



Title	半導体触媒による反応速度について
Author(s)	進藤, 益男
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 87-98
Issue Date	1955-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22483">https://hdl.handle.net/2115/22483</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P87-98.pdf



# 半導体触媒による反応速度について

進 藤 益 男

(東 工 大)

## 序 言

半導体触媒による反応速度に対しては現在までのところ採用している基礎的模型から推定される定性的傾向を論ずる範囲を出なかつたようであるが、最近反応次数等を考察対称の一つに取り上げて追求する段階に到達したようである。勿論反応速度を純理論的に計算し実測と比較することは現在のところ不可能であるが、出来るだけ正統的立場より問題を取扱い如何なる因子が如何に反応速度に影響するか種々可能な機構、速度表式の形を考慮しつつ調べて行くことは当然望ましいと思う。

半導体触媒に於ては触媒内電子が中間物として或る役割を果す。従つて其の活動量が反応速度に影響する。電極反応に於ては電極電位を変えて此に関係する電子の活動量を変えているが、其れが電極反応速度に如何に影響するかは機構によつて変る。此から類推して半導体触媒の場合に表面のイオン化吸着種其他によつて生ずる触媒表面と内部との電位差が如何に影響するかはやはり反応機構によつて種々の場合が生ずるであろう。

次に接触反応の一般的考察によつて反応物の吸着熱を増加させるような触媒は被覆度が小さい時は見掛けの活性化エネルギーを小さくして有利であるが、被覆度の増加により其れを大きくし速度を低下させることがわかつている。此より類推すれば半導体触媒の場合電位差や他原子の導入による影響は被覆度によつて違ふかも知れない。又表面捕捉準位の存在も問題である。

此の報文は此等の諸問題を解明することを一応の目標として半導体触媒による反応速度に多少の考察を加えたものである。以下触媒反応や電極反応の一般的な考え方をを用いるが其の理論としては著者のものを<sup>1),2)</sup>使う。

## §1. 觸媒内部電子の活動量

電位分布による電子のポテンシャルエネルギーを

$$eV = -eV'$$

で表わす。

$V'$ : 電位,  $V \equiv -V'$ ,  $e$ : 単位素荷電

である。次に

$$\lambda_e = \lambda_{e,0} e^{\frac{-eV'_z}{kT}} \quad (1)$$

或いは

$$\lambda_e = \lambda_{e,0} e^{\frac{eV'_z}{kT}} \quad (1)'$$

$V_z, V'_z$ : 触媒外部と内部の  $V$  及び  $V'$  の差

$\lambda_e$ : 触媒内部電子の絶対活動量,  $\lambda_{e,0}$  は  $V_z=0$  の時の値

(1) は内部電子の Fermi 準位は、 $V_i$  が 0 でなければ其れが 0 の場合に対し  $eV_i$  だけ下ることに依る。(1) は同じく  $eV'$  だけ上ることによる。以下(1)は  $n$  型に(1)は  $p$  型に用いる。

$x$ : 触媒面に垂直な方向の座標,  $\epsilon$ : 電媒常数  
とすれば  $V$  は  $x$  の函数として静電位分布に対する次の基礎方程式を満たさなければならない。

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (n_+ - n_-) \tag{2}$$

$n_+$ ,  $n_-$ : 正穴及び電子の単位体積当りの個数

面電荷がある面を  $x=l$  とすれば

$$\left(\epsilon \frac{dV}{dx}\right)_{l+0} - \left(\epsilon \frac{dV}{dx}\right)_{l-0} = 4\pi\sigma_l \tag{2'}$$

$l+0$ :  $x=l$  なる面の  $x$  の大きい側

$l-0$ : 同じく  $x$  の小さい側

$\sigma_l$ :  $x=l$  なる面の単位面積当りの電荷

(2) 及び (2') を適当な境界条件のもとで解けば  $V_i$  が得られる。其れは金属と半導体の接触の場合 (例えば文献(3)参照) と平行に行えるがここでは其れが主目的でないから最も簡単化した場合の結果だけを書いて置くに止める。

$n$  型の場合

(A) 表面捕捉準位のない場合

最も簡単に  $d$  なる厚さの境界層内の不純物準位にあつた電子が吸着種に移動しているとすると(第1図)よく知られているように

$$V_t = V_a + V_s \tag{3}$$

但し

$$V_a = \frac{4\pi e n_a^-}{\epsilon'} a \tag{4}$$

$$V_s = \frac{2\pi e n_i d^2}{\epsilon} \tag{5}$$

或いは

$$= \frac{2\pi e (n_a^-)^2}{\epsilon n_i} \tag{5'}$$

$$n_a^- = n_i d \tag{6}$$

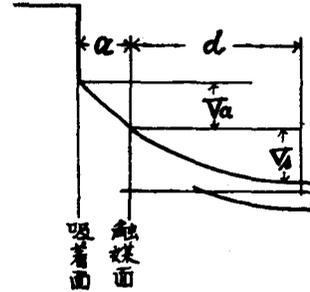
$n_a^-$ : 単位面積当りの吸着イオンによる電荷を  $-en_a^-$  で表わしたもの、+イオンがある場合は  $n_a^-$  は負の数となり得るものとする。

