

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (9/9)

岡本康昭

間戦期に、科学は大変革を迎えることになる。物質観が覆り、原子の電子配置に基づき周期律表の意味が理解され、化学結合の本質が明らかになり、さらに化合物や結晶の構造、反応が理解されるようになりつつあった。原子構造モデルが、1913年、Bohr (図 171) により提出されたが、その定常状態仮説の含意するところは明確ではなかった。Arnold Sommerfeld (1868-1951, ドイツ)は、1916年、Bohr モデルを一般化し、量子条件の定式化を行った。Wolfgang Pauli (1900-58, スイス, 図 172)は、1924年、Pauli の排他律を発見し、原子スペクトルおよび周期律を説明した。前期量子論が確立された。

Einstein (図 153) は、1905年に光量子仮説を提出していたが、1922年、Arthur Holly

Compton (1892-1962, アメリカ)は X 線の電子による散乱実験から、X 線はその波長に対応するエネルギーと運動量をもつ光量子として説明できることを示した。光の粒子性を示す有力な実験証拠であった。Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987, フランス, 図 173)は、1923年、光量子仮説をさらに発展させて、物質波の概念に達した。電子など物質粒子も波動性をもつと考え、波動と粒子の間に一定の対応関係を想定した (図 174)。物質波の概念で、Bohr の定常状態仮説を合理的に説明できることを示した。さらに、Erwin Schrödinger (1887-1961, オーストリア, 図 175) は、1926年、物質波の概念をさらに発展させ、数学的な定式化を行った。水素原子について波動方程式を解き、電子の取りうるエネルギーは不連続で、Bohr の仮定した電子軌道の考え



図 171 Niels Henrik David Bohr (1885-1962, デンマーク)夫妻 : デンマーク, 1985, #785.



図 172 Wolfgang Pauli (1900-58, スイス) : オーストリア, 1983, #1263.

と一致し、しかも水素原子スペクトルを定量的に説明できることを示した。さらに、電子軌道のエネルギーと形状は、量子数で規定されることを明らかにした。一方、Werner Karl Heisenberg (1901-76, ドイツ, 図 176)は、1925 年、行列形式による量子力学を完成させ、1927 年には、不確定性原理を提唱した。Schrödinger の波動力学は、Heisenberg の理論と等価であることも証明され、量子論の基礎が確立された。Born (図 156) は、1926 年、波動関数に確率論的解釈を与えた。Einstein は、「神は、サイコロ遊びをしない」と言って確率論的解釈に強く異を唱えた^{1,2}。Schrödinger も Einstein の立場であった。1927 年、ブリュッセルで開催された第 5 回 Solvay (図 69) 会議では、Einstein と Bohr の間で激しい論争が繰り広げられたが、決着は付かなかった²。

科学におけるパラダイムシフトが起こりつつある中、暗雲は容赦なく襲い掛かってきた。Born は、ユダヤ系としてナチスにドイツを追われ、1933 年、イギリスに亡命せざるを得なかった。物理化学者、触媒化学者の Haber, Freuntlich, Polanyi, Schwab らもドイツからの亡命を余儀なくされた。Laue (図 162) や James Franck (1882-1964, ドイツ, 図 156)は、アンチファシズムを明確にし、ドイツを去った。一方、Schrödinger も

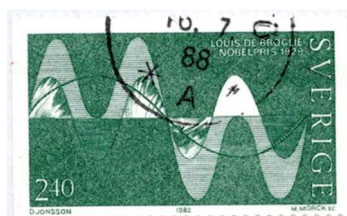


図 173 Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987, フランス) : スウェーデン, 1982, #1427.

ベルリンを去ったが、「政治に巻き込まれたくない」という、やや消極的な理由であったともいわれている²。一方、ノーベル物理学賞受賞者である P.E.A. von Lenard (1862-1947, ドイツ)や J. Stark (1874-1957, ドイツ, 図 107)らはナチスに心酔し、「アーリアン物理学」を唱え、相対性理論や量子力学をユダヤ人の独断として排撃した。ここにドイツの科学は第一線から転落していった。

20. Langmuir と表面科学, 表面反応機構

触媒化学分野においても、1910-30 年代の戦中から間戦期に基礎理論で大きな進展が見られた。Irving Langmuir (1881-1957, アメリカ, 図 177)の研究を紹介する前に、彼の研究テーマとなった照明用電球に関し、当時の状況をまず振り返っておきたい。イギリスの化学者で触媒化学へも大きな貢献をした H. Davy は、1802 年、炭素を電極とするアーク灯を発明した。しかし、当時は電池の時代であり、一般に使われることはなかった。アーク灯は、発電機が実用化され(1866),



図 174 物質波 : フランス, 1994, #2420.



図 175 Erwin Schrödinger (1887-1961, オーストリア) : スウェーデン, 1982, #1426.

電気が使われようになった 1876 年になりやっとなり、パリのコンコルド広場に街路灯として点灯され、広場を照らした。19 世紀後半から 20 世紀初めは、一般家庭では、照明用にはガス灯が普及していた。余談だが、日本でアーク灯が初めて点灯されたのは、1878 年、工部大学校（1886 年より東京帝国大学工学部に包摂）の大ホールであった。1882 年には、東京の銀座に街路灯として使われた。

白熱電球は、多くの試みがなされていたが、イギリスの化学者 J. Swan が、1878 年に真空炭素電球を発明した。炭素フィラメントの太さは 4 mm もあったが、寿命は 40 時間程度であった。翌 1879 年、発明家 Thomas Alva Edison (1847-1931, アメリカ, 図 178) は、木綿糸を炭化してフィラメントとし、炭素電球として実用化した。1880 年には、京都石清水八幡宮の真竹から作った炭素フィラメントが優れていることを見出し、10 年間使われた。寿命は 1200 時間程度であった。1882 年に世界最初の中央火力発電所が、ロンドンとニューヨークに建設されている。1898 年からヨーロッパでは、オスミウムフィラメントが用いられ始め、1905 年頃まで使われた。因みに、Haber は、オスミウムランプに使われるオスミウムがアンモニア合成触媒として高活性を示すこ

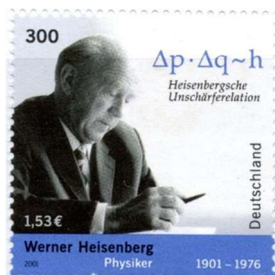


図 176 Werner Karl Heisenberg (1901-76, ドイツ)と不確定性原理：ドイツ，2001.

とを見出し、工業化への第一歩を踏み出した³。さらに、1902 年には、ドイツのジーメンス社がタンタルフィラメントを開発した。1904 年には、オーストリア・ハンガリー帝国の化学者 A. Just と F. Hanaman が、タングステンフィラメントを発明した。粉末を結着剤でフィラメントに加工していた。1906 年に商品化したが、加工が困難であり、衝撃には弱かった。いずれの白熱電球も真空タイプであった。一方、ゲッティンゲン大学の Nernst (図 142) は、1897 年に、発熱体として金属ではなくセラミックス(Zr-Y 酸化物)を用いた白熱電球を発明した。炭素フィラメントより効率が良かったので、「Nernst ランプ」として商品化され、タングステンフィラメントが実用化されるまで使われた。ただ、Nernst の光源は、後に赤外分光器の光源グローバー(SiC)の発明へと繋がった。



図 177 Irving Langmuir (1881-1957, アメリカ)：ミクロネシア，2001.

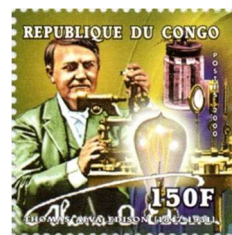


図 178 Thomas Alva Edison (1847-1931, アメリカ)：コンゴ，2000.

Langmuir は、1881 年、ニューヨークで生まれ、1903 年には、コロンビア大学で冶金工学を学び卒業した⁴⁶。Langmuir は、当時のアメリカ人科学者と同様、さらなる研鑽を志して科学の中心地ドイツに渡り、Nernst の下で、学位論文の研究を行った。Nernst は、Nernst ランプのフィラメントを触媒とする空気からの酸化窒素の生成と平衡を課題として示した。空中窒素の固定が社会的に求められていた時代である。しかし、酸化窒素は生成せず、結局、白金フィラメントでの二酸化炭素の解離などへと研究はシフトした⁴⁷。学位論文の題目は、「解離気体の冷却中での部分的再結合について」であった⁵。Langmuir は、Nernst の下で、理論と実験を習得した。

Langmuir は、帰国後 Stevens 工業研究所で研究と教育に携わったが満足できず、1909 年に GE (General Electric Company) の誘いに応じて入社し、GE の研究所での研究活動が始まった。GE では、1906 年に W.D. Coolidge が、タングステン線をフィラメントとする白熱電球を開発していた。しかし、タングステンフィラメント電球は、使用中に黒ずみ、また寿命も短かった。電球内の真空度を高めれば寿命は延びると予想されていた⁵。入社したての Langmuir は、研究テーマとして電球の性能向上を選んだ。Nernst の下での研究の延長とも取れる課題であった。しかし、Langmuir は、まるで宝箱から宝玉を次々取り出すように、タングステン電球の研究・開発から新しい科学的発見を矢継ぎ早に成し遂げていった。

Langmuir は、当時、電球の真空度をさらに上げる手法がなかったことから、逆に、フ

ィラメントに及ぼす低圧気体の影響を検討し始めた。黒ずみはタングステン(酸化物)の昇華によるものであることを明らかにした。彼は、窒素やアルゴンのような低圧の不活性なガスを封入し、またフィラメントの形状をコイル状にすることで、タングステンの消耗を抑え、寿命を大幅に伸ばすことに成功した。1913 年、入社後 4 年目のことである。この効率の良い、寿命の長い、しかも安価な白熱灯の発明により、街灯はアーク灯からガス封入白熱灯へと瞬くうちに入れ替わった。Langmuir は、引き続き研究の過程で、タングステンフィラメント(W-Fil, 1500K)上で水素分子から原子状水素が生成する発見から化学吸着理論を確立し^{4,5,8}、気相の対流と熱伝導の法則を見出し、空間電荷の概念を提出し、さらに熱電子放出現象を真空管・電子産業へと発展させた。また、プラズマという用語を導入し、さらには、表面科学分野の創成と触媒基礎理論への展開を行った^{4,5}。Langmuir は、Faraday (図 12) を彷彿とさせる。

1910 年以前、表面近傍の濃度の増加である吸着現象は、重力による地球大気の保持と似ており、表面からの距離が増すほど濃度が減じると考えられており、物理現象であると、一般的には捉えられていた⁸⁻¹⁰。Van der Waals (図 179) は、液相と気相の境界

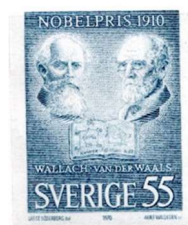


図 179 Johannes Diderik van der Waals (1837-1923, オランダ), 左は精油化学の Otto Wallach : スウェーデン, 1970, #879.

