HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	触媒の放射線化学
Author(s)	佐藤, 章一; 米田, 幸夫
Citation	觸媒, 16, 58-72
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30421
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P58-72.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

触媒の放射線化学

Radiation Chemistry of Catalysts

佐藤章一　米田幸夫*
(Shoichi SATO & Yukio YONEDA)

はしがき

放射線の発見は，古くは1896年 Becquerel のウラニル塩の写真感光性に初まるが，その後60年たつた今日では原子力の発展と共に，各種人工放射性元素および粒子加速装置によつて著るしい高線量の放射線が容易に得られるようになつた。現在では，この放射線による化学変化，即ち放射線化学は基礎的にも相当の進展を見，工業的にも将来性を期待される段階となつた。

放射線化学を工業的に見ると，線源から出るエネルギー量は極めて低いから，そのエネルギーのコストも，極めて高い。従つて，見掛けの G 値の大きなもののみが，その対象となるであろう。即ち，(1)連鎖反応，(2)高分子（有機，無機）物質に対する反応，(3)触媒の改質，(4)現像，定着可能な現象（例：紫外線によるパイロセラムのように），(5)放射線化学に特異な反応などに限られるであろう。

放射線による触媒の改質は，その効果が持続する限り，見掛けの G 値は極めて大きい。また，多くの固体触媒は無機の高分子化合物とも考えられるので，顕著な効果が期待される。但し，本総説で紹介するように，現在知られている限りでは，有効，且つ持続性のものは比較的少ないが，将来性のある問題であろう。また，放射線研究の立場から見ても，同一試料に，非破壊的な方法で構造敏感な変化を与えることができるので，物性研究の有力な手段の一つに数えられる。

ここに，触媒反応への放射線効果について，過去の研究をまとめて，将来に残された問題点を拾つてみたいと思う。

§1. 放射線の性質

放射線の分類法は種々あるが，注目すべき点は，粒子の性質とエネルギーである。

放射線
- 粒子線
  - 中性子線……高速中性子線，熱中性子線。
  - 荷電粒子線……α 線，陽子線，重陽子線，β 線（電子線），分子線等。
  - 反跳粒子
- 光量子線（電磁波）……γ 線，X線，紫外線等。

物質に対する放射線の影響には，大まかにいつて，電子的励起又は電離の作用，原子の遷位 (atomic displacement)，および原子核反応があり，中性子線を除く他の全放射線では，共有結合性の物質に対しては，このうち電離の作用が一般に顕著であるので，これらを総括してイ

* 東京大学工学部応用化学科 (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo).

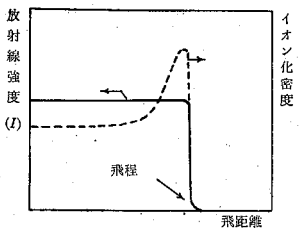
オン化放射線 (ionizing radiation) と呼ぶことが多い。

放射線の物質に作用する様式は，相手の物質の性質にも依るが，放射線自体によつても異なる[1),2)]。先ず，中性子線は次のような作用を持つ。

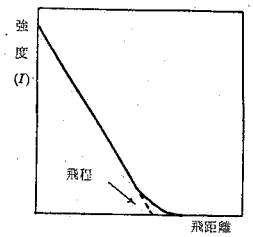
1. 核　反　応……(n, γ), (n, α), (n, p), $(n, 2n)$ 等。
2. 弾性散乱……中性子のエネルギーが相手の原子核の運動エネルギーとしてのみ与えられるもの。
3. 非弾性散乱……中性子のエネルギーの一部が，相手の原子核の励起に用いられるもの。励起エネルギーは，非弾性散乱 γ 線として再放出される。

更に，1と3で生じた荷電粒子，γ 線の次に述べるような作用にも留意する必要がある。

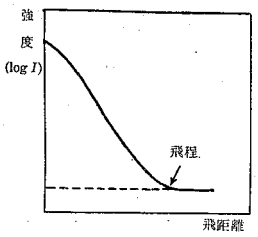
イオン化放射線は，物質内を高い運動エネルギーを持つて通過する時，原子や分子の軌道電子を奪つてイオン化を行う。その飛距離に対する強度の減少の様子は，第1～3図に示される如くである。α 線等の重荷電粒子線は，ある飛距離で急に粒子数が零になる（この距離を飛程という）が，そのイオン化は大部分，飛距離の終端近くで行われるのが，著るしい特徴である。単一エネルギーの電子線は，飛距離に対して全く直線的に強度が減少するが，強度が零の付近で僅かに直線からずれる。これに対し，β 線（エネルギーは連続分布をなす）では，強度の対数が，ほぼ直線的に飛距離と共に減少し，散乱電子による back ground に一致する。X線，γ 線等の電磁波は，Lambert の法則に従つての吸収を受ける。(Lambert の法則は，光量子が1段階で吸収されるとして直ちに導かれる[1)]。尚，Beer の法則は，一般的には成立たない)。



第1図[1)]
α線・陽子線・重陽子線等



第2図[1)]
単一エネルギーの電子線



第3図[1)]
β線（連続エネルギーの電子線）

このような各種の放射線の吸収については，飛程の値も重要である。例えば，4 MeV の α 粒子の空気中における飛程は約 2.5 cm で，この値は水中で約 1/1000，鉛の中では約 1/5000 となる。これに対し，1 MeV の β 粒子では空気中の飛程は約 3.7 m である。β 線でも，凝縮相中の飛程は相当短かく，荷電粒子の照射効果は固体に対しては表面に極く近い場所にのみ限定される。この他，高エネルギーのイオン化放射線による核反応もあるが，ここではふれない。

§2. 放射線物質に対する影響

固体が放射線照射を受けた際の物理的・化学的変化については多くの研究があり，物理的又は化学的に割合単純なもので，基礎的研究の対象となる物質や，原子力産業等に関連して実用的興味又は必要度の大きい物質についての研究は，相当これ迄に行われている。然し，放射

1) K. J. Laidler, "The Chemical Kinetics of Excited States" (Clarendon Press, Oxford, 1955).
2) 大島恵一，"原子力と工業化学" 岩波現代化学講座 VII. K. p. 20 (岩波書店, 1956).

