



Title	酸化亜鉛による酸素の光脱離および光吸着
Author(s)	藤田, 勇三郎; FUJITA, Yuzaburo; 管, 孝男 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 15, 21-34
Issue Date	1958-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22522
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P21-34.pdf



酸化亜鉛による酸素の光脱離および光吸着

藤田勇三郎 管 孝男

(北大触媒研究所)

(昭和33年2月受理)

Photodesorption and Photoadsorption of Oxygen on Zinc Oxide

Yuzaburo FUJITA and Takao KWAN

Abstract

The effect of light-irradiation on oxygen-zinc oxide adsorption system was investigated with lights having wavelengths near fundamental absorption of the adsorbent on both degassed and oxidized zinc oxide samples kept at temperatures $-195-300^{\circ}\text{C}$. Photodesorption of oxygen was found to occur on the degassed sample at room temperature and below whereas photoresponse turned out to be an irreversible sorption on the oxidized sample. With rise of the temperature of adsorption vessel, photoeffect of any sort became faint and disappeared above 200°C .

Initial rates of photodesorption obeyed the relation, $(dp/dt) = k_d I^{0.73}$, with temperature coefficient almost equal to zero. On the other hand, initial photoadsorption rates were expressed by $(-dp/dt) = k_a I^{0.63}$ with temperature coefficient -3 kcal/mole. Here, I is the light intensity and k_d and k_a are constants.

The $p-T$ relation of the degassed zinc oxide was also investigated *in situ* without light by raising the temperature of the adsorption vessel from room temperature to 300°C at a constant rate. A distinct maximum appeared in the plot of p against T at $150-200^{\circ}\text{C}$. From this shape of the $p-T$ curve as well as other informations available it was thought that so-called activated adsorption or dissociative sorption of oxygen may appear only near and above the maximum temperature or that some weakly chemisorbed oxygen of probably molecular form is present as an adsorption intermediate on the surface below the maximum temperature, *viz.*, the temperature range where photoeffects have actually been observed.

Photodesorption or photoadsorption phenomenon was discussed in terms of such an adsorbed oxygen intermediate as well as positive hole or electron created upon irradiation.

緒 言

固体の気相における接触機構を明らかにする場合まず気体分子と固体との相互作用が問題となる。気体分子の吸着によつて電子移行がおこれば、当然固体の物理的性質が變つてくるであらう。このような相互作用を研究する方法として近年次の二つの方法が採られている。一つは吸着による固体の物性、例えば電気伝導度、仕事函数、表面電位等の変化を測定することで、

主として物理学者により研究されている¹⁾。他の一つの方向は固体内の荷電体濃度を変える方法で、主として化学者の興味の対象になつている。例えば半導体触媒に原子価のちがう不純物を加えることにより固体内の荷電体の濃度を変え、これをパラメーターとして吸着あるいは触媒活性の変化を研究するがごときである。しかしこの方法は荷電体濃度ばかりでなく、他のパラメーターも変える可能性があるため、えられた結果は複雑になる。例えば種々の不純物を導入した酸化ニッケルによる一酸化炭素の酸化反応の場合、研究者により全く逆の結果が報告されている。この点固体の特性吸収の光により荷電体を固体内につくり、それと吸着体との相互作用を研究する方法は荷電体濃度のみをパラメーターとして変えうる利点があり、最近注目されつつある固体の光触媒作用、ならびに光伝導の機構解明にも寄与するものと考えられる。

Hedvall (1936) の研究²⁾はこの方向の最初の研究で、光伝導性 HgS の溶液中における色素吸着が HgS の特性吸収の光で増加することをみとめた。最近になつて酸化物、硫化物等の半導体による過酸化水素の光合成反応が相次いで研究され³⁾、一方これら物質の光伝導研究も活潑化した。ただ Melnick⁴⁾ は半融酸化亜鉛の光伝導をしらべ大気中の酸素が酸化亜鉛の光伝導に大きく影響を与えることを認めたのは注目されてよい。しかしこの場合に光脱離又は光吸着の直接的証明はなく、原因になるものは吸着量の変化ではなく吸着サイトの質的变化としても説明できる⁵⁾。

固体—気体系での光脱離あるいは光吸着の研究は、Terenin⁶⁾、小林及び川路⁷⁾により既におこなわれている。Terenin は ZnO—O₂ 系に鉄の閃光をあて光脱離のおこることを圧力測定により直接確めた。また小林等は ZnS—O₂ 系において、ZnS の特性吸収の光が光吸着をおこすことを確め、同時に酸素吸着による表面電位の測定もおこなつた。

我々は先に述べたような考えからこの研究を取上げ、先ず比較的物性のよく研究されている酸化亜鉛—酸素系の光効果をしらべた。その結果、酸素の光脱離又は光吸着等の現象は酸化亜鉛の前処理によつて全く逆転するものであるということを見出した。ここでは先ずこの新事実を報告し、かかる光効果にあずかる酸素の吸着状態或いは光効果の機構等について検討してみよう。

§1. 実験方法および結果

(1) 実験方法

(a) 試料および実験装置

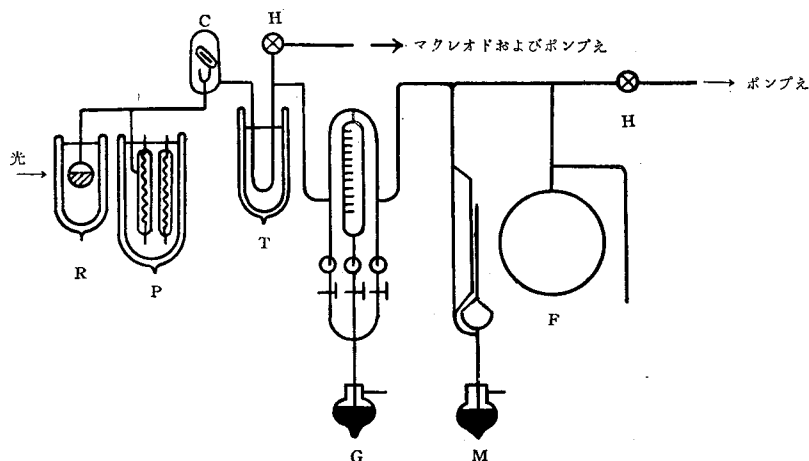
酸化亜鉛：以前に炭酸ガスの吸着に使用したものと同一試料⁸⁾で、硝酸亜鉛と炭酸アンモニオンとから塩基性炭酸亜鉛をつくり、それを空気中で 500°C に加熱分解したものである。分光学的純度は 99.9% であり不純物は主として鉄である。窒素吸着による B.E.T. 表面積は 6.2 m²/g である。この試料 0.28 g をパイロ硝子製の反応器に入れて使用した。