には、遷移相という密度や性質が連続的に変化する相が存在すると主張していたが、この遷移相の考えが吸着や表面張力などに適用されていた。1907年には、Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941, ドイツ)は、実験的に吸着等温式($q = aP^{1/n}$, q : 吸着量, P : 平衡吸着圧, a , n : 定数)を提案していたが、理論的根拠が乏しく、熱力学的にも問題があった⁶。Freundlichの吸着等温式は、吸着熱が吸着量の増加に伴い減少する場合に適用できることが知られている¹¹。Bredigの下で研究を行った Michael Polanyi (1891-1976, ハンガリー)は、1914年、表面近傍のガス分子と気相ガス分子間の化学ポテンシャルの差から吸着平衡を考察した(ポテンシャル理論)^{6,11}。Polanyiは、表面と吸着分子間の van der Waals 力による引力は、表面からの距離により決定されるとした。多分子層吸着モデルの一型である。

Langmuirは、タングステン電球内での低圧ガス存在下での W-Fil の挙動を検討していた。電球では、使用中に球内の真空度が上昇する現象が見られる。1912年、Langmuirは、 10^{-3} - 10^{-2} mmHg の圧で導入した水素が、W-Fil (1300-2500 K)の存在で次第に消失してしまうことを見出した¹²。消失速度はフィラメント温度の上昇とともに増大するが、減少量には飽和現象が見られた。電球の加熱(115°C)により、消失した水素の一部は回収された。Pt-Fil や Pd-Fil ではさらに著しい水素圧の低下が観察された。これらの結果より、水素は W-Fil に「溶解」し、生成した水素原子は気相に拡散し、電球ガラス表面に衝突、吸着すると考察した。残留水素ガスを排気後、室温で酸素を導入すると、酸素圧の低下が見られ、原子状水素が高い反応性

を持っていることを示した。また、電球ガラス表面に昇華した WO_3 とも反応した。さらに、 PH_3 の分解で生じたリンとも反応し、 PH_3 を再生することを示した¹²。1913年には、さらに、低圧酸素存在下での W-Fil の挙動を検討し、加熱中の酸素圧の低下を定量的に評価した¹³。酸素圧 10^{-4} atm 以下、1500K 以上では、 WO_3 が生成すると同時に昇華した。しかし、1900K、 10^{-6} atm 酸素存在下では、W-Fil の熱電子放出強度 (Edison 効果) が何千分の一にまで減少することから、W-Fil 表面には酸素が何らかの状態が存在していると推定した。この表面酸素の存在により、水素分子からの原子状水素の生成は、1500K でも完全に抑えられた。

Langmuirは、気体分子運動論から計算される酸素分子の W-Fil 表面への衝突回数を用いて、酸素圧の減少速度から付着係数 ϵ を計算した。 ϵ は圧力には依存しないが、温度の上昇とともに Arrhenius の速度式に従って増加することを見いだした。 ϵ が圧力には依存しないことより、酸素は多分子層ではなく単分子層吸着しているに違いないと推定している^{12,13}。しかし、吸着分子と吸着媒表面間での「化学結合を伴う化学吸着による単分子層形成」という概念は、まだ明確には着想されておらず、1916年まで待たねば

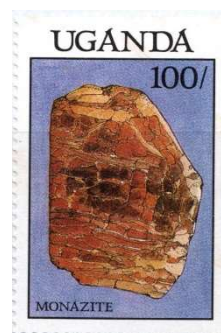


図 180 モナズ石($CePO_4$), 不純物として Th を含む: ウガンダ, 1988, #605.

ならなかった。一方, Haber (図 151) は, 1914 年, 溶液中のイオンや分子が, 沈殿粒子表面への吸着により取り込まれることを示唆し, その吸着力は化学的であり, 静電力によると考えた¹⁴。Welsbach (図 145) により発明されたガス照明用マントルに使われていた硝酸トリウムの製造は, モナズ石 (図 180) からの抽出, 化学処理で行われていたが, その際, 不純物である放射性のラジウムを取り除く必要があった。その抽出工程の課題に関する Haber の考察であった。

量子力学が構築される前夜の 1910 年代における化学結合に関する考えを振り返ってみる。1873 年に van der Waals は, 分子間相互作用を考慮した状態方程式を提案したが, 物理的な相互作用である。1905 年, Alfred Werner (1866-1919, スイス, 図 181) は, 金属錯体の構造と化学結合を, 主原子価, 副原子価という概念で説明したが, その結合の本性については, 言及できなかった。しかし, 配位数という用語を提案している¹⁵。イオン結合の考えは, Walter Kossel (1888-1956, ドイツ) により 1916 年に提出された。Born と Haber は, 1919 年に, Born-Haber サイクルの考案により, イオン結晶の格子エネルギーを理論的に求めた。原子間での電子対の共有による共有結合の概念は, Gilbert Newton Lewis (1875-1946, アメリカ) により



図 181 Alfred Werner (1866-1919, スイス) 右は超電導現象の発見者 H. Kamerlingh Onnes : スウェーデン, 1973, #1028.

提案されたが, 1916 年のことであった。Langmuir は, これらをさらに洗練し, 発展させた。配位結合の概念は, 1923 年, Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952, イギリス) により提出されている。

1912 年以降の Bragg 父子 (図 164) による種々化合物の結晶構造解析結果は, Langmuir にも大きな驚きを与えた。結晶は分子が物理的な凝集力によって集合しているとの当時の一般的な考えに反し, それぞれの分子は結晶内で区別できず, 原子は周囲の多くの原子と化学結合をもっており, 結晶は一つの「分子」であると Langmuir は捉えた(1916)⁹。例えば, NaCl 結晶 (図 182) 内では, NaCl 分子は存在しないことを例とした。結晶内では, 主原子価が使えない時には, 副原子価で結合していると推定し, この考えを吸着現象にも拡張した。金属の蒸発熱, 圧縮率などから原子間結合力の結合距離依存性を推算し, 原子間に働く引力は, 結合距離の 10-30% だけ大きい距離で最大となり, 2 倍程度離れると無視できると結論した。これらの化学結合に関する考察により, Langmuir は, 表面原子と吸着分子(原子)間での化学結合の形成による単分子層吸着の科学的概念に到達した⁹。吸着現象を初めて原子論的観点から追求した結果である¹⁶。

Langmuir は, さらに, 固体表面へのガス分子の衝突は, 当時信じられていたような弾性衝突ではなく, 非弾性的である, すなわ

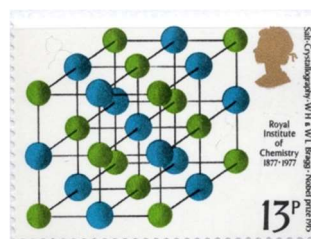


図 182 NaCl 結晶 : イギリス, 1977, #809.

ちガス分子は一度固体表面の化学的引力で吸着し、一定時間滞留した後、脱離すると考えた^{9,17}。一方、第二層—第一層吸着種間の相互作用は、第一層吸着種—表面原子間の相互作用に比べ十分小さく、第一層吸着種上への分子衝突は滞留時間が短く、事実上弾性的と考えた。Langmuir は、以上の仮定の下、熱力学的取り扱いではなく、気体分子運動論に基づく速度論的取り扱いで吸着現象の解析を試みた。ガス分子 1 の表面への衝突回数 μ_1 (mol/cm² s)は、 $\mu_1 = P_1/(2\pi MRT)^{1/2}$ で与えられる。ここで、M は分子量である。 α_1 を凝縮係数¹⁸ とすると、吸着速度は、 $\alpha_1\theta\mu_1$ で与えられる。 θ は空サイトの割合である。脱離速度は、 θ_1 を吸着種の被覆率とすると、 $v_1\theta_1$ で与えられる(v_1 は定数)。ただし、吸着分子間に相互作用は働かないと仮定した。吸着平衡状態では、 $\alpha_1\theta\mu_1 = v_1\theta_1$ となり、 $\theta + \theta_1 = 1$ を考慮すると、 $\theta_1 = \alpha_1\mu_1/(v_1 + \alpha_1\mu_1)$ となる⁹。 μ_1 が圧力 P に比例することを考慮すると、この式は、いわゆる「Langmuir の吸着等温式」に他ならない。 v_1 は、表面原子と吸着分子間に働く力の大きさに依存し、その力の性質は固体を形成している力と同じく化学的であると、Langmuir は考察している。1912–13年に見出した W-Fil 上での原子状水素の生成を化学吸着の証拠としてあげた。また、1500K での低圧 H₂/O₂ 混合ガスを用いた実験より、10⁻⁸ atm の酸素存在下、水素の吸着が阻害され原子状水素が発生しないことを、酸素の化学吸着による単分子層形成の根拠としている⁹。この性質は、WO₃ 層あるいは圧縮酸素分子層の形成から推定される性質と大きく異なるからである。解離吸着により生成した酸素原子は、二つの主原子価で表面タングステン原子と化学

結合していると推定している。同様な考察を W-Fil での CO/O₂, CH₄/O₂, (CN)₂/O₂, N₂, CO, H₂O などの低圧ガスの吸着挙動についても行った⁹。Pt-Fil では 900K でも (CN)₂ 共存下では O₂/CO 反応は完全に抑えられており、1000K で (CN)₂ が徐々に酸化されるにつれ CO の酸化反応が始まることから、(CN)₂ は活性な Pt 表面を覆い尽くしており、触媒毒になっていると推定した。大気圧下でも低圧下でも、触媒活性に及ぼす触媒毒の効果は同じであることから、大気圧下でも化学吸着の考えを適用できると結論した⁹。1916年のことである。

Langmuir は、さらに解離吸着のように複数の吸着サイトを必要とする場合や複数の分子種が吸着し反応する場合に対しても考察を進め、触媒反応結果と比較した⁹。反応分子が、吸着に際し、n 個のサイトを必要とする場合、吸着速度は $\alpha\theta^n\mu$ で与えられ、吸着分子間の反応で生成物が n 個のサイトを必要とする反応の速度は、 $\theta^n\theta_1^m\theta_2^p$ に比例する (1, 2 は反応物, n, m, p は整数)。例えば、低圧での CO 酸化反応において、 $\theta \sim 1$ の場合、CO 吸着、O₂ 解離吸着に対し、それぞれ $\alpha_1\mu_1 = v_1\theta_1$, $\alpha_2\mu_2 = v_2\theta_2^2$ で吸着平衡が記述される。表面反応速度 ω は、 $\omega = v_3\theta_1\theta_2$ で与えられる (v_3 は速度定数)。結局 ω は $\mu_1\mu_2^{1/2}$ に比例し、反応速度は CO 圧に 1 次、酸素圧に 1/2 次に比例することになる。Bodenstein らは、石英上での CO 酸化反応では、反応速度が $P_{O_2}^{1/2}$ に比例することから、酸素吸着層の厚さが $P_{O_2}^{1/2}$ に比例して変化するためと説明していたが(1905)、Langmuir は、以上のように、化学吸着説で説明できることを示した。また、Freundlich らの血炭 (blood charcoal) を触媒とするフェニルチオ