線の照射効果自体の研究も未だ充分とは思われないし，研究対象の固体の種類も限られたものだつたといえる。ここでは，触媒反応に関係があると思われるいくつかの現象を拾い出し，更に，過去における放射線の触媒反応への適用の結果を通覧して，その結びつきと，将来の方向を，触媒化学の立場から考えてみたい。

1. 放射線化学的考察 放射線によつて引起される化学反応に関する学問，即ち放射線化学はいくつかの点で，古くからある光化学と共通な部分があるが，放射線化学における粒子は，光化学における粒子（光子）が一分子の励起のみを引き起こすのに対し，多くの分子の励起やイオン化を引き起こす[3]点で，根本的な相違がある。

光化学において，光子の効果は量子収率で表わされるが，放射線化学でも，以前はそれにならつて M/N 比（放射線によつて生じた1イオン対当りの生成物分子数）を用いていた。然し，その基本となる概念，つまり放射線化学生成物が，全てイオン化過程を経て生じるという考えがあやしくなつた[4]為，現在では G 値（吸収された放射線エネルギー 100 eV 当りの生成物分子数）をこれに代えて用いている。

気体の場合，重要な放射線化学的過程は[5]，a) 分子のイオン化，b) それに伴なつてのイオンの分解，c) 分子の電子捕獲，d) イオンから分子への荷電移行，e) イオンと分子の反応，f) 正負イオンの解離的結合，g) 励起による解離，h) 準安定原子と分子の反応，i) 以上の反応で生じた自由基の反応，等であり，反応機構の問題は，各過程の寄与の度合を知る事にあるといえる。放射線化学反応は，イオン化放射線の軌跡中に生成する励起した分子，原子，イオン，自由基に，その原因があるわけで，活性種の濃度の高い軌跡中の反応と，拡散により軌跡から離れた活性種がその外部で起こす反応とは，区別されねばならない。凝縮相や，高圧気体中の反応は，前者の範疇に属する。

放射線が気体や液体にあたる時，その分子はイオン化又は励起を受けるのであるが，一般的に1イオン対をつくるのに要するエネルギーは，その物質の化学的性質に依らず大体 30～35 eV 程度であり，ガス分子のイオン化ポテンシアル 10～16 eV との差が励起に用いられていると考えてよい[6]。この考えは凝縮相中の反応にも大体あてはめられるとされている。

このようなイオン化又は励起によつて反応系内に生じた，イオンと励起種の分布にも少しふれておく。放射線によつて生じた遊離基の初期の分布は，a) 球状のもの (spur)，b) 円柱状のもの (track)，c) 楕円体のもの (spur)，d) 一連の球状の spur，の4種の模型で考えることが出来，水溶液の分解反応等については，理論的取扱いが可能である[7]。このうち，a) は γ 線，硬X線及び速い β 線等イオン化密度の低いものに，b) は α 線や遅い β 線等イオン化密度の高いものに c) は両者の中間のものに，d) は α 線，陽子線，β 線の全エネルギー領域に適用される。尚，イオン化密度に関連して，放射線の単位飛距離当り吸収されるエネルギー量が問題となる。例えば水中では α 線は，10^9 eV/cm の割合でエネルギーを失うが，γ 線では，$\simeq 10^6$ eV/cm であり，高速中性子では，これによる陽子線で，前二者の中間程度のエネルギー移行がある[6]。

固体では，放射線の種類によつても異なるが，固体の結合様式によつて，即ち共有結合的

3) M. Burton, J. Phys. Chem., **51**, 611 (1947).
4) 文献 1) の p. 46.
5) A. O. Allen, Ann. Rev. Phys. Chem., **3**, 57 (1952).
6) 村上悠紀雄，工化，**60**, 816 (1957).
7) 山崎秀郎，志田正二，工化，**60**, 837 (1957).

か，イオン結合的か，金属結合的か，等によつて注目される放射線の作用は異なつて，無機のイオン性結晶では分解反応，格子欠陥生成，有機の高分子では分子鎖の切断又は架橋反応，金属では各種の欠陥生成や，相転移，規則格子の不規則化又はその逆の再規則化等の固相反応が主なものとなつている。

以上の放射線化学に関する文献は極めて多く，その総説[8]も多いから，詳細はそれらを参照していただきたい。

2. 無機固体物性への放射効果　a. 欠陥の分類　放射線により，固体は所謂，放射線損傷を起こす。その内容は各種の欠陥であつて，或るものは放射線に特有のものである。それらを総て列挙すれば[9]；

a) 空孔（空格子点）……中性子線，核分裂破片等の高速粒子線が，格子点の原子と弾性衝突し，これを跳ね飛ばした時生成する。この過程に要するエネルギー E_d は通常 25～30 eV であつて（例えば，Ge では $E_d \simeq 30$ eV，Al_2O_3 では $\simeq 25$ eV），入射粒子のエネルギーは，たいていこれより非常に大きいから，衝突の cascade が起きる。

b) 格子間原子……上のような過程を経て跳ね飛ばされた原子が，直ちに近くの空孔と再結合しない場合は，格子間位置に止まることもある。

c) 不純物原子……核分裂破片や，被照射物質の中性子捕獲反応によつて生成した不純物原子も欠陥となる。この両者が共に生じる場合には，後者の効果の方が優先し易いが，共に他の効果に比べて一般には意義が小さい。

d) イオン化効果……粒子線の固体中の飛跡には，イオン化や電子的励起が起きる。この結果，絶縁体や誘電体，イオン結晶，ガラス等に結合の切断，自由基の生成，着色，ルミネッセンス等が起きる。

e) 熱スパイク（thermal spike）……Seitz[10] が導入した概念で，入射粒子の飛跡に生じた高エネルギーの格子振動を考えたものである。局部的な瞬間的融解に相当するが，ある計算では，数 1000 個の原子が 1000 °K 以上で存在する高温領域の寿命は，10^{-10}～10^{-11} 秒といわれる。

f) 変位スパイク（displacement spike）……Brinkman[11] は，高速原子の飛程の終端で，弾性衝突の平均自由行程が原子間隔に等しくなつて，原子番号によつて定まる閾値 E_{tr} 以下に

8) M. Burton, Ann. Rev. Phys. Chem., **1**, 113 (1950); F. S. Dainton, E. Collinson, ibid. **2**, 99 (1951); J. Weiss, ibid. **4**, 143 (1953); E. J. Hart, ibid. **5**, 139 (1954); J. E. Willard, ibid. **6**, 141 (1955); C. J. Hochanadel, S. C. Lind, ibid. **7**, 83 (1956); W. M. Garrison, ibid. **8**, 129 (1957); M. Lefort, ibid. **9**, 121 (1958): E. J. Hart, Radiation Research **1**, 53 (1954); H. A. Dewhurst, A. H. Samuel, J. L. Magee, ibid., 62; A. O. Allen, ibid., 85; W. M. Garrison, H. R. Haymond, B. W. Weeks, ibid., 97; B. M. Tolbert, R. M. Lemmon, ibid., **3**, 52, (1955); E. Collinson, A. J. Swallow, Chem. Rev. **56**, 471 (1956); J. L. Magee, Ann. Rev. Nuclear Sci. **3**, 171 (1953); F. S. Dainton, ibid. **5**, 213 (1955); H. Brooks, ibid., **6**, 215 (1956). 日本のものでは，崎川範行，広田鋼蔵，村上悠紀雄，志田正二等，工化，**60**, 805 (1957) がある。放射線化学一般に関する文献集としては，以上のものを利用すればよいが，固体の放射線損傷に関する文献は J. J. Harwood et al. (ed.), "Effects of Radiation on Materials", p. 305 (H. C. Friedemann), (Reinhold Pub. Corp. New York, 1958) が最も新しい。日本では四手井綱彦，Radiation Damage 関係文献表（学振，原子炉研究委員会，1956）がある。

9) J. J. Harwood et al. (ed.), "The effects of Radiation on Materials", p. 1; G. J. Dienes Reinhold Pub. Co., New York, 1958).

10) F. Seitz, Disc. Faraday Soc., **5**, 271 (1949).

11) J. A. Brinkman, J. App. Phys., **25**, 961 (1954); Am. J. Phys., **24**, 246 (1956).

