



Title	第5回触媒討論会討論要旨
Citation	觸媒, 14, 115-122
Issue Date	1957-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22519">http://hdl.handle.net/2115/22519</a>
Type	bulletin (article)
File Information	14_P115-122.pdf



[Instructions for use](#)

## 第5回触媒討論会討論要旨

第5回触媒討論会は日本化学会並びに同近畿支部主催にて、昭和31年3月31日~4月1日に京都大学に於いて開催された。その折行なわれた諸講演の要旨は既に印刷刊行済みであるので、\* ここにはそれに附随した討論の要旨のみを収録する次第である。尚以下の記録は京都大学工学部多羅間研究室の方々の御尽力により作製されたものである。

第1日 (昭和31年3月31日) 午前9時

開会の辞 京都大学工学部長 児玉信次郎

### I. 半導体の触媒作用

1~4 (座長 京大工 多羅間)

#### 1. ZnO 及び ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·MoO<sub>3</sub> 混合触媒の水素吸着による電導度変化

阪府大工 窪川裕・外山修

川口 (大阪市大) ZnO (II) 試料で低温においてもかなりの吸着が見られるが、これは Van der Waals 吸着と考えるか?

窪川 必ずしもそうと考えない。

川口 低温と高温の吸着のモデルはどうか?

窪川 よく解らないが、Morrison ("Advances in Catalysis" Vol. 7) の提案した如き機構でも説明出来るのではないかと考える。

高石 (北大) 第1図、第8図等の結果から見て、吸収水素が拡散する機構を考えたら良いのではないかと放射線 Zn を用いた ZnO 単結晶の Zn 交換反応の結果などから考えて吸収の可能性はある。

寺西 (京大工) Morrison の考えで実験を説明出来ないか?

窪川 全部を説明することは出来ない。

尾崎 (東工大) 80°C でかなりの吸着が起つているのに、伝導度に変化のないのは何故か?

窪川 吸着は起つているが、この温度以下では吸着は伝導に効いて来ない。

尾崎 活性化エネルギー  $E$  を求める場合に吸着量をどのあたりにとつたか?

窪川 吸着量によりあまり変らないから適当な所をとつた。

#### 2. ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の酸化及び還元

北大触研 佐藤俊夫

#### 3. ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合触媒の構造について

北大触研 松井敏二

(2, 3 についての討論)

尾崎 X線分析の精度はどの位か?

松井 ノレルコでは約1%である。

某氏 Cr と O のいずれが ZnO 中を移動するのか?

松井 Cr と考えるのが妥当である。

多羅間 (京大工) ZnO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比を変えて見たか?

佐藤 やつてない。

#### 4. SO<sub>2</sub> 酸化反応における n 型半導体触媒の欠陥構造とその触媒作用について

東学芸大 河口武夫

原 (日触) (1) 式の  $P_{SO_2}^{-1}$  は  $P_{SO_2}^{-\frac{1}{2}}$  ではないか?  
河口 そうです。

原 第1表の最適温度の意味は?

河口 最大変換率を示す温度である。

原 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料の純度はどの位か?

河口 異種不純物は存在しない。

久保 (東工大) 電子顕微鏡、X線で調べる場合、そのために構造が変わることがある。chemical purity と structure purity との関係は結晶化させて構造を調べれば解るのではないかと考える。

多羅間 (8) 式の  $\theta \propto N_h$  の意味は?

河口 低圧では  $N_h$  が大きい。 $N_h$  が大きいと吸着量の少ない範囲では(8)式が成立する。 $\theta$  は吸着率ではなく吸着量である。

多羅間 (9) 式は如何なる機構から出てくるか?

