

觸媒の活性中心の本性と其の 表面に於ける生成の理論

仲 田 幸 男

N. I. Kobosew と L. L. Klachko-Gurvich は最近の *Acta Physicochimica U. R. S. S.* 上に於いて "A theory of the formation of catalytically active ensembles on surfaces I, II" と云ふ題の下に、觸媒表面の接觸活性點の性質と、其の表面に於ける生成の理論を數學的に誘導して、此れを實驗例に就いて見事に證明してゐる。此の方面に於ける實驗的研究は甚多いが數學的誘導は殆んど聞かない。今此の内容を達意的に譯註して此處に紹介をする。

緒 言

觸媒は其の表面全部が接觸的に活性なるには非ずして、極小部分(活性中心)のみが接觸作用を営む事は古くから知られてゐたが、活性中心の本性及び其の表面に於ける所在に就いては、未だ定説がない。或る人は此れを觸媒表面上結晶格子の不完全な歪曲した所に存する殆んど遊離的な不飽和原子に歸し、或は異なる結晶面の界線(稜、隅)にあるとなし、又 Smekal の結晶の裂目に活性なる部分が存すると云ふ説等は、Taylor²⁾, Schwab³⁾, Smekal⁴⁾ 等の唱へる所であるが、今述べる Kobosew は上記の人々の如く觸媒能を結晶構造と結び付けず、結晶面上に存する amorphous な數個の原子の集合からなる相に歸してゐる。

§1 本理論發生の根據

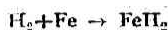
Klachko-Gurvich⁵⁾ と Kobosew は砂糖炭を擔體にして $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解によつて作つた鐵觸媒のアムモニア合成能を擔體上の鐵原子の濃度の極めて小なる所(表面の 10^{-4})から廣範圍の濃度に亘つて比較した。此れが第一表であつて、鐵の比接觸活性度、即ち一個原子についての活性度、或は被はれた表面の fraction に對

第 一 表

觸媒の 番 號	a	450°C		400°C		350°C
		$a \cdot 10^5$	$\gamma \%$	$a \cdot 10^5$	$\gamma \%$	$a \cdot 10^5$
1	0.000100	21.7	3.8	—	—	—
2	0.000114	61.0	10.7	—	—	—
3	0.00020	195.0	34.3	—	—	—
4	0.00060	201.5	35.3	—	—	—
5	0.0012	86.0	15.1	5.8	4.0	—
6	0.0020	54.5	9.5	17.5	12.2	—
7	0.0030	75.5	13.2	31.5	22.0	—
8	0.0200	21.	3.9	11.3	7.9	3.05
9	0.0600	21.7	3.9	10.7	7.6	3.40
10	0.200	10.3	1.8	5.2	3.6	1.5
11	0.40	6.9	1.2	4.3	3.0	0.95
12	0.80	4.0	0.7	2.9	2.0	0.95
13	1.4	2.6	0.5	1.5	1.0	0.48
14	2.0	1.9	0.35	1.3	0.9	0.38
15	4.0	0.92	0.17	0.7	0.5	0.27

γ : 表面の全原子中の活性原子の割合, a : 被はれた表面の部分の割合, a : 比接觸活性度

する活性度の比は、被はれた表面の極めて小なる fraction (全表面の 0.0006) に於いて鋭い觸媒能の極大點があつた。此の事實が本理論發生の基礎的意義を持つ最初の事實であつて、一個の遊離原子は觸媒能を持たず、此れは若干個の最小の個数の原子の集合からなる原子團に歸さねばならぬ事を示してゐる。何んとなれば、一個の鐵原子は一個より以上の N_2 或は H_2 分子を吸着し得ない事は明かであり、原子吸着の際是一個の N_2 或は H_2 の吸着に少くとも二個の Fe 原子を必要とする。今若し吸着が次の如く起るとすれば



吸着された N_2 と H_2 間の反應は 0.0006 の fraction では擔體上で均一な分布をしてゐるとすると、Fe と Fe との距離があまり遠くして ($300\text{\AA}$, 100原子) 反應し得ない事になる。又比活性度に極大がある事は活性原子團中の原子数は一定個数であつて、此れより増減のある集團は活性度を持たない事を示すものである。

又鐵原子の濃度があまり稀薄になると不活性になる事實は、第二の基礎的重要の結論に達する。即ち鐵原子の擔體表面に於ける移動面積には制限がある事である。若しそうでないとすれば、鐵原子は如何なる遠方からでも移動集合して活性原子團を造り得るからである。

アムモニヤ合成の溫度は ($350^\circ\sim 500^\circ\text{C}$) 鐵の結晶を起すに十分であり、相當の原子の表面移動が起り得るのである。簡單なるエナジーの概算によれば、0.0006 即ち約 10^{-4} の surface covering に於いては全原子が對をなすのに唯の數百分の一秒のみを要する事になる。従つて鐵原子が別れて存する爲めには表面移動に "closed cells" を假定せなければならぬ。即ち擔體表面に分散した鐵原子は表面の所々に於いて別々に活性集團を作る事が考へられる。

表面移動に制限がある事、即ち表面の細胞組織は物理的にも極めて明らかであつて、結晶の表面には面とか、Smekal の裂目、稜、隅などが有つて、かゝる面と面の境、Smekal の裂目等を超えて鐵原子が移動する爲めには大なるエナジーの障壁を超える必要があり、限られた溫度に於いては不可能であつて、表面は幾多の migration regions (移動領域) に別れ、鐵原子は個々の領域内でのみ移動して集團を作るのである。

更に木炭上につけた鐵の sintering (500°C) を研究すると、(第二表参照) 加熱によつて不活性になる速度は廣い表面濃度 (0.0006~2) に互つて一分子反應速度であつて、其

第 二 表
活性中心の崩壊 (sintering) の一
分子反應速度恒數 (秒, 500°C)