- 1) R. H. Kingston, *Semiconductor Surface Physics* (1956).
- 2) J. A. Hedvall, *Z. physik. Chem.* **B 32**, 383 (1936).
- 3) M. C. Markham and K. J. Laidler, *J. Phys. Chem.* **57**, 363 (1953); J. G. Calvert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2850 (1953); *ibid.* **76**, 820 (1954); *ibid.* **76**, 2575 (1954); D. Trivich *et al.*, *J. Phys. Chem.* **59**, 966 (1955).
- 4) D. A. Melnick, *J. Chem. Phys.* **26**, 1136 (1957).
- 5) G. W. Pratt, Jr. and H. H. Kolm, *Semiconductor Surface Physics* 297 (1956).
- 6) A. N. Terenin, *Problems of Kinetics and Catalysis* **8**, 17 (1955) USSR; *C. A.* **50**, 1452 (1956).
- 7) A. Kobayashi and S. Kawaji, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 270 (1955).
- 8) T. Kwan, T. Kinuyama and Y. Fujita, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* **3**, 31 (1953).

酸素： 過マンガン酸カリを真空中で加熱分解し発生した酸素を液体窒素の温度で数回蒸溜を繰返して精製した。

その他のガスも一般的操作で精製したものをを使用した。

実験装置： 光効果測定に使用したものを第1図に示す。



第1図 測定装置

R: 反応器 C: グリースレスコック P: ピラニー圧力計
G: 水銀ガスビュレット T: トラップ H: 水銀カット
M: マクレオド圧力計 F: ガス溜フラスコ

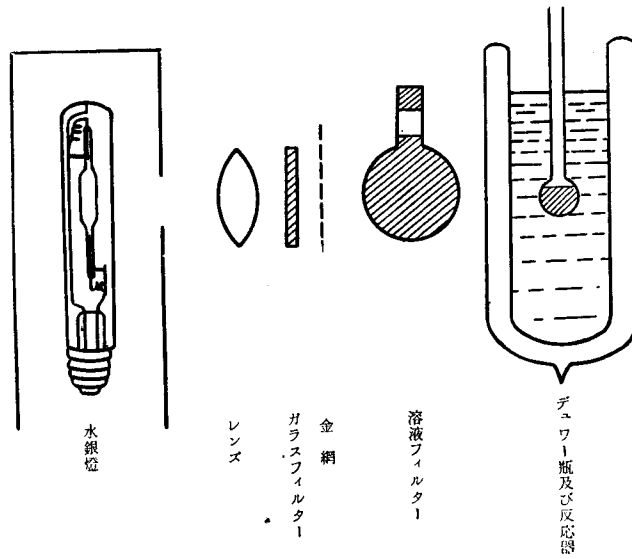
装置は大別して反応器，ガス溜，マクレオド計及び排気ポンプの各部分からできていて，主要部分には水銀カット，グリースレスコックを使用した。グリースレスコックから，ピラニー圧力計および反応器をふくむ部分の容積は約40 ccである。気体導入には最小2 ccから最大40 ccまで容積が変えられるようになっていた水銀ガスビュレットを使用した。ガス溜部分の容積は大きい(約4 l)ので少量のガスを採りだしても圧は殆んど一定に保たれる。

ピラニー圧力計は径20 μ のタングステン線約30 cmを内径1 cmのガラス管内に張つたものを2個使用し，1個は充分ベークアウトした後封じ切つてコンペンセータとして両者をブリッジ回路に挿入した。ピラニー計は水浴に入れ温度を一定に保つた。感度はマクレオド計を標準として，酸素圧にして 1×10^{-6} mmHg/div程度であつた。零点の移動は毎日マクレオド計で較正した。

光学系： 配置を第2図に示す。

光源はマツダ超高压水銀燈 SHL-100 UVを使用した。水銀燈は点燈後約10分間放置して輝度が一定となつてから光照射をおこなつた。光を石英レンズを通しパイロ硝子製の反応器にあてる。反応器は温度を一定に保つため光路窓を有するデュワー瓶の水中に浸した。高温で実験をおこなう場合にはパイロ硝子の窓を設えた電気炉を使用した。光強度は黒化した銅網を1枚乃至2枚光路におき調節した。この銅網の透過率は光電光度計で測定し1枚につき37.5%の値をえた。

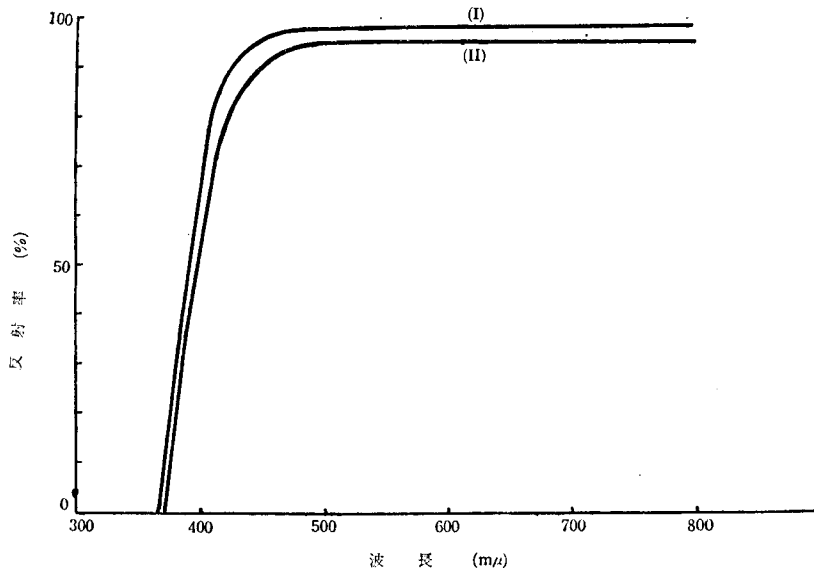
フィルター系： 低圧で光効果を確める場合熱線の除去が特に必要なのでガラスフィルターと溶液フィルターを併用して必要な波長域の光を採りだすようにした。使用したガラスフィルターはマツダ色フィルターセット(50×50 mm，厚さ2~5 mm)でその波長特性は念の為測