尿素の酸化反応も、同じ酸素圧依存性を示すが(1916)、同様に説明している。

さらに $\theta_1 \sim 1$ の場合についても、Langmuir は考察を進めた。反応分子 1 の吸着平衡は、 $\alpha_1 \theta_1 \mu_1 = v_1 \theta_1 \sim v_1$ で表される。反応分子 2 が吸着し、反応する速度は、通常、 $\theta_2 \mu_2$ で与えられ、 $\omega = v_2 \theta_2 \mu_2$ と表されるとした。よって、 $\omega = v_2 \theta_2 (v_1 / \alpha_1 \mu_1)^{1/n}$ 。これは、反応分子 1 が触媒毒となる場合で、不均一系触媒反応で見出されている。Bodenstein と Fink は、白金触媒上での SO_2 (図 183) の酸化反応速度が、 $P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}_3}^{1/2}$ に比例することを報告している¹⁹。彼らは、 SO_3 の吸着層の厚さが $P_{\text{SO}_3}^{1/2}$ に比例して増加し、 SO_2 がその層を拡散し、反応するためと説明している(1907)。しかし、Langmuir は、 SO_3 の吸着が二つの吸着サイトを必要とし($n=2$)、単分子層を形成していると仮定し、説明可能であると主張した⁹。実際、その後の Fink の測定では、 SO_3 の吸着量は単分子層に相当する程度であった⁹。Nernst (図 142) は、固体触媒反応では、一般に、吸着層を通して反応物質が拡散し、反応物質は触媒に触れると瞬間的に反応する機構を考え、それ故、反応速度は拡散速度で決まると提唱していた²⁰。Bodenstein と Fink の考察は、それら当時の一般的な反応機構をさらに敷衍したものであったが、



図 183 SO_2 (砂糖の精製に用いられる), 製糖技術者協会会議: キューバ, 1970, #1556.

Langmuir は単分子層吸着の形成と吸着種間の表面反応で触媒作用を理解できることを明確に示した。

Langmuir は、化学吸着による単分子層形成の理論をさらに推し進め、いくつかの系について吸着量測定を行った(1918)¹⁰。 $\theta_1 = \alpha_1 \mu_1 / (v_1 + \alpha_1 \mu_1)$ の式を、 $\alpha_1 / v_1 = \sigma_1$ とおき、 $\theta_1 = \sigma_1 \mu_1 / (1 + \sigma_1 \mu_1)$ の式に書き改めた。

「Langmuir 吸着等温式」の誕生である。N を Avogadro 数、 N_0 を吸着サイトの数、 η を吸着ガスのモル数とすると、 $\eta N / N_0 = \theta_1$ となる。ガスの吸着量を q とすると、 $q = abP / (1 + aP)$ の形となる(a, b は定数)。Langmuir は、 $(P/q) = (1/ab) + (P/b)$ と書き直し、実験結果がこの式に合うことを確認した。 μ は圧力から計算できるので、 η, α, N_0 を推算できた。Langmuir は、上記の均一な一つの吸着サイトに一分子吸着する場合(Case I)の吸着等温式に加え、種々の状況に対応する吸着等温式の基本的な考え方を示した¹⁰。すなわち、Case II: 一種以上の吸着サイトが存在する場合、Case III: 非結晶性表面での吸着、Case IV: 一吸着サイトへの一分子以上の吸着、Case V: 分子の原子状での解離吸着、Case VI: 単分子層以上での吸着、に対してである。Case VI の場合は、後に Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, Edward Teller により、い



図 184 雲母: フランス領南方・南極地域, 2000, #259.

いわゆる「BET 式」として発展、定式化されている(1938)²¹。N₂, CH₄, Ar, O₂の低圧(< 10⁻⁴ atm), 低温(90,150K)での雲母 (図 184) やガラスへの吸着は, Case I や II で表された^{6,10}。吸着分子—表面間の結合は, 副原子価によると考察した。一方, 300°Cで H₂/O₂ 低圧ガスでの処理により活性化した白金への O₂, CO, H₂の吸着量を測定した。酸素の場合には, 速やかに吸着し, 360°Cでの排気によっても脱離しないが, 酸素吸着後, 水素や一酸化炭素を導入すると, それぞれ水, 二酸化炭素が生成した。O₂, CO, H₂では, 単分子(原子)層に対応する量以上の吸着は見られず, 主原子価による化学吸着であると結論した。CO の場合は, C 原子で吸着し, 水面上の脂肪酸単分子膜のように, 吸着分子の配向が起こることを予想している¹⁰。Langmuir の化学吸着理論で用いられている「副原子価」は, 配位結合に加え van der Waals 力を含んでいるが, 当時はまだ量子力学的相互作用に関する議論は不可能であった。Langmuir は, 液体, 溶液の表面張力, 液体表面の油膜などの分野でも分子論的視点から大きな貢献を成し遂げた^{4,5,8}。

余談ではあるが, 吸着関係の用語は, 当時まだ十分には確立されていなかった模様である。Langmuir は, 吸着には adsorption を用いているが, 脱離を表す場合 evaporation を用い, 吸着サイトに対応する用語として elementary space を用いている。表面科学として誕生したばかりの領域であった。さらに, Langmuir は, catalyst という用語が既に使われていたにも拘わらず, 触媒を catalyzer と記しているのも興味深い。当時は, まだ, 用語が十分には統一されていなかったようである。ただ, 1922 年以降は catalyst を用い

ている²⁰。さらに, 横道に逸れるが, 1916 年の Langmuir の論文⁹の直前に掲載されている論文の末尾に, 「この論文に関して Ostwald からの返信がなかったが, ヨーロッパ戦争により, ドイツ国内か, あるいは途中で手紙の検閲があったためであろう」と, 編集者の断りがある。第一次世界大戦の真っ最中のことであった。アメリカは 1917 年に参戦し, Langmuir は, 大戦中, 科学動員の一環として, 潜水艦の探知システムの開発に関与した⁵。

触媒反応機構の解析に, Langmuir は化学吸着理論を適用した。触媒化学における新しい手法であった。触媒反応機構として三種の機構が可能であると提案した²⁰。1) 吸着種間の反応, 2) 吸着種と固体原子間の反応, 3) ガス分子の吸着分子(原子)への衝突による反応, である。1)に関しては, 既に Langmuir は, 1916 年に, 定式化している⁹。後に, Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967, イギリス)が今日通常使われる形式に改め(1933)²², Langmuir-Hinshelwood 機構と呼ばれている。2)の反応機構は, Prins²²の指摘するように, Mars-van Krevelen 機構の第一段階を表している。3)の機構は, 通常 Eley-Rideal 機構と呼ばれている。Eric K. Rideal が, 1939 年, 化学吸着種間, 化学吸着種とガス分子間の機構に加え, 化学吸着種と物理吸着分子間で起こる反応機構を提案し²³, Eley がその反応機構を *o*-H₂-*p*-H₂変換反応や H₂-D₂交換反応などの解析に用いたことによる。Langmuir は, 1922 年の論文中, 化学吸着種上に吸着し, 脱離する前に反応する場合と気相分子の衝突で反応する機構を区別できないと断っている²⁰。前者は物理吸着分子の状態である。しかし,

ガス相分子と物理吸着分子は、触媒表面との熱平衡の点において異なる。Prins は、化学吸着種と気相分子間で起こる触媒反応機構を Langmuir-Rideal 機構、物理吸着分子との間で起こる反応機構を Eley-Rideal 機構と呼ぶべきと指摘しているが²²、同感である。因みに、IUPAC では、「Langmuir-Hinshelwood 機構は、反応が表面の吸着種間で起こる表面触媒作用機構」、「Langmuir-Rideal あるいは Rideal-Eley 機構は、反応が気相分子と表面吸着種間で起こる表面触媒作用機構」と定義されている²⁴。Langmuir-Rideal 機構は認知されている。

Langmuir は、CO 酸化反応の反応機構をいくつか仮定し、対応する速度式を導出した。それらと Pt-Fil 触媒上、低圧(<0.1 mmHg)での実験結果とを比較し、反応機構を推定した²⁵。Case I の反応機構では、CO 分子は Pt に可逆的に吸着するが、吸着 CO は酸素とは反応しない。O₂ は分子状で Pt に可逆吸着し、気相からの CO 分子と反応し CO₂ と原子状 O を生じる。原子状 O は、気相からの CO 分子と反応し、CO₂ を生成する。Case II では、CO は 1 サイトあるいは 2 サイトに可逆吸着するが、吸着酸素とは反応しない。O₂ は、不可逆的に解離吸着し、気相からの CO 分子と反応し、CO₂ を生成する等、複雑な反応機構を種々想定し、それぞれの反応機構に対し速度式を導き、実験結果との比較を行った。500-700K での CO 酸化反応では、反応速度は P_{O2}/P_{CO} に比例し、Case II の反応機構で説明できると結論した。CO、O₂ の脱離挙動も参考にしている²⁵。H₂/O₂ 反応についても同様に検討した²⁵。反応機構が複雑で、しかも定式化に多くの仮定を含むので、必ずしも正しい結論とは考えにくい、反応機構推定への一つの手法を与えた。

Langmuir の化学吸着理論は、1931 年、Hugh Statt Taylor (1890-1974, イギリス)によりその本質がより明確に纏められた^{26,27}。Taylor は、1931 年、化学吸着には通常化学反応と同様、活性化エネルギーが必要であると提案した。当時はまだ吸着速度は非常に速く、遅い場合は拡散などの 2 次的因子によると考えられていた時代である。Taylor は、吸着過程における活性化エネルギー概念の導入により、吸着における「異常現象」が説明できることを示した。例えば、ニッケルへの水素の吸着量は、吸着温度の上昇とともに減少し 100K 付近で最小となるが、さらなる温度の上昇とともに増加し 170K 付近で最大となり、それ以上の温度では次第に減少する²⁸。教科書など²⁹でも引用されている吸着挙動であるが、Taylor は、吸着には活性化エネルギーが必要なため低温では測定時間内に吸着平衡に達しないためであると、「異常」を正しく説明した。その他、脱離の活性化エネルギー、吸着熱、吸着-脱離速度の問題などを解釈した。Taylor の活性化吸着説に、さらに理論的解析を加えたのは、John Edward Lennard-Jones (1894-1954, イギリス)である(1932)³⁰。H 原子と Ni(Cu)間のポテンシャルエネルギーの原子間距離依存性を計算し、van der Waals 力による H₂ の物理吸着状態から解離吸着状態への移行に際し、活性化エネルギーを必要とする理論的根拠を明確に示した。Lennard-Jones による吸着機構も、現在教科書などでしばしば紹介されている^{29,31-33}。