被はれた表面の割合	擔體	K · 10 ⁶
0.0006	木炭	4.5
0.0012	"	4.5
0.06	"	2.7
0.14	"	3.0
0.8	"	3.7
1.6	"	1.75
2.0	"	1.43
約 2.0	アスベスト	2.8
純鐵 ⁹⁾	-	1.27

の速度恒數は擔體の性質にもよらない。又鐵の原料其自身にもよらない。此等の事實は活性中心の破壊の過程が原子の相互作用の結果によるものではなく、一つの活性集團中の原子構造の或る内的變化による自然消失を意味するものである。且つ以上の各場合活性中心は同一のものが出来る事がわかる。此れは從來の結晶の稜、面、隅等に活性中心を附屬せしめる考への過ちを指摘するものである。又 Smekal の結晶の裂目の説も放棄せなければならぬ。それは今の場合觸媒原子の結晶がおこらざる程度の稀薄濃度に於いて既に最高の活性度を呈するからである^{7, 8)}

以上を要するに結晶性の鐵其自身は觸媒活性を呈せず、唯此れは活性原子團の擔體の役割を演ずるのみである。結晶性鐵や木炭の構造 (稜、面、裂目) は活性原子團の生成がおこる migration regions の大きさを決定するのみである。

理 論 之 部

§2 擔體上に於ける活性集團の生成

今擔體の全表面積を S、溫度 t に於ける移動領域 (migration region) の面積を d (擔體の表面を同一の大きさの移動領域に分けたとすると) とすれば、擔體の表面の 1cm^2 に就いての移動

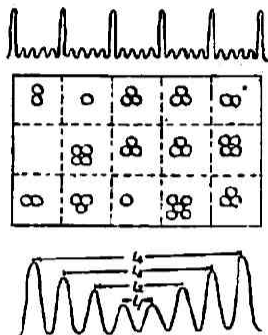
領域の数は

$$g = \frac{1}{J} \quad Sg = \frac{S}{J} \quad (\text{移動領域の全数})$$

擔體表面に沈澱する觸媒原子の平均濃度 (atoms/cm²) を c , 被はれた表面の fraction は

$$\alpha = c\sigma \quad (\sigma: \text{原子の占める面積})$$

第一圖は擔體表面の構造を示す。上方の波線は表面の potential 分布を示す。下方の波線はこれを實際の場合に就いて書いたもので、 $L = 1/\sqrt{A}$ であつて L は温度に關する事は明かである。



第一圖

今此の表面に觸媒原子を分散吸着せしめたとする。原子の各領域への分布の様様は Kobosew は Smoluchovski¹⁹⁾ の fluctuation theory* に従ふものと假定してゐる。若し均一に分布したとした時、一つの領域に ν 個入り得る場合、 n 個が特に或る領域 (各領域に落ちた原子は夫々速かに活性集團を作る物とする) に集合する出来事の起る確率は Smoluchovski によれば

$$W_n = \frac{\nu^n \cdot e^{-\nu}}{n!},$$

$$\nu = cA = \frac{A}{\sigma} \alpha = Pa$$

$$W_n = \frac{P^n \alpha^n e^{-Pa}}{n!} \quad P: \text{一領域の原子面積}$$

n 個原子を含む領域の數 Z_n は

$$Z_n = \frac{S}{J} \frac{P^n \alpha^n e^{-Pa}}{n!}$$

n 個原子を含む一つの集團の活性度を r_n とすると、 Z_n 集團の存在に相當する活性度 A_n は

$$A_n = r_n \frac{S}{J} \cdot \frac{P^n \alpha^n e^{-Pa}}{n!}$$

今此所で、活性集團中の原子數に下限のみが存するとし、 n より小なる原子を含む集團は無活性とし、 n より大なる時皆活性なれども、或る m 個より多い時は初めの $n \sim m$ の活性度を繰り返すのみであるとして、上式に従つて §1 の比活性度の極大を求めんとすると、存しない事が解るので、 $n \sim m$ 個を含む集團のみが活性とし、更に計算を簡單にする爲め、 n 個のもののみが活性とする。(n は $n' \sim m$ の平均値と見ればよい) かくすれば全表面の接觸活性度は

$$A = r \frac{S}{J} \frac{P^n \alpha^n e^{-Pa}}{n!} \quad \dots \dots \dots (1)$$

比活性度は

$$a = \frac{A}{\alpha} = r \frac{S}{J} \frac{P^n \alpha^{n-1} e^{-Pa}}{n!} \quad \dots \dots \dots (2)$$

* 例へば、限外檢微鏡下でコロイド粒子のブラウン運動を見てみると、コロイド粒子の密度分布は決して均一ではない事が解る¹⁹⁾。又、或る容器中の氣體分子を考へると、各氣體分子は各自勝手に空間を飛び廻り得る以上、或る瞬間に於いて分子が互に等しい距離に於いて規則正しく排列する事は考へられない。かく空間中の氣體分子は熱力學的に豫想し得る様な均一な密度分布にあるのではなく、密度の高い所と低い所が出来る。此の密度分布の確率を Smoluchovski は誤差の法則を用ゐて數式に現はす事に成功した。

§1 で述べた surface covering a に關する比活性度の極大は

$$\frac{da}{dP} = r \frac{S}{J} \frac{P^n}{n!} a^{n-2} e^{-r a_{\max}} [(n-1) - a_{\max} P] = 0$$

極大の條件として

$$a_{\max} \cdot P = n-1, \quad n = 1 + P \cdot a_{\max} \dots \dots \dots (3)$$

(1), (2), (3) が本定理の最も根本の方程式である。

(2) の兩邊の $\log$ を取り方程式を解くと

$$P = \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{a_{\max} \lg \frac{a_1}{a_2} - \frac{a_1 - a_2}{2, 3}} \dots \dots \dots (4)$$

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{a_1}{a_2} - \frac{a_1 - a_2}{a_{\max} \cdot 2, 3}} \dots \dots \dots (5)$$