第2図 光学系

定したが発表されている特性⁹⁾とほぼ一致した。溶液フィルターには硫酸銅 (100 g/l) を石英フラスコ (径 5 cm) に入れて用いた。硫酸銅溶液 (5 cm 層) の透過率の波長特性は光電光度計および赤外分光計で測定し、600 m μ 以上の可視および赤外線は完全に遮断されることを確めた。

酸化亜鉛の反射率：分光反射測定装置を使用し、標準白板として酸化マグネシウムを用いて試料の反射率を測定した結果を第3図に示す。



第3図 酸化亜鉛の反射率

(I) は酸化亜鉛を空気中で 500°C に加熱したもの、(II) は酸化亜鉛を真空中 500°C で排気した後室温で空気に触れさせた試料の測定結果である。この結果はこれまで測定された酸化亜鉛

9) 東 堯・他, 東芝レビュー 4, 159 (1950).

の透過率の測定結果¹⁰⁾と略々一致している。

(b) 実験操作

酸化亜鉛を 300°C で排気した後反応器を処定の温度に保ち、ガスビュレットから一定量のガスを導入して略々平衡に達した後、グリースレスコックを閉じて光照射を開始して気相圧の変化を 15 秒おきに追跡した。大低の場合平衡圧は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mmHg 附近で測定した。光強度の影響を調べる場合は光路に金網を挿入して同様の測定を繰返した。一連の測定が終つたら再び 300°C で排気して同様の測定を繰返した。

(2) 酸素の光脱離

(a) 光脱離のおこる状態

酸化亜鉛を 300°C で 10^{-5} mmHg 程度まで排気して室温で酸素を導入した場合、光照射によつて光脱離がおこる。

同一試料をニッケル板にはさみ(厚さ 2 mm 位) 直流抵抗を測定した。排気前には数 $M\Omega$ で非常に抵抗が大きい。温度を上げながら排気を続けると 200°C 位から急激に抵抗が減少しはじめ、300°C で排気を続けると十数 Ω 程度まで減少しそれ以上余り変らない。この状態を“還元状態”と名付けておく。

還元状態で種々のガスの吸着による抵抗変化を室温でしらべたが、酸素以外のヘリウム、水素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気等ではほとんど変化はない。酸素の場合には室温で数 mmHg 導入すると急速に抵抗は数 $K\Omega$ に増大する。

還元状態で上述のガスの吸着系における光効果を測定したが、吸着によつて抵抗変化を示さないガス即ち酸素以外では光効果は全然認められなかつた。これ等のガスのうちには光効果測定状況で、酸化亜鉛に酸素ガスより多く吸着する CO_2 , H_2O が含まれており、然も“光効果”が認められないという事実は、 O_2 脱離の“光効果”が熱効果を含んでいないことを意味する。

(b) 光脱離の波長特性

前述のガラスフィルター系および熱線除去用の水 5 cm 層を使用して室温で酸素の光脱離のおこる波長範囲をしらべた。酸化亜鉛の特性吸収端より短波長の光では顕著な光脱離がおこる。5500 Å 附近でもごくわずかの効果が見られたが、それ以上の長波長の光では光効果は全然認められなかつた。超高圧水銀燈からの放射光の比エネルギーは 5460 Å および 5800 Å が最大であるから、この附近の光でもごくわずかの光効果しか与えないことは酸素の光脱離には酸化亜鉛の特性吸収の光が最も効いていることを示すものに外ならない。

以下の実験では光効果の顕著に認められる波長範囲の光を使用するため、ガラスフィルター VC1B⁹⁾ および硫酸銅溶液フィルターを併用した(3650~4350 Å)。

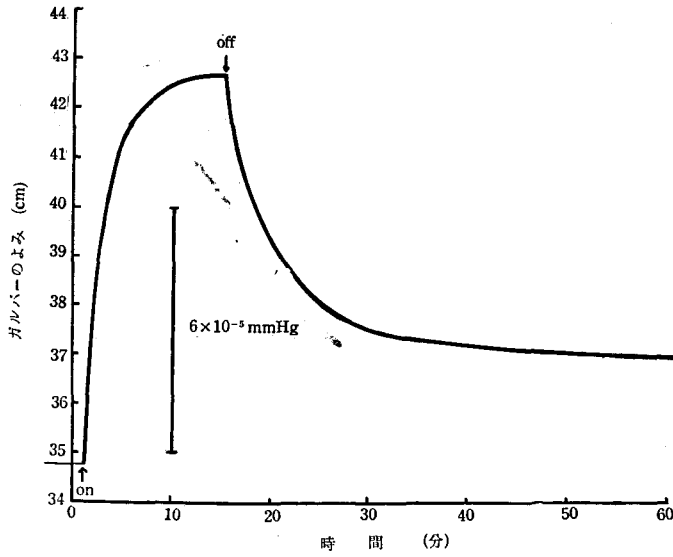
光脱離の典型的な例を第 4 図に示す。

光照射により急速に脱離がおこり次第に速度は遅くなりてやがて定常状態に達する。光を切ると最初は急速に吸着がおこるが時間とともに速度は遅くなり、暗処における平衡圧には完全にもどらないことがわかる。

同一表面に何度も光照射を繰返すと次第に光脱離の初期速度は減少し、また定常状態における圧も減少する。

光照射後反応器に振動を与え毎回新しい酸化亜鉛の表面が照射されるようにすると結果は

10) E. Mollwo and F. Stöckmann, *Ann. Phys., Lpz.* **3**, 223 (1948); P. H. Miller, Jr., *Semiconducting Materials* 172 (1951).



