



Title	吸着等圧線の現象論
Author(s)	慶伊, 富長; KEII, Tominaga
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 11, 1-7
Issue Date	1955-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22461">https://hdl.handle.net/2115/22461</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_P1-7.pdf



# 吸着等圧線の現象論

慶伊富長

## A Phenomenological Theory of Adsorption Isobar

Tominaga KEIJI

### Abstract

A theoretical equation of an adsorption isobar which has a minimum and a maximum has been formulated phenomenologically on the basis of the interpretation of H. S. Taylor, in the case of dissociative adsorption of diatomic molecules on a metallic surface without any interactions between adsorbed atoms as,

$$\theta/1-\theta = (\bar{\theta}/1-\bar{\theta}) \tanh(\exp X),$$

$$X = -\frac{E^*+E/2}{kT} + \frac{1}{2} \log P + \log t + \text{const.},$$

where

$\bar{\theta}, \theta$ ; surface coverage at the equilibrium, at "contact time"  $t$ ,

$E^*, E$ ; activation, adsorption energies, respectively,

$P$ ; pressure,

$t$ : "contact time" (duration from admittance of gas into the adsorption vessel to measure adsorption amount).

From the above equation two approximate relations concerning the maximum of the adsorption isobar have been obtained as,

$$k(\partial \log t / \partial (1/T_m))_p = E^* + \frac{E}{2}$$

and

$$k(\partial \log P / \partial (1/T_m))_t = E^* + \frac{E}{2},$$

where  $T_m$  is the temperature of the maximum.

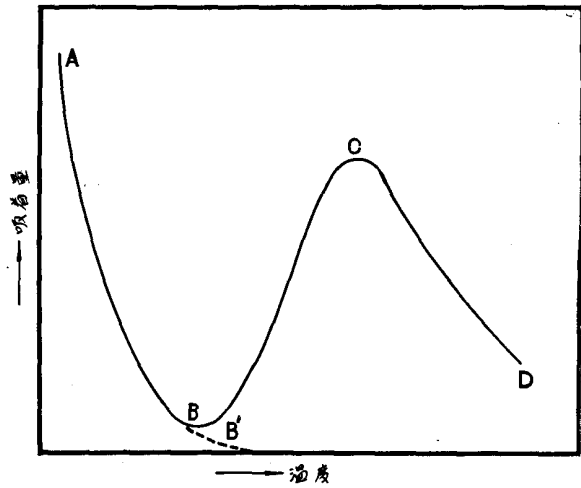
### 1. 緒 論

金属、金属酸化物に対する気体の吸着等圧線は普通第1図の如き型である。対数的減少を示している二部分、 $AB$ ,  $CD$  は夫々物理吸着、化学吸着の平衡等圧線であるが、発熱過程である吸着に於て増加部分  $BC$  が存在することは一見奇異である。そこでこの増加部分に就いて尠からぬ研究が為されて来た。

増加部分の特徴づけているのは極小値  $B$  と極大値  $C$  である。観測が容易な極大値に就いての知見が多いので、今迄の実験事実を極大値の挙動に要括して見ると、極大値 (の吸着量と温度) は、(i) 吸着媒と気体の種類で大きく異なる。(ii) 同一吸着系に於ても、吸着媒の前処理

によつて異なる。(iii) 吸着平衡圧によつても異なり、又(iv) 吸着媒に気体を接触させてから吸着量を測定する迄の時間(これを以下接触時間と呼ぶ)によつて異なる。

この様な実験事実に対して、H. S. Taylor<sup>1)</sup>の説明がある。即ち、化学吸着はその相当大きな活性化熱の為に低温では平衡に達するのに非常な時間を要するが、或る程度以上の高温では容易に平衡に達しうる。大体一定の時間で吸着量を測定するので低温ほど平衡から距つた値を得、或る程度以上の高