進藤 (東工大) (14), (15) の機構と(9)式との関連性が無い。

### 総括討論

司会者 東大工 米田幸夫

司会 午前中の講演で触媒構造解析の精度とか、触

\* 触媒化学討論会講演集 (昭和31年)、日本化学会近畿支部発行

媒の純度について討論されたが、触媒構造研究の進め方についての御意見をどうぞ。

寺西 X線、電子線解析等の測定と同時に磁気的な性質も検討する必要がある。又中性子線解析による金属イオンのスピン配列の測定が望ましい。

司会 マグネについての御意見を？

田川(東大工) 現在の段階では電子自身の挙動が問題であり、所謂協力現象を取入れても何れが触媒活性にきているのか明らかでない。故に現在では前者を先づ明らかにすべきであろう。

司会 なお構造解析の問題について久保先生の御意見を。

久保(東大工) 一般に sub-oxide を持つ様な触媒では X線照射によつて構造変化が起る場合があり得る。実際に  $V_2O_5$  触媒で  $SO_2$  酸化反応をやらせながら X線照射を行なうと、照射した部分の色が明らかに変化して、照射のための sub-oxide の生成が認められた。故にこの様な影響を考慮する必要があるだろう。

司会 X線による触媒の成分分析において注意すべき点について。

久保 Crystal-amorphous の量の割合によつて line の強さが変わってくる。この場合にはもう一度加熱して両者の割合を変えて測定するのが望ましい。又長波長の場合 Cr を target として使用する時には、target 上に W の蒸着膜が生成し W の  $L_{\alpha}$  線が出て Cr が出ない場合があるからよく磨く必要がある。

司会 次に吸着及び反応について一般的な御意見を多羅間 反応とか吸着をやらせながら物性の測定を行なうことが望ましい。

原 触媒反応では触媒層の温度を均一にすることが難しいので、各部分についての物性の測定が望ましい。

## 第1日 午後1時

5~7 (座長 阪大理 広田)

### 5. 半導体表面の物理的性質

北大触研 小林秋男・東克彦・川路紳治

川口(大阪市大) 光活性吸着は reversible か？

小林 熱処理により reversible にも irreversible にもなる。

川口 実験は酸素吸着についてのみやつたのか？

小林 そうだ。

川口 酸素を吸着させたために ZnS の表面が光るのか？

小林 酸素があつてもなくても光る

恩地(京大理) 光をあてたための仕事函数の変化はどの位か？

小林 20~100 mV 程度である。

恩地 酸素の吸着状態は？

小林 negative になっている。

## 6. 酸化ニツケルに対するガス吸着

### I. 炭酸ガスの吸着

北大触研 管孝男・藤田勇三郎

安井(京大工) 第2, 第3, 第4図の実験の前処理如何？

藤田 第2図の実験を行なう前にも炭酸ガスを吸着させてから脱着してある。

高石(北大) 酸素と炭酸ガスは共に負に帯電して吸着するので、炭酸ガスの吸着で酸素が wash されるのであろう。

進藤 第6図の A, B, C も同じ様に変化しているのではないか？ Aの場合この位の範囲でしか実験出来ないのか？

藤田 実験してない。

## 7. $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ 系, $Nb_2O_5 \cdot TiO_2$ 系触媒による $SO_2$ 酸化反応について

東工大 久保輝一郎・谷口雅男

多羅間 電気伝導度の温度依存性と転化率に対する温度の影響との関連性如何？

谷口 複雑でよく解らない。

多羅間 電導度の再現性の程度は？

谷口 士13%である。

加藤(大阪市大) 試料の作り方は？

谷口 硫酸塩の分解により作った。

加藤 それではマグネタイトであるというが、X線的にマグネタイトと  $\gamma-Fe_2O_3$  は区別出来ないのではないか？

谷口 そうかも知れない。

高田(京大理)  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  の混合物であるというのはおかしい、 $\gamma-Fe_2O_3$  ではないか？

小林  $TiO_2$  に  $Nb_2O_5$  を入れると電導度が変わるが、転化率の方はどうか？

谷口 転化率には影響がない。

小林  $V_2O_5$  の場合は転化率が変わっているが、その理由をどう考えるか？

谷口 よく解らない。

8~10

(座長 東工大 久保)

## 8, 11, 12 についての序論

東工大 米田幸夫

われわれは、工業的条件での活性の意味を明らかにする目的でこれらの実験をやっている。勿論活性というものは working surface での活性を調べなければならぬ。しかし現段階では表面がよく解らないから一応表面を無視出来る様な触媒とか条件をえらんで実験を行なう。スピネルを取りあげたのは、化学種が異なつても、構造が似ており、surface が structure insensitive である。この様にして bulk の組成により活性がどの様に変化するかという経験則をえようとするのが目的である。

