HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ソヴエットの触媒研究について
Author(s)	松田, 秋八
Citation	觸媒, 16, 41-57
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30404
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P41-57.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ソヴエットの触媒研究について

松田秋八*
(Akiya Matsuda)

昨年の3月ソ連の科学アカデミー化学部の主催により「触媒の物理及び物理化学」という題でソ連国内から約600人，ドイツ，チエコ，中国等から20人程集つて研究会が開かれた。此の会議の狙いは最近触媒の実体及び反応の研究に物理学的方法が利用されるようになり，新しい現象や概念が現われてきているので，特に「触媒の活性化作用の基本概念，触媒の選択性及び新しく生れた考え方」に重点をおいている。対象は半導体触媒，金属触媒，酸—塩基触媒及び理論的一般的問題にわかれており，どれにも共通して電子論的立場からの研究が圧倒的な数を占めている。此の小論では触媒会議に現われた主流の一つである半導体触媒の電子論的研究を主として，雑誌，文献をたどつてソ連の触媒研究の水脈の一つを探り出してみたい。

典型的半導体の触媒作用

半導体は現代電子工学の対称として電気的性質が理論的にも実験的にもよく研究され，その電子構造は明らかにされている。一方実用触媒として用いられる各種の金属の酸化物，硫化物等は半導体に属するものが多い。従つて半導体の電子構造と触媒作用の間にはどんな相関関係があるか，又その関係はどこまで成り立つかという事は触媒作用を解明するのに有力な足場を提供する。そのために典型的な半導体 Ge, Si 及びその isoelectric analogue として GaAs, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 等がどんな触媒作用を示すかということが注目されてきた。3d-band は充ちているが，自由電子及び正孔の濃度が大きい Ge は 200°C でメタノールの分解反応を促進し，170°C でイソプロピル・アルコールの脱水素反応は 30 分で 50% に達し，その活性化熱は 4～5 Kcal/mol であるが，僅かの酸素で此等の反応は阻害される。H_2 及び CO の酸化反応は Ge の酸化作用が激しいから殆んど認められないが，反応の初期には僅かながら H_2O, CO_2 の生成が認められる[1]。その他蟻酸の分解反応の活性も認められた[2]。

GaAs, CdTe, ZnTe 等は一個当りの平均電子数は Ge と同程度で閃亜鉛鉱構造を持つ。此等の電気的性質の研究は N. A. Gorunova (Physico-Technological Inst. Leningrad) により行われている。その触媒作用についてはイソプロピル・アルコール，チクロヘキサンの脱水素反応に対して Ge と同程度の活性を持つことが O. B. Krylov, E. A. Fokina により触媒会議で報告されている。以上の諸例はその電子構造が遷移金属と全く異なる典型的な半導体の触媒作用として原理的に興味があり，まだ始められたばかりの分野である。

ZnO の触媒作用

触媒として実用的にも実験室的にもいろいろの面から研究され而も典型的な半導体である ZnO について，その電子的性質特に電気伝導度と触媒作用の関係を調べた研究について述べる。ZnO は普通の温度域では不純物 *n*-型伝導を示し，過剰の Zn が格子間に入りこみ，価電

* 北大触媒研究所 (Research Institute for Catalysis, Hokkaido University).

子のイオン化エネルギーは 0.2～0.4 eV で，余り高温でなくても既にイオン化している。解離した電子は自由に格子点の Zn^{++} を移り格子点に Zn^{+} が現われることを示している。その伝導度 σ 及び自由電子の農度 n は次式で表される。

$$\sigma = nev, \quad n \sim \sqrt{N} \exp[-\varepsilon/2kT]$$

ここに v は電子の移動度，N は不純物中心の濃度，ε は自由電子の生成エネルギー，e は電子の荷電量を表わす。v も温度に依存するが n の方がはるかに温度依存性は大きい。高温では O^{--} から Zn^{++} に電子が移りその解離エネルギーは 3 eV であるから高温では電子と正孔を同時に生じ，これらは共に伝導に与り固有伝導を示す。

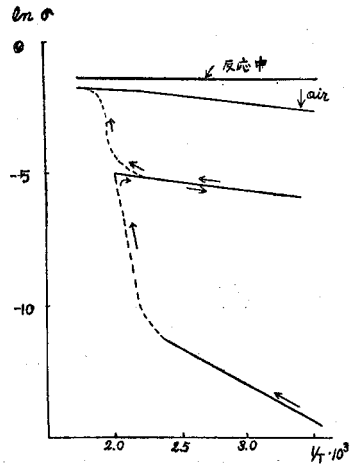
触媒活性が表面のドナー，アクセプター準位に依存し，それらは電子平衡により内部のドナー又はアクセプターの濃度及び種々の格子欠陥の影響をうけるとすれば，触媒の製法が変れば構造欠陥が変り，内部のドナー，アクセプターの濃度が変り，触媒活性に変化をきたさなければならない。此の観点から K. I. Matveev 及び G. K. Boreskov[3] は製法の違う 4 種の ZnO を用いて電気伝導とメタノールの分解反応を同時に測定した。試料は 1. 螢光体 ZnO (L)，2. L を 70 時間蒸溜水で煮沸し，沈澱を濾過乾燥後ルツボ中で 350°C で 3 時間加熱したもの (GL)，3. As を含まない粒状金属亜鉛を火花放電で酸化したもの (DG)，4. $ZnSO_4$ と Na_2CO_3 から $ZnCO_3$ を作り SO_4'' を洗い去つた後ルツボ中で 350° に加熱したもの (K) で，その表面積は最初の三つは 5.5～6.8 m^2/g，K は 26.2 m^2/g である。触媒活性はどの試料も反応の始めは低く，メタノール蒸気で還元されて後高い定常値に達するが，還元の難易は製法によつて異なり，還元され易さの順序は K>GL>L>DG であつた。還元の度合は敏感に活性に響くが，充分還元された後は処理温度を高めても活性度に変化はきたさない，然し空気に触れれば忽ち活性は低下し再還元で又もとへ戻る。比活性度を第 1 表に示す。各試料の比活性度及び活性化熱 E はその製法の如何にかかわらず活性状態では略一致する。

第 1 表 製法の異る ZnO のメタノール分解反応の比活性度 k [gmol/m²·sec]

湿度	資料			
	L $E=43\pm2\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	GL $E=43\pm3$	DG $E=40\pm3$	K $E=46\pm1$
215				$9.39\cdot10^{-10}$
227				$2.96\cdot10^{-9}$
240	$1.08\cdot10^{-8}$	$0.88\cdot10^{-8}$		$0.94\cdot10^{-8}$
253	$3.16\cdot10^{-8}$	$2.56\cdot10^{-8}$	$1.15\cdot10^{-8}$	$3.03\cdot10^{-8}$
268	$9.33\cdot10^{-8}$	$7.55\cdot10^{-8}$	$3.00\cdot10^{-8}$	$9.39\cdot10^{-8}$
283	$2.74\cdot10^{-7}$	$2.22\cdot10^{-7}$	$0.80\cdot10^{-7}$	
298	$8.10\cdot10^{-7}$	$6.56\cdot10^{-7}$	$2.13\cdot10^{-7}$	
306			$3.61\cdot10^{-7}$	
315			$6.70\cdot10^{-7}$	
327			$1.15\cdot10^{-6}$	