$n_i$ : 境界層に於ける不純物準位の単位体積当りの個数

$\epsilon, \epsilon'$ : 境界層及び吸着層の電媒常数

$a$ : 吸着イオンの半径

$V_a$  は吸着層に出来る差である。 $a/\epsilon'$  は厳密な意味は持ち得ないが一応こういう形式で考えて行く。 $V_s$  は境界層に出来る差であり、(6)は電気的中性の条件を示している。 $n_a^-$  が大とな

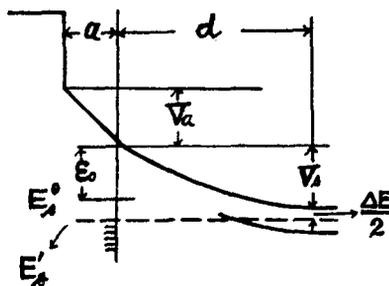


第 1 圖

れば  $V_i$  は大となる。  $n_i$  が大となれば  $V_i$  は小さくなる。

(B) 表面捕捉単位のある場合

此の場合は吸着イオンがない時に既に境界層に電位差が出来ている。今電導帯から  $\epsilon_0$  だけ下の  $E_s^0$  なる準位まで (第2図) 電子が満ちて全体として中性になっているものとする。次に或る程度吸着イオンが出来て其れに表面捕捉単位と内部の不純物準位から電子が供給され第2図の如く電位分布になり、捕捉単位には  $E_s'$  準位まで電子が満ちているものとする。



第2図

$\Delta E$ : 電導帯と不純物準位との差

とすれば  $E_s'$  準位は  $x$  が大きい位置の電導帯から  $\Delta E/2$  だけ下の Fermi 準位と同じ高さにあると考えられる。

さて  $V_i$  に対しては (3), (4), (5) が其のまま使える (5' は使えない) が電気的中性の条件を示す式は次の如くなる。

$$n_a^- = \int_{E_s'}^{E_s^0} \rho(E) dE + n_i d \quad (7)$$

但し

$$E_s^0 - E_s' = \left( V_s + \frac{\Delta E}{2} - \epsilon_0 \right) \quad (7')$$

$\rho(E)$ : 表面捕捉単位の分布密度

さて  $n_a^-$  が与えられると  $V_s$  は (5) のように  $d$  の函数であるから (7) 及び (7') より  $d$  が定まり、従つて  $V_i$  が定まることになる。若し  $\rho(E)$  が大きければ  $n_a^-$  が変化しても  $d$  従つて  $V_s$  殆んど変化しない。  $n_a^-$  が大となれば  $V_i$  は大となる。

$p$  型の場合

此の場合は  $V_i'$  に注目し  $V_a', V_s', n_i$  等を  $n$  型と平行に定義する。  $V_a', V_s'$  に対しては (3) ~ (7) に於て  $n_a^-$  の代りに  $n_a^+$  と置いた式が成立する。

$n_a^+$ : 単位表面積当りの吸着イオンによる電荷を  $en_a^+$  で表わしたもの。負イオンが吸着すれば負の数にもなり得るものとする。

$n$  型の場合と平行に  $\rho(E)$  が大きければ  $n_a^+$  の変化に対して  $V_s'$  はあまり変化しないし又  $n_a^+$  が大きくなれば  $V_i'$  は大きくなるのがわかる。

§2. 他種金属の導入効果に対する着眼點

問題にしている半導体触媒に対して多価又は低価の他種金属を導入した場合注目している反応速度  $v$  は一般に増減するのであるが其の原因として一応次の様に分けて考える。

- a.  $V_i$  又は  $V_i'$  が変り触媒内電子の活動量  $\lambda_e$  が変わる。見掛けの活性化エネルギーは変わる。
- b. 加えた他種金属が活性点の構造を変える。活性化エネルギーが変わる。吸着種の吸着熱が変わる。
- c. 触媒面単位面積 (或いは単位体積) 当りの活性点の個数  $G$  が変化する。

$V_i$  や  $V'_i$  の一部分の  $V_s$  や  $V'_s$  は半導体特有のものであるので他金属の導入によつて此が変化する場合も半導体特有のものと言えよう。a の内の  $V_a$  や  $V'_a$  による変化及び b, c によるものは触媒全般に共通のすのである。本報文は主として a なる原因に注目した。