8. Zn-Mg 系, Zn-Cd 系フェライト  
固溶体の触媒活性

東工大 牧島象二・米田幸夫・田川博章

(序論及び8.についての討論)

多羅間 表面の影響をなくしたというが、どういう意味か？

米田 表面が structure insensitive なものを使つたという意味だ。

多羅間 触媒活性の安定性はどうか？ 活性は積分値か？

田川 時間的変化はやつてない。活性は積分値である。

高橋(京大理) CO の分解はないか？

田川 物質収支より起らないと思う。

高橋 完全にスピネルになつているか？

田川 なつていると思う。

馬詰(京大工) CO<sub>2</sub> 分析の正確度はどうか？ オルザット式で check したか？

田川 オルザットで調べてない。

馬詰 CO の接触分解が起つていると思うがどうか？

田川 起つてない様だ。

加藤 Curie 点で活性が変化する反応例があるか？

田川 ある。

9. 五酸化バナジウムの物性とその  
触媒活性京大工 多羅間公雄・寺西士一郎  
安井昭夫・服部研太郎

広田(阪大理) (4.2) 式の  $a$  の温度変化から  $E$  を求

めたのは妥当か？

安井 初速度の温度変化から求めたことになる。

米田 吸着による伝導度の変化はいわゆる Wager 則による bulk のものかどうか？

安井 粉体試料を使用したので表面的なものと考え

る。

谷口 MoO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を1% 加えた意味は？

安井 意味はない。若し1% で effect がない場合は更に3% 加えて見た。

進藤 吸着とか kinetics の式が半導体的な式でなく説明出来るのは面白い。

尾崎 (4.7), (4.8) 式の意味について？

安井  $(\sigma_e - n)$  は, available な donor の数に比例すると考える。

尾崎  $\sigma_e$  に対する pressure dependence が  $k$  に影響するのではないか？

安井 Constant pressure で  $k$  を求めているのだから第4.3 図の pressure dependence は  $k$  に対するものである。

多羅間 (4.1), (4.2), (5.2) 等の式は実験式であり、このような式に合うからといって表面が均一だとは考えていない。また半導体的でないともいえない。

10. Virtual Atmosphere の理論とその  
応用 ——半導体触媒上の酸化反応  
を中心として——

北大触研 高石哲男

米田 第1表の上の方に？ がついているがはつきりしないのか？。Ba<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>21</sub> は非常に活性だが作り方はどうか？

高石 はつきりしない。BaO と FeO<sub>2</sub> を 800°C で sinter したもので、BaFeO<sub>3</sub> と結晶形が同じである。これは、Ba<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>21</sub> より O が3 箇少ない。故にこの試料は O が不足しているので p 型と想像される。

齋藤(東大工) positive charge を持ったものが吸着している場合でも oxidizing state といえるか？

高石 同じことになる。

進藤 ⊖イオンとして吸着するものは p 型が良く、⊕イオンとして吸着するものには n 型が良いといえるか？

高石 今の理論で一番問題なのは吸着により触媒がどう変化するかである。

原 第2 図において Rideal 機構と Langmuir-Hinshelwood 機構の限界は連続的か？

高石 不純物により変る。

原 Rideal 機構で求めた  $k$  と Langmuir-Hinshelwood 機構で求めた  $k$  とを比較することはどうか。

### 総括対論

司会 北大触研 小林 秋男

司会 触媒研究では半導体触媒の方が金属触媒よりも取扱いやすいと考えられたが、本日の色々の講演をうかがっていると実際にはそう簡単でもないらしい。二、三気の付いたことでは band-model をたてる場合には慎重にやつて貰いたい。また物性を調べる場合にも、その反応と関係の深いものを追及すべきである。牧島先生の所では化学種の考えを提出されているが、この場合に表面の性質が表われてこないということについてさらに討論をお願いしたい。

米田 スピネルは他の valence control のものにくらべて容易に固溶体を作り、また熱に対しても安定であるので表面の性質が内部のそれとあまりかけはなれていないと思われる。

