



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低圧ガスの吸着による固体觸媒の研究(第一報): 粉末還元ニッケルに對する水素の等温吸着並びに吸着熱の吸着率による變化に就て
Author(s)	管, 孝男; 伊豆, 都紀
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 4, 28-43
Issue Date	1948-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22394
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P28-43.pdf



低壓ガスの吸着による固体觸媒の研究 (第一報)*)

粉末還元ニッケルに對する水素の等温吸着並びに
吸着熱の吸着率による變化に就て

Research on the Solid Catalysts by Means of Gas Adsorption at Low Pressure, Part I. Adsorption Isotherm of Hydrogen on Nickel and the Heat of Adsorption at Different Degree of Adsorption.

管 孝男, 伊 豆 都 紀

(昭和 22 年 9 月 25 日受理)

Takao Kwan & Toki Izu.

緒 言

粉末還元ニッケルに對する水素の等温若しくは等壓吸着平衡, 吸着速度, 或は吸着熱の観測等, 吸着の諸現象に關する研究は可なり多い。¹⁾ 然し乍ら之等の研究を通覧するに, 例へば吸着量, 吸着熱等の實測値が各研究によつて著しく異つており之等の實測値を用ひて觸媒反應の理論的解析をおこなふ事は勿論, 吸着の現象のみに就いても統計力學的に考察し得る段階に到つて居ない。特に吸着熱の吸着量による著しい減少のし方は, H. S. Taylor の活性中心説を最も有力に支持する實驗事實であるとされて居るが定量的な觀測値は極めて少い。²⁾

著者は吸着實驗に關する從來の方法を吟味検討した上これ等の問題をより深く追究する爲, 次の諸點に注目した上以下述べるやうな實驗條件を擇んだ。

從來の研究によれば水素の粉末還元ニッケルに對する吸着速度は一般に初期の非常に速かな部分と續いて起る緩徐な部分とに二大別される。この連續曲線の何れに吸着平衡の限界線を引くかであるが飯島氏は二次的におこる速度の緩徐な域に於ける吸着量が $\sqrt{t}$ に比例することを認めこれを Ward に従つて水素のニッケル内部への擴散に因るものとし, その境界に吸着平衡點を求めて居る。³⁾

この方法は二次吸着がニッケル面に於ける水素の擴散に因るものであるか否かは別として吸着が平衡に達したものであるとは爲し難い。又二次吸着をニッケル實體内への水素の溶解とすることも Sieverts 及び Smittenberg により夫々測定されて居る極めて一致した溶解度を信用すれば二次吸着による壓力の減少は溶解平衡に達したとする場合示すべきその減りの 100 倍以上にもなり不合理となる。^{4) 5)}

* 觸媒研究所報告第 30 號。日本化學會年會, 昭和 21 年 10 月, 昭和 22 年 4 月界面化學討論會講演

1) Taylor & Burns; J.A.C.S. 43 (1921) 1273, Gauger & Taylor; ibid. 45 (1923) 926, Nik tin; Z. anorg. Chem. 154 (1926) 130, Benton & White; J.A.C.S. 52 (1930) 2325, Fryling; J. Phys. Chem.; 30 (1926) 818, Beeck, Smith & Wheeler; Proc. Roy. Soc., 177 (1940) 62, 飯島; Sci. Pap. I.P.C.R. 22 (1933) 285,

2) Taylor; J. Phys. Chem., 30 (1926) 145.

3) Ward; Proc. Roy. Soc. London; 133 (1931) 506.

4) Sieverts; Z. Phys. Chem. 77 (1911) 611.

5) Smittenberg; Rec. Trav. Chim. 53 (1934) 1065

一方 Taylor 等の主張する如く二次吸着を速度の遅い活性化吸着とする考へに従ふとしても吸着平衡値を得るためには可なり便宜的な時間を定めざるを得なく其の観測値も極めて近似的なものが與へられるに過ぎない。

第二の問題は、還元操作中に吸着した水素の脱着に就いてである。

吸着の終了點が不明瞭であるのと同様に吸着水素を如何なる状況で脱離せしめ其の終了點とすべきかが検討されなければならない。

Maxted⁶⁾によれば白金 7~8 g に吸着せしめた水素は、150°C で出来得る限り擴散ポンプによりガスを排除したもので 25°C に保つて排氣すれば 3.9 cc を 350°C にては更に 4 cc を脱離する。従つて水素の吸着熱が白金に比して大きいと思はれるニッケルでは吸着した水素を完全に脱離せしむる爲には著しく温度を上げなければならないものと思はれる。

ニッケルに就て Maxted & Hassid⁷⁾は 250°C で Töpler pump により水素を脱着せしめ 76 cm Hg の水素壓で 100°C 及び 250°C に於て夫々 0.7, 0.5 cc/g の吸着量を、飯島¹⁾は 400°C で水銀擴散ポンプにより 1 時間排氣し壓力 1 cm Hg の下に 150, 200 及び 300°C に於て夫々 1.06, 0.68 及び 0.31 cc/g を、Benton¹⁾は 200°C で 2 時間排氣し、水素壓 20~60 cm Hg, 110°C にて 0.23~0.28 cc/g の吸着量を夫々得て居るが粉末還元ニッケルの製法により吸着量の可なり違ふ事は勿論豫期せられるが先に述べた如く排氣條件の充分な程吸着量の多いことが窺はれる。従つて Maxted 及び Benton 等の行つた實驗状況では飯島のものに比して既により多くの水素を吸着して居たものと考へられる。

第三に吸着熱の實測は從來直接法により行はれて居るが、この方法では Schwab⁸⁾の指摘して居る如く生じた熱量が低壓で測定する場合熱電堆を含む金屬試料全部に均一に分布されないことに起因する不精確な初期吸着熱を往々にして示すことがあり吸着熱の吸着量による變り方を定量的に觀測する爲には技術的に相當困難なるものがある。従つて信用のおける等溫吸着平衡が各温度で得られるならばその値を用ひ間接的に $\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_x = \frac{\Delta e}{RT^2}$ により吸着熱 Δe を計算する方が有利である。ここに P は平衡壓、 x は吸着量を示す。

著者は以上の如き事情に鑑み粉末還元ニッケルに對する水素の吸着を極めて壓の低い域で、然も比較的高溫に於て觀測せんとした。即所謂二次吸着の速度はその原因が擴散であらうと或は活性化熱の大きい吸着であらうと溫度を高めればそれだけ速かになるべきであり、従つて平衡値にもそれだけ速かに近づくからである。又從來の吸着は水素壓が概ね數 cm Hg 以上のものが多くこの状況ではニッケル表面が吸着水素原子により充分蔽れて居ることが豫想される。一方堀内⁹⁾岡本及び廣田はニッケル結晶面に吸着した水素原子同志の反撥ポテンシアルエネルギーが完全に

6) Maxted; Catalysis and its Industrial Application, (1933) 176.