此の式によつて a_1, a_2 に相當する a_1 と a_2 の比較的の値のみを實驗によつて知るならば、集團中の原子数 n を計算する事が出来る。 a_1 と a_2 の絶對値を知る必要がない事は此の理論の實際的應用に關して極めて重要な事である。

(3) の $a_{\max}$ を (2) に入れて

$$a_{\max} = r \frac{S}{\sigma} \frac{(n-1)^{n-1} e^{-(n-1)}}{n!}$$

此の式によると

1) 同一反應、同一觸媒、擔體のみを異にする時

$$(\text{最高比活性度比}) = \frac{a_{I \max}}{a_{II \max}} = \frac{S_I}{S_{II}} = (\text{全表面積比})$$

2) 同一反應と擔體、觸媒のみ異にする時

$$(\text{最高比活性度比}) = \frac{a_{I \max}}{a_{II \max}} = \frac{r_1}{r_2} = (\text{1個集團の活性度の比})$$

S と $a_{\max}$ を實驗によつて知るならば、 P, n, J, L, Z_n, r_n 等を計算出来る。後に實例に就いて此れを述べる。

(1) から A の極大の條件を求めると、

$$a'_{\max} P = n$$

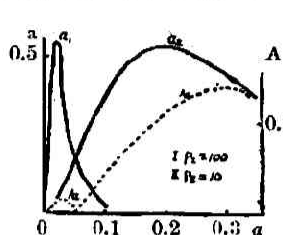
となり、 $a'_{\max} > a_{\max}$ で A の極大の方が表面濃度の高い所に有る。所が表面濃度が高くなると、觸媒原子は一部分結晶し出し來、爲めに此の理論が當てはまらなくなる。實驗によつて全活性度の極大は發見し得ない事があるのは此れが爲めである。 $a'_{\max}$ を (1) 式に入れて

$$A_{\max} = \frac{rS}{\sigma P} \frac{n^n e^{-n}}{n!} = \frac{rS}{J} \cdot \frac{n^n e^{-n}}{n!}$$

$A_{\max}$ は $a_{\max}$ に反して、 S のみでなく、 P, J に關する。即ち最高の全活性度は移動領域の數によつて決定される。此の關係は活性集團の坐席である結晶相の構造が接觸作用に於いて演ずる役割を示すものである。例へば擔體の分散度が活性度に鋭い影響を持つのは移動領域の數 $\frac{S}{J}$ は結晶の linear dimension の三乗に逆比例するからである。

$$\frac{S}{J} = HL^{-3}$$

又結晶の裂目等が多い程活性になるのも λ の値を小さくし全數を増すからである。上述の關係は第二圖の曲線で甚だ明瞭である。



第二圖

(2)式を書き直すと

$$a = \frac{r}{n!} \frac{S}{\sigma} P^{n-1} a^{n-1} e^{-Pa}$$

P と a は全く對稱であるから、 a に就いて a の極大を求めた如く、 P に就いても a の極大がある譯である。此れは $n=1+P_{\max}$ によつて與へられるが、此の事は極めて重要であつて、觸媒活性度は全表面積 S のみによつて決定されず、移動領域が一定の大きさを取る事が重要な決定因子になる事を示すものである。此の事は第二圖の曲線に明瞭である ($\frac{rS}{n!\sigma}$ を任意に 1 とおきグラフを書いた。 $P_1=100$, $P_{11}=10$)。擔體に觸媒を挿入する途中、擔體の構造が變化する。即ち移動領域の大きさが變る時、活性度曲線に二つの極大が有る事が有り得る。其の第一は第一次擔體の移動領域に沿つて活性集團の分布に相當するが、第2の極大は新たに生じた擔體との混合擔體に相當するもので、初の層が結晶をする時に起る。第1の極大は濃度の甚だ薄い所にあるが、第2は可なり surface covering の高い所に出来るものである。

觸媒調製の温度の活性度に対する影響も此れによつて説明されうる。温度が高い程移動領域の面積 λ が大となり(第一圖参照)、より複雑な集團の生成を助ける事になる。觸媒は過熱すると全活性度が減少する。温度の影響は此の理論によれば、例へば觸媒物質の結晶が生じない場合、即ち擔體上の薄い濃度の觸媒原子層にも起り得る事になる。

§3 接觸活性度に及ぼす觸媒物質の原型の影響

此れは極めて興味深い論である。

觸媒の原料(例へば酸化物)の化學型が、其れから生成する觸媒の活性度に如何に影響するかと云ふ問題である。§2 に於ける計算は還元の際觸媒原子が個々の原子の形で擔體上に沈澱する場合であるが、今個々の原子の形で沈澱せずして、 m 個の觸媒原子を含む分子の形で沈澱する場合を考へてみよう。即ち m 個原子からなる集團が既に原料物質の分子中に前以つて存在する場合である。此の場合も簡單なる補正によつて a_m 及び A_m を求め得る。

前と同様、 m 原子集團の自由移動領域の面積を λ とし、 m 原子集團の面積を Q とおくと、

$$\frac{P_m}{m} = \frac{\lambda}{Q} = \frac{\lambda}{m\sigma} \quad (\sigma: 1 \text{ 原子の面積})$$

(2)式に於ける P に $\frac{P_m}{m}$, σ に $Q=m\sigma$ を代入すれば比活性度 a_m は

$$a_m = \frac{rS}{\sigma} \frac{P_m^{mn-1} a^{mn-1} e^{-\frac{P_m}{m} a}}{m^{mn} \cdot n!}$$

前以つて m 個が集團を作らざる場合は(2)式によつて

$$a_1 = \frac{rS}{\sigma} \frac{P^{mn-1} a^{mn-1} e^{-Pa}}{(mn)!} \quad mn=N$$

a_m と a_1 の何れが大であるかは a_m と a_1 の比を見ればよい。

$$\frac{a_m}{a_1} = \frac{P_m}{P_1} \frac{N!}{m^{\frac{N}{m}} \left(\frac{N}{m}\right)!} \alpha^{-\frac{N}{m}(m-1)} e^{\alpha(P_1 - \frac{P_m}{m})}$$