司会 半導体の触媒研究のやり方について、進藤氏の意見と固体論の方からでも行けるのではないかとの意見とが対立しているが、これについて御意見を。

進藤 別に変った意見ではないが、物性論と速度論の両方から研究するのが望ましい。

司会 反応のやらせ方などをふくめて触媒研究の重点をどこに置くか？

進藤 物性論的な研究は反応論から遊離しては意味がなくなる。

司会 触媒の電気抵抗を測ることに懐疑的であるか？

広田 反応は表面でおこるのであるから表面の性質が直接わかる様な物性を測定すべきである。電気伝導度は主として bulk の性質が現われるので表面の影響は少い。直接的な方法として例えば吸着分子の赤外吸収スペクトルの測定 (J. Phys. Chem., Feb. 1956) が考えられる。速度論と物性論は対立すべきものではない。

米田 われわれは特に表面を無視したという訳ではないが、触媒研究の方法として一つは bulk を一定にして表面状態を変化させると、今一つは表面状態があまり変らない範囲で bulk の性質を変える方法があり、われわれは後者の立場をとる。

原 表面の影響を云々する場合に触媒を熔融状態で作用させてみては如何。

多羅間 p-type, n-type 性と触媒活性を直接結び

つける場合が多いが、伝導機構を考えると簡単ではない。又反応状態での性質が n-type であるか、p-type であるかということも問題となり、さらに表面の性質を考えると非常に複雑になる。従つてもつと bulk と表面との関連的が調べられなければならない。

司会 n-type, p-type で簡単にきめることが危険であるという意見だが？

高石 反応にあずかる吸着物質が induced charge を有する場合は、n-type, p-type で私が述べたことが適用される。それが確かでない場合は実験的にたしかめる必要がある。

進藤 酸化物触媒の触媒活性を無理に半導体的な物性と結びつける傾向にあるのではないか？

斎藤 n-type, p-type 性を化学種の性質として説明することも出来る。

第1日終了、午後7時

### 第2日 (昭和31年4月1日) 午前9時

11~13

(座長 名大工 森田)

### 11. Fe-Co 系スピネル型酸化物の物性と触媒活性

東大工 牧島象二・米田幸夫・加藤善三郎

佐藤  $Fe_3O_4$  で CO の分解は起らなかったか？

加藤 全圧とガス分析の結果から起らなかった。

井上 (?) X線分析を行なった条件は？

加藤 ノレルコで Fe target で 30 KV, 5 mA, スリットが  $2\frac{1}{2}$ , 巾は 0.2 mm, 廻転速度は  $\frac{1}{4}$ /min で行なった。

井上 イオン種の種類をどう考えるか？、磁気能率等の測定から確める必要はないか？

米田  $Co^{+}$ ,  $Co^{2+}$  もあると思うが、chemical な見地では液中に於けると同様に、2-3 スピネルと考えてよいだろう。

井上  $800^{\circ}C$  では Co がフェライトになつていないと思うが、何時間加熱したか？

加藤 6時間程度である。

進藤 ガス混合比により速度恒数  $k$  が変化するのは式が合わぬことを示すのではないか？

加藤 実験結果がこうなつたので、傾向を知るにはこの程度でよいと思う。

森田 (名大工) static な場合拡散の影響が入るのではないか？

多羅間 酸素圧依存性よりのみで n 型, p 型を決定

してよいか、又測定温度は反応温度でやつたか？

加藤 密には熱起電力等を調べる必要があるが、傾向を知る為にやつた。測定温度は反応温度より低い。

雨宮 (東工大) 圧力測定方法は？

加藤 5分毎にピュレットに出して測圧した。時間のおくれは考慮しなかつた。

出口 (東大理) NaOH を用いて沈澱させると、Naイオンが吸着して正常スピネルになるおそれがある。すると Curie 点が下がるがこの点は調べたか？ アンモニウム塩で沈澱させた方がよいのではないか？