第 1 圖

温では平衡の値を得る。平衡の値は温度と共に減ずる故途中に極大を生ずる、故に、圧の高いほど活性化熱の小さいほど極大は低温域へずれ、又吸着熱の大なるほど極大値の吸着量は大きく、且つ接触時間に依存する、というのである。

著者はこの考え方がどの程度現象を説明しうるかを検討する目的で、簡単な吸着モデルを化学吸着に与え、不均一系触媒反応の統計力学理論<sup>2)</sup>を適用し、一現象理論を得た。実験と比較した結果、略満足すべき一致を得た。尚、実測の極大値より活性化熱と吸着熱を近似的に評価しうる一解析法を見出した。以上に就いて報告する。

## 2. 接触時間を含む吸着理論式

化学吸着として、(i) 二原子分子の表面格子点への解離吸着を考え(ii) 吸着原子間に相互作用なしと仮定する。平衡の吸着率  $\bar{\theta}$  は次式で与えられる。

$$\left(\frac{\bar{\theta}}{1-\bar{\theta}}\right)^2 = \frac{q^2 N}{Q} \exp(E/kT) \quad (1)$$

ここで、 $q$ 、 $Q$  は吸着原子、気相分子の分配函数、 $E$  は吸着エネルギー、 $N$  は気相分子濃度である。又、任意の吸着率  $\theta$  に於ける吸、脱着素反応速度  $\bar{v}$ 、 $\bar{v}$  は

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} G^* (1-\theta)^2 q^* \left(\frac{N}{Q}\right) \exp(-E^*/kT) \quad (2)$$

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} G^* \theta^2 \frac{q^*}{q^2} \exp\left(-\frac{E^*+E}{kT}\right) \quad (3)$$

1) Taylor, J. Am. Chem. Soc. 53, 2168 (1931).

2) 例えば、堀内、本誌第 2 輯 1 頁 (1948).

吸着等圧線の現象論

ここで、 $q^*$  はこの素反応の臨界系の分配函数、 $E^*$  は活性化エネルギー、 $G^*$  は臨界系の坐りうる場所の総数でこの場合表面上の格子点对の総数である。 $\kappa$  は通過系数、 $k$ ,  $h$  はボルツマン、プランク定数を夫々示す。

今、気体を吸着媒に接触させてから  $t$  時間後に於て吸着率  $\theta$  であるとすれば、 $dt$  時間に於ける吸着原子数の増加、格子点総数を  $G$  として  $Gd\theta$  は上の正逆素反応速度と次の関係になければならぬ<sup>3)</sup>

$$G d\theta = 2(\bar{v} - v) dt \quad (4)$$

この式に (2), (3) を代入し (1) を用い書直せば

$$dt = d\theta / \left[ \kappa \frac{kT}{h} z q^* \left( \frac{N}{Q} \right) \left( \frac{1-\bar{\theta}}{\bar{\theta}} \right)^2 \left\{ (1-\theta)^2 \left( \frac{\bar{\theta}}{1-\bar{\theta}} \right)^2 - \theta^2 \right\} \exp(-E^*/kT) \right] \quad (5)$$

ここで  $z$  は格子点の配位数<sup>(\*)</sup>。左辺を  $0 \rightarrow t$ , 右辺を  $0 \rightarrow \theta$  まで夫々積分すれば

$$t = \log \left[ \frac{(1-\theta)(\bar{\theta}/1-\bar{\theta}) + \theta}{(1-\theta)(\bar{\theta}/1-\bar{\theta}) - \theta} \right] / \left[ 2\kappa \frac{kT}{h} z q^* \left( \frac{N}{Q} \right) \left( \frac{1-\bar{\theta}}{\bar{\theta}} \right) \exp(-E^*/kT) \right] \quad (6)$$

又は書直して

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left( \frac{\bar{\theta}}{1-\bar{\theta}} \right) \tanh \left[ \frac{\kappa k T z q^* N t}{h Q} \left( \frac{1-\bar{\theta}}{\bar{\theta}} \right) \exp(-E^*/kT) \right] \quad (7)$$