7) Maxted & Hassid; Trans. Far. Soc., 18 (1932) 253.

8) Schwab & Brenecke; Z. phys. Chem., [B] 16 (1932) 19

9) 堀内, 岡本及び廣田; Sci. Pap. I.P.C.R. Tokyo, 29 (1936) 223.

蔽はれて居る場合數 Kcal に及ぶことを計算により求めて居る。このことは遅い活性化吸着が吸着水素原子の反撥に基づく活性化熱の上昇としても説明し得る。若しさうでもあるならば水素壓の極めて低い従つて吸着水素原子の濃度の稀薄な狀況に於ては、二次吸着は認められない筈である。又ニッケル結晶面中水素の化學吸着の活性化熱^{*)}の大きな面に吸着が進行し始めて居るものとしても壓の低い初期に於て水素は、平衡に於て吸着の容易な面にのみに安定に存在するから何れにしても低壓域に於ける吸着は二次吸着のおこらぬ可能性がある。

ここに水素の粉末ニッケル實體内への溶解が吸着速度と同程度に速かに平衡に達するか否かは不明であるが若し平衡に達したとすればその平衡壓は勿論吸着及び溶解に就てのものである。

ニッケルに對する水素の溶解度は Sieverts⁴⁾ 及び Smittenberg⁵⁾ によれば 750mm Hg 200°C に於て 0.0179 cc/g であり然も 10^{-3} mm Hg 程度の低壓まで壓の平方根に比例する事が認められて居る。

一方從來報告されて居る見かけの吸着量と比較すれば溶解量はこの千分の若干に過ぎない故觀測の平衡値は實際的に吸着のみのものとして差支へない。

さて觀測されるべき吸着量はニッケルの製法及び排氣の條件により色々異つてくることは先に述べた通りであるがニッケルに對する水素の吸着率 θ を求めることが出来れば θ の非常に小さい域では Langmuir の等溫解離吸着式より θ が平衡壓の平方根 $\sqrt{P}$ に比例するから $P=0$ に外投した場合示すべき θ の値から既にニッケル面に固着して居た水素の量がわかる筈である。従つて粉末ニッケルの表面積を實測することは上記の現象を解釋する上にも必要である。著者はニッケルに於て試料の表面積を Brunauer, Emmett & Teller¹⁰⁾ の方法即ち氣體の低溫に於ける物理吸着より決定せんとした。

以上述べた如く本研究に於ては、比較的低壓高溫域に於て表面積の知れたる粉末ニッケルに水素を吸着せしめ θ の極く小さい部分より等溫吸着平衡を觀測し其の結果より間接法によつて各 θ に對する吸着熱を計算により求め結果を統計力學的に検討し、吸着の問題を定量的に追求せんとするものである。

測定装置及び實驗操作

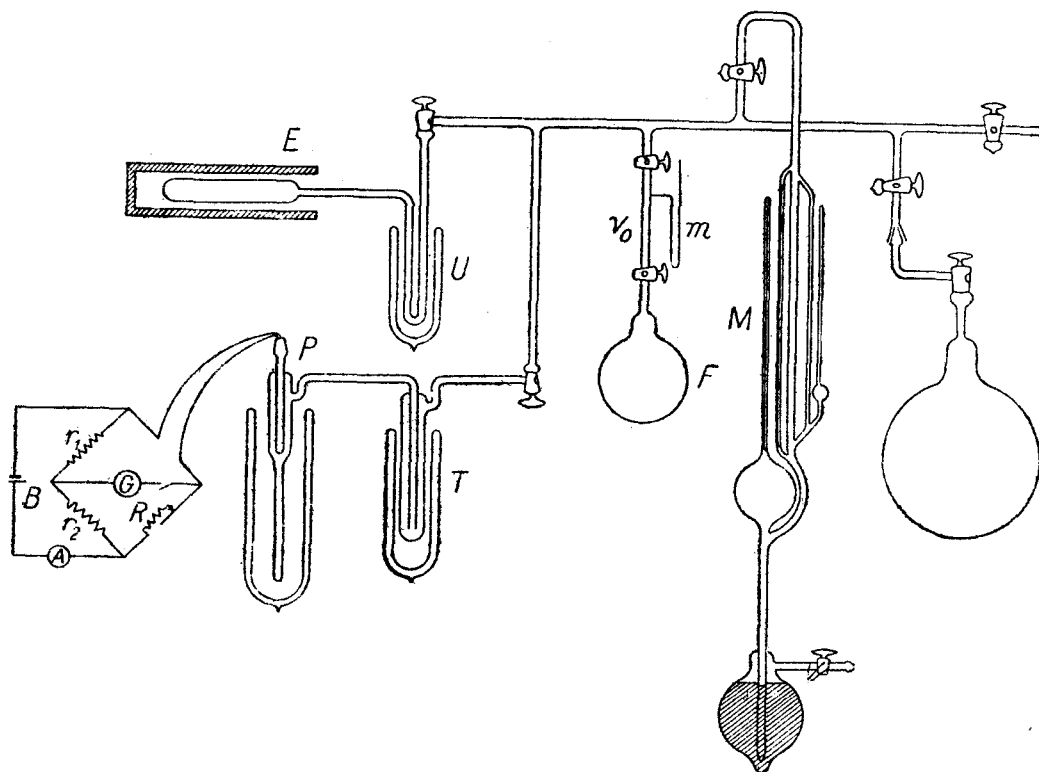
裝置を第一圖に示す。

E は容積約 100 cc の並ガラス製反應管で所要量のニッケルが納められ電氣爐により所要溫度に保たれる。水素はフラスコ F に納められ m なる小水銀マノメーターの附屬せる既知容積 v_0

*) 同上によればニッケル主要結晶面中 (110) $d=3.52 \text{ \AA}$ の距離にあるニッケル原子對に對する活性化熱が他の面の如何なる d のものに比しても最少である。

10) Brunauer, Emmett & Teller; J.A.C.S., 59 (1937) 2682.

