http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/monitor/index.html>

元素周期表

「原子量表(2017)」について
<http://www.chemistry.or.jp/activity/atomictable2017.pdf>
 p5元素の周期表(2017)

元素の周期表(2017)

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族/周期
1	1 H 水素 1.00784~ 1.00811																	2 He ヘリウム 4.002602	1
2	3 Li リチウム 6.938~ 6.997	4 Be ベリリウム 9.0121831																	2
3	11 Na ナトリウム 22.98976928	12 Mg マグネシウム 24.304~ 24.307																	3
4	19 K カリウム 39.0983	20 Ca カルシウム 40.078	21 Sc スカンジウム 44.955908	22 Ti チタン 47.867	23 V バナジウム 50.9415	24 Cr クロム 51.9961	25 Mn マンガン 54.938044	26 Fe 鉄 55.845	27 Co コバルト 58.933194	28 Ni ニッケル 58.6934	29 Cu 銅 63.546	30 Zn 亜鉛 65.38	31 Ga ガリウム 69.723	32 Ge ゲルマニウム 72.630	33 As ヒ素 74.921595	34 Se セレン 78.971	35 Br 臭素 79.901~ 79.907	36 Kr クリプトン 83.798	4
5	37 Rb ルビジウム 85.4678	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.90584	40 Zr ジルコニウム 91.224	41 Nb ニオブ 92.90637	42 Mo モリブデン 95.95	43 Tc* テクネチウム (99)	44 Ru ルテチウム 101.07	45 Rh ロジウム 102.90550	46 Pd パラジウム 106.42	47 Ag 銀 107.8682	48 Cd カドミウム 112.414	49 In インジウム 114.818	50 Sn スズ 118.710	51 Sb アンチモン 121.760	52 Te テルル 127.60	53 I ヨウ素 126.90447	54 Xe キセノン 131.293	5
6	55 Cs セシウム 132.90545196	56 Ba バリウム 137.327	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.49	73 Ta タンタル 180.94788	74 W タングステン 183.84	75 Re レニウム 186.207	76 Os オスミウム 190.23	77 Ir イリジウム 192.217	78 Pt 白金 195.084	79 Au 金 196.966569	80 Hg 水銀 200.592	81 Tl タリウム 204.382~ 204.385	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi* ビスマス 208.98040	84 Po* ポロニウム (210)	85 At* アスタチン (210)	86 Rn* ラドン (222)	6
7	87 Fr* フランシウム (223)	88 Ra* ラジウム (226)	89~103 アクチノイド	104 Rf* ラザホージウム (267)	105 Db* ドブニウム (268)	106 Sg* シーボーギウム (271)	107 Bh* ボーリウム (272)	108 Hs* ハッシウム (277)	109 Mt* マイタネリウム (276)	110 Ds* ダームスタチウム (281)	111 Rg* レントゲニウム (280)	112 Cn* コベルニシウム (285)	113 Nh* ニホニウム (278)	114 Fl* フレロビウム (289)	115 Mc* モスコビウム (289)	116 Lv* リバモリウム (293)	117 Ts* テネシン (293)	118 Og* オガネソン (294)	7

ランタノイド	57 La ランタン 138.90547	58 Ce セリウム 140.116	59 Pr プラセオジウム 140.90766	60 Nd ネオジウム 144.242	61 Pm* プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.36	63 Eu ユウロピウム 151.964	64 Gd ガドリニウム 157.25	65 Tb テルビウム 158.92535	66 Dy ジスプロシウム 162.500	67 Ho ホルミウム 164.93033	68 Er エルビウム 167.259	69 Tm ツリウム 168.93422	70 Yb イットルビウム 173.045	71 Lu ルテチウム 174.9668
アクチノイド	89 Ac* アクチニウム (227)	90 Th* トリウム 232.0377	91 Pa* プロトアクチニウム 231.03588	92 U* ウラン 238.02891	93 Np* ネプツニウム (237)	94 Pu* プルトニウム (239)	95 Am* アメリシウム (243)	96 Cm* キュリウム (247)	97 Bk* バークリウム (247)	98 Cf* カリホルニウム (252)	99 Es* アインシュタインウム (252)	100 Fm* フェルミウム (257)	101 Md* メンデレビウム (258)	102 No* ノーベリウム (259)	103 Lr* ローレンシウム (262)

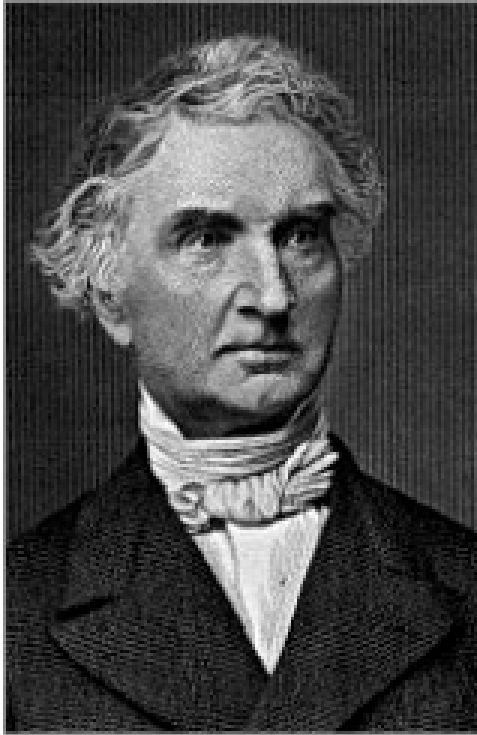
注1：元素記号の右肩の*はその元素には安定同位体が存在しないことを示す。そのような元素については放射性同位体の質量数の一例を()内に示した。ただし、Bi, Th, Pa, U については天然で特定の同位体組成を示すので原子量が与えられる。

注2：この周期表には最新の原子量「原子量表(2017)」が示されている。原子量は単一の数値あるいは変動範囲で示されている。原子量が範囲で示されている12元素には複数の安定同位体が存在し、その組成が天然において大きく変動するため単一の数値で原子量が与えられない。その他の72元素については、原子量の不確かさは示された数値の最後の桁にある。

備考：原子番号104番以降の超アクチノイドの周期表の位置は暫定的である。

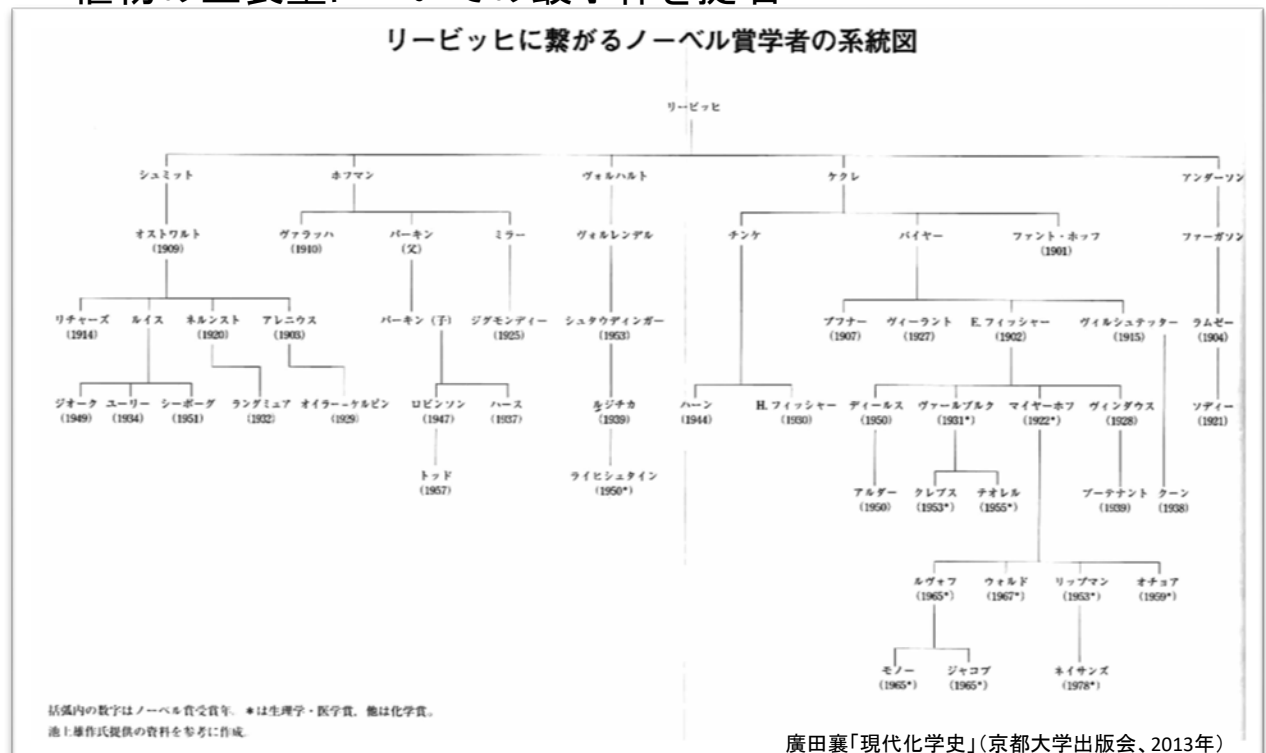
で囲んだ元素：植物の必須元素

Justus von Liebig (1803–1873)



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Justus_von_Liebig.jpg

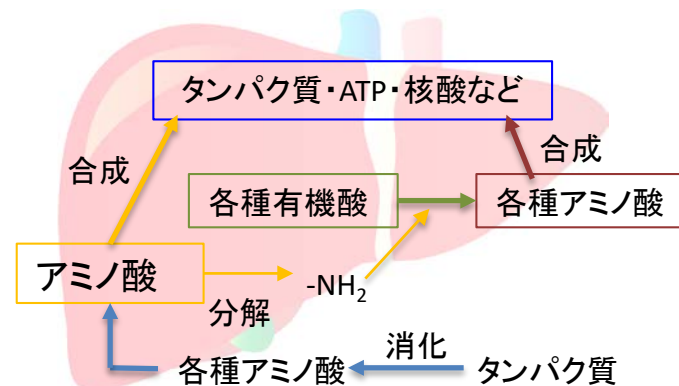
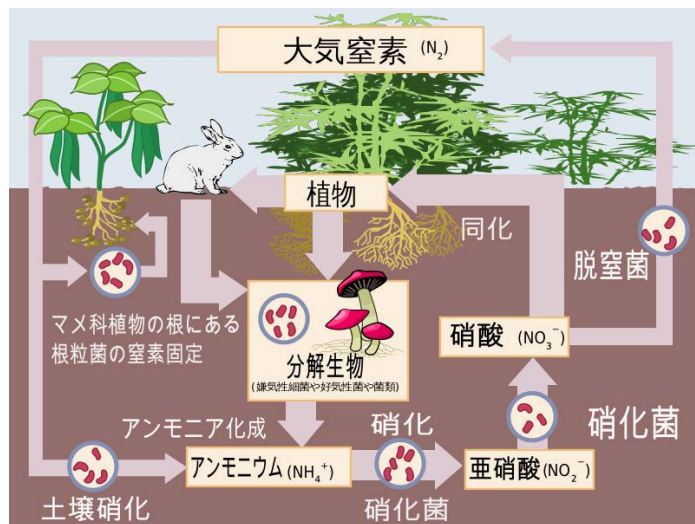
- 有機化学の基礎確立
- 実験に基づく化学教育の革新
- 「化学の農業および生理学への応用」(1840): 植物が水と二酸化炭素といくつかの無機塩で育つことを提唱
- 植物の生育に必要な3要素(1841): 窒素、リン、カリウム。
- 植物の生長量についての最小律を提唱



廣田襄「現代化学史」(京都大学出版会、2013年)
<http://www.kyoto-up.or.jp/book.php?isbn=9784876982837>
付録図

窒素固定微生物

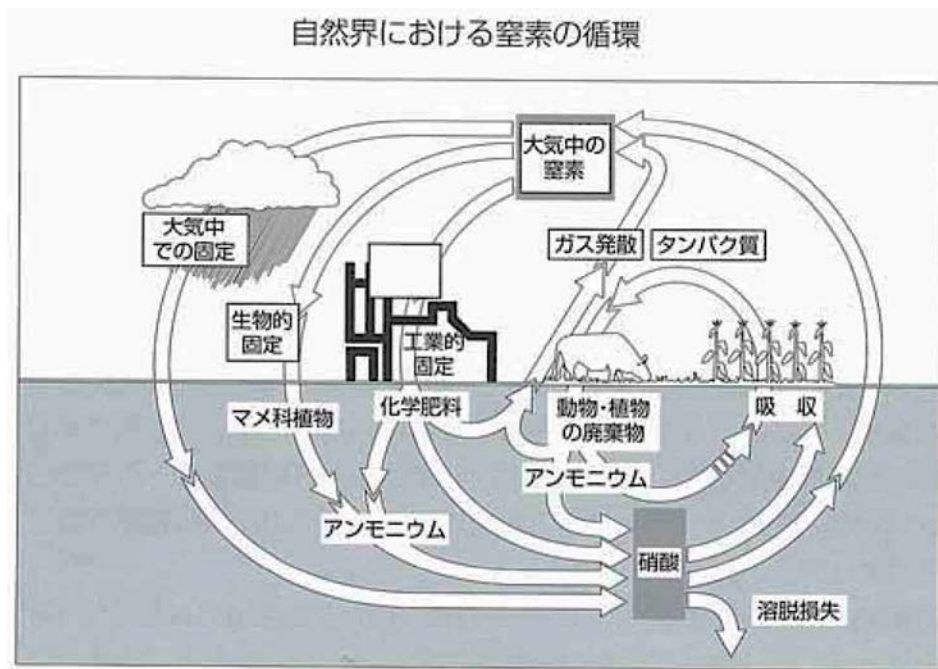
- ◆ 英国ロザムステッド農業試験場の J. B. ローズとJ. H. ギルバート
→ 土壌窒素を増やすことが土地の肥沃化につながる
→ マメ科植物の栽培で土壌が肥沃になる
- ◆ ドイツ H. ヘリーゲルとH. ウィルファース(1888)
→ マメ科植物の根粒菌が空気中の窒素をアンモニアに変えている
- ◆ 窒素固定菌: リゾビウム(根粒菌)、アゾトバクターなど
→ 酵素ニトロゲナーゼ: 常温常圧で1分子の窒素ガスを還元してアンモニアを生成、12分子のATPを加水分解してエネルギー供給



動物の窒素同化
数研出版『生物』を元に作成
イラスト©いらすとや

Image by Johann Dréo, from Wikipedia Commons
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%AA%92%E7%B4%A0%E5%9B%BA%E5%AE%9A#/media/File:Nitrogen_Cycle_ja.svg
CC BY-SA 3.0

窒素循環



日本肥料アンモニア協会:肥料の知識
http://60.43.194.72/books_pdf/hiryoun_chisiki.pdf
 p9 自然界における窒素の循環

