



Title	半導体触媒
Author(s)	ROGINSKY, S. Z.; 松田, 秋八//訳
Description	総報 Review Articles
Citation	觸媒, 15, 45-74
Issue Date	1958-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22524
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_P45-74.pdf



半 導 体 触 媒

S. Z. Roginsky (ソ連科学アカデミー通信会員)

松 田 秋 八 (北大触媒研究所) 訳

訳者序—Prof. S. Z. Roginsky はソ連科学アカデミー (AN USSR) の通信会員で、現在 Institute of Physical Chemistry の所長である。ソヴェット化学会の機関誌 “Journal of Chemical Science and Industry” 及び “Problems of Kinetics and Catalysis” (Advances in Catalysis, USA に相当する触媒研究の Series で最近第 IX 卷 “Isotopes in Catalysis” が出版された) の編集者である。

その研究は触媒反応の統計的取扱ひ方、電子論的取扱ひ方の理論及び実験、更に電子線、X 線、field emission による吸着状態の研究等、極めて広範囲にわたつており、今日ソ連の物理化学界に指導的役割を果している人々の一人である。

著書として “Adsorption and Catalysis on Heterogeneous Surfaces” 1948, “Heterogeneous Catalysis in Chemical Industry” 1955, “Theoretical Bases of Isotopic Methods in the Study of Chemical Reactions” 1956, 等の労作がある。

此処に訳出した “半導体触媒” は J. Chem. Sci. & Ind. Vol. II, No. 2, 1957 (触媒問題特輯号) の冒頭論文で、今日非常に期待を持たれている半導体触媒の研究に電子論的筋金を通そうと試みた総報であつて、Prof. Roginsky より触媒研究所長堀内寿郎教授に寄贈されたものを堀内教授のおすすめにより訳出した。日本語への翻訳を編輯委員にはかつて快諾された Prof. Roginsky 並びに同教授と交渉して下さつた堀内教授に厚く感謝申上げる。尚内容について種々御教示を戴いた触媒研究所小林秋男教授に厚く御礼申上げる。訳出に当つて二三原術語の不明なものがあり、そのまま出さざるを得なかつたことをお詫びしたい。

§1. 半導体の電気的性質

媒質の中を流れる電気は粒子によつて運ばれる。電流のキャリアーが軽い粒子——電子であるか、重い粒子——イオンであるか、或いは電子とイオンが同時に電気を運ぶかと云うことは媒質の性質及び外部条件によつて決まる。イオンが電流のキャリアーとなる場合には電解がおこる。電場の傾きが大きいとき、イオン伝導も電子伝導も実際上おこらない物質をダイエレクトリックス又は絶縁体と云う。その比伝導度 σ は $10^{-10} \text{ OM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ よりも小さく (第 1 表参照)、自由なキャリアーの数は 1 cm^3 当り 10^8 よりも小さい、即ち原子数の 10^{-18} 倍よりも小さい。金属は全く反対にどんな低温度でも、どんな僅かな電位差でも電場に従つて動く電子の数は原子数と同程度、即ち 1 cm^3 当り 10^{22} — 10^{23} である。金属の比伝導度は普通 10^4 — $10^6 \text{ OM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

伝導度が 10^{-8} — $10^3 \text{ OM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、温度が上るにつれて増加し、キャリアーの数も金属と絶縁体の間にある物質を半導体と云う。イオン伝導或いは電解伝導を示す物質は別のグループ

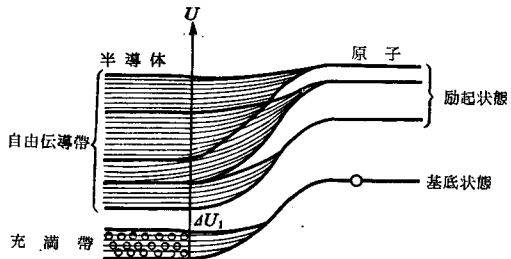
に入る。絶縁体、半導体、イオン伝導体の境界は条件によつて決るものであり、どの半導体もイオン伝導体も充分低い温度では絶縁体となり、又どの絶縁体も充分高い温度では半導体又はイオン伝導体となる。温度を上げれば電子伝導とイオン伝導とが同時に現われるのも珍しい事ではない。反対に金属と他のグループの固体の間には本質的に違つた特徴がある。即ち、半導体は温度を上げれば伝導度が増して金属と似てくるが、真の金属はどんな熱処理をしても他の型の導体に変ることはないし、又伝導度の温度係数も負の符号を持つ。4種の導体の典型的電気特性を第1表に示す。

第1表 固体導体の電気的な型

導体の型	電気キャリアの濃度域 1 cm ³ 中の数	比電導度の領域 Ω ⁻¹ ・cm ⁻¹
金属	10 ²² —10 ²³ 電子	10 ⁴ —10 ⁶
半導体	10 ¹⁰ —10 ²¹ 電子又は hole	10 ⁻⁸ —10 ³
絶縁体	<10 ⁸ 電子	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻¹⁸
電解伝導体	~10 ²² イオン	10 ⁻¹ —10 ⁻¹⁰

表に示すように、半導体では電流のキャリアの濃度域及び伝導度の領域が非常に広く、両端では10¹¹倍にも達する。

以上に特徴を述べた各種の固体の電気的性質の違いは、電子エネルギー準位構造及び格子イオンの易動度によつて決る。エネルギー準位構造の特徴は第1図に示すポテンシャル図形を用いて表はすことが多い。

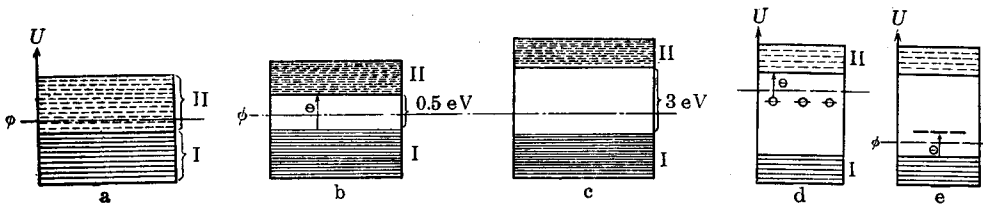


第1図 原子の電子準位から半導体結晶のバンドへの移行図

図2a, 2b, 2cは金属、半導体、絶縁体に

対する固体内部の電子準位の様子を示す電子のポテンシャルエネルギー構造図である。何れの場合にも、下方に一定の格子原子と結合している電子の比較的広い“価電子帯”がある。金属では価電子帯にすぐ接して電子の化学位(フェルミレベル)を下端とする自由な伝導電子の広い領域が始まる。半導体の伝導帯と価電子帯との間にはせまい禁止帯 $\Delta U_1 = 0.2 - 3.0 \text{ eV}$ があり、フェルミレベル (ϕ) は此禁止帯の中にある。

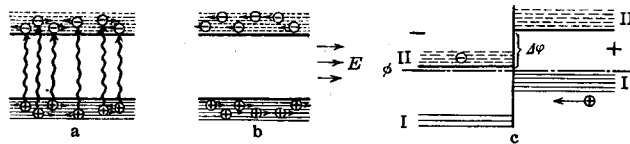
此様な準位配列を持つ半導体は“固有半導体”と呼ばれる。伝導性を示すためには電子は熱運動又は輻射により禁止帯を通つて価電子帯から高い伝導帯に移らなければならない。同時



第2図 金属及び半導体の電子準位図

I: 価電子帯 II: 伝導帯 ϕ : 電子の化学位(フェルミレベル)
 a: 金属 b: 固有半導体 c: 絶縁体(低温) d: 不純物によるn型伝導の半導体 e: 不純物によるp型伝導の半導体

に価電子帯には正電荷を持った孔——電子孔(正孔, 第3a図)ができる。伝導帯の電子は陽極へ移動し, 正孔は陰極*へ移つて行く。



第3図 a: 固有半導体における自由電子及び正孔の形成
b: 電流の流れにおける電子及び正孔の寄与 c: n -型,
 p -型半導体接触面における堰層の形成 I: 価電子帯
II: 伝導帯 $\Delta\phi$: 電子の動きを抑へるポテンシャルギャップ(堰層)¹⁾。

理想的完全結晶格子を持つ半導体では固有伝導が唯一の可能な伝導の型である。実際の固体は (§7 参照) 此理想的状態から著しくはずれている。それは異種の不純物を含み易く, その不純物は個々の原子, イオン, 或いはもつと大きな粒子群として結晶格子内部や, 結晶表面に或いは結晶 grain の境界に分布する。此様な不純物はごく微量で既に伝導度に著しい影響を与え, 此不純物を除去することは困難である。

二成分化合物や多成分化合物に特有なものとして, 結晶全体の, 或いは部分的な化学量論的組成からのはずれ, 或いは格子の規則性の乱れがあり, 不純物と同じような影響を与える (§7 参照)。格子の理想状態からのはずれが伝導性に及ぼす影響は図式的に次のように表わすことができる: 化学量論からのはずれ, 及び微量不純物や他の格子欠陥のために, 電子の価電子帯と伝導帯との間にある禁止帯に不純物準位が現われ, これは伝導帯により近い (第2d図), 或いは価電子帯により近い (第2e図)。

何れの場合にも加えた不純物による伝導性を現わす。第2d図の場合不純物の電子は ΔU_1^1 ($< \Delta U_1$)^{**} のエネルギーを与えれば伝導帯に移る。従つて此様な電子を提供する供与不純物の存在は伝導の活性化エネルギーを低める。此場合実測される伝導度は二つの部分からなり, $\sigma_{\text{obs}} = \sigma_{\text{prop}} + \sigma_{\text{imp}}$, そして不純物準位の正孔は準位が少ないために伝導に加わらない。伝導帯に励起した電子によつて電流が運ばれる型の半導体は ($\sigma_{\text{imp}} \gg \sigma_{\text{prop}}$) n -型半導体, 或いは狭い意味での電子半導体と呼ばれる。

第2e図に電子を捕捉する不純物を含む半導体を示す。価電子帯の電子は ΔU_1^1 ($< \Delta U_1$) なるエネルギーをもらつて不純物準位に移る。此場合励起電子は電流に寄与しない。電流は価電子帯の中の孔即ち正孔が陰極へ移動することによつて運ばれる。此様な伝導は正孔又は p -型伝導と呼ばれる。伝導帯の電子及び正孔が同時に電流に寄与する事も稀ではない (第3b図)。此様な伝導は電子-正孔混合伝導と呼ばれる。第2表に半導体の基本的電気的な型を示す。

いろいろの型の半導体を組み合わせれば, 基本的電気特性が数値的に非常に違うものが得られる。これが半導体が電子工学及びラチオ工学において多彩に実用に供せられる原因の一つである。

* 正孔の陰極への移動は電子が反対方向に正孔から正孔へと移る事によつて行われる。

** 例えば Si では $\Delta U_1 = 1.2 \text{ eV}$, $\Delta U_1^1 = 0.05 \text{ eV}$ 。

第2表 半導体の電氣的な型

記号と名称	電氣のキャリアーの特徴
I 電氣のキャリアーの型による半導体の分類	
<i>n</i> -型 電子半導体	上部伝導帯の電子
<i>p</i> -型 正孔半導体	下部価電子帯の正孔
<i>n, p</i> -型 電子正孔混合半導体	伝導電子は陽極へ、価電子帯の正孔は陰極へ動く
<i>n, Me²⁺; n, p, A²⁻</i> 等 混合半導体	電子と陽イオン; 電子, 正孔, 陰イオン等
II 特別な電氣的性質を持つ半導体	
強誘電体 フェライト Unipolar 半導体	誘電率の大きい半導体 比較的伝導度の小さい強磁性一半導体 符号の相反するキャリアーの何れかに対し遷層を作るために伝導に鋭い方向性が現われる (第3c 図参照)

§2. 半導体の化学的な型

多年化学工業及び有色金属工業の原料として使われている多くの物質、及び化学工業生産物やその触媒の多くは半導体である。第3表に半導体の最も重要な化学的な型の諸例を、第5

第3表 半導体の化学的な型

型	群	例
I 単体 (元素半導体)	a) 原子格子	B, C, Si, Sn (灰)
	b) 分子格子	P, As, Sb*, Se, S, Te, J ₂
II 結晶性無機化合物	a) 二成分化合物 (ダルトン型)	1. 非金属の二成分化合物: CSi, B ₄ C 2. 金属と非金属の化合物: CaO, ZnO, NiO, ThO ₂ , MoO ₂ , V ₂ O ₅ , CuS, ZnS, WS ₂ , Bi ₂ S ₃ , PbSe, ZnTe, AlP 3. 金属間化合物: GaSb, MgSb ₂ , CsSb ₃ , Mg ₂ Sn
	b) 二成分化合物 (ベルトレ型)	Zn/Sb, Cd/Sn**
	c) より複雑な無機化合物	タングステンブロンズ, スピネル (Al, Fe 等), ベルリンブルー, 及び構造上の同じ位置に, 原子価が違う同一元素の陽イオンを持つ錯化合物
III 無機ガラス及び液体溶液		NH ₃ 中の Na, [xTi ₂ Se·yAs ₃ Se ₂]
IV 有機化合物	a) 縮合環を持つ aromatic hydrocarbon	ナフタリン, アントラセン, コロネン
	b) 有機色素及び同族化合物	1-メチルアミノアントラキノン, イソデベンズアントロン, <i>n</i> -ニトロアニリン, <i>n</i> -アミノイソベンゾール
	c) 有機基	α: α-デフェニル-β-ピクリル-ヒドラデル
	d) polypeptid chain を持つ化合物 (?)	ポリプチッド, 卵白 (?)