運動エネルギーが低下すると，10^3～10^4 個の原子が短時間に融解し，乱流が起きうる事を計算で示した。この領域では多かれ少なかれ焼鈍が起き，転位の loop や乱れた配向性等が見られるであろうと推測した。一方，Seitz と Koehler は，この概念を拡張し[12]，ある中心原子に与えられたエネルギー Q が巨視的熱拡散を行うとして変位スパイクを取り扱つているが，E_{tr} と Q は相当異なる値が与えられていて，Q は 300 eV 程度ととられているのに対し，E_{tr} は例えば Cu では 23 keV ととられるため，変位スパイクの評価は両者で相当異なる。厳密に考えると Brinkman のいう機構は，重金属においてのみ，重要であろう。

g) 置換スパイク (replacement spike)……運動中の格子間原子が，静止原子をはじき出した後に持つ運動エネルギーが，自分の造つた空孔から逃れるのには足りなくなれば，自身はそのエネルギーを熱として放出して，その空孔に落ち込むことになる。この置換スパイクの概念は，Kinchin 及び Pease によつて導入され，$MnNi_3$ の不規則化速度に適用されている。

以上のうち，e) と f) は，まとめて温度スパイク (temperature spike) という。e), f), g) のいずれにせよ，理論的計算を信頼できるように行うのは，たいていの場合困難で，基礎となる数値も相当の任意性を持つているようである。

b. 欠陥と物性　次に，このように放射線によつて生じた欠陥が，固体の物性にどのような変化を起こすかを見よう[8),12)~15)]。

i) 金 属　金属は一般に，放射線による変化を受け難い。これは，高い熱及び電気伝導性等によつて説明される。然し，金属の性質及び照射条件によつては，相当大きい変化が観測される。照射の際の物性変化に大きく影響する因子は，照射温度であつて，其の他，融点，結晶構造，熱的及び機械的履歴，照射の雰囲気，放射線の線量率等も考えなければならない。第一の照射温度は，放射線によつて生じた欠陥の易動度を定め，これによつて二次的効果の生じ易さが定まる。融点は，ある温度における，この易動度を知る目安となるものである (タンマン温度の考え)。結晶構造の知識からは，放射線に対する構造敏感性を，熱的機械的履歴からは欠陥の集中される場所の数を，(例えば既存の転位の数等から)，見当をつけることが出来る。放射線の照射効果の正味の結果は，熱力学的平衡の達成であると考えてよいが，U-Mo 合金と ZrO_2 では高温相が放射線によつて安定化することが観察され，この概念に対する除外例となつている。尚，通常の場合，金属及び合金はイオン化放射線によつて重大な変化は生じない，と考えてよいが，この放射線の影響を受けやすい雰囲気中で照射された場合では，化学反応によつて必ずしも安定ではない。

固体は，中性子線照射によつて次のような変化を生ずる。

密　　度……金属は殆んど無変化。非金属では 0.1～0.2% 以下の減少 (これは，空孔—格子間原子の対 (Frenkel 欠陥) 生成によるとされる。

熱的性質……熱伝導度 (金属)：室温で無変化，20 °K 以下で構造敏感性の低下。
熱膨脹率：大体無変化。

磁気的性質……構造敏感性のもの (例，透磁率)：影響あり。

---

12) 橋口隆吉，“界面現象・格子欠陥” 物性物理学講座, vol. 10, p. 295 (共立出版, 1959).

13) 文献 9) の p. 99 (E. S. Billington) ibid., 126 (M. Simnad.), ibid., p. 144 (R. Smolukowski); ibid., p. 159 (H. Y. Fan and K. Lark-Horovitz).

14) F. Seitz, J. S. Koehler, “Solid State Physics”, vol. 2, p. 305.

15) 鈴木平，“物性における光学的問題・塑性”, 物性物理学講座, vol. 9, p. 344 (共立出版, 1958).

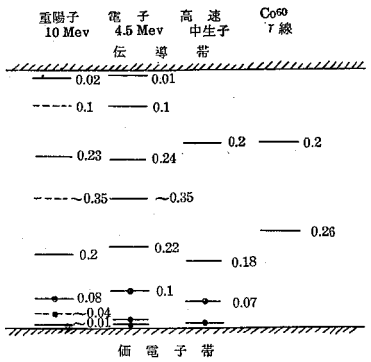
構造不感性のもの（例，飽和磁化）：影響なし。

電気的性質……室温では変化小。低温で大きく変化。

固相反応……特に過程が拡散支配で，空孔によつて進行するものは影響を受け，例えば硬度，強度，抵抗等の変化として現われる（第1表）。

第1表　90°C，5～6×10^{20} nvt 照射時の電気抵抗とブリネル硬度の変化
(C. A. Bruch, W. E. McHugh and R. W. Hockenbury, Trans. AIME **206**, 1362 (1956))

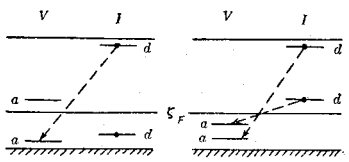
	抵抗増加 (%)	硬度増加 (%)
Cu	7.3	128
Ni	2.4	69
Ti (市販品)	7.0	20
Zr (高純度)	5.9	29
Fe (高純度)	8.3	78
Mo (市販品)	22	22
ステンレス鋼	1.8	27



第4図　照射された Ge 中のエネルギー準位[16]
(数字は近接したバンドからはかつたエネルギー (eV))

ii) 半導体　ここで論じ得るのは，半導体のうちでも極く素姓の正しいものについてである。中性子線で核反応を行えば核変換によつて生じた異種原子は，原物質に不純物を混入したのと全く同意義の効果を持ち，高温で焼鈍されないという意味で，永久的な効果を与える。例えば，Ge に熱中性子照射を行えば，他に As, Se も生じるが，最も多く Ga を生じ半導体を p 型にする。又 InSb の場合は，In が大きな捕獲断面積を持つ為，高速中性子照射によつても大きな変化が出る。

このような半導体では，そのエネルギー構造がかなり判つている為，放射線照射によつて生ずる欠陥のエネルギー的解析も相当進歩している。第4図に，Ge に種々の放射線の照射された時に生ずる欠陥のエネルギー準位を示す。James と Lark-Horovitz によれば，格子欠陥によるトラップのうち格子間原子は donor 準位となり，空孔は acceptor 準位となる。彼等の与えた Ge 及び Si 中の準位の模型を第5図に示す。彼等は，一つの空孔 (V) —格子間原子 (I) の対で四つの準位を生じ，この格子間原子 (donor) から2つの電子が生じるとしている。



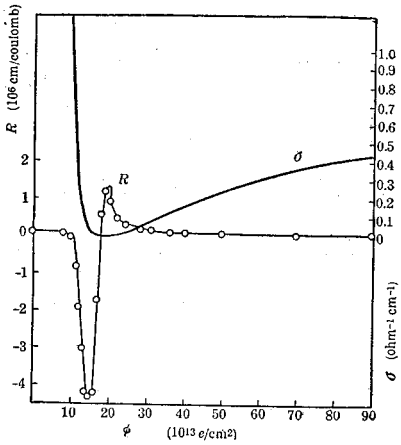
第5図　James-Lark-Horovitz Model[17]　(ζ_F: フェルミ準位)
V: 空格子点　I: 格子間原子
d: donor　　a: acceptor

Ge, Si, InSb の3つの半導体では，照射によつて一定の Fermi 準位 ζ_F，即ち一定の電子及び正孔濃度に近づく。例えば，Si では ζ_F が band gap の中央付近にあり，従つて，初めに p 型，n 型何れでも，充分に照射された後では i 型になるし，Ge や InSb では ζ_F が低い方にあるから p 型になつてしまう。電子線で照射された InSb のホール係数と電導度の変化を第6図に示す。ホール係数の変化を見ると，初めには n 型であつた試料が電子濃度の減少

16) 文献 9) の p. 170.
17) 文献 9) の p. 169.