植物はどこから窒素を得ているか？

- 大気中の窒素(根粒菌、雷雨)
- 土壌
- 植物・動物の廃棄物
- 化学肥料

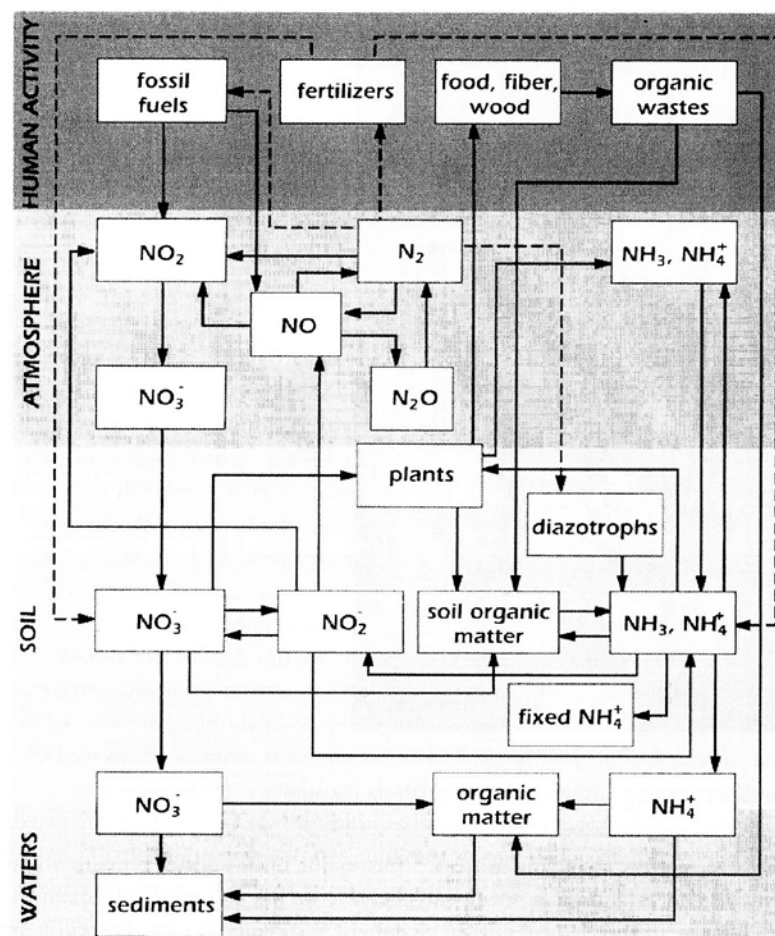
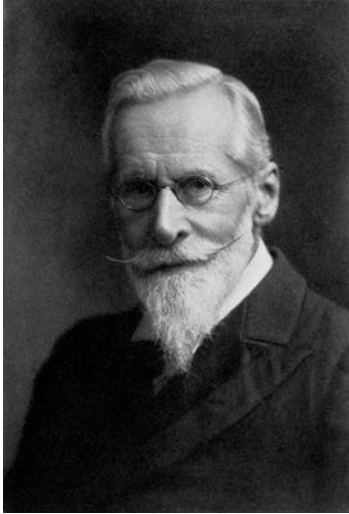


Figure 1.8
 Nitrogen cycle centered on crops.

V. Smil "Enriching the Earth" (The MIT press; 2001)
 p18 fig1.8

19世紀末:クルックス卿の会長挨拶

Address by Sir. William Crookes at the British Academy of Sciences in September 1898



Smithsonian Institution Libraries, SIL14-C6-03

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sir_William_Crookes.jpg

Photo from Wikipedia Commons

天然肥料の枯渇

It is the chemist who must come to the rescue of the threatened communities. It is through laboratory that starvation may ultimately be turned into plenty.

(Omitted)

The fixation atmospheric nitrogen, therefore, is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists. It is certainly deeply important in its practical bearings on the future welfare and happiness of the civilized races of mankind. This unfulfilled problem, which so far has eluded the strenuous attempts of those who have tried to wrest the secret from nature, differs materially from other chemical discoveries which are in the air, so to speak, but are not yet matured. The fixation of nitrogen is vital to the progress of civilized humanity. Other discoveries minister to our increased intellectual comfort, luxury, or convenience; they serve to make life easier, to hasten the acquisition of wealth, or to save time, health, or worry. The fixation of nitrogen is a question of the not far-distant future. Unless we can class it among certainties to come, the great Caucasian race will cease to be foremost in the world, and will be squeezed out of existence by races to whom wheaten bread is not the staff of life.

[William Crookes “The Wheat Problem”, 1899 ,p. 7/pp45-46]

脅威にさらされている社会を救うべきは化学者である。実験室を通して、飢餓は最終的には豊穡に変わるであろう。

大気窒素の固定化は、化学者の創意工夫が期待されている偉大な発見の一つである。

空中窒素固定法

◆ 電弧法 (ビルケランド・アイデ法; 1903年)

- 電気の火花を飛ばして、 3000°C でNOを作り、 660°C 以下まで冷やして空气中で酸化して NO_2 を作った。電力が豊富なノルウェーだけで工業化された。

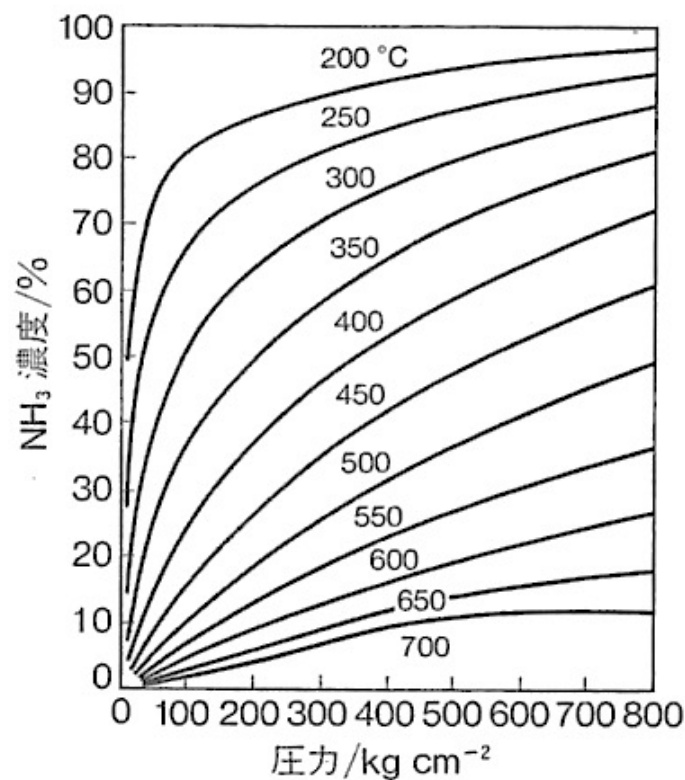
◆ 石灰窒素法 (フランク・カロ法; 1901年)

- 工業化されたカルシウムカーバイド(CaC_2)を $700\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ で窒化して石灰窒素合成に成功した: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$
- これを蒸気で加水分解してアンモニアを得た: $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$
- アンモニアを硫酸と反応させて、硫酸アンモニアを得た。

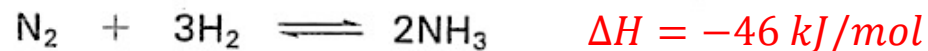
◆ アンモニア直接合成法 (ハーバー・ボッシュ法; 1909年)

- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$
- 19世紀末から20世紀にかけて物理化学(化学平衡、反応速度論)や熱力学が進歩し、アンモニア直接合成の研究を促進した。
- カールスルーエ工科大学のハーバーは、 $100\sim 300$ 気圧、 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ で触媒にオスミウムを使って実験室的にアンモニア合成に成功した(1909年)。
- BASF社のボッシュは高温高圧反応容器を開発し、ミタッシュは2500種の金属触媒材料で6500回の合成実験を繰り返し、現在でも用いられている二重促進鉄触媒「 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ 」触媒を開発した。1913年9月にアンモニア工業生産開始。

温度、圧力によるアンモニアの平衡濃度



アンモニアの平衡濃度と温度、圧力の関係[6]



岩波講座
現代化学への入門
18「化学と社会」
第2章Haber-Bosch法, p.15

- ・化学平衡の観点からは低温・高圧がアンモニア生成には有利。
- ・N≡Nの結合エネルギーは941 kJ/mol→活性化障壁を超えるエネルギーが必要。

ハーバーとロシニョールによるアンモニア高圧合成装置

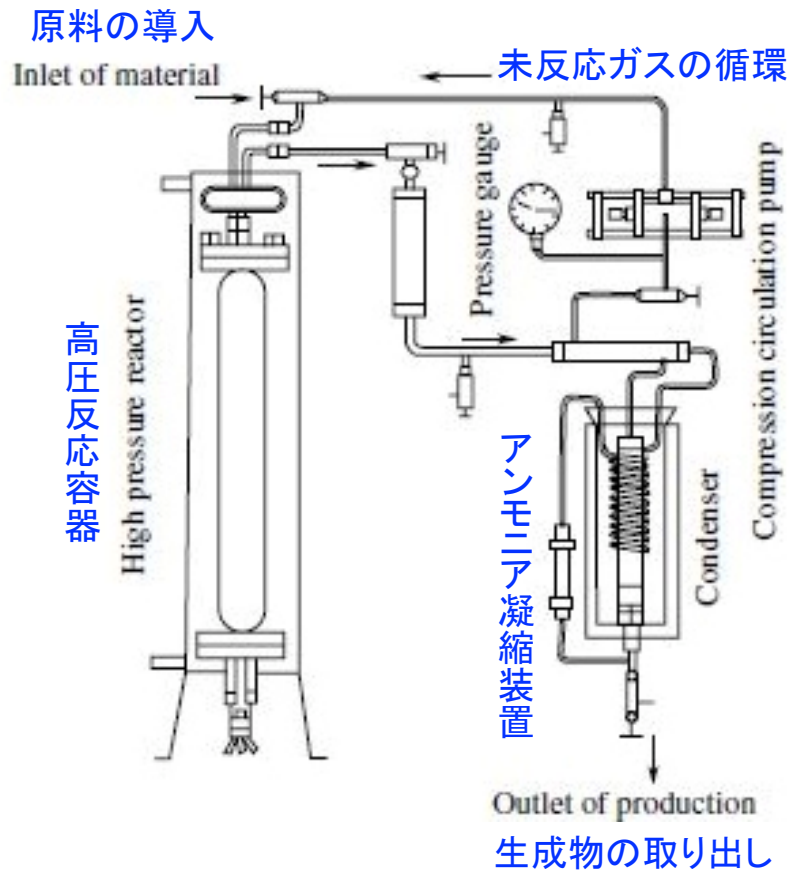


Photo from Citizendium

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除
しました

アンモニア高圧合成装置写真
所蔵: Deutsches Museum

1909年7月2日: 98gのOs触媒、175気圧、550°Cの条件で
毎時80gの液体アンモニアを得た

F. Haber and R. Le Rossignol,
Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den
Elementen, Z. Elektrochem., 19 (1913) 53.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19130190201/abstract>
p64 fig23

ミタツシュの触媒探索と開発(BASF社)

Alwin Mittasch (1879–1953)

- 1901: オストワルド物理化学研究所で博士号
- 1904: BASFへ入社、ボツシュの助手
- 1909: Haberの研究室でアンモニア合成実験を見学
- 昼夜運転可能な小型触媒反応容器を30台作製
- 1909～1912年の間に、2500種の金属触媒で、100気圧550°Cの合成試験を6500回繰り返し、 Fe_3O_4 - Al_2O_3 (0.6～2%) - K_2O (0.3～1.5%) 触媒を発見(開発)した。
- 1922年までに、合計2万回の試験を行った。



Photo from Wikipedia Commons ref.20180205
[https://en.wikipedia.org/wiki/Alwin_Mittasch#/media/File:Mittasch,Alwin_1928_M%C3%BCnchen_\(Ausschnitt\).jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Alwin_Mittasch#/media/File:Mittasch,Alwin_1928_M%C3%BCnchen_(Ausschnitt).jpg)
CC BY 3.0

Fe_3O_4 - Al_2O_3 - K_2O 触媒: 現在では**二重促進鉄触媒**と呼ばれている

- 反応条件下では Fe_3O_4 は金属鉄に還元されている。
- Al_2O_3 は、鉄表面の原子配列を整え、分散度を向上させる(**構造促進剤**)。
- K_2O は、鉄に電子を供与し電子状態を変える(**化学促進剤**)。

カール・ボッシュ(1874–1940)

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた
画像を削除しました

ボッシュの写真

- 1899年 BASF(バーデン・アニリン&ソーダ工業)入社
- 1900年 アンモニア合成実験に着手。
オストワルトの実験の間違いを指摘。
- 1909年 ハーバーからアンモニア合成の報告を受ける。
ハーバー研究室見学後、ミタッシュと触媒探索開始。
- 1911年 パイロットプラントによるアンモニア合成開始(1日2トン)。
- 1913年 Oppauでアンモニアの工業生産開始。
- 1914年 第一次世界大戦(～1918)。
- 1917年 Leunaのアンモニア工場完成。
- 1919年 ベルサイユ和平交渉に産業界代表として参加。
- 1923年 BASF社メタノール生産開始。
- 1925年 IGファルベン創立
- 1931年 ノーベル化学賞受賞「高圧化学の方法の発明と開発」
- 1933年 ナチス政権の公務員法(非アーリア人は退職)

ボッシュ「ユダヤ系科学者を追放することは、ドイツから
物理や化学を追放することです。」
ヒトラー「それなら、これから100年、ドイツは物理も化学
も無しにやっていこうではないか！」

BASF社(Badische Anilin und Soda Fabrik AG)