* 変 態

** 末尾註参照

表に工業的接触反応に使われる半導体を示すが、此等の表からも以上の事は明らかである。

第3表に示すように、原子格子や分子格子を持つ多くの簡単な固体が半導体であり、又非金属のみならずSi、灰色錫のような金属(余り厳密な意味ではないが)も半導体であるが、特に半導体の中では二成分及び多成分無機化合物が圧倒的に多い。その中には原子格子(ZnS, CSi)やイオン格子(NiO, ZnO, PbS)、及び金属間合金や金属間化合物が含まれる。

最近多くの有機物が半導体であることがわかった。特に縮合環及びヘテロサイクル化合物の全部、有機基、又恐らくポリペプチド鎖を持つ化合物が半導体に属する。半導体には同じ結晶型でも結合原子間の極性の度合を異にするものを含むから極めて多種多様である。ダルトン型化合物もベルト型化合物もそうである。半導体の生成には週期律表のすべてのグループ及びサブグループの元素が、不活性ガスを除いて普通の元素も遷移元素もすべて関与している。此事を示すには、週期律表の枠を混ぜ合わすだけで充分である。第4図にいくつかの有機半導体の構造を示す。

第3表の半導体の4種の化学的な型の代表である無機結晶化合物は、酸化物、硫化物が単独或いは混合物の形で広く触媒として用いられている。

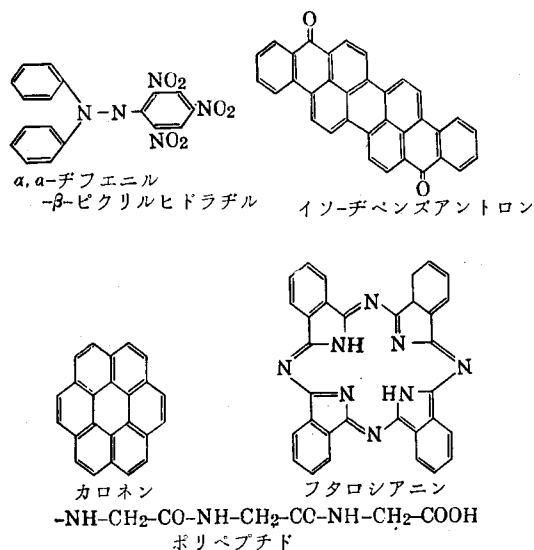
然しながら極めて多くの半導体が触媒となることが本質的意義を持つためには、半導体の性質と触媒作用の間に一定の相関関係が存在すること、及び此相関関係は偶然のものではなく、化学反応における接触作用の特性から生じていることを示さなければならぬ。

§3. 酸化還元触媒としての半導体

触媒の電子特性に対する興味は電子化学のそもそもの第一歩から現われ、絶えず此等の性質と固体の触媒能との対応性を確立しようという試みがなされた。例えば既にL. V. Pissarjevsky²⁾及びNyrop³⁾が電子衝撃で活性を与えて、金属の触媒活性とその自由電子の存在とを関係づけた。此等の研究で反応分子と触媒との間の電子遷移の概念を提起した。

20年代には固体(金属、合金、二成分化合物)の触媒作用の中、その組成の中にd-band電子に欠損のある元素即ち遷移元素を含む固体が勝れている事に注目し始めた^{4),5)}研究者が多い。或る反応群を触媒する化合物の中で可視部及び紫外部にスペクトルを持ち、著しい伝導性を持つ物質が勝れた触媒であることを示すのに成功^{6),7)}した。特別な場合として半導体の電子工学的特性⁸⁾と触媒能の関係、同じく後者とルミネッセンス及び常磁性化合物との関係を確立しようという試みがあつた。

此様な法則性を求めて20年間にわたつて多くの研究がなされた。然しながら出発点となる物理的概念が不明瞭のために、又包括的な一般的な解決の独創的方法が欠けているために、



第4図 有機半導体の構造

触媒作用と電子の性質とを関係づける問題は解明されなかつた。ここで反応や触媒体を区分して進むことが、特に重要な——触媒の選択性と反応機構——という問題に関して、触媒理論を成功的に推し進めるための欠くべからざる条件である。触媒作用の区分を化学的と物理的のわける事が目的に叶うものと云えよう。此の二種の触媒作用の型の特徴及びその中に含まれる組を第4表に示す。触媒作用機構は全く違うのにかかわらず此の二種の型の諸反応を識別する事は必ずしも容易ではない。特に両者が同時に触媒効果を現わしお互に重なり合う時は識別は容易ではない。

第4表からわかるように、化学的触媒作用を電子的即ち酸化——還元的、又は酸——塩基的即ちイオンの触媒作用の二組に大別する事が目的に叶う。組を小分けにすれば磁性的触媒作用も一項目となり、更に将来は別の組も現われるであろう。

第4表 触媒作用の分類

触媒の型	特 徴	組	組の基本的な特徴
A 化学的触媒作用	触媒体が反応に及ぼす影響は素反応の質をかえる、或いは触媒体と反応物質の相互作用の結果素反応の量的特性をかえる	I 電子的或いは酸化—還元的	固体接触反応で先ず触媒体の電子又は正孔が作用の主体となり表面に ion-radical, radical, 及びその他の活性物質を作る
		II イオンの或いは酸—塩基的	イオン(最も多いのはプロトン)が作用起因となり先ず表面イオンを作る
		III 磁 性 的	イオン及び分子の磁性の影響により transition complex がかわる
B 物理的触媒作用	触媒体が反応に及ぼす影響は素反応の物理的特性や強さをかえる(物質の交換, 相の状態等)	I エネルギー的触媒作用	解離エネルギー, 活性化エネルギーを補給して反応を促進する
		II 分子—動力学的触媒作用	衝突数の増加、或いは拡散条件の変化により反応を促進する
		III 新しい相の生成作用	化学反応のときできる新しい phase の critical embryo の形成エネルギーの減少
		IV 媒質の影響	溶媒の物理的条件(誘電率), 溶媒和等による影響

最も簡単な場合第一組の諸反応は固体の電子或いは正孔と置換体との相互作用で始まる。此作用により分子中の結合が切れて、反応分子と触媒とは一電子或いは数電子の共有結合を形成する。同じく電子が触媒から分子へ、或いは分子から触媒へ移りイオン-基を形成する、此組の触媒作用では、電子及び正孔が基本的な作用要因となる。

第二組の反応ではプロトン(他のイオンは極めて稀である)が触媒から或いは触媒へ移動し結合は切断される。基本的な作用要因はプロトン(イオン)である。我々が30年代及び40年代に展開した此分類^{9),10)}が広まり、触媒機構、及び触媒選択理論の発展に寄与した^{10),11)}。然し或る程度の成功を見たとは云え、此分類が完成したと考える事はできない。組の間の境界も多くの原因によりはつきりしているとは云えない。電子の移動によりイオン基が形成されれば直接的にプロトンを取り去つたり或いは供給したりするのと同じ事になつたり、両者が混り合った場合或いは中間的な場合が生じ、多くの反応は一定の組におしこむ程充分には研究されていない。

半導性を持つ固体はあらゆる触媒反応の型の触媒に見られる。然しながら或る型の物質は電子伝導性を持つとは云え、他の電子の性質を持つ物質よりもすぐれているという事は云えな

い。かような反応に対しては直接の半導性とは関係のない一定の特性(例えば強酸, 強塩基となるもの又は極めて大きな静電ポテンシアル $V = -\frac{Ze^*}{R}$ を持つ陽イオンを含むもの)を持つ半導体だけが有効である。

此と並んで, 電子伝導体(金属及び半導体)に特有で多くの触媒の中で決定的に電子伝導体が優利である反応の群が存在する。此場合には固体が電子伝導を持つ事が主要な要素である。此等の反応はすべて触媒作用の化学型の中で電子的即ち酸化—還元組に属する。此の法則性及び以下に述べる他の特性は, 半導体に特有な電子構造が直接反応分子の活性化に関与している半導体触媒に特有な本質を示している。¹²⁾

第5表 半導体触媒の工業的応用

反 応 例	触 媒 例
I O ₂ との 反 応	
a) 接触硫酸 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	添加物を含むヴァナジウム酸化物, 鉄の酸化物
b) アムモニヤの接触酸化 $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	遷移元素の酸化物の混合物
c) CO から CO ₂ , C ₂ H ₂ から CO ₂ 及び H ₂ O への接触酸化	添加物を含む二酸化マンガン, コバルトの酸化物
d) ナフタリン→フタルアンハイドライ, トルオール→ベンズアルデヒド, の接触酸化	添加物を含むヴァナジウムの酸化物
e) プロピレンからアクロレンへの接触酸化 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	亜酸化銅
II H ₂ との 反 応	
a) 石油溜分のクラッキング生成物の水素添加	タングステン, モリブデンの硫化物, ZnS, NiS
b) クレゾールの水素添加	W, Mo, Ni, Fe の硫化物
c) 炭素の水素化	
d) アルカンのアロマトイゼーション	担体上の Cr ₂ O ₃
e) CO 及び H ₂ からメタノール合成	ZnO, Cr ₂ O ₃ を含む ZnO, アルカリを含む CuO

第5表に半導体触媒作用を基本とする工業反応の例を挙げる。その中に半導体触媒のカテゴリーに入れるのが最も妥当と思われる反応だけを挙げる。此等の反応全部に対して金属導体触媒も知られており, その応用域は半導体触媒の領域と接している。例として上げた触媒の特性をみれば, 半導体触媒は多くの他の反応に対しても, 又複雑な反応の素反応や反応の方向づけにも役立つ事ができるものと考えられる。これは特に CO と H₂ の混合物を基にして行うあらゆる接触合成反応(シンチン, シントール, オクソシンテース, 水素化縮合), 及びオレフィンからポリオレフィンへの重合, チブニル生成のレベヂエフ反応, 及び若干のアルコール類の反応, チクラン, アルカン, アルケン, の脱水素反応等とも関係がある。

§ 4. 半導体触媒の電子的機構

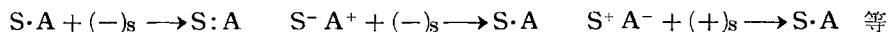
半導体の触媒作用において固体の役割を明らかにするためには, その電子スペクトルの特性を調べるのが当然である。此際, 触媒の主要な作用は固体の電子及び正孔と反応分子との直

接の相互作用である¹³⁾。即ち吸着分子と価電子帯、不純物準位及び伝導帯の電子との直接の相互作用が生ずるかどうかを調べなければならない。電子や正孔の素性はいろいろの表面生成物の最終的な平衡量には当然影響を及ぼさない。此に反して表面生成物のできる速度は、既存の正孔や電子が関与するか又は電子や正孔を作り出す格子粒子が関与するかによつて本質的に違ってくる。

最も簡単な自由な1価原子 \dot{A} が吸着する場合に既にいくつかの型の過程がある。例えば \dot{A} 原子の電子が固体にうつり表面に静電力 $-SA^{+*}$ で吸着する A^+ イオンを作る。このとき吸収された電子は半導体の正孔の一つを解消するか、或いは伝導帯に移る。この様な過程はアルカリ金属及びアルカリ土金属原子にとつて自然であり、水素の場合にもありうる。又 A 原子の唯一の電子は A と格子の受授中心の一つと一電子結合 $S\cdot A$ を形成することもできる。このときは通常双極子 $S^-\cdot A^+$ が得られる。更に格子電子が加わつて二電子結合 $S:A$ を作り、 $S^+ : A^-$ 又は逆符号の $S^- : A^+$ の分極を形成する。最後に格子電子は完全に A に移り \ddot{A} となり静電力 $S^+ A^-$ で表面に吸着する A^- イオンを作る。上に示した吸着型式は次の式で表わされる。



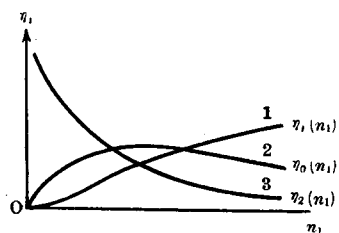
固体の自由電子 $(-)_s$ 及び正孔 $(+)_s$ が関与すれば吸着原子の最終状態は相互に移り変ることが出来る。例えば



表面上の反応過程が早くない場合には上に考慮した全部の状態の間に活潑な平衡が成立しなければならない。平衡における各状態の相対比は第5図に示すように、温度及び吸着質による表面占有率によつて異なる。此平衡は、吸着平衡がまだ達成されない短い時間内においても、外部の活性要因(輻射、触媒反応)の相互作用により真の或いは準平衡になることができる**。触媒反応中は、反応を進める活性物質は平衡とかなり違うこともありうる。水素原子に対しては、a) 表面のプロトン、b) 及びc) 一電子又は二電子等極結合、d) ハイドライドイオンに相当する。厳密に4つの極限の状態に相当する純粋な場合は比較的稀で、極性の度合が原子の性質、固体の性質及び状態、吸着粒子の表面占有率に依存する中間の結合型がよく現われる。