第2表 ZnO の電子構造

資料	ε (eV)	N (cm^{-3})	n_{20} (cm^{-3})	σ_{20} ($OM^{-1}\cdot cm^{-1}$)
最初の可逆的な部品				
L	0.302	$6\cdot10^{15}$	10^{15}	$1.76\cdot10^{-3}$
DG	0.327	$4\cdot10^{15}$	$5\cdot10^{15}$	$8.74\cdot10^{-4}$
K	0.482	$2\cdot10^{15}$	$5\cdot10^{15}$	$8.71\cdot10^{-7}$
真空中で熱処理				
L	0	10^{17}	10^{17}	$2.38\cdot10^{-1}$
DG	0.0205	10^{17}	10^{17}	$2.11\cdot10^{-1}$
K	0.0886	10^{16}	10^{16}	$8.92\cdot10^{-2}$
メタノール蒸気で還元				
L	0	$3\cdot10^{19}$	$6\cdot10^{19}$	$2.73\cdot10^{-1}$
DG	0	10^{19}	10^{19}	$3.08\cdot10^{-1}$
K	0	10^{19}	10^{19}	$2.88\cdot10^{-1}$



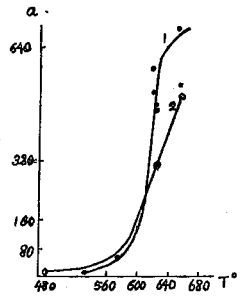
第1図 真空中における ZnO の伝導度の温度変化 (試料K)

次に粉末を 2000～7000 kg/m² で圧縮したもので伝導度と活性度の同時測定を行つたが，真空中の伝導の様子はどの資料もよく似ており，第1図に示すように 20°～140° の間では可逆的で $\sigma=\sigma_0\exp[-\varepsilon/2kT]$ に従うが，140° 以上では非可逆的となり処理温度と共に増加し，250° 処理で一定になる。メタノールで還元すれば更に高い一定値を示す。各試料のドナー濃度 N，電子濃度 n_{20} 及び伝導度 σ_{20} を第2表に示す。熱処理だけで既に伝導電子の数は著しく増加し，メタノール還元で更に増加する。還元途中の伝導度と活性度は L，K では全く平行した増加を示すが，DG では σ は定常値に達しても k は尚顕著な増加を示す。どの資料も還元する前の典型的な半導体状態では活性度は非常に小さく，還元して伝導度が大きくなつたときどの試料も大きな同程度の活性を示す。活性状態では σ の温度変化からわかるように自由電子は縮退している。第3表に初期状態と還元後の活性度及び伝導度を示す。結論として σ が大きい程 k も大きいが活性状態では製法の差異は消失して電子状態は同じになつている。

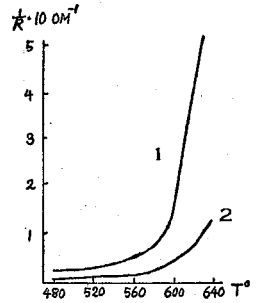
第3表 反応前と還元後の ZnO の電子状態の比較

資料	反応前		還元後			
	ε	σ_{20}	ε	σ_{20}	k_{253}	E
L	0.302	$1.8\cdot10^{-3}$	0	$2.7\cdot10^{-1}$	$3.2\cdot10^{-8}$	43
GL	—	—	—	—	$2.6\cdot10^{-8}$	43
DG	0.327	$8.7\cdot10^{-4}$	0	$3.1\cdot10^{-1}$	$1.1\cdot10^{-8}$	40
K	0.482	$8.7\cdot10^{-7}$	0	$2.9\cdot10^{-1}$	$3.0\cdot10^{-8}$	46

I. A. Myasnikov と S. Ya. Pshejetsuky[4] は棒状の ZnO によるイソプロピルアルコールの脱水素反応の活性度と伝導度を同時に測定し，メタノール分解反応よりもよい特徴的な平行関係を得た。此の際微量の酸素が活性と伝導度に全く同様な影響を与えることを確めた。第2図



第2図 ZnOによる反応2時間後のアセトン収量の温度依存性
1-N_2中； 2-N_2+0.4% O_2中



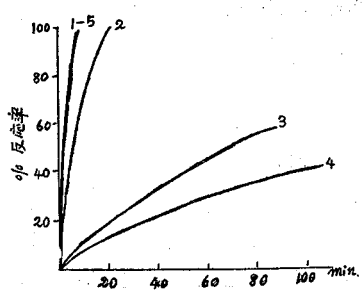
第3図 ZnOの伝導度変化
1-N_2中； 2-N_2+0.4% O_2中

に反応2時間後のアセトンの収量 a と温度の関係，第3図に伝導度と温度の関係を示す。図中の曲線1はキヤリヤーガス N_2 中のもの，2は N_2 に0.4% の O_2 を混ぜたものを表す。第2図の1の高温部の弯曲は反応が触媒中の拡散律速域に入つたことを示すものである。 300° では0.4% の酸素を混ぜれば活性度は約半分になり，伝導度は半分から5分の1になる。活性と伝導度の温度変化の弯曲点は共に同一温度約600℃で一致する。これは明らかに自由電子濃度と活性の間に平行関係がある事を示している。これに対して F. F. Folkenshtein[5] は C_3H_7OH は先ず H を解離して ZnO の自由電子と一電子結合をしている自由基 C_3H_7O-を作り，これが更に H を離して自由基-$C(CH_3)_2O$-ができ二つの自由原子価が結合して脱着をおこすと説明している。

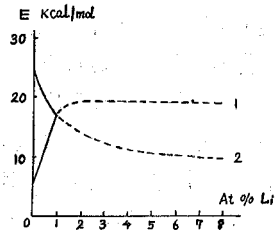
原子価制御と触媒作用

Verwey 等の原子価制御の原理に立つて半導体触媒の電子状態を制御し，触媒作用の対応する変化を調べることは半導体触媒の有力な特長の一つである。格子原子を原子価の違う他の原子でおきかえた場合結晶全体の電気的中性は格子を構成している母体金属原子の電荷が変る事によつて保たれる。そのために自由電子及び正孔の数が変り伝導度が変化する。此の不純物原子の影響はもともと母体結晶に存在していた化学量論的組成のはずれによる伝導性よりも遙かに強力である。 NiO は元来化学量論的組成よりも酸素過剰の p-型半導体で此の過剰の O^{--} が Ni^{++} から電子を奪う故に格子中の Ni^{++} の一部は Ni^{3+} となりこれが正孔伝導の原因となる。此の NiO の結晶中に一価金属の酸化物例えば Li_2O を NiO の結晶形を変えない程度の小量を均一に導入すれば Ni^{++} の格子点に一価の Li^+ が入り，結晶全体の中性を保つために Li^+ の分だけ Ni^{3+} が生ずる。従つてその正孔伝導は Li^+ の量に比例して増大しなければならない。3価金属の場合は逆に伝導度の減少をきたす。原子価制御の原理は一般に ZnO 等の n-型半導体及び Ge, Si 等に適用できる事はよく知られている。I. P.Keier, I. S. Sazonova, S. Z. Roginsky[6] 等は NiO 中に Li_2O, ZnO, MgO, Fe^{3+} 等を導入した触媒を用いて CO の酸化反応の活性度を調べた。Li^+, Na^+ 等はその導入量に応じて著しく反応の活性度を下げ，Mg^{++}, Zn^{++} 等の二価金属はほとんど影響を与えず，三価金属はスピネル型化合物を作るからその影響は明瞭でないが，Fe^{3+} と Li^+ を同時に混ぜればお互いに逆作用をして効果を打ち消し合うことを認めた（第4図参照)。反応の活性化熱と伝導度の活性化熱は相対応する変化を示した（第5図参照)。

N. P. Keire, L. Ya. Margolis, O. V. Isaev は NiO 及び ZnO に導入した Li_2O と Ga_2O_3 は触媒作用に対して相反した影響を与え，両者を同時に混ぜれば相殺作用があること，及びプ



第4図　300℃に於ける CO の酸化反応
1-純 NiO；　2-NiO+0.25 at % Li
3-NiO+0.42 at % Li；　4-NiO+0.82 at % Li
5-NiO+0.82 at % Li+1.25 at % Fe