尚反応に対する活性点は普通、空間的に定まつた位置にあり温度、全圧、反応物の種類等に其の被覆度の変化は考慮するが其の個数は、状態を示す変数の或る範囲内では一応一定と考えている。ところで Volkenstein<sup>4)</sup> は吸着に対する活性点の数  $L$  は温度  $T$  によつて

$$d \ln L/dT = A/RT^2$$

の如く変化するとしている。 $A$  は吸着点生成の活性化エネルギーと解釈される。反応の活性点に対しても同様のことを仮定することが出来よう。もつとも吸着の場合は  $L$  が観測にかかるが反応の場合は  $G$  が  $T$  によつて変化するとしても反応速度の測定値からは直接につかめない。活性点生成の活性化エネルギーに相当するものも反応の見掛けの活性化エネルギーに含まれてしまう。しかし半導体触媒の特に其の助触媒効果の検討に於ては一応この様な考え方もあるということを承知して置いた方がよいであろう。

### §3. 吸着速度

触媒内電子を  $e^-$  とし  $A$  が  $A^-$  の形となつて触媒表面の吸着点へ吸着する速度  $v$  を考える。



$$v = \kappa P \frac{kT}{h} G(1-\theta) a^* \{ \lambda_A \lambda_e - \lambda_{A^-} \} \quad (9)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} G a^* \{ (1-\theta) \lambda_A \lambda_e - (\theta/a_{A^-}) \} \quad (10)$$

$\kappa P$ : 通常通過係数と言われているもの

$G$ : 吸着点の数, 単位面積当り

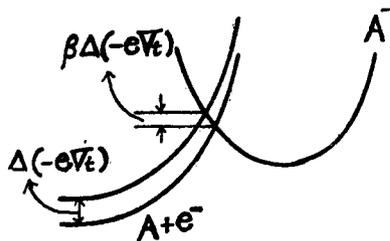
$a^*$ : 活性状態の状態和

$a_i$ :  $i$  なる吸着種の吸着状態の状態和

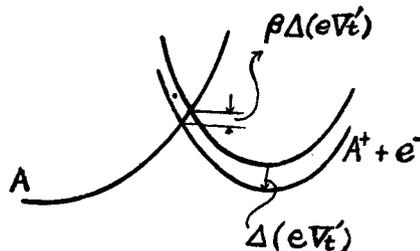
$\theta$ : 被覆度

さて電極反応の場合<sup>2)</sup> と同様に (第3図)  $e^-$  の単位が  $\Delta(-eV_i)$  だけ上げれば活性系のエネルギーは  $\beta\Delta(-eV_i)$  だけ上げる。 $\beta$  は 1 より小さい正数である。従つて

$$a^* = a_0^* e^{\frac{\beta e V_i}{kT}} \quad (11)$$



第3圖 反応系のポテンシャルエネ



第4圖

と近似的に表わすことが出来よう。(10)に代入して(1)を考慮すれば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} G a_0^* \left\{ e^{-\frac{\alpha eV_i}{kT}} \lambda_A \lambda_{e,0} (1-\theta) - e^{\frac{\beta eV_i}{kT}} \left( \frac{\theta}{a_{A^-}} \right) \right\} \quad (12)$$

但し  $\alpha = 1 - \beta < 1.0$  なる正数である。実用形は

$$v = k_0 \left\{ e^{-\frac{\alpha eV_i}{kT}} (1-\theta) p_A - \frac{\theta}{K_A} e^{\frac{\beta eV_i}{kT}} \right\} \quad (12')$$

$p_A$ : A 成分の分圧

$k_0, K_A$ : 殆んど温度のみの函数

次に A が正穴をとつて  $A^+$  として吸着する速度を考える。

$$A \rightarrow (A^+)_{ad} + e^- \quad (13)$$

$e^-$  の準位が  $\Delta(eV_i)$  だけ上れば活性系は  $\beta \Delta(eV_i)$  上る(第4図)。従つて此の場合  $a^*$  は(11)の  $a^*$  とはちがつたものであるが今後此のような場合一々断わらない。

$$a^* = a_0^* e^{-\frac{\beta eV_i'}{kT}} \quad (14)$$

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} G a_0^* \left\{ e^{-\frac{\beta eV_i'}{kT}} \lambda_A (1-\theta) - e^{\frac{\alpha eV_i'}{kT}} \lambda_{e,0} \frac{\theta}{a_{A^+}} \right\} \quad (15)$$

$$= k_0 \left\{ e^{-\frac{\beta eV_i'}{kT}} (1-\theta) p_A - \frac{\theta}{K_A} e^{\frac{\alpha eV_i'}{kT}} \right\} \quad (15')$$

