HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低壓ガスの吸着による固體觸媒の研究(第四報)：還元銅に對する水素の吸着速度に就て
Author(s)	管, 孝男; KWAN, Takao; 伊豆, 都紀 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 5, 56-59
Issue Date	1949-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22402
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P56-59.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低壓ガスの吸着による固體觸媒の研究（第四報）*)
還元銅に對する水素の吸着速度に就て

Research on Solid Catalysts by Means of Gas Adsorption at Low Pressures. Part IV. Rate of Hydrogen Adsorption on Reduced Copper.

管　孝男，伊豆都紀
Takao Kwan & Toki Izu.

（昭和 22 年 9 月 25 日受理）

緒　言

固體に對する氣體の吸着速度は一般に速度の極めて大きい初期の部分と續いておこる緩徐な部分とに大別されて居る．このやうな速度の過程は全面的に表式化され難く，各域に於ける吸着速度を切離して夫々實驗式を組立てるといふやり方が多いやうである．

こゝに速度の遲い所謂二次吸着を Taylor の主張する如く活性化熱の大きい吸着とするか，Ward[1] の指摘する如く金屬內部への擴散とすべきかは吸着の反應が比較的簡單な素反應であるにも拘らずなんとも云へない．Ward は還元銅に對する水素の吸着速度が一分以內に殆んど平衡に達するものと續いて數ケ月に亙つて極めて緩徐なものとの二種に分け後者の吸着速度が時間の平方根に比例することをもつて擴散が律速段階たることを主張して居るものである．

著者は同じく銅に就て 400°C の溫度で約一週間水素により還元し比較的高溫低壓域で水素の吸着速度を觀測したところ吸着速度は初期より極めて遲く 300°C 以上の溫度で數十時間を要したけれ共，全域にわたつて明確な一次式で表現し得ることを認めた．實測吸着量は單位量の銅に就て從來報告されて居る何れのものよりも遙かに多い．このことは高溫處理による銅表面積の縮少を考慮すれば水素の銅に對する吸着率に就いても從來報告されて居る何れのよりも最高の域に達する觀測値である*)．

かゝる事實は從來の低溫で酸化還元を繰返す"活性銅"の製法に對して銅の高溫に於ける長時間の處理から金屬の再結晶による或る種の結晶面の表面露出をうながし吸着速度の觀測に對し簡潔な結論を與へたものではないかと考へられこゝに報告する．

試料及び測定方法

觀測に用ひた裝置及び測定方法は前報[2]と同じである．

銅 No. 1；小島の市販炭酸銅を空氣中 450～500°C、の溫度で 65 時間熱したものを 2g とり 400°C 溫度で水素により還元した．この間生成した水は水銀擴散ポンプで排除し新しい水素を入れて更に還元を續行した．

---

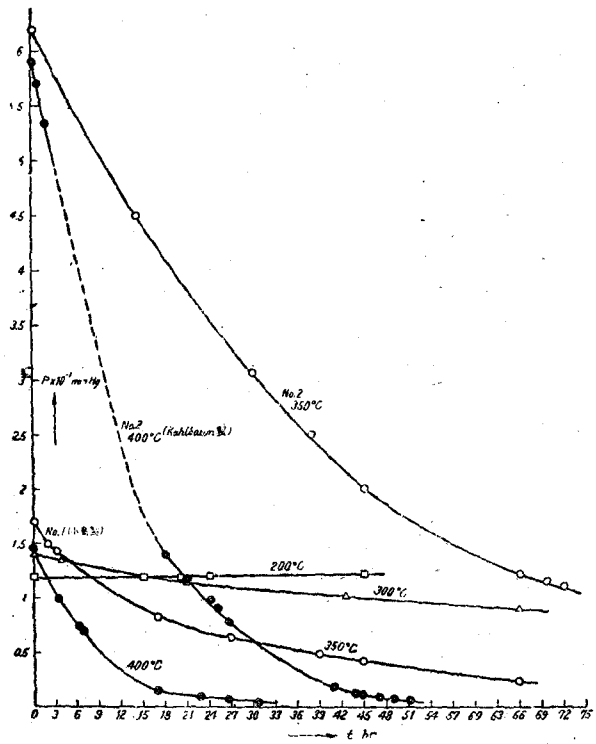
*) 觸媒研究所報告 第 35 號
1) Ward; Proc. Roy. Soc., [A] *133* (1931) 506
2) 管，伊豆；「觸媒」第四輯 (1948) 28
*) 銅試料の表面積は非常に少くて BET 法による觀測の誤差範圍內にはいる．誤差を表面積の上限値とし銅原子一ケに水素原子一ケが吸着するとして求めた吸着率 θ は 0.2 位になる．

No. 2· Kahlbaum "Kupfer reduziert extra fein" を 5 g とり同様に 400°C で水素により還元した．期間は水素による還元が認められると否とに拘らず No. 1, No. 2 何れも一週間である．つくられた銅は何れもグリース，水銀蒸氣等の接觸を液態酸素で冷却した U 字管により防いだ．

水素；電解水素を 300°C に熱した白金アスベスト及び液態酸素で冷却した U トラップを通して用ひた．

實驗結果及び考察

銅 No. 1 に就いて水素の初壓が略々 1.5×10^{-1} mm Hg 附近になるやうに採つて壓の時間的變化を各溫度で觀測した．銅はあらかじめ 400°C の溫度で 1 時間水銀擴散ポンプにより排氣した．結果を第一圖に示す．