第5図　NiO による CO 酸化反応の活性化熱 (1) と伝導度の活性化エネルギー (2) の対応関係

ロピレンを酸化してアクロレンを生ずる反応では Cu_2O に金属の原子価は高く，陰イオンの原子価は O^{--} と違うものを導入したときに反応の選択性が顕著に現われることを触媒会議で報告している。これらの事は不純物により電子状態を制御すればそれに対応して触媒作用が制御されることを示している。

然し電子構造と触媒作用の結びつきは簡単に結論を下す事はできない。 Ge の isoelectric analogue substance を用いた O. V. Krylov, E. A. Fokina の実験によると半導体触媒は不純物伝導よりも固有伝導を示すこと及び V. M. Frolov の不純物伝導に属する n, p-型 Ge の触媒活性が一致すること，及び N. P. Keier の ZnO 及び NiO に加えた Li_2O が全く同じ影響を与える事等も触媒会議で報告され，半導体触媒の電子構造の変化が触媒作用に直接的な影響を与えない事も見出され，両者の関係はまだ確立されているとは云えない事を示している。

触媒作用と仕事函数

半導体の触媒作用及び吸着が結晶表面の自由電子或いは正孔により表面に化学結合を作ることにより起るとすれば，電子平衡により結晶内部の自由電子及び正孔の濃度が変り，吸着による伝導度の変化が現われると同時に結晶表面は正或いは負に帯電し，吸着状態或いは触媒作用下の半導体の仕事函数が変る。 V. B. Sandomirsky[7] によれば p-型半導体の表面に電子対結合ができたとき伝導度及び仕事函数の変化は次式で表わされる。

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}=\frac{2l_0}{L}\left(e^{\frac{U_L}{2kT}}-1\right)$$

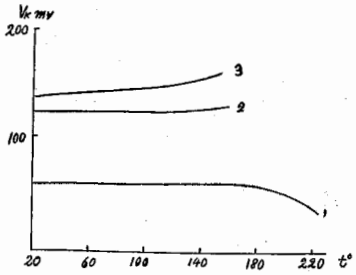
$$\Delta\varphi=U_L=kT\left[\frac{1}{2}\left(\frac{N}{2l_0n_0}\right)^2+1+\sqrt{1+\frac{1}{2}\left(\frac{N}{2l_0n_0}\right)^2-1}\right]$$

ここに σ は伝導度，l_0 は結晶の厚さ，U_L/e は結晶の中心に対する表面の電位，$L=\sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2n_0}}$，$\varepsilon$ は半導体の電媒恒数，n_0 は電流キャリヤーの初期濃度，$\Delta\varphi$ は仕事函数の吸着による変化，N は 1 cm^2 当りの吸着原子数を表わす。従つて吸着状態の σ と φ を測定すれば表面の吸着分子の状態及び表面電荷の符号を知ることができる。

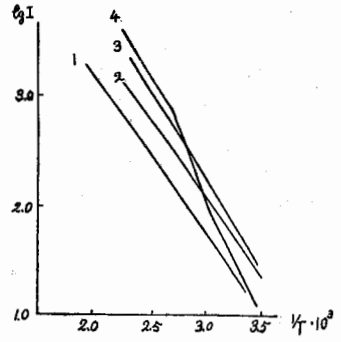
V. I. Lyashenko 及び I. I. Stepko[7] によれば Cu_2O film はベンゾール，エタノール，メタノール，アセトンの吸着によりその伝導度及び仕事函数が減少すること従つて此等の吸着分子はドナーとなることを見出し，ZnO では反対に伝導度は増加し，仕事函数が減少すること，

従つて表面は正に帯電することがわかつた。S. U. Elovich と L. Ya. Margolis[8] は物理吸着と化学吸着の境界を知るために伝導度を測定した結果，活性 MnO_2 に対する O_2，CO，H_2O，C_6H_6，CO_2 の吸着では何れも伝導度の変化を来したが $-78°C$ の CO 吸着では伝導度の変化がなくこれは物理吸着であることがわかつた。

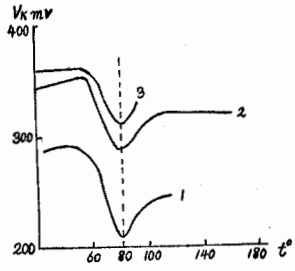
V. I. Lyashenko と I. I. Stepko[9] は CuO 触媒による CO 酸化反応の反応中の仕事函数を振動容量法により測定し反応の途中の段階の電子状態を捕えた。その結果を稍詳細に述べる。真空中で作つた銅の蒸着膜（厚さ 2μ）を 350°～400° で CuO にまで酸化した資料について，真空中，CO ガス，O_2 ガス及び CO と O_2 の混合ガス中で伝導度と仕事函数を 20°～180° の温度域で測定した。触媒活性をもつ試料と触媒活性のない試料ではその挙措が違う。触媒活性のある試料では第6図及び第7図に示すように，夫々のガスの単独の場合仕事函数も伝導度も増加し，O_2 と CO の混合ガスの場合仕事函数は第8図に示すように 80° で極小となり，それより高温部で CO_2 の生成がみられ，それより低温部では CO_2 の生成はみられなかつた。又伝導度も第9図に示すように 80° でクニックを生じ CO_2 ガス単独の場合と同じ様子を示した。触媒活性のない試料では仕事函数と伝導度は混合ガスの中で真空中の値より僅か増加を示したが，活性試料でみられる異常は何等認められなかつた（第10, 11図参照）。活性試料による混合ガス中の



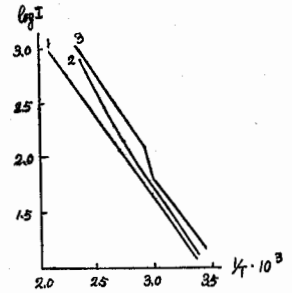
第6図 CuO の仕事函数の温度依存性
1–真空中； 2–O_2 中； 3–CO 中



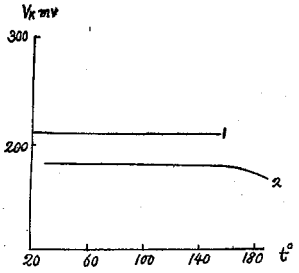
第7図 CuO の伝導度の温度依存性
1–真空中； 2–O_2； 3–CO 中； 4–CO_2 中



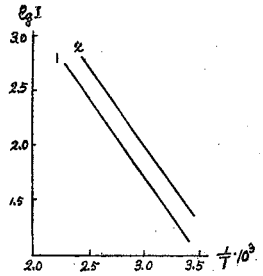
第8図 CuO の仕事函数
1–真空中で加熱した後 O_2+CO 中
2–2日間混合ガス中で加熱
3–3日間混合ガス中で加熱後 CO_2 を凝縮した状態で測定したもの