$v$  に対する  $V_i, V_i'$  の影響に就いては Hauffe 等<sup>9)</sup> は各々  $e^{-\frac{eV_i}{kT}}, e^{-\frac{eV_i'}{kT}}$  に比例するとしているが正しくは(12), (15)のように指数中の  $V_i, V_i'$  に1より小さい  $\alpha, \beta$  等が乗ぜられなければならない。又(12), (15)に於て  $\theta$  が充分小さく  $V_i, V_i'$  の変化が殆んど  $V_a, V_a'$  即ち  $\theta$  に比例する部分より起るとすれば吸着速度に対する Zeldvitch の式が得られる。

吸着平衡に対しては  $A^-$  の場合、実用形を書けば

$$\theta = \frac{K_A e^{-\frac{eV_i}{kT}} p_A}{1 + K_A e^{-\frac{eV_i}{kT}} p_A} \quad (16)$$

$V_i$  は  $\theta$  の函数なのでむしろ次の如く表わす。

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{eV_i}{kT}} = K p_A \quad (17)$$

$A^+$  の吸着平衡は(16), (17)の  $V_i$  を  $V_i'$  で置き換えた形である。Langmuir 型の吸着と比較すれば  $V_i$  又は  $V_i'$  の影響が大となるに従い  $p_A$  の変化に対する  $\theta$  の変化は小さく Freundlich 型に似てくる。

#### §4. 最初に電子をとる反応

最初に電子をとる反応と言つても種々あるが代表的に  $A+B \rightarrow C+D$  なる反応が次の如く進行する場合を考えよう。



(i) が律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{(1+a_{E^-}\lambda_{E^-}+\dots)} \{\lambda_A\lambda_e - \lambda_{E^-}\lambda_C\} \quad (19)$$

(ii) が部分平衡にあるから

$$\lambda_{E^-}\lambda_B = \lambda_D\lambda_e, \quad \text{即ち } \lambda_{E^-} = \frac{\lambda_D\lambda_e}{\lambda_B} \quad (20)$$

此を(19)に代入して次の結果が得られる。

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*\lambda_e}{\left(1+a_{E^-}\frac{\lambda_D\lambda_e}{\lambda_B}+\dots\right)} \left\{ \lambda_A - \frac{\lambda_C\lambda_D}{\lambda_B} \right\} \quad (21)$$

(ii) が律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{(1+a_{E^-}\lambda_{E^-}+\dots)} \{\lambda_{E^-}\lambda_B - \lambda_D\lambda_e\} \quad (22)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*\lambda_e}{\left(1+a_{E^-}\frac{\lambda_A\lambda_e}{\lambda_C}+\dots\right)} \left\{ \frac{\lambda_A\lambda_B}{\lambda_C} - \lambda_D \right\} \quad (23)$$

$n$  型を触媒とする場合;

$E^-$  の吸着によつて  $V_i$  が増加すれば, (i), (ii) いずれが律速であつても  $a^*$  は (11) の如く  $\lambda_e$  は (1) の如く変化するので

$$a^*\lambda_e \propto e^{-\frac{aeV_i}{kT}} \quad (24)$$

従つて例えば (i) 律速の場合の (21) は実用形で書くと

$$v = \frac{k_0 e^{-\frac{aeV_i}{kT}}}{\left(1+K_{E^-}\frac{p_D}{p_B}e^{-\frac{eV_i}{kT}}+\dots\right)} \left\{ p_A - \frac{1}{K_P} \frac{p_C p_D}{p_B} \right\} \quad (21')$$

同様に (ii) 律速の場合の (23) は実用的に次の形となる

$$v = \frac{k_0 e^{-\frac{aeV_i}{kT}}}{\left(1+K_{E^-}\frac{p_A}{p_C}e^{-\frac{eV_i}{kT}}+\dots\right)} \left\{ \frac{p_A p_B}{p_C} - \frac{p_D}{K_P} \right\} \quad (23')$$

$K_P$  は全過程の平衡常数である。次に助触媒効果に関しては  $n$  型半導体を使い多(低)価金属を入れて  $n_i$  を増加(減少)させ  $V_i$  を減少(増加)させ  $\lambda_e$  を大きく(小さく)すれば若し第2節で述べた  $a$  なる原因のみが効くならば, (i), (ii) いずれが律速でも  $\theta_{E^-}$  が小さい時は  $v$  は増加(減少)する。しかし  $\theta_{E^-}$  が増して分母の  $\lambda_e$  即ち  $e^{-\frac{eV_i}{kT}}$  に比例する項が効いていれば傾向は反対となる。此は接触反応の一般論に於ける  $i$  なる吸着種の微分吸着熱を  $Q_i$  とする時見掛けの活性化エネルギーは全ての被覆度が 0 なる場合に比較して  $\sum \theta_i Q_i$  だけ増加しているという一般的事