第一圖　銅に對する水素の吸着速度

銅に對する水素の溶解度は Sieverts[3] によつて測定せられて居る．

即 409°C, 760 mm Hg の壓の下に 100 g の銅に就て 6×10^{-6} g である．著者の用ひた銅の量及び裝置の容積から計算すれば同じ壓の下に水素が溶解したゝめの壓減少は 2×10^{-3} mm Hg 程度になる．

然るに溶解度は壓の平方根に比例することが知れて居るから 10^{-1} mm Hg 程度の水素壓の下ではせいぜい 10^{-4} mm Hg 位の壓變化を示すに過ぎない．從つて觀測された壓の變化は溶解に

3) Sieverts; Z. phys. Chem. *60* (1927) 129

基づくものとすることは不合理である.

一方酸化物の還元による壓減少も考へられるがかゝる高溫で長時間水素處理した銅に就ては從來の酸化還元を低溫で繰返したものに對しその可能性が遙かに少いと思はれる.

壓の減少を次の一次式にあてはめて速度恒數を求めた.

$$-\frac{dp}{dt} = k(p - p_e)$$

この場合平衡壓 p_e は 400°C に於て 10^{-3} mm Hg よりも少さいことが認められて居るからこの溫度よりも低い時示すであらう平衡壓はまだまだ小さくなることが期待される.

從つて觀測の壓 p が 10^{-2} mm Hg 以上の場合は p_e を無視しても差支へはない. 即上式を積分して

$$k = \frac{1}{t}\log\frac{p_0}{p}$$

但し p_0 は初壓である.

次に 300°C, 350°C 及び 400°C に於ける k の計算値を示す.

第一表　$T = 300°C$　　$p_0 \doteqdot 1.38 \times 10^{-1}$ mm Hg

t hr	$p \times 10^{-1}$ mm Hg	k mm Hg/hr
4	1.34	(0.0012)
21	1.20	0.00126
43	1·03	0.00127
66	0.89	0.00125
	平　　均	0.00125

$T = 350°C$　　$p_0 = 1.6 \times 10^{-1}$ mm Hg

t hr	$p \times 10^{-1}$ mm Hg	k mm Hg/hr
4	1.43	0.0053
18	0.91	0.0059
27	0.68	0 0059
40	0.50	0·0055
45	0.45	0·0053
66	0.22	0 0056
	平　　均	0.0056

$T = 400°C$　　$p_0 = 1.46 \times 10^{-1}$ mm Hg

t hr	p mm Hg $\times 10^{-1}$	k mm Hg/hr
4	0.97	0 0193
7	0.73	0.0187
17	0.29	0.022
23	0·11	0.022
28	0.07	0.021
66		0.020
	平　　均	0.020

上表に示される如く各溫度に於ける吸着速度は全く壓に比例して一次的に表現される.

之等の吸着速度恒數より　活性化熱 $E = RT^2 \dfrac{\partial \log k}{\partial T}$ を求めると次の如くなる.

$E = 21.2$ Kcal/mol (300, 350°C)

$E = 21.0$ Kcal/mol (350, 400°C)

銅のうちにはその試料によつて色々異つた不純物の存在が考へられ，脱水素反應の速度にこの微量の不純物が著しくきいてくることは Ipatief[4] の指摘して居るところである．この事が水素の吸着速度に對して如何なる影響を與へるかはわからないから念のために異つた試料卽ち Kahlbaum の粉末銅を用ひて同様の觀測を行つた．其の結果を第一圖に小島の銅によるものと並載する．同じやうに一次式にあてはめて速度恒數を求めると次の如くなる．

第二表　銅 No. 2

$T = 400°C$　　$p_0 = 5.9 \times 10^{-1}$ mm Hg

t hr	p mm Hg $\times 10^{-1}$	k mm Hg/hr
18	1.4	0.015
24	1.0	0.014
41	0.19	0.016
45	0.12	0.016
51	0.058	0.016
	平　均	0.015^5

$T = 350°C$　　$p_0 = 6.26 \times 10^{-1}$ mm Hg

t hr	p mm Hg $\times 10^{-1}$	k mm Hg/hr
14	4.5	0.0044
30	3.0^6	0.0044
38	2.5	0.0045
66	1.2^1	0.0046
	平　均	0.0044^7

卽，結果は何れも一次として表現出來る．400，350°C の兩溫度の速度恒數より活性化熱を求めると　　$E = 20.5$ Kcal/mol

となり，小島の銅に於ける測定値とよく一致する．

以上の實驗は觀測せられた水素壓の變化が水素の銅に對する化學吸着の速度を與へるものであり，然も水素分子の解離が律速的となつて居ることを示すものである．銅表面の結晶面に關する山口博士[5]の最近の電子廻折的研究によれば (100) 面の露出を結論して居る．ニッケルとは同型の面心立方であるにも拘らず (110) 面の認められないことは固體論的に甚だ興味深いがもしさうであるとすれば吸着實驗に於て觀測せられたこの 20 Kcal の活性化熱は (100) 面に對する解離吸着のものとすべきであらう

本研究に對し御助言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．

4) Ipatief; J. phys. Chem. 45 (1941) 431

5) 山口；日本化學會年會（昭 22—4）No. 50