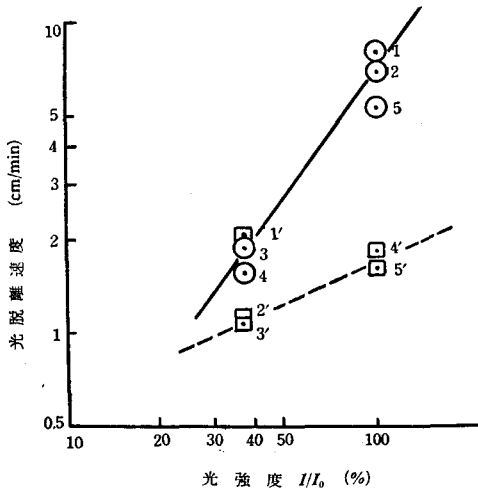
第4図 酸素の光脱離
 温度: 18.2°C 平衡圧: 4×10^{-1} mmHg

完全に再現する。この事実は実際に光にあたっている部分は酸化亜鉛全体のごく小部分であり、反応器の軽い振動で毎回新しい面があらわれることを示すものである。

以下の定量的測定をおこなう場合には上述の方法を採り、再現性のある結果がえられるようにした。

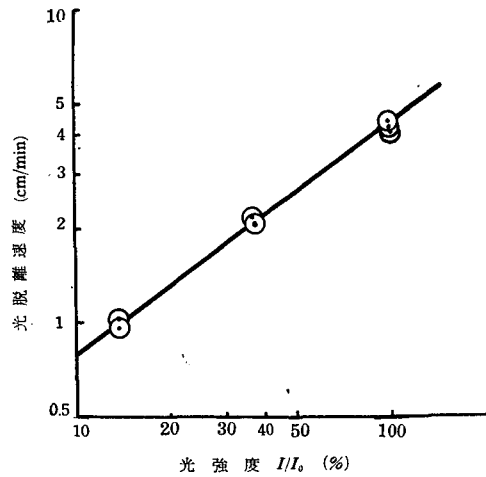
(c) 光脱離初期速度に対する光強度の影響

(b) に述べたように同一表面に繰返して光照射をすれば、光脱離速度は次第に減少して酸化



第5図 光脱離初期速度と光強度との関係
 温度: 19.3°C 平衡圧: 4.5×10^{-1} mmHg
 $1 \text{ cm/min} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mmHg/min}$

□は○測定後一晩暗処に放置して測定した値を示す。



第6図 光脱離初期速度と光強度との関係
 条件は第5図と同じ

亜鉛の表面状態に変化のおこることがわかる。

光強度を変えて酸化亜鉛の同一表面に照射を繰返した場合の結果を第5図に示す。測定点に附した番号は測定の順序を示す。

光照射ごとに新しい面がでるようにし、照射時間を短かくし(1分前後)、光強度の小さい処から測定していけば第6図に示されるような再現性のある結果がえられる。この場合酸素の平衡圧は 4.5×10^{-4} mmHg, 吸着率 $\theta \approx 10^{-3}$ 程度、温度は 19.3°C である。

光脱離初期速度 v_d と光強度 I との関係は

$$v_d = k_d I^n$$

であらわされる。但し k_d , n は恒数である。

恒数 n の値は第1表に示すように温度によつて殆んど変わらない。

第 1 表

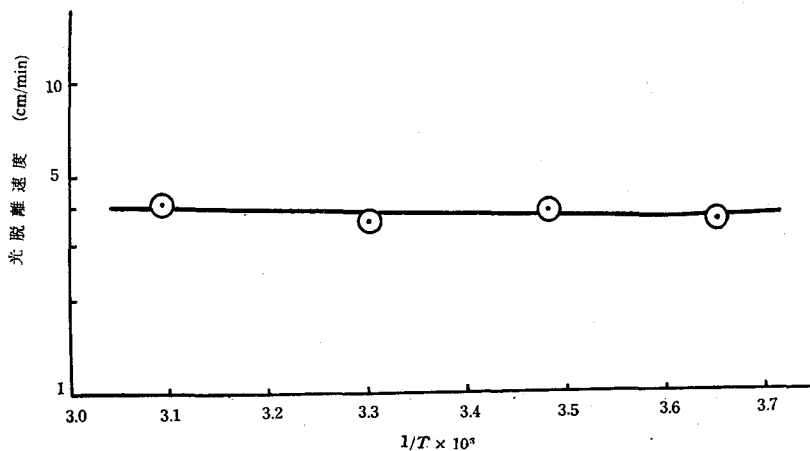
T ($^\circ\text{C}$)	23.5	19.8	-195.8
n	0.73	0.73	0.74

(d) 光脱離初期速度の温度変化

光脱離初期速度が温度によつてどのように変るかを一定の光強度でしらべた。

恒容の反応器で温度を変えた場合に、酸素の平衡圧が各温度で略々一定になるように大容量のガス溜をつけ大容積中で吸着平衡に達せしめた後、グリースレスコックを閉じて小容積中で光照射を行つた。更に反応器を他の温度に保ちコックを開き大容積中で吸着平衡に達せしめた後、コックを閉じて光照射をおこなうようにした。このようにして平衡圧の変化は、平衡圧 3.5×10^{-4} mmHg 附近で、温度範囲 $0^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ 間で 4×10^{-5} mmHg 以内に保つた。この状況で吸着率の変化は $\theta = 3 \times 10^{-3}$ 附近で $\Delta\theta = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度である。

光脱離初期速度は 0°C から 50°C まで温度によらず一定である (第7図)。



第7図 光脱離初期速度の温度変化

平衡圧 $\sim 3.5 \times 10^{-4}$ mmHg $1 \text{ cm/min} = 1.2 \times 10^{-5}$ mmHg/min