加藤 アンモニウム塩にすると Co が錯塩を作るので NaOH を用いた。

## 12. スピネル型酸化触媒による CO<sub>2</sub> と CO 間の重酸素交換反応

東大工 牧島象二・米田幸夫・平佐勝義

井上 等モルで焼成しているが、出来上つてから果して等モルか否か調べたか？

平佐 調べてない。

井上 Zn のフェライトで 800°C 位だと ZnO がとぶ可能性があるがどうか？

平佐 ZnO 単独で調べたがそんなことはない。

井上 等モルで混合加熱した試料では non-ferro になつているが調べたか？

平佐 調べていない。

井上 Zn のフェライトになつているかどうかは磁気飽和率を測ればわかることだからやるべきである。

阪田 (名大工) 反応条件を 15 分に決めた理由は？

平佐 余り短くすると誤差が大きくなる。

阪田 交換した O 原子の数が、表面層のそれと同じ程度というがどういう意味か？

平佐 15 分で交換したガス量から estimate した。

森田 O<sup>18</sup> の変化が 1/1000 程度の質量変化で測定は可能なか、質量分析器の誤差範囲内ではないか？

平佐 触媒を多く使つてやつた。

森田 78 頁の式で触媒と O との交換反応速度を考えるべきである。

佐藤 ZnO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物は 1200°C で焼くと ZnO の蒸発が起る。1100°C 位が限界温度である。触媒の色から見て過剰酸素があると思う。

広田 78 頁の式が成立することを check するには時間的な検討が必要である。森田氏は見掛上 1 次といわれるが、これは一つの機構でそうであり、触媒との交換を考えると複雑だろう。

米田 表面反応だけ考えるとどうか。

阪田 一次反応にのらない。

## 13. 半導触媒による反応速度について (補遺)

東工大 進藤益男

児玉 (京大工) 自分は実用的な立場をとつているものだが、これは止むを得ずそうやつているので、本当は紙とペンとですべてを解決し得ようになるのが学問の理想である。

学問の歴史を見るに、物理学に於いては、最初には観測値の函数関係を求めることをやつていたが、更に量子力学が発展し、これらの結果が理論づけられた。だから物性論的な研究が速度論と直接結びつかなくても、それ自身で価値はある。学問の理想は真理の探求にあるからである。

進藤 私も全く同感である。

河口 私のやつているようなことが無意味だといわれるが、固体自身の研究をもつとやらねばならぬ現状だ。化学者の立場からもつと物性論的な研究をもつとやる必要があろう。

慶伊 (北大) 私の考えは「化学と工業」に書いた通りである。哲学的な表現をすれば、児玉先生の言われた通りで河口式も賛成である。しかし反応論と物性論が全く対等関係にあるかどうか疑問を持つている。上下関係があるのではないか。

## 総括討論

司会 阪府大工 外山 修

司会 反応論と物性論の何れに weight をかけるかということについての討論を続けられたい。

広田 私は反応論的に研究を進めて行く上に物性的な知識をとり入れる考えた。この意味に於いての上下関係は認める。

慶伊 「化学と工業」(Nov. 1955) にも書いたように、反応論を進めて行く場合に不定の部分が残る。これを穴埋めするために物性論的な考を足がかりにする。

進藤 私の意見は講演集にある通りで上下関係ということはいつてない。私の希望は絶体反応速度論が具体的に力を発揮するまで成長してもらいたいことだ。

慶伊 触媒研究は目前の現象をさばいて本質に到達すべきで、電子構造等からプログラムをたてると物性論に逆もどりして触媒の本質がつかめないのではない

か。

進藤 構造論的な model から速度論が組立てられるので、この意味で順序はあるが上下関係と違いたくない。

多羅間 今迄の討論においても明らかな様に反応論と物性論は両方から進めて行くべきであるが、何れの場合にも不定な部分が残る。これは表面が良く解らないからである。従つて物性論的には表面と bulk の問題がより研究されるべきであり、反応論にも物性論的な考えを取入れて行くべきであろう。