第9図 混合ガス中の CuO の伝導度
1–真 空 中
2–CO+O_2 中で加熱したもの
3–CO+O_2 中で更に加熱を続けたもの

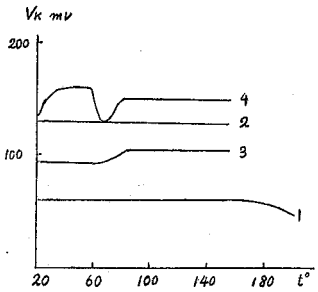


第10図　不活性 CuO 仕事函数
1-CO+O_2 混合ガス中；　2-真空中



第11図不活性 CuO の伝導度
1-真空中；　2-CO+O_2 混合ガス中

仕事函数の極小が生成ガス CO_2 に由るものか或いは反応途中段階の電子交換に由るものかを調べるために第12図に示すように，1. 真空中，2. O_2 中，3. O_2+CO_2 中，4. O_2+CO_2+CO 中で仕事函数を順次に測定した結果，極小は CO と O_2 の混合ガス中でだけ現われ，CO_2 と O_2 の混合ガス中では現われなかつた。従つて此の極小は反応の途中段階の電子状態の変化を示すものである。活性資料の O_2 吸着による仕事函数の変化は 20～40 mv，CO の吸着による変化は 30～40 mv であり，仕事函数 30 mv の変化は表面準位の変化 $\Delta N=10^{10}$ cm^{-2} に相当する。酸化銅を圧縮して作つた四角の Tabulet (20×7×1 mm) 触媒について仕事函数を測定した所全く似たような極小を示したがその温度は 120° であり，それ以下の温度域では CO_2 の生成はみられなかつた。然し Tabulet の場合伝導度は大きすぎるために顕著な結果は得られなかつた。此の方法によれば反応そのものを乱すことなく仕事函数及び伝導度を測定し触媒活性に対する判定を得ることができ，而も早く行うことができるから反応の進行を追跡する事もできる。



第12図　CuO 仕事函数
1-真空中；　2-O_2 中；　3-O_2+CO_2 中；　4-O_2+CO_2+CO 中

F. F. Folkenshtein の吸着及び活性化の理論

半導体触媒反応の理論的取扱いの基礎をなしている吸着及び反応の活性化の概念に対する F. F. Folkenshtein, S. Z. Roginsky, B. B. Boebodsky 及び N. N. Semenov 等の理論的研究の概要を次に紹介する。

吸　　着

Langmuir 型の吸着理論では表面の吸着中心の数は温度により変ることなく一定であること及び吸着中心全体の数は吸着率によつて変らないことを仮定している。Folkenshtein[10] の理論では吸着中心となるのは結晶の微視的欠陥であるとする。欠陥の型としてはフレンケル型，ショットキー型の欠陥，及びイオン結晶中の正常格子点にある電荷の違うイオン，格子間或いは正常格子点にある不純物原子等があるが，結晶の単位胞の大きさ程度の週期性を乱すものはすべて欠陥となる。欠陥は結晶内を動きまわり，相互作用を及ぼし合い，欠陥同志が化合して新しい欠陥を生じたり消滅したりすると云う共通の性質を持つている。従つて各欠陥の数は平衡条件及び前歴によつてきまる。結晶自身が作られたときに存在し温度に無関係な非可逆的な

欠陥を「生来」の欠陥 (biographical defect) と呼び，温度によつて変る可逆的な欠陥を「熱的」な欠陥と呼んで区別する。吸着及び触媒作用に与るのは結晶表面の欠陥であるが以上に述べた欠陥の性質は表面の欠陥についても全く同じように当てはまる。表面の同一種類の欠陥はエネルギー的には均一であり，只一種類の欠陥だけが表面にあるときその表面は均一であり，二種類以上の欠陥があるとき表面は不均一である。これから述べる理論では表面は均一で只一種類の欠陥だけに吸着はおこるものとする。

吸着等温線

吸着中心となる欠陥を A で表わし，温度 T におけるその濃度を N_A とする。$T=0$ における N_A を X，$T=\infty$ に於ける N_A を Y とすれば X は生来の欠陥の数であり，$Z=Y-X$ は熱的欠陥の数となる。吸着中心 A は只1個の気体分子だけを吸着するものとし，吸着分子で占有されている吸着中心を B で表わしその数を N_B とする。勿論 N_B は吸着分子の数を表わす。気体 G の吸着は G と A とが反応して B を生ずる反応として次のように表わすことができる。

$$A+G\rightleftharpoons B \tag{1}$$

此の反応熱を q とすれば平衡では

$$\frac{N_A\cdot N_G}{N_B}=a=a_0e^{-\frac{q}{kT}} \tag{2}$$

N_G は気相中の分子の濃度で $N_G=p/kT$，a は (1) 式の平衡恒数である。吸着中心の全体の濃度を N とすれば $N=N_A+N_B$ となる。従つて (2) は次のように表わされる。

$$\frac{(N-N_B)N_G}{N_B}=a \tag{3}$$

吸着中心となる欠陥がすべて生来のものであれば $N=X=Y$ となり (3) は Langmuir 型の吸着等温線を表わす。今吸着中心 A は吸着に与るだけでなく他の欠陥と単分子反応或いは2分子反応で生成消滅するものとし，此の両者の場合に吸着等温式がどうなるかを調べる。

i) 吸着中心が吸着以外の単分子反応により生成消滅する場合

A，B 以外の第三の欠陥を C とし，C と A との間に次の平衡が成立するものとする。

$$C\rightleftharpoons A \tag{4}$$

此の反応の反応熱を u とし，C の濃度を N_C とすれば (4) の平衡関係から

$$\frac{N_A}{N_C}=\beta=\beta_0e^{-\frac{u}{kT}} \tag{5}$$

$Y=N_A+N_B+N_C$ を用いて (5) は次のように表わされる。

$$\frac{N-N_B}{Y-N}=\beta \tag{6}$$

従つて吸着等温式は (3) 及び (6) から次のようになる。

$$\frac{(Y-N_B)N_G}{N_B}=a\left(1+\frac{1}{\beta}\right) \tag{7}$$

此の場合の吸着等温式は Langmuir 型と本質的な相違はない。

ii) 吸着中心が吸着以外の二分子反応で生成消滅する場合

直接吸着には関与しない第三の欠陥 C が熱的に解離して吸着中心 A と他の欠陥 D を生ずるものとし，その平衡を次のように表わす。

$$C \rightleftharpoons A+D \tag{8}$$

D の濃度を N_D，C の解離エネルギーを u とすれば (8) の平衡は次のようになる。

$$\frac{N_A \cdot N_D}{N_C} = \beta = \beta_0 e^{-\frac{u}{RT}} \tag{9}$$

ここに β は (8) の平衡恒数である。$Y=N_A+N_B+N_C$，$X=N_A+N_B-N_D$ を考慮して

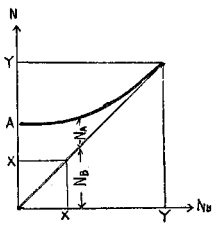
$$\frac{(N-N_B)(N-X)}{Y-N} = \beta \tag{10}$$

(3) と (10) から吸着等温式は次のようになる。

$$\frac{(Y-N_B)\cdot N_G}{N_B} = a\left(1+\frac{N-X}{\beta}\right) \tag{11}$$

欠陥が生来のものだけとすれば $N=X$ となり，(11) 式は Langmuir 型となる。(i) の場合の等温吸着式 (7) は Langmuir 型であるが，(ii) の場合の (11) 式は Langmuir 型とは本質的に相違がある。吸着中心全体の数 N が吸着分子数 N_B によりどう変るかを調べる。(11) より

$$N = \frac{1}{2}\left\{N_B-\beta+X+\sqrt{(N_B-\beta-X)^2+4Z\beta}\right\} \tag{12}$$



第13図　吸着量 N_B による吸着中心の全数 N の変化

但し $Z=Y-X$ で熱的欠陥の数を表わす。若し $Z=0$ ならば $N=X$ で Langmuir 型となる。吸着中心 N を N_B の函数として表わせば第13図のようになる。即ち吸着中心の数は吸着量 N_B の増加と共に増加する。此の特徴は Langmuir 型には見られなかつた一種の不均一性が吸着量によつて現われた事を示しており，これを effective heterogeneity と呼ぶことにする。次に (3) と (10) から吸着量 N_B を X，Y の函数として表わせば

$$N_B = \frac{\tau P}{\tau P+1}\cdot\frac{1}{2}\left\{X-(\tau P+1)\beta+\sqrt{[X+(\tau P+1)\beta]^2+4Z(\tau P+1)\beta}\right\} \tag{13}$$

