



Title	低圧ガスの吸着による固体觸媒の研究(第二報)：白金黒及び還元コバルトに対する水素の等温吸着並びに吸着熱に就て
Author(s)	管, 孝男; KWAN, Takao; 伊豆, 都紀 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 4, 44-52
Issue Date	1948-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22395
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P44-52.pdf



低壓ガスの吸着による固体觸媒の研究 (第二報)*)

白金黒及び還元コバルトに對する水素の等温吸着並びに吸着熱に就て

Research on Solid Catalysts by Means of Gas Adsorption at Low Pressures. Part II. Adsorption Isotherm and Heat of Adsorption of Hydrogen on Platinum Black or Reduced Cobalt.

管 孝 男, 伊 豆 都 紀

(昭和 22 年 9 月 25 日受理)

Takao Kwan & Toki Izu

緒 言

白金に對する水素の化學吸着熱の實測値として従來 Taylor, Kistiakowsky 及び Perry¹⁾ の 30~10 Kcal/mol と Maxted 及び Hassid²⁾ の 17~14 Kcal/mol が知れて居る。之等は何れも直接法による觀測値であるが吸着熱の吸着量による變化の仕方に注目すれば前者は吸着量の増加と共に 2) Kcal/mol も激減するのに對し後者は 2~3 Kcal/mol の誤差範圍内で恒定を示して居る。

又コバルトに對する水素の等温若しくは等壓吸着を觀測した報告としては Taylor & Burns,³⁾ Nikitin,⁴⁾ Pease & Stewart,⁵⁾ Griffith & Holling⁶⁾ 及び松村,⁷⁾ 多羅間, 兒玉のものがあるがコバルトの還元操作或は吸着平衡の決定等に關して充分なるものであるとは云へず結論は區々であり全般的に見て甚だ未開拓の状態である。勿論吸着熱の實測に關する報告は未だ見受けて居ない。

著者等は前報に於て還元ニッケルに對する水素の吸着熱の吸着率による變化の仕方を實驗技術の困難は、從つて測定値の著しく異つて居る直接法を避けて低壓高温域に於ける等温吸着曲線を特に平衡點を吟味しつつ觀測しこれより計算に依つて求めたところが吸着機構に就ていろいろな興味ある結果を得た。

本研究の目的は全く同様の見地から低壓高温域に於て上記金屬に對する水素の等温吸着を觀測し近接した二つの等温線より間接法により吸着熱を求め白金黒の吸着熱に對する以上の對蹠的な結果を批判し又一方コバルトに對する吸着熱を求め、これ等の吸着熱の値を用ひて統計力學的に吸着機構をしらべやうとするものである。

測定装置及び操作

前報と全く同様である。

試 料

* 觸媒研究所報告第 31 號

1) Taylor, Kistiakowsky & Perry; J. Phys. Chem. 34 (1930) 799

2) Maxted & Hassid; J. Chem. Soc. 30 (1931) 3313. 31 (1931) 33

3) Taylor & Burns J.A.C.S. 43 (1921) 1273

4) Nikitin; Z. anorg. allgem. Chem. 154 (1926) 130

5) Pease & Stewart; J.A.C.S. 49 (1927) 2783

6) Griffith & Hollings; Nature 129 (1932) 834

7) 松村, 多羅間, 兒玉; J. Soc. Chem. Ind. 43 (1940) 420

8) 管, 伊豆; 本誌 第一報

白金黒：白金線の屑を王水に溶かし鹽酸で處理して鹽化白金酸をつくり之を Willstätter⁹⁾の方法によつてフォルマリンで還元して用いた。

このものを水に浸した儘反應容器内に納め 350°C に保つて水銀擴散ポンプにより水を排氣し更にパラジウム盲管で濾過したる水素數 cm Hg を約 1 時間接觸せしめ還元したる後その温度で 3 時間排氣し 2×10^{-4} mm Hg 程度になつたものを所要の温度に保つて吸着の實驗を行ふ。その間は常に液態空氣で反應管前の U 字管を冷却しグリース若しくは水銀の蒸氣の白金黒との接觸を防いだ。

