遷移金属酸化物の触媒作用

On the Catalysis of the Transition Metal Oxides

多 羅 間 公 雄*

Kimio TARAMA

表 1 チタンの酸化物¹⁾

相	結 晶 構 造	組 成
metal 相	h.c.p.	Ti~TiO _{0.42}
混合 相	h.c.p.+Rock-salt	TiO _{0.42} ~TiO _{0.6}
δ 相	Rock-salt	TiO _{0.6} ~TiO _{1.25}
混合 相	Rock-salt+Corundum	TiO _{1.25} ~TiO _{1.46}
r 相	Corundum	TiO _{1.46} ~TiO _{1.56}
混合 相		TiO _{1.56} ~TiO _{1.70}
β 相		TiO _{1.70} ~TiO _{1.80}
α 相	至 Rutile	TiO _{1.80} ~TiO _{2.0}

固体触媒として種々の金属酸化物が用いられているが、いわゆる固体酸触媒に属するシリカ、アルミナ触媒以外では遷移金属の酸化物が実用的に最も広く利用されている。

本稿はこの遷移金属酸化物の触媒作用について研究の現況を解説することを目的とするものであって、有機合成方面への応用については触れなかったが、触媒作用に関するいろいろな立場からの考え方がなんらかのご参考になれば幸である。

表 2 おもな酸化物の性質²⁾

酸化物	ΔH_{298} (kcal/mol)	ΔF_{298} (kcal/mol)	Cp_{298} (cal/deg.mol)	融 点 (分解、昇華性)°C	色	半導性	電 気 伝導性	磁性	備 考
TiO	-129.3		9.55	1750(mp)	茶 灰 紫 (金属光沢)	ampho.	かなり良	反強磁	
Ti ₂ O ₃	-367	-346	23.27		暗 青				
Ti ₃ O ₅	-584	-550	37.0		白	n	小	反 磁	高温でも還元されにくい
TiO ₂	-218	-271	13.2	1860(mp)					
VO	-200			2050(mp)	黒 灰 (金属光沢)		大 大 (金属的)	常 磁	450°Cで水素中で安定
V ₂ O ₃	-290	-271	24.83	1977(mp)	黒 (光 沢)			反強磁	
VO ₂	-344	-318	28.30	1520(mp)	濃暗青(光沢)	ampho.	かなり良	常 磁	400°CでNH ₃ 中で安定
V ₂ O ₅	-373	-344	31.0	670(mp)	だいだい黄	n	小	弱常磁	空气中
Cr ₂ O ₃	-269.7	-250.2	28.36	2440(mp)	暗 緑	p	小	反強磁	高温空气中で安定
CrO ₂	-139.4			450(分解)	黒			強 磁	
CrO ₃	-138.4	-120.0		187(mp) 250(分解)	赤			弱常磁	
MnO	- 92.0	- 86.8	10.27	1970(mp)	灰 緑	p	かなり良	反強磁	還元雰囲気中で安定
Mn ₂ O ₄	-331.4	-306.0	33.29	1560(mp)	鉄 黒	ampho.		常 磁	450°C, 水蒸気中で安定
Mn ₂ O ₃	-232.1	-209.9	25.8	1080(分解)	黒	p			空气中高温で安定
MnO ₂	-124.5	-111.4	12.91	510(分解)	黒	p	小	反強磁	
FeO	- 63.7	- 58.4		1371(mp)	黒	p		反強磁	
Fe ₃ O ₄	-267	-242.4		1457(mp)	黒 (金属光沢)		大 大	強 磁	Fe ₂ O ₃ を400°Cにおいて
α-Fe ₂ O ₃	-196.5	-177.1	25.0	1538(分解)	赤	n		反強磁	wet. H ₂ で還元してつくる
CoO	- 57.2	- 51.0		1810(mp)	淡 灰 緑	p	小	反強磁	
Co ₃ O ₄	-210.0			910(分解)	黒	p		常 磁	
NiO	- 58.4	- 51.7	10.6	1950(mp) 1227(sp)	淡 緑	p	小	反強磁	
Cu ₂ O	- 39.84	- 34.98	16.7	1230(mp) 1800(分解)	赤	p	小	常 磁	
CuO	- 37.1	- 30.4	10.6	1148(mp) 一部分分解	黒	n	ほとんど なし	反強磁	
ZnO	- 83.2	- 76.05	9.62	1800(mp) 1720(sp)	白	n	かなり良	反 磁	
MoO ₂	-130.0			795(mp)	紫 茶	p	大	常 磁	400°C, 水素中で安定
MoO ₃	-180.3	-162.0	17.95	1460(bp)	オリーブ	n	ほとんど なし	常 磁	空气中で安定
Ag ₂ O	- 7.3	- 2.6	15.67	145(分解)	紫	p	大		
CdO	-60.9	- 53.8	10.38	700~1000 (分解)	赤 茶	n	比較的大	反 磁	

* 京都大学工学部 (京都市左京区吉田)

複雑さがある上に固体触媒では Bulk の性質よりも、表面の状態が支配的な作用をなし、この表面状態の研究の困難が触媒作用研究の大きな障害となっている。したがって有機化学における成果に比較するとまだはなほ幼稚な段階にあるが、一応電子構造的な面からの解釈に重点を置いて遷移金属酸化物の構造とか諸物性について説明し、これら酸化物の物性論的研究が、ガス吸着とか触媒作用の研究においてどのように役立っているかを紹介する。

なおここでは遷移金属を広義に解釈して I_b, II_b 族の金属酸化物をも含めて取り扱う。また遷移金属酸化物を単に金属酸化物とか酸化物と略記する場合がある。

I. 遷移金属酸化物のおもな物性

1. 組成 遷移金属では同一金属の酸化物でも種々の組成のものが存在する。たとえば酸化チタニウムでは次のように多くの酸化度のものが存在するといわれる。(表1参照)

そこで触媒として用いる反応条件の下で金属酸化物がどのような酸化状態にあるかを知ることがその触媒作用を考察する上に必要である。一般にある酸化物が安定であるかどうかは、その酸化物の生成熱、生成自由エネルギー、

ギー、比熱等熱力学的数値(表2)を用いて決定される。しかし反応条件での触媒の状態、特に表面状態の判定にはこれらの値はあまり役立たず、速度論的な考慮を要する必要がある。現実には反応条件下での状態を直接実験的に観察し確かめなければならない。表2にはおもな酸化物の比較的安定な化学量論的組成を示し、その諸性質を併記しておいた。

2. 構造 酸化物は金属のように単一成分ではないため、その構造はかなり複雑である。表3には金属酸化物の化学量論的組成とその結晶型を表示し、そのおもな構造を模型的に図1に図示した。

金属酸化物結晶は金属イオンと酸素イオンの配列によって構成されており、同じ化学量論組成のものでも金属イオンの大きさによってそのまわりに配位する酸素イオンの数が異なり、構造も変る。たとえば表3の MO₂ 型酸化物では、金属イオン半径が 0.70~0.5 Å 程度のものは配位数 6 で Rutile 型であり、これよりイオン半径の大きい (0.8 Å 以上) のものでは配位数が 8 で Fluorite 型構造をとる。

これら酸化物結晶の表面にどのような面が出やすいかは、触媒としての性能を考える上に重要なことであるが、

結晶生成の実験結果からの推論として六方晶では (001) 面、立方晶では (111) 面、正方晶では (110) 面が出やすい面であるといえそうである¹³⁾。しかしこれは個々の酸化物についてそれぞれ検討されなければならない問題である。参考のため二、三の代表的な酸化物でのおもな結晶面におけるイオン配列状態を図2に示しておく。

このようなイオン配列状態が幾何学的な構造因子として特に多原子分子の反応において触媒作用に影響を与えると思われる。

さて実在の酸化物では上のように規則的な結晶構造をしているのではなく、化学量論組成からの偏異があるため格子欠陥があったり、格子間隙に位置するものができるほか、結晶のみだれによるいわゆる転位 (dislocation) が存在する。そしてこのようなみだれの影響は結晶表面に特に現われやす

