



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	7月22日 午前の部：觸媒構造論
Description	討論要旨 Discussions by the Participants
Citation	觸媒, 12, 171-175
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22497
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P171-175.pdf



討 論 要 旨

7月22日 午前の部

〔 觸 媒 構 造 論 〕

1. 序 論

(科 研) 山 口 成 人

触媒の構造論というものは独自の領域を持つていると思う。鉱物学や固体論の常識だけでは律せられない。時には之等分野の常識に反した事でも触媒学では認められてもよい。竹内氏や漆原氏が複雑な触媒を持つて来て、電子線等を撮影してくれと依頼する。この方々は現象的研究の立場から色々のモデルを提案して相談される。鉱物学等の立場からは頂きかねるモデルでも、触媒を扱う人に都合のよいモデルならば、まあよからうと言つておく。之は触媒独自の分野があるから、此の様なスペキュレーションに基づいて、何かよい触媒が出来ればよいと考えられるからである。

次に、1953年、ストックホルムの国際化学会で、ロシアの触媒研究者の発表を聞いた。ロシア語で良く分らぬが、彼等の提示する電子顕微鏡写真等はあまりきれいでない。実用触媒では必ずしもきれいに撮れないのは当然であるから、あまり写真をきれいにする事に凝る必要はない。吸着実験等でも滑らかな線は得られなくても仕方がない。彼等はあまりきれいでないデータを基にして色々議論しているが、実用触媒を研究する意味では当然である。

第2番目にある会社等では、種々の触媒の活性とその写真を沢山調べて、両者の関係を經驗的に求めようとしている。此の様に片端から写真を撮つて、集積されたデータから判断を下すのも一方法である。現状ではデータを集積する事が最大主要事である。

— 討 論 —

戸谷 触媒研究の方法として、今お話しになつたソ連式の經驗的な行き方と、理論的に追求してゆくやり方と2通りあるが、山口氏としてはどちらが良いと思われるか。

山口 私としてはどちらとも言えないが、現代の流れは実用触媒の方向にある。

戸谷 今の発言に対して、触媒の人達特に堀内先生あたりから反論はないか。

2. 水素電極反応における“geometric factor”と “electronic factor”について

(東大工) 及 川 充

慶伊 1) 接触機構を仮定しているが、その基礎如何。放電機構でもよいのではないか。もつとも放電機構の場合には、 γ -吸着エネルギーの関係は反対方向となる。これは本年のJ.C.P., 1月号に Rysserbergh 一派の仕事がある。

2) Ortho-para conversion の場合、Eley-Couper のメカニズムを考えているよう

だが、そうすると、H の吸着熱の変化は、initial, final の energy state に同様に効くので、活性化エネルギーは変わらないことになってしまうと思う。

及川 1) 放電機構については、検討していない。今後考えようと思つている。

2) Ni-Cu 合金で、組成が変わると吸着エネルギーが変わる。そのために活性化エネルギーが変わると思う。

山口 Ni-Cu 合金の作り方は。

及川 両者の melting point 以上で Tamman 炉で作つた。東大冶金の松山先生にお願いして作つた。Vegard の法則に従つているから、よく混じている。

山口 Ni-Cu は中々混らぬ筈だ。強磁場でのみ ferro-magnetic になるという論文があるが、これを考慮しているか。

及川 よく考えていない。H₂ 処理した後の磁性は Fig. 3 の通り、Ni 40% 以下では強磁性ではなくなる。従つて、まず *d*-hole はなからう。

岡本 過電圧一定になるまでの時間、H の吸収の影響如何。

及川 Ni から Cu に移ると共に Tafel 線の傾向が変わる。Ni では 10⁻⁴ amp. 迄は直線的だが、高電流側は直線からずれる。Cu では時間的变化はない。然し Ni では安定する迄時間がかかるので、岡本先生が御指摘された通り(電気化学学会)、H の吸収が問題になると思う。

進藤 Fig. 3 の不連続線とは何か。

及川 Ni-Cu 合金では、Ni 40% の処で *d*-hole がなくなる。之に応じて、Tafel 線も Ni 40% 以下では急に純 Cu の線に近ずいて収斂する。この急激な変化を不連続線と呼んだ。Ni 40% 以下では完全に純 Cu の線に一致すると期待した。然し Ni 27% の線はかなり純 Cu の線から離れており、Ni 側に出て来る。之は表面に Ni が析出したためかも知れない。