又は

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{N}{Q}} \exp(E/2kT) \tanh \left[ \frac{\kappa k T z t}{h} \frac{q^*}{q} \sqrt{\frac{N}{Q}} \exp\left(-\frac{2E^*+E}{2kT}\right) \right] \quad (8)$$

(7), (8) が接触時間  $t$  に於ける吸着率を与える理論式である。 $t=0$  で  $\theta=0$  を、 $t=\infty$  で  $\theta=\bar{\theta}$  を与える。(7) で明らかな如く  $\theta$  と  $\bar{\theta}$  とのひらきを決定する働きをしている  $\tanh$  の因子は、 $N$ ,  $t$  及び  $T$  の函数である。 $\tanh$  の因子を  $\tanh e^X$  で表わせば

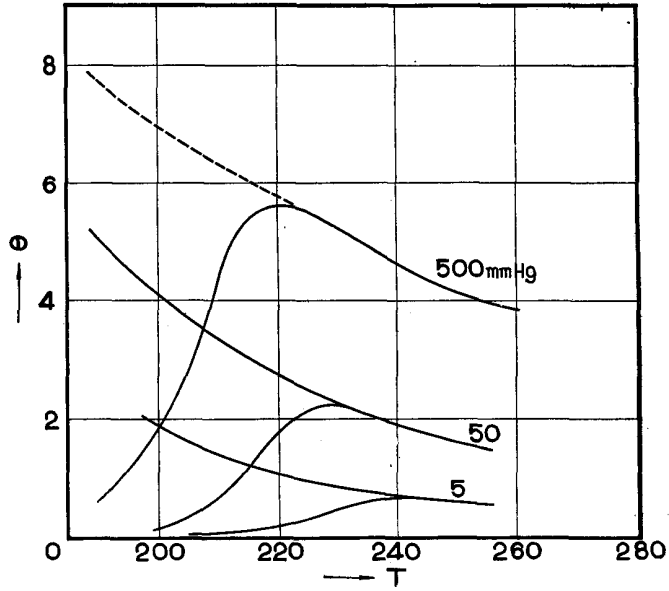
$$(\theta/1-\theta) = (\bar{\theta}/1-\bar{\theta}) \tanh(\exp X) \quad (9)$$

$$X = -\frac{2E^*+E}{2kT} + \frac{1}{2} \log P + \log t + \log \frac{\kappa z}{h} \frac{q^*}{q} \sqrt{\frac{kT}{Q}} \quad (10)$$

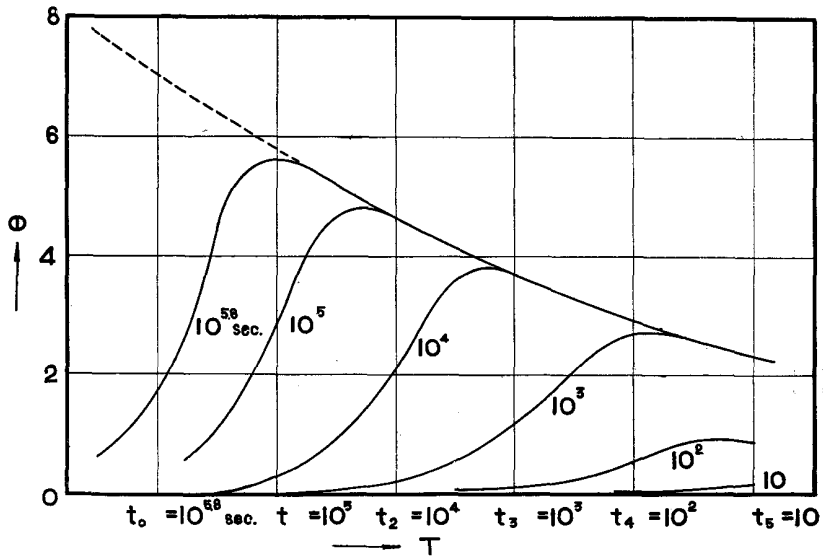
となり、 $X \lesssim -4$  では  $\theta=0$ ,  $1 \lesssim X$  では  $\theta=\bar{\theta}$  である。即ち  $\tanh$  の因子の働きは  $X$  即ち (10) のわずかに |5| の変動できまってしまう。故に最も効いてくるのは  $\left(E^* + \frac{E}{2}\right)$  の大小であり、 $P$  及び  $t$  は共に対数の程度で効いてくる。今一例として  $E=5$  Kcal,  $E^*=10$  Kcal,  $q=q^*=1$ ,  $Q=10^{21}$ ,  $\kappa=1$ ,  $z=4$  として、種々の  $P$ ,  $t$  について等圧線を抽けば第 2, 3 図の如くなる。 $P=500$  mmHg,  $t=10^{10.8}$  sec. の極大値 ( $\theta \sim 0.56$ ,  $T \sim 220^\circ\text{C}$ ) は  $P$ ,  $t$  の減少と共に高温側へ移動することがわかる。