表3 組成と結晶構造^{10~12)}

化学量論組成	結晶構造**	対称性	晶系	配位数	遷移金属酸化物
M ₂ O	Cuprite 型 (1)	O _h ⁴ (Cu ₂ O) O _h ⁸ (Ag ₂ O)	立方	2	Cu ₂ O, Ag ₂ O
MO	Rock-salt 型 (2)	O _h ⁶	立方	6	TiO, VO, MnO, CdO, FeO, CoO, NiO
	PbO 型 (3)	D _{4h} ⁷ (PdO)	正方	4	PdO
		D _{4h} ⁶ (PtO)			PtO
	(4)	C _{2h} ⁶ (CuO)*	三斜	4	CuO
M ₃ O ₄	Spinel 型 (5)	C _{3v} ⁴	六方	4	ZnO
		O _h ⁷ D _{4h} ¹²	立方 正方		Fe ₃ O ₄ ⊙, Co ₃ O ₄ Mn ₃ O ₄ ※
M ₂ O ₃	Corundum 型 (6) 'A' Rare-earth sesquioxide 型 'C' Rare-earth sesquioxide 型	D _{3d} ⁶	六方	6	α-Fe ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
		T _h ⁷	立方	6	Mn ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
		D _{3d} ³	六方	7	La ₂ O ₃
MO ₂	Fluorite 型 (7)	O _h ⁸	立方	8	ThO ₂ , HfO ₂ , ZrO ₂
	Rutile 型 (8)	D _{4h} ¹⁴	正方	6	Nb ₂ O ₅ , RuO ₂ , TiO ₂ , V ₂ O ₄ , CrO ₂ , MnO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
		C _{2v} ² ⊕	単斜	6	WO ₂ , MoO ₂
M ₂ O ₅	(9)	D _{2h} ¹³	斜方		V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅
MoO ₃	ReO ₃ 型 (10)	O ¹	立方	6	ReO ₃
		C _{2v} ¹⁵	斜方	6	CrO ₃
		C _{2h}	三斜	6	WO ₃
		D _{2h} ¹⁶	斜方	6	MoO ₃

*: 歪 PbO 型, ⊕: 歪 Rutile 型, +: 歪 ReO₃ 型を示す, ※: 歪スピネル, ⊙: 逆スピネル

**:() 内の番号は図1の番号

図 1

図 2

い。したがって表面構造はかなり複雑なものである。

金属酸化物結晶は上述したように、金属、酸素両イオンの集りであるが、これは結晶を形成している結合力が必ずしもイオン間の静電的な力のみによる完全なイオン結合であることを意味するのではなく、共有結合性もある程度寄与しているのである。

金属と酸素の電気陰性度の差が少ない場合はど共有結合性が大きいと考えれば、酸素の電気陰性度は大きいから、電気陰性度の比較的大きい VIII, IB 族金属の酸化物特に PtO , PdO , CuO 等¹⁴⁾ は共有結合性がかなり大きいであろう。

なお図 1 でもわかるように同一結晶内でも酸素イオンと金属イオンのイオン間距離に差があるものであって、イオン間距離の長いところほど両者の結合力は当然弱い。このような場所が結晶の劈開面となりやすく (たとえば V_2O_5 の結晶では (001) 面)、また表面的なものを含めてこのように弱く結合した酸素はわずかの熱エネルギーとか光のエネルギーを与えることによって容易に出たり入ったりすることもある。(たとえば ZnO , TiO_2 など)

3. 電気的性質—半導性 表 2 におもな酸化物の電気的性質と半導体の型が示してあるが、前項で述べたように、遷移金属酸化物は化学量論組成からわずかながら偏異しているので、そのため n 型あるいは p 型半導体としての性質を持つのである。酸素の不足している酸化物は n 型であって Wilson 模型隙には図 3 のようなエネルギー帯構造をとり、酸素欠陥に捕そくされている電

図 3

子が、donor 準位から伝導帯に励起されて電子伝導が起る。また ZnO のように格子間隙にある Zn イオンが donor 準位を与える場合もある。 n 型に属する酸化物は各金属の最高イオン価の酸化物が多く、次のようなものである。

n 型半導体 CuO , ZnO , CdO , TiO_2 , ThO_2 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , WO_3 , UO_3 , V_2O_3 等

一方 p 型のものは酸素が過剰で、カチオン欠陥が図 3 の acceptor 準位としてはたらくき満帯の電子がここに励

起され、充満帯にできた正孔が電流担体となる。この p 型に属する酸化物には次のようなものがある。

p 型半導体 NiO , CoO , MnO , FeO , Ag_2O , Cu_2O ,
 Mn_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO_2

しかし同じ p 型酸化物でもその電気伝導機構は詳細に検討すると上のように簡単な Wilson 模型では説明できない場合があり、たとえば NiO について Heikes¹⁵⁾ は O^{2-} を介して Ni^{2+} の d 電子が Ni^{2+} の間を順次移行することによって伝導が行われるとしている。このような原子価交換型の伝導機構は特に V~VIII 族の遷移金属酸化物でしばしば認められている。

要するに p 型か n 型かはその雰囲気が酸化性か還元性にかよっても左右されるものであり、また充満帯と伝導帯の幅が比較的狭いときは i 型となり、また p 型のもでも高温では電子伝導性の n 型あるいは i 型となりうる。したがってある条件での半導性を測定することによって逆に酸化物の酸化状態とか電子構造等を知りうるわけである。

なお上述のように雰囲気によって酸化物の半導性を調節することができるばかりでなく、Verwey のいわゆる“原子価制御の法則”によって、他の酸化物を少量（固溶体をつくる範囲内で）混合することによっても主体酸化物の電流担体の数を加減することができる。

たとえば NiO (p 型) に Ni^{2+} よりも低イオン価の金属酸化物 Li_2O を少量加え固溶体をつくると、 NiO の電流担体である Ni^{2+} なる準自由正孔の数を増し、伝導度が大きくなる。逆に高位の金属酸化物 Cr_2O_3 を少し加え固溶すると正孔は減少し伝導度は低下する。一方 ZnO (n 型) では、より高位の酸化物 Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 等を少量加えると格子間隙 Zn (あるいは準自由電子) が増すために伝導度は上り、逆に Li_2O を少量加えると準自由電子が減少し伝導度は低下する。

さて上述の処は酸化物全体としての Bulk を含めた物性であるが表面のみの物性、たとえば表面に電流担体がどれくらいあるかがわかれば触媒としての性能を知るのに好都合である。この表面だけの性質を取り出すことは非常に困難なことであるが、たとえば表面積の比較的広い粉末について交流をつかって伝導度を測定し、伝導度の周波数による変化を求めれば、高周波域では主として Bulk のものが測定されるから、低周波域の値との比較から表面の性質を求めることができる。同様に Hall 効果についても周波数特性が測定できれば電流担体の種類、数も求められるわけであるが酸化物では困難である。特に粉末では定量的な測定が行いにくいので表面の性質だけを定量的に求めることはまだ十分行われていない。

4. 磁性 O^{2-} は反磁性であるから、金属酸化物では構成金属イオンの外核電子の状態特に電子スピンの状態によって、その磁性が決定される。I~IV 族の金属でそれぞれ最高イオン価の 1~4 価の酸化物はいずれも反磁性であるが、V 族から VIII 族の金属酸化物では反磁性のものはほとんどなく、低位の酸化物は一般に常磁性あるいは反強磁性である (表 2)。このうち MO 型、 M_2O 型の酸化物では逆スピンをもった電子が低温では規則的に配列し、いわゆる反強磁性を示すものが多く、高温ではこの規則性が乱れて常磁性となる。このような電子配列の規則性は酸化物の結晶構造とも密接なつながりがある。たとえば NiO は図 4 のように (111) 面方向に Ni^{2+} と O^{2-} がサンドウィッチ状

に層をなして交互に配列し常温では O^{2-} の層を介して隣り合った Ni^{2+} の層にそれぞれ逆向きスピンの電子がならんでいるので、この Ni^{2+} の層が引き合い、立方格子がわずかに歪んだ菱面体構造をなしているがネール点 (磁気変態点) (約 300°C) 以上に温度が

図 4 NiO の結晶構造とスピン配列

上り、このスピン配列の規則性がやぶれて層間の相互作用がなくなると歪がとれて面心立方格子になることが知られている。

このような例は反強磁性体である FeO , CoO , MnO , Cr_2O_3 についても知られており磁気変態点 (ネール点) と結晶構造の変態点がほぼ一致する^{16,17)}。