項からも了解出来る<sup>1)</sup>。

$p$ 型を触媒とする場合；

此の場合には (i), (ii) いずれが律速でも

$$a^* \lambda_e \propto e^{\frac{aeV_i'}{kT}} \quad (25)$$

であることを考慮すれば (i) 律速か (ii) 律速かに従い各々 (21)' 及び (23)' に於て  $-V_i$  の代りに  $V_i'$  と置いた形の式が得られる。次に助触媒効果に対しては  $p$  型半導体を使い低価 (多価) 金属を入れて  $n_i$  を増加 (減少) させ  $V_i$  を減少 (増加) させ  $\lambda_e$  を小さく (大きく) すれば若し  $a$  なる原因だけが効いているものとすれば (i), (ii) いずれが律速でも  $\theta_{E^-}$  が小さい時は  $v$  は減少 (増加) する。 $\theta_{E^-}$  が或る程度以上であれば傾向は反対となる。

Hauffe 等<sup>6)</sup> は  $N_2O$  の分解に関連し (i) が律速ならば  $n$  型を使い  $n_i$  を増して  $\lambda_e$  を大きくすれば  $v$  は大となり (ii)  $p$  が律速ならば  $p$  型を使い  $n_i$  を増して  $\lambda_e$  を小さく (正穴の活動量を大きく) すれば  $v$  は大きくなると考えている。例えば (ii) 律速の場合の (22) を見れば Hauffe 等の主張が直ちにうなづけるように思われるが部分平衡の条件を考慮すれば (23) の如くなり  $\lambda_e$  は共通因数として外に出、(1)', (25) を参照して上述のような結論となる。従つて Hauffe 等の主張が実際実験事実に適応しているとすれば  $v$  を変える原因としては第 2 節の  $a$  (半導体に特有の部分を含む) だけでなく  $b, c$  等に就いても考えなければならぬと言うことになる。従つて他の金属の導入による見掛けの活性化エネルギーの著しい変化の原因としてはむしろ  $b, c$  等が主なるものであるのかも知れない。Hauffe 等の説を  $b, c$  等の原因によるものとして認めることは不自然ではない。そうすれば半導体特有の見方は助触媒効果の検討に対してあまり重要でなくなる。しかし一定触媒に対する  $v$  を (21)', (23)' の如く  $V_i, V_i'$  等を考慮しつつ表わして実測と比較検討することは依然大切である。助触媒効果も正確には (21)', (23)' 等に於ける  $k_0, K_{E^-}$  及び  $V_i, V_i'$  に含まれるパラメーターが他金属の導入によつて如何に変化するかを調べることによつて検討されなければならない。

## §5. 最初に正穴をとる反応

代表的に次の型の反応を考える。全体としては  $A+B \rightarrow C+D$  である。



(i) が律速ならば

$$\begin{aligned} v &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{(1 + a_{E^+} \lambda_{E^+} + \dots)} \{ \lambda_A - \lambda_{E^+} \lambda_C \lambda_e \} \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{\left( 1 + a_{E^+} \frac{\lambda_D}{\lambda_B \lambda_e} + \dots \right)} \left\{ \lambda_A - \frac{\lambda_C \lambda_D}{\lambda_B} \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

(ii) が律速ならば

$$\begin{aligned} v &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{(1 + a_{E^+} \lambda_{E^+} + \dots)} \{ \lambda_{E^+} \lambda_B \lambda_e - \lambda_D \} \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^*}{\left( 1 + a_{E^+} \frac{\lambda_A}{\lambda_C \lambda_e} + \dots \right)} \left\{ \frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C} - \lambda_D \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

$p$  型半導体を使う場合は  $V_i$  の変化によつて  $a^*$  は (28), (30) いずれの場合も (14) の如く変化する。(21), (23) より (21)', (23)' を得たように (28), (30) より実用形を作ることが出来るが、以下すべて実用形は省略する。助触媒効果に関しては  $p$  型半導体を使い低(多)価金属を導入して  $n_i$  を増加(減少)させて  $V_i$  を減少(増加)させ  $\lambda_e$  を小さく(大きく)すれば  $a$  なる原因だけが効いているものとすれば (i), (ii) いずれが律速的であつても  $\theta_{E^+}$  が小さければ  $v$  は増加(減少)する。 $\theta_{E^+}$  が或る程度大きくなれば傾向は反対となる。

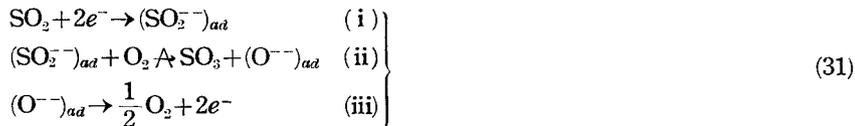
$n$  型半導体を使う場合は  $V_i$  の変化によつて  $a^*$  は (28), (30) いずれの場合も  $a^*$  は (11) の如く変化する。助触媒効果に関しては  $n$  型を使い多(低)価金属を導入して  $n_i$  を増加(減少)させて  $V_i$  を減少(増加)させ  $\lambda_e$  を大きく(小さく)すれば若し  $a$  なる原因だけが効いてくれば (i), (ii) いずれが律速的であつても  $\theta_{E^+}$  が小さければ  $v$  は減少(増加)する。 $\theta_{E^+}$  が大きければ傾向は逆となる。