*) 吸着率 θ は平衡壓、溫度及び吸着熱が與へられべき量。然しニッケルに對する水素の吸着熱は研究者により夫々異つており一義的に與へられない。飯島の實驗値 (1) よりニッケルの表面積を $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ と假に定めて $\theta=0.1$ に相當する水素壓を求めれば 0°C では 10^{-9} mm Hg となり壓の測り得る限度を 10^{-5} mm Hg とすればこの程度の壓でも 200°C 以下の溫度では θ が可なり大きい域のものとなる。



第一圖 吸着實驗裝置

に所要量採られたる後、反應部に擴げ、 10^{-4} — 1 mm Hg まで讀み得る Meleod 計 M により壓を讀まれる。

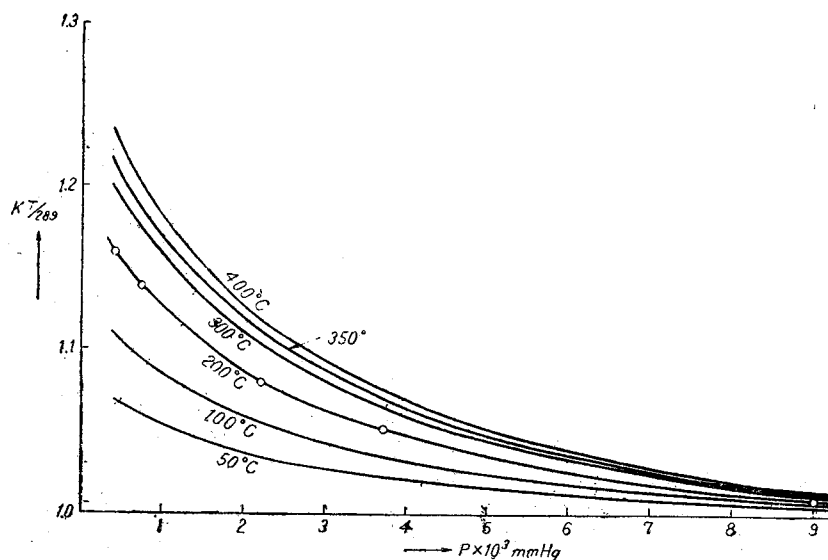
U 及び T は夫々液體空氣の溫度に保たれる。

P は徑 $\frac{1}{100}$ mm の白金線約 20 cm を張つたピラニー壓力計で氷浴に浸される。

白金線の抵抗は水素壓 10^{-5} mm Hg 以下では水素壓と直線關係が保持されこの領域に於ける感度は 10^{-6} mm Hg 程度である。

容積の決定： 容積はニッケルを封じこまない場合に E を室溫に保ち v_0 に水素を一定量採り所要部に擴げ Meleod にて壓を測定し更に E が他の溫度に保たれたる場合の容積をガス法則に従つて室溫に換算して求めた。ニッケルの占むる “dead space” は容積測定の誤差内にはいるから之を無視した。

Knudsen 效果に對する補正： Knudsen の壓領域では E の溫度 T_2 で示す壓 P_2 と Meleod で與へられる室溫 T_1 の壓 P_1 とは $\frac{P_1}{P_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}$ なる關係がある。然し常壓より Knudsen 領域へうつる範圍の壓では一般に溫度勾配のある裝置の形態により異なるから實裝置により低壓域に於けるガス法則からのずれを實測してその關係を求めた。第二圖 200°C の曲線はそれを示す。但し $K_{T/289}$ は $T^\circ\text{K}$ に於ける P_T とそれと平衡である室溫 289°K に於ける壓 P_{289} との比を示す。



第二圖 Knudsen 效果に對する補正值

他の高温度に就いては、Smittenberg⁽³⁾ に従つて $\frac{K_T/289-1}{K_{473}/289-1} = \frac{\sqrt{T/289-1}}{\sqrt{473/289-1}}$ により計算した。

Knudsen 效果を觀測する場合のほか壓の測定には殆んど Meleod 計を用ひた。

試 料

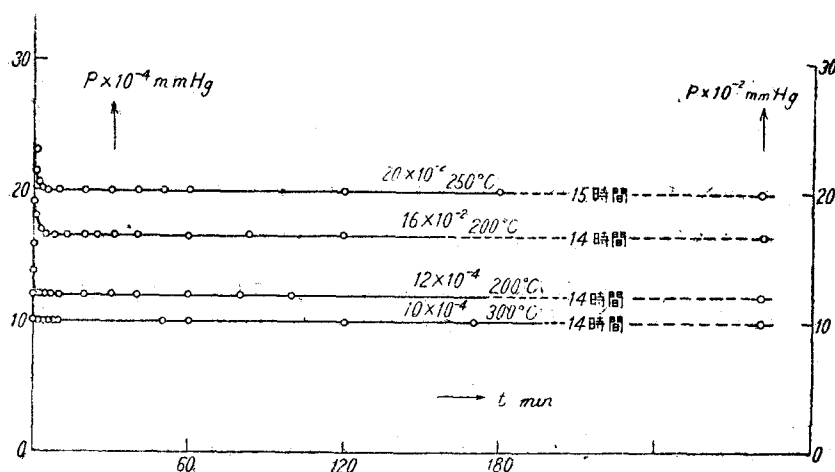
粉末ニッケル；——國產化學の保證付鹽基性炭酸ニッケルを空氣中 500°C に熱し酸化物に變じたものを 0.5 g とり次の水素により 350°C にて約 10 cm Hg の水素壓の下に還元を繼續した。生成せる水は眞空ポンプにより排除し新しい水素を補給して還元を行つた。

還元は最初の數時間で水の生成に基づく水素壓の減少は殆んど認められなくなる。然し乍ら反應管の器壁を液體空氣で冷却すると少量の水膜が數日間認められる。凡そ一週間後にこの水膜も殆んど認められなくなり還元は全く完結したものと思はれる。かくて生成した粉末ニッケルは眞空装置のコックより出るグリースの蒸氣又は壓力計よりの水銀蒸氣と觸れることのないやうに實驗の終了するまで U 字管を液體空氣で冷却しておいた。

水素；——電解水素をパラジウム盲管により濾過したものを用ひた。

實 測 の 部

吸着平衡點：先に述べた方法でつくつた粉末ニッケルを 350°C に保ち約 3 時間水銀擴散ポンプにより排氣したる後吸着をおこなふべき温度に下げ一定量の水素を與へて壓の時間的變化を追跡した。その結果を第三圖に示す。



第三圖 ニッケルに対する水素の吸着速度

與へた水素の量が非常に小さく平衡壓が 10^{-3} mm. Hg 近傍にある場合では、吸着は全く瞬間的におこり、 200°C 及び 300°C の何れの温度に於ても其の後の壓の時間的變化は見受けられない。