表 4

試料	磁気変態点	結晶構造変態点
MnO	122°K	120°K
FeO	198	203
CoO	271	200~300 (267~281)
NiO	~500	~470
Cr_2O_3	311	307

強磁性を示す酸化物は少ないが、代表的なものにマグネタイト (Fe_3O_4) がある。これはいわゆる逆スピネル構造をとり Fe^{2+} と Fe^{3+} の混成酸化物である。一般にこのようなフェロスピネルは強磁性を示す。

このように磁性の測定によってその酸化物 Bulk の金属イオンの状態とか電子配列などがわかるほか、ガス吸着、反応などによる磁性の変化から表面でのガスの吸着状態等を推定することもできる。

II. 遷移金属酸化物によるガス吸着

1. 吸着による物性の変化 金属酸化物のようなイ

オン結晶の表面ではガスが分極したり、イオンとなって吸着されることが多いであろう。このように電子の授受を伴う吸着が起ると当然酸化物の物性も変化をうけるはずで、定性的に次のような変化がおこることが予想される。

n 型半導体から電子をとって負イオンとなって吸着するときは、図 5 のように表面付近の donor 準位から電子が逐次失われて、電気伝導度は低下する。

図 5

そして表面付近に電子の欠乏した比較的厚い堰層ができるためわずかのガスが吸着すると Fermi 面と吸着イオンの準位が等しくなって吸着熱の低下がいちじるしく、それ以上吸着が起らなくなる (たとえば ZnO に対する CO_2 吸着¹⁸⁾)。一方 p 型半導体に電子を与えて正イオンとなってガスが吸着するときやはり図 5 に示したように acceptor 準位が逐次ガスからの電子でうめられて、伝導度は下り、わずかの量しか吸着が起らない。逆に n 型に電子を与えて正イオンとして吸着、あるいは p 型から電子をとって負イオンとしてガスが吸着するときは、上とは逆にいずれの場合も電流担体は増し、伝導度は吸着により増大する。また表面にできる電気二重層は比較的うすく、Fermi 面と吸着イオン準位が一致するまでには多くのガスが吸着でき、吸着熱の吸着量による変化は比較的少ない (たとえば Cu_2O , CoO , NiO に対する O_2 の吸着¹⁹⁾)。

実際に金属酸化物にガスを吸着させて、物性の変化を測定したおもな実験例を表 5 にまとめてみた。

表からわかるように O_2 は p 型半導体に吸着すると伝導度を増大させ、逆に n 型半導体では伝導度を低下させる。したがって O_2 はいずれの場合にも電子をとって負イオンになって吸着すると思

表 5 ガス吸着の物性論的研究

触媒	ガス	吸着による電気伝導度の変化	その他の物性の変化	文献
NiO	O_2	増大	仕事函数 増大 熱起電力 減少 磁化率は最大値まで増加後 減少	27), 34), 36), 46), 45), 50), 25)
	H_2	減少	熱起電力増大	46), 47), 25), 27)
	CO	減少	熱起電力 増大 仕事函数 減少	46), 25), 36), 27)
	CO_2		仕事函数 増大 熱起電力 減少	64), 46)
	H_2O		熱起電力は条件により不定	25)
	He		熱起電力変化なし	25)
Cr_2O_3	O_2	増大	熱起電力 減少 磁化率 増大	38), 41), 40), 33), 55), 39)
	H_2	減少 (2種の吸着あり。一つは変化認められず)	熱起電力の符号から $p \rightarrow n$ 変換が起る	24), 38), 40), 39), 33)
	CO	減少		55), 40)
	CO_2	増大		55)
	C_4H_{10}	減少		
	C_6H_{12}	減少		39)
Cu_2O	O_2	増大	仕事函数 増大 磁化率は最大値まで増加後 減少 (2種の吸着と関連する)	25), 23), 37), 56), 32), 57), 36), 65), 58)
	H_2	減少		21)
	CO	減少 (2種の吸着あり。一つは変化を与えない)		21), 23), 43), 56), 49)
	H_2O	減少		44), 57)
	CH_3OH C_2H_5OH $(CH_3)_2O$	減少		59)
	O_2 CO_2 H_2 C_2H_6 C_6H_6	増大 増大しその後減少 減少		50)
MnO ₂	O_2	増大		25)
MnO	O_2	増大		25)
	O_2	減少		52), 53), 41), 20), 22), 29), 51)
	H_2	増大 (2種の吸着あり。低温では変化は認められず)		26), 30), 31), 54), 48), 28), 35), 39)
	CO	増大		40)
ZnO	N_2O	減少		25)
	O_2	減少		25)
	CO	増大		40)
	N_2O	減少		25)
V_2O_5	O_2	減少	MoO ₃ , Al ₂ O ₃ 添加試料でも同じ変化をする	69), 62), 63), 67), 68)
	CO	増大		62), 63)
	CO_2	減少		12), 63)
	C_2H_4	増大		69)
Fe ₂ O ₃	O_2	減少		42)
TiO ₂	O_2	減少	Hall 効果は常に n 型	60), 61)
	H_2	増大		60)
CdO	O_2	減少	Hall 係数 増大	66), 70)

われる。また H_2 , CO , アルコール類等が吸着すると O_2 のときとは逆に p 型半導体ではいずれも伝導度が減少し、これらのガスは酸化物に電子を与えて吸着されることになる。 n 型半導体に対しては実験例が比較的少ないが、この場合も H_2 , アルコール類等は電子を与えて吸着しているようである。 H_2O , CO_2 等の吸着による伝導度の変化は比較的わずかで、変化の方向も複雑である。

さて上のような Wilson 模型による半導体的考察はあまりにも定性的なので、今少し立入ってガスが表面でどこにどのように吸着されるかについて考えてみよう。

2. 吸着点とガスの吸着状態 金属酸化物表面には金属イオン、酸素イオンのほか酸素欠陥、カチオン欠陥等があり、どれが吸着点として作用するかが問題である。Trapnell は酸化物表面でのガス吸着点について Garner らの意見を取入れて次のように表示している⁷¹⁾。

表 6 化学吸着の吸着点と活性化エネルギー

ガ ス	吸 着 場 所	活性化エネルギー
H_2	Metal ions	ほとんど 0
	Oxygen ions	かなりな値, 不可逆的,
CO	Metal ions	H_2O として脱離
	Oxygen ions	ほとんど 0
CO_2	Oxygen ions	小さい, 一部 CO_2 となる
O_2	Anionic defects	ほとんど 0
C_2H_4	? Metal ions	いろいろな値をとる
C_2H_6	? Metal ions	小さい
SO_2	Oxygen ions	かなりな値
N_2	? Metal ions	小さい
		非常に小さい

すなわち水素は低温で非常にすみやかに吸着されるが、これは金属イオンにつくのであって、高温で H_2O になって脱離するような不可逆吸着では O イオンに吸着する。また CO も同様に不可逆吸着 (高温で CO_2 となって脱離する) のときは O イオンの方に吸着し、 CO_2 , SO_2 等酸性ガスは O イオンに吸着すると考える。しか

し表 6 では金属酸化物の半導体的な性質の違いによる影響については何もわからないので、物性論的な考慮を加味してこの表を修正すると表 7 のようになる。

この表を表 6 と比較してみると H_2 , CO については cation vacancy を 1 つ高位の metal ion (準自由正孔をもった metal ion) と考えると両表の吸着点は一致する。 O_2 の場合は表 6 の anion vacancy のみでは不十分である。 CO_2 はいずれの場合も吸着酸素がなければ吸着量が非常にわずかであることから推して O イオンを吸着点とするのは妥当であろう。その他炭化水素等の多原子分子の吸着になると多点吸着が考えられるからたぶん表面のイオン配列状態すなわち幾何学的構造が影響してくるであろう。

表 7 にはガスの吸着状態も書いておいたが CO や CO_2 が CO_3^{2-} なる状態をしていることは赤外吸収スペクトルで確かめられており⁷²⁾, O_2 が O^- とか O^{2-} の状態にあることは O^- は常磁性であるが O^{2-} は反磁性であることから吸着による磁化率の変化と電気伝導度の変化を組合せて測定するとその状態が推定できる。また吸着のさいの電気伝導度変化の速度を解析すれば初めに