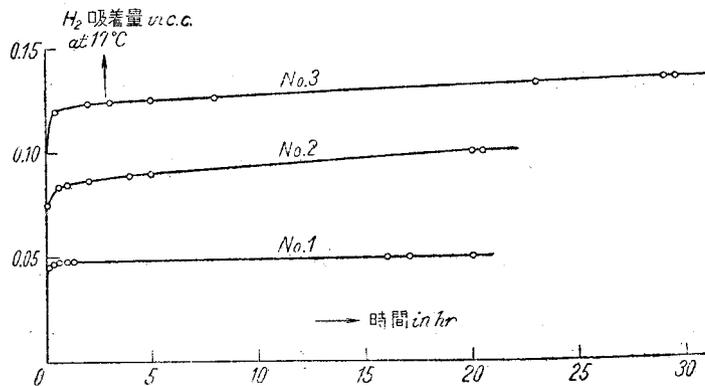
以上の操作により作られた白金黒は N_2 の Van der waals 吸着による表面積の實測値として 1 g に就き 7×10^4 cm² が與へられた。

コバルト：東京化學藥品株式會社 Kobalt Chlorid Reinst "Zur Analyse" を武田化學炭酸アンモン "化學用" で炭酸鹽に變へ 300°C にて 50 時間熱したものを 0.5 g とり之を反應容器に納め 450°C に熱し排氣した後精製した數 cm Hg の水素を入れて同温度で還元した。最初の還元は甚だ速かに進行し水素は殆んど直ぐ水に變ずる。之の水を排氣し又新しい水素を封じて還元を續行するのであるが、最初の日で水素壓の減少は殆んど認められなくなる。然し乍ら、水素の吸着が可逆的に進行する様になる迄には更に還元を繼續しなくてはならない。酸化物の極めて少量存在するコバルトは分子狀水素の不可逆吸着がおこるものと思はれるがこのやうなコバルト (Co No. 1) に對する等温吸着の實測値と更に水素で還元して二ヶ月の期間を要し可逆吸着の認められるやうになつたもの (Co. No 2) の實測値とを並載しておく。

水素：電解水素を Pd 盲管により濾過したのを用いた。

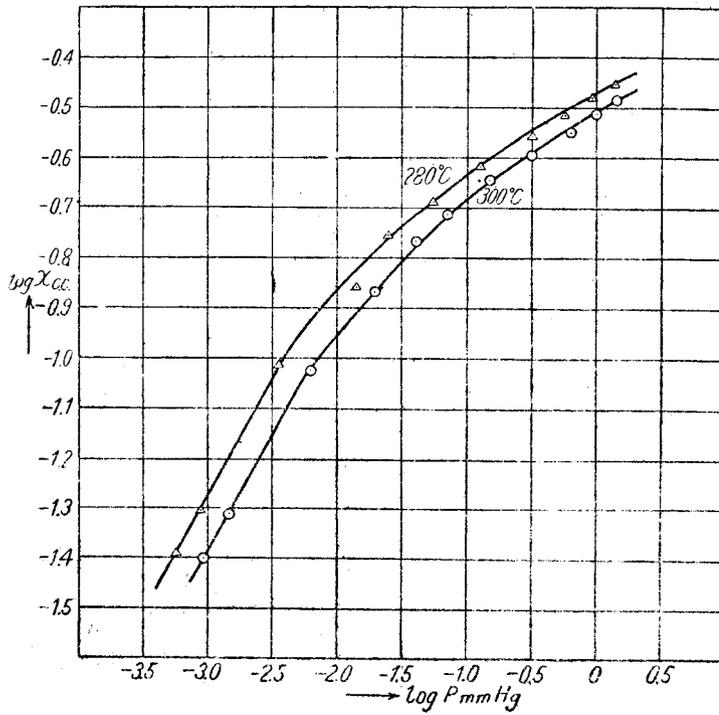
白金黒に就いての實驗結果並に考察

吸着速度曲線は第一圖に示される如くニッケルの場合とは異り低壓に於ても極めて速度の緩慢な二次吸着を伴ふ。この問題の追求を避けて 24 時間後に於ける吸着がどの程度に平衡値に近づ