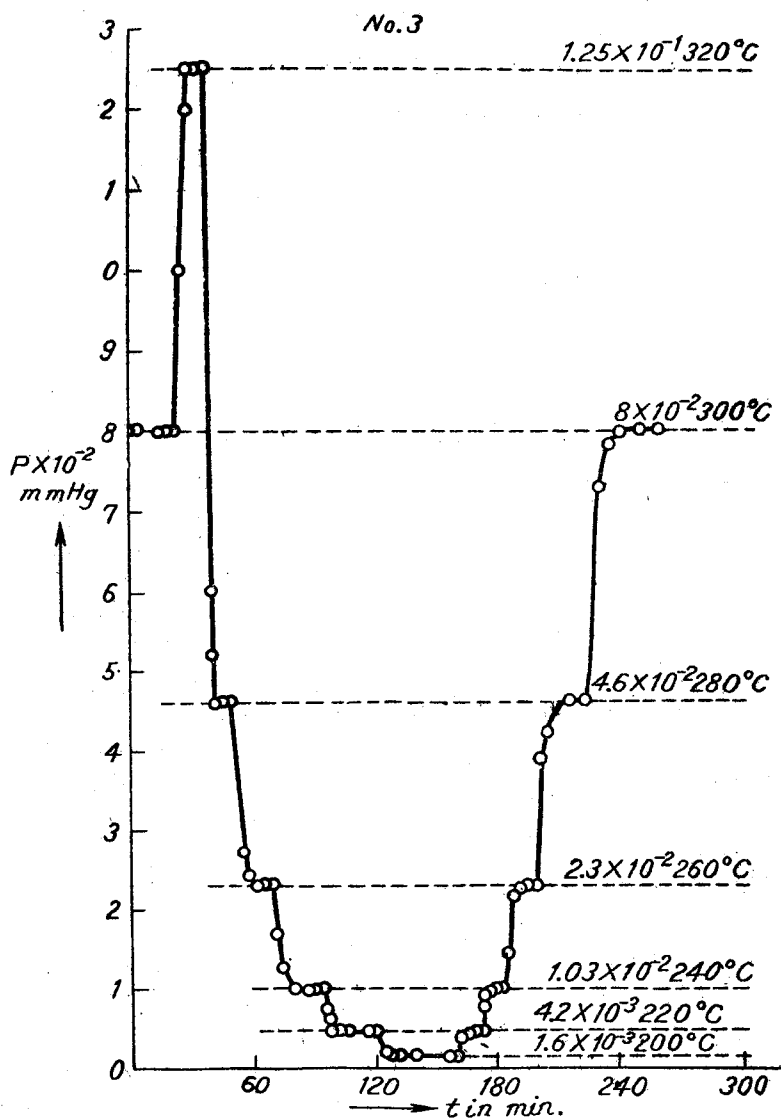
水素を少々多量に加へ平衡壓が 10^{-1} mm Hg 近傍になるものでは吸着が凡そ數分以内で終了し爾後は壓觀測の誤差範囲内で恆定である。

これ等の結果は緒言で豫想したやうに吸着水素原子の濃度の極めて稀薄な状況に於ては、所謂二次吸着は認められないとの考を支持する。こゝに與へられた水素壓の一定値が果して平衡壓であるかどうかは保證出来ないから其の儘ニッケルの温度を變へて壓がこれに伴ひ可逆的に變化するかどうかを吟味し平衡であると確認した後、壓を記録し次いで水素を加へ再び平衡を吟味しかくの如き實測を壓が 1 mm Hg 程度になるまで續けた。即低壓より高壓域の間又温度も低温より高温までの等溫吸着を觀測するすべての實驗状況の下で平衡を吟味しつゝ等溫吸着を觀測した。

第四及び五圖には比較的壓の低い域と高い域に於ける壓の温度による變化即ち吸着の可逆、不可逆性を實驗に問ふた結果を示す。

但し温度變化を開始する以前の状況はニッケルを 350°C で 3 時間排氣したる後 300°C に保ち所要量の水素を吸着せしめ壓變化の如何を問はず 24 時間を経過せしめたものである。又次々水素を加へた實驗値も同様 24 時間放置した後のものである。表に見られる如く例へば 300°C で最初に觀測された壓はこれを 320°C 、 280°C ……と温度を下げ再び 300°C に戻りたる場合に示す壓と一致し明かに觀測された壓が平衡壓として信用し得るものなることを證明して居る。このことは實測の温度及び壓の全域に於ても云ひ得る。

*) U 字管を液體空氣で冷却しない場合、若しくは冷却しても反應管の側に水銀の附着して居る場合ではかかる低壓高温に於ても緩慢な所謂“二次吸着”の現象を示す。



第四圖 吸着の可逆性(低壓域)

等温吸着平衡:

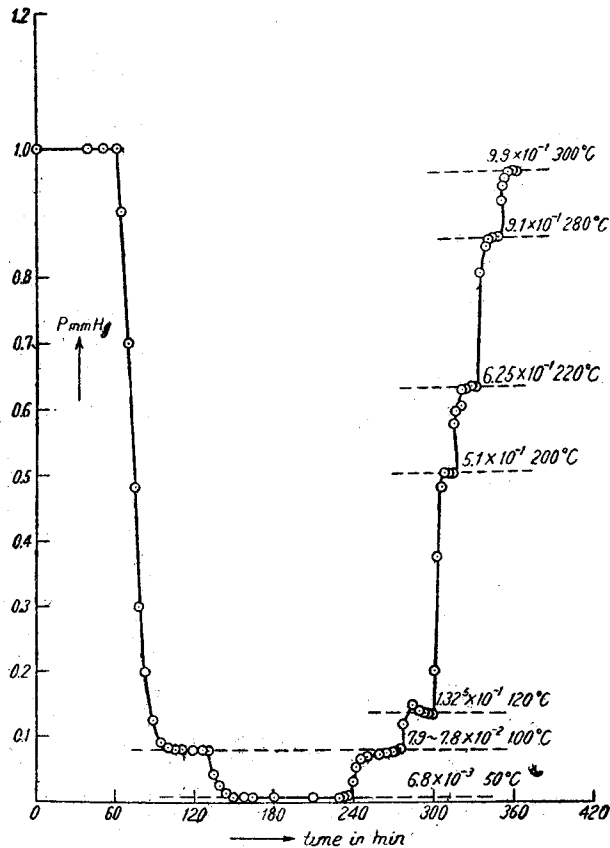
観測された壓に夫々 Knudsen 效果の補正を加へ、吸着量の對數と平衡壓の對數との關係を求めた結果を第六圖に示す。