表面の不均一性と吸着、触媒活性の関係も Langmuir により示唆された。Pt-Fil を低圧の H₂/O₂ 混合ガスを用いて 300℃で処理すると Pt-Fil は高活性な状態に活性化されることを見出した。NH₃/O₂ ガスでの処理で白金表面が

ラフになることも知られており、これらの事実から、 H_2/O_2 処理により表面原子の配列や原子間距離が変化し、一部非常に高活性な構造が構築されるが、一方、大部分の表面は低活性であると 1922 年に示唆した²⁰。Taylor はさらに一歩進め、1925 年、触媒表面原子の不飽和度の重要性に着目した。種々の飽和度を持つ表面原子を示す構造モデルまで提案した^{16,27,34-36}。触媒活性の熱処理や被毒の受けやすさの違いは、表面原子の飽和度に依存すると結論した。触媒の熱処理効果、吸着熱の被覆率による減少、エチレン水素化反応が水素吸着量よりも少ない一酸化炭素の吸着量で被毒される現象などを根拠とした。不飽和度の高い表面原子には、複数の反応物質が吸着でき、Langmuir の主張するような隣り合った吸着サイトという考えも必要ないと論じた。

Taylor は、1926 年、白金触媒上での $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 反応を例にとり、触媒の存在により反応が促進される機構を提案した³⁷。無触媒反応と比較し、触媒への吸着熱により反応の活性化エネルギーが低下し、反応が促進されると推察している。Hinshelwood による $E_{app} = E_{true} + \lambda' - \lambda$ (λ' : 脱離エネルギー, λ : 吸着エネルギー) の関係(1926)が議論の根底にある。 NH_3 の分解反応についても同様に論じた。Taylor は、論文中³⁷、"the centres of activity of surface", "active centres of surface" など「活性中心」という用語を多用している。Taylor により提唱された表面原子の不飽和性に基づいた触媒活性、被毒挙動などの説明が、「活性中心説」と呼ばれる所以であろう。その後、活性中心の具体的な構造として、A. Smekal は、格子欠陥を唱え(1929)、G.M. Schwab は結晶の稜や角を提案した(1929)^{16,36}。1925 年、R.E. Burk は、反応分子はいくつかの表面原子と結合を

作り、吸着すると提唱した(多点吸着理論)³⁵。有機化合物の水素化反応の研究を進めていた Aleksei Aleksandrovitch Balandin (1898-1967, ソ連)は、Burk の理論を拡張、発展させ、特に表面原子の幾何学的配列に注目した。六角形の表面原子配列を持つ金属のみがシクロヘキサンのベンゼンへの脱水素反応に有効であるなど、反応物質の原子間距離や結合角と原子配列が一致した時、高い触媒活性を生じるとする「多重子説(Multiplet Theory)」を提唱した(1929)^{16,35,36}。

Sabatier (図 123) は、主に Ni 触媒を用いて水素化を中心とした多くの有機化合物の触媒反応を見出した(1897)³⁸。また、Ipatieff による高温高压での水素化も行われていた(1903)。Langmuir は、有機化合物の触媒反応における化学吸着の重要性も指摘した²⁰。酢酸エチルの分解反応を例にとり、化学吸着した有機化合物の配向性や立体障害が選択性を決める重要な因子であると指摘している。

近代的触媒化学理論は、Langmuir と Taylor によりその基礎が確立されたといえよう。化学吸着理論、分子レベルでの触媒反応機構、触媒反応速度論が構築され、科学的に一体化された。その後、各種分光学的手法、理論化学などの発達により、更に精密化されていくことになる。

1910 年代、Ni 触媒を用いた植物油の水素化による硬化油の製造が、工業的にヨーロッパやアメリカにおいて行われるようになった。アメリカでは、1911 年に植物油から製造されたショートニングが初めて商品化され、1922 年までには約 60 の企業が硬化油の製造に関わった³⁹。硬化油製造工業では、性能の高い触媒の開発が、最重要課題であった。

このような中、Murray Raney (1885-1966, アメリカ)が、「Raney ニッケル触媒」を開発し、硬化油製造工業での問題を解決した^{39,40}。Raney は、仕事をしながら通信教育で高校卒業資格を取得した。ケンタッキー大学の夏季コースを受けた後、入学を許された。電気工学での講義助手を務めながら、1909年に機械工学課程を卒業した。卒業後、いくつかの仕事を転々としたが、1915年、テネシー州、チャタヌーガの石油精製会社に雇われ、ニッケル触媒を用いた綿実油硬化プロセスの水素製造用電気分解装置の設置を担当した。また技術開発も任された。当時、Ni 触媒は、酸化物の還元により調製していたが、その性能や再現性に大きな問題があった。Raney は、触媒の調製やその性能に興味を持った。金属と酸化物の比が重要であると考え、自宅の実験室で検討を始めた。しかし、偶々良い触媒ができることもあったが、整合性のある結果は得られなかった。

Raney は、1921年、Fe-Si 合金を苛性ソーダで処理する工業的な水素の製造法を経験することがあった。これにヒントを得て、Ni-Si 合金の同様な処理により Ni 酸化物が得られ、還元により触媒として利用できるのではと思いついた。しかし、実際に試みるまでには2年余りの歳月が流れた。鉄と同様、ニッケル酸化物が生成すると考えたことも、直ぐに取り掛からなかった原因の一つである。1924年、新しい家に引っ越したが、ここでも台所の横に私設化学実験室を設けた。苦勞して調製してもらった Ni-Si 合金(50/50)を NaOH で処理・水洗して調製した Ni 触媒は、驚いたことに、乾燥すると自然発火性であり、酸化物ではないことが分かった。しかも、綿実油の水素化に対し、最もよい触媒の5倍もの活性を示す

ことを発見し、1925年に特許を取得した^{39,40}。Raney は、他の合金、特に Ni-Al 合金の可能性に思い至ったが、当時アルミニウムは高価であり、現実的ではないと考えた。それでも1926年4月に Ni-Al 合金(50/50)を調製し、触媒として用いてみたところ、十分な結果を得た。5月に特許を申請し、翌1927年に特許が認められている。Raney は、振り返って、最初の特許の後2年余りの間に Ni-Al 合金触媒の特許が申請されていなかったのは驚きであったと述懐している^{39,40}。勿論、幸運であったことを喜んだであろう。カルボニル化合物の水素化に優れた触媒である「Adkins 触媒」(銅クロム酸化物触媒, 1931)^{41,42}を開発した Homer Burton Adkins (1892-1949, アメリカ)は、Raney によって開発された触媒は、大多数の水素化反応に対して活性、使い易さにおいて優れていると証言している(1932)³⁹。さらに、Raney の調製法は、斬新で、単純で、しかも効果的である。Raney 触媒の顕著な特徴は、低温、低圧での活性にある、と絶賛した。Raney-Ni 触媒を利用したことのある著者も同感である。因みに、フランスの H. Sainte-Claire Deville (図 88) が $AlCl_3$ のナトリウムでの還元により、初めて純粋なアルミニウムを得た (1854)⁴³。現在大量生産に用いられているアルミニウム製法の基本は、1886年、Paul Louis-Toussaint Héroult



図 185 Paul Louis-Toussaint Héroult (1863-1914, フランス) : フランス, 1986, #B579.

(1863-1914, フランス, 図 185)と Charles Martin Hall (1864-1914, アメリカ)により, アルミナと氷晶石(Na_3AlF_6)を用いる融解塩電解法を用いて, 独立に, しかもほぼ同時に開発された¹⁵。

1920年代は, 触媒化学の工業化に加え, 基礎理論においても大きな進展が見られた。Langmuirにより実証された, 化学吸着による単分子層の形成(1915)と表面化学反応機構の提案(1921)はその契機となった。Vanon と Husson は, 白金コロイド触媒での水素化反応に関し, CS_2 の毒作用を検討した(1922)。アセトンの水素化は, 少量の CS_2 の添加により消失するが, ニトロベンゼンとピペロナルの水素化能は残る。さらに CS_2 を添加するとピペロナルの水素化も抑えられる。さらなる CS_2 の添加によりニトロベンゼンの水素化能も消失する³⁵。選択被毒現象は, Taylorの活性中心説のヒントとなった。

助触媒効果も大きな注目を集めた。二酸化マンガンは空気中での CO 酸化反応にマイナス 30°C でも活性を示すが, K_2O などアルカリによる強い被毒を受ける。しかし, Cu_2O の添加により耐毒性が大幅に増大することも見出され, Hopcalite⁴⁴として防毒マスクに用いられた。銅酸化物の添加により塩基ガスの吸着量を減少させるか, その吸着状態を変えると推定された³⁵。Bancroftは, 助触媒作用の説明として, 主触媒によりある反応物質が活性化され, 助触媒により他の反応物質が活性化される機構を示唆した(1922)⁴⁵。Taylorらは, メタノール合成触媒 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ での反応物質, H_2 と CO , の吸着挙動を検討し, 助触媒(Cr_2O_3)の添加により吸着量, 吸着速度が増大することを示している⁴⁶。この時期の触媒化学に関する基礎研究の状況は, Mitchellによる総説³⁵

や米国の国家学術研究審議会 (National Research Council)の「接触触媒作用」に関する一連の大部な報告書に詳しい^{45,47-54}。取り扱われている項立ては著者や時期にもよるが, 反応分子の吸着と活性化, 中間化合物説と吸着説を中心とした表面反応機構, 活性中心説, 助触媒作用, 被毒効果, (微分)吸着熱, 担体効果, 水素化反応, 脱水素化反応, 酸化反応, 有機化合物の反応, メタノールを中心とした合成反応, 分解反応など多岐にわたっている。戦間期にも拘わらずアメリカを中心に多くの触媒研究がなされ, その科学的, 技術的基礎が構築され, 強化されていった。1920年代の日本の研究者の成果は少ないが, それでも報告書に二, 三見受けられることから, 日本でも触媒研究が進みつつあったことを物語っている。

当時カイザー・ヴィルヘルム物理化学研究所の所長であり, 吸着のポテンシャル理論で知られていた物理化学者 Polanyi は, ナチスからの迫害を恐れ, 1933年, イギリス, マンチェスター大学へ亡命した。1932年から欧州に渡航していた堀内寿郎(1901-79)は, 翌年 Polanyiの新しい研究室に加わった。白金やニッケル金属触媒でのベンゼンやエチレンの重水素交換反応などから, 交換反応, 水素化反応とも半水素化中間体を経る反応機構を提出した(1934)⁵⁵。現在「Horiuti-Polanyi機構」とし



図 186 Harold Clayton Urey (1893-1981, アメリカ)と D_2O : ルーマニア, 1999, #4314.