なる 2 次過程が起り,

なる 1 次過程がこれに続くことも確かめられる²⁷⁾。

III. 遷移金属酸化物の触媒作用研究例

いうまでもなく触媒反応では、反応にあずかる物質が触媒との何らかの相互作用によって活性化され、触媒のない場合よりもすみやかに反応するのであって、この触媒と反応物質との相互作用において触媒の物性がどのような役割をしているかを研究するのが触媒作用の物性論

表 7 物性に変化を与える化学吸着の模様

ガ ス	金 属 酸 化 物	吸 着 点	吸着により生成するもの		備 考
			ガ ス	酸 化 物	
H_2	n 型 (ZnO) p 型 (NiO , Cu_2O)	metal ion cation vacancy*	H^+ (or H_2^+) H^+ (or H_2^+)	格子間 Zn^+ lattice metal ion	不可逆な場合はこの H^+ が隣りの O^{2-} と結合
CO	n 型 (V_2O_5) (ZnO) p 型 (NiO , Cu_2O)	Oxygen ion metal ion cation vacancy*	CO_3^{2-} CO^+ CO^+	oxygen defect 格子間 Zn^+ lattice metal ion	不可逆 可逆 不可逆な場合は隣りの O^{2-} と結合
O_2	n 型 (V_2O_5) (ZnO) p 型 (NiO , Cu_2O)	anion vacancy 格子間 Zn^+ metal ion	O^- (or O^{2-}) O^- O^-	lattice Zn ion cation vacancy	可逆 可逆 可逆
CO_2	n 型 (V_2O_5) p 型 (NiO , Cu_2O)	oxygen ion oxygen ion	CO_3^{2-} CO_3^{2-}		可逆) CO_3^{2+} も考 可逆) えらる

*: metal ion に捕そくされている準自由正孔あるいは高イオン価 metal ion と考えてもよい。

的研究の主体をなすのである。さらにこの触媒の役割を実験的に求めるのには、当然 over all の反応速度に対する触媒の促進効果の測定と、反応進行の過程すなわち反応機構の決定とが必要であり、この反応機構決定にも物性論的研究が速度論的研究とともに大いに役立つ。

以下二、三の簡単な反応例によって触媒作用研究の模様を紹介しよう。

1. N_2O の分解 種々の金属酸化物触媒の N_2O 分解活性(反応開始温度で示す)を表 8 に一括して示した。

表からわかるように、1, 2 の例外を除けば大体の傾向として CoO , Cu_2O , NiO 等 p 型酸化物が最も活性であり、ついで i 型, n 型の順に反応開始温度が高くなる。

$N_2O + O_2$ または $N_2O + O_2 + N_2$ の雰囲気でこれら触媒の電気伝導度変化を調べると p 型触媒 (NiO) では伝導度が大きくなり, n 型触媒 (ZnO) では伝導度が低下することが観測されているから^{76, 81)}, この反応中触媒表面にガスが負イオンとなって吸着され, 表面が酸化性雰囲気にあると考えられる。またこの反応の速度は N_2O の圧 p_{N_2O} に対してはほぼ 1 次である。これらの事実を Hauffe⁸²⁾ は次のような反応機構で説明している。

p 型触媒では

n 型触媒では

ここに (g) はガス状, (ads) は吸着状態, $\oplus(R)$, $\ominus(R)$ はそれぞれ境界層での正孔濃度, 電子濃度。

さて触媒表面が酸化性雰囲気にあることから, いずれの触媒でも $O^-(ads)$ の脱離過程 (3), (3)' あるいは Rideal 機構的な (4), (4)' が反応速度を支配していると考えられ, 反応速度は

$$p \text{ 型で } \frac{dn_{O_2}}{dt} = k \cdot \oplus(R) \cdot n_{O^-(ads)} \cdot p_{N_2O}$$

$$n \text{ 型で } \frac{dn_{O_2}}{dt} = k \cdot n_{O^-(ads)} \cdot p_{N_2O}$$

となり, いずれも p_{N_2O} に 1 次となる。そして吸着の項で説明したように p 型触媒では負イオン吸着量 ($n_{O^-(ads)}$) は多く, また正孔 ($\oplus(ads)$) もあるので, この反応に好都合である。一方 n 型触媒では $O^-(ads)$ は比較的少ないので, この反応速度はおそいであろう。したがって p 型が n 型よりも活性であることがわかる。(Cr₂O₃

表 8 N_2O 分解触媒の活性

反応開始 温度 (°C)	Schwab ⁷³⁾ co-workers	Schmid ⁷⁴⁾ Keller	Dell, et ⁷⁵⁾ Wagner ⁷⁶⁾	Amphlet ⁷⁷⁾ Hauffe, Glang ^{78, 79)}	牧島, 米田, 斎藤 ⁸⁰⁾ 焼成温度 (スピネル)		
					低 温	高 温	高 温
200		CoO					
250		CuO	Cu ₂ O	CoO			
300	CuO	NiO			Co ₃ O ₄ NiO		
350				CuO + asbestos			
400		MgO CeO ₂	CuO	CoO + asbestos CoO + NiO + asbestos			
450	MgO	CaO		NiO		Co ₃ O ₄ NiO	
500				CuO	SnO ₂ Al ₂ O ₃		CoAl ₂ O ₄ NiCr ₂ O ₄
550	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		NiO + asbestos	CuO Cr ₂ O ₃ ZnO	SnO ₂	NiAl ₂ O ₄ CuAl ₂ O ₄ ZnCr ₂ O ₄
600	ZnO CdO	ZnO	Cr ₂ O ₃ ZnO	ZnO		Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄ MgAl ₂ O ₄
650	TiO ₂		ZnO + 1% Ga ₂ O ₃			CuO	ZnAl ₂ O ₄
700	Cr ₂ O ₃					ZnO	MgFe ₂ O ₄
750	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃					

が p 型であるのに高温でなければ活性でない理由は明確ではない。

なお Verwey の原子価制御の法則にもとづいて添加物の影響を調べた結果の一部は表8に示したように ZnO に Ga_2O_3 を 1% 加え n 型性を増すと活性は低下しており、量的な関係は別として変化の方向は上の機構から妥当である。また NiO についての実験結果⁷⁸⁾は次の表9に示したが、 Li_2O を少量加えると p 型性は増し、

表9 NiO および $\text{NiO}+\text{Li}_2\text{O}$ 触媒上での N_2O 分解の反応開始温度と活性化エネルギー

触媒	大略の反応開始温度	活性化エネルギー
$\text{NiO}+0.1 \text{ mol \% } \text{Li}_2\text{O}$	300°C	15.9 kcal/mol
$\text{NiO}+0.5 \text{ mol \% } \text{Li}_2\text{O}$	350	19.1
$\text{NiO}+1.0 \text{ mol \% } \text{Li}_2\text{O}$	400	24.6
NiO	450	31.7
$\text{NiO}+3.0 \text{ mol \% } \text{Li}_2\text{O}$	650	61.8

上述の規則性どおり 反応速度は大になる。しかし Li_2O の添加量が多くなると逆に活性はわずかに低下し、活性化エネルギーも大となる。これは Li_2O の添加で $\oplus(\text{R})$ が増すと NiO の Fermi 面はわずかに低下し、負イオンとしての吸着速度はむしろおそくなるから、 Li_2O を加えすぎると律速過程は (3), (4) よりむしろ (1) の過程に移行し、この反応の速度がおそくなるためと考えられる。この関係は定性的ながら、図6のようなポテンシャル曲線の変化で示することができる。

図6 N_2O 分解反応のポテンシャル曲線

2. CO 酸化反応 この反応もよく研究されているが⁸³⁾、触媒をその作用温度範囲で分類すると表10のように3つの群に分けることができる⁸⁴⁾。

表10 CO 酸化反応の触媒活性

活性温度範囲	触媒
常温~180°C	CoO , Cu_2O , $\text{NiO}(\text{黒})$, Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnCr_2O_4 (p)
180~400°C	CuO , Pb_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , ThO_2 , V_2O_5 (n)
500°C 以上	MgO , Al_2O_3 (i)