前節終りに Hauffe 等の意見に関連して述べたように此の場合も助触媒効果に対しては  $b$ ,  $c$  等が重要となるかも知れないことは勿論である。

### §6. $V_i$ 又は $V_i'$ の影響に関する一注意

第3, 4, 5 節で取扱つた反応は各段階いずれも触媒内電子が関係していて  $a^*$  は (11), (14) の如く  $V_i$  や  $V_i'$  によつて変化すると考えられた。しかし更に複雑な反応の場合には或る段階では原系にも生成系にも  $e^-$  が含まれない場合がある。若しそういう段階が律速であれば  $a^*$  は一応  $V_i$  や  $V_i'$  に無関係になるが部分平衡の条件を考慮すれば  $\lambda_e$  がかならず速度表式の中に含まれて来て  $V_i$  や  $V_i'$  に依存することになる。

(例)  $V_2O_5$  触媒による  $SO_2$  酸化反応に対して Calderbank<sup>7)</sup> の提出している様に次のように反応機構を仮定してみる。



(ii) なる段階は  $e^-$  を含まないが其れが律速ならば

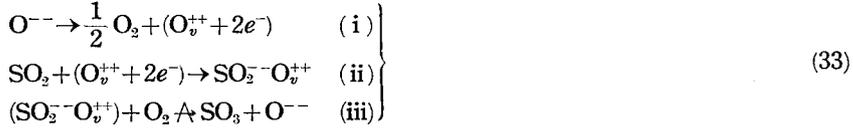
$$\begin{aligned} v &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \{ \lambda_{SO_2^-} \lambda_{O_2} - \lambda_{SO_3} \lambda_{O^-} \}}{(1 + a_{SO_3^-} \lambda_{SO_2} + a_{O^-} \lambda_{O_2} + a_{SO_3} \lambda_{SO_2})} \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \lambda_e^2 \{ \lambda_{SO_2} \lambda_{O_2} - \lambda_{SO_3} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} \}}{(1 + a_{SO_3^-} \lambda_{SO_2} \lambda_e^2 + a_{O^-} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} \lambda_e^2 + a_{SO_3} \lambda_{SO_2})} \end{aligned} \quad (32)$$

(32) の分母の吸着抵抗は 2 乗した形の方が適当かも知れない。(32) の  $a^*$  には  $V_i$  や  $V_i'$  が含まれないが  $\lambda_e$  が分子、分母に表われて来て  $V_i$  に依存する。

### §7. 表面の原子穴が関係する場合

中間段階で表面の酸素原子が奮われたり又は酸素のぬけた穴で反応が行われ触媒内電子は無関係と考えられる場合がある。そのような場合は半導体触媒を用いても  $V_i$  や  $V_i'$  は  $v$  に影響しない。酸素穴は著者が前に取扱つた如く  $(-O)_{ad}$  として吸着種の一つと見做せば良い<sup>7)</sup>。金属原子の穴も同様に取扱える。

(例) 河口<sup>8)</sup>は SO<sub>2</sub> 酸化に対する Calderbank の所論に対し活性点は O<sup>-</sup> の穴に 2e<sup>-</sup> の捕捉されたものとした。O<sup>-</sup> の穴を O<sub>v</sub><sup>++</sup> と書き



しかし O<sup>-</sup> の穴に 2e<sup>-</sup> の捕捉されたものは結局 O の穴であり著者の記法<sup>1)</sup>で次の如く書いて一般論を適用する。



(iii) が律速であれば  $\lambda_{(-\text{O})} = 1/\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$  となり

$$v = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Ga^* (\lambda_{\text{SO}_2} \lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} - \lambda_{\text{SO}_3})}{(1 + a_{\text{SO}_2(-\text{O})} \frac{\lambda_{\text{SO}_2}}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} + a_{\text{SO}_3} \lambda_{\text{SO}_3} + \dots)} \quad (35)$$

此の式には  $\lambda_e$  は入つてこないのので  $V_i$  には依存しない。

### § 8. N<sub>2</sub>O の分解反応

普通仮定されているように N<sub>2</sub>O の分解は第 4 節で述べたような最初に電子をとる反応であり次のように進むものとする。



(i) が律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \lambda_e \left\{ \frac{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}}{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}} - \frac{\lambda_{\text{N}_2}^2 \lambda_{\text{O}_2}}{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}} \right\}}{\left( 1 + a_0 - \frac{\lambda_{\text{N}_2} \lambda_{\text{O}_2}}{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}} \lambda_e + \dots \right)} \quad (37)$$