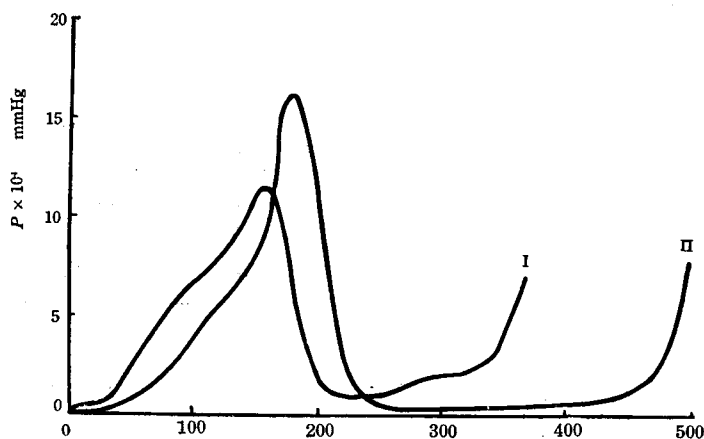
従つて、光脱離の活性化熱 ΔE_a は n が温度によらず一定であるから

$$\Delta E_a = R \frac{d \ln k_a}{d(1/T)} \doteq 0$$

となる。

(e) 還元状態における恒容圧力変化

光脱離のおこる状態において、一定容積中で一定速度で反応器の温度を上げた場合、気相の酸素圧変化は第8図のように 150~200°C で顕著な極大をもつことがわかつた。この場合反応器の温度上昇速度は $\frac{dT}{dt} = 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。



第8図 還元状態における恒容圧力変化

I: 300°C 排気 II: 500°C 排気

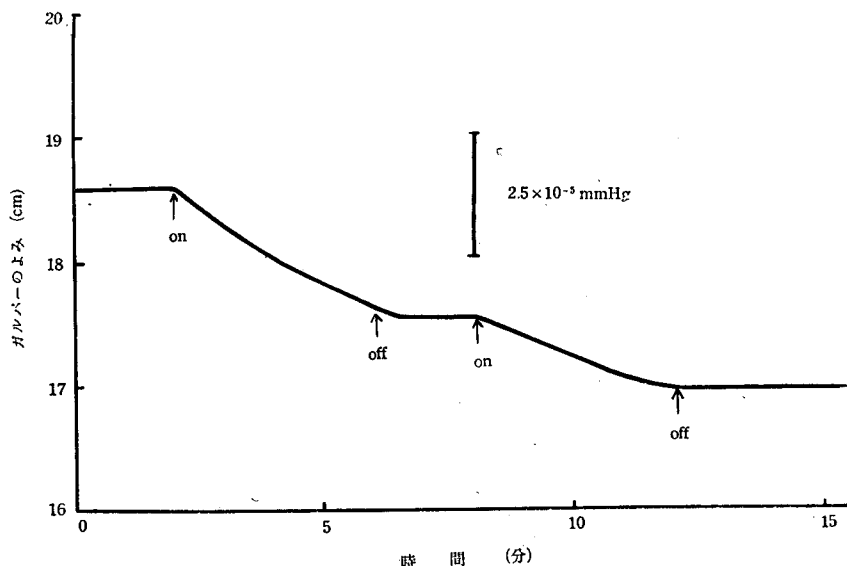
さて極大の位置というのは恒圧吸着量曲線 (isobar) の谷にほぼ対応するもので、これより低温側と高温側とでは酸素の吸着状態に差があると推察される。低温側では温度の上下で可逆的に圧が変化し比較的弱い吸着力と小さな活性化熱をもち、高温では圧は減る一方でより強く吸着し活性化熱はより大きいと判断される。これらを「低温型」及び「高温型」吸着とそれぞれよんでおこう。

圧力対温度曲線にあらわれる極大の位置は、試料の排気温度によつて変つてくる。即ち、300°C 位の排気温度では 150°C 附近にあらわれるが、500°C で排気した場合には室温における酸素の吸着量が数倍に増大するとともに、極大の位置は高温側に移動し、極大のあらわれかたも顕著になる。

(f) 高温における光効果

(e) に述べた恒容圧力変化の測定から、酸素の光脱離は「低温型」吸着酸素について観測されたものであることがわかつた。それで「高温型」吸着酸素ではどのような光効果が認められるかに興味をもち極大附近およびそれ以上の温度で光効果をしらべた。試料を 300°C で排気後 150°C で酸素を導入し光照射をおこなつた場合の結果を第9図に示す。即ち、わずかながら不可逆な光吸着がおこつた。

この測定後、さらに温度を 300°C に上げ光効果をしらべたが、この場合は光吸着も光脱離も認められなかつた。この状態から再び 150°C に温度を下げて光照射をおこなつたところが、最初と異なり光効果はなくなつていた。この結果は酸化亜鉛を空气中で温度を 300°C に上げた



第9図 高温における光吸着
温度：150°C 平衡圧： 4.6×10^{-4} mmHg

後150°Cに下げた場合とそうしない場合とでは表面状態の変化がおこることを示す。

300°Cで酸素を導入した場合、酸化亜鉛の抵抗は十数Ωから急速に数百KΩに増大するからかなり酸化された状態にある。上述の不可逆的光吸着は、後で述べる酸化状態での光吸着の高温側に対応するものと考えられる。

(3) 酸素の光吸着

(a) 光吸着のおこる状態*

酸化亜鉛を300°Cで 10^{-5} mmHg程度まで排気し、その温度で数mmHgの酸素を導入して酸化させた後、室温に下げて排気する。この状態では酸化亜鉛の直流抵抗は非常に大きく、MQの桁になっている。この状態を“酸化状態”と名付けておく。