同じくいくつかの状態が重なつて更に強い結合ができる可能性も考慮しなければならない。又格子中に異種原子が溶解して、表面第一層の原子(イオン)の下にサンドイッチ状に入りこむ場合から表面近接層を通つて実体内部に溶解した状態に致るまでの、半導体に特有な種々の局所化の可能性も考慮しなければならない。一個の価電子を持つ原子(H, Li, Na)と遷移元素を含まない格子との結合基本型は以上に列挙した事で尽きている。

表面原子にかくされた仮想原子価がある場合、特に3d-, 4d-, 5f-の対電子による原



第5図 表面に吸着した粒子の数 η と結晶表面の自由電子濃度 n_s との関係

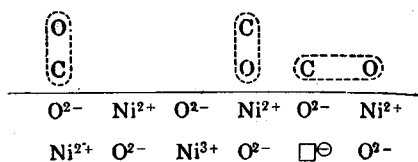
- η_0 : 一電子結合の吸着原子数
- η_1 : 二電子結合の吸着原子数
- η_2 : イオン結合の吸着原子数

* sはSolidを示す。

** より簡単な三種の状態の間の平衡が最近F. F. Vol'kenshtein¹⁴⁾により詳細に研究された。

子価又はそれらが電子対結合を作る可能性がある場合、相互作用の新しい事態が生じてくる。

2 価及び多価原子に対しては、3 個又は 4 個の電子が関与する結合の形成、更に高原子価



第6図 表面上の分子の種々の配位型

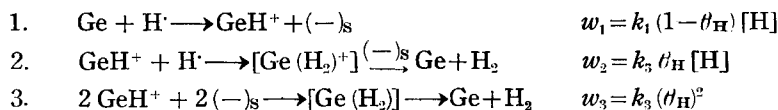
イオンの形成、及び表面の 2 個原子と一電子結合又は二電子結合ができることも充分考慮しなければならない。2 原子分子、多原子分子に対して解離及び分子の種々の配位の可能性のために多種多様の吸着形が急激に増加する。以上の場合には、更に吸着質の原子及び分子と固体表面との結合には、等極結合

又は異極結合が優先する何れか一つの化学結合をとるから、これらはすべて化学結合の変形である*。

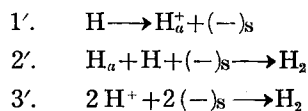
高い反応性を持つ吸着が主要な活性化過程を表わす。全く同一の反応系でも、いろいろな吸着形が関与したり、又は全く同一の分子でも活性度の違う場所に吸着して、多種多様な過程が現われる。極めて強固な化学吸着及び不活性な化学吸着は不利である¹⁶⁾。此様な状態の分子は一般的に云つて触媒作用には関与しないか或いは関与しても少なく、接触表面を潰して活性形が関与するのを防げる。固体の最初の表面は完全に不活性形で覆われ反応は实际的に吸着分子によつて作られる性質の異なる新しい表面で進行する例は多く、その場合反応粒子は固い不活性な吸着第一層の上に存在する。半導体触媒によつて起りうる素反応機構の諸例を挙げよう。

1. 原子水素の再結合

遊離の水素原子から水素分子を作る反応は最も簡単な触媒反応である。吸着中間体としてプロトン或いは強い正分極の H_{ads} を用いて“金属 Ge”上の可能な素反応を書き表わしてみよう。固有伝導性が優先する極めて純粋な Ge から始める。禁止帯の中は約 0.8 eV 即ち 18.5 kcal に等しい。Ge $\rightleftharpoons Ge^* + (+)_{Ge} + (-)_{Ge}$ の平衡恒数 K は係数 $\left[\exp - \frac{18.5}{kT} \right]$ 即ち 250° K で 10^{-17} を含むから、室温及び更に低温では自由電子及び正孔の数は大きくはない。平衡 $[(+)_{Ge}] = \sqrt{K} \sqrt{n}$, n は 1 cm^3 当りの Ge 原子数、の計算から約 $10^{14} / \text{cm}^3$ が得られる。故に H のプロトン化は基本的には H の電子の伝導帯への遷移によつておこる。



或いは Ge の記号を外して、更に図式的に吸着状態に a の記号をつけて



気相から水素原子が吸着原子と衝突して再結合するものと、吸着層の 2 個の吸着原子が再結合するものと、実験データに対応して二つの場合が予想される^{16), 17)}。

表面にいくつかの吸着形がありそれぞれの間に平衡が成立する場合、第 1 の素反応の表現は変わらないが、第 2, 第 3 の素反応は w_2 , w_3 の代りに和 $\sum w_{2s}$, $\sum w_{3s}$ を用いて

* 化学吸着を表わすのに分子構造論に用いられる記号を用いる場合粗雑な近似となる。従つて厳密に云へば電子及び正孔が関与する半導体吸着においては、原子及び分子と結合に与るのは表面の一個の電子又は正孔ではなく固体全体である。

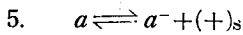
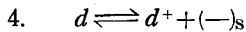
$$w_2 = \sum_n w_{i_2 n} = \sum_n k_{i_2} \theta_{i_2 n} [H]$$

$$w_3 = \sum_n w_{i_3 n} = \sum_n k_{i_3} \theta_{i_3} \theta_j$$

ここに i 及び j は具体的な H_a を記す, 例えば H_a^+ , H_a^- 等。

吸着層の H のそれぞれの形の間に平衡が成立しない場合には第一の素反応に対してもそれぞれの速度恒数 k_i を含む $\sum w_{ik}$ を用いなければならない。反応過程において H^- 或いは $:H$ の形で吸着するときは伝導帯の電子だけではなく価電子帯の電子も関与する事を注意しておこう。

不純物伝導の Ge に対しては図式は本質的に異なってくる。此場合には勿論 H の吸着及び再結合や脱着のとき生ずる H_2 分子の中性化の段階で $(-)_s$ 及び $(+)_s$ が関与する。このことは $(-)_s$ 及び $(+)_s$ がドナー不純物 $(d)^+$ 及びアクセプター不純物 $(a)^-$ と充分活潑な平衡にあることを要求する。

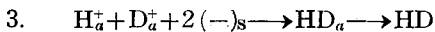
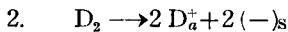
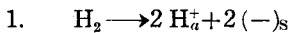


充分高温度では特に純粋 Ge に対して次の平衡も考慮しなければならない。



2. 水素分子の同位元素交換及びオルト-パラ変換

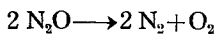
水素分子の接触同位元素交換反応及び常磁性物質の作用によらないオルト-パラ交換反応は素反応機構に関して、水素原子の再結合反応に最も近い。此場合、反応は先ず解離吸着が交互におこり第3段階で交換を行うものと考えられる。此場合も考察を H_a^+ の挙措に限つて次のように書くのが正しい。



p - $H_2 \longrightarrow o$ - H_2 に対して同様な機構を当てはめて、気相の分子が吸着原子を叩くときスピン配列 (p - H_2 の $\uparrow\downarrow$ から o - H_2 の $\downarrow\downarrow$) の変換がおこりうる事に注目する。同位元素組成の変化をもたらさない段階やすべて逆反応は無視する。

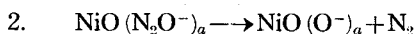
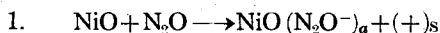
3. N_2O の分解

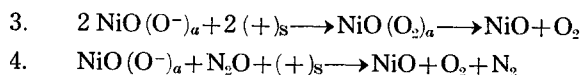
次に複雑な段階として N_2O の分解がある。



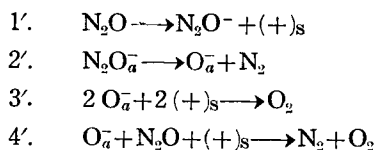
此は固体に対して正にも負にも分極した吸着結合を形成する H 及び H_2 とは反対に、 N_2O は分解して典型的な電子アクセプター酸素を作り、半導体から電子をひきだして吸着結合を形成すると考えるのが自然である。 N_2O は直線分子で対称中心を持たない。酸素は $N \equiv N = O$ 分子の末端にある。

p -型半導体上の分解では反応の開始後価電子帯から電子をとり出して N_2O の化学吸着がおこり正孔を形成する。その後酸素が切れて N_2 分子が気相に飛び去り、更に O_2 の形成とその脱着がおこる。 NiO 上の此分解反応を書けば

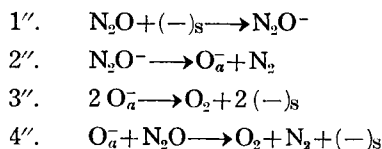




1及び2の段階は同一反応の始と終を表わす事も可能である。1—4式は O^- 以外の素過程を全部含んでいるわけではない、表面では触媒格子の酸素イオンと類似した O^{2-} もできるだろう。以下に述べることからわかるように分子イオン O_2^- の中間生成物の可能性も考慮しなければならない。 N_2 の化学吸着等も完全には無視できない。価電子帯に正孔を作る傾向のある任意の半導体に対する反応機構は簡単に次のように書ける。

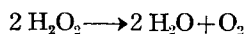


n -型半導体に対しては $(-)_s$ が関与する同じような過程の継起として



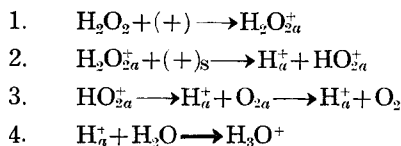
4. H_2O_2 の分解

更に興味ある複雑な反応例として H_2O_2 の水と酸素への分解反応がある。



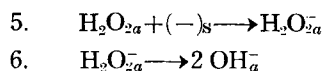
此反応は H_2O_2 の溶液に対する研究によれば大部分は表面でおこり正確に一次である。他の速度論的及び電気化学的実験事実と併せ考えれば化学方程式の示す2分子反応機構はほとんどあり得ない。明らかに電子半導体上では反応は2個の過酸化水素分子の電子の独特な再分配としておこる。即ち一方からは $\text{O}-\text{O}$ 結合が切れないで O_2 分子を作り、他方からは此結合が切れて水のイオン O^{2-} が2個できる。

O_2 分子を作る分子に対しては中性溶液中で次のように書ける。

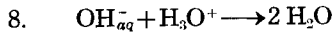
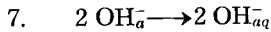


Pisarjevsky 流に酸化及び還元を電子の損失及び取得と定義すれば、 H_2O_2 分子は1, 2において触媒の正孔により酸化されて HO_2^+ となり、それが解離して H^+ と O_2 となり分子状酸素を分離する、アルカリ液中では平衡 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^-$ が右へ移動し、最初の反応はイオン HO_2^- を以て $\text{HO}_2^- \xrightarrow{(+)_s} \text{HO}_2^+ \xrightarrow{(+)_s} \text{HO}_2^+$ の機構に従って始まる。

第2の分子は正孔を失うか或いは電子を取つて水を作る。例えば



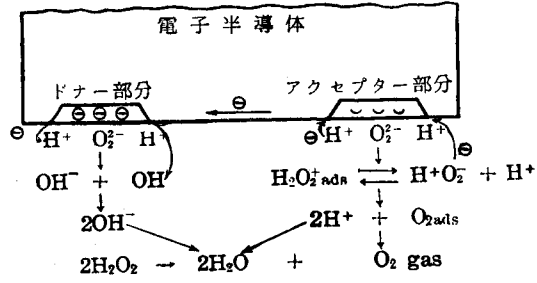
その後水和及び中性化がおこる。



別の言葉で云えば第2の分子 H_2O_2 は触媒電子で還元される。これが正しいかどうか最終的に論証するためには $\text{H}_2\text{O}_2^{16}$ と $\text{H}_2\text{O}_2^{18}$ の同位元素による分解実験が必要である。1の反応により O_2 ができるときは酸素は発生した瞬間 O_2^{16} と O_2^{18} の混合物からなり $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ は含まない筈である。

1-4の酸化過程は表面に負の電荷が蓄積されるから5-8の過程がなければ長くは続かない。逆に1-4の過程がなければ表面に正電荷が蓄積されるために還元過程5-8は

停止してしまう。従つて O_2 及び H_2O の生成は常に相呼応して何れかより遅い枝反応で制限される速度でおこる。或触媒ではこれが1-4反応でありうるし他の触媒では5-8でありうる。故に型の違う関与部分に機能の区別を設けた方が便利である。例えば1-4は表面のアクセプター部分に、5-8はドナー部分に反応の局所化がおこり、半導体の電荷は電子流或いは正孔電流により平均化され、溶液の電荷は拡散により均一化される(第7図)。此様な系は固体にp型及びn型の半導性を附与する不純物を一定方法で加えることによつて作ることができる。



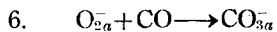
第7図 半導体触媒上の H_2O_2 分解の一機構

5. CO から CO_2 への酸化

CO から CO_2 への酸化反応は NiO , ZnO , MnO_2 , CuO 及び他のいくつかの酸化物による実験的研究がある¹⁵⁾。反応成分が吸着するとき、吸着酸素により電子が半導体からひき出され、CO により半導体に電子が与えられるために、どの成分が吸着するかによつて伝導度の変化が現われる。

1. $\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_a^+ + (-)_s$
2. $\text{O}_2 + (-)_s \longrightarrow \text{O}_{2a}^-$
3. $\text{CO}_a^+ + \text{O}_{2a}^- \longrightarrow \text{CO}_{2a}^+ + \text{O}_a^-$
4. $\text{CO}_{2a}^+ + (-)_s \longrightarrow \text{CO}_2$
5. $\text{O}_a^- + \text{CO}_a^+ \longrightarrow \text{CO}_2$
- 5'. $\text{O}_a^- + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + (-)_s$