此の比を吟味すると (詳細は紙面の都合上省略す), 反應の種類と原觸媒物質の性質によつて 1 より大なる時と小なる時があり得るが, 兎も角此の方程式は活性度が原觸媒物質の性質によつて種々變化する事を示してゐる. 最も簡單にして重要な場合として, 接觸活性集團が既に原分子中に存する場合, 即ち $N=m$, $n=1$ の時は

$$\frac{a_m}{a_1} = \frac{m! e^{\alpha(P_1 - \frac{P_m}{m})}}{m! P_1^{m-1} \alpha^{m-1}} \sim \frac{(m-1)! e^{\alpha P_1}}{P_1^{m-1} \alpha^{m-1}}$$

但し $P_1 \gg P_m$ (表面擴散の速度は分子の複雑性と共に急に下降する事が考へられるからである.)

此の比を吟味すると, 常に 1 より大となる. 即ち $a_m > a_1$ である. 原料分子中に活性集團が前以つて存する場合は常に活性度が增加する事になる. 此の結論は可なり重要である. アムモニヤ合成用鐵觸媒を作る場合, Fe_3O_4 , FeO , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fe_2O_3 の還元又は分解を利用する時, magnetite の Fe_3O_4 を還元すると最も活性である事は経験の教へる所であるが¹¹⁾, 此れは原分子中に既に鐵の 3 原子が集團を作つてゐるからである. 然も後述の計算の如くアムモニヤ合成の際活性集團は Fe 原子 3 個から成立つてゐるのである.

又 Schuster¹²⁾ が木炭中に自然に含有する鐵 (植物中に存するもの) と人工調製の鐵觸媒とエチレンの waters addition に就いて其の接觸能を比較したるに, 前者の方が活性であつた事も同様の理由に基づくものであらう. 生物體中の鐵が高い活性度を持つ事はアムモニヤ合成に就いても Klachko-Gurvich によつても認められた. 次に極大に於ける比及び全活性度の大きさを比較して見ると,

$$\frac{a_{m \max}}{a_{1 \max}} = \frac{\left(\frac{N}{m}-1\right)^{\left(\frac{N}{m}-1\right)} N!}{m \left(\frac{N}{m}\right)! (N-1)^{N-1}} \cdot e^{\left(\frac{N}{m}-1\right)}$$

$N=m$ の場合

$$\frac{a_{(m=N) \max}}{a_{1 \max}} = \frac{(N-1)! e^{N-1}}{(N-1)^{N-1}}$$

$N=6$ の場合 m の種々の値に對して, 上記の比を表に示すと, 原物質中に於ける觸媒原子數

m	1	2	3	4	5	6
$\frac{a_{m \max}}{a_{1 \max}}$	1	1.55	2.11	(0)	(0)	5.73

によつて相當比活性度に變化があり, 此の變化が原子數に對して週期的である事が觀測される. 全活性度の比は 1 個原子及 m 個原子集團の移動領域の廣さに關係するから此の關係がより鋭く現れる.

$$\frac{A_{m \max}}{A_{1 \max}} = \frac{P_1 \left(\frac{N}{m}\right)^{\frac{N}{m}} N! e^{\frac{N}{m}(m-1)}}{P_m N^N \left(\frac{N}{m}\right)!}$$

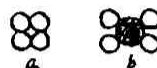
$P_1 \gg P_m$ であるから, 全最高活性度は常に個々の原子から作つた觸媒よりも, 既に活性集團を含む分子から作つた觸媒の方が相當高い事が解る.

§4 助觸媒及混合觸媒の作用

次に觸媒に第2の他の物質の添加の影響を考へて見よう。此れには二つの場合があり得る。第一には移動領域の廣さ P, A に關する影響であつて、 P, A を一般に減少する。此の影響による助觸媒の作用には特殊性を示さない。此れは Griffith¹² の實驗にもあるやうに、分解水素添加の際、最高の助觸媒作用は助觸媒の性質には無關係に、常に觸媒100原子に就いて4個の助觸媒分子の場合に觀測された事が其の例である。

前述の如く surface covering α の或る値に對して比活性度は $P_{\max} = \frac{n-1}{\alpha}$ に於いて極大が有る以上、助觸媒の添加の影響は正の事もあれば負の事もある。此れは實際にも良く認める現象である。

第二には第三圖 a の集團を今不活性であるとする時、添加物質が此の中へ入つて b の如く活性なる2つの集團に分つ場合である。此れも第一の影響には良く似てゐるが、此の場合は助觸媒と觸媒原子の間の相互作用が必要である關係上可なりの特殊性を認め得る。



第三圖

§5 活性度に及ぼす觸媒分散度の影響に此の理論の應用

此の場合は前記正確な計算は出来ないが、理論の應用によつて結晶粉末の一定の分散度に於いて活性度の極大がある事を證明する事が出来る。今結晶は全部 cubical form であるとし、平均の稜の長さを L cm とし、先づ自由移動領域が結晶の面であると假定すると (他の記號は前と同様)。

$$g = \frac{1}{A} = \frac{1}{L^2}, \quad gS = \frac{S}{L^2}$$

$1gr$ に就いての表面積 S は結晶形から

$$S = \frac{6}{L\rho} \quad (\rho: \text{觸媒の眞の比重})$$

$$Z_n = gSW_n = gS \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!},$$

$$\nu = cA = cL^2$$

$$n = r \frac{6}{\rho L^3} \frac{c^n L^{2n} e^{-cL^2}}{n!} = \frac{6r}{\rho} \frac{c^n}{n!} L^{2n-3} e^{-cL^2} \dots \dots \dots (6)$$

今一定數の觸媒原子を種々の移動領域數に分布した場合を考へて見よう。然し此れが爲めには、表面に於ける原子の平均濃度 c は分散度によらないと云ふ假定をしなければならない。此の假定が事實と合はない。計算の結果も從つて不正確となるのであるが、分散度が餘り廣く變らない限りは、此の假定は先づ正しいこととし、