進藤 接触機構を仮定した根拠は、page 2 の式を使うためだと思うが、この程度の想定ならばどちらでもよい。即ち、



でも、此の式でやれると思う。根拠は薄弱。立体障害等はどうか。

及川 接触機構を強調する事は出来ない。Pt との比較のために接触機構とした。

堀内 Fig. 2 を低電流まで extrapolate すれば Fig. 5 位のものが出来る。 $i \rightarrow 0$ に extrapolate して i を取つたらよいのではないか。Fig. 5 の解析と比較すればよいではないか。

山口 bulk と surface の現象を一緒にしてよいか。

及川 surface の electronic state が分からぬので、bulk で近似した。Fig. 5 の実測からみて此の近似は許されると思う。

佐藤(東工大) *d*-hole と再結合反応との比較はうまくゆかぬ。金属の仕事函数と電極反応を比較したら如何。

堀内 佐藤さんは合金で再結合をやつていないか。

佐藤 やつていない。

3. 水銀水素電極反応の機構について

(立教大) 三矢篤・山崎恒博・堀昭吉・青山泰三

戸谷 misprint の説明がよく分かりませんが。

三矢 第7図の縦軸を1.8倍する。

堀内 使用した装置について詳細な説明をお願いします。

三矢 (同上に対して説明あり)

堀内 測定に要した時間はどれ位ですか。

三矢 2週間で、polarizationを切つた事はありません。

堀内 平衡と思つている所でも、Hg-ionによる steady current があり、真の平衡でない可能性が有るのではないか。

三矢 その可能性は有ります。

堀内 mechanical vibration を与えて、平衡に早く達する様にしたら如何。不純物をもつと神経質に除いた方がよい。

4. 反応系ポテンシャルエネルギー曲面計算の一方法

(東工大) 安盛岩雄 (佐藤伸代読)

廣田 最近有機反応論などにおいて分子軌道法による議論がさかんであるようだが、このような問題を分子軌道法で扱うのはどうであるか？。

佐藤 分子軌道法の場合、いわゆる configuration interaction をいれないかぎり、原子間距離の大きい所で近似がずつとわるくなる。もし configuration interaction を入れるならば、その取扱いは結局はこの計算のような原子軌道法にイオン構造の影響をいれたものと同一のものになるであろう。

堀内 H_3 を H_2 分子における James-Coolidge の取扱いと同様の方法で扱うことは大変望ましいように思うが如何？。

佐藤 それはおそろしく面倒な計算となるであろう。

中村 この計算に用いられた分光学的 data は何と何であるか？。特にイオン構造をいれた計算の場合、例えば H^- とか H_2^- のようなイオン又は分子イオンの分光学的 data を用いているか？。

佐藤 用いた分光学的 data は H_2 分子の結合エネルギーに関するもののみである。

中村 この計算は W. Moffit の考え方を基礎とされたものと思われるが、それならば今言ったイオン又は分子イオンに関する分光学的 data をも取入れる方が「すじ」が通るのであるまいか？。次に講演要旨(10頁)に HRE による結果が著しく改良されたとあるが、その改良の意味如何？。

佐藤 活性化エネルギーの実験値と理論値の一致が良くなつたことを言う。

中村 変分法にたよつた純理論計算と異つて、このような半経験的方法計算では、二三の数値的結果が「良く」なつたというだけでは、未だ手放してよるこべないと思えるが。

(編輯者註) 本講演当日(7月22日)は都合により安盛氏の出席が不能となつたので、東工大の佐藤氏が代読され、翌23日安盛氏により講演並びに討論に対する応答の追加があつた。以下は23日に於ける討論追加の内容である。

廣田 この種の理論としては、結果が数値的にどうこうというだけでなく、もつと suggestive なものを含んでいて欲しいように思う。尚、数値的結果に関してであるが、結果の精度つまりその error の upper limit のようなものをも見積り得ないものか？。

安盛 この計算は empirical な data を使う為それは困難である。

中村 広田先生の「suggestive な」ということに賛成である。それは物理的意味をはつきりさせるということでもある。

進藤 此の方法のどこが良いのか、定性的に。

安盛 振動エネルギーを小さくし、近似度を良くすることをねらっている。

5. 金属表面の活性中心について

(科 研) 山 口 成 人

松井 私の実験では、Fe 腐蝕の際 etching pit は (110) 面で大部分囲まれているが如何。

山口 Fe 腐蝕の場合、面は (110), (111), (100) の順で出る。従つて (110) 面が出るという事は不自然ではないと思う。(110) 面の出るのは之から述べる腐蝕の条件で異なる。