吸着熱: 第七圖は 300°C 及び 280°C の等温吸着平衡より

$$\left(\frac{\partial \log P}{\partial T} \right)_\epsilon = \frac{\Delta \epsilon}{RT_2} \quad (11)$$

なる關係から吸着熱を各吸着量に就いて求めた。但し P は平衡壓、

11) Hückel; Adsorption und Kapillare Kondensation s. 49 界面化學の立場より熱力學的に導いて居る。



第五圖 吸着の可逆性 (高圧域)

x は吸着量, Δe は吸着熱である。

従来報告されて居る吸着熱の値を單位量のニッケルに對する著者其の他の觀測者の吸着量に就いて合せ示した。^{*)}

著者の得た吸着熱は他のものに比して吸着熱が吸着量と共に著しく減少することはない寧ろ恒定であり可なり吸着量の多い域に於て上方へ凸型に減少する。

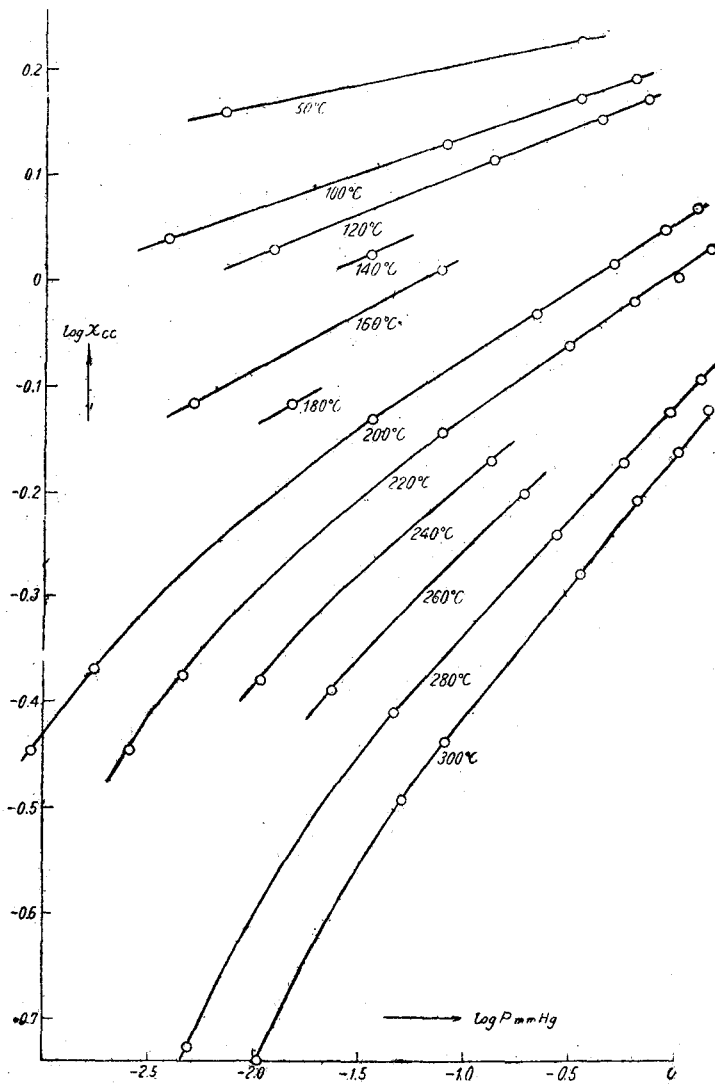
又吸着熱の値は初期に於て 26.000 ± 0.500 Kcal/mol であり Fryling の得た初期のそれに一致する。然し乍らその後の減り方は Fryling のとは全く逆である。

次に吸着熱の吸着量による減少のし方の溫度効果を觀測した結果を第八圖に示す。

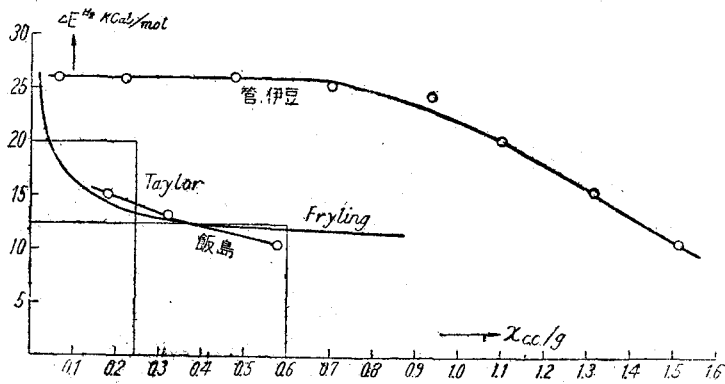
吸着熱は 300°C , 200°C 及び 100°C 近邊の 20°C 溫度差に於ける等溫吸着平衡より求めたものでありニッケルを變へて行つた二, 三の實驗の結果を重ね合せたものを示した部分もある。

^{*)} 比較は吸着率 θ に就いて行ふべきであるが各研究者の用いたニッケルの表面積が不明のためこのやうにした。

銅 鉄



第六圖 ニッケルに対する水素の等温吸着



第七圖 ニッケルに対する水素の吸着熱

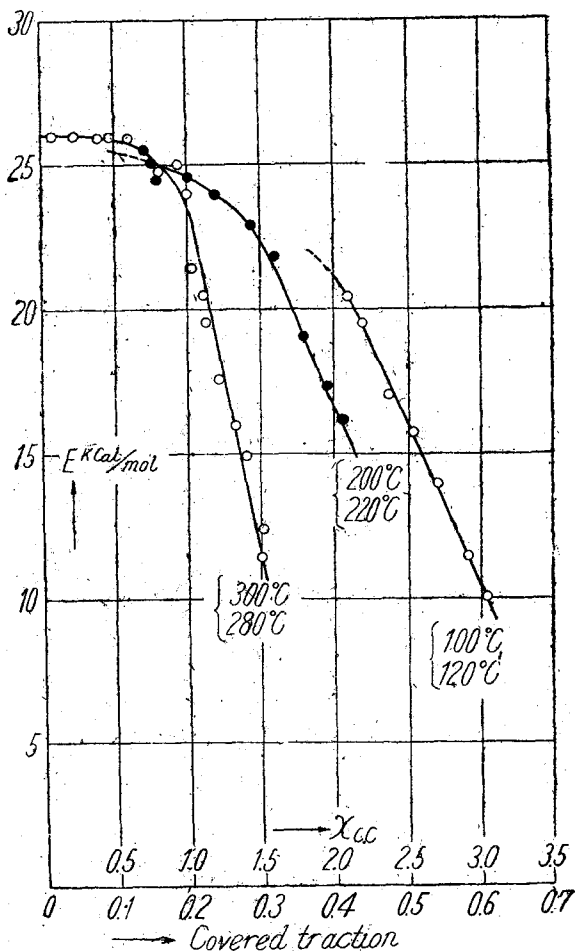
觸媒の表面積:

粉末還元ニッケルの表面積を Brunauer, Emmett¹⁰⁾ 及び Teller の方法に従つて求めた。吸着を行はせる氣體としては窒素を撰び液体空氣及び液体酸素の兩温度で等温吸着平衡曲線を求めた。

何れの結果も 10% 以内で一致し、著者の用いたニッケルは還元を施すまでの酸化ニッケルとして 1g のものが先に述べた状況の下に水素により還元した場合 $25 \times 10^4 \text{ cm}^2$ の表面積を有することが認められた。¹¹⁾

第八圖の横軸吸着率 θ の目盛はこの實測表面積を用ひ次の諸假定の下に計算したものである。

1. 水素分子はニッケル面で解離し水素原子一個がニッケル原子一個に吸着する。
2. 吸着に與る面は (110) のみである。
但し θ は吸着面に於ける水素原子の吸着し得る場所の数 (即 (110) 面のニッケル原子の總數) で吸着水素原子の總數を除したものである。



第八圖 吸着熱の吸着率による變化

結果の考察

ニッケル表面に吸着した水素は解離してニッケル原子と結合した中性水素原子を生成することは、ニッケル水素電極反應⁹⁾及びニッケルを觸媒とする水素添加反應の研究から既に明かにされて居る。従つて以下ニッケルに対する水素の吸着は原子狀に解離して居るものとして考察をする。

堀内¹³⁾の方法によれば吸着水素原子の狀態和 $q^{H(a)}$, $p^{H(a)}$ はそれ等の定義から吸着率 θ と次の關係にあることが示される。

*) BET 法による粉體の表面積測定値は、彼等の實驗より判斷すれば 2~3 割の誤差は免れない。然し充來知れて居る色素吸着による方法に比して精度は遙かに高い。

12) 管「觸媒」第一輯 (昭和 21 年) 99 頁

13) 堀内壽郎, 岩波講座化學反應論 X.C. 2.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q^{\text{H(a)}}}{p^{\text{H(a)}}} \quad (1)$$

吸着平衡に於ては $p^{\text{H}_2} = (p^{\text{H(a)}})^2$ であり又一方水素分子の状態和 p^{H_2} は其の濃度 N^{H_2} 及び分配函数 Q^{H_2} と次の関係 $p^{\text{H}_2} = \frac{Q^{\text{H}_2}}{N^{\text{H}_2}}$ にあるから (1) 式は次の如くなる。

$$q^{\text{H(a)}} = \frac{1-\theta}{\theta} \sqrt{\frac{Q^{\text{H}_2}}{N^{\text{H}_2}}} \quad , \quad \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q^{\text{H(a)}}}{\sqrt{Q^{\text{H}_2}}} \sqrt{N^{\text{H}_2}} \quad (2)$$

但し $Q^{\text{H}_2} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{4\pi^2 I kT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2}h\nu}{kT}}$

$$N^{\text{H}_2} = \frac{P^{\text{H}_2}}{kT}$$

$$q^{\text{H(a)}} = \prod_{i=1,2,3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_0^{\text{H(a)}} + \frac{1}{2}h\nu_4}{kT}}$$

こゝに P^{H_2} ; 平衡圧

k ; ボルツマン恒数

m, I, ν ; 水素分子の質量, 慣性能率及び基準振動数

h ; プランク恒数

$\epsilon_0^{\text{H}_2}$; 水素分子の極小ポテンシャルエネルギー

ϵ_0^{H} ; 吸着水素原子の極小ポテンシャルエネルギー

さて實測吸着熱 $\Delta\epsilon^{\text{H}_2}$ は氣體水素の偏分エントハルピー X^{H_2} と吸着水素原子 H(a) の偏分エントルピー $X^{\text{H(a)}}$ の二倍 $2X^{\text{H(a)}}$ の差として次の如く表はされる。

$$\Delta\epsilon^{\text{H}_2} = X^{\text{H}_2} - 2X^{\text{H(a)}}$$

一方化學ポテンシアル μ と X との熱力學的關係

$$X = \mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T}$$

及び化學ポテンシアル μ と状態和 p との關係

$$\mu = -RT \log p$$

を用いて $\Delta\epsilon^{\text{H}_2}$ を求めれば次式を得る。

$$\mu^{\text{H}_2} = -RT \log p^{\text{H}_2} = RT \log \frac{N^{\text{H}_2}}{Q^{\text{H}_2}}$$

$$X^{\text{H}_2} = N_A \left(\epsilon_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h\nu \right) + \frac{7}{2} RT^*$$

$$\mu^{\text{H(a)}} = -RT \log q^{\text{H(a)}} + RT \log \frac{\theta}{1-\theta}$$

*) $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ を實算するに當つて exponential 以外の T を $T_m e^{1-\frac{T_m}{T}}$ と變形して求めた。「觸媒」第二輯; 堀内; 不均一系觸媒反應の統計力學的理論 参照。

$$X^{H(a)} = RT^2 \frac{\partial \log q^{H(a)}}{\partial T}$$

$$\Delta \varepsilon^{H_2} = N_A \left(\varepsilon_0^{H_2} + \frac{1}{2} h\nu \right) + \frac{7}{2} RT - 2RT^2 \frac{\partial \log q^{H(a)}}{\partial T} \quad (3)$$

(2) 及び (3) 式より等温吸着式を書くに次の如くなる。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = q^{H(a)} e^{T \frac{\partial \log q^{H(a)}}{\partial T}} e^{\frac{\Delta \varepsilon^{H_2}}{2RT}} \sqrt{P^{H_2}} \left/ \sqrt{kT \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{4\pi^2 IkT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}} e^{\frac{1}{2}} \right. \quad (4)$$

$$\text{吸着水素原子の状態和 } q^{H(2)} = \prod_{i=1,2,3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_0^{H(a)} + \frac{1}{2} h\nu_4}{kT}}$$

に於て $h\nu_i \ll kT$ なる場合は $q^{H(a)} = e^{-\frac{\varepsilon_0^{H(a)} + \frac{1}{2} h\nu_4}{kT}}$ となるから