Oppauのアンモニア製造工場

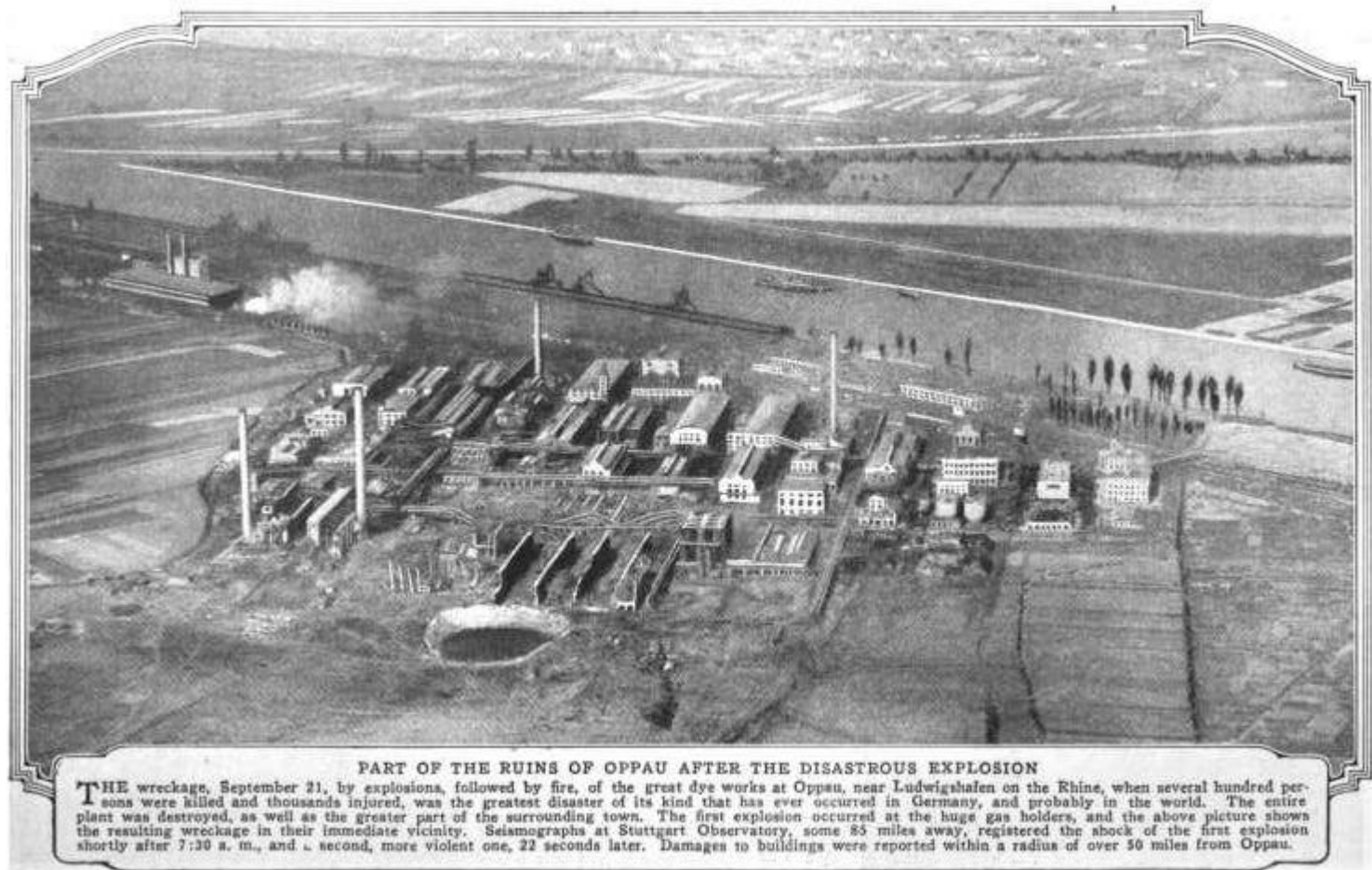


Image from Wikipedia Commons

1913年9月9日、日産30トン(プラント3基)で操業を開始:世界初のアンモニア合成工場
1914年フル生産

BASF社(Badische Anilin und Soda Fabrik AG)

Leunaのアンモニア製造工場

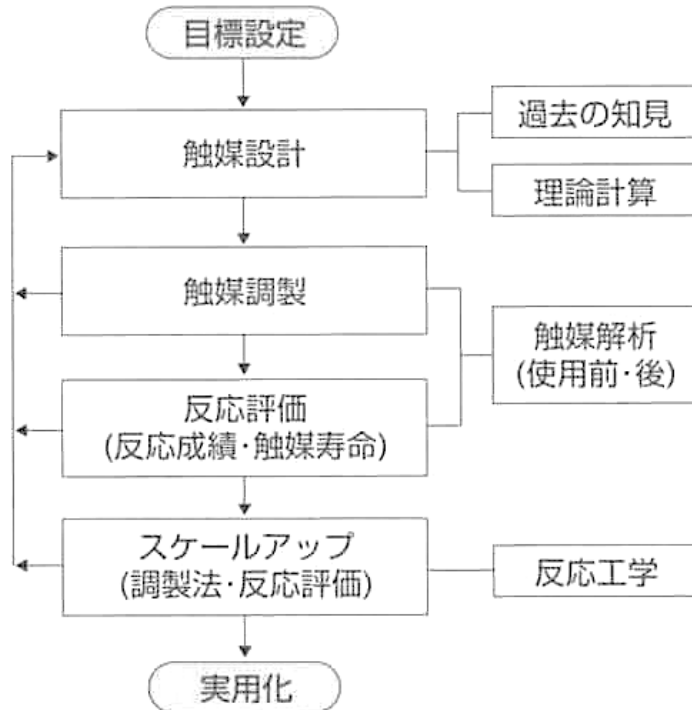
著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

Leunaのアンモニア製造工場の全体図

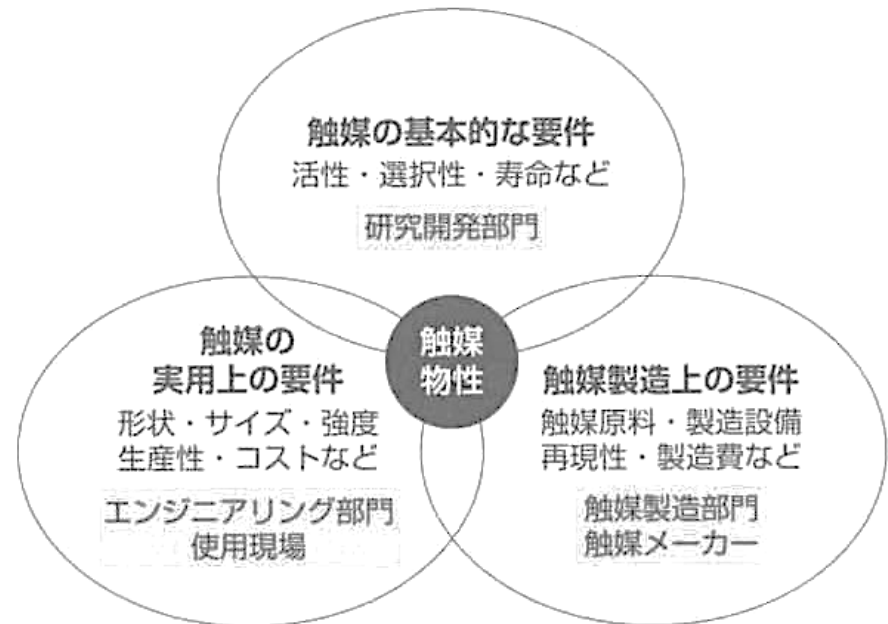
第一次世界大戦終戦時には年産9万トン

触媒開発とスケールアップ

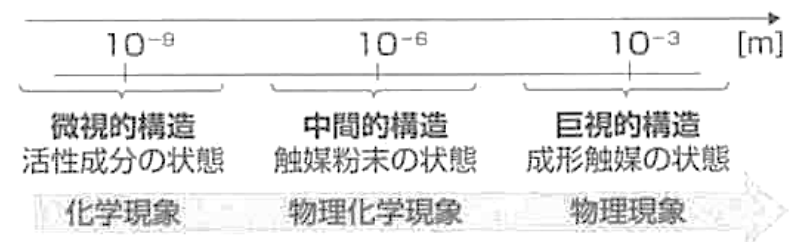
触媒開発のフロー



触媒実用化の要件と部門間の役割分担



触媒のスケール



世界の人口とアンモニアの製造：人口爆発を支えたのは化学肥料

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

アンモニア製造と人口増加の対比グラフ

J. N. Galloway et al., BioScience 53 (2003)341.

<https://academic.oup.com/bioscience/article/53/4/341/250178>
p342、fig1

ハーバー・ボッシュ法で製造された肥料で作られる食料(穀物、家畜の肉、乳製品)で生きている人の割合は、21世紀初頭で約40%である。[Erisman et al., Nature Geoscience 1 (2008) 636.]

反応性窒素種 (reactive nitrogen species) が環境中に増加

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

反応性窒素種増加の概念図

James N. Galloway, John D. Aber, Jan Willem Erisman, Sybil P. Seitzinger, Robert W. Howarth, Ellis B. Cowling, B. Jack Cosby
“The Nitrogen Cascade”
BioScience, Vol. 53, No. 4 (Apr., 2003), pp. 341–356

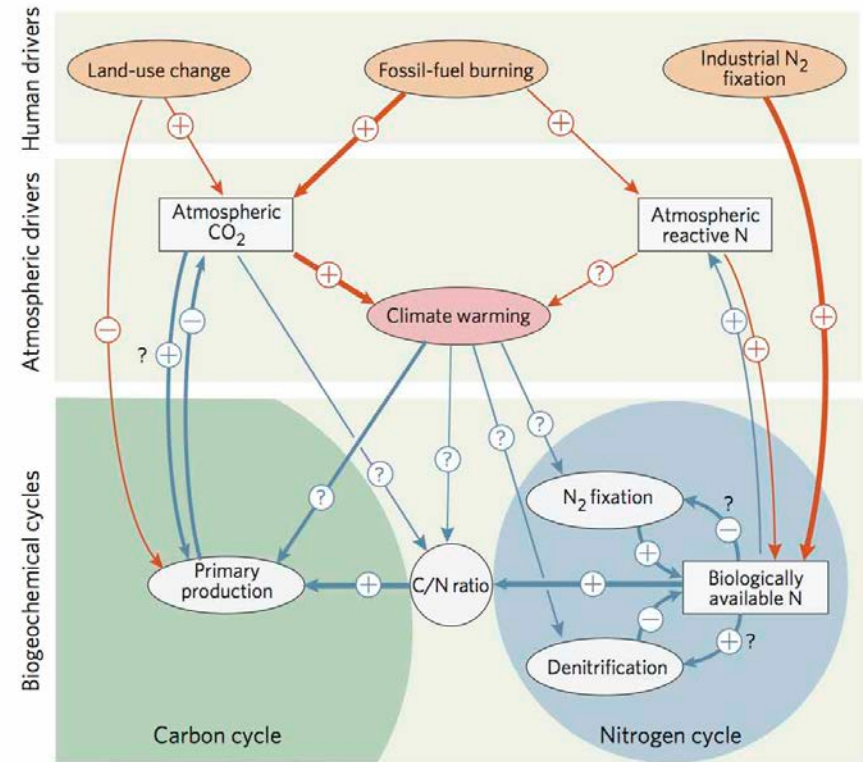


Figure 3 | Nitrogen-carbon-climate interactions. The main anthropogenic drivers of these interactions during the twenty-first century are shown. Plus signs indicate that the interaction increases the amount of the factor shown; minus signs indicate a decrease; question marks indicate an unknown impact (or, when next to a plus or minus sign, they indicate a high degree of uncertainty). Orange arrows denote the direct anthropogenic impacts, and blue arrows denote natural interactions, many of which could also be anthropogenically modified. Arrow thickness denotes strength of interaction. Only selected interactions are shown.

Nicolas Gruber & James N. Galloway

“An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle”

Nature 45 (2008) 293.

<https://www.nature.com/articles/nature06592>

p296 fig.3

The global nitrogen cycle in the twenty-first century

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

窒素の循環についての図

Fowler D et al. 2013 The global nitrogen cycle in the twenty-first century.

Phil Trans R Soc B 368: 20130164.

<http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>

fig3

Fritz Haber (1868–1934)



©Archives of the Max Planck Society, Berlin

- 1894年: カールスルーエ工科大学助手
- 1901年: クララと結婚
- 1904年: 化学平衡論に基づくアンモニア合成に着手
- 1906年: 教授に昇格
- 1908年: BASFとアンモニア合成について契約
- 1909年: オスミウム触媒を使って、窒素分子と水素分子からアンモニア合成に成功
- 1912年: カイザーウィルヘルム (KWI) 物理化学 & 電気化学研究所の所長に就任
- 1914年: 第一次世界大戦 (~1918)
- 1915年: イーペルで毒ガス戦を指揮
ユダヤ人であるとともに極めて愛国的なプロイセン人であり、卓抜な組織能力のあったカリスマ的科学家ハーバーは、科学者の動員に積極的に協力した。
- 1918年: ノーベル化学賞受賞
- 1919年: ボルン=ハーバーサイクル (格子エネルギー計算) の提案
殺虫剤ツィクロンB開発
- 1933年: KWIを辞任
- 1934年: スイスにて客死。

「平和時は人類のために、戦争時は国家のために」

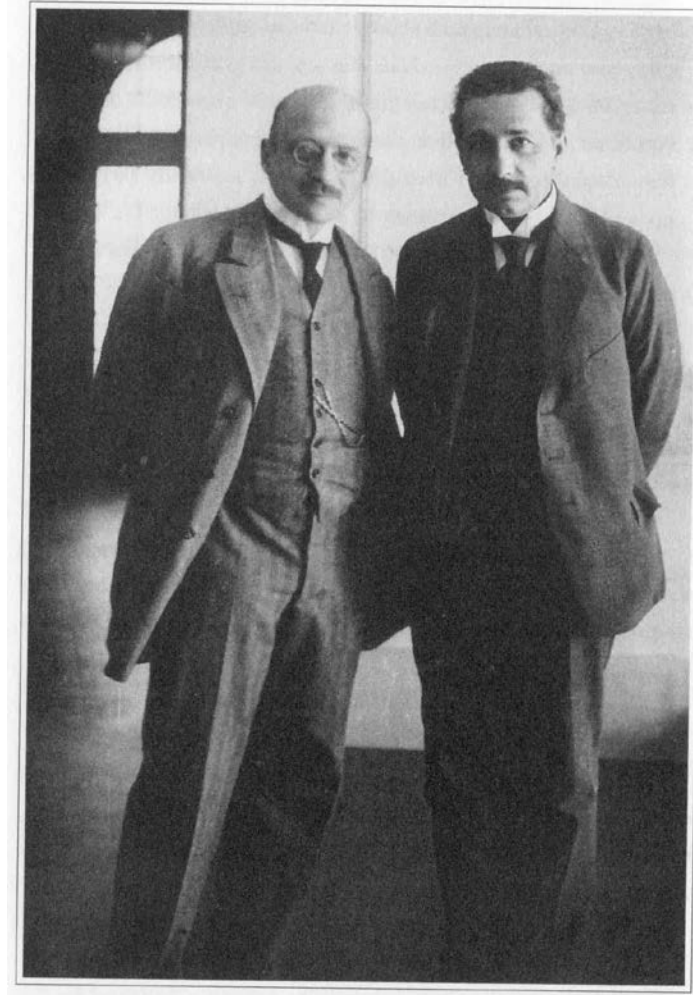
クララ・インマーヴァー(1870-1915):ハーバーの最初の妻



Photo from Wikipedia Commons

夫の毒ガス戦の関与への抗議の自殺
(1915年5月2日))