と共に，n 型性を増し，次に符号が逆転して p 型の一定値に近づく。

さて，このようにして生じた欠陥は焼鈍を受けるが，その結果，一般に電導度とホール係数は元々の値に近づく傾向があり，一定の線量に対し，大きく変化した試料では，元の値に戻り易い事がいえるが，焼鈍の過程は，単純な，照射効果の逆過程ではないから完全にもとに戻らない例も多い。これは，欠陥のエネルギー準位が，焼鈍中に移動する為と推測されている。認め得る焼鈍は，Ge では 170 °K 以上で起き，その結果は，電子線と，重粒子線の場合で異なる。



第6図 InSb のホール係数 R と電導度 σ[18] (80°K, 4.5 Mer V 電子で照射)

iii) 誘電体 よく知られたように多種の誘電体に関する可視光線，X 線による研究は非常に進歩しているが，中性子線，粒子線等の新しい放射線に関する研究は，アルカリハライド，石英ダイヤモンド等の光吸収，イオン伝導度等についてようやく現象的観察が行われているに過ぎない。これらのうちには，既成の欠陥理論で説明出来る部分もあるが，体系的解析に迄は至つていない。

§3. 触媒作用と放射線

このように放射線は，多くの物質に種々の変化を起こす。従つて反応系への放射線照射は条件によつては相当の変化を生ずるであろう。逆に，放射線化学反応に対する触媒効果も興味を引く。ここでは先ず，後者を考え，それから触媒反応への放射線の効果をみる事にする。

1. 放射線化学反応に対する触媒効果 a. 均一系触媒 既に光化学においては，均一触媒作用に相当する現象が知られている。即ち，水素分子の解離反応等の光増感剤として有名な水銀蒸気や，液相では，マレイン酸エステルのシス・トランス異性化反応に用いられる臭素等その例はすくなくないから，放射線化学反応においても，これに相当する現象の存在は期待されてよい。

ガス冷却炉における基礎的問題として，CO_2 の放射線分解反応は，よく研究されている反応である。室温では，逆方向の連鎖反応が迅速な為，この反応は Rn の α 線では，殆んど進行しないが，数%の NO_2 の混入によりこの連鎖が切られて，分解反応の進行は速められる[19]。この場合の NO_2 は，放射線反応における均一相触媒とみなされる。^{210}Po の α 線による He 又は Ne のイオン化において，不純物ガス (例えば Ar) が存在すると，励起された He または Ne がそのエネルギーをこれに与えてしまう為，イオン対生成に要する平均エネルギーは鋭敏に低下する[20]。このように，他種分子の存在によつて，放射線化学的過程に変化が起きる例は，α 線による $H_2+D_2=2HD$ の反応[21] にもある。この反応は，水素原子を含む連鎖で説明されるが

18) 文献 9) の p. 167.
19) P. Harteck, S. Dondes, J. Chem. Phys. **23**, 902 (1955).
20) W. P. Jesse, J. Sadauskis, Phys. Rev., **88**, 417 (1952).
21) W. Mund, P. Huykens, R. Lories, J. chim. phys., **48**, 202 (1951); cf. A. O. Allen, Ann. Rev. Phys. Chem., **3**, 59 (1952).

この系に，O_2, CO, CO_2, NO, C_2H_6, C_2H_4, CCl_4 等を添加すると，添加ガスの性質によらず反応は抑制される。この機構は，添加ガスと水素原子の間に van der Waals 錯化合物が生成する事によるとされているが，これは，均一負触媒といえよう。

b) 不均一系触媒　気相の放射線化学反応に対する固体触媒の効果には，古く，Götzky と Günther[21a] の塩素爆鳴気ガスの X 線化学反応の研究がある。Cu 対陰極管 30 kV 17 mA, 及び Mo 対陰極管 40 kV 15 mA の条件で，この反応への金属の壁効果を調べると，Ag 面は，光化学反応の場合と同様に，X 線反応に影響はないが，X 線照射された 80% Cu の Ag との合金面は，明瞭な反応阻害作用を持つことが見出され，光化学反応の立場からの推論により，彼等は Cu の存在が，この効果を持つものと結論した。

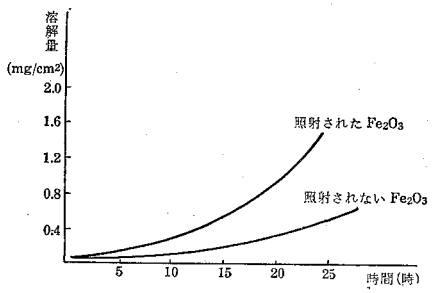
液相における最近の研究も一つ紹介する。Haïssinsky と Duflo[21b] は，ThO_2, Ta_2O_5, TiO_2, CoS, Pt 黒，Pd 黒の存在において，次の水溶液放射線化学反応：(i) $U(SO_4)_2$ の 0.8 N-H_2SO_4 溶液中のウラニウムイオンの酸化，(ii) pH 3.1～3.4 の KI 水溶液の酸化，(iii) o-フェナンスロリン第2鉄 (pH 2.5) の還元，を X 線と ^{60}Co γ 線を用いて研究した。(i) の反応は，以上のどの触媒によつても，自動酸化を受け，又触媒によつては，溶解するものもあるが，放射線化学反応は確かに触媒作用を受け，しかも，これは不均一的なものであるとした。空気が存在しない場合には，ThO_2 は，(i), (iii) 反応に何の効果もない。(ii) の反応で Ta_2O_5, Nb_2O_5 の触媒作用は照射中に起きる。その他の系についての研究も含めて，一般的結論ではないが，以上の半導体及び金属は，多相系触媒として，放射線化学的収率 (G 値) を，2～3 倍 (KI 溶液における ThO_2) とすることが可能であり，このような触媒作用は，特に酸素と関係づけられるとした。ここに選ばれた 3 系は，全て放射線量測定の為によく研究されている反応と関係の深いもので，溶液中に空気の存在する時，これらの系の反応に，水の放射線分解によつて生じた OH 基，及び H 原子と O_2 とから生じた HO_2 の酸化作用が関係するであろうことは，充分確かであり，他方，後述の如く X 線，γ 線による酸化物触媒や Pt 触媒の活性の変化に，固体中の酸素の挙動が大きく影響していると思われる例は多いから，このつの事項の結びつきの上に立てば，このような現象は理解されやすい。