以上 CO と O_2 の吸着は吸着層における相互作用はないものと仮定している。反対符号の分極分子同志が化学反応をおこす。動力学的及び熱化学的実験事実によれば表面にイオン基 CO_{2a}^* が形成されるとした方がよい。これは次のように表わされる：



その後の過程として：

* 若干の著者は¹⁶⁾ 余り有りそうもない CO_{2a}^+ を採用している。

7. $\text{CO}_{\bar{3}a} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{\bar{a}}$
 8. $\text{CO}_{\bar{3}a} + \text{CO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + (-)_s$

$\text{CO}_{\bar{3}}$ は $\text{CO}_{\bar{a}}$ と気相の酸素からも (9) 又 $\text{O}_{\bar{a}}$ と CO_2 からも作られる。

9. $\text{CO}_{\bar{a}} + \text{O}_2 + 2(-)_s \rightarrow \text{CO}_{\bar{3}a}$

かように CO の酸化反応では触媒体の電子及び正孔が反応をひきおこし、此場合中間活性物として奇数の電子を持つ吸着粒子——イオン基が現われる。中間段階及び側鎖段階は前の例よりも数が多く、動力学的実験事実から判断すればどの段階が優先するかは実験条件の変化により著しく左右される。

以上引用した例は半導体触媒における分子の独特な活性化及びかような触媒作用の中間段階の特徴を充分に表わしている。同じような機構はアルコールの脱水素及び脱水反応や炭化水素の酸化反応等の更に複雑な分子の反応に対して発展させられ成功を収めている。

§ 5. 遷移元素を含まない半導体の触媒特性

分子の活性化に半導体の電子と正孔が関与するという考えに続いて半導体の電子特性と触媒特性の関係を規定する必要が生ずる。実験資料の分析は非常に綿密でなければならない。何となれば普通知られているのは只固体実体の電子特性であり、触媒作用は表面及び表面近接層の電子特性と関連するからである。

一定条件で、表面と実体とは、電子関係は量的のみならず質的にも違い、特別な場合には伝導の型が違うこともある。更に触媒特性と電子特性は微量不純物に対しきわめて敏感であり、生い立ちが違う試料を使つた違う著者のデータを比較すると云う困難が加わる。従つて半導体触媒の選択法則を明らかにするために特別に行つた研究結果 (余り多いとは云えないが) が特に重要である。

多くの反応群に対して、触媒を選ぶ場合その成分中に *d*-電子欠損の一つが含まれる事が決定的の意味を持つものと長い間考えられてきた。金属触媒では此の観点は実際 Dowden²⁰⁾ 等により理論的基礎を与えられ発展させられ^{21), 22)}、実験結果と大方一致する事がわかっている。此概念を酸化物触媒の選択にも拡張している²³⁾ 著者が多い。

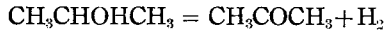
然し最近、成分中に遷移元素は含まないが電子スペクトルは遷移元素を含む半導体と大層共通している半導体が非常に沢山ある事がわかつた。此の類似は半導体の触媒作用に広げることとはできないだろうか、又新しい型の半導体の中に、結晶格子中に遷移元素を含まないのに酸化還元反応を触媒する能力のある物質はないかという事を明らかにすることは興味がある。

1. Ge の触媒作用

最近まで Ge 及び其化合物の触媒及び化学吸着特性は全く研究されていない。“金属” Ge は就中最も勝れた半導体の一つで、3 *d*-band は完全につままっているのに易動度の大きい電子と正孔を容易に高濃度に含んでいる。

我々は O. V. Krylov, V. M. Frolov と共同して Ge の結晶粉末及び蒸着膜を使つて多くの酸化——還元反応の触媒作用を調べた。H₂+O₂ 及び CO+O₂ 反応は Ge の酸素に対する親和性が余りにも大きすぎる為認められなかつた。Ge は急激にほとんど定量的に酸素を吸収し、只反応の始めに僅かの CO₂ 及び H₂O の生成が認められ、酸化を受けていない表面は此の反応を触媒する能力がある事を示した。

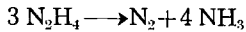
アルコールの分解にはもつとはつきりしたよい結果が得られた。メタノールは酸化していない結晶粉末上で $T=200^{\circ}\text{C}$ で既に反応式 $\text{CH}_3\text{OH}=\text{CO}+2\text{H}_2$ に従つて著しく分解する。然し Ge を含まない同一反応容器では 350° でも反応の始まりは認められない*。またイソプロピルアルコールからアセトンを作る脱水素反応に対しては更に強力に作用する。²³⁾



表面積の小さい結晶粉末上で 176° , 30 分で変換は 50% に達する。活性化エネルギーの観測値は大きくない (4—5 kcal)。僅かの吸着酸素ですら反応を強く阻害する。二酸化 Ge は Ge よりも著しく活性が低く主として脱水をおこす。此事は以上に示した二つの酸化型の反応に対して Ge は単体の形で実際に触媒となる事を示している。Ge の蒸着膜上では既に比較的低温度 (200°) でチクロヘキサンの顕著な脱水素がおこる (第 8 図)。微視的可逆性 (microscopic reversibility) の原理により Ge は ring 化合物の水素添加も同じように早めなければならない。

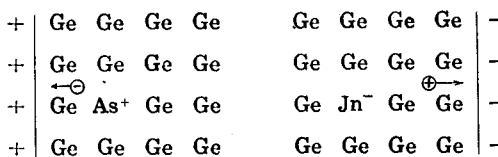
Ge 上の此等の過程はこれまで誰も見出してない。低温度で此等の反応がおこる条件を見出す事が大変望ましい。恐らく此為には、最初の Ge は普通触媒に使われる金属材料とは比較にならない程純粋であるから、原子価欠陥を持つ不純物を加えて Ge を modify する事が必要である。

既に室温でヒドラジンの窒素と NH_3 への分解がおこる。



間接的な電気的方法を使つて G. F. Goncharenko と I. I. Stepko²⁵⁾ は Ge 上で CO から C O_2 への酸化及び蟻酸の CO と H_2 への分解を認めた。従つて d -電子欠損がないのに拘らず Ge は多くの酸化—還元反応の活性触媒である事が示される。同じく Ge は Ge の水素化物の分解 $\text{GeH}_4 \longrightarrow \text{Ge}(\text{固}) + 2\text{H}_2$ ²⁶⁾ 及び H_2 と D_2 の同位元素交換反応²⁷⁾ を触媒する。

Ge は物理的によく研究されているからその触媒特性と電子特性との関係を研究するのに恰好の対称となる。特に伝導の型を変える不純物を混ぜて各種の反応に対する触媒の n -型

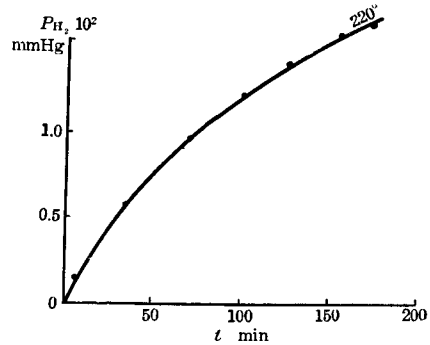


第 8 a 図 試料における微量不純物が伝導の型に及ぼす影響

及び p -型伝導性の意義を明らかにする事が望める (第 8 a 図)。同じように n -型, p -型の配位形態の違う混合伝導性の資料による触媒作用を研究する事も非常に面白い。最近 Schwab²⁸⁾ が具体的に反応は挙げていないが, Ge と Si に電子型の触媒活性の存在を示す実験について述べた。此事は, d -電子を含

まない固体触媒は Ge に限られるのではなく, Ge が新しい型の半導体触媒の代表となる事を示している。

* これに関しては 24) 参照。



第 8 図 V. M. Frolova のチクロヘキサンの脱水素反応の動力学, $T=220^{\circ}$
チクロヘキサンの初圧 $P_0=2.5 \cdot 10^{-2}$ mmHg

2. 遷移元素を含まない二成分化合物の触媒作用

応用物理の色々な要請を満足する半導体資料を組織的に調査した結果、禁止帯の中の狭い新しい二成分化合物の組が存在する事がわかった。 $A^{III}B^V$ 及び $A^{II}B^{VI}$ は Ge 及び Si に最も近い等電子的類似性を持つている事がわかった。ここに II, III, IV, V は A 元素或いは B 元素が属する周期律表の族の番号である。例として GaAs 或い CdTe がある。此様な化合物では1個の原子当りの平均電子数は Ge 及び Si と同じである。その格子は金剛石の構造に大変近い方亜鉛鉱の構造を持つている。第6表に N. A. Gorunova²⁹⁾³⁰⁾ による方亜鉛鉱構造を持つ二

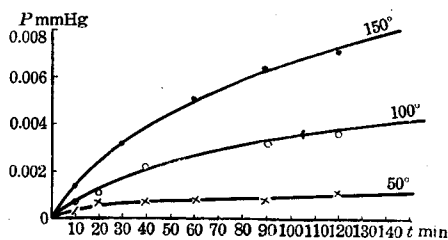
第 6 表

化合物の符号	閃亜鉛鉱構造を持つ二成分化合物		
$A^{III}B^V$	AlP GaP InP	AlAs GaAs InAs	AlSb GaSb InSb
$A_2^{III}B_3^{IV}$	Ga_2S_3	Ga_2Se_3	Ga_2Te_3 In_2Te_3
$A^{II}B^{VI}$	BeS ZnS CdS HgS	BeSe ZnSe CdSe HgSe	BeTe ZnTe CdTe HgTe
$A^I B^{VII}$	CuF	CuCl	CuBr CuI AgI

成分化合物の例を示す。此等の化合物の多くは全く遷移元素を含まない。その触媒特性の研究は原理的に非常に面白い。その後我々の研究室で此方向に沿つて Zn の硫化物、セレン化物、テルル化物の研究に成功した*。

此等三つの資料は全部 $A^{II}B^{VI}$ 型に属する。イソプロピルアルコールの脱水素及びチクロヘキサンの脱水素の活性触媒であり、金属の原子量の増加と共に活性度も増すが同時に反応中の化学的堅牢さも低くなる。Schwab²⁸⁾ の小論から判断すれば $A^{III}B^V$ の型の化合物にも同じような事が云える。従つて $A^{II}B^{VI}$ 及び $A^{III}B^V$ 型の二元化合物の結晶格子に d -電子欠損が存在する必要はない事がわかった。

遷移金属と似た作用をし、オレフィンの水添及びチクラン、アルカン類の脱水素をおこす CaH_2 , BaH_2 による若干の反応も、原子価 d -電子を含まない半導体の触媒作用と結びつけねばなるまい。これらによつてやはりペンテンの二重結合の移動、水素の同位元素交換³¹⁾ がおこる事が見出された。過剰の金属と容易に固溶体を作る為に³²⁾ 多分此等のイオン結晶は半導体的性



第9図 ZnTe によるイソプロピルアルコールの脱水素反応

E. A. Fokina による。縦軸は水素圧

* 溶液から沈澱で作つた高分散状の Zn のセレン化物は M. C. Belenik (バクー、アゼルバイジャン工学研究所) から、合金から結晶粉末の形で得られた Zn のテルル化物は H. A. Gorunova (LPTI) から頂いた。此機会に感謝を表わしたい。

質を持つのであろう。残念ながら我々は文献に此の水素化物の伝導度のデータを直接見出す事ができなかつた。

最近のデータによると、イソプロピルアルコール及びチクロヘキサン²⁵⁾の脱水素を触媒するCd及びBaの酸化物²⁶⁾の半導体特性の引用例はもつと確定的である。此研究結果の表わす所は二元半導体にとつて典型的であるには相違ないが、此の事からはまだ化学吸着及び触媒作用にd-電子による特有な影響がないとは云えない。遷移元素を含む二元半導体の伝導度についてはSchottky²⁴⁾等が帯構造の説明に示した特徴がある。故に此型の半導体触媒には他の型の半導体触媒にない若干の特徴があるであろう。同時にd-bandの欠陥の存在は望ましい電子特性を持つ半導体を作り易くする一要素である。その触媒としての価値は此等の性質と結晶格子の高い堅牢性とを兼ね備えている事にある。

反応能力のあるd-電子を含まない単体及び二元導体が触媒作用を持つ事は触媒の選択の問題に大きな原理的意義を持つ。酸化還元反応に対する触媒の研究で化学者が長い間頼りにしていた一群の物質は、遷移元素の単体-金属及びその酸化物に限られていた。その後それに個々の遷移元素の硫化物と塩が加わつた。此一群の触媒は比較的よく研究され、主として新しいもつと珍しい遷移元素(V, Ta, Mo, Rn)を含めたり、既に知られている触媒の組成や製法をかえたりして徐々に広がつた。此一群に全く新しい異常な性質を持つ触媒を加えることは大変難しい。酸化還元反応の触媒の組成中に遷移元素を入れなければならないという偏見を去れば、恐らく異常な触媒特性を備えた物質を含む新しい半導体触媒群へ広がる道が開かれよう。此事は化学反応の管理に用いる触媒の倉庫を豊かにし、熱力学的には可能であるが触媒的には如何ともなし得なかつた新しい反応に対する触媒の研究に本質的に重要なものとなるであろう*。