ハーバーとアインシュタイン



君は傑出した科学的才能を大量殺戮のために使っている

©Archives of the Max Planck Society, Berlin

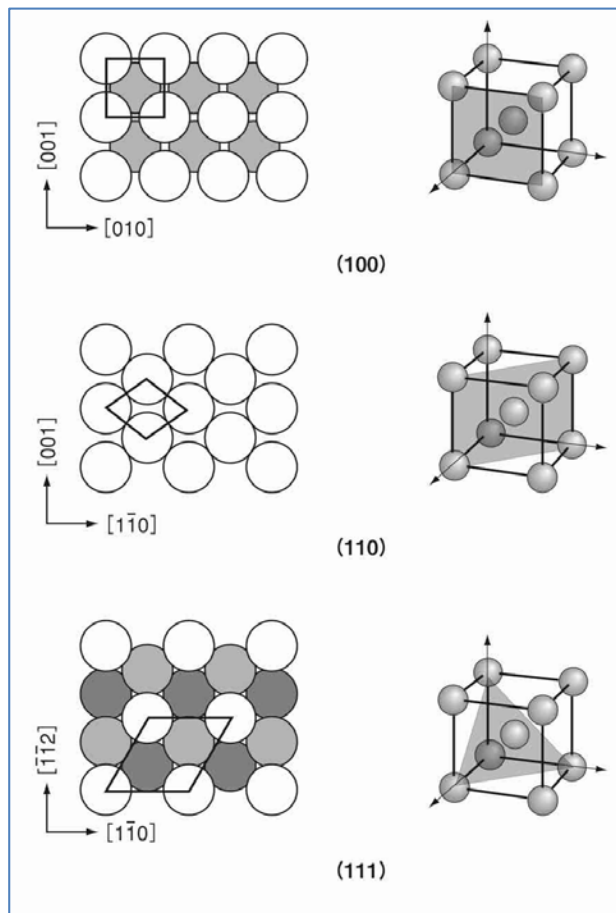
触媒はブラックボックスだった→現代表面科学が機構を解明

ハーバー=ボッシュ法 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) の反応機構は未解明だった(1970年代まで)。

表面科学者たちは、1960-1980年代に様々な表面分析装置を開発して、表面現象を解明。

- 低速電子回折(LEED) 表面結晶構造
- オージェ電子分光(AES) 表面の元素組成分析
- X線光電子分光(XPS) 表面およびバルクの化学分析
- 紫外光電子分光(UPS) 表面の価電子帯の電子状態
- 2次イオン質量分析(SIMS) 固体表面の成分分析
- 昇温脱離質量分析(TPD) 表面からの脱離生成物とキネティクス
- 赤外吸収分光(IR) 吸着種の振動分光
- 高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS) 固体表面および吸着種の振動分光
- 走査トンネル顕微鏡(STM) 金属や半導体表面の原子レベル顕微鏡
- 原子間力顕微鏡(AFM) 固体表面の原子分解能顕微鏡
- etc.

アンモニア合成におけるFe単結晶の表面構造依存性



著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

アンモニア合成における表面構造の図・グラフ
D.R.Strongin J.CarranzaSimon R.Bare G.A.Somorjai
The importance of C7 sites and surface roughness in the
ammonia synthesis reaction over iron
Journal of Catalysis, 103, 1987
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951787901096>
p214 fig1
p215 fig2

化学同人「ベーシック表面化学」

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』
(化学同人、2010年)

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>

p19、図3.3 体心立方格子の低指数面

Fe(111)表面が、Fe(100)やFe(110)などの表面より
活性が高いことを示している

アンモニア合成金属触媒の活性

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しまし
た

アンモニア合成金属触媒の活性グラフ

J.R.Anderson,Catalysis-Science and
technology vol.1,Springer(1981)
p106 Fig.11 the rate constants of
ammonia decomposition

鉄触媒によるアンモニア合成の素過程とエネルギー図

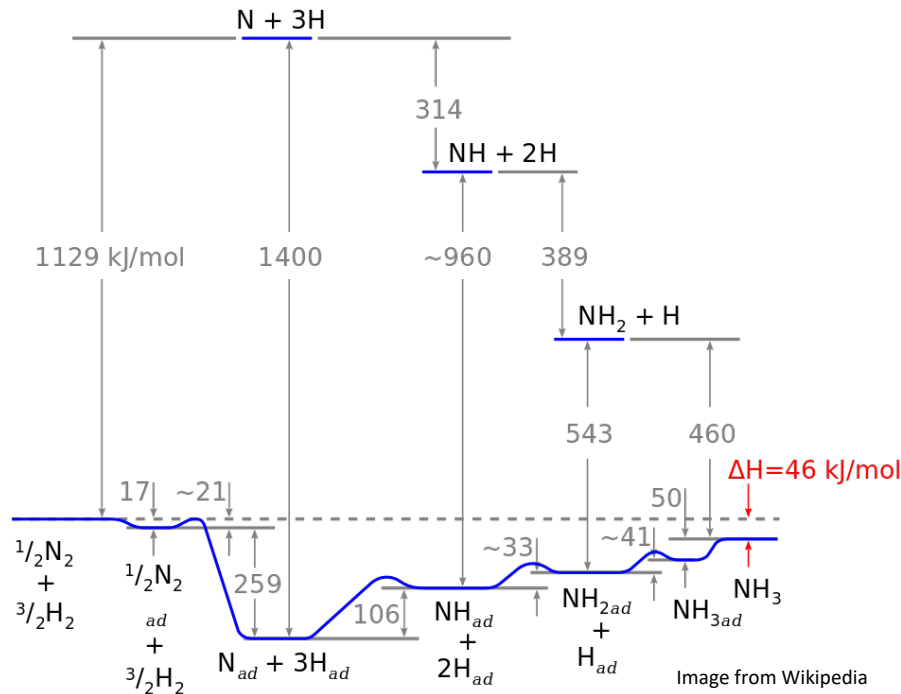
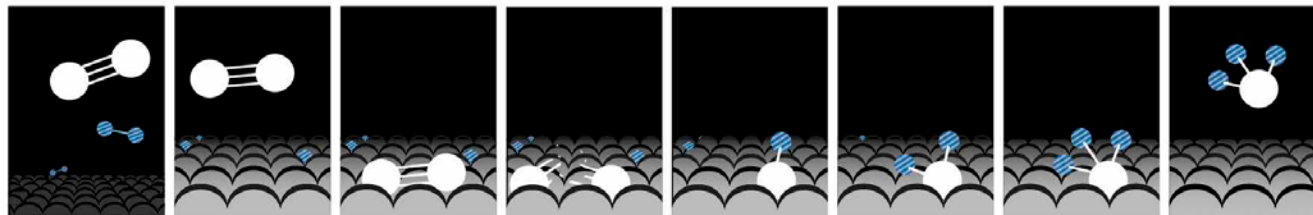


Image from Wikipedia

The Haber-Bosch process step-by-step

Popular Science (The Nobel Prize in Chemistry 2007)

https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/popular-chemistryprize2007.pdf



In the Haber-Bosch process nitrogen (white) reacts with hydrogen (striped) on an iron surface to then form molecules of ammonia which are released from the surface. This reaction, which extracts nitrogen from air, is an important step in the production of artificial fertilizer.

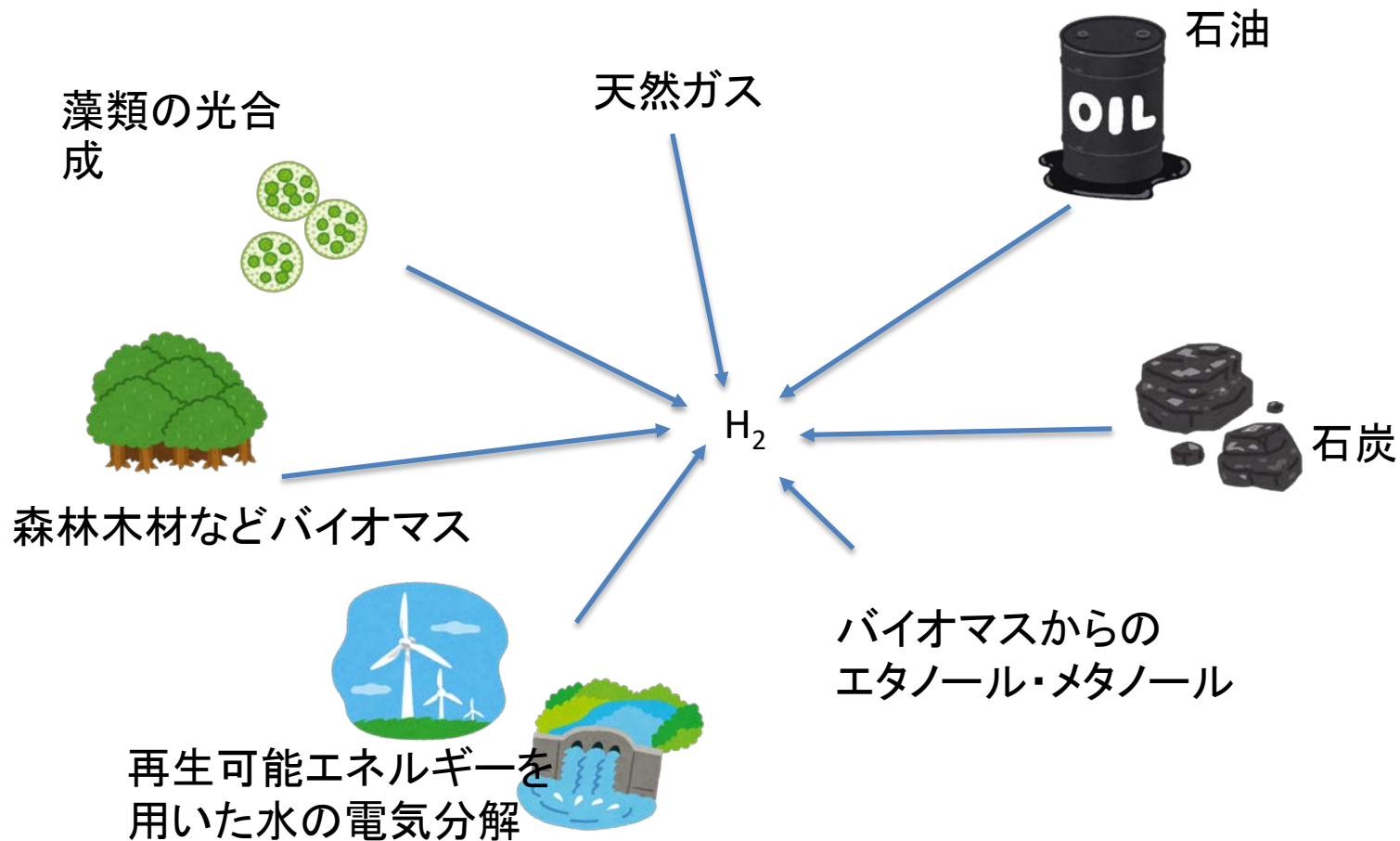
鉄触媒表面における助触媒K(カリウム):化学促進剤の機構

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

鉄触媒表面における助触媒の図
G. Ertl "Reactions at Solid Surfaces" (Wiley, 2009)
p131 fig6.6

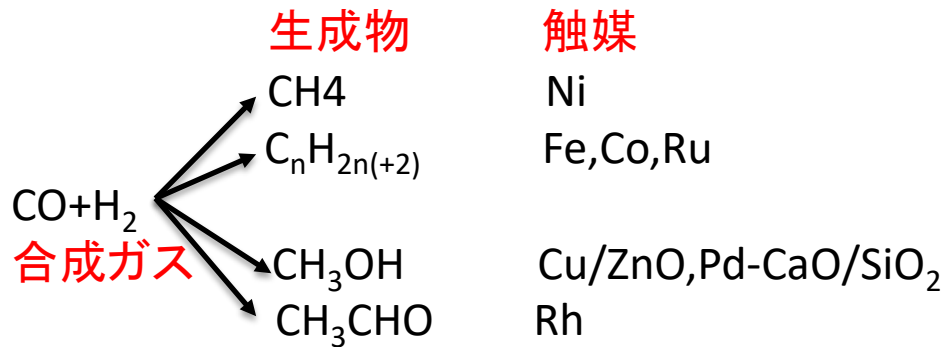
K(カリウム)は鉄表面で K^+ となり、表面に電子を与える。
K/鉄表面から窒素分子は電子を受け取り、吸着は安定化する。
一方、電子過剰になった鉄表面のアンモニア分子は脱離しやすくなる。
その結果、アンモニア合成プロセスは、助触媒Kにより促進される。

水素の製造



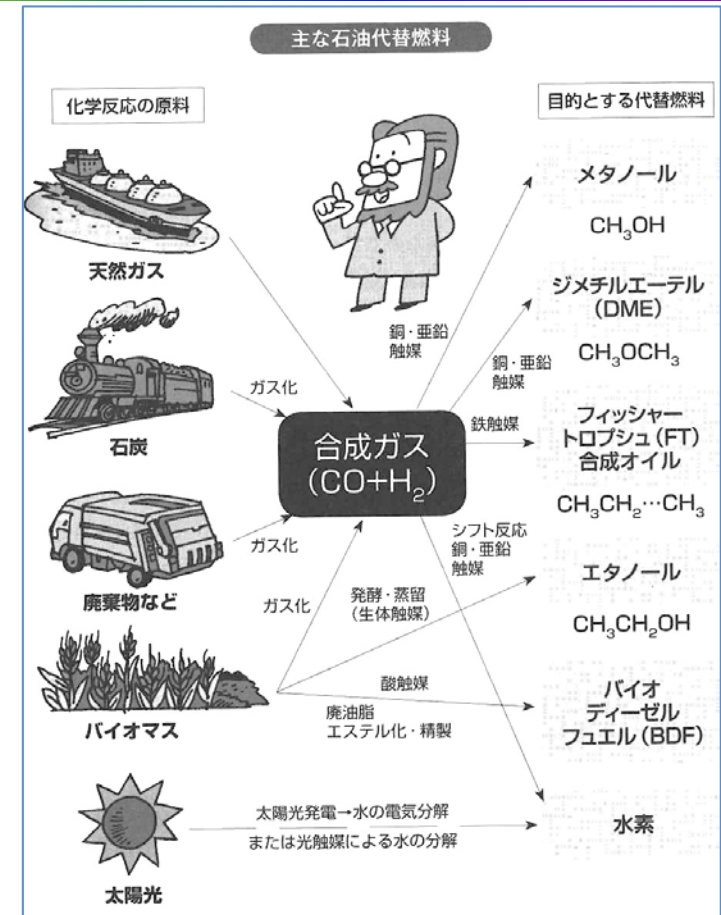
"HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE" <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>
p6、fig1
を元に作成

合成ガス(CO+H₂)からの化成品



R. Prins, A. Wang, X. Li,

"Introduction to Heterogeneous Catalysis" (World Scientific, 2016)
p12、fig.1.6を元に作成