原 触媒は利用されるのが目的であり、性能は速度により測るのが理想であるが、より簡単に性能を表わす手段(伝導度、吸着等)があればそれでもよい。

司会 触媒研究の理論及び方法の上で何か新しい問題はないか。

森田 反応中の表面の状態が問題である。これは難しいが kinetics から表面状態を推定するために交換反応が役立つと思う。

高石 理論的にも先走り過ぎず、地道な実験を行なうべきである。窪川氏の研究のようなのが望ましい。

広田 tracer technic において、例えばエステル加水分解の様な反応でも条件により機構が変わることが知られているので、触媒反応に tracer technic を用いる場合には細心の注意を要する。物性論においても、N, P, I 型の分類とか、valence control の考え方は非常に成功したが、すべてをこれでかたづけすることは危険である。

## 第2日 午後1時

### II. 触媒表面の不均一性

14~17 (座長 阪大理 広田)

#### 14. 触媒表面の不均一性について

——特に分布函数法について——

北大触研 慶伊富長

進藤 吸着熱の変化は相互作用函数  $g(\theta)$  が問題となる程度の価か？

慶伊 吸着率が1となるところまでの吸着熱の変化の order の検討は出来る。たとえば Ni-H<sub>2</sub> の場合相互作用だけでは吸着熱の変化が説明出来ない。

多羅間 分布函数法を適用する場合に積分限界が問題になると思う。Halsey のやつた様な  $-\infty \sim +\infty$  の

限界をとることが物理的に無意味でないといつておられるが、これはやはりおかしいと思う。もう一つ (43) 式から (44) 式を出す場合に  $\theta = \frac{1}{2}$  としているが、(44) 式の適用範囲はどの位か？

慶伊 電極反応ではこの近似をよく使用しているが相当広い範囲で適用出来る。

#### 15. イオン結晶による無極性気体の低温吸着

阪府大教 早川晃雄

梅田 (京大工) 実測吸着熱の誤差範囲はどれ位か？

早川 約 100 cal/mole 程度

梅田 等温線から吸着熱を求めるのに、しばしば大きな誤差が入る可能性がある。特に物理吸着の場合には吸着熱は数百カロリー程度の差しかないから、その結果から直ちに不均一性または相互作用を云々するのは危険ではないか、Morrison の様に calorimetric に吸着熱を測定した結果について解析すべきではないか？

早川 Calorimetric でも 100 cal 程度の誤差は入ると思う。

梅田 最大傾点の意味は？

早川 Gradient の符号の変る点を意味する。

#### 16. 触媒体生成の経過の電子顕微鏡的研究

京大理 上田隆三

野口 (東工大) MoO<sub>3</sub> の還元経過は？

上田 500°C, 10 分間で MoO<sub>3</sub> になる。

久保 MoO<sub>3</sub> の分解では X 線解析によつて線組織を認められているが、担体があつても認められるか？

上田 アスベストの場合は orientation しない。

久保 珪藻土は温度を上げると結晶化すると思うかどうか？

上田 実験していない。

#### 17. 質量分析型イオン顕微鏡による固体表面の観察

京大理 佐々木申二・三宅正宣

早川 第1図の slit の巾はどれ位か？

三宅 10 mm

早川 もう少し絞つて sharp にして定量化したらどうか？

三宅 まだその段階ではない。

### 18. 活性化吸着の速度式と表面の不均一性について

京大工 門田憲章・児玉信次郎

進藤 (11), (15) 式の  $x$ ,  $x_n$  の意味?

門田  $x_n$  は  $n$  番目の site への吸着量をあらわす。

進藤 実測するのは何か?

門田  $x$  である。

### 19. 酸化触媒としての還元銀の役割

阪大理 広田綱蔵・小林康司・大滝忠昭

早川 CO, CO<sub>2</sub> 交換反応を 300°C でやつた理由

小林 CO 酸化を前に 300°C 以下でやつたので同一条件を選んだ。

早川 Ag-coil による実験では 400°C 以上でないとうちが交換が起らないと記憶するが?

広田 その通りだが、触媒の種類により違うから矛盾するとは思わない。

早川 Ag の結晶面 (111) 面を採用した根拠は?

小林 その面の密度が一番大きいと考えられるから、便宜上これをとつた。

山中 (科研) 作り方を変えたのは何故か?