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial L} &= r \frac{6}{\rho} \frac{c^n}{n!} [(2n-3)L^{2n-4} - 2L^{2n-2} \cdot c] e^{-cL^2} \\ &= \frac{r6}{\rho} \frac{c^n}{n!} [(2n-3) - 2cL^2] e^{-cL^2} \cdot L^{2n-4} \end{aligned}$$

L に關して比活性度 α の極大の條件は

$$2cL_{\max}^2 = 2n-3$$

$$n = 1 \frac{1}{2} + cL_{\max}^2, \quad c = \frac{2n-3}{2 \cdot L_{\max}^2}$$

前の場合と同様の計算によつて、

$$2n-3 = \frac{\lg \frac{a_I}{a_{II}}}{\lg \frac{L_I}{L_{II}} - \frac{L_I^2 - L_{II}^2}{4.6L_m^2}} \dots\dots\dots (7)$$

次に移動領域は面でなくして、稜であるとする

$$g = \frac{1}{d} = \frac{1}{L} \text{ (稜の 1cm に就いての領域数)}$$

$\lg r$ に就いて L cm の結晶の全数は $\frac{1}{L^3\rho}$, 稜の全長 $\Sigma = \frac{12}{L^2\rho}$, 移動領域の全数は $g\Sigma = \frac{12}{L^3\rho}$
1cm の稜の長さ上に就いての amorphous phase の平均濃度を c とすれば, 1つの直線移動領域に就いての原子の平均数は $\nu = cL$, 以下全く同様の計算によつて a を求め $\frac{\partial a}{\partial L} = 0$ によつて極大の條件が求められる。

$$n-3 = \frac{\lg \frac{a_I}{a_{II}}}{\lg \frac{L_I}{L_{II}} - \frac{L_I - L_{II}}{2.3L_m}} \dots\dots\dots (8)$$

(7)と(8)と値が異なるから、實驗値から兩式によつて n を計算して、移動領域が面であるか稜であるかを決定する事が出来る。詳細は後に述べるが、計算の結果は活性集團の所在は稜ではなく面である結論になつてゐる。第四圖は分散度に対して比活性度の變化を圖示した。

§6 理論應用可能の範圍と濃厚層に於ける必要なる補正

前述の議論は擔體表面に於ける觸媒原子の濃度極めて小にて adsorbed amorphous phase を作った場合であるが、擔體上の原子が一部結晶する場合には、上の理論に此れが補正を要する。かかる結晶した部分は活性集團の生成に干渉しないから、被はれた表面の實際の fraction $\bar{a}$ は計算の a より小となる事が考へられる。且つかかる結晶相が増加して來ると、此の結晶相が第二の擔體の働きをする事は前にも少し述べた。

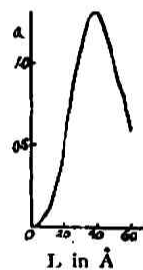
$\bar{a}$ の a に對する關係は Langmuir type の式で示す事が出来る。

$$\begin{aligned} \bar{a} &= \frac{a}{1+\theta a} \\ a \approx 0 \quad \bar{a} &= a \\ a \approx \infty \quad \bar{a} &= \frac{1}{\theta} \end{aligned} \dots\dots\dots (9)$$

此の補正の $\bar{a}$ を (1), (2) 式に入れば、補正した全活性度 A , 比活性度 a の式が求まり (式省略) 極大の條件も求まる。

θ の意義を考へて見るに、 $\frac{1}{\theta}$ は擔體上に沈着した觸媒原子中の何れだけの部分が活性集團の生成を起す amorphous phase の生成に使はれるかを示すものであるから、 $\frac{1}{\theta} = \xi$ を “coefficient of amorphousness”, θ を “coefficient of crystallization” と名づけ、此の量は觸媒としての物質の基礎的特性の一つであつて、相當重要な値である。

(9)式から



第四圖

$$\bar{a} = c\sigma = \frac{1}{\theta} \quad \therefore c = \frac{1}{\theta\sigma} = \frac{\xi}{\sigma}$$

此れを(6)式に代入すると

$$A = n = r \frac{6}{\rho\sigma^2 n!} - \frac{I_2^{2n-3}}{\theta^2} \cdot e^{-\frac{I_2^2}{\sigma\theta}}$$

$I_{\max}$ に対しては

$$\left. \begin{aligned} A_{\max} &= \frac{r}{\rho\theta^2} F(n) = \frac{r}{\rho} \xi^{\frac{n}{2}} F(n) \\ F(n) &= \left(\frac{2n-3}{2}\right)^{\frac{2n-3}{2}} \frac{e^{-\frac{2n-3}{2}}}{\sigma^{\frac{n}{2}} n!} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

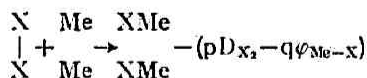
爰に今や重要な結論に到達する。即ち觸媒の最高活性度は他の條件が同一の場合、 θ の $1/2$ 乗に逆比例する事である。其れ故に amorphous phase の結晶を助け促進する皆ての因子は (例へば温度の上升、結晶を促進する物質の添加、融點の低い合金等)、其の分散度に左程の變化が無い時でも接觸活性度の減少を引き起す事が考へられる。他方 amorphous phase の安定性を増す物質 (助觸媒) は結晶粒子の大きさに認め得可き變化がなくとも活性度を増加する事が考へられる。

活性集團の本性

以上の論述の理論の結論として、今少しく活性原子團の本性に就いて述べる ((1), (2) 式に於ける r の性質)。以上の所論から接觸活性を所有するものは觸媒表面の amorphous の部分であつて、結晶性の部分は 活性集團の 坐席の役目をするのみで、結晶の微構造は觸媒活性には間接にしか影響しない事になる。