(\*) 一格子点のまわりの最近接格子点数、ここで  $G^*=G \frac{z}{2}$  だから (5) 式に  $z$  が出てくる。

3) 堀内壽郎, 化学反応論, (下), (岩波講座, 物理學)。



第 2 圖 吸着等壓線の壓變化



第 3 圖 吸着等壓線の時間的變化

### 3. 極大値解析

極大値の温度,  $T_m$ , は  $(\partial\theta/\partial T)_{T=T_m}=0$  で与えられる。今, 極大値附近の温度域では物理吸着が殆んどないものとし, (8) を  $T$  で偏微分し零とおけば (但し指数函数以外の寄与を無視する) 次の関係が得られる。

$$1 + \frac{2E^*}{E} = \frac{\sinh(2 \exp X)}{2 \exp X} \quad (11)$$

(11) を満足する  $X$  の値,  $X_m$ , を (10) に代入して

$$T_m = (E^* + E/2)/k \log(Kt\sqrt{P}/\exp X_m) \quad (12)$$

但し,  $K$  は常数項の省略である。

今同一吸着系に於て  $t$  又は  $P$  のみを変えて  $T_m$  を夫々測定するという実験を考える。  
(12) より

“ $t$  のみを変化させた時”

$$k \left\{ \frac{\partial \log t}{\partial (1/T_m)} \right\}_P = E^* + \frac{E}{2} \quad (13)$$

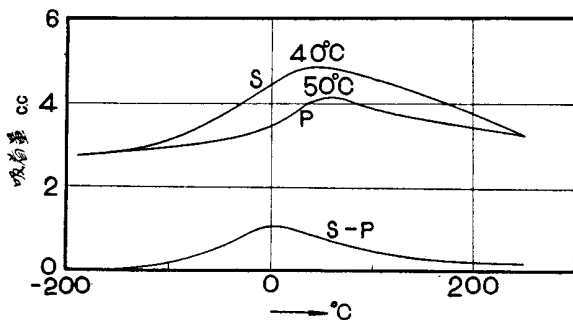
“ $P$  のみを変化させた時”

$$\frac{k}{2} \left\{ \frac{\partial \log P}{\partial (1/T_m)} \right\}_t = E^* + \frac{E}{2} \quad (14)$$

なる関係が成立する筈であり, 之を用うれば, 接触時間の明らかな等圧線の極大値より, 活性化エネルギー, 吸着エネルギーの概算が出来る筈である。勿論 (13), (14) 式は物理吸着を無視した上で導かれているから, 厳密には物理吸着を差引いた上での極大値に就いて成立する。