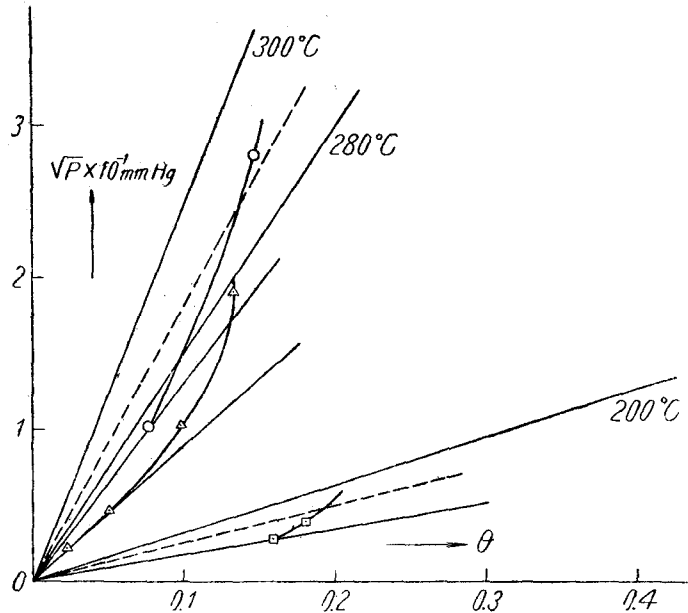
(4) 式中 $q^{H(a)} e^{T \frac{\partial \log q^{H(a)}}{\partial T}} = 1$ となり

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{P^{H_2}}{kT \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{4\pi^2 IkT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}}} e^{\frac{\Delta \varepsilon^{H_2}}{2RT}} \quad (5)$$

を得る。

(5) 式に於て $\Delta \varepsilon^{H_2}$ が恒定であれば $\theta \ll 1$ の域に於て θ と $\sqrt{P^{H_2}}$ とは直線的となる。

實測吸着熱は初期に於て殆んど恒定値 26.000 ± 0.500 kcal/mol であるからこれを (5) 式に代入し温度 300°C に於ける θ と $\sqrt{P^{H_2}}$ との傾きを求めた。 $\left(\frac{\theta}{\sqrt{P^{H_2}}} \text{ 理論値} \right)$



第九圖 $\sqrt{P}$ と θ との関係

$$\frac{\text{観測値}}{\text{理論値}} = \begin{cases} 1.8 \sim 1.4 & 300^\circ\text{C} \\ 1.6 \sim 1.3 & 280^\circ\text{C} \\ 1.8 \sim 1.4 & 200^\circ\text{C} \end{cases}$$

一方ニッケルの實測表面積より先に述べた假定の下に水素原子の吸着率を各平衡壓に就いて求め $(\theta/\sqrt{P}$ 觀測値) このものと先の理論値とを第九圖に比較して示した。

但し實測値に於ける $\theta/\sqrt{P}$ の初期の傾きは 0 點をねらはす $P=0$ 外推した場合 $\theta \approx -0.01$ となる。このことはニッケル表面の吸着水素原子が 350°C . 3 時間の排氣によつてこの程度に脱離がおこなはれ、即ち吸着の實驗をはじめる前に既に表面 1% 程度の水素が固着して居たものとして説明することが出来やう

第九圖の $\frac{\theta}{\sqrt{P}}$ (觀測値) はこの補正を施したものである。

θ と $\sqrt{P}$ との傾きが理論値と觀測値と異つて居り同じ $\sqrt{P}$ に對する θ の觀測値は理論値の 1.3 内至 1.8 倍位であることが認められる。このすれが果して實驗の誤差によるものか、又は前記諸假定或は等溫式に起因するものかを吟味して見る。

先づ實測に就いて考へられることは、粉末ニッケルの表面積決定法である。BET 法は同一粉末に對する各種のガスの物理吸着の實測よりガスが吸着面で液體となつて居る場合或は固體となつて居る場合何れに就いても概ね二乃至三割の誤差をもつて表面積が與へられる。彼等の方法の源になつて居ると思はれる Cassel¹⁴⁾ の四鹽化炭素の水銀面に對するへの吸着は水銀面の表面積が粉末に比して明確であるし單分子吸着より二分子吸着への移行が極めて顯著に觀測されて居るから粒子のさう小くない粉末に對する適用は信用がおけさうである。用ひた粉末還元ニッケルの電子廻折による觀測から與へられた粒子の一邊の長さは凡そ $100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ の域にあるものと推定される。之の値より表面積を求むれば $7 \sim 14 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ となり先の吸着による測定値と大差はない。

一方吸着熱の測定誤差は、結局平衡壓の觀測誤差に基くものであるが之も $\pm 500 \text{ cal}$ の程度をこえない。之等の誤差では先の倍近くのすれを對償することは勿論出来ない。

一方等溫吸着の統計力學的表式 (5) を用ひるに當つて假定して居ることは吸着水素原子の状態和

$$q^{H(a)} = \frac{i=1,2,3}{\pi} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_0 + \frac{1}{2}h\nu_i}{kT}}$$

に於て $h\nu_i$ 等が kT より大きく $\frac{1,2,3}{\pi} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} = 1$ と等置され得ること

即ち $q^{H(a)} = e^{-\frac{\epsilon_0 + \frac{1}{2}h\nu_i}{kT}}$ なる點である。

この點に就いては $h\nu_i$ の實測値は觀測されて居ないから許されるかどうか不明である。Okamoto Horiuti 及び Hirota⁹⁾ によれば (110) 面にある吸着水素原子の周圍にあるニッケル原子に對する反撥ポテンシアルを計算して算出した ν_i の値は次の如くである。

14) Cassel; Trans. Far. Soc., 28 (1932) 177.

15) 山口; 日本化學會年會 (昭 22. 4) 構造化學討論會

ν_1	ν_2	ν_3
417 cm ⁻¹	479 cm ⁻¹	1900 cm ⁻¹

これ等の値を π に代入して $q^{H(a)} e^{\frac{72 \log 7}{\partial T} H(a)}$ を計算すると 300°C では 7, 200°C では 5, 20°C では 2 程度になり温度の高い程 (5) 式は (4) 式からずれてくる。

従つて上記 $h\nu_i$ 等の計算値が正しいものであるか否かは更に低温域に於ける $\theta/\sqrt{P}$ の傾きを計算して實測と比較する温度効果が精確に與へられれば決定する。

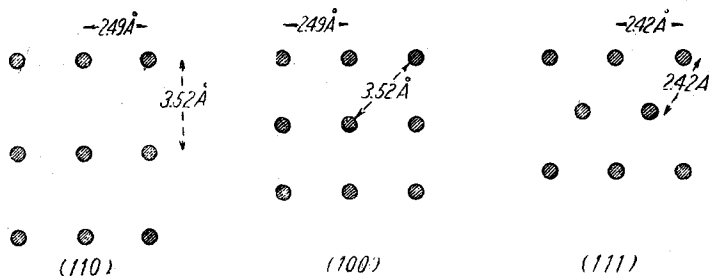
然し乍ら温度の低い 200°C 以下では、壓力の測定誤差にもとづく實驗手段が制限せられ精確な觀測は困難である。