然し結晶相の直接の影響が全くないと云ふ事は出来ない。分子の活性化吸着と化學變化を起す spots である活性集團が amorphous phase に屬するならば、普通の吸着の場所は結晶相にあると見てよい。吸着表面は反應表面より通例廣いと云ふ事實は此の實驗的證明であつて、觸媒作用に於いては結晶格子に吸着した物が表面移動によつて 活性集團に到達する過程が重要な役割を演ずるのであると Kohsew は云つてゐる。

活性集團が何んであるかと云ふ問題、即ち上記定理中の r は今日の所完全な一般式に表現する事は出来ない。然し Kohsew の以前からの研究によると、觸媒過程に於けるエネルギーの障害 (反應の活性化熱の低下) は觸媒作用の吸着段階と反應段階の何れかに主に行はれる二つの場合がある。通常の觸媒に於いては前者であつて 活性化吸着過程に主なるエネルギーの障害が現れる。



(D_{X_2} は分子 X_2 中の chemical bond を破る解離エネルギー、 $\varphi_{\text{Me-X}}$ は adsorption bond Me-X のエネルギー、 p, q は X_2, MeX の potential curve の形によつて決定される係数) 吸着解離した MeX が續いて反應をするのには大したエネルギーの困難は存しない。



従つてかゝる化學反應には吸着によつて反應を起す可き分子の bond を切るに十分な觸媒の adsorption potential の最適値がある筈である。此れが爲めには活性集團は或る反應に對して其

の内部に於いて一定の原子数と原子の排列構造を取る必要がある。従つて其の活性も個々の反應に選擇的となる筈である。かく集團中の原子数には其の構造とエネルギー關係に二重の制限がある事は、活性度と原子数の間に云はゞ鋭い共鳴があると考へて宜しい。

此の種觸媒作用では φ_{Me-X} の値の増加は觸媒作用を助ける事になる。活性集團は活性化吸着の坐席となる。解離した物の其れからの變化(反應)は無活性の結晶表面で起ると考へられる。

Kobosew は電解還元等に於ける電極觸媒に於いて、第二の觸媒機構を考へてゐる¹⁴⁾。所謂 forced catalysis が此れであつて、活性化吸着の過程を通らずして

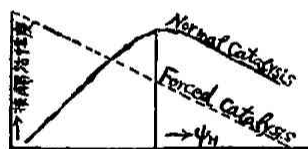


原子 (H) が電流によつて觸媒上に吸着し、エネルギーの障害は觸媒作用の反應の過程にある場合である。今、反應のエネルギー障壁を q_z とすると

$$q_z = p' \varphi_{Me-H} - q' \varphi_{A-H}$$

此の場合は前の通常觸媒作用とは反對であつて、 φ_{Me-H} 即ち adsorption potential が小なる程 q_z が小となり、反應し易くなる。毒物 (As, Hg) の添加* は φ_{Me-H} を甚だ低下するから、吸着水素原子の、水素添加を受ける分子への移行を容易にして觸媒作用を助ける事になる。かゝる場合、活性集團は adsorption potential の下げられた spots となるであらう。

第五圖は adsorption potential と接觸活性度の關係を兩觸媒作用に就いて示したものである。



第五圖

甚だ複雑な分子の場合は結晶相と amorphous phase の共働作用が考へられる。此の場合は結晶相は多數の格子原子によつて分子を吸着状態に置き、然して少數のエネルギーの豊富な原子からなる活性集團は化學反應を行ふ (bond の分裂及び飽和) 働きをする。

結晶格子は又反應の立體障害を減少する事が考へられるが、此の影響は甚だ小であつて、結局結晶相は擔體の働きが主であつて、従つて觸媒能は結晶構造によつては決定せず、反應分子と活性集團との間のエネルギー關係と、活性集團の存する amorphous phase の安定性 (θ or ξ) によつて決定される。

上述に従つて個々の活性集團の活性度 r を書くと

$$r = r_0 e^{\frac{pD_{X_2} - q\varphi_{Me-X}}{RT}}$$

crystallization coefficient θ は物質の性質の恐らく複雑な函數であつて、數式に示し得ないが、概念的に考へるに、先づ第一に關係のあるのは融點 T 。(格子の強さを示す) である。amorphous phase の安定性の限界温度の sintering temperature T_s は物質の融點と比例して下降する。事實、活性集團は "subcrystals" 又は "micro-drops" と考へる事が出来。温度 T_s は此の subcrystal の融點と考へられる。結晶の性質は subcrystals 中にも保存されてゐなければならない。又活性集團中の原子間力は擔體表面の adsorption potential を、はるかに超える程度に大であつて、集團の構造と性質は此等の力によつて決定されてしまふ。第一表に於ける觸媒の sintering の速度が擔體の種類によらず一定であつた事は此れが爲めである。

* 通常の觸媒作用の場合は毒物の添加によつて φ_{Me-H} は低下して抑制的に働く。

T_s 従つて T_0 が大なる程 θ が小となつて觸媒活性度は大となる事が考へられる. 實際水素添加の際融點の高い金屬程活性である事が認められた. 今觸媒の最高活性度を sintering temperature に相當してゐるとして, 前に求めた最高活性度の式を書きかへると,

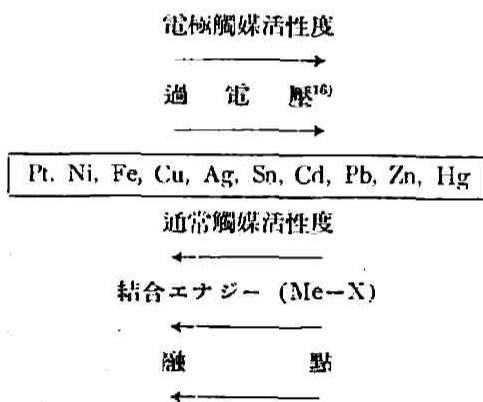
$$A_{\max} = \frac{r_0 e^{-\frac{pD_{X_2} - q\varphi_{Me-X}}{RT_s}}}{\rho \theta_0^{1/2}} F(n)$$

今種々の金屬の同一の大きさの結晶粉末を作り, θ_0 を同一になる様に注意して觸媒を製すると, 最高活性度の比は

$$\frac{A_{\max}^I}{A_{\max}^{II}} = \frac{e^{-\frac{pD_{X_2} - q\varphi_{Me-X}^I}{RT_s^I}}}{e^{-\frac{pD_{X_2} - q\varphi_{Me-X}^{II}}{RT_s^{II}}}}$$

今 II を融點の低い金屬とすると, $T_s^{II} < T_s^I$ となり, 原則的には $\varphi_{Me-X}^{II} \gg \varphi_{Me-X}^I$ の場合, 融點が低くともより活性なる觸媒がある事が考へられるのであるが, 實驗の結果は φ_{Me-X} は融點と共に下降するので, かくる觸媒は實際上存しない.