2. 不均一系反応への放射線の作用　次節にふれる不均一系反応への照射効果を考える前に，固体が反応物質として存在する時，放射線がどのような効果をもつかをみたい。

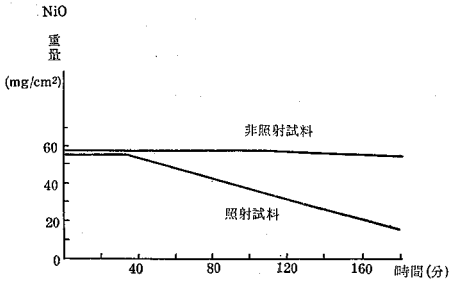
固体が気体や液体と接触している状態で放射線を照射された場合，又は，既に照射を受けた固体が不均一系反応を行う場合どのような事が起きるかという問題については，主に炉材の腐蝕に関連した研究等がある。

放射化分析 (試料中の核種に人工放射能を附与し，その放射能の強度と特性を観測することにより，試料中の元素の分析を行う) では，金属試料を酸に溶解する操作が必要となることがあるが，ものによつては，溶解速度の低下する場合がある[22] ことが知られている。然し，逆に酸に溶解する速度が大きくなる場合も知られていて，陽子線を照射された Fe_2O_3 の 1N-HCl への溶解速度は，10^{16} p/cm^2 で約 2.5 倍増大する[23),24] (第 7 図)。Ni 上に生成した NiO を陽子線

21 a) S. Götzky, P. Günther, Z. Physik. Chem., **B 26**, 373 (1934).
21 b) M. Haïssinsky, M. Duflo, Compt. rend. **246**, 1206 (1958).
22) 木村健二郎，斎藤信房，"放射化学"，岩波現代化学講座 II. B., p. 43 (岩波書店, 1957)；斎藤信房，分析化学, **4**, 260 (1955).
23) M. Simnad, R. Smolukowski, J. Chem. Phys., **23**, 1961 (1955).
24) 文献 9) の p. 140-1.



第7図 Fe_2O_3 の 1N HCl のへの溶解速度[24]



第8図 NiO の H_2 による還元速度 (275°C)[24]

照射すると，水素による還元速度は大きくなり，又，この反応で観測される，反応の誘導期間も，照射された試料では短かくなる[24] (第8図)。尚，この反応で注目される点は，低温ほど照射の効果が大であり，高温 (400°C) では，その効果がないことで，これは NiO 中の放射線損傷が焼鈍される為と考えられる。この焼鈍の影響は，触媒への放射線照射効果を考える際，常につきまとう問題である。

金属の腐蝕は，主に次の3つの機構で進行する。(i) 直接の化学反応： 金属の腐蝕速度は金属表面の構造の変化 (放射線損傷)，溶液の放射線分解及び放射線による系の温度上昇等の因子の影響を受ける。(ii) 直接の融解： 液体金属が固体を侵食する時，放射線は固体の放射線損傷や温度上昇の差を通じて，拡散及び対流に影響し，結局侵蝕速度を変化する。(iii) 電気化学的腐蝕： 水溶液，熔融塩の中の金属の腐蝕は大部分これで，固体中の不均一性から局部的分極が起き，一方でイオン性の生成物が金属表面を覆つて，イオンや電子の移動を可能とするなら腐蝕は進行する。腐蝕電流の原因は，金属中，表面境界層中，又は電解質中の不均一性にあり，その点に関する限り通常の場合と同様であるが，例えば照射による電極電位の増大，腐蝕性の放射線分解生成物の存在等により，現象は複雑化されていて，腐蝕に対する放射線の効果は，その時々に，これらの因子のかね合いにより，正にも負にもなり得るとしかいえない。

3. 不均一系触媒反応への放射線効果　触媒反応への放射線照射効果についての研究は，可視光線，紫外線，X線，自然放射性元素を用いたものは，かなり古くからあるが，特に目ざましい特徴，乃至は利点が見られなかつた為か，これを主に扱つた総説[25),26)]は，最近迄を含めて僅かである。しかし，数多い放射線化学の総説では，屢々ふれられている。

a. 白金触媒 (X線)——SO_2 酸化： Schwarz と Klingenfuss[27] は，Pt 触媒を用いて SO_2 酸化反応を研究している。石綿担体 Pt 触媒上での**反応中**に，18 kV 8 mA 又は 110 kV 8 mA の X線照射を行うと，SO_2 転化率は平均 94.6% (非照射) から，95.9% (照射中) に，260°C では 35% (非照射) から 51% (照射時) に夫々増加する事，照射継続時間の効果は，260°C で 35% (非照射) が，無変化 (1時間)，42% (2時間)，46% (3時間) と増加して飽和値に達し，その後，照射を中止して反応を継続すると，45.8% (中止直後)→30.4% (中止後12時間)→34.3% (20時間)→35.1% (24時間) と，一旦非照射時よりも低下してからもとに戻る事等を見出している。このような時間効果について，後に Clark 等[28] は Schwarz 等の実験条件を検討して追試を行

25) P. Günther, Ergebnisse tech. Röntgenkunde, **4**, 100 (1934).
26) 広田鋼蔵，高分子，**7**, 534 (1958).
27) R. Schwarz, M. Klingenfuss, Z. Elektrochem., **28**, 472 (1922); ibid. **29**, 470 (1923).
28) G. L. Clark, P. C. McGrath, M. C. Johnson, Proc. Nat. Acad. Sci., **11**, 646 (1925).

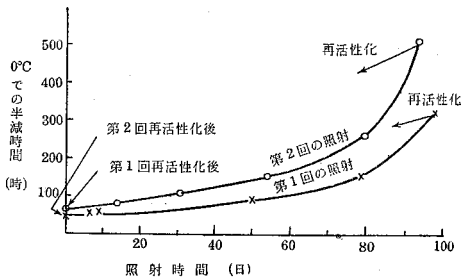
い，だいたい同様に，100 kV 3 mA の X 線照射により，300℃ で，転化率は 88% (非照射) が，94% (照射 3 時間) に増加し，この活性はその後 5 時間保たれるが，その後では照射前より低い一定値 84% になる。この試料を又，3 時間照射すると，再び活性は増大するが，結局は 84 %に戻ると報告している。以上は，全て湿空気を用いての実験であつて，乾燥空気では照射効果は観察されなかつた。Schwarz 等は，Pt 触媒の活性増加の原因として，水の二次的 β 線による分解と，これから生じた，多分，白金過酸化物として存在する活性状態の酸素を考えている。

b. 白金触媒 (X 線)——H_2O_2 分解： Schwarz 等[29] は，H_2O_2 分解反応についても研究を行つている。30% H_2O_2 中に保護コロイド無しの白金ゾルを入れ室温付近で X 線照射を行うと，**触媒**のみを反応前に照射した場合，及び**反応中**に照射した場合に共に活性の低下が見られた。尚，この実験の条件では，反応は無触媒では照射の有無に係らず認めうる進行を示さなかつた。