(ii) が律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \lambda_e \left\{ \frac{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}}{\lambda_{\text{N}_2}} - \frac{\lambda_{\text{N}_2}^2 \lambda_{\text{O}_2}}{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}} \right\}}{\left( 1 + a_0 - \frac{\lambda_{\text{N}_2} \lambda_{\text{O}_2}}{\lambda_{\text{N}_2\text{O}}} \lambda_e + \dots \right)} \quad (38)$$

$a^* \lambda_e$  はいずれの場合も (24) 或いは (25) の如く変化し第 4 節と同様な議論が成立する。

Wanger は n 型の ZnO を使い Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えて  $n_i$  を増しても  $v$  が殆んど増加しないことを認めた。ZnO が半導体触媒として働いている限り被覆度の大小によつて (i), (ii) いずれが律速であつても或る助触媒効果が生ずる筈であるがそうでないのであるからから  $V_i$  中の  $V_e$  が多価の  $G_a$  の導入によつて変らなかつたということになる。従つて表面捕捉準位の  $\rho(E)$  が大きい、被覆度が丁度効かないような状態にあつたとしなければならぬ。又 b, c 等の効果

と相殺したとか、 $n$  型の ZnO は此の場合は半導体触媒として働いていなかったという考えも否定出来ない。

Schwab<sup>9)</sup> 等の  $n$  型の ZnO-LiO 系のデータを見ると  $v$  は  $p_{O_2}$  が大となるとやや小さくなり  $p_{N_2O}$  に対しては其の 1 より大きい次数で効くことを示している。実験開始の  $p_{O_2} = p_{N_2} = 0$  の時は (37), (38) いずれでも  $p_{N_2O}$  に比例する筈であるがデータもそうなっている。 $p_{O_2}$  と増加と共に  $p_{N_2}$  も増加することを考慮すれば (ii) 律速とする (38) の方が (37) より此の場合は多少妥当なようである。 $p$  型に対するこのようなデータが望ましい。

Hauffe<sup>6)</sup> 等の説は第 4 節で多少吟味したが、彼等は  $N_2O$  の分解に対して  $p$  型の NiO を使い Li によつて  $n_i$  を増すと  $v$  は増加し Cr によつて  $n_i$  を減ずると  $v$  は小さくなることを実測し (ii) が律速であるとした。第 4 節で述べたように此の助触媒効果を  $b, c$  等の原因によるものとするれば彼等の実測及び説に対し一応の説明にはなり得る。若し半導体特有の  $a$  の原因より説明しようとするれば次のようになる。先づ  $\theta_{O^-}$  が相当な値になつていてと考えられる。又表面捕捉準位があり  $O^-$  イオンが吸着していない場合に既に  $V_i'$  の中の  $V_i'$  が 0 でない値をとつていなければならない。そうでなければ他金属を入れることによつて  $v$  が変ることを説明出来なくなる。

### § 10. CO の酸化反応

先づ  $p$  型に対して Schwab<sup>9)</sup> 等に従い次の如く進むものとしてみよう。 $O^-$  は触媒表面のものとする。



著者の記法で書き



(i) 律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \left( \lambda_{\text{CO}} - \frac{\lambda_{\text{CO}_2}}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \right)}{\left( 1 + a_{\text{CO}^+} \frac{p_{\text{CO}_2}}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \lambda_e} + a_{(-\text{O}^-)} \frac{1}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \lambda_e} + \dots \right)} \quad (41)$$

$a^*$  は (14) の形

(ii) 律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{\frac{Ga^*}{\lambda_e} \left\{ \lambda_{\text{CO}} - \frac{\lambda_{\text{CO}_2}}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \right\}}{\left( 1 + a_{\text{CO}^+} \frac{\lambda_{\text{CO}}}{\lambda_e} + a_{(-\text{O}^-)} \frac{1}{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \lambda_e} + \dots \right)} \quad (42)$$

$a^*$  は  $V_i$  に無関係

(iii) 律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \left\{ \frac{\lambda_{CO} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{CO_2}} - 1 \right\}}{\left( 1 + a_{CO+} \frac{\lambda_{CO}}{\lambda_e} + a_{(-O-)} \frac{\lambda_{CO}}{\lambda_{CO_2} \lambda_e} + \dots \right)} \quad (42)$$

$a^*$  は (14) の形

さて Schwab 等の  $P$  型の NiO によるデータを見ると  $v$  は  $p_{CO}$  に比例している (41), (42) いずれか適合するかはつきりしない。とにかく  $\theta_{CO+} \approx 0$  と考えなければならない。又此の事実は半導体模型を用いず CO が表面の O を奮うとしても同様に認められ此の実験だけからは区別出来ない。