触媒学会編『よくわかる工業触媒』(日刊工業新聞社、2014年)
p9 触媒機能の3つの要件

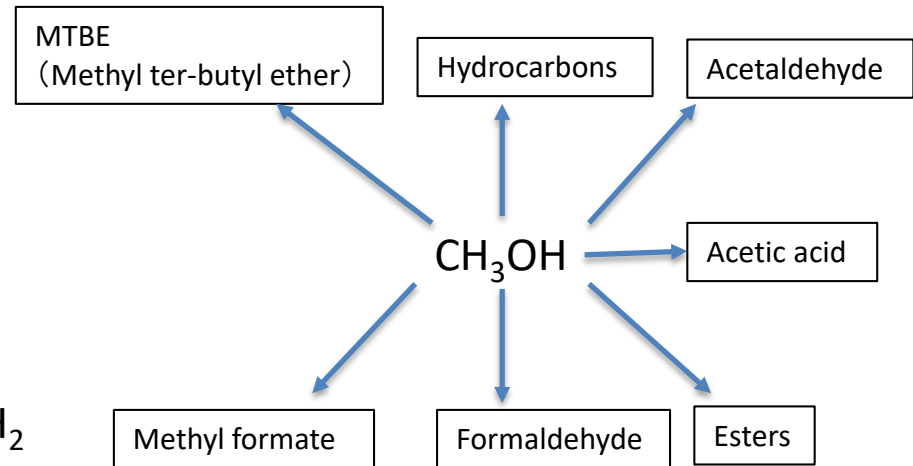
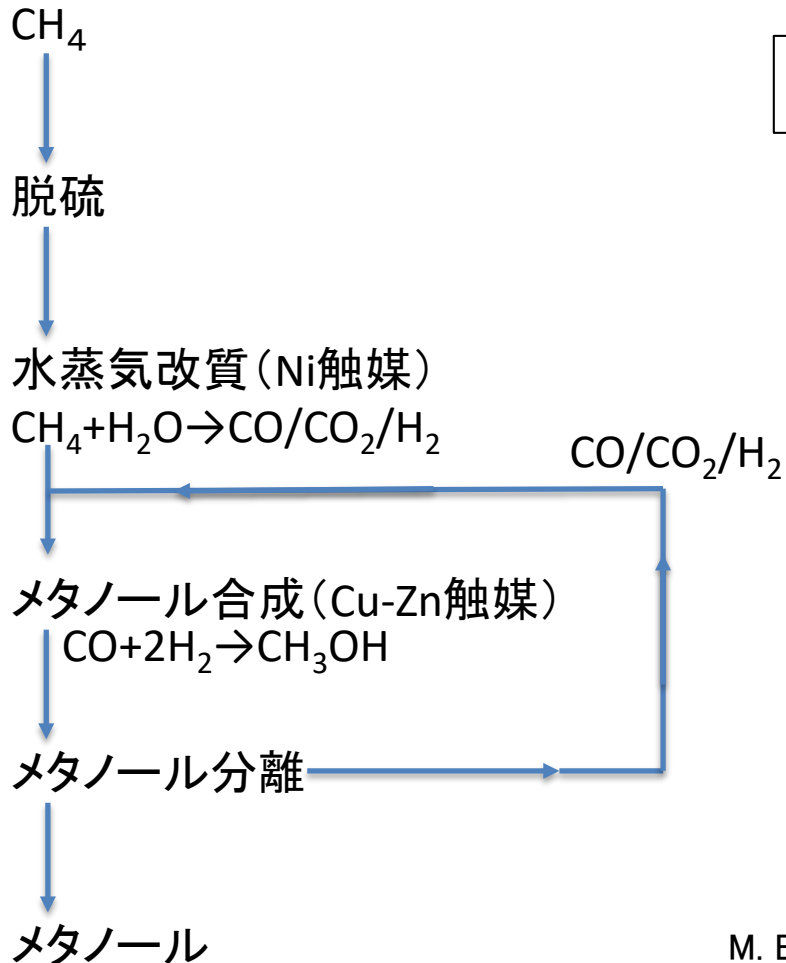
触媒を使って、合成ガス(CO+H₂)から、メタン、炭化水素、メタノール、アセトアルデヒドなど様々な化成品が、合成することができる。



金属表面とCOの相互作用は重要！

メタン → メタノール → 様々な化学品

メタンからメタノールへのプロセス



触媒反応によるメタノールからの転換

M. Bowker "The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis"
(Oxford Univ. Press 1998)
p67 fig7.3,fig7.4を元に作成

地球環境問題とメタノール合成

現代社会における課題

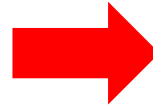


©NASA

石油を原料にエネルギー
や化成品へ変換



- エネルギー問題
- 環境問題



触媒科学への 大きな社会的要請

- グリーンケミストリー
(環境に優しい触媒化学)
- 新規触媒反応による不活性分子の
活性化と物質変換
 - ✓ CO₂の還元反応
 - ✓ CH₄の活性化と有効利用

COP21で合意された内容(パリ協定+COP21決定)

国際レベルでは何をするのか?

- * 適応: 世界目標の設定(7条1)
- * 損失と損害への対処のための仕組みづくり(8条)
- * 資金(9条)
 - ・先進国が拠出するが、その他の国(新興国等)にも拠出を奨励
 - ・毎年1000億ドルを上回る資金動員目標を2025年までに決定(パラ54)
- * グローバル・ストックテイク(14条)
 - ・長期目標達成に関する世界全体の進捗状況の確認
 - ・初回は2023年。5年ごとに実施
- * 技術メカニズムの設置(10条)

長期目標(気温)(2条1):

- ・産業革命前からの平均気温上昇を2°C未満に抑える(1.5°Cにも言及)

長期目標(排出量)(4条1):

- ・できるだけ早くピークアウト
- ・今世紀後半に、人為起源のGHG排出を正味ゼロにする

各国はどのような責任を負うのか?

- ・5年ごとの約束草案の見直し・提出(4条9)。前の期よりも進展させた目標を掲げること(4条3)。
- ☆ 次の約束草案の提出時期: 2020年(案を遅くとも9~12か月前に提出)(パラ23~25)
 - ・2025年目標提出国: 2030年目標を提出(パラ23)
 - ・2030年目標提出国: 2030年目標の再提出/アップデート(パラ24)

出典: パリ協定及びそれに付随する諸決定(FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1)をもとに久保田泉(NIES)作成

長期目標の実現に向けた温暖化対策

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除
しました

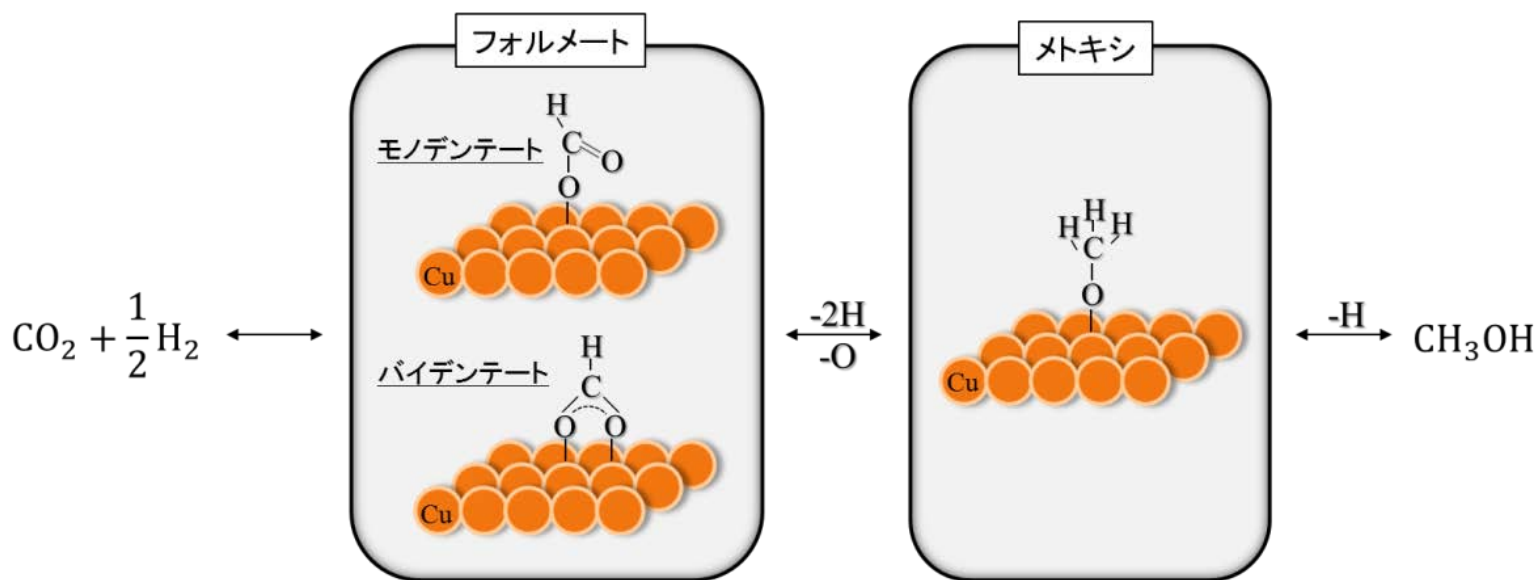
書籍の表紙

George A. Olah, Alain Goeppert, G.
K. Surya Prakash "Beyond Oil and
Gas: The Methanol
Economy" (Wiley-VCH, 2009)
[https://www.wiley.com/en-
us/Beyond+Oil+and+Gas%3A+The
+Methanol+Economy%2C+2nd%2
C+Updated+and+Enlarged+Edition](https://www.wiley.com/en-us/Beyond+Oil+and+Gas%3A+The+Methanol+Economy%2C+2nd%2C+Updated+and+Enlarged+Edition)
-p-9783527644636

CO₂を原料としたメタノール合成



- Cu/ZnO系触媒: 250 °C、数十気圧
- 触媒の改良が期待されている



CO₂によるメタノール合成の反応メカニズム

C. T. Campbell *et al.*, *Top Catal.*, **52**, 1440 (2009).

メタノール合成: Cu/ZnO系触媒

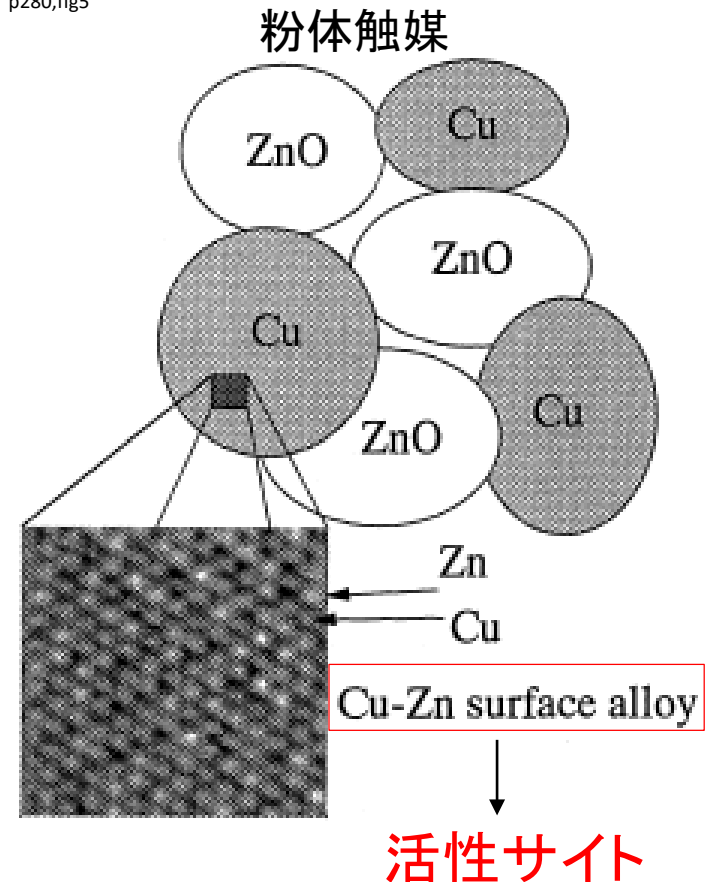
Znの役割

ZnOとして粉体触媒中に存在し、Cuナノ粒子の凝集を防ぐ物理的スペーサーの役割を果たしている。

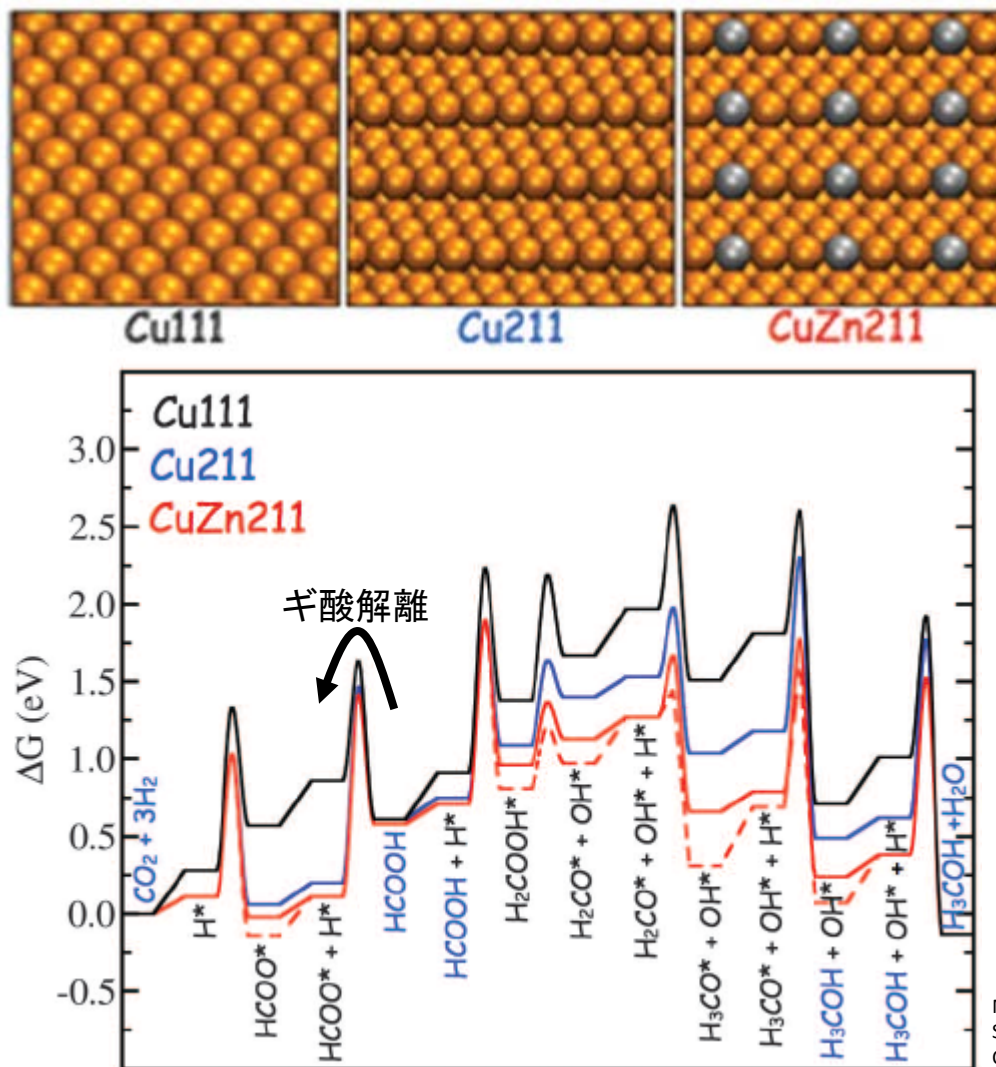
一方、Cuナノ粒子の一部はCu-Zn表面合金を形成し、これがメタノール合成反応を触媒することが報告されている。