この反応でも p 型が最も低温で作用するが、 n 型がこれにつき、 i 型が最も不活性である。

この反応が吸着酸素または過剰酸素に気相の CO が反

応して CO_2 となり脱離する Rideal 機構による (酸化還元機構) とすれば、反応中の触媒表面状態は酸化的であって、 p 型触媒が働くのに都合がよい。一方吸着酸素 ($\text{O}(\text{ads})$) と吸着一酸化炭素 ($\text{CO}(\text{ads})$) が表面で反応して CO_2 を生ずる Langmuir-Hinshelwood 機構であれば、触媒表面は、 $\text{O}(\text{ads})$ と $\text{CO}(\text{ads})$ の量的関係によって酸化的にも還元的にもなるが、 n 型触媒が活性を発揮するのはこの L-H 機構によると考える。この関係を高石⁹¹⁾は図7のように表現して、有効な半導体の型と反応機構が触媒表面状態 (仮想雰囲気) によってどのように変わるかを巧みに示している。この考えは一般論として触媒活性の目安をつけるのに役立つが、個々の反応についてはこの考えのみで片付けられない実験事実がある。

図7 仮想雰囲気 (高石)

たとえば Garner^{21,23)} らの研究結果によれば Cu_2O による CO 酸化において、20°C では CO の吸着速度が O_2 のそれより速やかで、CO 酸化速度も O_2 圧のみに depend するので、 O_2 の吸着過程または $\text{CO}^+(\text{ads})$ に気相から O_2 が反応する過程が律速と考えられ、電気伝導度を測定した結果でも、反応条件で触媒表面は $\text{CO}^+(\text{ads})$ あるいは $\text{CO}_3(\text{ads})$ により占められ、還元性雰囲気にあることが示されている。

また NiO による CO 酸化においても Parravano⁸⁵⁾ によると 180°C 以下の低温域と 200°C 以上の高温域とでは反応機構に差があり、速度式はそれぞれ次のようである。

$$\text{低温域 } 106\sim 74^\circ\text{C} \quad r = k p^{0.5}_{\text{O}_2} \cdot p^{0.5}_{\text{CO}}$$

$$\text{A. E. } 2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{高温域 } 205\sim 20^\circ\text{C} \quad r = k p^{0.2}_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}$$

$$\text{A. E. } 13 \text{ kcal/mol}$$

そこで高温域では吸着酸素 $\text{O}^-(\text{ads})$ に CO が気相から反応する Rideal 機構が当てはまるが、低温ではゆるく吸着された酸素と $\text{CO}^+(\text{ads})$ との反応が律速の L-H 機構で反応しているようで、この温度範囲では上述の Garner の 20°C における機構と高温域での機構の中間的な機構に当るものと考えられる。

NiO 触媒に対する添加物の影響の研究には Parravano⁸⁵⁾、Schwab⁹²⁾、Roginskii⁹³⁾ 等のものがあるが表11に示したように相反する結果が得られている。

表 11 NiO 触媒での添加物の影響 (CO 酸化)

測定者	触媒	反応温度 °C	活性化 エネルギー kcal/mol	備考
Parravano	NiO+0.01% WO ₃	180~220	6.5	600°C で 5hr 焼成
	NiO+0.01% Cr ₂ O ₃	160~220	7.9	
	NiO+0.01% CeO ₂	160~220	8.9	
	NiO	180~250	13.9	
	NiO+0.01% Ag ₂ O	180~250	14.9	
	NiO+1% Ag ₂ O	225~260	17.5	
	NiO+0.01% Li ₂ O	230~280	18.0	
Schwab	NiO+1~5% Cr ₂ O ₃	250~450	19	850°C で 3hr 焼成
	NiO		15	
	NiO+1~5% Li ₂ O		12	
Roginskii	NiO+0.08~8% Cr ₂ O ₃		減少	900°C で焼成 NiO+Li ₂ O に さらに Fe ₂ O ₃ を 添加すると活性 化エネルギー減 少
	NiO+0.08~8% F ₂ O ₃		減少	
	NiO+10% ZnO		不変	
	NiO+45% MgO		不変	
	NiO		標準	
	NiO+0.08~8% Li ₂ O		増大	

表 12

I. Reaction of oxygen with adsorbed CO				
	Cu ₂ O	NiO	CoO	
CO(g) → CO(ads)	22	26	20	kcal
CO(ads) + O(g) ₂ → complex	100	100	95	kcal
CO(g) + O ₂ (g) → complex	120	126	115	kcal
II. Reaction of CO with oxygen-saturated surface				
	Cu ₂ O	NiO	CoO	
O ₂ (g) → 2 O(ads)	55	43	59	kcal
2 O(ads) + CO(g) → complex	49	88	52	kcal
CO(g) + O ₂ (g) → complex	104	131	111	kcal
III. Reaction of CO with oxygenated surface, but not saturated				
	Cu ₂ O	NiO	CoO	
O ₂ (g) → 2 O(ads)	—	54	60	kcal
2 O(ads) + CO(g) → complex	—	70	49	kcal
CO(g) + O ₂ (g) → complex	—	124	109	kcal
IV. Reaction of CO ₂ with oxygen-saturated surface				
	Cu ₂ O	NiO	CoO	
CO(g) + 1/2 O ₂ (g) → CO ₂ (g)	68	68	68	kcal
1/2 O ₂ (g) → O(ads)	23	22	30	kcal
O(ads) + CO ₂ (g) → complex	21	37	22	kcal
CO(g) + O ₂ (g) → complex	117	127	120	kcal
V. Reaction of oxygen with adsorbed CO ₂				
	Cu ₂ O	NiO	CoO	
CO(g) + 1/2 O ₂ (g) → CO ₂ (g)	68	68	68	kcal
CO ₂ (g) → CO ₂ (ads)	—	28	22	kcal
CO ₂ (ads) + 1/2 O ₂ (g) → complex	—	35	37	kcal
CO(g) + O ₂ (g) → complex	—	131	127	kcal

この相違の原因については種々論議されているが、触媒の固溶温度の差、反応温度の相違等が主因をなしているようである。

さて Garner 一派の Stone ら¹⁸⁾ は Cu₂O, NiO, CoO なる p 型酸化物に対する O₂, CO, CO₂ 等の吸着を詳細に研究し、20°C で CO, CO₂ はそれぞれ量は少ないがすみやかに吸着する一方、O₂ は測定可能の速度で多量に吸着されることを認め、さらにそれぞれのガスの吸着熱を実測した結果を用いて、次のような計算を行い、これより CO(g) と 1/2 O₂(g) から

触媒表面に複合物 (CO₃(ads) と考えられる) を生成する過程の反応熱 (平均値) としてそれぞれ、

なる値を得た。これから CO 酸化反応過程の反応熱は表 13 のようになる。

表 13

	Cu ₂ O	NiO	CoO
			kcal
CO(g) + O ₂ (g) → CO ₃ (ads)	-114	-127	-116
CO(g) → CO(ads)	-20	-26	-20
2CO(g) + O ₂ (g) → 2CO ₂ (g)	-135	-135	-135
CO(ads) + CO ₃ (g) → 2CO ₂ (g)	-1	+18	+1

この結果と Gray ら^{23,27)} の伝導度測定実験および Fensham⁸⁶⁾ の磁気測定の結果を合わせ考え、低温ではこれらの触媒による O₂, CO, CO₂ の吸着および CO 酸化は

のような過程を経て進むとされている。ここで O₂ の吸着が比較的小さいと (5) か (8) の過程が律速的

図 8

で, Garner の Cu_2O の機構と一致する。ただし NiO の場合は (9) がかなりおそいようである。これら触媒による CO 酸化反応過程のポテンシャル曲線を図 8 に示しておく。

n 型触媒では V_2O_5 について比較的詳細な研究⁶²⁾がなされており, O_2 の吸着 ($384\sim 418^\circ\text{C}$) は酸素欠陥に負イオンとして吸着, 電気伝導度は下り, CO は 442°C で不可逆的に表面酸素に吸着して酸素欠陥を増し伝導度は上る。 CO_2 はわずかししか吸着せず伝導度はわずかに低下する。これらの結果は n 型半導体における吸着による伝導度変化の傾向として妥当なものである。 CO 酸化反応の機構は L-H 機構と考えられ, この反応の速度は MoO_3 , Al_2O_3 を少量加えるといずれの場合もともに速くなる。一方電気伝導度, 熱起電力の値からすれば MoO_3 を入れると酸素欠陥が増し (n 型性が増し), Al_2O_3 を入れるとそれが減少することが認められているので, 半導性と活性の間に直接の関連は求めにくい。筆者らはこの酸化反応速度を支配する因子として酸素欠陥と今一つ活性酸素すなわち結晶の乱れなどにより活性化された弱い格子酸素との二因子を考え両者ともに CO 酸化反応速度を促進する役目をするとして, この実験結果ならびに V_2O_5 - MoO_3 の全域にわたる混合触媒による実験結果⁶³⁾をも一貫して説明できた。