c. 五酸化バナジウム系触媒 (X 線)——SO_2 酸化： 最近，久保と谷口[30] は，V_2O_5-TiO_2 系触媒を用いて，乾燥空気による SO_2 酸化反応への X 線照射の影響を研究している。前述の Pt 触媒では，活性の変化は触媒自体への照射効果から来たものではないとされるが，この場合は全く異なり，アナターゼ型 TiO_2 の X 線による光互変 (Phototropy) によつて生じるであろう活性酸素を利用しようというものである。最高 40 kV 5 mA の X 線照射を**反応中**に行うと，TiO_2 系触媒では，転化率が適当な X 線強度では増加したが，対照試料として用いた SiO_2 系触媒ではそのような変化は認められず，又，**反応前**に照射を行つて，その直後に反応を行わせても活性の変化はなかつた。一般には，この系での照射による活性の増減は触媒原料と X 線強度により大きく影響されると結論されている。この研究は，照射効果が固体側に原因がある事 X 線強度の影響を見た事の二点で，他の研究に見られない特徴がある。

d. 銅触媒 (X 線)——エチレン水添： Harker[31] は，25 kV 3 mA の X 線を室温～100℃ で珪藻土レンガ担体 Cu 触媒上のエチレン水添反応に用いて，照射中に僅かながら活性増加があることを見出した。担体のみを照射しても反応への響影はないが，触媒容器に H_2 のみを満して照射を行うと，照射時に圧の低下が見られ，照射を中止すると同程度の圧の回復が見られることからこの活性の増加は水素吸蔵量の増加にその原因があるとしている。又，精製獣炭担体 Pd 触媒も，水素と接触させて照射を行うと同様に吸蔵量が照射中に増大するが，照射の反復により，この効果は消失する。この場合の増大した吸蔵量は，1/2～数時間保持されることが観測された。尚，X 線はこの条件では，無触媒の反応系に認め得る影響を及ぼさなかつた。

e. 酸化亞鉛 (γ 線)——エチレン水添： γ 線によるエチレン水添反応も研究されている。Taylor と Wethington[32] は，イオン化放射線が半導体に例えば電導度等の変化を起すことを考慮し，触媒に ZnO も選んだ。^{60}Co γ 線 (室温，6×10^3～1×10^4 r/min) で最長 100日 (約 1×10^9 r



第 9 図　ZnO 触媒へ γ の線照射効果 (ca. 10^4 r/min.)[32]

29) R. Schwarz, W. Friedrich, Ber., **55B**, 1040 (1922).
30) 久保輝一郎，谷口雅男，工化，**60**, 1225 (1957)；触媒討論会講演集，p. 11 (1957).
31) G. Harker. J. Soc. Chem. Ind. **51**, 314 (1932).
32) E. H. Taylor, J. A. Wethington, Jr., J. Am. Chem. Soc., **76**, 971 (1954).

に当る）にわたり照射を続け，時々取出して触媒活性を測定した。$H_2:C_2H_4=2:1$ の混合ガスでエチレンの水添反応を室温（反応速度はかなり遅い）で行い，圧の半減時間をはかつた。

触媒は，調製及び再生時には 360°C，反応前後には 100°C 又は 0°C で脱気して活性を測定し，第9図のような結果を得た。また，照射実験の他に，一晩加熱真空脱気を行うと活性は著るしく大となること，360°C で一晩 O_2 中に放置した触媒は殆んど活性が無くなるが，Zn 蒸気中で処理したものの活性は変化なく保たれる事等から，この触媒活性が触媒中の酸素欠陥と深い関係のあるものであり，γ 線の効果もこの点にあるものと考えられる。ただ，この実験で観察された活性の大きな低下について，照射線量が大きい為，脱気後の残留 C_2H_4 の重合物による被毒という可能性も多少残されているが，彼等は次のような根拠で，これを間接に否定している。即ち放射線照射効果は殆んど無いが，真空脱気後の残留ガスによる重合被毒の可能性はだいたい同様と考えられる Cu 触媒では，照射による活性低下は見られない事，照射により著るしく不活性化された触媒が，簡単な加熱脱気により，殆んど完全に活性を回復した事，及び表面積 ($4.3\ m^2/g$) が，照射の前後で変化しない事等である。

f. 五酸化バナジウム触媒 (γ 線)——SO_2 酸化： 広田，佐久山，飯塚[33]は，そのような被毒の可能性のない，シリカゲル及びケイソウ土担体 V_2O_5 触媒を用いた SO_2 酸化反応を選んだ。^{60}Co γ 線照射（線量 $=5\times10^6$ r）したシリカゲル担体触媒では，明瞭な活性の低下（反応温度 400～550°C）が見られ，一方，ケイソウ土担体触媒では，僅かながら活性の増加が認められた。従つて，γ 線が酸化物触媒活性に負の効果のみ持つとはいえないと結論した。この研究での照射効果が固体側にあることは確かと思われるが，触媒が比較的複雑なものであるから，これ以上の立ち入つた議論は不可能であろう。

g. γ-アルミナ (γ 線)——水素交換反応： 照射による触媒活性の動きについては，Taylor と Kohn[34]の興味ある実験がある。彼等は，これ迄に述べたような温度条件 (>0°C) では，イオン化放射線の主な効果である電子の変位の影響が，明瞭に出ないだろうという見透しで，低温で行える反応として，−78°C における γ-アルミナ上の H_2—D_2 交換反応を採り上げて，場合によつては著しい活性の増大があることを見出した。そのままでは不活性の吸収用アルミナを湿らせてから，400°C で数時間真空脱気して得た γ-Al_2O_3 に ^{60}Co γ 線を 2×10^{17} ev/g. min ($\fallingdotseq2\times10^5$ r/hr) で 30 分，真空中で**照射後**，約 7 倍の活性増加がみられた。しかし，この増加分の活性は，室温で 2～4 日間で消失する。又，脱気を行わずに 200°C で焼鈍した，極く低活性の触媒は照射直後に数千倍もの活性を示したが，−78°C で数時間のうちにもとに戻つた。又，**反応中**に照射しても以上の情況に変化は見られないから，短命の状態が活性の変化に関係している可能性は殆んどない。その他，照射効果がみられなかつた場合もあつたが，これは，照射によるものと同様な効果が既に照射前から存在して，飽和に達していた為とされ，以上の効果は，Al_2O_3 格子中の特定位置に捕えられた電子又は正孔に依ると推定された。

この実験には，他で見られない二つの特色がある。一つは，固体中の放射線損傷の焼鈍が起きることの少ない低温で行われた事であり，もう一つは，もともとは低活性の試料について非常に大きな活性増加が見られた点である。イオン化放射線のうちでも，X 線や γ 線の主な効果として，Compton 電子の生成に伴なうイオン化や正孔の生成等の電子的過程を考えねばならない以上，この効果の焼鈍され易いイオン性固体内での電子的欠陥と，触媒活性の間の関係

33) 広田鋼蔵，佐久山滋，飯塚義助，日化，78，981 (1957).

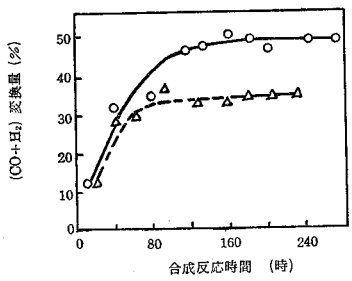
34) E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Am. Chem. Soc., **79**, 252 (1957).