小林 Benton と同じ条件で作つた。

山中 Benton の方法では不純物が入る。私の処では不純物のない細かいものが出来た。

### 20. 表面不均一性と吸着エントロピー

北大触研 高石哲男

進藤 エントロピーにあう様に分布函数をきめられないか?

高石 困難である。殊に相互作用を組みこむことはむずかしい。

森田 (1) 式の  $p$  は何を意味するか?

高石 平衡圧である。

梅田 Frankenburg の W-H<sub>2</sub> 吸着においてその吸着熱が温度上昇により大きく下る原因について、migration のエントロピーが効いて、吸着初期には吸着熱の小さい site に選択的に吸着が起るとしておられるが、むしろまず  $\Delta H$  の大きい所へ吸着するが migration のために  $\Delta H$  の小さい所にも吸着しうることになり、見掛け上吸着熱が小さく出ると考えてよいのではないか?

高石  $\Delta H$  の大きい所はエントロピー因子が小さい。従つて  $\Delta\mu$  について云々しなければならぬから、

$\Delta\mu = \Delta H - T\Delta S$  の関係に従い、高温では初期には  $\Delta H$  の小さい所を選択的に吸着が起る。

梅田 その場合吸着熱と吸着エントロピーの間の函数関係が判らなければ決定的なことはいえない。

### 総括討論

司会者 北大触研 慶伊富長

司会 触媒反応で表面が均一か、不均一かをきめることが先ず第一の問題となる。この点についての御意見を。

早川 高石氏の取扱いは  $\theta$  が小さい所では意味があるが、 $\theta$  がもつと大きい所での heterogeneity とエントロピーとの関係が理論的にしらべられないか? 例えば Kemball の Ar についての実験では  $\theta$  が 1 の附近で、結晶状態と仮定したエントロピーよりも低いエントロピーが観測されているが、不均一面における configurational entropy の評価が出来なければ実験結果の解釈は出来ない。

司会 反応論から触媒を云々する人が多いが実際に見ておられる立場から御意見を

上田 同一条件でも分解、還元は形とか結晶面により異なる。又結晶面により蒸発し難い面と、しやすい面がある。表面はだいたい ideal なものでなく、vacancy とか dislocation があるが、これらと触媒活性の関係がしらべられたら面白い。

司会 アンモニア合成触媒で行なわれたように A 面とか B 面とかを分離して簡単に活性を調べることが一般の触媒でも出来るのか。

上田 技術は難しい。又分離した場合に、もとの状態にあるかどうかは疑問だ。

司会 物理的な意味の表面像ははつきりしているが、触媒化学的な表面像は未だはつきりしていない。これを明らかにする一つの方法として分布函数法があるがこれに対する御意見を。

竹内 同一物質でも分光学的な不純物の量により活性が非常に異なる。例えば Cu 中の MgO。触媒により有効な面積が正確に解らない。

司会 では  $\theta$  に巾があるのか?

竹内 そういうことになる。

司会 では entropy で比較することは良くないことか?

竹内 さあ……。

外山 Kinetic な実験をやつている者の立場では結



果を説明する場合に常に不均一性が問題となる。相互作用と不均一性を区別する方法がないだろうか。

司会 実際に触媒を扱っておられる山中氏の御意見を

山中 経験によると触媒活性は非常に微妙で作り方は勿論使う人によっても違う。

森田 不均一面とは色んな結晶面が混っているという意味か？

司会 ここでは現象論的な意味で不均一性を問題としている。

多羅間 吸着に対する表面の不均一性を調べるのに、*isotherm* とか速度を分布函数法だけで解析することは無理で、他の色々な方面からの検証が必要である。

反応に対する不均一性をもつと研究する必要がある。

広田 同一触媒による総合的研究が望ましい。

堤 (阪大工) 実用触媒の研究と理論的研究の連絡をより緊密にされたい。重合反応で *radical* 的か *ionic* 的か決めるのに困難な場合があるように、不均一性と均一性の *border line* を何処に引くかがつきりしない。

#### 閉会の辞

大阪大学工学部 堤 繁

午後6時30分より懇親会 (於・東華菜館)

出席者 48名

来年度は東大工学部においてお世話願うこと、時期は4月と決定、午後9時閉会。