上に述べた半導体触媒研究の予備軍となる半導体触媒の中には、小数の単体(C, Si, Ge, Se, As等)の外にd-bandの充ちた金属と非金属とのイオン化合物及び原子化合物がある。より簡単な二元化合物に限つてもカーバイド、シリサイド、ナイトライド、フオスファイド、アルセナイド、アンチモナイド、セレナイド、テルライド、ハイドライドがある。此の視角から研究された事のない若干のサルファイド(例えばPbS, SnS)や酸化物が此の観点から興味がある。触媒特性と半導体特性の間に一定の相関関係があるために、主要方向としてそれぞれの半導体の既知の電子特性から出発できるという事が此新分野の研究を本質的に容易にする。

§ 6. 半導体の電気伝導と触媒作用の関係

最近いろいろ触媒活性の違う一連の同系統の触媒の電気伝導度 σ が実測されるようになり、高分散状の粉末を整形圧縮したタブレットの伝導度が直接測定されている**。

Charman, Griffith及びMarsh²⁵⁾は酸化クロームとアルミナの混合触媒の伝導度とヘプタンのトルオールへの変換反応(アロマティゼイション)の触媒活性を比較して、伝導度と触媒活

* 実際には触媒の化学的、熱的、力学的堅牢性及び技術的、経済的特徴の一連の要素が活性や選択性と共に役割を演ずる。与えられた反応を触媒する大変多くの物質の中から、以上を考慮して只一つが実用的価値を持つ。

** 結晶間の接触抵抗や外の複雑さのために、此様な測定は電流のキャリアーとその易動度の絶対値を与えない。通常はキャリアーの性質の分析も欠けている。此外に、粒子の分散状態をかえて測つたとき伝導度とその活性化エネルギーの相対値は実体の値或いは表面の値に更に近づくということもあるから、一義的な状況を期待することはできない。

性の間に非常に広範囲の平行関係を得た。酸化一還元型の此反応に対して著者等は触媒活性と組成及び伝導度と組成の関係を表わす曲線は、極大値を持つかなり複雑な曲線であるが全くその形が似ていることを見出した。触媒反応と伝導度の活性化熱 (E) は定量的に一致した。此は伝導度と触媒作用を制御する段階が一致することを何よりも明白に物語っている。

更に定性的ではあるが、Heckelsberg, Clark & Beily³⁶⁾ は、色々作り方の違う資料を使つて、ZnO の初期の伝導度と D_2+H_2 の交換反応の触媒作用の間に、同じようは明瞭な平行関係があることを見出した。I. A. Miyasnikov と S. Y. Pshejtzky³⁷⁾ は酸素で処理した ZnO について、イソプロピルアルコールからアセトンへの脱水反応について同じよう平行関係を見出した。K. I. Matveev と G. K. Boreskov³⁸⁾ の見出したメタノールの分解反応の触媒としての ZnO の σ と k の平行関係も同じカテゴリーに入る。A. Beliyansky I. Dereni 及び G. Gaber³⁹⁾ が混合触媒 (MgO, Cr_2O_3) 及び (ZnO, Fe_2O_3) について行つた σ と k の関係は非常に複雑である。

かように接触作用の変化の特徴は余り明瞭でない場合にも、 σ と k はお互に平行関係を示す場合が半導体触媒には多い (V. B. サンドミルスキーの論文参照)*。この事は資料の触媒特性を、同じ資料について測つた伝導度で判断し、伝導度の測定をたよりに既知の触媒を改良する興味ある見通しを与える。

本質的に電子型及び化学構造が違う半導体について比較するときは、問題は大変複雑になる。§2 に注意したように、はつきりと半導性を示す有機物が沢山知られている。 E によつて伝導性を判断すれば、禁止帯の幅が多くは無機物半導体と同じように半導体触媒の判断の基礎となる。

然し最近まで酸化一還元型反応の触媒となる有機半導体は一つも見出されていない。嘗て Polanyi と Calvin⁴⁰⁾ はフタロシヤニンを触媒として用いた結果負の結果を得た。かように蓄積された実験事実は有機半導体と無機半導体は鋭い違いを示し、有機半導体は普通の酸化一還元反応を触媒することはできない事を物語っているように思われる。然し結論を急いではいならない。此問題について直接の実験的研究はきわめて少ないが、 d -電子の役割の問題と同じように、一般的に認められている概念が間違っていないとは云えない。

大部分の有機半導体では固体として存在する温度域が限定され、大きい表面積を持つ事が困難であることを考えに入れなければならない。だから化学吸着や触媒作用を示すためには不純物中心となる添加物の助けを借りて、電流のキャリアを増すことがきわめて大切である。こういう不純物を有機半導体に入れる方法は無機半導体と同じやり方を機械的に繰返すことはできない。

有機半導体については別の化学的な側面も考えに入れなければならない。禁止帯の幅及び表面層の分極によつてきまる電流のキャリアの数の外に、化学吸着の特徴として先ず第一に、活性化エネルギーと表面結合の結合エネルギーが挙げられる。これは吸着質の分子(原子)と直接結合する表面原子との相互作用の交換積分の値によつてきまる。隣接原子の役割は表面の化学結合の共有成分が大きい程大きい。仕事函数の測定が示すように気体の金属に対する化学吸着の場合 70% をこえることすらある。共有結合を作る可能性及びその強さは先ず直接化学結合を作る原子の電子雲の構造によつてきまる。故に半導体有機化合物分子の C 及び CN 核が等

* Chem. Sci. & Ind. Vol. 2, 167, 1957.

極結合原子で囲まれているときは、此化合物は化学吸着及び触媒作用に対して固体の飽和炭化水素に近似することができる。同じ原因から有機分子中に2価又は多価の金属イオン(特に遷移元素)がある場合、その化学吸着及び触媒特性は無機半導体と近似することができる。これは生体触媒のような物質の活性に若干の役割を果しているといえる。特異な組成を持つ有機半導体の中には恐らく気相の酸化還元反応の触媒も見つかるであろう。

金属と半導体は伝導電子の数と易動度が極度に違うのに触媒特性がよく似ているということをも此観点から説明しよう。前に行つた我々の研究で、多くの場合此見かけ上の矛盾は、触媒作用の条件の下では金属表面上に、金属を完全に覆い實際上反応を進行させる酸化物層ができるということによつて説明されることを述べた⁴¹⁾。

電子顕微鏡、電子線回折及び化学吸着の実験事実によると、大部分の金属ではカーバイト、ナイトライド及びハイドライドの薄膜ができ易いこと、従つて作用中の金属触媒は屢々半導体被膜で覆われていることを示している。

然しながら Pt, Ni のような触媒では多くの場合此被膜の厚さは薄いから電子的物理的過程の大部分は同じような様子を示す。此に反して、共有結合の形成が基礎となる化学吸着及び触媒作用に対しては、固く吸着した酸素の一原子層或いは2~3原子層の表面酸化物で覆われた金属は、同一金属の酸化物と似た作用をすべきであり、窒素原子或いは二次元の窒化物で覆われた金属はその窒化物と同じ作用、即ち半導体的作用をすべきである。

§ 7. 無機物半導体結晶の欠陥と微視的化學

化学的組成が厳密に化学量論に従い、結晶の構成粒子は悉く空間格子点に正確に位置を占めている、理想的結晶模型によつては固体の物理的、化学的性質中説明できないものが多い事は既に早くから知られていた。此事から実際の結晶では理想的状態から多くのはずれがあるという考え方が導かれた。即ち欠陥がそれで、その一部は固体全部にみられ、一部は一定の型の固体に特有なものである⁴²⁾。

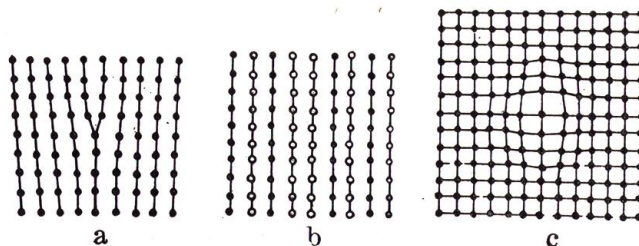
触媒の製法に用いられる化学的処理、加熱による触媒の変化、半導体による化学吸着及び触媒反応は結晶の実体及びその表面の理想状態からのはずれに対して極めて敏感である。Smekal の導入した言葉によればそれらは **Structural sensitive** という。同じく触媒作用に最も興味のある固体の電子特性——電導度、仕事函数、磁性も **Structural sensitive** である。前節では明瞭には此の事を考慮しなかつた。半導体触媒の活性表面の性質の問題を表わすには此では不十分で実際の結晶の欠陥の化学及び構造についての今日の学説をはつきりと詳細に取り上げる必要がある。

実際の結晶の構造欠陥

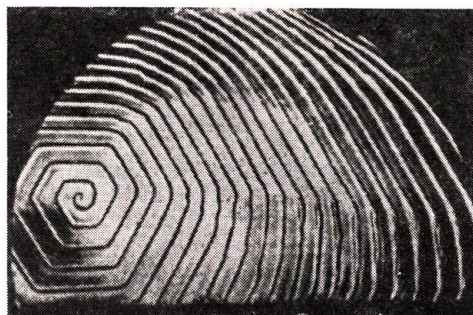
すべての典型的固体触媒は結晶性である。触媒を構成している微結晶は格子構造及び化学組成において理想状態から遠い。

結晶格子の熱運動の影響により理想的な配列が破壊され、それは個々のイオンや原子或いはもつと大きな粒子群、例えば平面層全体或いは巨視的領域に及ぶ(第10, a, b, c, d, e図)。同じような構造は、結晶化や化学反応等の半導体生成過程の結果としてもおこりうる。欠陥は実体にも表面にも現われる。

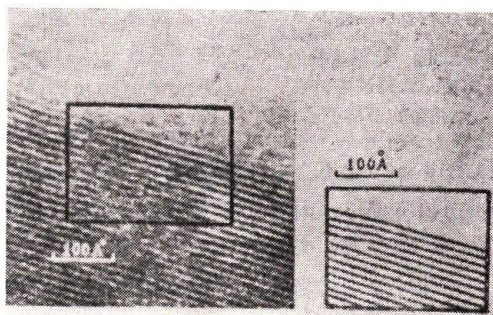
最も簡単で一番普及している欠陥の型として格子点の空場所——空格子欠陥があり、それを記号□で表わす(第11 a 図参照)、格子原子の結合が弱い程それは容易に作られる。その平衡



a, b, c: 格子の乱れの断面図



d: SiC 結晶表面上のスパイラル (dislocation の結果生じた) 階段の高さは 620 Å⁵⁹⁾



e: Pt-フタロシヤニン結晶の乱れの電子顕微鏡図

第 10 図 規則性の乱れの種々の型

濃度は温度が上るにつれて指数函数的に増加する。

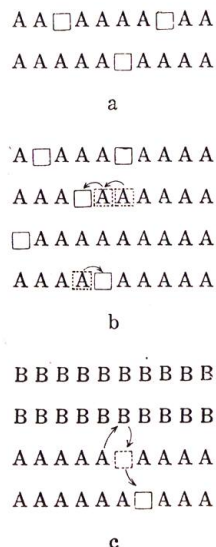
$$n_{\square} \sim k_0 n e^{-\frac{E}{RT}}$$

ここで n : 単位容積当りの格子原子数
 k_0 : 僅かに温度に依存する恒数
 E : 欠陥の生成に要するエネルギー

此様な欠陥は Schottky 欠陥と呼ばれる。急激に冷せば屢々高温に相当する欠陥濃度を保つ事ができる。原子格子では欠陥に近接している原子は化学的に不飽和で游離基と似た作用をする。欠陥はイオン伝導を容易にする。電子伝導及び正孔伝導に関して欠陥は不純物中心の役割を果す。欠陥は特に表面にできやすくその場合は独特な表面游離基のように振舞う。欠陥と隣り合っている原子のどれかは欠陥にうつり、同時に移つていつた原子のもとの場所に欠陥ができる。

欠陥と原子の場所の交換は結晶に沿う正孔の拡散をもたらす。欠陥に沿うて結晶原子の自己拡散がおきたり又気体分子や固体の化学反応の場合には第二成分粒子が欠陥の場所に入りこむ。

最も簡単な二成分化合物の格子には A の格子と B の格子がありお互に重りあつている。此様な化合物では欠陥は部分格子の一つ



第 11 図 欠 陥 の 型

a: 空格子点 b: 原子と空格子点の交換 c: 二成分原子間の交換

或いは両者に生ずる。前者の場合には正常格子を保つ原子が過剰になる方向に化学量論からのずれをおこす。後者の場合には化学量論が保たれる状態から二成分のどれか一つが著しく過剰になる状態に至るまであらゆる状態が可能である。

イオン結晶の場合には、欠陥は屢々陽イオン格子にだけ生ずるものと考えなければならない。例外として SrF_2 , CuO , $\text{Br}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$ がある。A 及び B の欠陥数が相等しいときは結晶全

A B A B A □ A B A

B A □ A B A B A □

A B A B A □ A B A

第12図 化学量論的組成から外れている化合物の格子

体としての化学量論は保たれるが、実体内にも表面にも部分的に化学量論からのずれを生ずる。イオン格子では陽イオンと陰イオンの欠陥が等しくない場合には、電気的に中性を保つ為に、異常電荷を持つイオン、時には中性原子が現われ、電子や正孔を作る不純物中心の役割を演ずる。