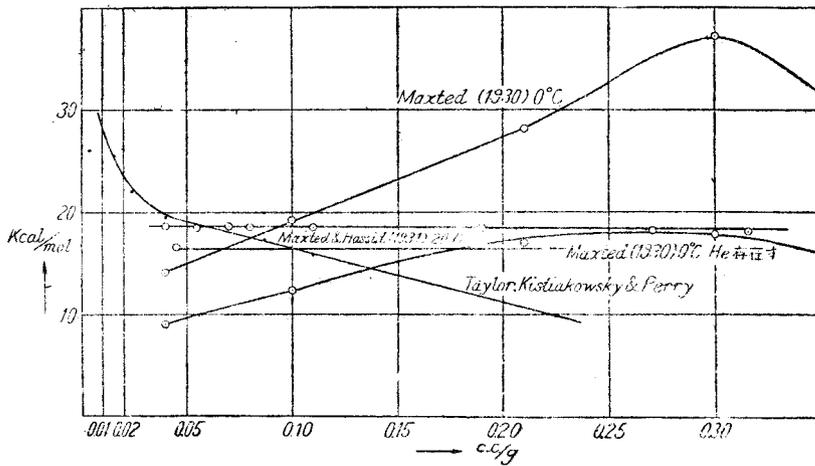
第一圖 白金黒 0.9 g に對する水素の吸着速度 300°C

9) Willstätter; Ber. 54 (1921) 121

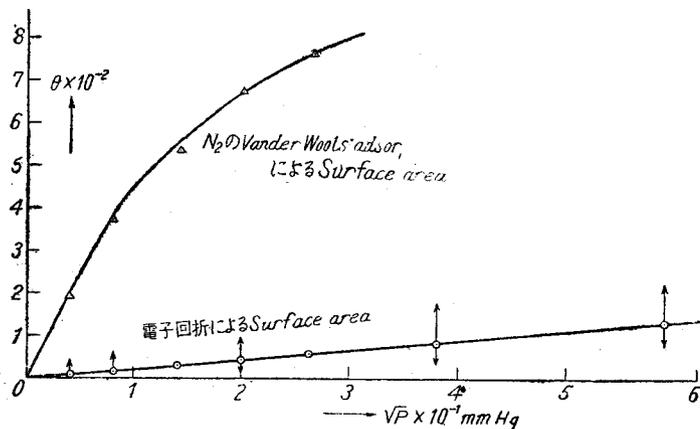


第二圖 白金に對する水素の等温吸着

いて居るかを温度變化による吸着及び脱着の様相から吟味した。その結果はニッケルの場合と同様に完全に可逆的であり 300°C → 320°C → 280°C → 300°C と吸着の温度を變へることにより夫々脱着，吸着が直ちに始まり各温度に於て夫々恒定な吸着量を示した。



第三圖 白金に對する水素の吸着熱



第四圖 \sqrt{P} と θ との関係

この結果は吸着開始後 24 時間に於ては極めて吸着平衡に近いものが與へられることを示すものとしてよい。この様な方法で 300°C 及び 280°C の等温吸着を水素を少量加へつゝ観測した。

第二圖は吸着量及び上述の如くして求めた平衡壓の對數關係を示したものである。

第二圖の測定値より各吸着量に對する吸着熱 $\Delta \epsilon^{H_2}$ を $\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta \epsilon^{H_2}}{RT^2}$ なる關係より求めた。その結果は第三圖に與へられた如くこの程度の吸着量に於ては吸着熱は 18.000 ± 0.500 kcal/mol の恒定値を有する。

Maxted 及び Hassid の直接法による観測値 17~14 Kcal/mol (20°C) との間に僅かの差異が認められるがこのことに関しては更に次の如く考察される。

ここに實測吸着熱 $\Delta \epsilon^{H_2}$ は吸着前後の偏分エントハルピーの差として次の如く定義される。

$$\Delta \epsilon^{H_2} = X^{H_2} - 2X^{H(\alpha)} \quad (1)$$

但し X^{H_2} , $X^{H(\alpha)}$ は水素分子, 吸着水素原子の偏分エントハルピーを夫々示す。

$$X^{H_2} = \mu^{H_2} - T \frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \log Q^{H_2}}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \log N^{H_2}}{\partial T} \quad (2)$$

$$\text{ここに } Q^{H_2} = \frac{(2\pi m^{H_2} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{4\pi^2 I^{H_2} kT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_0^{H_2} + \frac{1}{2}h\nu}{kT}}, \quad N^{H_2} = \frac{P^{H_2}}{kT}$$