て標準的な反応機構となっている。触媒反応機構が分子，原子の挙動として明確に提案された初めての例であろう。用いた重水の重水素含有率は，密度から求め，わずか2.7%であった。エチレンやベンゼン中の重水素交換率は，燃焼後生成する水の密度から求めた。帰国後，堀内寿郎は，1935年北海道大学教授に就任し，1943年に触媒研究所を設立することになる。化学反応速度論，電極反応など，日本の触媒化学研究に大きな足跡を残した。なお，重水素は，1931年，Harold Clayton Urey (1893-1981, アメリカ, 図 186)により発見され，後に重水中に濃縮された。Ureyらは，6 Lの液体水素の蒸留により得られた最後の1ccの原子スペクトルから重水素の存在を確認した⁵⁶。

最後に，第二次世界大戦後のことにはなるが，高分子化学工業における触媒の発見について簡単に触れておきたい。1938年には，少量の酸素をラジカル開始剤とした高圧法によるポリエチレンの製造が始まった。1000-2000気圧，100-300°Cでのラジカル重合反応であり，低密度ポリエチレンの製造であった。1951年後半にフィリップス石油のJ. Paul HoganとRobert L. Banksはプロピレン(図 187)の二量化触媒を探索中に偶然CrO₃/SiO₂やCrO₃/SiO₂-Al₂O₃触媒で重合反応が起こることを見出した。この発見後4年経たずして，高密度ポリエチレ



図 187 エチレン，プロピレン，ブタジエン，ベンゼン，韓国 8 大主要輸出産業，石油化学：韓国，2006.

ンの商業プラントを建設した。現在でも使われているフィリップス触媒である⁵⁷。1951年のほぼ同時期，スタンダードオイルの Alex Zletz は，MoO₃/Al₂O₃がオレフィンの重合活性を示すことを見出したが，コンサルタントの否定的意見のため，商業化に遅れを取り，日本で一時期利用されただけであった⁵⁷。

1953年には，マックス・プランク研究所の Karl Ziegler (1898-1973, ドイツ, 図 188)は，TiCl₄-AlEt₃ (Ziegler 触媒)が，偶然，エチレン(図 187)の重合に常温，常圧でも活性を持つことを発見した⁵⁸。1954年には，Giulio Natta (1903-79, イタリア, 図 189)は，TiCl₃-Et₂AlCl (Natta 触媒)がプロピレンの重合反応で，アイソタクチック立体規則性(図 188,189)重合活



図 188 Karl Ziegler (1898-1973, ドイツ)と Giulio Natta : スウェーデン，1988, #1710.

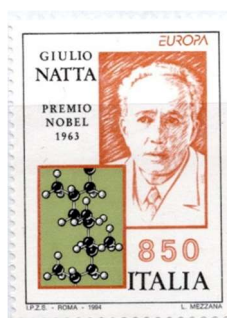


図 189 Giulio Natta (1903-79, イタリア) : イタリア，1974, #1977.

性を示すことを見出した。ただ、当初は、いずれの触媒も活性が低く触媒残渣を取り除く脱灰プロセスが必要であった。また、選択性も十分ではなかった⁵⁸。後に、三井石油化学などにより $MgCl_2$ 担持の高活性触媒が開発され、脱灰プロセスは必要でなくなった(1968)。さらなる高立体規則性触媒も開発され(1974)、その後も改良を重ね現在に至っている。因みに、合成高分子ポリアミド繊維、「ナイロン」、が Wallace Hume Carothers (1896-1937, アメリカ) により発明されたのは、1935年のことであった。

21. 酸・塩基触媒反応

均一系での酸触媒反応の研究は、科学的触媒研究の出発点となり(Kirchhoff, 1811)、また、触媒概念の構築(Berzelius, 1835; Ostwald, 1883-1901)で果たした役割も非常に大きい。さらに、Ostwald は、有機塩基を用いた酢酸メチルの加水分解反応をも行っている(1887)。Thomas Martin Lowry (1874-1936, イギリス) は、nitro-*d*-camphor の互変異性による変旋光を研究し、反応が 100 万分の 1 量のピペリジンの存在で促進されることを、1925-26 年に見出した⁵⁹。Ostwald により主張された水酸イオンによる触媒作用ではないと結論している。有機塩基分子による触媒作用の最初の発見と主張されている⁵⁹。

Arrhenius (図 190) は電離説に基づき、酸は水素イオン、塩基は水酸イオンに起因すると考えたが、非水系での反応も扱われるようになり、新たな定義が必要となった。1923 年、Lowry, Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947, デンマーク) および N. Bjerrum は、独立に Arrhenius の酸・塩基の定義を拡張し、現在 Brønsted-Lowry の定義と言われ

る説を提案した¹⁵。Brønsted 酸は水素イオンを供与する分子あるいはイオンで、Brønsted 塩基はその受容体とする定義である。しかし、水素イオンを含まない系をも含む、より包括的な酸・塩基の定義を、1923 年に Lewis は与えた。電子対受容体を Lewis 酸、供与体を Lewis 塩基と呼んでいる。固体酸・塩基にも同様な定義が適用される⁶⁰。

固体酸触媒は、石油化学工業を中心として、現在最も広く利用されている触媒系の一つである^{29,60,61}。蒲原粘度がリトマス試験紙に対し酸性を示すという小林久平(1875-1954)による発見(酸性白土, 1899)が、固体酸触媒の始まりである、とされている^{16,62}。ただ、Priestley (図 4) により粘土製のタバコパイプを用いるエタノールからエチレンへの脱水反応が 1783 年には見いだされているなど、固体酸触媒現象は既にいくつか知られていた⁶³。小林久平は、酸性白土が石油精製(1900)や魚油からの人造石油製造(1921)に活性を持つことを発見した^{16,62}。1927 年には、酸性白土による重質油の分解に関しても報告している⁶²。その他、有機化合物の転移反応、異性化反応、縮合反応など多くの反応に対する触媒作用を発表した⁶²。1906 年には、酸性白土が鉍酸による処理に

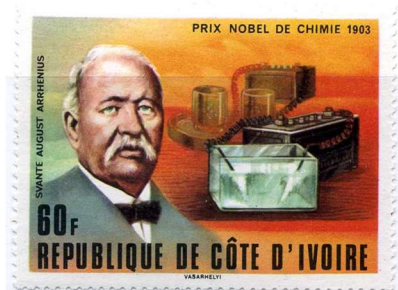


図 190 Svante August Arrhenius (1859-1927, スウェーデン) : コートジボワール, 1978, #460.

より、吸着能、触媒能が増加することがドイツで報告された(活性白土)⁶²。池田菊苗は、活性白土を1930年代に「アドソール」という乾燥剤として商業化した¹⁶。酸性白土はモンモリロナイトを主成分とする粘土であり、世界各地に分布する。

第一次世界大戦から帰還したフランスの Eugene Houdry (1892-1962, フランス, アメリカ)は、自動車レースを趣味としていたこともあり、ニースの薬剤師が発明したリグナイト(亜炭)からのガソリン製造に興味を持った⁶⁴。慢性的な燃料不足に悩まされていた時代であった。1923年、Houdryは、リグナイトの触媒的クラッキングによるガソリン製造工業化のグループを組織した。1925年には、原油のクラッキングに取り組み、1927年には、ある種の天然の粘土鉱物を触媒として用いると重質油でさえクラッキングにより良質のガソリンを与えることを発見した。また、炭素析出による活性劣化対策法も見出した。反応器に空気を送り析出炭素を燃焼し、触媒を再生するとともに、プロセスの熱源とした。1929年に生産を始めたものの、利益が上がりず引き下がらざるを得なかった。しかし、Houdryは1931年には、アメリカの企業とHoudryプロセス会

社を立ち上げ、研究・開発を続けた。ところが、1929年の大恐慌の影響も続き、苦境に立たされた。しかし、1933年にはSun Oil社の援助を受けることができ、1937年に重質油のクラッキングによるガソリン製造の商業運転にやっと辿り着いた。1940年には、天然の粘土鉱物触媒の代わりに、合成シリカーアルミナ触媒を開発した。Houdryプロセスは、熱分解プロセスよりも、操業コストが安く、重質油からのガソリン収率が高いなどの利点に加え、製造ガソリンのオクタン価が高い(88 vs. 72)という大きなメリットがあった。その後、Houdryは高オクタン価(100+)の航空機用ガソリンの製造に成功し、第二次世界大戦では戦闘機の性能を十分に発揮させた。一方、Standard Oilは、1920年代に重質油の水素化分解プロセスの開発に取り掛かり、1934年には流動床接触分解(FCC)プロセスの開発にも取り組んだ。1930年にロシアからアメリカに亡命したIpatieffが、UOPに加わり、ガソリンのオクタン価向上のため接触改質触媒の開発を始めたのも同じ時代背景であった⁶⁵。

重質油の接触分解反応に使われていた合成シリカーアルミナは、合成ゼオライト触媒へと置き換わっていった。ゼオライトの歴史を簡単に振り返ってみたい。スウェーデンの鉱物学者でニッケルの発見者でもあるA. F. Cronstedt (1722-65, スウェーデン)



図191 スティルバイト(東沸石):アイスランド, 1998, #863.



図192 アナルシム:フランス領南方・南極地域, 1989, #147.

は、1756年に、スティルバイト(東沸石, 図191)を発見し, 加熱により「沸騰」することから, ゼオライト(zeolite, 沸騰する石)と命名した⁶⁶。天然ゼオライトは, その後, ナトロライト(1758), チャバザイト(1772), アナルシム(1784, 図192), フォージャサイト(1842), モルデナイト(1864, 図193)など, 次々発見されていった。天然ゼオライトのイオン交換特性, 吸着特性が研究された⁶⁶。1909年, F. Grandjean は, チャバザイトは H_2 , CS_2 , H_2S , I_2 , Br_2 を吸着し, 温度を上げると Hg (図194) も吸着すると報告した。1925年には, O. Weigel と E. Steinhoff は, チャバザイトには H_2O , メチルアルコール, エチルアルコール, 蟻酸は吸着するが, アセトン, エーテル, ベンゼンは吸着しないことを見出している。1932年, J.W. McBain は, そのような吸着特性から, チャバザイトの細



図193 モルデナイト：フランス領南方・南極地域, 1991, #163.



図194 水銀(Hg)と辰砂(HgS)：スロベニア, 1999, #347.