しかし、Znがメタノール合成反応に影響するメカニズムは、今でも議論されているのが現状である。

J. Nakamura et al., "On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Top. Catal., 22, 277 (2003). Catalysts" <https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1023588322846> p280,fig5



理論研究：モデル触媒表面におけるメタノール合成反応



M. Behrens et al., "The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts" Science, 336, 893 (2012).
<https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1023588322846>
 fig2,a,b

先行研究: 銅表面におけるギ酸の分解反応

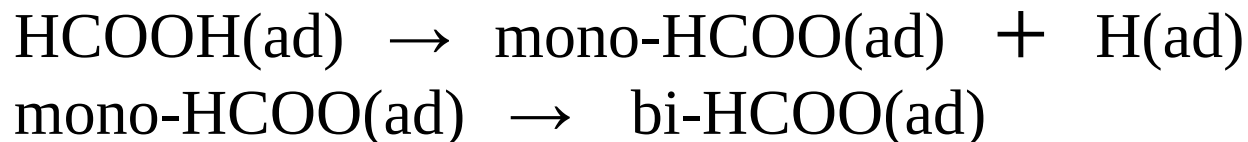
ギ酸の分解反応はCO₂を原料としたメタノール合成反応 (Cu-Zn合金触媒)に関連
 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOO (ad)} + \text{H (ad)}$

フォルメートはメタノール合成の安定中間体と考えられている。

ギ酸の解離による
フォルメートは2種類



—— 先行研究で示されている素反応 ——



M. Bowker *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**, 4683 (1996). → Cu(110)

A. E. Baber *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 12291 (2013). → Cu(111)

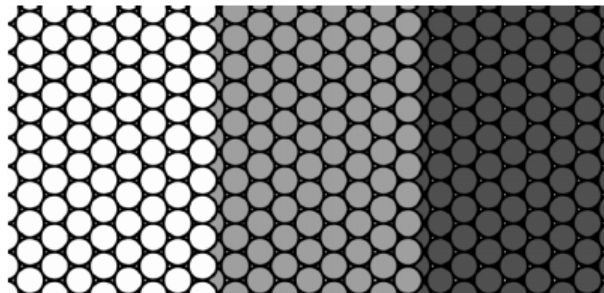
→ 素反応のキネティクスは未だ報告されていない。

実験方法

全ての実験は超高真空チャンバーを用いて行った ($\sim 10^{-10}$ Torr)

サンプル

- Cu(111)単結晶
- Cu(997)単結晶



亜鉛の蒸着

- 石英ガラスチューブ中の亜鉛ワイヤーを輻射加熱
- Zn-Cu合金表面を形成するために470~475 Kで1分間加熱した。

ギ酸の吸着

- パルスバルブを用いて、分子状ギ酸をCu表面に曝露した。

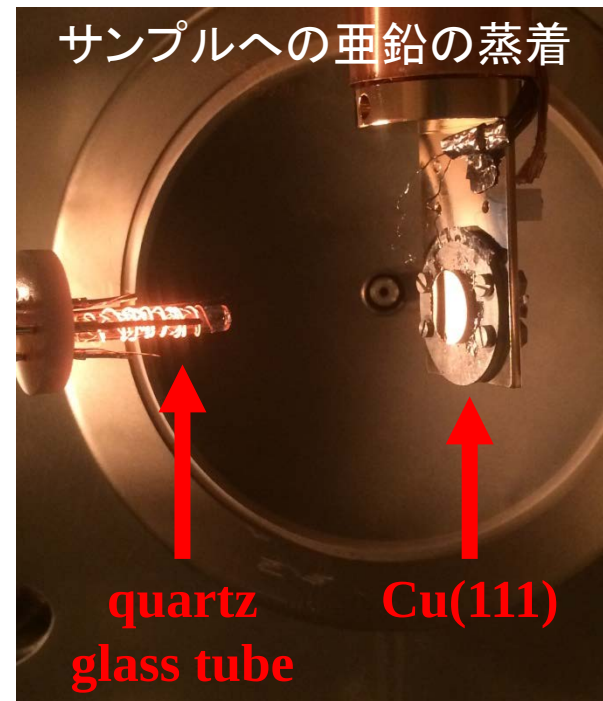
光電子分光 (XPS)

- KEK PF BL-13B
- 80 Kでギ酸を吸着させ、その後ある温度に加熱した。
- 全てのスペクトルは80 Kで測定した。
- C 1sとO 1sを測定するために、 $h\nu = 630$ eVを用いた。

昇温脱離法 (TPD)

- 80 Kでギ酸を吸着して、その後、速度=1 K/sで昇温。
- $m/e = 2$ (H_2^+)、29 (CHO^+)および44 (CO_2^+)を測定した。

サンプルへの亜鉛の蒸着

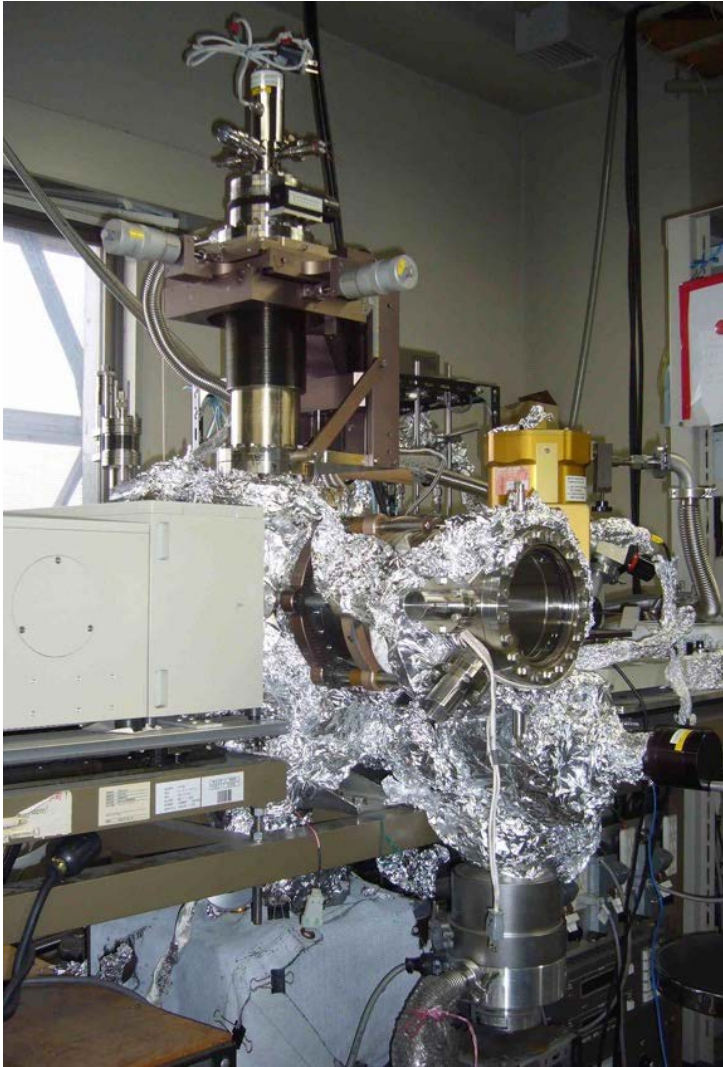


赤外反射吸収分光 (IRAS)

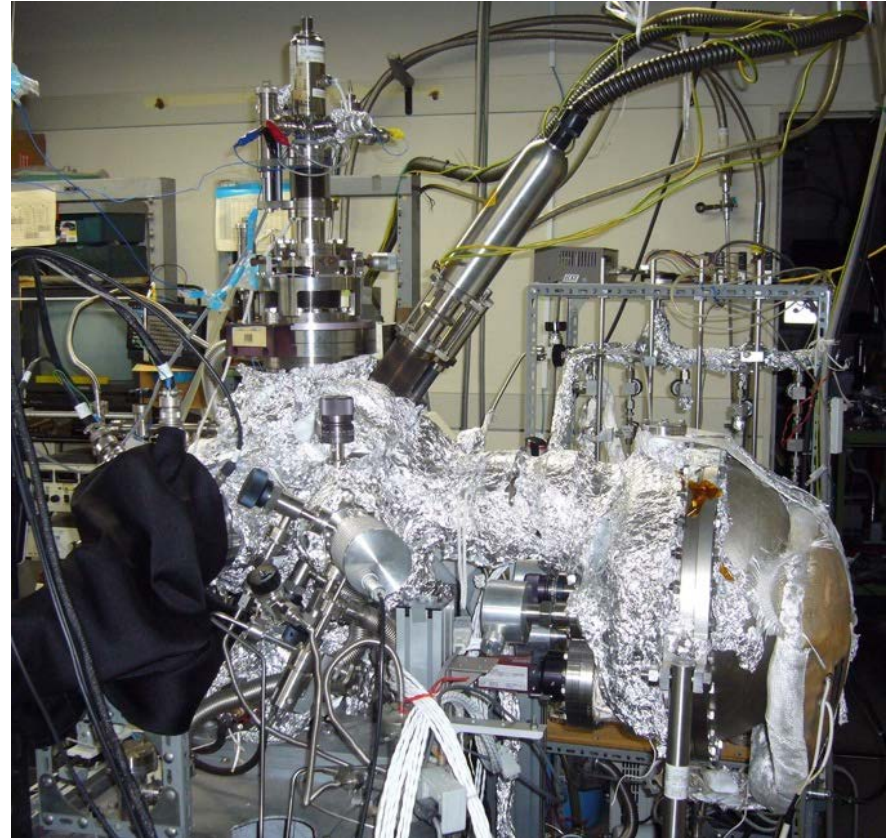
- 82 Kでギ酸を吸着させ、その後ある温度に加熱した。
- 全てのスペクトルは82 Kで測定した。

超高真空・表面分析装置

IRAS&SPA-LEED-TPDシステム



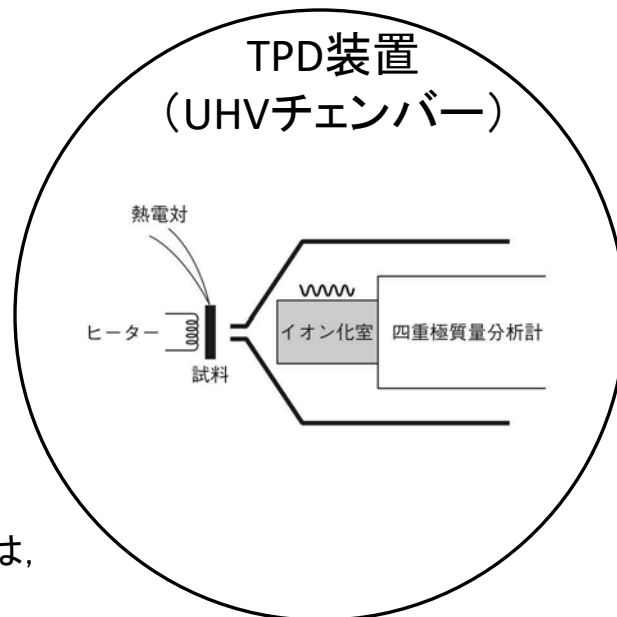
XPS/UPS-TPD-LEEDシステム



東京大学物性研究所吉信研究室@柏キャンパス

昇温脱離法 (TPD)