然し前の forced electrocatalysis に於いては, φ_{Me-H} の小なる程活性になるのであるから, 此の時は融點の低い金屬程活性觸媒となる. 此等の關係は次によつて一目瞭然である.



觸媒活性度の極大の條件を決定する上述の活性集團生成の理論は細胞や組織を擔體として起ると考へられる生物體内の觸媒反應を理解する重要な手がかりとなる. 例へば以前 Wilstätter が酵素を純粹に得やうとして失敗したのは, 酵素は普通の三次元的に安定に存在する化合物ではなく, 擔體上に fluctuation theory によつて集團を作つて二次元的にのみ存し得る性質の物であるからであると考えたと, 此の理論は此等の問題にも應用し得る譯けである.

理論の實驗例に對する應用

紙數の都合上簡単に原報を抜抄して説明する.

§1 木炭擔體鐵觸媒による NH_3 の合成 (Klachko-Gurvich & Kovosov's data⁽¹⁷⁾ の分析)

第一表の實驗値から上記の定理によつて P, n, r を計算して表に示すと第三表の通りである.

n は surface covering α , 溫度, 擔體の種類に關せず大體一定であつて, NH_3 合成の場合活性集團中の鐵原子は常に 3 個からなる事が解る.

本實驗と異なる Almquist & Black⁽¹⁸⁾ の NH_3 合成の實驗から得た鐵觸媒 (擔體無) の活性中心の數を用ゐて, 此表の r から觸媒の活性度を求めても, 本實驗で得た値と一致する事及び

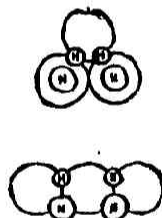
第 三 表

450°C				400°C		
a	n	P	r	n	P	r
0.0001	3.3	3800	7.0	—	—	—
0.000114	2.4	2400	15.20	—	—	—
0.00060	—	—	8.4	—	—	—
0.0012	3.8	4600	5.80	3.1	350	2.4
0.0020	2.1	1800	16	2.4	230	3.3
0.0060	(1)	(40)	—	—	—	2.1
0.020	—	—	—	(1.0)	(150)	(4.0)
平 均	2.90	3100	10.5	2.75	290	2.6

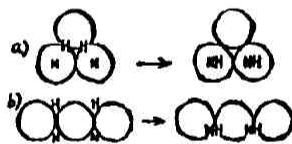
單一活性集團に對する活性化熱を計算すると、普通の鐵觸媒の活性化熱と類似の 27Cals となる事から、理論の次の基礎假定を良く實驗的に證明してゐる事になる。

- 1) 活性集團の性質(構造と活性度)は觸媒調製法に關係しない。
- 2) 活性集團は普通の結晶格子の或る element ではない(結晶生成より早く活性集團が生成する)。
- 3) 觸媒の結晶性の部分は其の表面に吸着する amorphous phase の活性集團の擔體の役目をするのみである。

本理論は集團中の原子の幾何學的配置に就いては何にも語らないが、第六圖の二つの場合を想像し得る。第七圖には NH_3 生成の模様を示した。即ち2個の Fe 原子は N_2 を活性化し1個の Fe 原子が H_2 を此れに結合する働きをする。



第 六 圖



第 七 圖

NH_3 合成の際、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等の還元又は分解によつて觸媒を製する時、 Fe_3O_4 からが最活性である事は從來極めて興味あり、又不可解とされてゐたが、本理論に

よれば、全く明快に理解できる。三原子活性集團が既に原料中に存するからである。

著者等は更に助觸媒 $\text{Al}_2\text{O}_3^{(10)}$ の添加を論じ、又第一表の r 、即ち表面原子中の活性原子の割合が最高活性の時最高の値を取り、35%に及ぶが、此れが助觸媒添加の時の割合50%と大體一致してゐる事は極めて興味ありと云つてゐる。又第三表の P は $400\sim 450^\circ$ の温度の變化に對して10倍になる事も興味深き事である。

§2 血炭及び BaSO_4 を擔體とせる Pd によるフマル酸の水素添加 (Sobolitschko & Zimmerman's data⁽²⁰⁾ の分析)



此の實驗では擔體表面上の Pd の濃度高くして、結晶を一部生成する事が考へられるので、 n の正確な計算を期待し得ないが、同様の計算によつて Pd-血炭、Pd- BaSO_4 共に $n=2$ となつた。移動領域の面積 P は BaSO_4 の方が血炭より3倍大であつた。此れは BaSO_4 の方が血炭より結晶がはるか大であるからである。此の場合2個の活性原子が H_2 を活性化し、フマ

ール酸は通常の結晶格子に吸着されて反応が進むものと解される。

§3 Ni-glass によるエチレンの水素添加 (Dankov's data²¹⁾ の分析)

§2 同様濃度の高い場合であるが、 $n=4$ を得て、各 CH_2 に 2 原子づつ要するものと考へられる。

§4 シンナミン酸の電解還元 (Monblanowa, Kobosew, & Philippovich's data²²⁾ の分析)