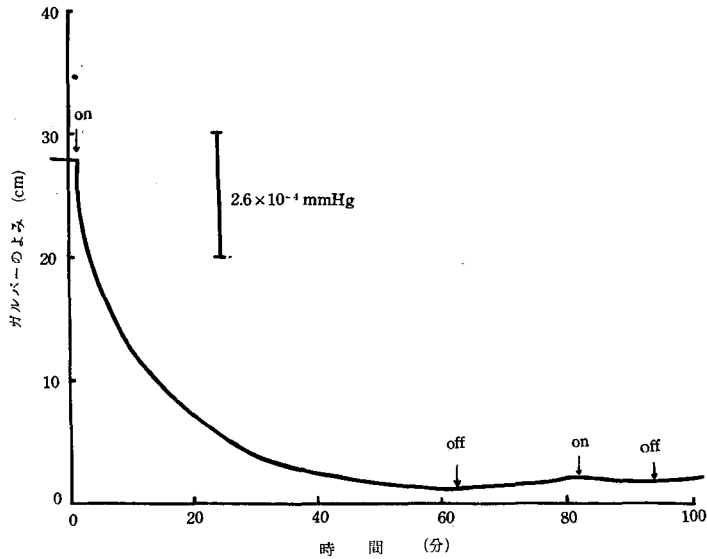
酸化状態では室温における酸素の吸着量は還元状態のそれに較べて少なく1/10程度である。

酸化状態では光照射により不可逆な酸素の光吸着がおこる。同一表面に照射を繰返すと光吸着速度は次第に小さくなる。第10図に代表的な光吸着の例を示す。この場合酸素の平衡圧は 6.3×10^{-3} mmHg、温度は18°Cである。

光吸着の場合は光脱離の場合と異なり、光遮断で圧力はもとにもどらず完全に不可逆である。光脱離の場合のように同一面に繰返して照射すると光吸着速度は減少してゆく。容器をたたいて新しい面を出すと速度は再現する。(b)以下に述べる定量的測定の場合には照射毎に反応器をたたいて新しい面をだし、また照射時間も短かくした。

光吸着の一連の実験を終えたのち、300°Cで排気し前述と同様の処理をすれば再び光吸着のおこる状態が再現する。また300°Cで排気後、室温に下げ酸素を導入すれば(2)(a)の還元状態、即ち光脱離のおこる状態になる。このように試料の前処理によつて光脱離、あるいは光吸着のおこる状態は任意に再現できる。

* 光照射により酸素圧の減少を伴う現象をかりに光吸着と呼んでおく。



第10図 酸素の光吸着
温度: 18°C 平衡圧: 6.3×10^{-3} mmHg

(b) 光吸着の波長特性

(2)(b)に述べたと同様な操作で、光吸着の波長特性をしらべた。

波長特性は光脱離の場合と全く同じで、酸化亜鉛の特性吸収の波長領域では顕著な光吸着がおこる。5500 Å 付近でもごくわずかに光脱離がおこるが、それ以上の長波長の光では全然光効果はない。以下の実験では光吸着の顕著にあらわれる 3650~4350 Å (VC1 B+CuSO₄ soln) の光を用いた。

(c) 光吸着初期速度に対する光強度の影響

光脱離の場合と同じ操作で光強度の光吸着初期速度への影響をしらべた。光吸着は完全に不可逆現象なので前述のごとく表面の不可逆変化の影響を除くようにして測定した。

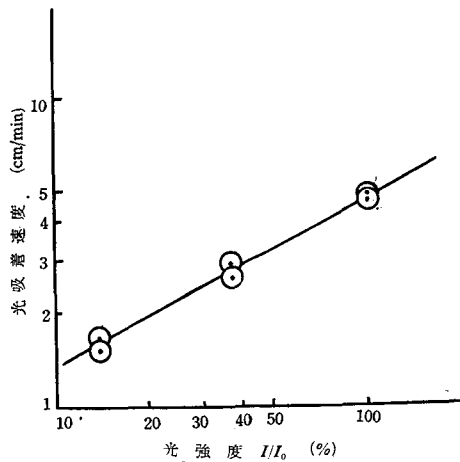
室温における測定結果の一例を第11図に示す。この場合酸素の平衡圧は 5×10^{-4} mmHg、温度は 17.1°C である。

光脱離のときと同様に光吸着初期速度と光強度との関係は次式であらわされる。

$$v_a = k_a I^n$$

(d) 光吸着初期速度の温度変化

(2)(d)に述べたと同様な操作で光吸着初期速度の温度変化をしらべた。その結果を第12図

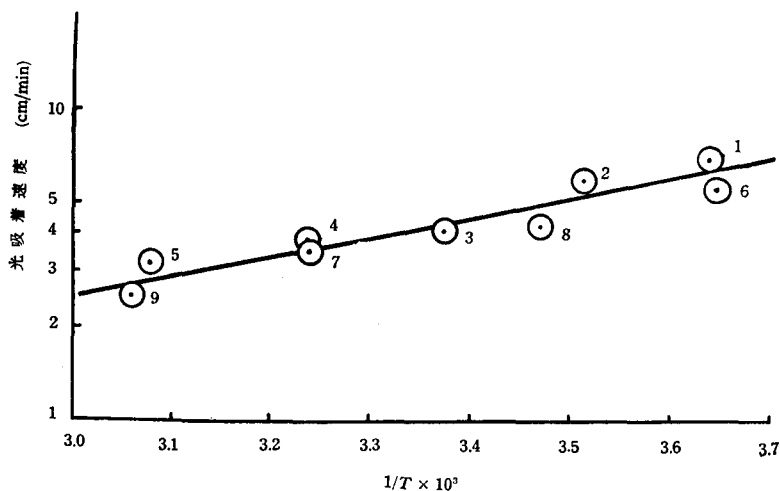


第11図 光吸着初期速度と光強度との関係

温度: 17.1°C

平衡圧: 5×10^{-4} mmHg

1 cm/min = 2.6×10^{-5} mmHg/min



第12図 光吸着初期速度の温度変化

平衡圧： $\sim 5 \times 10^{-4}$ mmHg $1 \text{ cm/min} = 1.2 \times 10^{-5}$ mmHg/min
 番号は測定順序を示す。