従つて (2) 式第三項を 1 モルに就て計算すれば

$$X^{H_2} = \epsilon_0^{H_2} + \frac{1}{2} h\nu^{H_2} + \frac{7}{2} RT \quad (3)$$

を得る。但し $\epsilon_0^{H_2}$ は水素分子の極小ポテンシャルである。

一方吸着水素原子に就いても同様に

$$X^{H(\alpha)} = \mu^{H(\alpha)} - T \frac{\partial \mu^{H(\alpha)}}{\partial T} = -RT \log q^{H(\alpha)} + RT \log \frac{\theta}{1-\theta} = RT^2 \frac{\partial \log q^{H(\alpha)}}{\partial T} \quad (4)$$

*) 實測壓に就いて Knudsen 効果の補正を必要とする場合は夫々補正を施した。(第一報第二圖参照)

$$\text{但し } q^{\text{H}(\alpha)} = \prod_i^{1,2,3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} e^{\frac{\epsilon_0^{\text{H}(\alpha)} + \frac{1}{2}h\nu_i}{kT}}$$

(3) 及び (4) より

$$\Delta\epsilon_0^{\text{H}_2} = \epsilon_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2}h\nu + \frac{7}{2}RT - 2RT^2 \frac{\partial \log q^{\text{H}(\alpha)}}{\partial T} \quad (5)$$

今吸着水素原子の状態和 $q^{\text{H}(\alpha)}$ 中 $\prod_i^{1,2,3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} \approx 1$ と近似的に置換し得る特別の場合に於ては

(5) 式は次の如く簡単になる

$$\Delta\epsilon_0^{\text{H}_2} = \epsilon_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2}h\nu + \frac{7}{2}RT - \left(2\epsilon_0^{\text{H}(\alpha)} + \frac{1}{2}h\nu_i\right) \quad (5')$$

即 Pt 面に吸着した水素原子に就いて

$h\nu_i \gg kT$ なる関係が満足するものと假定すれば吸着熱の温度による変化は (5)' 式の $\frac{7}{2}RT$ によつてのみきいて来る。

然らば Maxted 及び Hassid の 20°C に於ける實測吸着熱と著者の 300°C のものとの約 2 Kcal 程度の差は合理的なものとなる。

若し如上の推論が許されるならば Maxted 等の用いた白金黒は吸着實驗の前後を通じ 100°C 以上に熱しない様に “structural change” に對して特別の注意を拂つて居るのに對し著者等のは搖かに高温で處理したにも拘らず水素の吸着熱は何等變化を示さないと言ふことになる。

等温吸着式は吸着水素原子の状態和に關する先の假定のもとに次の如く書き表はされる。

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2 = \frac{P_{\text{H}_2}}{kTQ_P^{\text{H}_2}} e^{\frac{\Delta\epsilon_0^{\text{H}_2}}{kT}} \quad (6)$$

$$Q_P^{\text{H}_2} = \frac{(2\pi m^{\text{H}_2} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{4\pi^2 I^{\text{H}_2} kT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu^{\text{H}_2}}{kT}}\right)^{-1} e^{\frac{1}{2} \frac{h\nu^{\text{H}_2}}{kT}}$$

上式に實測吸着熱を代入し $1 \gg \theta$ の域に於ける $\sqrt{P_{\text{H}_2}}$ と θ との傾きを求めた。

$$\frac{\theta}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} = e^{\frac{\Delta\epsilon_0^{\text{H}_2}}{2kT}} \sqrt{\frac{1}{kTQ_P^{\text{H}_2}}} \quad (7)$$

一方實測吸着量を水素原子一ケを白金原子一ケに割付けて、先に觀測した白金黒の表面積 S 及び (110) 面を採り次式

$$\frac{\theta}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} = \frac{2\alpha \times 6.06 \times 10^{23}}{22400} \sqrt{\frac{1}{10^{15} \times S}} \quad (7)'$$

により $\frac{\theta}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$ を求めた。但し α, S は單位量の白金黒に對する水素の吸着量、單位量の白金黒表面積である。