要するに簡単な半導体論のみでは, 触媒作用の解釈は十分行えるものではなく, より広範な物性の研究が必要なることを痛感させられる。

特に同じ p 型あるいは n 型触媒での活性の大小については現在の半導体論ははなはだ無力であって, 牧島氏⁸⁴⁾が指摘されたいわゆる化学種の相違による活性の変化を今少し組織的に研究する必要がある。その意味で次に述べる H_2 - D_2 交換反応の研究結果は興味がある。

3. H_2 - D_2 交換反応 水素の関与する反応の一例としてこの反応を取り上げる。

この反応については n 型の ZnO を触媒としてよく研究されており, Parravano ら⁸⁷⁾は ZnO およびこれに

Li_2O , Al_2O_3 , Ga_2O_3 を加えて伝導度を調節した触媒で活性を比較し, 表 14 のように ZnO の n 型性を増すと反応速度は大となり, 活性化エネルギーは小になることを認めている。

Heckelsberg ら⁸⁸⁾も ZnO について前処理条件と電気伝導度, 交換反応活性の関係を調べているが, 表 15 のように ZnO を水素処理すると H_2 は正イオンとして吸着し電流担体を増すか

ら, 伝導度は大となるが交換反応活性も上昇する。逆に O_2 で処理すると酸素欠陥が減少し, 伝導度は下り活性も悪くなる。

表 14 ZnO による H_2 - D_2 交換

触 媒	電 気 伝 導 度	反 応 率 % (160°C)	活 性 化 エ ネ ル ギ ー kcal/mol
$\text{ZnO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}$	小	5	18.0 ± 1
ZnO	$\downarrow$	25	17.1 ± 1
$\text{ZnO} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\downarrow$	40	8.2 ± 0.5
$\text{ZnO} + 1\% \text{Ga}_2\text{O}_3$	大	65	6.3 ± 0.5

表 15 ZnO の前処理による H_2 - D_2 交換活性化変化

前処理ガス	電 気 伝 導 度	速 度 定 数
H_2	大	大
N_2	中	中
O_2	小	小

このようにいずれの場合も一応 n 型の ZnO においては n 型性を増すと活性が上がる。これは水素は n 型である ZnO によく吸着され,

のような機構で反応が進み, 最後の脱離過程が律速となると考えられ, この過程は当然水素吸着量が多い程速いが, n 型性を増すことによって Fermi 面が上り, 準自由電子の吸着水素への移行が容易になることも律速過程の速度を速くするのに役立っていると解釈される。

また Clark⁸⁹⁾は $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 担体上に付けた (4%) 各種の金属酸化物の活性を交換速度で比較して, 表 16 のような結果を得た。空気で前処理したものと水素処理したものとは活性にかなりな変化が認められるが, 空気で処理したものでは $\text{ZnO} > \text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{FeO} \approx \text{UO}_3 \approx \text{WO}_3 > \text{MoO}_3$ の順に不活性で, 500°C で 5 hr 水素処理した場合一般に活性が上昇するが MoO_3 は MoO_2 ある

表 16 各種酸化物による H_2 - D_2 交換速度

酸化物	速度定数 (80°C) 1/sec	
	500°C で空気処理	500°C で水素処理
MoO ₃ (n)	0.006	100
WO ₃ (n)	0.01	0.3 ^{a)}
UO ₃ (n)	0.01	0.06 ^{a)}
CrO ₃ (p)	0.08(0.11) ^{b)}	15
NiO (p)	0.13	12 ^{c)}
FeO (p)	0.01	0.64
ZnO (n)	0.20	1.02

a) 200°C での速度

b) 80°C で実験を続けると還元が少し起る

c) 300°C で還元される

いは一部金属まで還元され最も活性となり、これについて Cr_2O_3 , NiO (これも 1 部還元される) が活性で、さらに $ZnO > FeO > WO_3 > UO_3$ の順になる。

この結果では酸化物の半導性と活性の間にはあまり関連性がないようである。

さらに Dowden⁸⁹⁾ らは第 1 長周期の遷移金属酸化物 13 種について、この反応を従来の研究よりも比較的低い温度範囲 (-195 ~ +20°C) で研究し、表 17 のような結果を得た。

表 17 各種触媒の x と H_2 - D_2 交換活性

酸化物	表面積 (m ² /g)	磁化率 x (10 ⁶ /g)	排気温度 (°C)	反応温度 (°C)	k (min ⁻¹)
TiO ₂	43.6	0.29	400	0	0.000049
V ₂ O ₅			150	0	0
			250	0	0
	3	3.1	400	0	0
V ₂ O ₃	2	16.2	400	0	0.0012
Cr ₂ O ₃ (red.)	24.2	49.0	400	-195	0.0015
	24.2	49.0	400	-78	0.038
Cr ₂ O ₃ (ox.)	20.0	46.8	400	-78	0.014
MnO	6.9	84.0	400	20	0.0006
Fe ₂ O ₃	33.3	ferromag.	450	0	0.00005
Co ₃ O ₄	24.4	28.9	400	-195	0.0275
	24.4	28.9	400	-78	0.082
NiO	17.9	10.7	400	-195	0.0015
	17.9	10.7	400	-78	0.029
CuO	39.9	3.0	260	0	0.00038
Cu ₂ O	3	1.05	350	20	0.0028
ZnO	17.9	diamag.	260	0	0.0035
Ga ₂ O ₃	6.5	-0.45	400	0	0.0032
GeO ₂	7	-0.36	400	0	0.00032

これらの反応条件で水素圧に対する反応次数はいずれも 1 よりかなり小さく、反応機構としては Rideal 機構よりはむしろ上述の表面反応機構 (すなわち Bonhoeffer-Farkas 機構) が当てはまる。

さて表 17 から遷移金属酸化物の種類と活性の関係を調べて見ると $Co_3O_4 > Cr_2O_3 > NiO > ZnO > V_2O_3 > Cu_2O > CuO > Fe_2O_3 \approx TiO_2 > V_2O_5$ の順となり、上位の Co_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO いずれも p 型で以下 n 型と p 型が混合している。このように半導体の型と活性の関係は全

く不規則である。そこでこの結果を Dowden は金属イオンの電子状態と結びつけて説明している。金属酸化物における金属イオンの電子状態は磁化率の測定値から推定している。

吸着の項でも説明したが H_2 は可逆吸着においては金属イオンに吸着するが、Dowden⁹⁰⁾ の所論によるとこの吸着にあずかるのは金属イオンの d -orbital にある電子であって、この d -準位の満たされ方によって、吸着力の大小が定まる。すなわち金属イオンのまわりに C_{10} の対称性の場合 dx^2-y^2 , d_{z^2} , d_{xy} なる 3 個の一重項準位と (d_{zx} , d_{zy}) の二重項準位が配列し、この準位に左から順次電子が配分されるが、このうち d_{z^2} と (d_{zx} , d_{zy}) とが触媒表面に垂直方向にのび吸着体との結合に最も多く寄与するのでこの準位に不対電子があると吸着能が生ずる。さてこれらの d 準位に 10 個の電子が入りうるが、全然電子がない (d^0) か、それぞれ 5 個 (d^5), 10 個 (d^{10}) がある金属イオンすなわち Ti^{4+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等は吸着力なく、 d^8 なる Ni^{2+} も d_{z^2} まで電子で満たされており、吸着力弱く、 d^7 (Ni^{3+} , Co^{2+}) で ($d_{z^2}^1$) ちょうど吸着に好都合となる。同様にして d^3 (Cr^{3+}) ~ d^1 (V^{4+} , Ti^{3+}) も二重項準位に vacancy ができ有効と考える。

H_2 - D_2 交換反応の結果にもどって 1 次速度定数と酸化物の種類との関係を図示すると図 9 のようになり丁度上述の吸着に好都合な電子状態をもつ金属イオンの所でいちじるしい Peak を示し、Dowden の推論と不思議なほど一致している。