に示す。

この場合、 $0^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ 間で暗処における平衡圧変化は $\Delta p/p \approx 1/20$ 、また吸着率変化は $\Delta \theta/\theta = 1/10$ 以内に保つた。

温度上昇と共に光吸着速度は減少する。活性化熱は

$$\Delta E_a = R \frac{d \ln v_a}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \approx R \frac{d \ln k_a}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -3 \text{ kcal/mole}$$

である。

但し恒数 n の温度変化 ($0^\circ \sim 50^\circ\text{C}$) は第2表に示すように微々たるものである。

第 2 表

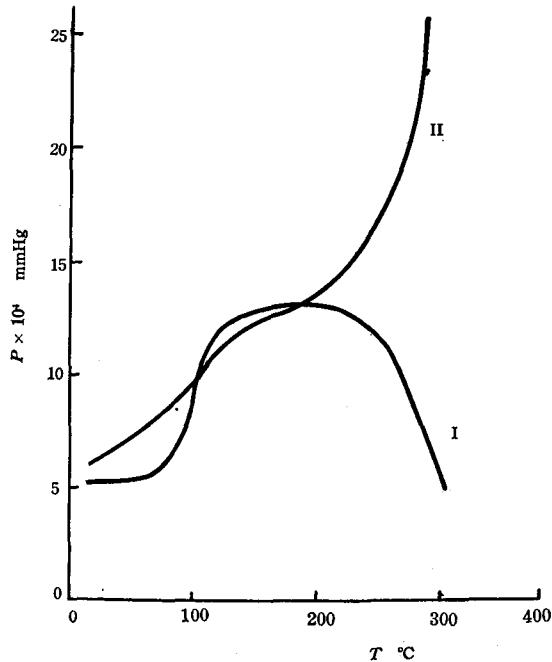
T ($^\circ\text{C}$)	0	17.1	19.7	21.7	48
n	0.67	0.67	0.63	0.60	0.61

(e) 酸化状態における恒容圧力変化

酸化状態における恒容圧力変化を第13図に示す。

Iは(3)(b)の波長特性の測定をおこなつた後、およびIIは強く酸化した場合の恒容圧力変化である。いずれの場合も室温では光吸着のおこる状態である。

還元状態の場合(第8図)のように顕著な極大はあらわれず、酸化の程度が進めば極大は変曲点となる。第8図と第13図とを比較してみると酸化状態では高温型の吸着が既に多量におこつていて同時に低温型の吸着が少なくなつていくことがわかる。



第13図 酸化状態における恒容圧力変化

§ 2. 考 察

(1) 酸素の光脱離の機構

還元状態における室温附近の酸素の吸着状態は比較的弱い吸着で、しかも吸着によつて抵抗が増大することからイオン化吸着をふくんでいるものとみなし得る。酸化亜鉛を 500°C で排気すれば 300°C で排気した場合にくらべて抵抗は小さくなり同時に室温における酸素の吸着量は数倍に増大する。van der Waals 吸着量は排気によつてそう変らなく、寧ろ加熱排気の操作で表面積縮少をきたし減る可能性があるから、この吸着量の増大は酸素イオンの吸着量の増大によるものであろう。

Stöckmann¹¹⁾ はいろいろの処理をほどこした酸化亜鉛の蒸着膜 (厚さ 0.1μ) の伝導度を一定速度で温度を上げながら大気圧下で測定した。この場合 $\ln \sigma \sim 1/T$ の関係 (σ は比伝導度) は丁度我々の恒容圧力変化と同じような傾向を示し、 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 附近に伝導度の極大があらわれる。また Intemann および Stöckmann¹²⁾ は同じ測定を繰返し、同時に Hall 定数を測定して電子濃度も伝導度と同様の変化を示すことを確めた。この極大は真空中の測定¹³⁾ ではあらわれないから大気中の酸素によるものであろう。即ち温度が上るにつれて低温型の吸着酸素が電子を固体にあたえて脱離し伝導度が増大していく。極大附近の温度から高温型の吸着がおこりはじめこの型の吸着が固体から電子をうばうとすれば、伝導度が減少して極大があらわれる現象が解釈できる。Morrison¹⁴⁾ は半融酸化亜鉛をもちい温度を室温から 100°C に上げ、異常な伝導

11) F. Stöckmann, Z. Physik 127, 563 (1950).

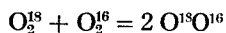
12) K. Intemann and F. Stöckmann, Z. Physik 131, 10 (1951).

13) H. Fritzsche, Z. Physik 133, 422 (1952).

14) S. R. Morrison, Advances in Catalysis VII, 259 (1955).

度の極大を報告している。この場合も低温型の吸着酸素イオンの脱離と高温型の酸素イオンの吸着とによつてこの伝導度の極大は説明できる。

一方 Winter¹⁵⁾によれば酸化亜鉛上では



なる交換反応が 119°C 以上でやつと検出できる速度でおこる。即ち、この温度以上では酸素の吸着は原子状への解離吸着であることを示す。一方これ以下の温度では酸素原子の交換が認められないから必ずしも解離吸着である必要はない。低温型吸着は高温型のより弱くしかもイオン性であると云う諸点からその吸着状態としては高温の解離吸着とちがう吸着酸素分子イオン O_2^- が最も相応している*。

酸素の光脱離の波長特性は酸化亜鉛の特性吸収の波長と一致するから、この現象は光量子の吸収によつて固体内に注入された荷電体(電子および正孔)と吸着酸素イオンとの相互作用として次のように説明される。

還元状態の酸化亜鉛に室温で酸素を導入すれば O_2^- の吸着がおこり酸化亜鉛の伝導電子が酸素に移行して表面には電子に対して高い障壁ができ、それ以上電子がうつれなくなつたところで吸着は止む¹⁴⁾。この状態で光照射をおこなえば光量子の吸収で固体内に電子と正孔の一对ができ、伝導帯に上げられた電子は表面の電場で固体内部におしやられる。一方充満帯にできた正孔は表面に引張られて吸着している O_2^- と再結合して中性の吸着酸素分子ができ、熱揺動で脱離して気相中に出てくる。この場合正孔の寿命は非常に短い (10^{-7} sec 以下)**) のでごく表面近傍にできた正孔だけが光脱離に寄与すると思われる。光を遮断した場合には上述と全く逆の過程で伝導帯から吸着酸素分子に電子が移行して酸素の吸着がおこる。