(7) 及び (7)' の $\frac{\theta}{\sqrt{P_{H_2}}}$ の比較は第五圖に示されるとより (7)' の値は等温式より計算した (7) に比し約 20 倍大きい。

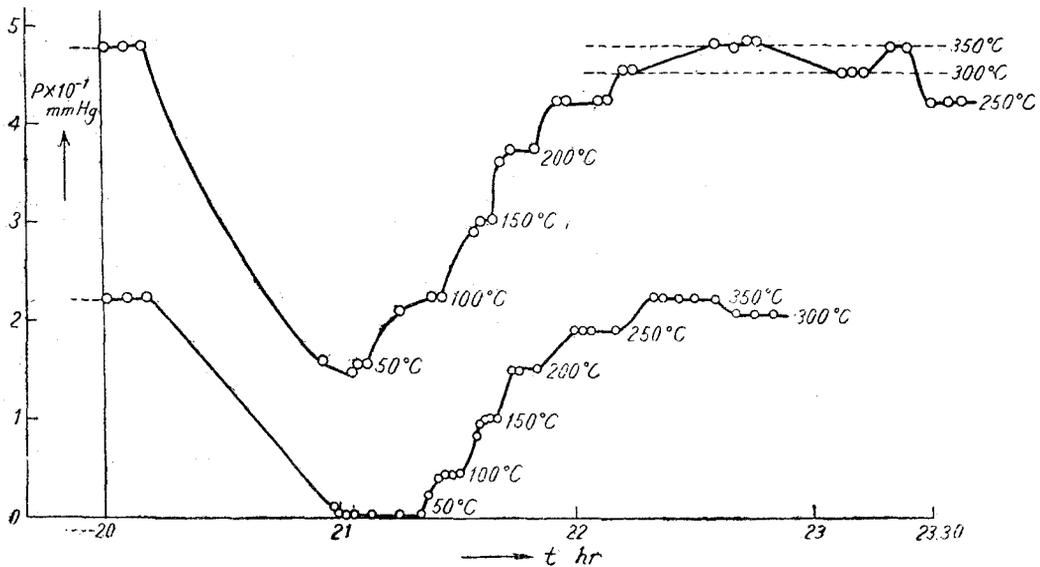
白金黒面の電子回折による観測結果によればその Debye-Scherrer 輪の diffuseness より白金黒は極めて小さな微結晶の集合体でその一邊の長さは凡そ $5 \sim 10 \text{ \AA}$ である。

この値より表面積を計算すれば 1g に就き $60 \times 10^4 \text{ cm}^2 \sim 200 \times 10^4 \text{ cm}^2$ となり先に述べた BET 法による値と著しい差異を示す。

電子回折による推定表面積を用いて \sqrt{P} と θ の関係を求むれば第四圖矢印の範囲に入り等温式より得たものと大略一致する。白金黒の様な分子程度の微粒子の表面積を略これと類似した大いさの N_2 分子の物理吸着で測定することは相當不精確であると考へられるから電子回折による推定値を採るべきであらう。そうすれば如上の一致は吸着水素原子の状態和に關して假定したことがらがさう無理でないことを示すものである。

コバルトに就いての實驗結果及び考察

吸着速度曲線は白金黒のそれによく似て居り最初の急激な吸着に續いて速度緩慢な二次吸着を伴ふ。白金黒の場合と同様に約 20 時間後に於ける吸着の可逆性を吟味する爲温度變化による吸着及び脱着の様子を調べた。その結果を第五圖に示す。