次に  $n$ -型に対しては Schwab 等に従い次のように考えてみる。



(i) 律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \lambda_e \left( \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} - \frac{\lambda_{CO_2}}{\lambda_{CO}} \right)}{\left( 1 + a_{O-} \frac{\lambda_{CO_2} \lambda_e}{\lambda_{CO}} + \dots \right)} \quad (44)$$

(ii) 律速ならば

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{Ga^* \lambda_e (\lambda_{CO} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} - \lambda_{CO_2})}{(1 + a_{O-} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} \lambda_e + a_{CO} \lambda_{CO} + \dots)^2} \quad (45)$$

$a^* \lambda_e$  はいずれの場合も (24) の如く表わさせる。

Schwab 等の  $n$  型の ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系によるデータを見ると  $v$  は  $p_{O_2}$  に対しては 1 に近い次数,  $p_{CO}$  に対しては 1 より小さい次数を持つようである。(44), (45) いずれでも説明出来ず (43) なる機構は否定されざるを得ない。

彼等は

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = \frac{kp_{CO}p_{O_2}}{1 + bp_{CO} + cp_{O_2}} \quad (46)$$

なる Langmuir 型の式が良いと言っているが, 実際式中の  $b, c$  を求める手続を行つてみると決して良く合うとは言えない。しかし此は CO と O<sub>2</sub> との反応が問題になることを予想させる。

## § 11. SO<sub>2</sub> 酸化反応

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒による SO<sub>2</sub> 酸化速度に対しては多くの研究があるがここでは半導体模型を用いて説明しようとしているものに限定する。Calderbank<sup>7)</sup> は  $p_{SO_2}$  の小さい状況で実験を行い第 6 節の例で述べたように (31) の如く考えている。 $v$  は  $p_{SO_2}^{\frac{1}{2}}$ ,  $p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  に比例するとしているが (32) よりみて  $p_{SO_2}$  が効いていない状況ではという条件ずきで一応認め得る。彼は酸化速度と共に SO<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> 各々の吸着実験を行つた。SO<sub>2</sub> に対しては高温 (410°, 450°C) の吸着等温線は

$\theta/(1-\theta) = Kp_{\text{SO}_2}$  なる Langmuir 型で示され低温に於ける吸着速度は  $p_{\text{SO}_2} L^2 (1-\theta)^2$  に比例するとしている。L は吸着点で第 2 節で述べた Volkenstein<sup>d</sup> の説の如く温度によつて変化している。平衡式と速度式が相応していないが此の点は今は吟味しないとしても平衡式よりは SO<sub>2</sub> も O<sub>2</sub> も中性で吸着するということになる。そうならば半導体模型を用いる必要はなくなり従来の考え方にもどつてしまう。河口<sup>8)</sup> は Calderbank の所論を修正するとして (33) なる機構を提出した。そして Krichevskaya による正反応が  $p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{SO}_2}^{1/2} / p_{\text{SO}_3}^{1/2}$  に比例するとする速度式の  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$  なる因子を説明し得たと言つている。其れは O<sub>2</sub> の吸着量を半導体の格子欠陥の数に反比例するとして  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$  に比例するものうなずけな。むしろ (35) より解釈すべきであろう。又河口は (O<sup>++</sup> + 2e<sup>-</sup>) を活性点とするという考えと同時に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の (010) 面上の上方に出ている O 原子が活性点であるとも言つている。若し後者をとるならばむしろ Calderbank の考えを支持し機構を具体化したということになる。

### 要 約

主として半導体触媒の境界層に出来る電位差が反応速度に如何に影響するかを理解する為に種々の反応機構の場合に就いて、部分平衡の条件、被覆度を考慮し定式化した。同時に助触媒効果に吟味を加えた。又二、三の代表的反応に対する諸家の研究を著者の方法によつて定式化し検討した。

### 文 献

- 1) 進藤, 北大工叢, 1 (1948) 14; 3, (1949) 113.  
室蘭工大研報, 1 (1950) 60.
- 2) 進藤, 室蘭工大研報, 2 (1951) 101, 115.
- 3) 川村・小林・久保・納賀, 電子放射と半導体 (1950) 112.
- 4) F. F. Volkenstein, J. Phys. Chem. U.S.S.R. 23 (1949) 917.
- 5) H. J. Engell, K. Hauffe, Z. für Elektrochemie. 57 (1953) 762.
- 6) K. Hauffe, R. Glanz, H. J. Engell, Z. Phys. Chem., 201 (1952) 223.
- 7) P. H. Calderbank, J. Appl. Chem., 2 (1952) 482.
- 8) 河口, 日化, 75 (1954) 75; 硫酸, 7 (1954) 403.
- 9) G. M. Schwab, Jochera Block, Z. für Elektrochemie., 58 (1954) 756.