孔径は 5\AA より小さいに違いないと推論し, 分子サイズによる吸着挙動の特徴を表すため”分子篩(Molecular Sieve)”という用語を用いた。R.M. Barrer と D.A. Ibbitson は, 1944年, プロパン, n-ブタン, n-ペンタン, n-ヘプタンなど直鎖の炭化水素は 100°C 以上でチャバザイトに吸着するが, イソブタンなど側鎖を持つ炭化水素は吸着しないことを示した⁶⁶。分子篩作用の見事な例である。

ゼオライトの合成は, 当初その成因を探る上でも多くの研究者が取り組んだが, 成果は得られなかった⁶⁶。X線回折による結晶構造解析さえまだなかった時代であったため, やむを得ない。Bragg 父子によるX線回折を用いた構造解析(1912)から20年近く経った1930年に, W.H. Taylor がアナルシムの, Linus Carl Pauling (1901-94, アメリカ, 図195)がナトロライトなどの結晶構造解析にやっと取り組んだ状況であった。Union Carbide Corp.の D.W. Breck らがゼオライト

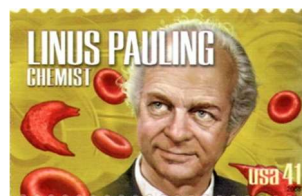


図195 Linus Carl Pauling (1901-94, アメリカ)：アメリカ, 2008, #4225.

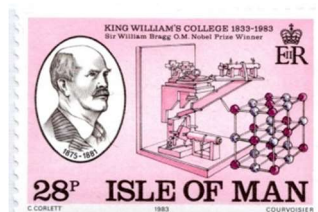


図196 William Henry Bragg (1862-1942, イギリス) X線回折装置とNaCl結晶：アイルランド, 1983, #248.

A の合成に成功したのは、1956 年になってからである。同年、合成ゼオライト A の結晶構造が彼らにより報告された。これ以来、工業的にも重要なゼオライト触媒が次々合成され、非晶質シリカ・アルミナ触媒を席卷していった⁶¹。

22. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒のキャラクタリゼーションには種々の物理的、物理化学的手法が用いられている。多くの手法の源は 20 世紀の初めにある。先にも述べたように、X 線回折による結晶構造解析は、1912 年の Bragg 父子による結晶構造解析から始まった (図 196)。Langmuir は、NaCl 結晶中の原子配列から表面原子の配位不飽和性に注目し、「化学吸着理論」を提唱した(1916)⁹。X 線回折(XRD)による分散金属触媒の研究から、Taylor は「活性中心説」の構築において大きなヒントを得た(1925)³⁴。Wyckoff らは、XRD 結果から、Fe-K₂O-Al₂O₃ アンモニア合成触媒における助触媒効果を検討し、アルミナは Fe の結晶化を抑え、大きな Fe 表面積を維持するためであると考察している(1925)⁶⁷。

Langmuir は、1916 年、吸着酸素や水素の昇温による脱離挙動から吸着力の強さを定性的に比較したが⁹、昇温脱離法の始まりと

位置付けられよう。吸着量の測定に基づく触媒の表面積の評価は、BET 法による解析から出発した²¹。1938 年のことである。

電子の波動性は、ウェスタン・エレクトリック社 (アメリカ) の J.C. Davisson と L.H. Germer のグループとイギリスの G.P. Thomson により、1927 年、それぞれ独立に金属箔での電子線回折により証明された。前者のグループは、低速電子線の利用により結晶表面 2, 3 原子層の構造解析の可能性を示唆した (1928-29)。E. Rupp は、実験的にその有用性を実証した。Ni などの金属による低速電子線の回折像を示し⁶⁸、さらに、Ni に水素を吸着させると Ni 原子間距離の 2 倍の位置に新たな回折像が現れ、可逆的であることを示した⁶⁹。低速電子線回折 (LEED) の始まりであった。電子の波動性を利用した透過型電子顕微鏡 (TEM, 図 197) は、ベルリン工科大学の Max Knoll (1897-1969, ドイツ) と Ernst August Friedrich Ruska (1906-88, ドイツ) により、1931 年に発明され、1938 年から市販された。走査型電子顕微鏡 (SEM) は 1937 年に初めて製作されている。

Authur Jeffrey Dempster (1886-1950, アメリカ) は 1918 年に、Francis William Aston (1877-1945, イギリス, 図 198) は 1919 年に、それぞれ質量分析器を製作し、分子量測定



図 197 電子顕微鏡, 第 11 回国際電子顕微鏡学会, 京都: 日本, 1986, #1701.



図 198 Francis William Aston (1877-1945, イギリス): ガボン, 1995, #804h.

や同位体の研究を行った。近代的な質量分析計の開発へと繋がった。

Mössbauer 効果は、1958 年に理論的、実験的に Rudolf Ludwig Mössbauer (1929-2011, ドイツ)により発見され、触媒として重要な Fe, Ru, Os, Ir などの解析に利用され、原子価、スピン状態、配位数、粒子径などの解析に重宝されている。線源である γ 線のエネルギーをわずかに変化させるため Doppler 効果が用いられる。Doppler 効果は、Christian Johann Doppler (1803-53, オーストリア, 図 199)により、1842 年に見出されている。

赤外分光法の歴史は、比較的古い。1800 年、天文学者であり天王星を発見(1781)した Frederick William Herschel (1738-1822, イギリス)により赤外線が存在が見出された。



図 199 Christian Johann Doppler (1803-53, オーストリア): オーストリア, 1992, #1563.



図 200 Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970, インド)とラマンスペクトル: インド, 1971, #548.

Ampère (図 28) は、1835 年、赤外線は熱線ではなく光と同じ電磁波であることを確認した。同年、Melloni は NaCl 結晶で赤外線分光プリズムを製作している。物理学者で赤外線分光法の発展に大きな貢献をした William Weber Coblentz (1873-1962, アメリカ)は、1911 年、初めて吸着分子の赤外線吸収スペクトルの測定に成功した⁷⁰。ゼオライトを含め鉱物結晶の脱水と大気中からの水の吸着測定 ($3\mu\text{m}$) を行い、半日遅れでスペクトルが変化することを観察した。また、ゼオライトの吸着水は、 NH_3 , H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と置き換わることを報告している。スペクトルから、吸着水を持つ鉱物(ゼオライトなど)と構造水(雲母など)と区別できることを見出した。1940 年代の中頃、赤外分光器が市販され始め、比較的容易にスペクトルが測定できるようになった⁷⁰。触媒分野で本格的に利用されるようになるのは、1950 年代以降である。当時の R.P. Eischens らのグループの結果は総説に纏められている⁷¹。Eischens は、in situ 測定セルを工夫し、触媒反応中のスペクトルの測定も試みている。

赤外分光と相補的な Raman 分光法は、カルカッタ(コルカタ)大学の Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970, インド, 図 200)



図 201 大気汚染と酸性雨: オーストリア, 1985, #1319.

による Raman 効果の発見に始まる。Raman は、1921 年、地中海を航海していた時、海の鮮やかな青い色に魅せられ、それが水分子による光の非弾性散乱によると思いついた。1928 年、実験的にその考えが正しいことを証明した^{1,72}。有名なエピソードであるが、Raman は、光の散乱現象は海の青さを説明するだけでなく、物理、化学の分野で非常に重要な知見を与えることに気づいた⁷²。Raman スペクトルは測定の簡便さから、むしろ赤外分光より早く、分子構造の決定に使われ始めた。しかし、Raman 分光法が一般的に実用化されるのは、レーザーが発見された 1960 年代以降のことであった⁷⁰。

23. 散歩のおわりに

触媒化学の歩みを巡る気ままな散歩もそろそろ終りに近づいた。Berzelius による「触媒作用」という新しい概念の提出から、約 100 年の道のりであった。触媒化学は、「触媒力」による「不思議な現象」に対する興味から始まった新しい領域であったが、100 年後には「空気からパン」を作り、多くの新たな化学工業を生み出し、さらに第二次世界大戦後は石油化学工業を中心とした多様な化学工業の発展の牽引車となるまでに成長した。触媒無しでは、現在の化学工業は、成り立たないと言っても過言ではない。その間、多くの科学者、技術者の命を削るような苦悩と苦闘があったことを、改めて敬意と



図 202 水質汚染：ドイツ，1973，#1120.

感謝の念をもって、心の奥に留めておきたい。

化学工業、製鉄、火力発電など種々産業の発展、巨大化に伴い、また内燃機関を利用した輸送手段の大幅な拡大に伴い、悪臭や SO_x、NO_x 等による大気汚染や酸性雨(図 201)、河川や海洋の水質汚染(図 202)、土壤汚染(図 203)、オゾン層破壊(図 204, 205)、内分泌攪乱物質（環境ホルモン）(図 206)など、公害や地球環境破壊を含む「予期せぬ」問題が生じた。燃料油のサルファーフリー化、自動車排ガス浄化、排煙脱硝など触媒化学技術は、それ等の問題にも何とか対処してきた。また、現在も進行しつつある地球気候変動の問題解決にも触媒化学・技術に対する期待は大きい。しかしながら、以前の、そして現在の我々の対応は、残念ながら、問題が顕在化してからの対応であり、後手、後手、後手であったと言わざるを得ない。科学技術の



図 203 土壤汚染：中国，1988，#2153.



図 204 オゾン層破壊：イギリス，1992，#1464.

「進歩」とその大規模な応用により生じた、これらの難題が誘因となり、科学に対する不信感が、一部 1970 年代の反科学的動きに繋がった^{73,74}。短絡的な反科学運動では、勿論、何も解決はしない。科学革命、産業革命を通して得られた、一見煌びやかに見える人類の進歩と繁栄は、科学技術主義により推進されてきた。さらに、一部見てきたように、科学技術は、特に第一次世界大戦前より、産業のみならず軍事にも取り込まれ始めた。第二次世界大戦では、その動きはさらに顕著となり、戦後、科学技術はますます体制に取り込まれ、科学技術政策は国家体制の重要な位置を占めるまでになっている。こうして生まれ、信奉されてきた科学技術主義は、化学兵器(図 158)、核兵器、生物兵器、公害、地球温暖化(図 207)などを含め種々の弊害を生み出し、人類のみならず地球を生活の場とする全ての生命体の未来に暗雲を沸き立たせている。現在、特に、地球環境問題は喫緊の課題である。

地球環境問題は、種々要因が複雑に絡み合った複雑系課題である。触媒化学技術を含め、新規科学技術の大規模展開がもたらす波及効果を地球規模で、今一度、総合的、包括的に考えるべき時に来ているのは明らかである。利便性・経済性優先主義に基づく単眼的、近視眼的な科学技術の開発は、人類



図 205 オゾン層破壊反応, $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ と地球科学者 Mario Jose Molina Henriquez (1943-2020, メキシコ, アメリカ): メキシコ, 1997, #2060.

に大きな禍根を残す。科学革命、情報革命に続いて、次に来るべき科学技術は、複雑系である地球環境を守りつつ人類の健全な発展に貢献する「地球環境革命」を目指す科学技術でなければならない。

現在、国家の、そして人類の存亡を支配する近代科学技術は、西欧における 17 世紀の「科学革命」から始まった。産業革命に背を押されつつ近代科学技術で先鞭を切った西欧は、その後、世界経済、文明において優位を築いてきた。科学革命が始まった当時、中国やインドで代表される東洋においても、火薬、製紙、印刷などに代表される種々技術は、むしろ西欧よりも十分発達していた。しかし、それらの技術から「科学革命」を生み



図 206 内分泌攪乱物質の一つであるポリクロルビフェニル(PCB)による海洋汚染のためゴマフアザラシの数が減少、PCB を象徴する分子が背景に描かれている: オランダ, 1985, #675.