前にも述べし如く、此の場合は普通觸媒毒 (As, Hg) が却へつて觸媒 (Pt, Fe) を活性化する。且つエネルギー關係が普通觸媒の正反對であつて、活性集團は amorphous phase の不飽和なエネルギーに富んだ原子群でなくして、毒の吸着によつて不活性となつた普通格子の原子群で、adsorption potential の低下した spots である。然し理論の同様の應用によつて $n=2$ を得た。此れはフマル酸の水素添加の場合と同様である。

§5 エチレンの水素添加に白金分散度の影響 (Dankov & Kochetkov's data²³⁾ の分析)

此れは理論の部の §5 の適用例であるが、Dankov の data に於いて微結晶の大きさが正確に決定されてないのと、本理論の此の問題への應用が不完全であるのとで、計算の結果は極く定性的の範囲を出ない。(7)、(8) 兩式の適用によつて活性集團の所在が面か稜かを決定する事が出来る。 n を計算すると、面とすれば 8 となり、稜とすれば 30 となる。30 個も多數の原子が活性集團を作るとは考へられないので、結晶の面に活性集團は存すると考へて宜しい。8 個でも尚多いが、此れは理論適用の不完全によるものであらう。然し 8 個と云ふ數字はエチレンの水素



添加に關與する原子數に等しい。

次に表面に於ける活性原子の數を計算して見ると、表面原子の 2.5% となり、Fe の場合の 0.1% に較べ餘程 Pt の方が amorphous phase の生成が容易である事が解る。此れ Pt の方が融點が高い爲めであらう。

§6 水素の酸化の觸媒作用 (§5 と同者の data の分析)

此の場合は $n=6$ となり、§5 のエチレンの時と比較すると、 $\frac{8}{6}=\frac{4}{3}$ となり、此等反應にあづかる原子數の比に等しい。

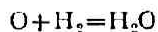
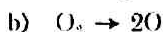
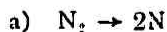


従つてエチレンの水素添加の場合を $n=4$ とし、此の場合を 3 とした方が合理的である。

結 論

以上 6 つの反應に就いて理論の應用を論じて來たが、此れを 2 つに大別して見ると、

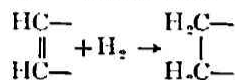
1) chemical bonds の分裂に伴ふ 2 原子分子間の反應 ($\text{N}_2\rightarrow 2\text{NH}_3$; $\text{O}_2\rightarrow 2\text{OH}_2$)



a), b) に示す如く反應が良く似てゐるが、活性集團中の原子の数も兩者3個である。3原子中2原子は N_2 或は O_2 を活性化し、残りの1原子は H_2 を此れに連結する役割をする。アムモニヤ觸媒は O_2 の酸化にも良い觸媒である。然し逆は眞ではなく、此れは Pt-N, Pd-N bond のエネルギーが小の爲め、Pt, Pd は N_2 を活性化出来ないからである。

2) エチレン bond の飽和反應

上例の残りの4つの反應が此れに屬するが、活性



集團中の原子数は2~4である。上例の吟味から考へて、2の方が正確な又適當な實驗から得た値であるから、エチレン bond の水素添加には極小として2原子集團が作用をすると見られる。

最後に異相系觸媒反應の間に、反應分子の構造と其れを活性化する活性中心の構造の間の關係を知る爲めに、同一擔體上の同一觸媒を用ゐて、種々の分子の變化に對して、n の値の變化を決定する事は極めて興味ある問題である。此れが爲めには $Ni(CO)_4$ の分解によつて木炭上に Ni を極めて稀薄に附けた觸媒を用ゐて、脂肪族と種々の環狀炭化水素の水素添加反應をやつて見る事が適してゐる。又 $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ の分解は低温 (120~150°C) で行はれ、酸化物の様に高温に於ける酸化還元を要しない點が此の種研究に極めて適してゐるのであるが此れは今後の實驗結果に待つのみである。(京大化學教室雜誌會に於いて、14. 6. 14)

活性集團中の原子數

反 應	原 子 數	觸 媒
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	3	Fe
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	3	Pt
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HOOCCH} \end{array} + H_2 \rightarrow$	2	Pt
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array} + 2H \rightarrow$	2	FePt
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} + H_2 \rightarrow$	4	PtNi

文 獻

- 1) *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **IX**, 805 (1938); *ibid.*, **X**, 1 (1939).
- 2) *J. Phys. Chem.*, **30**, 145 (1926).
- 3) *Z. Elektrochem.*, **35**, 573 (1929); *Z. Physik. Chem. [B]*, **1**, 385 (1928).
- 4) *ibid.*, **35**, 567 (1929).
- 5) 目下印刷中。
- 6) Mittach & Keinecke, *Z. Elektrochem.*, **38**, 666 (1932).
- 7) Zelikov, Stefanovsky & Tortarsky, *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **111**, 2 (1935).
- 8) Schwab & Zorn, *Z. Physik. Chem. [B]*, **32**, 167 (1936).
- 9) *Physik. Z.*, **13**, 1069 (1912).
- 10) Svedberg, *Z. Physik. Chem.*, **73**, 547 (1910).
- 11) 田中芳雄, 最新化學工業大系 (接觸反應 p. 234).
- 12) Schuster, *Z. Elektrochem.*, **38**, 614 (1932).
- 13) *The Mechanism of Contact Catalysis*, (1936).
- 14) Kobosew & Monblanowa, *Acta Physicochim. U. R. S. S.* **4**, 395 (1936); *ibid.*, **I**, 611 (1934).
- 15) *Ber.*, **63**, 375 (1930).
- 16) Kobosew & Nekrassow, *Z. Elektrochem.*, **36**, 529 (1930).
- 17) 5) に同じ。
- 18) *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2814, 2820 (1926).
- 19) 引用文獻多數, 原報を見よ。
- 20) *Ber.*, **63**, 375 (1930).
- 21) *J. Phys. Chem.*, **4**, 326 (1933) (Russ.).
- 22) 目下印刷中。
- 23) *C. R. Acad. Sci. U. S. S. R.*, **2**, 259 (1934).