ここで $\tau P=\dfrac{N_G}{a}=\dfrac{P}{kTa_0}e^{\frac{q}{kT}}$ を表わす。(13) 式から次の結論をうる。

(a) $P\to\infty$ のとき $N_B\to Y$

(b) $Z=0$ のとき $N_B=\dfrac{\tau P}{\tau P+1}Y$ 即ち Langmuir 型である。

(c) $X=0$ のとき (全欠陥が熱的である場合)

1. 気相の圧力が小さいとき，即ち $\tau P\ll 1\ll\dfrac{Y}{\beta}$ のとき

$$N_B=\sqrt{\beta Y}\cdot\tau P$$

2. 気相圧が中間の場合，即ち $1\ll\tau P\ll\dfrac{Y}{\beta}$

$$N_B=\sqrt{\beta Y}\sqrt{\tau P}$$

3. 気相圧が大きいとき，即ち $1\ll\dfrac{Y}{\beta}\ll\tau P$ のとき

$$N_B=Y$$

即ち圧が小さいときは Henry 則が当てはまり，中間圧域では $\sqrt{P}$ 則となり圧力の大きいときは飽和に近づく。吸着等温式が $\sqrt{P}$ 則に従うのは普通の場合は，1. 表面が不均一で分布函数が $ae^{-\frac{E}{kT}}$ の形の場合，2. 表面が均一で吸着分子同志の相互作用がある場合，3. 解離吸着をする場合の何れかに限られる。然し今の場合エネルギー的に均一な只一種類の欠陥だけに吸着がおこり，吸着分子同志の相互作用は全く考慮しなかつたにもかかわらず $\sqrt{P}$ 則が現われるのは注目に値する。

微分吸着熱

微分吸着熱 Q をきめるために表面エネルギー W を求める。N 個の吸着中心の中 N_B 個が吸着してをり，N 個の中 X は生来の欠陥とすれば熱的欠陥の数は $N-X$ となる。熱的欠陥の生成エネルギーを u とすれば表面エネルギー W は次のように表わされる。

$$W = u(N-X) - qN_B \tag{14}$$

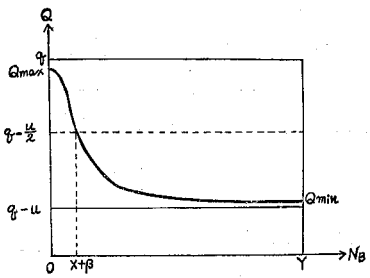
表面エネルギーの基準状態は $N_B=0$, $N=X$ の状態をとる。(14) より Q は次の様になる。

$$Q = -\frac{dW}{dN_B} = q - u\frac{dN}{dN_B} \tag{15}$$

(12) 式より $\left(\frac{dN}{dN_B}\right)$ を求めて (15) に代入すれば

$$Q = q - \frac{u}{2}\left\{1 + \frac{N_B-(X+\beta)}{\sqrt{[N_B-(X+\beta)]^2+4Z\beta}}\right\} \tag{16}$$

Q を N_B の函数としてその形は一般に第 14 図のようになる。即ち吸着中心は唯一種類 A だけとしても微分吸着熱は恰かも不均一系或いは吸着分子同志の相互作用が存在する場合のような形となる。



第 14 図 微分吸着熱 Q の吸着量 N_B による変化

吸着の結合形式および活性化[11]

結晶表面の欠陥と吸着分子との結合形式はいろいろの場合があるが，ここでは一価—一価のイオン結晶 M^+R^- について話をすすめる。但し記述の内容は他の場合にも当はまる。M^+ 及び R^- は閉電子殻で自由原子価を持たないがそれは $T=0$ で欠陥のない場合に限られ，一般には自由電子及び正孔を持つている。此の自由電子及び正孔は自由原子価の役割を持つものと見做すことができる。自由電子は格子点 M^+ に属して中性の M を作り，此の M は自由の正原子価を持つものと見做される。同じように正孔は R^- の電子欠損を表わすから中性原子 R は自由な負原子価を持つものと見做される。格子中の自由電子を eL，正孔を pL で表わせば自由電子，正孔及び結晶格子 L の間に平衡が成立しているとき次のように表わされる。

$$eL + pL \rightleftarrows L \tag{17}$$

自由電子及び正孔の濃度を夫々 n_1, n_2, (17) の反応熱を u で表わせば

$$n_1 n_2 = Ce^{-\frac{u}{kT}}$$

但し $C=\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^2 G_1G_2 m_1m_2$, G_1,G_2 は夫々伝導帯及び充満帯の統計的な weight, m_1, m_2 は夫々自由電子及び正孔の有効質量を表わす。u は禁止帯の幅に等しい。自由電子及び正孔を自

由原子価と見做す限り結晶全体の電子構造は表面の自由原子価に影響を与え，結晶内部の自由電子及び正孔は表面の自由原子価の reservoir と見做すことができる。

吸着質を一価の原子 A で表わせば A と M^+R^- の間の結合形式は，1. 一電子等極結合，2. 二電子等極結合，3. イオン結合の三種類の結合様式があり夫々 AL，AeL，ApL で表わす。一電子結合 AL は更に一個の電子をとりうるから不飽和の原子価を持ち，二電子等極結合 AeL は電子対結合で原子価は飽和しており，イオン結合 ApL も飽和している。一電子結合 AL は表面の伝導電子をとるか或いは表面の充満帯から電子をとつて電子対結合を作る。即ち

$$AL+eL \rightleftharpoons AeL \tag{18 a}$$

$$AL \rightleftharpoons AeL+pL \tag{18 b}$$

又 AL は表面の正孔と結合するか或いは表面の伝導帯に電子を与えて ApL となる。

$$AL+pL \rightleftharpoons ApL \tag{19 a}$$

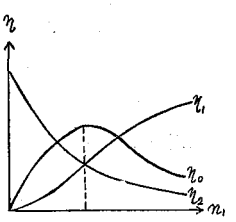
$$AL \rightleftharpoons ApL+eL \tag{19 b}$$

此の様に一電子結合から電子対結合へ移るときは吸着原子はアクセプターとなり，イオン結合へ移るときはドナーとなる。これは恰もイオン結晶の負イオンの空格子点に電子を捕へた F-center の電子のやりとりによる生成消滅と似ている。此の不飽和の一電子結合が反応性を持つ結合である。

平衡状態に於ける此等の三種類の結合の濃度を調べる。AL，AeL 及び ApL の濃度を夫々 N_0，N_1，及び N_2，吸着原子の総数を N 自由電子及び正孔の濃度を夫々 n_1，n_2，更に $\frac{N_0}{N}=\eta_0$ $\frac{N_1}{N}=\eta_1$，$\frac{N_2}{N}=\eta_2$ と表わせば (17)，(18)，(19) の平衡が成立するとき次のようになる。

$$\eta_0=\frac{1}{1+\frac{n_1}{A}+\frac{B}{n_1}},\quad \eta_1=\frac{1}{1+\frac{A}{n_1}\left(1+\frac{B}{n_1}\right)},\quad \eta_2=\frac{1}{1+\frac{n_1}{B}\left(1+\frac{n_1}{A}\right)}$$

但し $A=a\,e^{-\frac{v}{kT}}$，$B=a\,e^{-\frac{w}{kT}}$，$a=\frac{2\pi mkT}{h^2}G_1$，$v$ は ApL のエネルギー準位と伝導帯の下端のエネルギー間隔，w は AL の準位と伝導帯の下端のエネルギー間隔を表わす。η を n_1 の函数として図示すれば第 15 図のようになる。図に示すように反応活性を持つ不飽和の自由原子価を持つ吸着状態の割合 η_0 は n_1 によつて極大値を示す。n_1 は N 及び結晶内部に含まれる不純物によつて左右される。従つて触媒の活性度は吸着量及び内部に含まれる不純物の性質及び量によつて左右される。