個々の固体の構造を乱す第二の型として原子或いはイオンが異常な位置、例えば正常な格子点を占めている原子の間に割りこむ事と関連している。此場合には所謂 Frenkel 欠陥ができる。二元化合物の場合には Frenkel 欠陥は一成分のみ或いは両成分に生ずる。何れの場合にも容易に化学量論からのずれを生ずる。

第三の型として個々の原子 A と B の配列順序の乱れ、或いは層格子の場合原子層全体に乱れが生ずる。此場合にも又化学量論が損われる。このように、部分的に或いは全体として化学量論が失われるいくつかの機構及び型がある。

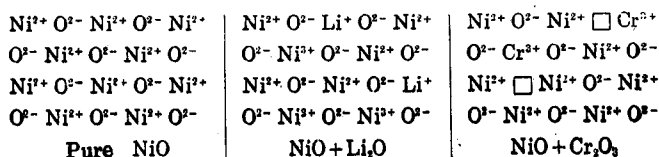
化学的組成が厳密に一定である分子とは反対に、固体の中には格子型や相は変わらないのに化学量論からのずれが大きいものが多いという事は驚くに当らない。例えば、特に TiO の場合 $\text{TiO}_{1.35} - \text{TiO}_{0.60}$ の範囲で NaCl 型の相が保たれる。鉛、マンガン、ヴァナヂウムの酸化物相はその組成変化域が広い。Fe, Mo の硫化物中の Fe と S の比も著しく変わる。カドミウムと錫のセレナイドのメタロイドの含量は化学量論よりも小さい。化学量論の変化は伝導度の型及び値に強く影響を与え、従つて半導体触媒に特別な興味をよびおこす。

不純物を含まない固体は唯理論上存在するにすぎない。すべての実際の結晶は多少とも異物質で汚染されている。不純物の配置及び状態の特徴はその化学的性質、格子の性質、含まれる不純物の大きさに依存する。不純物原子或いはイオンは格子欠陥を埋めるか格子原子の間に割りこむか或いは一定の格子原子とおきかわる。此ような不純物は特に表面や表面近接層にとらえられ易い。此様に固溶体を作つたり、表面に吸着したりしている原子状に分散した不純物と並んで、結晶はもつと粗大なコロイド大の粒子、例えば AgBr 中の金属銀、 NiO 中の金属 Ni の如き粒子も含む。

種類の違う不純物による結晶の乱れは通常化学量論的はずれよりも強固である。此等は半導体の電子特性を制御する新しい興味ある可能性をもたらす。格子原子(イオン)の一部を大きさは大体相等しいが原子価或いは電荷の違う原子でおきかえた系は特に興味がある。De Boer 及び Verwey⁴⁷⁾ の発見により始めて、原子価制御の電子特性を持つ半導体の基礎原理が確立され半導体物理において指導的位置の一つを占めている。

例として Ge 中の As 及び Ga の固溶体を挙げよう。前者では As は 4 個の電子を与えて 4 個の共有結合を作つた後第 5 の電子が残り此が自由な伝導電子の特性を持つ。As は従つてドナー中心となる。後者の場合、Ga は隣接 Ge と 4 個の共有結合を作る為には一電子不足し、それを捕獲するアクセプター中心となり正孔を作る。As, Ga 及び周期律表の隣接族の元素の導入は格子中の欠陥の数を認められる程は変えないと云うことは重要である。更に僅かの As,

Sb, Ga, In, 又は Cu, Zn 等によつてすら電導の型及びその値を大きく変えるのに成功した。CuO, TiO₂, NiO, ZnO 等二成分酸化物の格子中にも大いさは近いが原子価の違う金属酸化物を導入するとき同じような可能性が現われる。例えば TiO₂ 中にタンタル五酸化物や WO₃ を導入するとき *n*-型伝導度は増加し, NiO, Cr₂O₃ の導入は高温の場合低下させる。此場合には異種の酸化物の導入により部分的に電気的中性は破れるが, それは結晶中の格子欠陥の数の変化で回復されるのではなく, 第 12 a 図に示すように格子構成元素の原子価の変化で補われる。



第 12 a 図 一価及び三価陽イオンの影響による NiO 中の Ni の原子価の変化

§ 8. 半導体触媒の活性構造とその改良

不均一系触媒反応は触媒として個々の物質先ず始めに金属の利用から始まつた。今日の観点から見れば 19 世紀末に使われた触媒の純度は余り高いものではなく, 多くの不純物を含み, それを出来る限り除去しようという努力がなされた。

然しながら実際経験の示す所によれば応用触媒の純度を高める事は必ずしも正しい方向ではなく, 不純物の多い固体或いは二つ乃至若干物質の混合物が触媒の改良となる事が屢々おこつた。これは添加物で触媒特性を人工的に調節するほんの一步にすぎなかつた。今日触媒作用は實際上ほとんど複雑な組成のものを基礎としている。

複雑な触媒の個々の成分物質が果す機能の特徴はいくつかに分類する事ができる。その中で最も理論的に興味のあるのは不純物及び混合触媒による改良である。触媒体の特性を制御して有効に改良した場合, 反応過程を構成している素反応の性質, 或いはその量的な動力学的特性—— k_0 (単位表面積当り) と E が変る。これは只活性ばかりでなく, 触媒体の作用の型や反応の選択性を変える。触媒に導入した不純物は第一に均一な固溶体を作り, 第二に表面に原子, 分子或いはイオンの形で吸着し, 第三に微視的不均一相を作る。

活性表面の古い概念では, 触媒にとつて本質的なものは, 反応分子が直接接触する表面構造⁽⁴⁾ だけであると思われた。半導体触媒にとつては此のような制限は正しくない。半導体の表面の電子状態は, 同じような状態の表面近接層に直接連り, 普通高分散状態の触媒では触媒実体も表面近接層としてよい (V. B. Sandomirsky の論文参照*)。故に半導体触媒の改良には実体と表面に鋭い区別を設ける事はできない。実体内の欠陥が表面の化学反応に及ぼす影響を考えに入れなければならない。

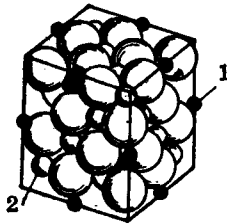
固体電子論において, 二相が接触する時 Fermi level が一致する為には電子及び正孔の再分配がおこる事が示される。此再分配は電子準位の弯曲 (第 13 図) と電流のキャリアーの濃度変化を伴うが逆に此が化学吸着及び触媒作用に影響を及ぼす。故に半導体触媒では添加した不純物の微視的不均一性による改良効果も勿論期待される。此原因から触媒担体 (carrier) による改良が可能となる。

* J. Chem. Sci. & Ind. Vol. 11, 167 (1957).

物理的電子過程と化学吸着や触媒作用との関係を確立すれば、半導体触媒を改良する新しい道が開かれる。このような研究を確立するには加えた不純物の量、形態、及び状態に対する明瞭な概念を持つ事が大事であると同時に此不純物が固体の電子特性に及ぼす影響をはつきり知る事が望ましい。

最も興味ある研究はその電子状態は既にわかつており不純物の状態及び量を容易に調節する事ができる特定の系について行われた。

電気伝導度の値を最も大きく変え、その機構がよくわかつているのは原子価制御不純物を半導体格子に溶かしこむ時に見出される事は前節で述べた。此型の固体は半導体触媒として有力である。構成物質の原子のかわりに原子価のより高い或いはより低い他の不純物原子でおきかえればその伝導度は特に強力な影響をうける。イオン格子では母体の陽イオンを電荷のより高い或いはより低い不純物陽イオンでおきかえる時間じような影響が現われる。



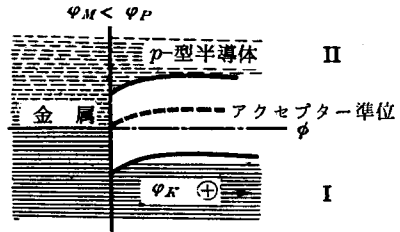
第14図 原子価制御により半導性を生ずる更に複雑な場合

逆スピネル 化学量論的組成では MN_2O_4 , ここに $M-Me^{II}$, 稀には M^{IV} , $N-Me^{III}$, M と半分の N は 2 に, 残り半分の N は 1 の位置にある, 例えば $Zn^{2+}_2Fe^{3+}_2[Cu^{2+}_2Fe^{3+}_2]O_{12}$; $Al^{3+}[Li^+Al^{3+}]O_{12}$; $Co^{2+}[Sn^{4+}Co^{3+}]O_{12}$ 等

通常母体陽イオンの電荷を超える電荷を持つ不純物陽イオンは電子ガスの平衡濃度を増し母体より少ない電荷の陽イオンはそれを減ずると同時に正孔ガスの平衡濃度を増す。此影響は強力な再現性がある。その事は活性中心の性質を研究するのに貴重な資料となる。 p -型半導体の代表としての NiO , CoO , 及び n -型半導体の代表としての ZnO に, 互に効果を打消し合う不純物を導入したとき化学吸着及び触媒作用にどんな影響を与えるかという事について最近各国で多くの研究が出されている。

NiO の触媒作用

特別に不純物を加えないでも活性 NiO は室温以下でよく CO の酸化を触媒する。触媒表面が反応によつて還元されるために過程は独りでにおそくなる。酸化速度は CO の濃度の一次であり O_2 濃度にごく僅か依存する。不純物を添加するために資料の混合酸化物, 或いはナイトライドの混合物を分解して作った酸化物を 900° で 2.5 時間空気中で加熱した。溶解度の大きさ



第13図 金属と接触している p -型半導体の準位及び帯の彎曲⁽¹⁾

I: 価電子帯 II: 伝導帯

によつて不純物は全部或いは一部分 NiO 中に溶解する。溶解の検査は X 線的に行つた。不純物として Li, Na, Mg, Zn, Cr, Fe の酸化物を用いた。最初の二つは一価であり、次の二つは二価である。鉄の場合 900° では一部分 Fe^{3+} は Fe^{2+} にかわるものと思われる。第 15 図に M. Y. Kushner の X 線測定を示す。此は NiO の格子中に Li_2O と MgO がとけたときの格子常数の変化を示している。 Li_2O の場合格子の収縮をおこし MgO の場合膨脹をおこす。

接触作用の測定は 2 mmHg 以下の圧で反応生成物を凍らして行つた。新しく作つた資料、及び或一定の活性度に達するまで前処理をした資料を用いて研究した。後者の場合未反応 CO の量は時間の指数函数で減少した。

$$[\text{CO}]_t = [\text{CO}]_0 e^{-kt}$$

正確な実験では活性度を示すものとして恒数 k を用いた。残余の実験では k に比例する量として半減時間 $\tau_{50\%} \equiv k^{-1} \ln 2$ をえらんだ。一定の初期圧から出発して時間的に追跡すれば一次であるが、安定化した触媒では初速度は p に比例せず \sqrt{p} に比例し $[\text{O}_2]$ には僅かに依存する。故に $k = k_0 [\text{CO}]^{1/2}$ となる。

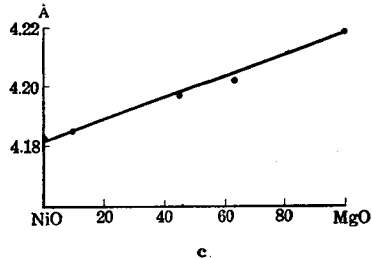
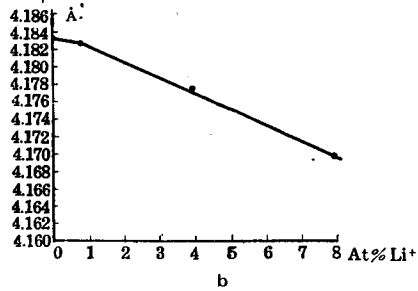
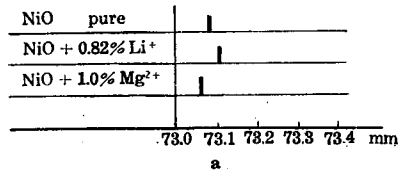
NiO に 100 分の数パーセント Li^+ を加えただけで反応速度は著しく低下する。 Li^+ の濃度を 1% まで増せば活性度は急激に低下し、更に増せば著しく速度はおそくなる。活性度の低下は、活性化熱の増加となる(第 16 図)。同時に k_0 も大きくなる。 Na^+ の溶解も同様な作用をする。

種類の違う二価陽イオンを含む固溶体は、全く別な様子を示す。反応の活性化熱は大量の Me^{2+} を加えてもほとんど変わらない。

MgO の場合 45% まで、 Zn^{2+} は 10% まで調べた。

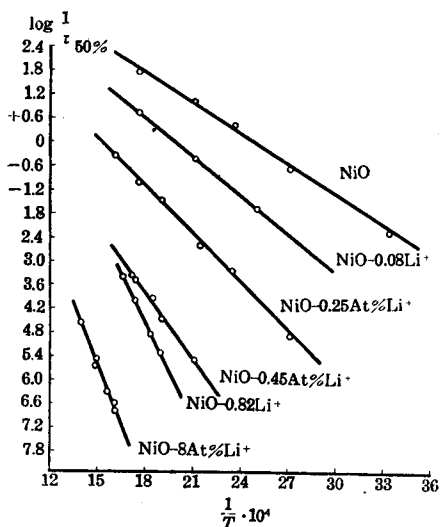
Me_2O_3 を加えた場合種々の事情から明瞭な結果を得るのは困難である。多少とも認めうる程度に此等の酸化物を加えれば固溶体の代りに陰イオン中に 3 価の金属を含むスピネル型の化合物を生ずる。少量の Me^{3+} の場合には固溶体の形成は X 線的に認められない。此原因から一定の原子価を持つ In_2O_3 等及び Cr_2O_3 の最も興味深い酸化物では明瞭な結果を得る事はできなかった。