を研究するには，このような低温での研究は有意義なものといえよう。又，数千倍といつた非常な活性の増大がみられた事の原因が，元来は低活性の試料を用いた事にあるといえるならこの事は，製法が活性に大きな因子となるような触媒の研究に，放射線効果の研究が有用である可能性を暗示するものと受け取れる。

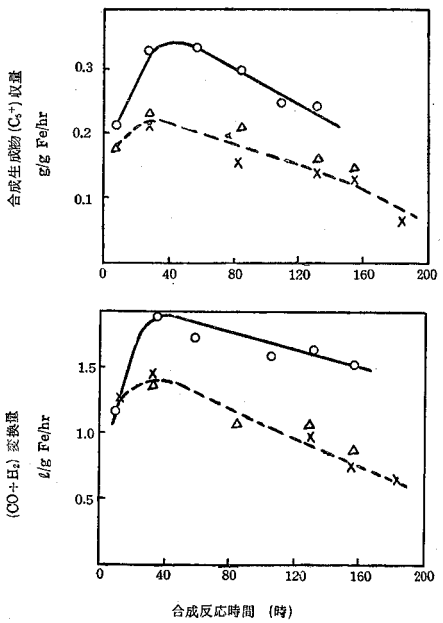
h. 白金触媒 (X線)——水素燃焼反応： Emmett と Jones[35] は，Pt 触媒上で 97.2% O_2 と 2.3% H_2 の反応を行い，これに 30 kV 10 mA の X 線で，触媒のみ，または反応中の全系を，乾燥あるいは湿潤状態で照射したが，認め得る差異は生じなかつたと報告している。

他に，X 線以外の線源を用いた古い研究の例として，ウラン鉱石，その精鉱，トリウム及びバナジウム触媒を SO_2 の酸化に用いたが放射性物質の影響は認められなかつたという，Satsuk[36] の研究もある。前述の Harker[31] は，Ra を用いた色素吸着の結果も報告しているが，やはりめぼしい効果はみられていない。これらの天然放射性物質を用いた研究は放射線強度が弱く，変化の検知の方法が相当精密でないと判然とした効果が見出されることは期待し難い。

i. 鉄及びコバルト系触媒 (γ線)——Fischer-Tropsch 合成： 今迄に見て来た触媒への放射線効果は，総て高温では容易に消失してしまうものであつたが，最近 Clarke と Gibson[37] は，280℃ において 300 時間以上保たれる活性の増加を報告して，放射線の触媒反応への実用的意義のある利用の最初の例を示した。彼等は，Fischer-Tropsch 合成用鉄触媒 (Fe_2O_3/K_2O) を **N_2 気中**で，$1\sim5\times10^7$ r の ^{60}Co γ線を照射したところ第10～11図に示したような活性の増加が見られた。図から判るように反応初期には照射された触媒は非照射触媒より活性とはいえないから，放射線の一次的影響 (電子的励起，格子欠陥等) は直接には関係が無く，照射効果は触媒の "conditioning" (部分還元，炭化鉄生成等) を容易にするような変



第10図　鉄触媒 A への照射効果
41 g の触媒を用い液動層で反応。280℃, 10 atm。原料は水性ガス。
(○ は 3.6×10^7 r 照射した試料，△ は非照射試料)[37]



第11図　鉄触媒 B への照射効果
50 g の触媒をパラフィンワックス中に懸濁して反応。285℃, 20 atm。原料は水性ガス。
(○は 3.6×10^7 r 照射した試料，△，×は非照射試料)[37]

35) P. H. Emmett, E. J. Jones, J. Phys. Chem., **34**, 1102 (1930).
36) A. F. Satsuk, cf. Chem. Abstr. **35**, 1583 (1941); Izvest. Novocherkasskago Ind. Inst. in S. Ordzhonikidze **6**, Ser. Khim. 45–64 (1940).
37) R. W. Clarke, E. J. Gibson, Nature **180**, 140 (1958).

化をもたらすものであろうと推論している。反応温度がこのような高温である為，放射線損傷を受けた固体中の欠陥によつて，再結晶化等の固相反応が進行し，結局，活性が影響を受けるという事は確かに考えられてよい事である。彼等はこの他，Co 系触媒 ($Co/ThO_2/MgO$/ケイソウ土) に対しては，2×10^7 r 以下で触媒活性と反応生成物組成の変化がない事と，4×10^4 r/hr で**静止反応系への**照射効果はみられない事も述べ，これは触媒中の Co はその約 60% が金属状態で存在する事から考えて，一応自然な結果であると結論している。このような長時間高温で保持され，且つ照射直後には現われない触媒活性は，これ迄に述べた他の総ての照射効果と全く異なる種類のものであり，実用上の価値とあいまつて1つの新しい面を開いた研究といえよう。

j. ニッケル及び白金触媒 (アルゴン線)——エチレン水添及び水素交換反応： 粒子線の触媒反応への利用の研究は未だあまり多くない。Farnsworth と Woodcock[38] は，Ni 及び Pt 薄板 (夫々厚さ 0.2 と 0.1 mm) の，エチレン水添反応と H_2+D_2 の交換反応に対する触媒活性への Ar 線照射の影響を研究した。彼等は，極度に汚染を避ける努力をして，イオン衝撃を行う為のガイスラー管様の脱ガス用部分と，壁面の蒸着金属の活性から独立に試料を反応に用いられるようにした反応部分からなる独特の反応容器を使用した。試料を一方の極として，250 V 100 μA の直流放電により Ar イオンで試料表面をたたいて，同時に脱気を行えば極めて清浄な表面が得られる。この他，誘導炉による加熱と急冷等を組み合わせて第2表の如き結果が得られた。何れも焼鈍を行わないものは活性が高い。Ni では，イオン衝撃したものと加熱急冷したもので焼鈍の効果が異なる。Pt でもだいたい同様だが，衝撃と加熱急冷の効果は相当事情

第 2 表 C_2H_4 水素添加反応[38]

加熱は 850° (Ni)，1050～1350° (Pt)，焼鈍は 500～550° (Ni)，700° (Pt)

操作	触媒活性 (任意単位)	
	Ni	Pt
(1) 加熱・急冷	45±5	2400±200
(2) 加熱・急冷・焼鈍	17±2	750±30
(3) Ar イオン衝撃	700±100	2200±200
(4) 衝撃・焼鈍	8±2	200±30
(5) 衝撃・加熱・急冷・焼鈍	7±2	225±30

が違う。これは多分試料の厚さと加熱温度のちがいによるものだろうとされた。さらに，この活性の増加分の安定度が，(1) と (3) の場合で異なるという事も考え合わせ，この2つの操作による活性変化の原因となる欠陥の種類自体が異なり，試料表面の電子廻析の結果と Ar が表面に存在するという2点から，衝撃された表面は相当にひずんでいてこの欠陥も相当複雑なものだろうと推定された。予備的に行われた $H_2+D_2=2HD$ の反応では，以上のような操作による表面欠陥の差は，活性の差としては現われなかつた。これは，律速過程がこの2つの反応で共通でない為だろうと考えられている。

k. シリカ触媒 (高速中性子)——*n*-ヘキセン異性化： 高速中性子を触媒に照射する研究は Weisz と Swegler[39] によつて初めて行われた。この実験は，中性子線を用いてはいるが，

38) H. E. Farnsworth, R. F. Woodcock, "Advances in Catalysis and Related Subjects" IX, p. 123 (Academic Press Inc., New York, 1957); Ind. Eng. Chem., **49**, 258 (1957).