図 207 温室効果と地球温暖化: イギリス, 1992, #1465.

出すことはできなかった。広重⁷²や伊東ら^{73,74}は、近代科学誕生は中世キリスト教の自然観がその背景にあると考察している。キリスト教の神は、人間と自然を創造した。神—人間—自然という階層的秩序が創られ、人間は神のためにあり、自然は人間のためにあるとの自然観があった。神の創造した自然には、厳密な法則性があると、17世紀の「科学者」は信じていた。近代科学の「法則」の概念は、中世における神の法の不変性、絶対性を反映している。自然の法則を明らかにすることは、敬虔な信仰の証でもあった。一方、古代ギリシャでも、東洋でも神、人間、自然は一体であり、人間と自然は分離されていない。人間は自然を同質者として内から観察している。ここに大きな違いがあり、近代科学が西欧で生まれた要因の一つであるといわれる。しかし、これだけで近代科学が出現した訳ではない。

アラビアで受け入れられ、また一部、新たに展開されていた古代ギリシャ科学は、12世紀、盛んにラテン語に翻訳され、アラビアから西欧に移入された（12世紀ルネサンス）。特に、数学、天文学、自然学（物理）、医学に加え、錬金術もアラビアで発達していた。これにより西欧における「科学革命」の知的基盤が形成されることになる⁷⁵。古



図 208 Jabir ibn Haiyan (ラテン名 Geber, 721/722-815?)と錬金術：ヨルダン，1987，#1277.

代ギリシャ科学を引き継いだアラビアで多くの科学者が生まれたが、ここでは錬金術師として著名な Jabir ibn Haiyan (ラテン名 Geber, 721/722-815?, 図 208)と Abu-Bakr Muhammed ibn Zakariya al-Razi (865-923, 図 209) を挙げておく。'Geber'の著作の中に、触媒現象についての記述がある^{76,77}。西欧は、12世紀ルネサンスでギリシャ・アラビア科学の成果を引き継ぎ、13世紀には、それらを我が物とすると共に、ギリシャの数学的合理性とアラビアの実験的実証性を統合し、近代科学の礎となる「方法論革命」を芽生えさせたと考えられている⁷⁵。余談だが、アラビアでは、当時、数学も発達し、特に代数学と三角法が作り上げられた。アラビア科学の面影は、alchemy, alcohol, algebra など、多くの用語に残っている。アラビアには、零0を含めたインド記数法を取り入れ、西欧に

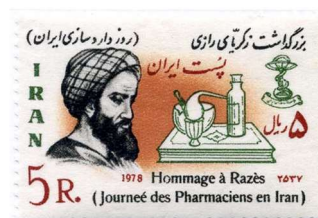


図 209 Abu-Bakr Muhammed ibn Zakariya al-Razi (865-923)と実験装置：イラン，1978，#1989.

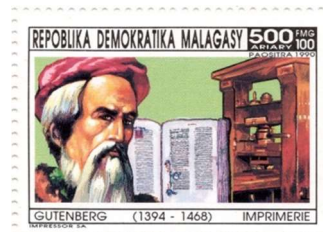


図 210 Johannes Gutenberg (ca.1398-ca.1468, ドイツ)と印刷機：マダガスカル，1992，#1100a.

伝えた大きな功績もある⁷⁸。

15世紀に始まる大航海時代により西欧世界が世界的に拡大し、また、古代ギリシャの科学古典やそれらのアラビア語版と共にアラビア科学のラテン語への翻訳本が、J. Gutenberg (1398頃-1468頃、ドイツ、図210)による印刷術の発明(1440頃)により、広く普及されるようになった。これによりEukleides (Euclid, BC.3世紀、ギリシャ)、Archimedes (BC.287-212、ギリシャ、図211)、K. Ptolemaios (2世紀、ギリシャ)らによる精密科学が広く受け入れられた。さらに、Descartes (図44)、Newton (図2)、Boyle (図9)らの機械論的自然観を育んだ Demokritos (Democritus, ca.BC.460-ca.370、ギリシャ、図212)的「原子論」が復活したことも「科学革命」の誕生には重要であると伊東ら^{74,75}は考察している。東洋では、この原子論的自然観は発達しなかった。さらに、「科学革命」

が起こるためには、この時期のイタリアを中心とする「市民社会」の形成も重要であると指摘されている⁷⁴。市民社会の形成により、学者と職人を隔てていた社会的障壁が取り除かれ、学者の合理的な理論と職人の実証的実践が結びつき、合理的かつ実証的な近代科学の方法論的基盤が実践・強化された。Leonardo da Vinci (1452-1519、イタリア、図213)は、このような先駆者の一人であった。この理論と実験の結びつきこそが、Aristotelēs (Aristotle, BC.384-322、ギリシャ、図214)の思弁的自然学を超えた実証的近代科学の成立に、非常に重要な貢献をしたと考えられよう。近代科学構築者ある Galileo Galilei (1564-1642、イタリア、図215)や Newton らに結実したといえる。このような時代背景の下、Descartes による機械論的自然観や Francis Bacon (1561-1626、イギリス)による自然支配の理念は、「科学革命」の思想的基盤を与えていた⁷⁴。さらに、Descartes

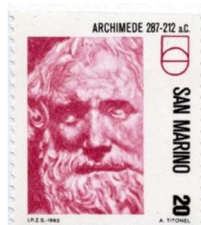


図211 Archimedes (BC.287-212、ギリシャ)：サンマリノ、1982、#1021。



図213 Leonardo da Vinci (1452-1519、イタリア)：サンマリノ、1983、#1046。



図212 Demokritos (Democritus, ca.BC.460-ca.370、ギリシャ)：ギリシャ、1961、#717。



図214 Aristotelēs (Aristotle, BC.384-322、ギリシャ)：ウルグアイ、1996、#1628。

による部分的認識の積み重ねとして科学研究を進めるとする要素論的研究法は、Newton による力学の成功(1687, 図 3)により、その有効性が裏付けられ⁷³、その後の科学研究手法の規範となった。この散歩道でも見てきたように、触媒化学の歩みもまた、機械論的自然観、要素論的研究法を踏襲し、発展してきた。

我々の日々の生活には、現在なお東洋的な、人間と自然との一体感が染みついている。古来より、人間と自然との共生が我々の生き方であった。また、17, 18 世紀頃には、インドではカースト制が、中国では官僚制が支配的であり、知識人と職人の接触を促す市民社会も形成されていなかった。こうしてみると、自然の「支配」を思想の根底に据えた「実証的」科学・技術に基づく「科学革命」や「産業革命」が、東洋から始まるという可能性は低かったかも知れない。

先に述べたように、現在、要素論的手法に基づく科学技術主義の弊害が顕在化している。環境問題に話を限っても、人間の利便性と豊かさに貢献すべき科学技術の発展は、人類の生活の場である地球環境の「想定外の」劣化を伴っている。大量の化石燃料の利用

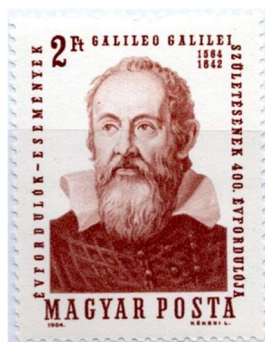


図 215 Galileo Galilei (1564-1642, イタリア) : ハンガリー, 1964, #1592.

を伴う膨大なエネルギーの消費や過度な物質文明により引き起こされる地球環境の劣化・破壊は、人類ばかりか地球上の全ての生命体の存続を危うくする。これからの持続可能な科学技術の発展には、人間による自然の支配、利用という観点ではなく、人間—自然を一体とした、より一層総合的、俯瞰的な視点が必要ではなかろうか。全ての要素は、お互い、何らかの形で相互に他の全ての要素と複雑な関連を持って繋がっている。今後の科学技術は、自然科学、社会科学など全てを含め、真に学際的に、この関連性を最大限考慮しなくてはならない。これは、本来、正に、自然との調和、共生を遺伝子に組み込んだ東洋的な思想であったのでは無かろうか。気候変動を含め持続可能な地球システムの構築を目指す、次に来るべき「地球環境革命」は、東洋から始まると信じたい。エネルギー問題、資源問題、環境問題、気候変動問題、食糧問題、自然保護、生物多様性



図 216 地球環境破壊, 温暖化と対応策 ; a) CO₂ 濃度増加と気温上昇による巨大ハリケーン, b) 旱魃, 北極海氷の縮小, オゾンホール, c) 工場からの排煙や自動車排ガスによる酸性雨と CO₂ 発生, 森林破壊, d) リサイクルと太陽光発電, 水力発電, 風力発電 : アルバ, 2009, #347a-d.

保全等など、種々セクターからそれぞれの危機的状況がそれぞれの立場から叫ばれているが、それらの問題は決して切り離して対応策を立てることはできない。「地球環境問題」の一環として包括的に議論、行動すべきであろう (図 216)。

地球環境保全・気候変動対策とその科学に関しては多くの提案がなされてはいるが⁷⁹⁻⁸⁷、忘れてならないのは、人類にとってこの「地球」は掛け替えのない有限な生存の場であり、現在の、しかも一部の国家のみがその「豊かさ」を享受してよいものではない。経済学者の宇沢弘文(1928-2014)の言葉を敷衍すれば、「地球環境」は将来にわたり最も基盤的な「社会的共通資本」^{79,88}である。

さらなる自然と調和した人類の健全な持続可能な発展、「地球環境革命」に貢献する触媒化学・技術の新しい展開に期待しつつ、この散歩をそろそろ終えようかと思う。気ままな、長い散歩にお付き合い頂きましたこと、心よりお礼申し上げます。他の科学・技術と同様、否、それ以上に、触媒化学(科学)・技術は社会と強く関わりながら生まれ、育ち、成長してきたが、著者の力不足により、その辺りを十分に伝え切れなかったのではないかと危惧している。読者諸氏により補完して頂ければ幸いである。

最後になりましたが、本文の執筆に当たり、各種資料、文献の閲覧、収集にご協力いただきました杉村高志先生(兵庫県立大学名誉教授)、久保田岳志先生(島根大学)、馬場俊秀先生(東京工業大学名誉教授)にこの場を借りて心よりお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 小山慶太, 「科学史人物事典」, 中央公論社, 2013.
- 2) D.ホフマン, 「シュレーディンガーの生涯」(櫻山義夫 訳), 地人書館, 1990.
- 3) S. A. Topham, “The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia”, *Catalysis*, 7 (1985), 1.
- 4) C.G. Suits, M.J. Martin, “Irving Langmuir, 1881-1957”, *Nat. Acad. Sci. Biographical Memoirs*, 46 (1974) 215.
- 5) A.K.Rajvanshi, “Irving Langmuir-A Pioneering Industrial Physical Chemist”, *Resonance*, (2008) 619.
- 6) H. Swensen, N.P. Stadie, “Langmuir’s Theory of Adsorption: A Centennial Review”, *Langmuir*, 35 (2019) 5409.
- 7) A.J.B. Robertson, “The Development of Ideas on Heterogeneous Catalysis: Progress from Davy to Langmuir”, *Platinum Metals Rev.*, 27 (1983) 31.
- 8) I. Langmuir, “Surface Chemistry”, Nobel Prize Lecture (1932), Nobel Prize Organization. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1932/langmuir/lecture/>
- 9) I. Langmuir, “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221.
- 10) I. Langmuir, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
- 11) 小野嘉夫, 鈴木 勲, 「吸着の科学と応用」, 講談社サイエンティフィック, 2003.