Fe_2O_3 の実験ではそれよりよい成果を取めた。文献によれば NiO と Fe_2O_3 の混合物を加熱すれば、両成分とも化学量的組成に近い場合スピネルができる。この事は、NiO 中にとけた酸化物は全部或いはその大部分は陽イオン格子に Fe^{3+} の形で入ると考える根拠を与える。我々の条件では純粋な NiO 中にとけた鉄の量はきわめて僅かで 0.1% より少ない。此様にして得ら

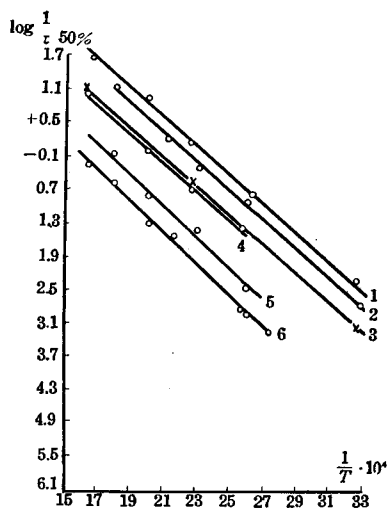


第 15 図 NiO を母体とする固溶体の格子常数

a: 固溶体 NiO· Li_2O 及び NiO· MgO の Debye ring の半径 b: Li_2O を溶かしたときの NiO の格子常数の減少 c: MgO を溶かしたときの NiO の格子常数の増加



第16図 純粋なNiO及び不純物としてLi₂Oをいろいろの割合に含むNiOによる、COからCO₂への酸化反応の速度恒数の温度変化



第16a図 純粋なNiO及び不純物としてMe²⁺(MeO)を含むNiOによる、COからCO₂への酸化反応の速度恒数の温度変化

1: 純粋NiO 2: NiO+1% Zn²⁺
3: NiO+10% Mg²⁺ 4: NiO+2% Mg²⁺
5: NiO+45% Mg²⁺ 6: NiO+10% Zn²⁺

れた資料はそれでも小さい E を若干低下させ、 k と k^* を大きくする。此影響はNiO中にLi₂OとFe₂O₃を同時にとかすとききわめて

鋭く現われる。リチウムイオンは鉄の溶解度を増やし、それに応じてFe³⁺による E_{cat} 、恒数 k^* の変化が大きく現われる。鉄による此影響は1g原子当りの値はLi₂Oによる影響と符号は

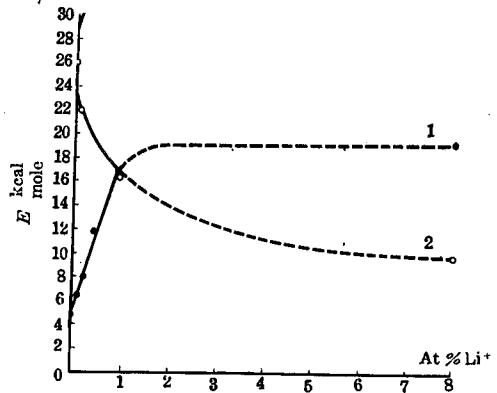
第7表 NiOを母体とする固溶体の触媒活性と電気伝導度

試料 (原子百分率で表わした添加物)	活性化エネルギー E_{cat} kcal/mole	Preexponential constant k_0 (Specific)	25°における速度恒数 k (Specific)	25°における電気抵抗 Ω
1 NiO	5.0	$3.8 \cdot 10^2$	$6.8 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^5$
2 NiO-1% Zn ²⁺	5.0	$5.7 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^5$
3 NiO-10% Zn ²⁺	5.9	$2.6 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^6$
4 NiO-2% Mg ²⁺	5.0	$1.9 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^7$
5 NiO-10% Mg ²⁺	5.0	$1.6 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^7$
6 NiO-45% Mg ²⁺	5.4	$3.2 \cdot 10$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^7$
7 NiO-0.25% Li ⁺	8.0	$3.7 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^4$
8 NiO-0.45% Li ⁺	12.0	$1.5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^3$
9 NiO-0.82% Li ⁺	17.0	$7.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^3$
10 NiO-8% Li ⁺	20.0	$3.2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1.8 \cdot 10$
11 NiO-1% Fe ³⁺	3.5	$1.1 \cdot 10$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^8$
12 NiO-0.82% Li ⁺ -1% Fe ³⁺	5.0	$2.6 \cdot 10$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^8$
13 NiO-0.82% Li ⁺ -0.5% Fe ³⁺	~12.0	$1.5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^4$

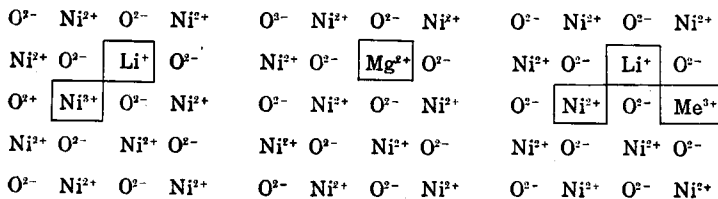
反対でその値は大體等しい。此結果 Li^+ と Fe^{3+} の相等しい原子百分率では k_0 は Fe^{3+} だけの場合と同じであるのに E_{cat} はほとんど正確に相殺^{*)}して(第7表), 変化は現われない。

同一資料について電導度を測定した所, 第17図に示すように, どの場合にも, 比抵抗 Ω と電導度の活性化エネルギー E_0 との低下は k^* の低下及び E_{cat} の増加に対応する事を示した。 k^* を少々変えるか, 或いは全く変えない不純物は Ω と E_0 を本質的には変えず, k^* を増加し, E_{cat} を減少させる不純物は Ω と E_0 を増加させる。

電気伝導度に対しても Li^+ と Fe^{3+} の相殺作用が観測される^{*)}。従つて不純物の組成が全く違う資料について k^* と Ω の値の広範な対応性が生ずる。 Li^+ を溶解したとき Ω が低下するのは正孔伝導が増加するからであり, Verwey によれば Li^+ -イオンの増加につれて Ni^{3+} -イオンが増加するものとして説明される(第18図)。何となれば Ni^{3+} は NiO 中の正孔伝導の化学的基礎となるからである。此に反して種類の違う一定原子価の Me^{2+} イオンは Ni^{3+} と正孔を非還元性の陽イオンとおきかえて追い出してしまう, それらは n -型伝導中心の基礎になりうる。



第17図 NiOの触反反応の活性化エネルギー(1)と電気伝導等の活性化エネルギー(2)の格子中の Li^+ の含量との関係



第18図 NiO中の正孔伝導の化学的基礎

引用した実験事実は確実に次の事を示している。

- 1) NiOの触媒活性は, その中に母体の陽イオンの電荷と違う電荷のイオンを溶解したときにのみ影響をうける。かようなイオンだけが改良効果を持ち, 改良の作用中心となる。
- 2) 此場合の改良効果は先ず接触作用の活性化熱に現われ, Me^+ と Me^{3+} の影響は相互に相殺する。
- 3) 触媒活性は本質的に伝導度と伝導の活性化熱を変える不純物によつてのみ影響をうける。

以上の三つの特性は, 触媒作用の特性が明らかに伝導度と関係があり, 両者ともに格子中の自由電子及び正孔の濃度変化と関係がある事を確信する根拠を与える。調査した資料によれば, 格子中の正孔の数と共に触媒活性は低下するが, 伝導度は増加する事を強調しておこう。

純粋な NiO と Li^+ を含む NiO について行われた CO と O_2 の化学吸着の測定から N. P.

* 此 data は鉄により Li が格子中から追い出されるものとして説明されるかも知れないが此の説明は Verwey⁴⁰⁾ のデータと一致しない。

Keir と L. N. Kutzeva は、NiO 中に LiO を導入すれば CO の吸着速度が著しく小さくなる事を示した。既に 0.8% の Li_2O で 0° と 280° の温度域で著しく低下する。 O_2 の吸着速度は Li^+ を導入したとき増加するが極めて弱い。此事は触媒反応の律速段階の特徴を教える。CO が化学吸着すれば伝導度は低下する。この事は NiO 上で正電荷 (CO^+) である事を示す。 O_2 の化学吸着では増加する。従つて酸素は総ての他の場合と同様に負の電荷 O_2^- , O^- 等を持つている。

余り組織的に行われたものではないが ZnO との固溶体での実験は別の様相を示した。NiO と ZnO に Me_2O , Me_2O_3 をとこした固溶体について Schwab と Block⁴⁷⁾ は触媒活性を比較し、*p*-型酸化物から *n*-型酸化物にうつるとき、すべての影響が逆である事を示した。NiO の場合 Parravano と我々の結果は数値的結果は著しく違うがその影響の方向は同じであつた⁴⁸⁾。Schwab と Block は違う結果を得た。然しながら彼等も Me_2O と Me_2O_3 の不純物は E_{cat} と k を変えるがその方向は反対であるという結果を得た。

最近 Block と Chon⁴⁹⁾ は NiO と同じく *p*-型伝導の CoO による CO 酸化に対し、Schwab と Block の NiO と同じ結果を得た。此に関連した討論において Parravano は観測結果の相違は実験条件⁵⁰⁾ の相違によつて説明⁴²⁾ される事を示した。Schwab の場合にも同じ不純物は NiO と ZnO に対し反対の作用をする事を強調しよう。 Me_2O と Me_2O_3 の相反する作用に関してはすべての著者の結論は一致している。

同じ系に対する他の反応として N_2O の分解と H_2 と D_2 の交換反応の研究がある。前者の反応に対しては、 $\text{CO} + \text{O}_2$ から得られた図式が大した相違もなく当てはまる。これは又水素による NiO の還元についても見られる。然し第二番目の交換反応については全く逆である。ZnO の場合、CO の酸化及び N_2O の分解の活性度を下げる不純物は $\text{H}_2 + \text{D}_2$ の反応の活性度を上げる。*p*-型から *n*-型へ移るとき、同じ条件で反応がおこつても、此両者の方向が反対の為に、NiO に加えた不純物が CO 酸化反応に与える影響は、水素分子の交換反応における ZnO の活性度に対する符号と同じである。

かようにして、改良効果を与える不純物の選択に、又種々の系に及ぼす不純物の影響に対して触媒作用の改良と電子の機構とを関係づける法則性が確立される。此道を進んでゆけば、半導体触媒の活性度及び選択性を改良する、再現性のある合理的方法を確立する希望を持つ事が出来る。同時に、此等の実験事實は多くの著者⁵¹⁾ 等により発展させられた活性表面の微視的理論及び F. F. Vol'kenstein の改良効果に対する電子—正孔平衡論の意義を強力に確認するものである。

§ 9. 半導体触媒領域における今後の研究課題

前節までは理論家と実験家の共同研究により、明らかにされた半導体触媒の諸問題を述べた。此方面の研究は 10 年以内の事で、重要な注意が半導体触媒作用に向けられるようになったのは僅かに此処 2~3 年の事にすぎないことを思えば成果は少なくない事を認めなければならない。近い将来此方面に急速な進歩がなされるものと思われる。此と関連して当面の研究課題について論ずることは興味がある。

酸化—還元触媒について確かめられた経験法則を更に深く解明する一群の課題がある。簡単にそれらの若干の問題に触れておこう。

a) 色と活性度

固体の色と触媒活性の間には、はつきりした平行関係が確かめられている場合が多い⁵²⁾。

不純物により制御される半導性を持つ二成分酸化物や硫化物の研究で、不純物を加えたとき可視光線の吸収や色が著しく強くなることが見られる。此観点から行われたチタン、トリウムの二酸化物、Ge, Si, NiO, スピネル、その他多くの化合物の研究において、不純物や化学量論からのずれによつておこる欠陥の数が増すにつれて、色の変化や強化がおこることが示された。かように色は欠陥の濃度の函数であるが、色と触媒作用の関係も、欠陥が半導体触媒に指導的役割を演ずることを示している。或型の反応の触媒となるスピネル構造を持つ化合物の特徴を表わす他の法則性についても事情は同じである。

b) 化学吸着の logarithmic kinetics

半導体による気体の化学吸着の動力学は屢々 $q = a \ln(t + t_0)$ 式に従う。ここで q は吸着量、 t は時間、 a と t_0 は恒数。此対数的等温線は Y. B. Zeldovich, S. Z. Roginsky により導かれ、最近まで色々の活性化熱を持つている場所が一様に分布しているもの⁵²⁾として、触媒に本来備つている不均一性によつて説明された。

吸着による表面電荷の影響をうけて電子帯が彎曲しているとする境界層理論⁵³⁾によれば、此法則性は純粹に別個の電子論的原因によつて説明することができる。此問題⁵⁴⁾は広く論議されており、まだ最終的結論を得ていない。そして半導体による化学吸着と触媒作用の不均一性及び相互作用の特徴に関する更に一般的な問題の一部である。