表面に分子が吸着した試料を一定の昇温速度で加熱すると吸着分子が脱離する。脱離分子の分圧上昇 (ΔP) を質量分析計で、時々刻々、試料温度に対して測定する。



排気速度の大きい真空装置では、

$$\text{脱離速度} \equiv -d\theta/dt \propto \Delta P$$

アレニウス型の脱離速度式

$$-d\theta/dt = \nu \theta^n \exp(-E_d/k_B T)$$

昇温速度 β 一定の下では、

$$T = T_0 + \beta t$$

TPDスペクトル

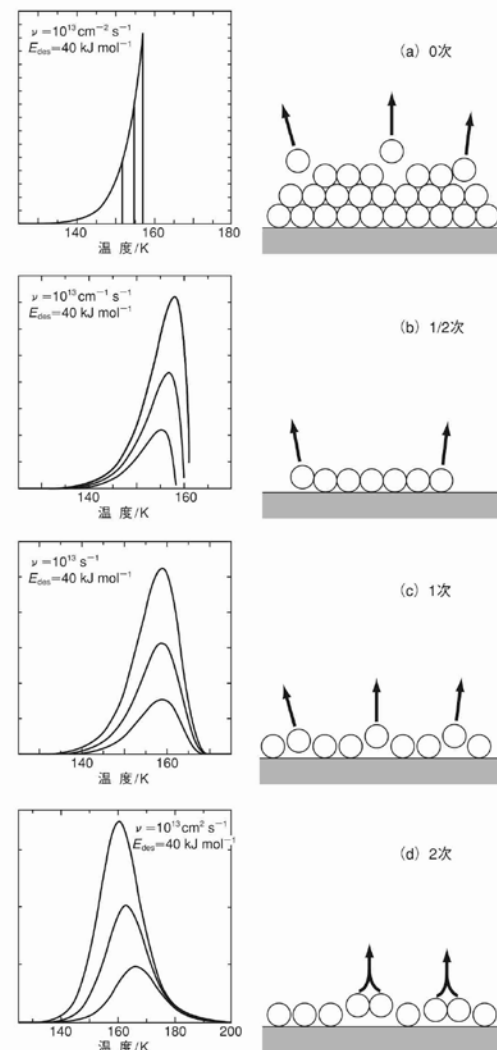
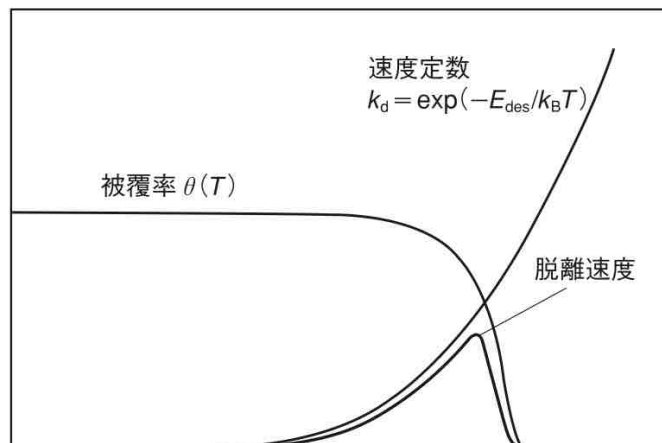
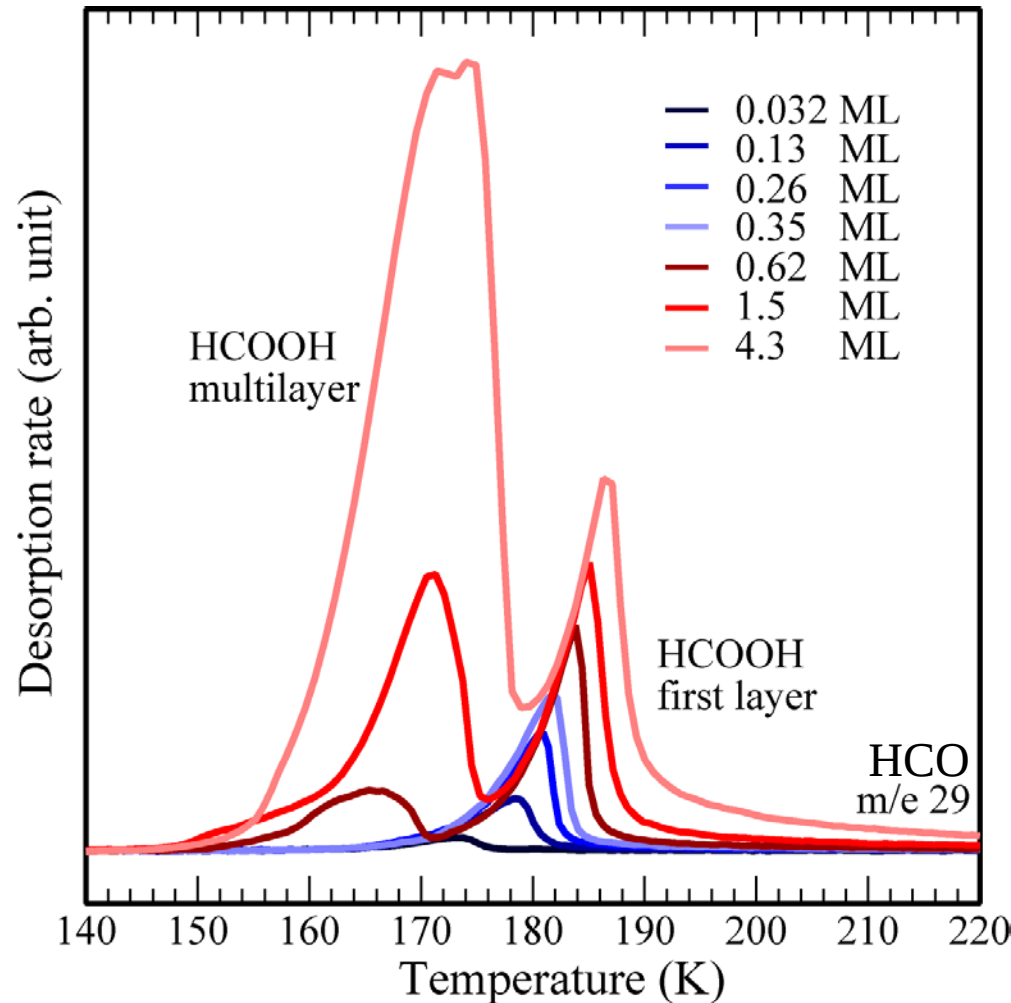


図 6.18 Wigner-Polanyi 型の速度式に基づいてシミュレートした TPD スペクトルと脱離のモデル

岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳『ベーシック表面化学』(化学同人、2010年)
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b62860.html>
 p102 図6.17 TPDスペクトルの概念図
 p104 図6.18 Wigner-Polanyi型の速度式に基づいてシミュレートしたTPDスペクトルと脱離のモデル
 p108 パネル熱脱離質量分析 図1 熱脱離分析実験の配置図

TPD: HCOOH/Cu(111)



TPDスペクトルの特徴

- (1) 被覆率の増加につれて、脱離ピークが**高温側にシフト**する。
- (2) ピークの形状が非対称である。
- (3) サブモノレイヤー被覆率では、脱離スペクトルの立ち上がりが完全に揃っていない。

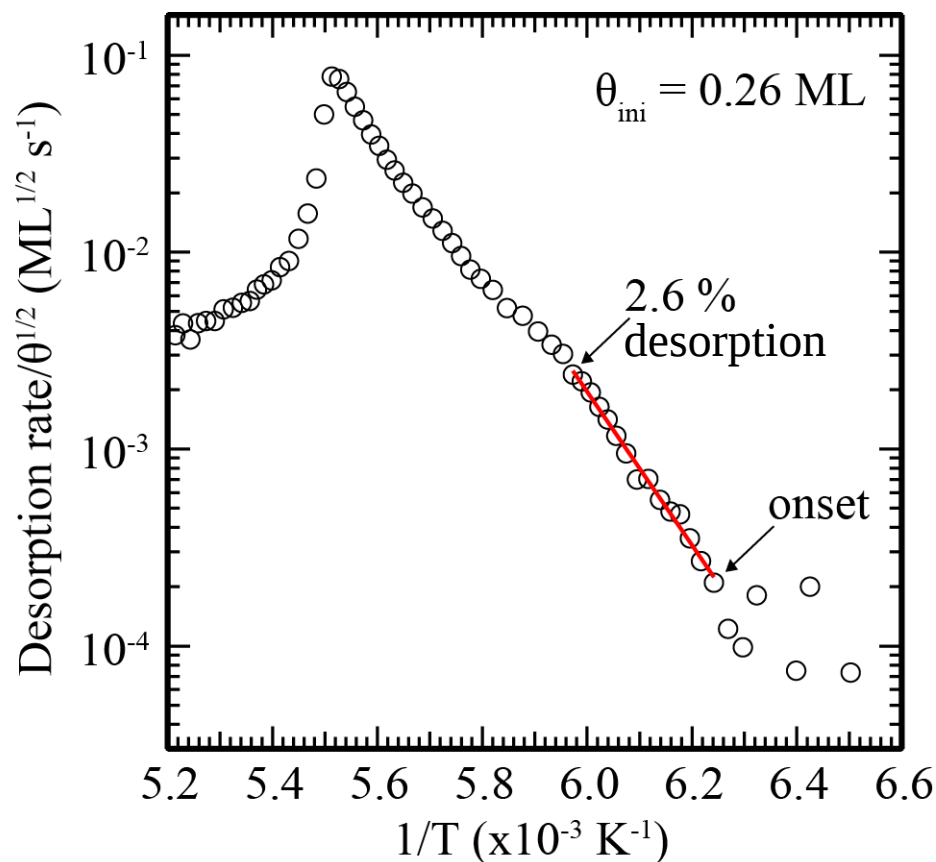
TPDスペクトルの特徴は、脱離次数が**0から1の間**であることを示している。

Cu(111) 表面における HCOOH は、
~170 K 以上の加熱によって脱離する。

Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, "Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): the importance of hydrogen bonding between adsorbed species" J. Chem. Phys. **143**, 234707 (2015).
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4937414>
fig4

TPD: HCOOHの脱離活性化エネルギー

Threshold TPD法を用いて、脱離の活性化エネルギーを求めた

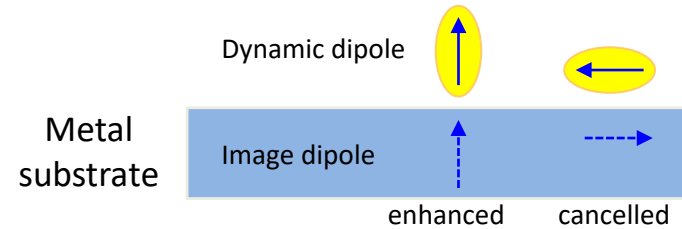
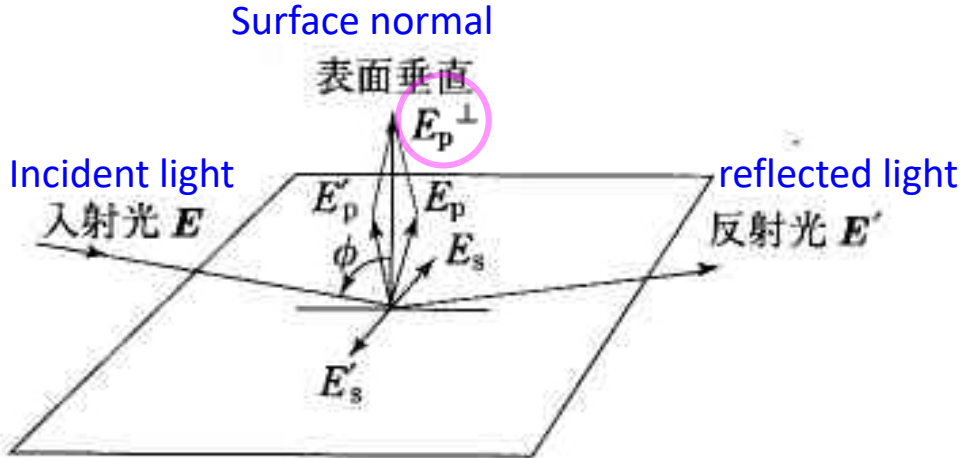


Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, "Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): the importance of hydrogen bonding between adsorbed species" *J. Chem. Phys.* **143**, 234707 (2015). <http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4937414>
fig5

脱離の活性化エネルギー: $E_d = 75 \text{ kJ/mol}$
pre-exponential factor (1/2次): $\nu_d = 10^{21} \text{ ML}^{1/2} \text{s}^{-1}$

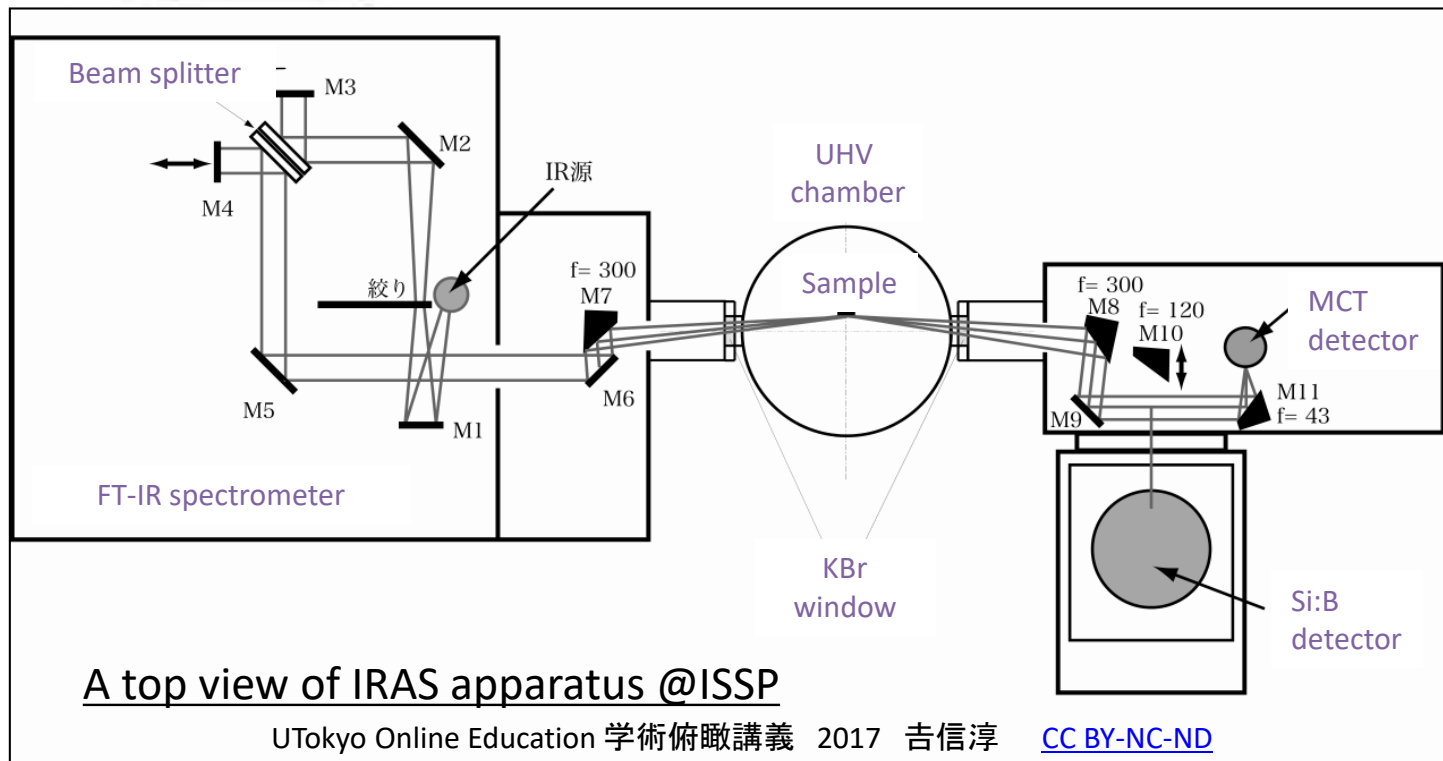
赤外反射吸収分光

Infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS)