- 12) I. Langmuir, "A Chemically Active Modification of Hydrogen", *J. Am. Chem. Soc.*, 34 (1912) 1310.
- 13) I. Langmuir, "Chemical Reactions at Very Low Pressures. 1. The Clean-up of Oxygen in a Tungsten Lamp", *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913) 205.
- 14) F. Haber, "Modern Chemical Industry", *J. Soc. Chem. Ind.*, 33 (1914) 50.
- 15) A.J.アイト, 「現代化学史」(鎌谷親善, 藤井清久, 藤田千枝 訳), みすず書房, 1973.
- 16) 廣田鋼蔵, "触媒化学の発展史 (その三)", *表面*, 16 (1978) 488.
- 17) I. Langmuir, "The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption", *Phys. Rev.*, 8 (1916) 149.
- 18) 藤原史郎, "固体表面における原子・分子の付着係数", *応用物理*, 42 (1973) 833.
- 19) M. Bodenstein, C.G. Fink, "Heterogene Katalytische Reaktionen. IV Kinetik der Kontaktschwefelsäure", *Z. Phys. Chem.*, 60 (1907) 1.
- 20) I. Langmuir, "Chemical Reactions on Surfaces", *Trans. Faraday Soc.*, 17 (1922) 607.
- 21) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- 22) R. Prins, "Eley-Rideal, the Other Mechanism", *Top. Catal.*, 61 (2018) 714.
- 23) E.K. Rideal, "触媒研究の懐古" (高橋洋子訳), *触媒*, 13 (1971) 177.
- 24) K.J. Laidler, "A Glossary of Terms used in Chemical Kinetics, including Reaction Dynamics", *Pure & Appl. Chem.*, 88 (1996) 149.
- 25) I. Langmuir, "The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum in the Reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Trans. Faraday Soc.*, 17 (1922) 621.
- 26) H.S. Taylor, "The Activation Energy of Adsorption Processes", *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 578.
- 27) H.S. Taylor, "活性中心と活性化吸着", *触媒*, 13 (1971) 222.
- 28) A.F. Benton, T.A. White, "Adsorption of Hydrogen by Nickel at Low Temperatures", *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2325.
- 29) 菊地英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英, 「新しい触媒化学(第2版)」, 三共出版, 1997.
- 30) J.E. Lennard-Jones, "Processes of Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces", *Trans. Faraday Soc.*, 28 (1932) 333.
- 31) 田丸謙二編, 「反応速度と触媒」, 現代無機化学講座 8, 技報堂, 1973.
- 32) G.C. Bond, "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications", Oxford Science Publications, 1987.
- 33) J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, 1967.
- 34) H.S. Taylor, "A Theory of Catalytic Surface", *Proc. Roy. Soc. London*, 108 (1925) 105.
- 35) J.A. Mitchell, "Heterogeneous Catalysis",

- J. Chem. Educ.*, 9 (1932) 261.
- 36) 川井 雄, "金属触媒作用についてのテーラーの活性中心説", *化学史研究*, 10 (1983) 75.
- 37) H.S. Taylor, "The Mechanism of Activation at Catalytic Surfaces", *Proc. Roy. Soc. London*, 113 (1926) 77.
- 38) P. Sabatier, "La Catalyse en Chimie Organique", Librairie Polytechnique, Ch. Béranger, Paris et Liège, 1913, 2nd Edition, 1920, "Catalysis in Organic Chemistry", Translated to English by E.E. Reid, D. van Nostrand, New York, 1922.
- 39) D.S. Tarbell, A.T. Tarbell, "Murray Raney of Chattanooga and Nickel Catalysts", *J. Chem. Educ.*, 54 (1977) 26.
- 40) R.B. Seymour, S.R. Montgomery, "Murray Raney--Pioneer Catalyst Producer", *ACS Symp. Ser.*, 222 (1983) 491.
- 41) H. Adkins, R. Connor, "The Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds over Copper Chromite", *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 1091.
- 42) R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, "The Preparation of Copper-Chromium Oxide Catalysts for Hydrogenation", *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2012.
- 43) D.N. トリフォノフ, V.D. トリフォノフ, 「化学元素一発見の道」(坂上正信, 日吉芳朗 訳), 内田老鶴園新社, 1994.
- 44) A.B. Lamb, W.C. Bray, J.C.W. Fraser, "The Removal of Carbon Monoxide from Air", *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 213.
- 45) W.D. Bancroft, "First Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Ind. Eng. Chem.*, 14 (1922) 326, 444, 545, and 642.
- 46) H.S. Taylor, G.B. Kistlakowsky, "Studies of Methanol Catalysts. I", *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 2468.
- 47) W.D. Bancroft, "Second Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 27 (1923) 801.
- 48) H.S. Taylor, "Third Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 28 (1924) 897.
- 49) H.S. Taylor, "Fourth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 30 (1926) 145.
- 50) E.E. Reid, "Fifth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 31 (1927) 1121.
- 51) R.E. Burk, "Sixth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 32 (1928) 1601.
- 52) E.F. Armstrong, T.P. Hildich, "Seventh Report of the Committee on Contact Catalysis, Enzyme Catalysts", *J. Phys. Chem.*, 33 (1929) 1441.
- 53) J.C.W. Frazer, "Eighth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 34 (1930) 2129.
- 54) J.N. Pearce, "Ninth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 33 (1932) 1969.
- 55) J. Horiuti, M. Polanyi, "Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts", *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 1164.
- 56) H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G. M. Murphy, "A Hydrogen Isotope of Mass 2",

- Phys. Rev.*, 39 (1932) 164.
- 57) M.P. McDaniel, "A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization", *Adv. Catal.*, 53 (2010) 123.
- 58) 榎尾晴之, 藤田照典, "オレフィン重合触媒の動向", *触媒*, 54 (2012) 347.
- 59) W.J. Pope, "Obituary Notices. Thomas Martin Lowry: 1874-1936", *J. Chem. Soc.*, (1937) 701.
- 60) K. Tanabe, "Solid Acids and Bases: their catalytic properties", Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York • London, 1970.
- 61) 小野嘉夫, 八嶋建明編, 「ゼオライトの科学と工学」, 講談社サイエンティフィック, 2000.
- 62) 高宮信夫, "小林久平の酸性白土の発見", *化学史研究*, 18 (1991) 109.
- 63) 岡本康昭, "触媒化学の歩みをめぐる散歩道(2)", *触媒懇談会ニュース (触媒学会シニア懇談会)*, No. 165 (2022).
- 64) C.G. Moseley, "Eugene Houdry, Catalytic Cracking, and World War II Aviation Gasoline", *J. Chem. Educ.*, 61 (1984) 655.
- 65) C.P. Nicholas, "Dehydration, Dienes, High Octane, and High Pressure: Contributions from Vladimir Nikolaevich Ipatieff, A Father of Catalysis", *ACS Catal.*, 8 (2018) 8531.
- 66) D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry, and Use", Krieger Pub. Comp., Malabar, Florida, 1974.
- 67) R.W.G. Wyckoff, E.D. Crittenden, "An X-Ray Examination of Some Ammonia Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2866.
- 68) E. Rupp, "Über Elektronenreflexion und Beugung an Einkristallflächen", *Ann. Physik.*, 393 (1929) 801.
- 69) R. Rupp, "Über den Nachweis Adsorbierter Schichten mit Elektronenwellen", *Z. Elektrochemie*, 35 (1929) 586.
- 70) W.N. Delgass, G. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1979.
- 71) R.P. Eischens, W.A. Pliskin, "The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules", *Adv. Catal.*, 10 (1958) 1.
- 72) C.V. Raman, "The Molecular Scattering of Light", Nobel Lecture (1930). NobelPrize.org. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/raman/lecture/>
- 73) 広重 徹, 「近代科学再考」, 朝日選書, 1979.
- 74) 伊東俊太郎, 広重 徹, 村上陽一郎, 「思想史の中の科学」, 平凡社, 2002.
- 75) 伊東俊太郎, 「近代科学の源流」, 中央公論新社, 2007.
- 76) 廣田鋼藏, "触媒化学の発展史 (その一)", *表面*, 16 (1978) 219.
- 77) 岡本康昭, "触媒化学源泉への散歩道", *触媒懇談会ニュース (触媒学会シニア懇談会)*, No. 113 (2018).
- 78) 吉田洋一, 「零の発見—数学の生い立ち」, 岩波新書, 1939.
- 79) 宇沢弘文, 「地球温暖化を考える」, 岩波新書, 1995.
- 80) 佐和隆光, 「地球温暖化を防ぐ—20世紀型経済システムの転換」, 岩波新書,

- 1997.
- 81) 石 弘之, 「地球環境報告 II」, 岩波新書, 1998.
 - 82) アル・ゴア, 「不都合な真実」(枝廣淳子 訳), ランダムハウス講談社, 2007.
 - 83) 御園生 誠, 「新エネ幻想—実現可能な低炭素社会への道」, エネルギーフォーラム, 2010.
 - 84) 西岡秀三, 「低炭素社会のデザイン—ゼロ排出は可能か」, 岩波新書, 2011.
 - 85) 出口 隆, “「地球温暖化問題」の真実とは?”, 触媒懇談会ニュース(触媒学会シニア懇談会), No. 148 (2021).
 - 86) 左巻健男, 平山明彦, 九重徳泰, 「地球環境の教科書 10 講」, 東京書籍, 2005.
 - 87) 御園生 誠, 「化学環境学」, 裳華房, 2007.
 - 88) 宇沢弘文, 「経済学の考え方」, 岩波新書, 1989.

注) 図の注釈にある発行国名は, 切手発行時の国名で, 発行年に続いて Scott カタログ番号を#以下に示した。

(筆者の E-mail : yokamoto@riko.
shimane-u.ac.jp)

完