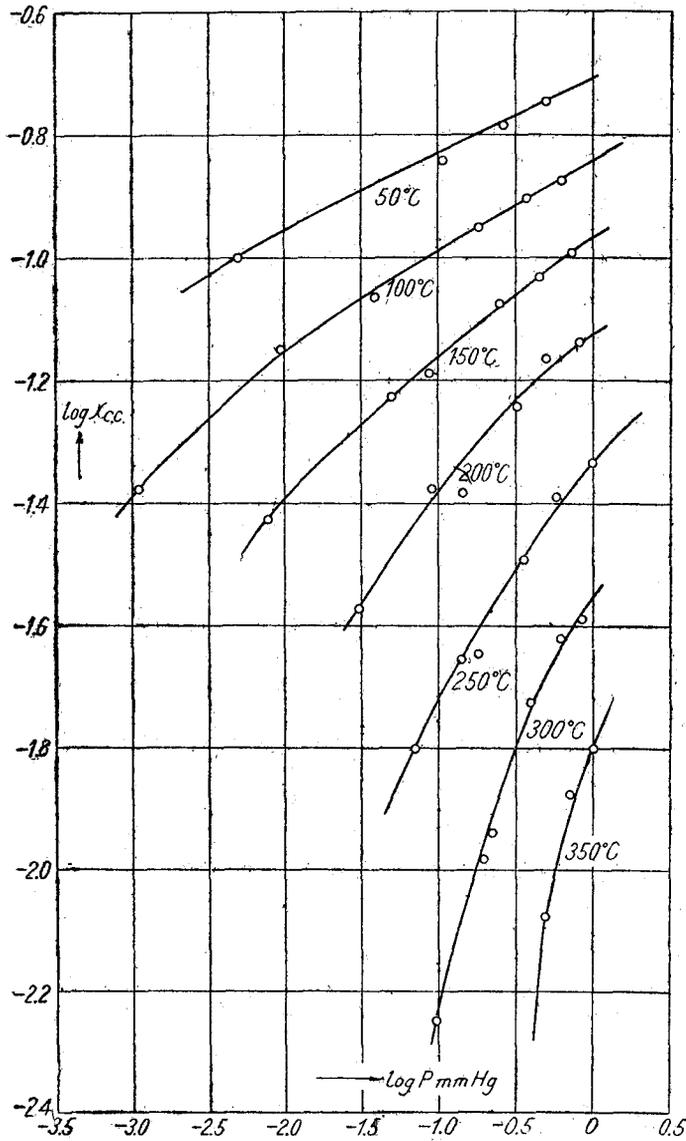
第五圖 吸着の可逆性

第五圖は先づコバルトの還元後 U 字管を液體空氣に浸したまゝ 450°C で約 1 時間排氣 (10^{-6} mm Hg) し 350°C に下げて所要量の水素を吸着せしめその後 20 時間を経てから温度を必要なところに維持しその壓を觀測したものである。

10) 山口: 未發表

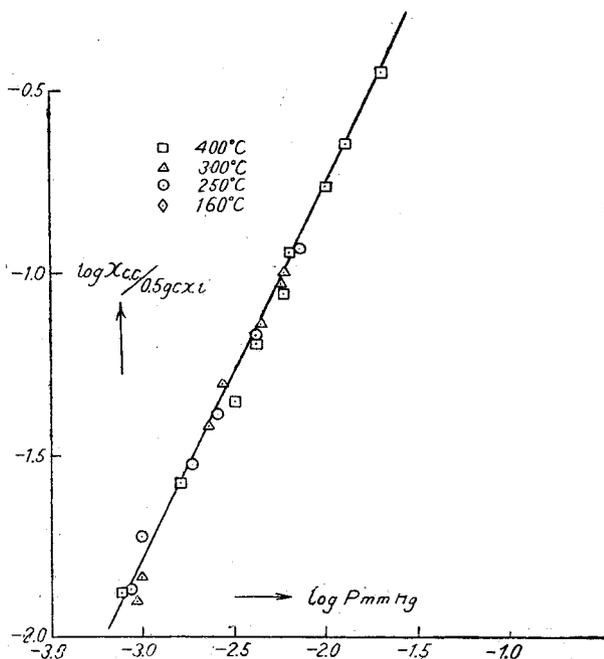
壓の高い上のもは然る後更に水素を加へて 20 時間後に於ける同様の變化を觀測したもので何れも完全に可逆的である。従つてこの狀況の下に觀測された壓は平衡壓として信用し得る。第六圖(其の一)はこの方法の下に得られた等温吸着線を示す。