第八圖に示した吸着熱の温度効果のうち 200°C 近邊のもから辛じて $\theta/\sqrt{P}$ の傾きが與へられる。(第九圖参照)

其の結果によれば 300°C の場合と全く同じ様に理論値の傾きより觀測値のものが實驗誤差を考察すれば 1.8 ~ 1.4 倍大きい。このやうに實測温度が 300°C 及び 200°C のみに限られ更に低温域のものが與へられて居るから不充分ではあるが上の温度効果の實測値よりは $h\nu_i$ が kT に比し充分多き π が 1 と等置した等溫式を用ひて差支へないものと考へられる。

最後に残された問題は觀測値の θ を導くに當り値定した (110) 面の採用である。

ニッケルの主要結晶面 (110) (100) (111) の原子配列は第十圖に示された如く (110) は最も疎な配列であり (100) (111) はこれに次ぐ。従つてニッケル表面に (100) 若しくは (111) の面がありこの面にも水素が吸着するものとすれば單位面積あたりのニッケル原子の数は當然多くなるから θ の値は小さくなり従つての $\theta/\sqrt{P}$ 理論値は實驗値と一致し得ることになる。



第十圖 ニッケル主要結晶面

Horinti Okamoto 及び Hirōta⁹⁾ は主要面 (110) (100) (111) のニッケル原子對 3.52 Å, 2.49 Å の距離にあるものに就き水素の解離吸着の活性化熱を計算により求め (110) 3.52 Å のものが最も小さく (100) 3.52 Å が其の次に小さく他のものは何れも著しく大きいことを認めた。

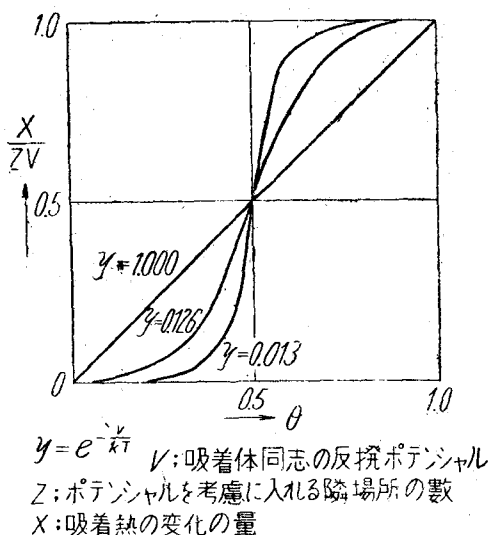
又、山口¹⁵⁾ は粉末ニッケルの電子廻折に於いて Debye-Scherrer 輪の強度の温度變化より表面に (110) (100) が 2:1 の比で露出して居ることを結論した。

之等の理論的、及び構造的立場よりの研究結果を考慮すれば吸着よりの観測事實は水素の吸着がニッケル (110) 及び (100) の両面に對して起つてゐることを示すものと考へられる。

Wang¹⁶⁾ 及び堀内、慶伊¹⁷⁾は、吸着體同志のポテンシャルが及ぼす吸着熱による吸着率による變化のし方に就いて理論的な計算を行つて居る。その結果によると均一な面に對する吸着に於てはポテンシャルの色々な値に對して吸着熱の變化が $\theta=0.5$ で轉移點を有する。(第十一圖)

著者の觀測した吸着熱の θ による變化のし方の溫度效果はポテンシャル一定ではあるが其の變化のし方は全く同様に取扱はれる。即若し吸着面が均一であれば各溫度のものは何れも $\theta=0.5$ で轉移點をもつ筈である。

第八圖の觀測値は明かに如何なる θ の値に於ても交りさうな傾向を有して居ない。このことは、吸着面が一種のみでは説明し得ないところのものである。實測の吸着熱の吸着率による變化がニッケル結晶面 (110)(100) を吸着面として採用することにより定量的に説明され得るか否かに就いては目下計算をおこなひつつある。



第十一圖 吸着率と吸着熱の變化 (堀内及び慶伊による)

要 約

1. 低温高壓域に於ける水素の粉末還元ニッケルに對する等溫吸着平衡を平衡點を吟味しつゝ測定した。
2. 間接法によつて吸着熱を計算したところ 300°C 附近に於て初期吸着熱 $26,000 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ を得た。この値は從來の諸報告と異り吸着量の或る量に達するまで殆んど恒定であり、次に上部凸型に減少し 10 kcal 程度になる。この急激に減少する所は吸着率 $\theta = 0.2 \sim 0.3$ の近傍である。
3. ニッケル表面に吸着した水素原子は 350°C , 3 時間排氣することにより約 99% 脱離する。

16) Wang; Proc. Roy. Soc. 161 (1937) 127

17) 堀内、慶伊、未發表

* 著者は本研究實施中 O. Beeck Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 51

Catalysis - A challenge to the physicist を見た。彼は蒸發薄膜ニッケルに對する水素の吸着熱の實測値として $\theta=0 \sim 1$ の範圍で $30 \sim 16 \text{ kcal/mol}$ に漸次型に減少することを示して居る。吸着熱の實測方法が記載されて居なく又 θ の意義が彼の前論文 (1) のやり方を照合すると平衡壓 0.1 mm Hg 於ける時の吸着量をもつて $\theta=1$ 。としてある可能性があり充分な批判は今の所出来ない。(110) 配列膜、無方位配列膜に對して吸着熱の差異がないことを認めて居るが我々の研究結果より考察すれば後者の表面に (110) が主に露出しており θ の小さい部分の吸着熱を觀測して居るのではないかと思へる。

4. 吸着率 θ の小さい域で $\theta/\sqrt{P}$ の傾きを Langmir の統計力學的吸着等溫式に實測吸着熱を入れて求め一方觀測の吸着量及び平衡壓を用ひて (110) 面のみに解離吸着するとして求めた傾きと比較した所後者は前者の 1.3 ~ 1.8 倍になる.
5. 吸着熱の吸着率による變化のし方を 300°C, 200°C 及び 100°C の近傍に於て實測した.
6. 水素はニツケルの (110) 面のみならず (100) 面に對しても吸着をするものとすべきである.

本研究に對し有益な討論と御鞭撻を賜つた堀内壽郎教授に感謝する. 費用の一部は日本學士院に與つた.