39) P. B. Weisz, E. W. Swegler, J. Chem. Phys., **23**, 1567 (1955).

第3表　*n*-ヘキセン-1→*n*-ヘキセン-2及び-3の反応
SiO_2 触媒の中性子照射効果[39]

触　媒	ブランク	非照射 SiO_2	1.8×10^{18} n/cm^2 照射	7.5×10^{18} n/cm^2 照射
ヘキセン異性化転化率 (%)	1.3%	3.3%	4.6%	9.4%

核反応は無視出来る条件で照射を行い，格子欠陥のみが多量に生じるような条件で行われていて，助触媒の存在なしに，触媒作用が欠陥によつて誘起されることを示している。用いた触媒は純粋な SiO_2 ゲルで，そのままでは不活性である。Si と O_2 は，共に核反応の断面積が小さい為，最大 7.5×10^{18} n/cm^2 の高速中性子照射をよつて生じる核反応生成物は 10^{-9} 以下であるが，この線量で，転位する原子数は，正規格子点の 0.1～1% にあたると考えられる。実験結果は，BET 法表面積 (N_2) は照射前後で殆んど変化がなかつたが，*i*-プロピルベンゼンの熱分解と *n*-ヘキセン−1 の異性化に用いた所，前者に対する活性は見られなかつたが，後者では平均として第3表にあげたような有意の活性増加が見られた。この程度の線量では，巨視的構造変化も起きないであろうから，誘起された活性は，格子の転位等，純粋の固体内の欠陥によるものと考えてよいだろう。

I. 酸化スズ，アルミナ，酸化ニッケル触媒 (熱中性子)——亜酸化窒素分解： Weisz と Swegler[39] の研究とは全く逆に，熱中性子の核反応を利用して触媒活性の変化を見る研究が，斎藤・米田・牧島[40] により最近行われた。*p* 型半導体，絶縁物，*n* 型半導体に属する代表的な酸化物触媒として NiO，Al_2O_3，SnO_2 を選んでこれに Li_2O 又は B_2O_3 を添加した触媒に，10^{11} n/cm^2 sec で熱中性子を3時間照射し，N_2O 分解反応への活性を調べたところ第3表に示すように，*n* 型である SnO_2 では活性は増大するが，*p* 型の NiO では低下し，絶縁物である Al_2O_3 では照射効果は不定であつた。添加物として用いた Li と B は，大きな熱中性子吸収断面積を持ち，${}^{6}_{3}Li(n, \alpha){}^{3}_{1}H$ 又は ${}^{10}_{5}B(n, \alpha){}^{7}_{3}Li$ の反応から生じた α 粒子と，反跳粒子は，酸素イオン空孔を持つ SnO_2 では，その空孔濃度を増すが NiO では過剰の酸素イオンを減ずるように働き，結局，熱中性子照射によつて，前者では格子欠陥が増大するが，後者では減少する為に活性も

第4表　N_2O 分解反応触媒への中性子線，${}^{60}Co$ γ 線照射効果[40]

条件：a. 非照射，b. γ 線を 1.1×10^{8} r 照射後，室温で約70日放置した触媒，c. 中性子核反応で生じた放射線粒子と同数の γ 線光量子を照射した後，直ちに使用した触媒，d. 熱中性子を 10^{11} n/cm^2 sec で3時間照射後，1月放置した触媒。

触　媒	NiO				Al_2O_3								SnO_2							
添加物	Li_2O		B_2O_3		Li_2O				B_2O_3				Li_2O				B_2O_3			
条　件	a	d	a	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
活性点の数の比	1.7	1	1.1	1	1	1	1	1.6	1	1.2	—	2.5	1	1/1.1	1/1.1	2.9	1	1	1	2.5
活性化エネルギー (Kcal/mol)	22	23	19	19	23	23	23	23	23	21	—	24	21	21	21	20	43	43	43	30

40) 斎藤泰和，米田幸夫，牧島象二 (未発表)。中性子線照射に関する報告は，触媒討論会講演集，p. 55 (1957) に，その一部は Y. Saito, Y. Yoneda, S. Makishima, Nature, **138**, 388 (1959) に発表。

これに伴なつて増減するのであろうと考えられる。この実験の，他の一つの意義は Weisz と Swegler[39] の実験に比べて 10^{-3} 以下という，格段に小さな線量の照射で，明瞭な触媒活性の変化を検出した点にある。更に，対照として行われた，γ 線照射では，1.1×10^{8} r の照射により，$Al_2O_3(B_2O_3)$ 触媒と $SnO_2(Li_2O)$ 触媒で，多少の活性の変化があつたが，これを，中性子線の照線効果と比べてみると，この場合のイオン化放射線の効果は，僅かなものでしかないといつてよかろう。

結 語

今日，我々の使用できる極めて多種の放射線を用いての触媒の研究は，未だ始まつたばかりといつてもよい。従つて問題点も多いが，当面，触媒化学への放射線の導入には，実用性を重んじる立場と，基礎的な使用を考える立場の二つがあると思う。

基礎的立場から考えると，触媒作用に対する放射線の効果がどのような点で期待できるのかを明らかにする事，即ち，触媒作用の本質と，触媒反応に関与する物質への放射線効果との知識から，放射線下の触媒反応を組み立てる事が，一応の主目標といえるから，現在，特に不充分な後者の知識を増す必要は大きい。この為には§**3·1·b** で示したような，放射線化学反応への触媒の使用という行き方と，他の総ての例の如く，触媒反応，又は触媒への放射線の使用という二つの出発点があろう。

触媒自体についていえば，照射効果の物理化学的研究，照射に伴なつて変化する物性の研究は，以上の目的の為にも大いに重要であるが，逆にこれは触媒作用の本質に関する知識を増すことにもなる。この種の研究は，§**2** で見たように，素姓の正しい金属，半導体については，かなり行われているが，触媒研究の為には，未だ拡大すべき，物質及び物性上の研究領域は大きく残されているといえよう。

実用上の見方をすると，放射線によつて変化した活性が高温（といつても，通常の反応温度）で容易に，短時間のうちに焼鈍されてしまう例が多いこと，及び現在の放射線照射装置では認め得る活性変化を得るのに要する放射線エネルギーの必要量の供給が，相当の手数，日時，費用を要する場合が少なくない事は，共に極めて不利な点であるが，既知の例が必ずしも全部そうとのみはいえない事は，心強い点である。放射線の線種，エネルギー，強度，反応系，触媒の選択によつては，反応温度の低下や，所要線量の低下が可能となることもあり得ると考えられる。

固体触媒反応に放射線を用いる際の標準的操作といつたものに，一般的なものは未だないが，**反応系のみ，触媒のみ，触媒反応自体への**照射を行う事は，常に望ましい。更に，照射中，後の触媒の物性や反応物質の吸着状態等の測定も種々の温度範囲で併用したならば明らかになる点も多いと思われるが，専ら今後の問題となつている。