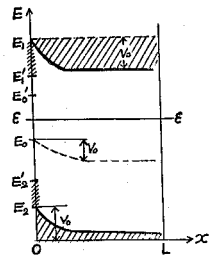
第 15 図　一電子結合，電子対結合，イオン結合の割合と自由電子の濃度との関係

半導体表面の触媒作用と実体の電子的性質の関係

半導体表面の三種の吸着結合形式一電子結合，電子対結合及びイオン結合の夫々の濃度と内部の電子状態との関係は一般的取扱いは困難であるから，結晶の厚さをパラメーターとしたときの二つの極限の場合，即ち表面の自由原子価は全く内部に無関係な場合と表面の自由原子価が内部の不純物によつてきまる場合にわけて扱つた F. F. Folkenshtein の理論の概要を紹介する[12]。

今 y, z 方向には無限に広がり x 方向には $2L$ の厚さを持つ半導体結晶を考え，左右の面は気相に接触しているものとする。半導体内部の不純物はドナー型，表面の吸着原子はアクセプター型の場合を扱う。此の場合表面のアクセプター準位に捕へられた電子の数は反応性を持たない吸着原子の数に等しく，自由なアクセプター準位の数は一電子結合の反応性を持つた吸着原子の数に等しい。

電子平衡が成立しているとき表面のエネルギー準位にある自由電子と正孔の数は一般には等しくないから結晶表面は内部に対して帯電し，結晶の週期的電場に附加的な電場を生じ，そのために結晶内部のエネルギー帯は表面近傍で弯曲する。此の電場の強さ V 及び Fermilevel ε を知れば表面の各エネルギー帯の自由電子及び正孔の数を算出することができる。電場の強さは Poisson 式と夫々の境界条件からきまる。今第16図に図示した模型の場合について述べる。Poisson 式及び境界条件は $\frac{d^2V}{dx^2}=a\Delta n(x)$, $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0=a\Delta n'$, $\left(\frac{dV}{dx}\right)_L=0$, 但し $n(x)=\frac{1}{2}[n_2(x)+n_1(x)+n_0(x)]$, $n'=\frac{1}{2}(n_2'+n_1'+n_0')$, $\Delta n(x)=\frac{1}{2}[n_2(x)-n_1(x)+n_0(x)]$, $\Delta n'=\frac{1}{2}(n_2'-n_1'-n_0')$, $a=\frac{4\pi e^2}{\kappa}$ を表わす。ここに n_1, n_2 は夫々結晶内部の伝導体の自由電子及び充満帯の正孔の数，n_0 は内部のドナー準位の正孔の数，n_1', n_2' は表面の伝導帯の自由電子及び充満帯の正孔の数，n_0' は表面のアクセプター準位の電子濃度，κ は電媒常数を表わす。Poisson 式の1回微分から次式を得る。



第16図 表面が負に帯電したときの結晶エネルギーバンドの彎曲
x-結晶表面からの距離
$2L$-結晶の厚さ

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2=2akTn(L)\left\{\mathrm{sh}\,\frac{V_0-V}{2kT}\right\}\left\{\mathrm{th}\,\frac{V_0-V}{2kT}-\frac{\Delta n(L)}{n(L)}\right\}$$

此の式の一般積分は不可能であるから次の二つの場合にわける。

i) $\frac{\Delta n'}{n'}\ll 1$ の場合

此の条件の下では実際上結晶表面は中性であるという条件から Fermilevel ε をきめる事ができて表面のエネルギー準位の電子及び正孔の数をきめることができ，それは次のようになる。

$\gamma\gg 1$ なるとき

$$n_0'=n_2'=\sqrt{N_0'N_2'}\,e^{-\frac{E_0'-E_2'}{2kT}}$$

$$n_1'=N_1'\sqrt{N_2'/N_0'}\,e^{-\frac{E_1'-\frac{E_2'+E_0'}{2}}{kT}}$$

$\gamma\ll 1$ のとき

$$n_0'=N_0'\sqrt{N_2'/N_1'}\,e^{\frac{\frac{E_1'+E_2'}{2}-E_0'}{kT}},\quad n_1'=n_2'\sqrt{N_1'N_2'}\,e^{-\frac{E_1'-E_2'}{2kT}}$$

但し $\gamma=\frac{N_0'}{N_1'}e^{-\frac{E_1'-E_0'}{kT}}$, $N_1'=G_1'\frac{2\pi m_1'kT}{h^2}$, $N_2'=G_2'\frac{2\pi m_2'kT}{h^2}$, ここで N_0' は表面のアクセプター準位の密度，m_1', m_2' は夫々表面の伝導電子及び正孔の有効質量，G_1', G_2' は表面の伝導帯及び充満帯の statistical weight を表わす。表面の一電子結合の割合 $\eta=\frac{N_0'-n_0'}{N_0'}$ は次のようになる。

$\gamma \gg 1$ のとき

$$\eta = 1-\sqrt{N_2'/N_0'}\,e^{-\frac{E_0'-E_2'}{2kT}}$$

$\gamma \ll 1$ のとき

$$\eta = 1-\sqrt{N_2'/N_1'}\,e^{-\frac{E_0'-\frac{E_1'+E_2'}{2}}{kT}}$$

即ち表面の自由原子価の数は全く内部に無関係である。$\frac{\Delta n'}{n'} \ll 1$ なる条件が成立するのは結晶の厚さ L が次の値 L_0 よりも小さい場合である。

$\gamma \gg 1$ のとき

$$L_0 = 2N_1' \Big/ \left[e^{-\frac{E_1-E_1'}{kT}} + \frac{N_0}{N} e^{-\frac{E_0'-E_2'}{kT}} - \frac{N_1'}{N_0} e^{-\frac{E_1'-E_0'}{kT}} \right] N$$

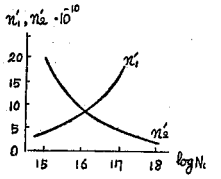
$\gamma \ll 1$ のとき

$$L_0 = 2N_1' \Big/ \left[e^{-\frac{E_1-E_1'}{kT}} - e^{-\frac{E_2'-E_2}{kT}} + \frac{N_0}{N} e^{\frac{E_0-E_2'}{kT}} \right] N$$

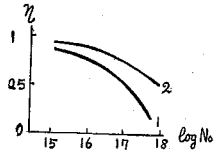
ここで $N=G\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$，$N_0$ は実体内のドナー不純物の濃度，G は内部のバンドの統計的な weight，m^* は有効質量（電子と正孔の有効質量は等しいものと仮定）を表わす。

ii) $\frac{\Delta n}{n} \ll 1$ の場合

此のとき表面の自由原子価は全く内部の不純物濃度できまり，Fermi level ε は内部全体が中性であるという条件から決まる。n_1'，n_2' と内部ドナー不純物濃度 N_0 との関係及び η と N_0 の関係を夫々第17図及び第18図に示す。



第17図　表面の自由電子 n_1'，正子 n_2' と内部ドナー濃度の関係



第18図　反応性を持つ表面結合と内部ドナー濃度の関係
1-$\gamma \ll 1$；　2-$\gamma \gg 1$

$\frac{\Delta n}{n} \ll 1$ が成立するのは $L' > L_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\kappa k T v}{2\pi e \sigma}}$ のときである。ここに v は自由電子の移動度，σ は伝導度を表わす。L_0 は CuO で $8.5\cdot10^{-5}$ cm，V_2O_5 で $8.5\cdot10^{-5}$ cm，ZnO で $4\cdot10^{-5}$ cm の桁となる。以上に示したように反応性を持つ吸着の割合は表面の電子状態できまり，それは夫々の結晶に特有な厚さによつて内部の電子状態に依存する場合と無関係の場合とがある。