図 9

固体表面にある金属イオンの状態をこのように簡単な電子模型で取り扱うことには非常に大きな飛躍があるので、他方面からの検討も必要であるが、半導体論では説明できなかった金属の種類による活性の変化を一応みごとに解釈できた点でこの理論は注目の価値がある。

なお、ZnO, Cu₂O 等不対電子がないのに活性をもつのは、ZnO は格子間隙に Zn, または Zn^{+} があり、これが金属 Cu と同程度の水素吸着能をもつからであり、 Cu^{2+} の方もわずかのエネルギーで d - s promotion が起るので、そのために不対電子ができると考えられている。

4. 複雑な反応での問題点 以上遷移金属酸化物の触媒作用を簡単な反応について検討したのであるが、より複雑な反応でも、それをこまかく反応過程を分けて研究すれば、単純な反応として同じような取扱いができるのであるが、反応にあずかる分子が、有機化合物のように多原子となり、その構造も複雑になると、それだけ新しい問題が生じてくる。ここでは紙数の都合もあり、その問題点だけを簡単に指摘しておく。

その第一は反応分子内の電子分布の問題である。これは一般の有機化学反応における反応性の問題と同じであって、反応点にあたる場所での電子密度とか、親電子性あるいは電子供与能などが触媒との相互作用のさいの電子授受の方向を支配し、また反応分子内に誘起される電子密度の変化の仕方なども反応性に影響を与える。さらに反応分子のどこが反応点になるかによって反応の進む方向までが変りうる。

第二には反応分子の立体構造的な複雑さから起る問題がある。触媒表面における吸着点の幾何学的配列状態がたとえば Balandin の Multiplet 説におけるごとく重要な作用因子となるであろう。これはアセチレン、エチレン等不飽和炭化水素、ベンゼン等芳香族化合物の水素添加反応、あるいは環状パラフィンの脱水素、鎖状炭化水素の芳香族化など多くの反応で、このような幾何学的構造が触媒活性にどのように影響するかが調べられている。

次に反応機構の上での複雑さの問題であるが、多くの実用的な反応では目的生成物がいわゆる中間生成物であって、最終的な生成物でない。たとえば炭化水素を酸化して酸を合成する場合、目的物である酸はさらに酸化されてついには H_2O と CO_2 まで完全燃焼してしまう。この酸化反応の例のように同種類の酸化反応過程が段階的に起るような場合は、非常に活性な酸化触媒を使用すると、目的の酸の収率はかえって減じ、 CO_2 と H_2O になるであろう。またあまり弱い触媒では当然酸まで反応が進まず、アルコール、アルデヒド等で止まり、また反応速度もおそいだろう。したがってよい触媒必ずしも最も活性な触媒ではない。また異種反応過程の組合わさった段階的の反応も考えられ、この場合は触媒選択において、多元的性能を持ったものを選び、ある反応過程の所まで反応させ、それ以上反応させない工夫が必要である。

また段階的でなく、競走的に反応が起って、いわゆる副反応生成物ができる場合も多く、この中にも同種過程併行、異種過程併行等があり、それぞれにおいて触媒の選択、その使用条件の決定方針が異なってくるはずである。

このように反応が複雑になるといろいろ問題点が増してくるが、触媒作用の基礎的な知見が、いずれの問題解決にも必要であることはいうまでもない。

IV. 結 び

遷移金属酸化物の触媒作用が、その半導体特性とどのように関連しているかをふりかえてみると、少なくとも酸素の関与する簡単な反応では p 型触媒が n 型のものより有効であることがわかる。しかしほかの反応ではあまり規則性がなく、ガス吸着の方から推論された酸素の関与する反応では p 型触媒、水素の関与する反応では n 型触媒がよいとの一般則ははなはだ適用性の乏しいものである。そこで触媒作用のすべてを半導体論的に解釈しようとする傾向をいまして、牧島氏は触媒化学者が半導体論によって被毒されないように警告されたのである。しかし半導体論も、より広い意味での物性論的知識として、これをうまく触媒作用研究の手段に活用するならば非常に効果があるのであって、まさに毒を変じて薬となすのとえのとおり、大いに利用する価値があるものとする。ただその使用法をあやまってはならない。

今後有機化学の面において半導体触媒がますます広く利用されるようになるであろうが、触媒の探求とか、触媒使用最適条件の決定などにあたって、単に半導体の型のみにとらわれることなく、いろいろの物性をよく研究、考察し、しっかりした物性論の基礎の上に立って、広い視野から問題の解決をはかるべきである。

終りに本稿を草するに当たり熱心に協力された服部学士に謝意を表する。

引用文献

- 1) W. Hückel, "Structural Chemistry of Inorganic Compounds" p. 864 (1951)
- 2) National Bureau of Standards cir. 500 (1952)
- 3) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" p. 8 (1953)
- 4) P. Selwood, "Magnetochemistry" 2nd. Ed. (1956)
- 5) J. W. Mellor, vol. 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16
- 6) S. M. Ariga, C. A. 49 2241 (1955)
- 7) B. J. Boyle, E. G. King, K. C. Conway, J. Am. Chem. Soc. 76 3835 (1954)
- 8) J. H. Perry, "Chemical Engineers Handbook" 3rd. Ed. (1950)
- 9) 理化学辞典 (岩波) (1953)
- 10) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" 2nd. Ed. (1950)
- 11) W. Hückel, "Structural Chemistry of Inorganic Compounds" 2 vols. (1950~51)
- 12) Landolt-Börnstein, 1 Band, 4 Teil, p. 91~143 (1955)