廣田 etching の前は如何。

山口 mechanical treatment では Beilby layer が出来ている。堀内先生の Ni-wire を巻いた実験とは多少関係があると思う。

廣田 触媒作用との関係はどうですか。

山口 わからない。etching した場合のみやつている。

堀内 一度腐蝕して真空中で annealing し、それから酸化した場合を観測しましたか。

山口 しておりませんが、写真がよたつくと思う。200~300°C の salt bath で酸化している。触媒学の立場からやつて見る必要があると思います。

松井 一般に etching figure は、anneal すると滑らかな写真が得られる。併し、例えば箔のようにひずみのあるものを anneal すると、角のある写真が得られる。後者は例えば箔にする時ひずみがかかっているから、anneal すると安定な面が成長し、角が表れるのだろう。

山口 話はそれるが、単結晶は歪ませると anneal することの繰り返しで出来たものだから、もう歪まなくなる。松井氏の挙げた例は Au についてか。

松井 Rhodin の data で、Cu についてだ。

戸田 etching 液で変るか。

山口 或る程度変る。液だけでなく、濃度とか温度など種々の条件で変るのでないか。

松井 稜線の白いラインは電子顕微鏡のシボりに影響されるか。

山口 影響されない。ラインの幅はシボリの大きさに拘わらず constant である。

永山 地金の金属を溶解した場合には、酸化物の層の方は、稜の部分だけが溶かされて薄くなる筈だ。電子顕微鏡写真のような結果が出たのはそのためではないのか。従つて、演者の説とは逆に、面は inactive で、稜の方が active であると考えるべきである。

(追加) 金属の酸化像について

(科 研) 山 口 成 人

廣田 酸素でなく、金属原子が動くのだと思います。

山口 そうですか。

高石 御説によると、拡散係数が方向によつて異なると思う。そうすると、拡散係数はテンソルであつて、この場合その対称性が悪い。Cubic crystal でこの様に対称性の悪いテンソ

ルになることは理論的に絶対承認し難い。

山口 理論はよくわかりませんが、net-plane の間隔の遠いものの方向への diff. が速いとすると、実験が説明出来て具合がよいという話です。

堤 Ni の plate, wire を HNO_3 で酸化、 H_2 で還元し、之を etching したのについてやつてくれると有難い。即ち還元触媒の active center が如何なるか調べられるとよいと思う。

米田 稜が inactive だとの説は常識に反する。地金を溶かす時 active な稜が除かれて薄くなつたと考えるべきである。

山口 何となく考えにくい。

進藤 酸化膜の activity と触媒の activity と混同してはならない。

山口 etching で active point が取られたということにはなると思う。Beilby layer の薄い時(試料自体は厚い) etching なしでやると、稜が逆に厚く出た。

米田 貴説に従うと、色々な金属の酸化膜で此の様に稜が薄く出ており、面と稜における酸化膜の厚さの比が大体一定である。而もその厚さが触媒活性の目安だといわれますが、そうすると、おらゆる金属で、稜と面の activity の比は一定であるということになる。

山口 お説の通りです。

慶伊 此の論文は、active center の実体如何ということに対する御試案と思うが、此の実験と触媒実験とは比較出来るか。

山口 Ni-wire の実験でやつたらよいと思う。

島岡 fresh metal surface は得難い。既に数原子層の酸化膜がある時、更に酸化が進むと考えて取扱うべきである。

山口 細い事はよくわかりませんが、Raney-Ni, 漆原-Ni, では相当 rough な取扱いもしている。

堤 還元 Ni では Benzene, double bond, nitro-group 等の還元にたいし、それぞれ active な fraction が異なる。その点 active center の解釈があやふやではないか。最も活性な点は 0.2% 位で、腐蝕の場合は活性点の弱い所だけが残るのではないかと思う。その点御注意願いたい。

山口 ただ表面のむらを説明しただけです。

7月22日 午後の部

〔 触 媒 反 應 論 〕

6. 序 論

(阪 大) 広 田 鋼 藏

金属触媒の研究は最近金属酸化物のそれに比して低調になつて来た。しかし、組成的には金属の方が簡単であるから触媒作用を理論的に追求するためには金属触媒の研究を重視しなければならぬ。第一に、古くは H. S. Taylor により活性中心の名で取り上げられた触媒面の不均一性の問題がある。彼の不飽和原子価の考えは好しくないが、不均一性の原因としては先ず