上述のように吸着酸素を介してのみ荷電体の再結合がおこるものとするれば光照射、光遮断で気相圧は可逆的に増減するはずである。然し実際には第4図に示されるようになりに長い時間たつても圧はもとの暗処の平衡圧にもどらず、また光脱離速度が以前の光照射の履歴によつて変る (§1(2)) ことなどから、上述のような過程のほかには何等かの過程、例えば格子欠陥による荷電体の不可逆的なトラップ等で電子濃度に不可逆変化がおこるものと思われる。このような電子濃度の不可逆変化は当然伝導度の変化としてあらわれてくるはずであり、実際 Trivich¹⁶⁾ 等によれば粉状酸化亜鉛の光伝導度は光照射の履歴に強く関係し光照射前後の暗処の伝導度は多くの場合不可逆的に変化する。例えば Al, Ga を不純物として導入した酸化亜鉛では暗処における伝導度は光照射により増大し、Li を導入した試料では逆に減少する。Al, Ga のような三価金属を不純物として、酸化亜鉛に入れた場合は伝導電子濃度は増大するから我々の還元状態に、また Li のような一価金属を入れた場合には伝導電子の少ない我々の酸化状態(不可逆的光吸着のおこる状態)にそれぞれ対応し、何れの場合にも光照射による気相圧と伝導度の不可逆変化の方向が一致することは興味深い。

光脱離の現象は熱的過程でもおこりうるが¹⁷⁾、我々の場合には水素、窒素をはじめ他の多くのガスの場合に (§1(2)(a)) 光効果が全然ないことなどから、酸素の光脱離は熱的過程でおこ

15) E. R. S. Winter, J. Chem. Soc. 1522 (1954).

*) 室温附近の吸着が O_2^- かあるいは O^- (または $O=$) かは光照射によつて酸素原子の交換 ($O_2^s + O_2^{16} = 2 O^{18}O^{16}$) がおこるかどうかで判定されよう。この測定については目下準備中である。

***) E. Mollwo, Photoconductivity Conference 509 (1956).

16) H. A. Papazian, P. A. Flinn and D. Trivich, J. Electrochem. Soc. 104, 84 (1957).

17) A. J. Rosenberg and C. S. Martel, Jr., J. Phys. Chem. 61, 512 (1957).

つていとは云えない。

(2) 酸素の光吸着の機構

300°Cで酸化亜鉛を酸素に触れさせた場合は、酸化状態の恒容圧力変化の測定 (§ 1 (3) (e)) からわかるように高温型の吸着が既に多量におこっている。この高温型の吸着は前述のごとく (§ 2 (1)), 原子状への解離吸着である。一方 300°Cで数 mmHgの酸素を導入すれば、酸化亜鉛の抵抗は急速に十数 Ω から MΩ の桁まで増加する。酸素が負イオンとして吸着すれば、伝導電子を奪うため抵抗の増加が期待されるから、高温の吸着は O^- 又は $O^=$ の生成としてよい。残りの伝導電子は、酸化亜鉛を室温に下げれば、不純物準位に落ちて、結局室温では伝導電子は非常に少なくなる。従つて室温でおこる酸素の吸着は圧倒的に van der Waals 力に基づくものと見做される。

さてこのような酸素—酸化亜鉛吸着系に光照射をおこなつた場合、どういう機構で酸素の不可逆的吸着がおこるのであろうか。酸化状態では伝導電子がもともと少なく、光照射により生じた電子又は正孔がこれに匹敵するかあるいはこれ以上に増すような事態がおこるのであろう。還元状態の場合と異なるもう一つの重要な点は室温で吸着している酸素は殆んど van der Waals 吸着らしいということである。このような状況では、光照射効果ありとすれば、吸着がおこりそうに見える。何となれば若し酸素分子イオン O_2^- が表面に殆んど吸着していなければ、正孔との反応は無視されてもよい。これに対して吸着酸素分子と電子との結合は、電子さえ固体から供給されれば充分おこり得るからである。この結合反応のゆえは、実験にあらわれた吸着の不可逆性、即ち光遮断しても元へ復さないという点から、恐らく O^- 又は $O^=$ の生成、或いは更に格子形成におよぶものと推察される。 O^- とか $O^=$ のような吸着状態は、恒容圧力変化の模様からわかるように、もつと高い温度でなければ、吸着—脱離がおこらないから、室温で光化学的に一旦 O^- 或いは $O^=$ になれば、光遮断しても圧はもとへ戻らなくてよい。

光脱離又は光吸着の速度データからその機構を論ずるためには、与えられた吸着媒の電子或いは正孔の濃度、モビリティ或いはこれ等荷電体と吸着質との間の障壁等についての知識が必要である。将来の研究課題としたい。

要 約

酸化亜鉛—酸素系の光効果をしらべ次の結果をえた。

- (1) 還元状態では酸素の光脱離がおこり、酸化状態では酸素の光吸着がおこる。
- (2) 酸素の光脱離および光吸着いずれの場合にも酸化亜鉛の特性吸収の光が効く。
- (3) 光脱離あるいは光吸着初期速度 v と光強度 I との関係は

$$v = kI^n \quad (k, n \text{ は恒数})$$

であらわされる。

(4) 酸素の光脱離および光吸着の活性化熱はそれぞれ 0 kcal/mole および -3 kcal/mole である。

(5) 還元状態では吸着酸素分子イオン O_2^- と正孔との結合反応が、また酸化状態では吸着酸素分子 O_2 と電子との結合反応が光照射により促進される。

研究の当初から重要な示唆、および御討論をいただいた触媒研究所小林秋男教授に厚く御礼申し上げる。