- 13) 飯田, 金属物理 vol. 1 No. 6 (1955)
- 14) A. F. Wells, *Quartary Reviews* **2** 185 (1948)
- 15) P. W. Heikes, *Phys. Rev.* **99** 1232 (1955)
- 16) S. Greenwald, J. S. Smart, *Nature* **166** 523 (1950)
- 17) S. Greenwald, J. S. Smart, *Phys. Rev.* **82** 113 (1951)
- 18) 菅, 衣山, *J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ.* **3** 31 (1953)
- 19) R. Rudham, F. S. Stone, "Chemisorption" edited by W. E. Garner p. 206 (1957)
- 20) G. Heiland, *Z. Physik* **138** 459 (1954)
- 21) W. E. Garner, F. S. Stone, T. J. Gray, *Proc. Roy. Soc. A* **211** 472 (1952)
- 22) E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.* **1954** 1522
- 23) W. E. Garner, F. S. Stone, P. F. Tiley, *Discus. Faraday Soc.* **8** 246 (1950)
- 24) S. E. Voltz, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5227, 5231 (1953)
- 25) G. Parravano, M. Boudart, *Advances in Catalysis* **7** 49 (1955)
- 26) H. Fritzche, *Z. Physik* **127** 563 (1950)
- 27) T. J. Gray, P. W. Darby, *J. Phys. Chem.* **60** 201 (1956)
- 28) 外山, 窪川, 触媒化学討論会講演集 p. 1 (1956), p. 4 (1957)
- 29) S. R. Morrison, *J. Chem. Phys.* **25** 1064 (1956)
- 30) D. G. Thomas, J. J. Lander, *J. Chem. Phys.* **25** 1136 (1956)
- 31) E. Morrow, *Z. Physik* **138** 478 (1954)
- 32) W. E. Garner, T. J. Gray, F. S. Stone, *Proc. Roy. Soc. A* **177** 314 (1949)
- 33) P. R. Chapman, R. H. Griffith, J. D. F. Morsh, *Proc. Roy. Soc. A* **224** 419 (1954)
- 34) R. Lindsay, J. J. Banewicz, *Phys. Rev.* **99** 636 (1955)
- 35) A. Cimino, E. Cipollini, E. Molinari, *C. A.* **51** 19510 (1957)
- 36) I. P. Stepko et al., *C. A.* **51** 11830 (1957)
- 37) O. Bobleter et al., *C. A.* **51** 11841 (1957)
- 38) S. W. Weller, S. E. Voltz, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4695 (1954)
- 39) P. W. Weisz, C. D. Prater *J. Chem. Phys.* **21** 2236 (1953)
- 40) D. J. M. Bevan, J. P. Shelton, J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.* **1948** 1729
- 41) S. W. Weller, S. E. Voltz, *Advances in Catalysis* **9** 215 (1957)
- 42) D. J. M. Bevan, J. S. Anderson, *Discus. Faraday Soc.* **8** 238 (1950)
- 43) W. E. Garner et al., *Proc. Roy. Soc. A* **197** 296 (1949)
- 44) P. Brauer, *Ann. Phys.* **25** 609 (1936)
- 45) P. W. Wright, *Proc. Phys. Soc.* **62A** 446 (1949)
- 46) G. Parravano, C. A. Domenicali, *J. Chem. Phys.* **26** 357 (1957)
- 47) L. F. Heckelsberg, G. C. Bailey, A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 1373 (1955)
- 48) L. F. Heckelsberg, G. C. Bailey, A. Clark, *J. Phys. Chem.* **60** 559 (1956)
- 49) M. M. Baker, G. I. Jenkins, *Advances in Catalysis* **7** 32 (1955)
- 50) S. Yu Elovich, L. Ya Margalis, *C. A.* **51** 11806 (1957)
- 51) H. H. Baumbach, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **22 B** 199 (1933)
- 52) S. R. Morrison, P. H. Miller, *University Pennsylvania Tech. Rept* No. 6 (1950)
- 53) K. Hauffe, H. J. Engell, *Z. Elektrochem.* **56** 366 (1952)
- 54) J. S. Anderson, M. C. Morton, *Proc. Roy. Soc. A* **184** 83 (1945)
- 55) 多羅間, 寺西, 服部, 日化 11 年会講演要旨集 p. 133 (1958)
- 56) F. S. Stone, P. F. Tiley, *Nature* **167** 654 (1951)
- 57) J. S. Anderson, Greenwood, *Proc. Roy. Soc. A* **215** 353 (1952)
- 58) W. E. Garner, *Defect in Solid State* (1956)
- 59) K. Hauffe, *Advances in Catalysis* **7** 228 (1955)
- 60) R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **91** 793 (1953)
- 61) M. Earle, *Phys. Rev.* **61** 56 (1942)
- 62) 多羅間, 寺西, 安井, 服部, 触媒化学討論会講演集 p. 52 (1956)
- 63) 多羅間, 寺西, 安井, 工化 **60** 1222 (1957)
- 44) 菅, 藤田, 触媒化学討論会講演集 p. 33 (1956)
- 65) C. Fritzsche, *Ann. Phys.* **15** 178 (1955)
- 66) C. Hogarth, *Nature* **167** 521 (1955)
- 67) 河口, 日化 **75** 94 (1954)
- 68) J. Boros, *Z. Physik* **126** 721 (1949)
- 69) H. Clark, D. J. Beretes, *Advances in Catalysis* **9** 204 (1954)
- 70) P. H. Miller, *Phys. Rev.* **60** 890 (1941)
- 71) T. M. W. Trapnell, "Chemisorption" p. 76 (1955)
- 72) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advances in Catalysis* **9** 662 (1957)
- 73) G. M. Schwab et al., *Z. Phys. Chem.* **B 9** 265 (1930), **B 21** 65 (1933), **B 25** 411 (1934), **B 25** 418 (1934)
- 74) G. Schmid, N. Keller, *Naturwiss.* **37** 43 (1950)
- 75) R. M. Dell, F. S. Stone, P. F. Tiley, *Trans. Faraday Soc.* **49** 201 (1953)
- 76) C. Wagner, *J. Chem. Phys.* **18** 69 (1950)
- 77) C. B. Amphlet, *Trans. Faraday Soc.* **50** 277 (1954)
- 78) K. Hauffe, R. Glang, H. J. Engell, *Z. Phys. Chem.* **201** 223 (1952)
- 79) H. J. Engell, K. Hauffe, *Z. Elektrochem.* **57** 776 (1953)
- 80) 牧島, 米田, 斎藤, 触媒化学討論会講演集 p. 36 (1957)

- 81) C. Wagner, K. Hauffe, *Z. Elektrochem.* **44** 172 (1938)
- 82) K. Hauffe, *Advances in Catalysis* **7** 237 (1955)
- 83) *Advances in Catalysis* vol. 7 (1955) 参照
- 84) 牧島, 触媒化学 (化学増刊2号) p. 61 (1957)
- 85) G. Parravano, M. Boudart, *Advances in Catalysis* **7** 63 (1955)
- 86) P. J. Fensham, *Quarterly Review* **11** 227 (1957)
- 87) G. Parravano, E. Molinari, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5233 (1953)
- 88) A. Clark, *Ind. Eng. Chem.* **45** 1436 (1953)
- 89) D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Tra-
pnell, *Proc. Roy. Soc. A* **237** 245 (1956)
- 90) D. A. Dowden, "Chemisorption" edited by W.
E. Garner p. 13 (1957)
- 91) 高石, 触媒化学討論会講演集 p. 70 (1956)
- 92) G. M. Schwab, J. Block, *Z. Phys. Chem. [N.F.]*
1 42 (1954)
- 93) S. Z. Roginskii et al., *C. A.* **51** 11830 (1957)

有機フッ素化学の進歩

Recent Advances in Organic Fluorine Chemistry

岡 村 一 夫*

Kazuo OKAMURA

緒 言

フッ素が有機化合物と反応することはフランスの Moissan (1888/90) が研究中に認めたが, その反応があまりに劇烈であったため明確な生成物が得られなかったようである。その後ベルギーの Swarts は 1900~25 年にわたって有機フッ素化合物の製法や性質について系統的に研究を行い有機フッ素化学の基礎を築いた。一例を示すと 3 フッ化アンチモンを使用してフッ素以外のハロゲン元素をフッ素にて置換してフッ素誘導体とすることを発明した。芳香族フッ化物は Lenz (1877), Paterno および Oliveri (1882/83), Wallach および Heusler (1886/88), ポーランドの Holleman, Beckman および Rikes (1904/12) により研究されている。Balz および Schiemann (1927/37) は Diazonium borfluorid 方法, すなわちシーマン反応を発表した。元素フッ素をもって, フッ素の導入が 1929 年に Dimroth および Bockemüller によって初めて行われた。またドイツの Ruff, アメリカの Henne も相前後してこの領域の研究に活躍した。その後 20 年間にアメリカにおいては Bigelow, Cady, Fowler および Simons, イギリスにおいては Haszeldine, Musgrave および Smith らにより広範にわたって研究が行われた。

第二次世界大戦においてアメリカでは原子爆弾の製造に, この耐熱的, 化学的安定性を有する有機フッ素化合物が大きな貢献をなした。このことが有機フッ素化学の

発達の直接の基盤となったと言えよう。

“フッ素” に対する関心が高まり, 現今各国とも多くの学者, 技術者がこの領域の研究に, 製造にまいしんし, 新しい有機フッ素化合物の数はますます増加している。このことはここ数年間の多くのフッ素化学に関する著書および文献の発表よりその発展がうかがわれる。

今や有機フッ素化学は有機化学の一部門としての地位を確立したとみられるようになった。しかして有機フッ素化学は将来ますます発展し新しい分野に展開するものと思われる。一方数多くの有機フッ素化合物についてその特性が認識されて応用面もいちじるしく拡大されてきた。すなわちフッ素樹脂, フッ素系冷媒は工業的規模で生産され, その他, 染料, 医薬, 農薬, 潤滑剤, 界面活性剤, 撥水剤, プロペラント, 繊維処理剤, 弾性体 (フッ素ゴム), 粘着剤, 充テン剤, 保護塗料, フィルム, 消火剤等広範な分野に利用されている。

I. フッ素系冷媒と噴霧剤

フッ素冷媒に関しては Midgley および Henne が 1930 年に多くのフッ塩化炭化水素の用途につき発表¹⁾して以来, 冷媒として賞用せられ今日の盛況をもたらし, さらに数年前から噴霧剤 (propellent) として急速に飛躍的發展をなしている。その代表的な冷媒の種類は表 1 に示すがごとく, また各国の生産会社名ならびに商品名をあげれば表 2 のとおりである。

冷媒の名称について A.S.R.E. はその呼び方を協定した²⁾。すなわち Dichlorodifluoromethane を Refri-

* 大阪金属工業 K K (大阪府三島郡三島町)