以上に示した Folkenshtein 等の理論は従来ソ連で行われている吸着等温線の実験式から表面の吸着中心の分布函数を決定し，反応の活性に対する知識を得ようとする方法を一歩深めようとするものであるが，最近此の理論に対し N. D. Sokolov，V. G. Levich 及び Y. Y. Koutetsky 等の理論陣営から，その starting postulation 及び physical model に対し疑問が出され，Folkenshtein 等との論争が行われている。実験と比較するためにはもつと理論を発展させて欲しいと云うのが実験家からの要望であるようである。

A. N. Terenin のスペクトルによる触媒の研究

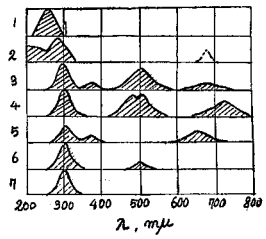
レニングラード大学テレーニン研究室の触媒に吸着した分子の紫外線及び赤外線吸収スペクトル，及び光吸着，光脱離の研究は金属，半導体及び酸—塩基触媒にわたり最も直接的な触媒作用の電子論的データを提供しており，活性中心及び活性化状態の研究に有力な足場を提供している。残念ながら現在資料が集らないのでその全貌を紹介することはできないが集つた資料からその研究の一部を紹介する事にする。

吸収スペクトルによるアルミナシリカ触媒の酸性

先ず天然及び人工アルミナシリカの表面に二種類の酸性が現われる事を見出した。その第一は electron-acceptor 中心で之は有機化合物から電子をとつて不飽和の一価イオンに変える。その第二は吸着媒の表面に OH-group が存在し，吸着分子と水素結合を作り，有機塩基により中和される[13]。紫外線及び赤外線の吸収スペクトルによるその研究について述べる。

i) 紫外線吸収スペクトル

真空処理をした天然及び人工アルミナシリカにヂフェニラミン，メチルフェニラアミン，ヂメチルフェニラミンを吸着させれば弱い着色を示す。此の吸着状態の吸収スペクトルを第19図に示す。1及び2は夫々蒸気中及びヘキサン溶液中のヂフェニルアミンの吸収スペクトルで280 mμ に極大がある。3—7は吸着状態のスペクトルでどの試料にも見られる300 mμ の極大は弱い吸着状態のものである。300 mμ 以上の長波長側の吸収はアミン分子と表面の相互作用により生じたもので，アムモニヤを導入すれば消失し，凝縮させれば又生ずる。



第19図 ヂフエルアミンの吸収スペクトル
1–蒸　気
2–ヘキサン溶液
3–7–各種のアルミナシリカ吸着媒に吸着した状態

ベントナイト(3)の680 mμ 及びアルミナシリカ触媒(5)の650 mμ の極大は窒素原子の電子対から一個電子を失つた不安定なイオン化分子，即ち溶液中の化学的酸化及び光学的酸化の第一段階に生ずるアミンのセミイオンの吸収極大と一致する。此は触媒不活性のシリカゲルでは現われない。此等の極大はベントナイトに附着している重金属イオンによるものではない。吸着したヂメチル-*n*-フェニルヂアミンの吸収極大(515と550 mμ)も矢張り溶液中のセミイオンと同じ位置に現われる。この事はアルミナシリカ表面に $AlCl_3$ や BF_3 の aprotonic acid と似た electron acceptor となる電子親和性があることを意味している。然し強力な触媒毒であるアミンの吸着で検出した此の electron acceptor がそのまますぐ触媒作用の基本的要因であるとするのは早計である。

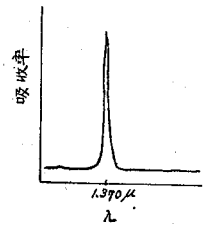
680 mμ 以外の極大については目下の所一義的な説明を与える事はできない。380 mμ の極大は Phosphorescence spectrum で知られたアミン分子の ground state から triplet state への遷移400 mμ に近い。380 mμ に現われるのは，光により励起された電子スピンが吸着媒の作用により光学的に禁ぜられたスピン遷移を容易にするためと考える事もでき又光と触媒の相互作用により二価の不飽和状態-biradicalが生ずるためとも考えられる。

アルミナシリカ触媒に酸素を吸着させれば480 mμ に極大が現われる。吸着ヂフェニラミンに水蒸気をあてれば520 mμ に極大が現われる。電気透析したベントナイトには二つの極大480 mμ と520 mμ が現われ(4)，これは真空操作では抜けない強い酸素及び水の結合である。

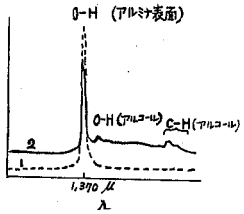
同じ極大がベントナイト(3)にも現われる。此は真空中で150°まで加熱すれば480 mμの極大が520 mμにうつる。此の極大はアミンと水又は酸素との化合物によるものでない事はアムモニヤを導入すれば消失し，除去すれば又現われる事から云える。此の二つの極大と上記の680 mμ，380 mμの極大の間には或るparallelismがあるが此のdouble max.がセミイオンによるものか或いはbiradicalと水又は酸素の結合によるものかは今後の研究によらなければならない。

ii) 赤外線吸収スペクトル

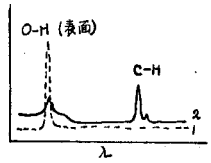
石英ガラス粉末及びエアロシリカゲルにOH groupが存在する事は前に示した[14]。第20図に示した1,370 μのOH group極大の幅のせまさは他に吸着分子がない事を示しており，他分子の影響は極大の高さを減じ位置をずらせる。水分子は1,40 μ(吸着)と1,46 μ(毛管凝縮)に極大を生ずる。第21図にエアロゲルに対するエタノール吸着を示す。第22図にベンゾール吸着を示す。OH groupの極大はアンモニヤ，ベンヂラミン，ピリヂン等塩基のindicatorと見做すことができる[14]。OH groupは塩基の窒素原子と強い水素結合をし，塩基性の強いときはproton-transferをおこし塩を作ることもある。



第20図　アルミナシリカゲルの吸収スペクトル
(7 mmの厚さ，真空中400°C 2時間乾燥)

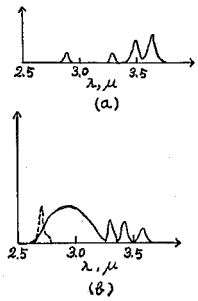


第21図　アルミナゲルによるC$_2$H$_5$OH吸着の吸収スペクトル
1-純粋アルミナゲル
2-吸着状態

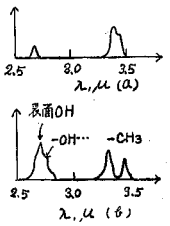


第22図　アルミナゲルに対するベンゾール吸着のスペクトル
1-吸着率の小さいとき
2-吸着率の大きいとき

最近A. N. Sidorovaにより2,70 μにもOH groupの基準振動がある事が見出された。アセトアルデヒドの吸着によりOH groupの吸収は著しくずれて広がる。これはOHと-CO-との間に水素結合ができることを示している。-CH結合の吸収帯も吸着により変化している(第23図)。メタノールも表面のOH groupと作用するがアルデヒドより弱い(第24図)。