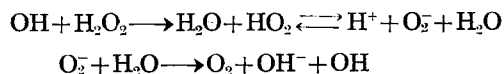
c) 不均一性と相互作用

知られているように、不均一性と相互作用は表面における化学反応では全く相似た特徴を示す。何れを選ぶかということについて、特殊な同位元素の方法⁵⁵⁾が多く研究されているが此処では触れない。原子価制御の不純物で資料を modify する特有な半導体触媒に対して、調べた限りどの場合にも、根本的な影響は不均一性と関係がある。此は多分普通考えられている以上に、イオン欠陥による活性度が大きく局在化している事を示すものであろう。又此等の欠陥が直接反応に寄与することを示すものであろう。

d) 半導体触媒における Chain の問題

固体の化学的電子的欠陥が表面に不飽和の中間体を作る役割が確立されたことは、⁵⁶⁾ 触媒作用における連鎖反応機構、特に半導体触媒作用における二次元 chain の出現に対する新しい可能性を開く。最近多くの著者^{57), 58)}等が考察し又 V. V. Voevotzky の論文にある不均一系触媒反応における連鎖反応の一般的取扱いはさて置いて、半導体触媒作用における連鎖反応の素反応機構の一例を挙げよう。

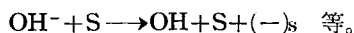
原子価が変換する重金属イオンの触媒により、過酸化水素は chain carrier として OH 及び HO₂ (O₂⁻) を持つ Harber-Wilstetter-Weiss の連鎖機構に従つて分解する。



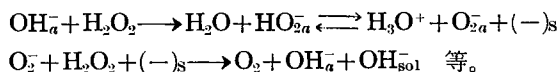
このような溶液内の chain は 55 頁に述べた機構によつて半導体表面にもできて最初の中間体 O₂⁻ と HO₂ は表面から溶液へ脱着するか或いは吸着イオン基が過酸化水素の溶液分子と反応する。例えば



他の誘起方法も考えられる：



半導体表面における二次元連鎖反応は溶液内連鎖反応と似ているが、chain carrier は電荷を持つ吸着粒子である。例えば



同じような機構は、他の多くの反応についても云える。然しながら、実験的には重合の二次元 chain の存在が示されているが⁵⁵⁾、分子から分子へと反応を伝達する二次元 chain の実在性は尚論証を要する。

以上述べてきた諸法則性が新しい脚光を浴びると共に、新しい問題が生ずる。

1) *n*-型及び*p*-型半導体

半導性の型が違う種々の半導体酸化物の活性度を比較し、又同じく酸化 (O_2)、還元 (H_2)⁵¹⁾ が此等の酸化物に及ぼす影響を調べて、多くの著者は分子状酸素の反応及び酸化物の分解反応に対しては *p*-型半導体が勝れており、水素のあずかる反応 (同位元素交換、水素添加等) に対しては *n*-型半導体が勝れているという結論を導いた。伝導度及び微視的組成を調べることなく行われた此比較は特に信頼すると云うわけにはいかない。ドナー及びアクセプター不純物の作用の研究は半導体の型の意義について決定的な知見を与えるが、半導体上の各触媒過程がドナーステップ及びアクセプターステップを含めばそれだけ複雑になり、律速段階の特徴は外部条件によつて変わる*。伝導度の型の確実な意義を明らかにするためには *n*-型、*p*-型半導体について全く同じ条件の下に実験する必要がある。これは Ge, Si 他の酸化物及び硫化物を用いて容易に実現される。

2) 触媒反応の電子的速度論

触媒反応の速度論の領域には夥しい数の問題が生ずる。半導体触媒の新しい電子論的出発点の基礎としての物理的前提は、触媒反応速度の Langmuir-Schwab 理論の前提とは明らかに違う。半導体触媒は新しい電子論的速度論の研究を要請する。最近我々は、吸着の全成分が化学吸着結合の強さ及び分極に及ぼす相互作用を考慮に入れ、此方面に若干の成果を得た。いろいろの電子段階を制御しながら反応が進行する可能性を考えに入れて、Langmuir-Schwab の速度式の適用域を含む最終的体系をたてるのに成功した。然し、非常に多くの不均一表面に此速度論は適用できるけれども、半導体触媒作用のあらゆる速度特性を算出するには不十分である。

此特徴として注目すべきことは：分子が原子に解離しなくても $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}^+ + (-)_s$ 型のイオン化平衡により反応次数が 1/2 になる可能性、反応に直接参加しないが表面に吸着してアクセプター又はドナー不純物**として作用する異種類の分子により反応速度が早められる可能性、最後に格子中に溶解しその電子-正孔平衡に影響を及ぼす気体濃度の詳細な反応次数を含んでいる。

電子論的速度式に含まれるいろいろの変形と実験事実を比較すれば、多くの場合結晶実体内の電子状態と表面の電子状態の間の平衡は保証されない。従つてその平衡濃度ではなく、此

* アルコールの分解反応に対する *p*-型半導体の脱水素作用、及び *n*-型半導体の脱水作用の Garner¹⁹⁾ の結論は我々には先を急ぎすぎると思われる。

** Langmuir-Schwab の速度式では異種の分子は唯反応速度をおそくするだけである。

等の電子状態が生成される速度を扱わなければならない。

3) 電子的諸要素が触媒の選択性に及ぼす影響

今日まで不純物の作用, 化学量論からのはずれ, 及び伝導度の型の影響は一方向きの簡単な反応についてだけ行われた。触媒作用に対する此等の影響の真の位置を決めるためには, 此等の要素が生成物の組成及び更に複雑な反応に及ぼす影響を研究しなければならない。

更に将来の困難な課題として次の二点を挙げておく。

- 1) 半導体触媒作用の幾何学的エネルギーの法則性を電子論的基礎にうつすこと。
- 2) 半導体触媒の触媒特性を構成原子のメンデレーフの周期律表の位置から引き出す問題に近づく一歩として, 半導体の電子特性をその構成原子の電子構造から引き出すこと。

文 献

1. A. I. Gubanov, *The Theory of Rectification of Semiconductors* (in Russian), 国立工業技術図書出版所 (GTTI) Moscow, 1956.
2. L. V. Pisarjevsky, 選集, ウクライナ共和国科学アカデミー, Kiev, 1936, p. 559.
3. Nyrop, Ber., **60**, 986 (1927); *The Catalytic Action of Surfaces*, L., 1937.
4. Swinne, Z. Elektrochem., **31**, 417 (1925); Meyer, Phys. Z., **26**, 51 (1925); A. S. Russel, Nature, **117**, 47 (1926).
5. S. Z. Roginsky, Acta Physicochimica, **1**, 651 (1934); J. Phys. Chem. USSR **6**, 336 (1935).
6. S. Z. Roginsky, E. I. Shulitz, Ukr. Chem. J. **3**, 177 (1928).
7. S. U. Elovich, G. M. Jabrova, L. Y. Margolis, S. Z. Roginsky, DAN USSR, **52**, 421 (1946).
8. V. Ostwald, *Science of Colloid, Electro-Technics and Heterogeneous Catalysis* (in Russian), 国立化学工学出版所, 1937.
9. S. Z. Roginsky, *Problems of Kinetics and Catalysis*, AN USSR Vol. VI, 1949, p. 9.
10. I. Germain, Bull. de l'Union des Phys., **49**, 385 (1955); I. C. Jungers, I. C. Balaceanu, Rev. Inst. franc. Petrole, **10**, 30, 128 (1955).
11. A. Deschavres, Bull. Soc. Chim. France, No. 4 732 (1956).
12. S. Z. Roginsky, Reports AN USSR ser. Phys., **21** (1957).
13. F. F. Vol'kenstein, *Semiconductors as Catalysts of Chemical Reactions* (in Russian) No. 18, L., 1956; *Progress of Phys. Science* (in Russian) **60**, 249 (1956).
14. F. F. Vol'kenstein, S. Z. Roginsky, J. Phys. Chem. USSR, **29**, 485 (1955).
15. M. Polanyi, J. Soc. Chem. Ind., **54**, 1231 (1935).
16. S. Z. Roginsky, A. B. Shekhter, Acta Physicochim., **1**, 318 (1934).
17. O. I. Leipunsky, Acta Physicochim., **5**, 271 (1936).
18. S. Z. Roginsky, T. F. Tzelinskaja, J. Phys. Chem. USSR, **22**, 1360 (1948); G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1448 (1953).
19. W. Garner, *Advances in Catalysis*, **9** (in print).
20. D. A. Dowden, J. Chem. Soc. 242 (1950); Ind. Eng. Chem., **44**, 977 (1952).
21. P. W. Reynolds, J. Chem. Soc., 265 (1950).
22. L. Y. Margolis, S. Z. Roginsky, T. A. Gracheva, J. Gene. Chem. **26**, 1368 (1950); D. A. Dowden, N. Nackensie, B. M. W. Trappnell, Proc. Roy. Soc. A **237**, 245 (1956).
23. V. M. Frolov, S. V. Krylov, S. Z. Roginsky, DAN USSR, **111**, 622 (1956).
24. I. T. Law, E. E. Franoic, Ann. N.-Y. Ac. Sci. **58**, 925 (1954).
25. I. I. Stepko, G. F. Goncharenko, 第2回ウクライナ共和国物理化学学会, 1956, XII, 10-14, ウクライナ共和国科学アカデミー出版, 1956, p. 101.
26. K. Tamaru, M. Boudart, H. Taylor, J. Phys. Chem., **59**, 801 (1955).
27. M. Boudart, K. Tamaru, *Advances in Catalysis*, **9** (in print).

28. G. M. Schwab, *Z. Elektrochem.*, **60**, 772 (1951).
29. N. A. Gorunova, DAN, USSR, **75**, 51 (1950); H. Welker, *Z. f. Naturwiss.* **7 a**, 744 (1952).
30. N. A. Gorunova, 半導体の理論及び半導体冶金の問題 AN USSR, Moscow, 1955, p. 29.
31. L. Wrights, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5948 (1954).
32. K. Hauße, *Reaktion in und an Festen Stoffen*, B., G.-H., 1955.
33. O. V. Krylov, E. A. Fokina, S. Z. Roginsky, *Bull. Acad. Sci. USSR, ser. Chem.* No. 6, 668 (1956).
34. W. Schottky, *Z. Elektrochem.*, **45**, 33 (1939).
35. R. P. Charman, R. H. Griffith, J. D. E. Marsh, *Proc. Roy. Soc.*, **224**, 419 (1954).
36. L. E. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey, *J. Phys. Chem.*, **60**, 559 (1956).
37. I. A. Miyasnikov, S. Y. Pschejtzky, *Problems of Kinetics and Catalysis*, AN USSR VIII, 1955, p. 34.
38. K. I. Matveev, G. K. Borekov, *Problems of Kinetics and Catalysis*, AN USSR VIII, 1955, p. 165.
39. A. Beliyansky, I. Dereni, I. Gaber, *Bull. Pol. AN, sec. 3*, **3**, No. 4, 221 (1955).
40. M. Calvin, E. G. Cockbain, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 144, 1443 (1936); M. Polanyi, *ibid.*, **34**, 1191 (1938).
41. S. Z. Roginsky, *Problems of Kinetics and Catalysis*, AN USSR, Vol. IV, 1937, p. 456; *Acta Physicochim.* **9**, 475 (1938).
42. A. Riz, *Chemistry of Crystals with Defects*, I. L. Moscow, 1956.
43. J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.*, **55**, 531 (1956); *Phys. Soc.*, **49**, 59 (1937).
44. H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **30**, 145 (1926); *Proc. Roy. Soc., A* **108**, 105 (1925).
45. N. P. Keir, S. Z. Roginsky, I. S. Sazonova, DAN USSR, **105**, 859 (1956); *Bull. Acad. Sci. USSR, ser. Phys.*, **21** (1957).
46. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romlyn, G. van Oosterhout, *Phil. Res. Rep.*, **5**, 173 (1950).
47. G. M. Schwab, J. Block, *Z. Phys. Chem. (N. F.)*, **1**, 92 (1955).
48. G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1452 (1953).
49. J. Block, H. Chon, *Z. Elektrochem.*, **60**, 912 (1956).
50. G. Parravano, M. Boudart, *Advances in Catalysis*, Vol. 7, 50 (1955).
51. S. Z. Roginsky, *J. Phys. Chem. USSR*, **15**, 1 (1940).
52. S. Z. Roginsky, *Adsorption and Catalysis on Heterogeneous Surfaces*, AN USSR, M., 1948.
53. F. S. Stone, *Chemistry of the Solid State*, L., 1955, p. 367.
54. H. A. Taylor, N. Thon, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4169 (1952); A. Meller, *Monatsh. Chem.*, **87**, 491 (1956).
55. S. Z. Roginsky, 化学反応研究の同位元素方法の理論的基礎, AN USSR, M., 1956.
56. F. F. Fol'kenstein, *Problems of Kinetics and Catalysis*, AN USSR, Vol. VIII, 1955, p. 79.
57. N. N. Semenov, 動力学及び反応性の諸問題, AN USSR, § VIII, 1955.
58. S. Z. Roginsky, *Problems of Kinetics and Catalysis*, Vol. IX, 1957 (in print).
59. A. R. Verma, *Crystal Growth and Dislocations*, Z., 1953.
60. V. E. Cosslett, *Endeavour*, **15**, 153 (1956).
61. A. F. Ioffe, 現代物理学における半導体, AN USSR, Moscow, 1954.

訳者註： 第3表のペルトレ型化合物の例として示されている Zn/Sb, Cd/Sn は何れも斜方晶系で，原子比は 1 : 1 である。(小林秋男著 岩波全書“半導体”，参照)