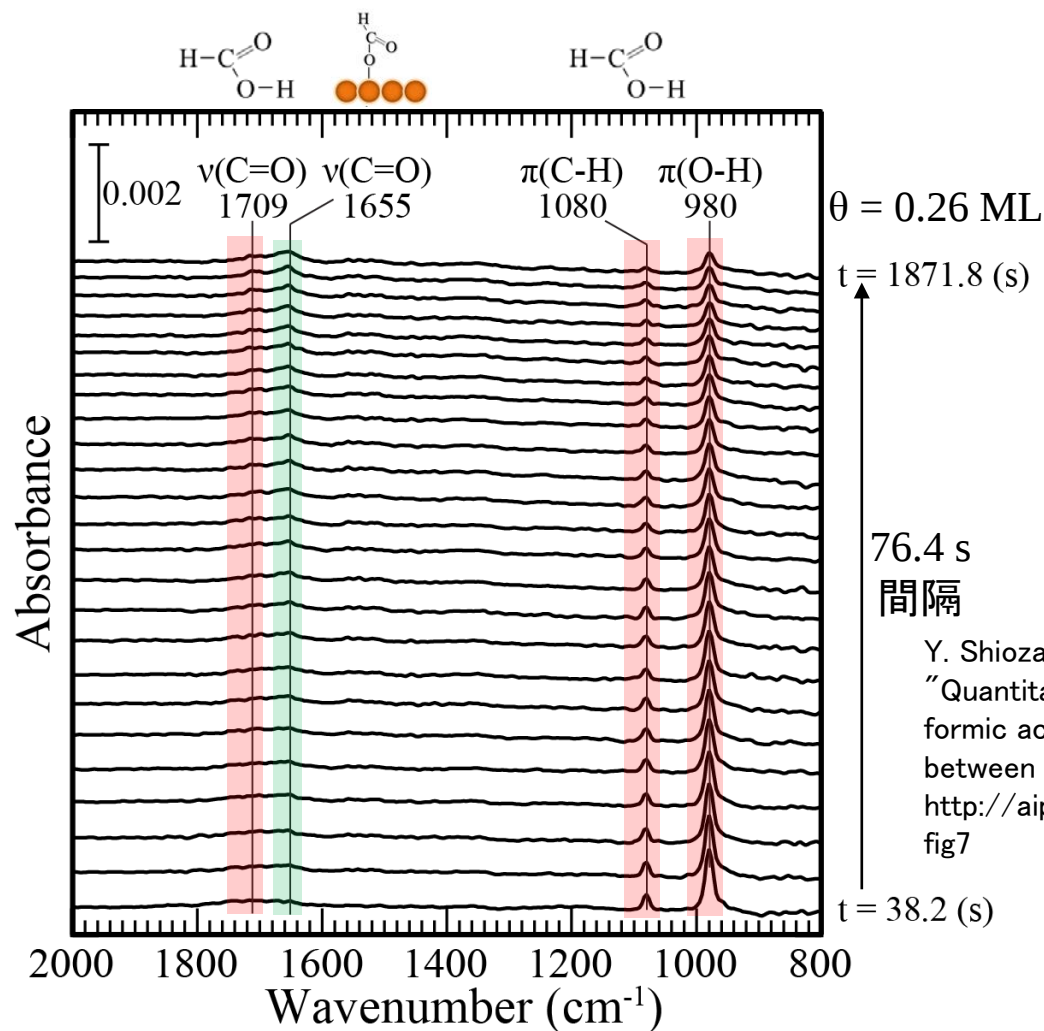


$$I \sim |\langle f | E_z \mu_z | i \rangle|^2 \delta(\omega_0 - \omega)$$

Surface normal dipole selection rule



TR-IRAS at 155.3 K: HCOOH/Cu(111)



Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, "Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): the importance of hydrogen bonding between adsorbed species" J. Chem. Phys. **143**, 234707 (2015).
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4937414>
 fig7

- ポリマー状のギ酸からモノデンテートへの変化が観測された。
- TR-IRASは152.3 K、158.3 K、161.3 Kでも同様に行った。

TR-IRAS: HCOOHの解離活性化エネルギー

Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu,

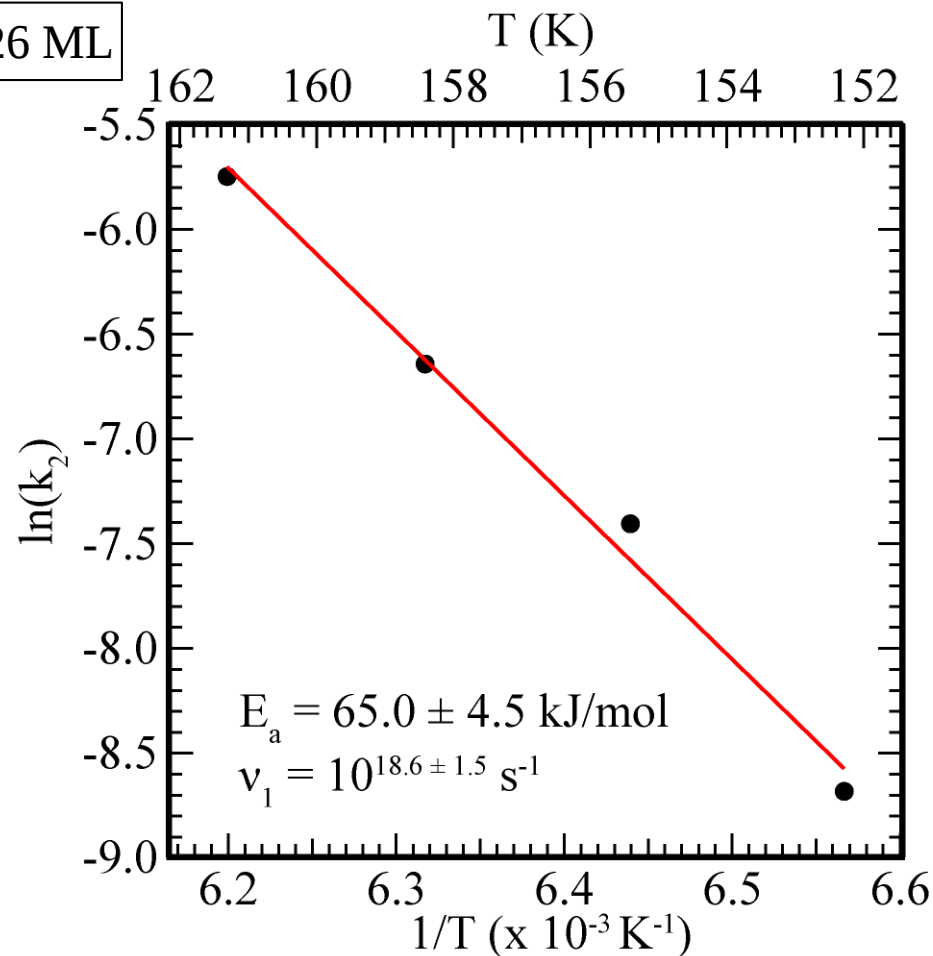
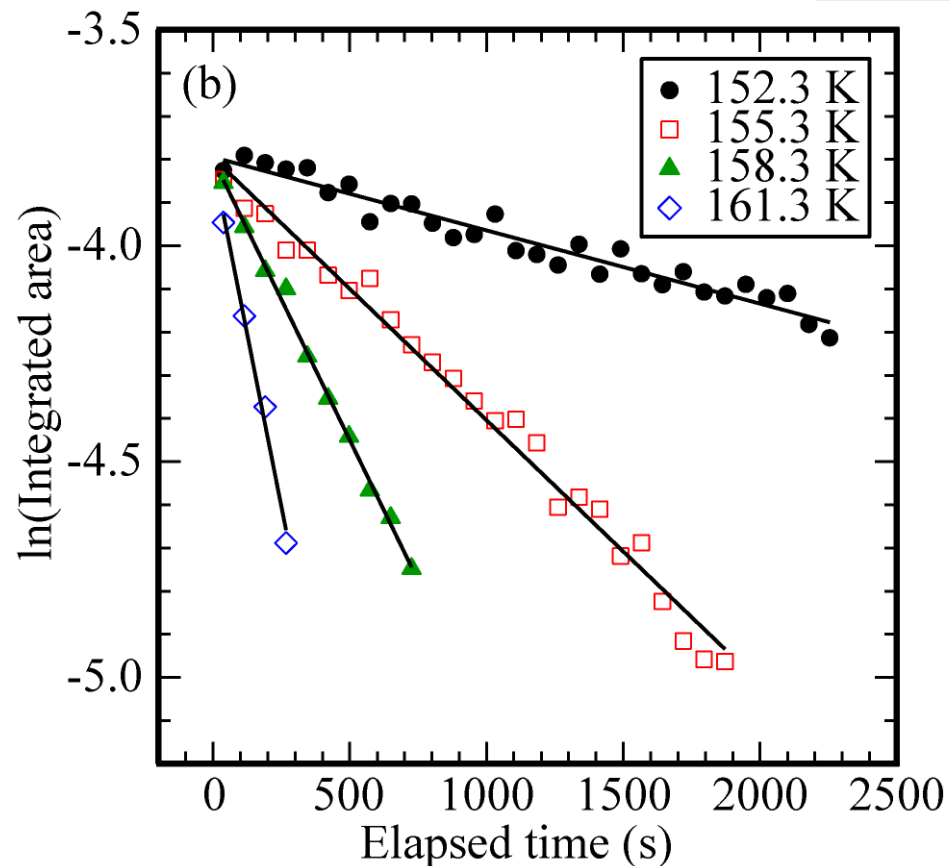
"Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): the importance of hydrogen bonding between adsorbed species" J. Chem. Phys. 143, 234707 (2015).

fig8、9

アレニウスプロット

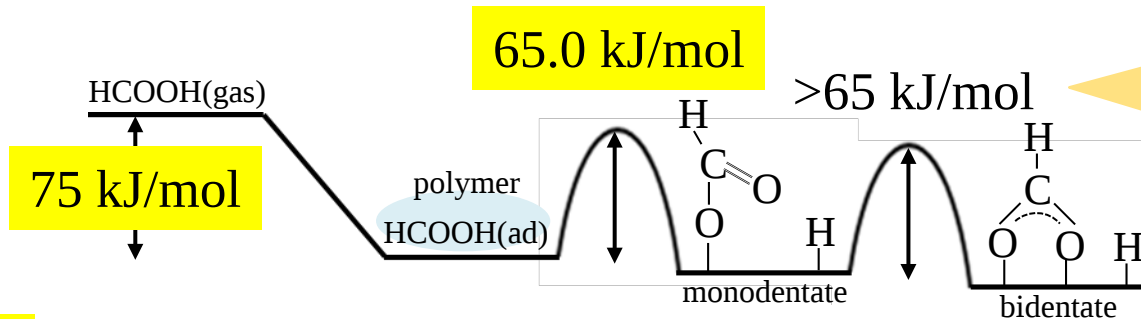
ギ酸 $\pi(\text{O-H})$ 面積強度

$\theta = 0.26 \text{ ML}$



HCOOHの解離の速度定数は、それぞれの温度におけるTR-IRASスペクトルの $\pi(\text{O-H})$ ピークの減少から見積もった。 Y. Shiozawa *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 234707 (2015). 53

理論の先行研究との比較

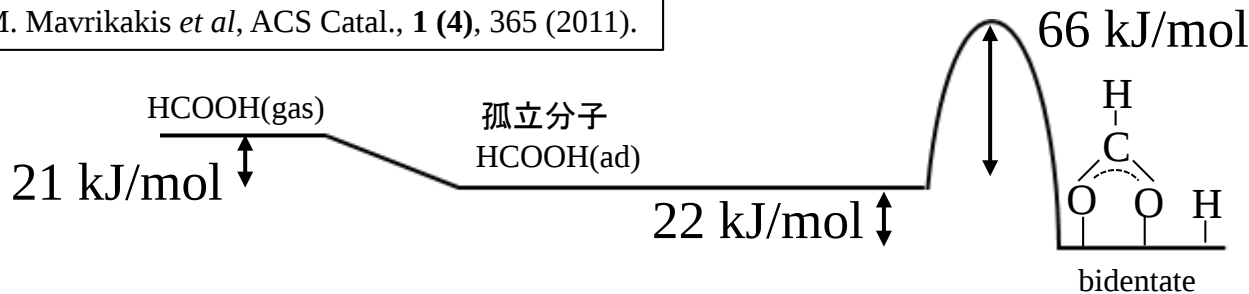


モノ→バイの変化が観測される温度領域は、ギ酸→モノが観測される温度領域よりも高い。

: 本研究で見積もった値
($\theta_{\text{HCOOH}} = 0.26 \text{ ML}$)

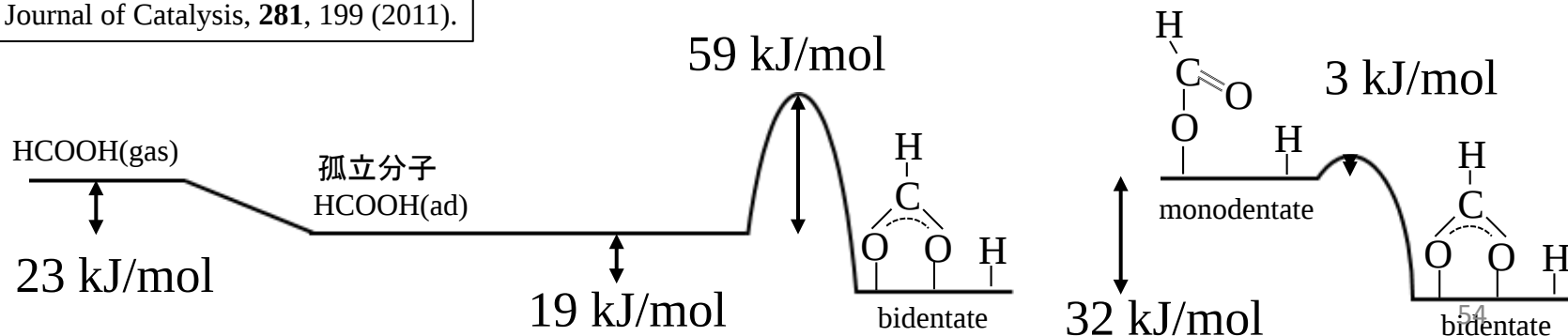
Y. Shiozawa *et al.*, J. Chem. Phys. **143**, 234707 (2015).

M. Mavrikakis *et al.*, ACS Catal., **1** (4), 365 (2011).



理論計算では安定なモノデンテートフォルメートが見つからない。

D. Mei *et al.*, Journal of Catalysis, **281**, 199 (2011).



参考図書

【参考図書】

➤ 全般的

- ・廣田襄「現代化学史」(京都大学出版会)
- ・古川安「科学の社会史」(南窓社)
- ・R. ドフリース「食糧と人類」(日本経済新聞社)

➤表面科学

- ・ベーシック表面化学(化学同人)
- ・日本表面科学会編、現代表面科学シリーズ1～6(共立出版)
- ・G. Ertl “Reactions ad Solid Surfaces”(Wiley, 2009)
- ・Attard and Barnes “Surfaces” (Oxford Univ. Press, 1998)

➤触媒

- ・触媒学会編「よくわかる工業触媒」(日刊工業新聞社)
- ・松本吉泰「分子レベルで見た触媒の働き」(講談社ブルーバックス)
- ・菊池、瀬川、多田、服部、射水「新版 新しい触媒化学」(三共出版)

➤アンモニア合成、フリッツハーバー

- ・Dietrich Stoltzenberg “Fritz Haber: Chemist, Laureat, German, Jew” (Chemical Heritage Foundation, 2005)
- ・Vaclav Smil “Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production” (MIT Press, 2001)
- ・Daniel Charles “Master Mind”: The Rise and Fall of Fritz Haber, the Nobel Laureate Who Launched the Age of Chemical Warfare (ECCO, 2005)
- ・トーマス・ヘイガー「大気を変える錬金術 新装版」(みすず書房)
- ・宮田親平「毒ガス開発の父ハーバー 愛国心を裏切られた科学者」(朝日選書 834)
- ・干鯛 眞信「窒素固定の科学: 化学と生物学からの挑戦」(裳華房)