第六圖(其の二)は約一週間の不完全な還元によるコバルトに對する水素の等温吸着觀測値を示す。^{*}



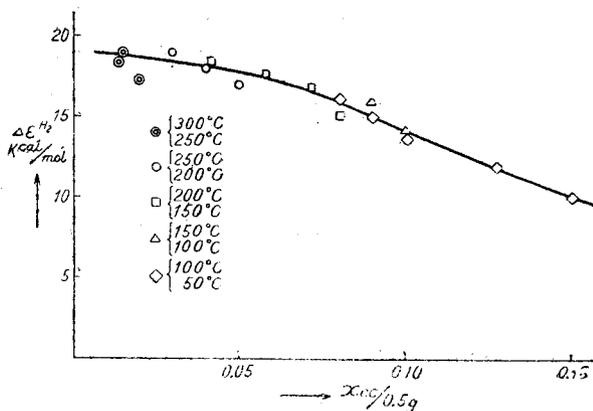
第六圖(其の一) コバルトに對する水素の等温吸着

*) 丁可逆吸着の認められるこの實驗値は吸着量 x と壓 P との間に $x = cp$ なる Freundlich 型の吸着式があてはまる。



第六圖 (其二) 還元不十分なコバルトに対する水素の等温吸着

第六圖 (其の一) の實測等温吸着曲線より $\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_x = \frac{\Delta \epsilon^{H_2}}{RT^2}$ から水素の吸着熱を各吸着量に就いて求めると第七圖の如くなる。



第七圖 コバルトに対する水素の吸着熱

この結果吸着熱は温度と共に稍々減少する傾向を示し 300°C 附近では 19.000 kcal/mol, 200°C で 18.000 kcal/mol, 100°C で 17 kcal/mol と夫々 1 kcal/mol 程度の誤差を持つものが與へられる。

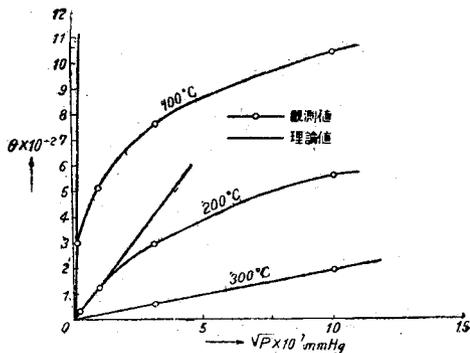
次に各温度に於ける $\Delta \epsilon^{H_2}$ の値を水素がニッケル, 白金等と同様に解離吸着するとして次の等

温吸着式

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

に入れて、 \sqrt{P} と θ との関係求めた。(理論値)

一方コバルトの表面積を窒素の Van der Waals¹¹⁾ 吸着より求めたところ $14 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ となり、吸着水素原子をコバルト結晶面 (110) の各コバルト原子と結合して居るものとして吸着率 θ を各圧に就いて求めたもの(観測値)を上記の等温吸着式よりのものと共に第八圖に示す。



第八圖

即ち壓の低い域では両者は極めて良い一致を示す

要 約

- (1) 白金黒に對する水素の等温吸着を壓力 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ mm Hg}$ 温度 $\sim 300^\circ\text{C}$ に於て平衡を吟味しつゝ観測した。
- (2) 吸着熱は吸着率 $\theta = 0.001 \sim 0.01$ の範圍で $18.000 \pm 0.500 \text{ kcal}$ なる恒定値を有す。この値は Taylor, Kistiakowsky 及び Perry のものに一致せず Maxted 及び Hassid のものに極めて能く一致する。
- (3) 白金黒の 350°C 以下に於ける熱處理は吸着熱に何等影響を與へないものと思はれる。
- (4) 平衡壓と吸着率との關係に就き統計力學的計算値が白金黒表面積の電子同折よりの推定値を用ひて求めたものに概ね一致することを認めた。
- (5) コバルトに對する水素の可逆的吸着が認められる様になるには 450°C で約 60 日の還元を必要とする。不完全な還元では水素の吸着は不可逆である。
- (6) 還元充分なコバルトに對する水素の等温吸着曲線を観測し間接的に吸着熱を計算したところ 300°C より 100°C に到る温度で夫々 $19.000 \sim 17.900 \pm 1.000 \text{ kcal/mol}$ となつた。
- (7) 等温吸着の統計力學的表式に吸着熱の値を入れ \sqrt{P} と θ との關係を求めたところ實測表面積に於てコバルト一原子に水素一原子吸着するとして計算した吸着率 θ に略一致した。

本研究に對し御助言及び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あづかつた。

11) Brunauer., Emmett & Teller J.A.C.S. (1937)