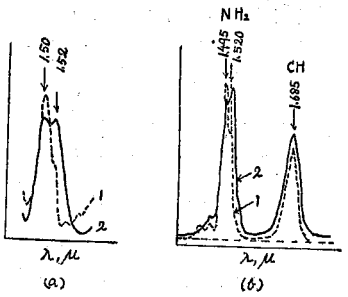


第23図　アルデヒド吸着の吸収スペクトル
(a) アルデヒド蒸気
(b) アルデヒド吸着前(点線)と吸着後(実線)



第24図
(a) メタノール蒸気
(b) メタノール吸着後の吸着媒表面

CCl_4 溶液からアルミナシリカへの吸着により赤外吸収スペクトルの研究対称を広げる事ができる。例えば吸着アミンの 1,5 μ の極大は酸性機能を示している。アニリンのアミノ group の二重極大は吸着により鋭い変化を示す（第 25 図）。これは酸性 OH group に特有でアニリンを醋酸，フェノール，*n*-ニトロフェノール等の有機酸にとかしたときにもみられた[15]（第 26 図）。proton transfer をおこして塩を作れば此の二重極大は消えるからアミノ group の proton transfer によるものではない。ベンヂラミン ($C_6H_5CH_2NH_2$) のアミノ group はピラミッド構造を持ちアニリンのように平面構造を持たない。ベンヂラミンは CCl_4 中では 1,540 μ にアルミシリケイトに吸着したときは 1,547 μ にだけ極大を持つ。



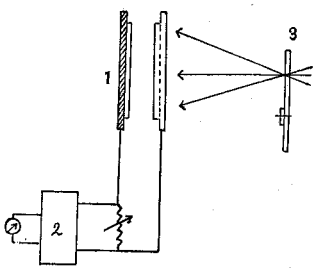
第 25 図
(a) アニリンの吸収スペクトル
1–CCl_4 溶液
2–吸着状態 (CCl_4 溶液から)
(b) アニリンの吸収スペクトル
1–純　粋
2–有機酸溶液

吸着分子の functional group と表面の OH group の相互作用のスペクトル特性と酸化物触媒上でおこる脱水反応機構とを比較するのは面白い。アルミナ上の脱水反応機構によれば表面 OH group の H とアルコールの OH とから H_2O を作り，表面の別の場所に CH_3–から H をとつて OH group を作りエチレンができる。室温の吸収スペクトルから分子と表面 OH との間に弱い水素結合ができることが見出されたが，触媒作用をおこす条件の下でスペクトル研究を行う必要がある。

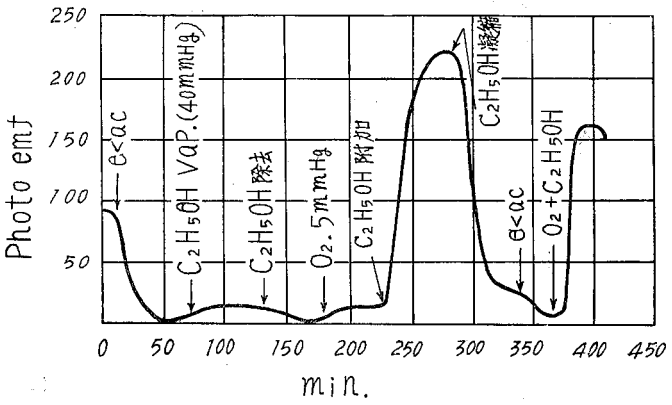
iii) 光により半導体中に生じた自由電子に対する吸着の影響

ZnO 及び Al_2O_3 が電子親和性のあるガス O_2 又はハロゲンにより ruminescence が消失するのを見出し，吸着分子が半導体の電子を捕捉する事によつて説明した[16]。ZnO 及び TiO_2 の光伝導に対する吸着ガスの影響を E. K. Putseiko の考察した方法を用いて行つた（第 26 図参照）。半導体層に当つた光により電子の不均一部分を生じ，そのために生じた emf を増幅して測定する。光照射により定常的な emf を生ずるのは捕捉中心と電子の結合が室温で熱運動により電子を離すような弱い結合の場合だけ可能である。

ZnO に吸着した酸素を真空に引けば emf は 0 になるが 200 m.Hg の O_2 を導入すれば又生



第 26 図　光電効果研究のコンデンサー法
1–コンデンサー
2–増 巾 器
3–細隙のついた回転円板



第 27 図　ZnO の光動電力の変化

ずる。第27図に示す様に H_2, CO_2, H_2O, NH_3 $(CH_3)_2CO$, C_2H_5OH では emf は生じないが酸素と C_2H_5OH の混合では emf は急激に上昇する。これは O_2 により余り深くない捕捉準位ができると同時に，伝導電子を強く捕捉する Zn^{++} が生じ，吸着メタノールは此の深い電子トラップを破壊するからであると説明することができる。A. T. Vartanyan[17] は有機半導体でも電子親和性のあるガス吸着により自由電子を捕捉する事を見出した。以上の現象は Folkenshtein 等の半導体触媒作用の電子論に役立つものと思う。

Terenin の仕事は非常に興味深いものであるが今後資料が揃つたら紹介する事にしたい。さらに A. A. Valandin の multiplet theory による触媒反応の kinetics の研究 (Advances in Catalysis Vol. 10 参照), N. N. Semenov の chain 及び radical reaction の kinetics, G. K. Boreskov の金属触媒の研究, Y. Y. Koutetsky, V. G. Levich, V. L. Bonch-Bruevich 等の理論的研究及び A. N. Frumkin の膨大な電極反応の研究等があるが此等は機会を見て紹介したいと思う。

文　献

1) O. V. Krylov, V. M. Frolov. & S. Z. Roginsky, DAN USSR **111**, 622 (1956).
2) G. F. Goncharenko & I. I. Stepko, 第2回ウクライナ共和国物理化学会 (1956, XII, 10–14), ウクライナ共和国科学アカデミー出版, 1956, p. 101.
3) K. I. Matveev & G. K. Boreskov, Problems of Kinetics and Catalysis VIII, 165 (1955).
4) I. A. Myasnikov & S. Ya. Pshejetsuky, ibid, p. 175.
5) F. F. Folkenshtein, ibid. p. 202.
6) N. P. Keier, S. Z. Roginsky & I. S. Isaev, DAN USSR **106**, 859 (1956).
7) V. I. Lyashenko & I. I. Stepko, Bull. AN USSR, ser, phys. **16**, 211 (1952).
8) S. U. Elovich & L. Ya. Margolis, DAN USSR **107**, 112 (1950).
9) V. I. Lyashenko & I. I. Stepko, Problems of Kinetics and Catalysis VIII, 180 (1955).
10) F. F. Folkenshtein, Problems of kinetics and catalysis VII 360 (1949).
11) F. F. Folhenshtein, Problems of kinetics and catalysis VIII 79 (1955).
12) F. F. Folkenshtein & V. B. Sandomirsky, Problems of kinetics and Catalysis VIII, 189 (1955).
13) A. N. Terenin, Heterogeneous catalysis in chemical reactions, p. 177 (1955).
14) N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin, DAN USSR, phys. ser. **66**, 885 (1949).
L. N. Kurbatov, G. G. Neuimin, DAN USSR **68**, 341 (1949).
N. G. Yaroslavsky, J. phys. Chem. USSR. **24**, 68 (1950).
A. V. Karyakin, N. G. Yaroslavsky, DAN. USSR (1952).
15) N. G. Yaroslavsky, J. phys. Chem. **22**, 265 (1948).
16) V. F. Gachkovsky, A. N. Terenin, Bull. AN USSR OMEN, 805 (1936).
K. Ya. Kasparov, DAN. USSR **28**, 515 (1940).
A. N. Terenin, Trans. Faraday Soc., **35**, 238A (1939).
17) A. T. Vartanyan, Bull. AN USSR, phys. ser. **16**, 169 (1952).