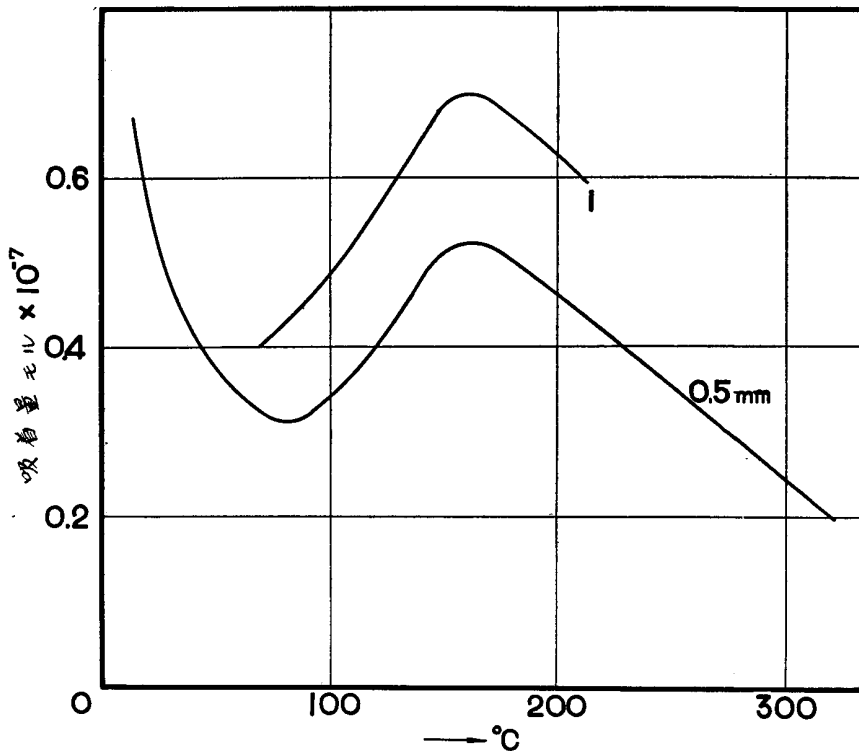
### 4. 実験との比較, 検討

理論式 (7) 又は (8) は, 第 1 図の  $ABCD$  から物理吸着の部分  $ABB'$  を差引いたものを与えることは例にあげた計算から明かである。詳細な比較に適した実験が尠ないから厳密な比較計算はここでは見送る。最後に, 前節に述べた極大値解析の例を示す。Maxted と Hassid<sup>4)</sup> は 7g の Ni を用い,  $H_2$ , 1 気圧の等圧線を  $t=1$  分,  $t=30$  で観測した。(第 4 図  $P$  と  $S$ )。彼等は  $P$  及び  $(S-P)$  を第一次, 第二次吸着と呼び質的区別を



第 4 図 実測等圧線 (ニッケル系水素)  
S: 30 分 P: 1 分

4) Maxted and Hassid, Trans. Farad. Soc. General Diss. (1932) 253.



第 5 圖 實測等壓線 (タングステン—水素系) 壓力變化

与えている。著者は本理論の立場より  $S, P$  を単に  $t$  の長短による曲線と考える。その二つの  $T_m$  に (13) 式を適用すれば  $(E^* + \frac{E}{2}) \sim 22$  Kcal を得る。  $E$  の実測値<sup>5)</sup> が 26~32 Kcal であるとすれば、  $E^* \sim 6 \sim 9$  Kcal となる。之の値は Eucken<sup>6)</sup> の実測値 6.6 Kcal と大体一致している。次に、Frankenburger と Hodler<sup>7)</sup> は  $W-H_2$  系の二つの  $P$  の等圧線を観測している (第 5 図)。  $t$  の記載がないので甚だ乱暴ではあるが、彼等の  $t$  が同一であると仮定して、(14) 式を適用すれば  $(E^* + \frac{E}{2}) \sim 40$  Kcal を得る。  $E$  に実測値<sup>8)</sup> 46 Kcal を採れば  $E^* \sim 17$  Kcal を得る。他に適当な実験例がない為に、この極大値解析法がどの程度正確であるかは、明らかに云えないが一触媒の前処理による活性度の変化と  $E^*$ ,  $E$  との関係を簡単に調べて見る程度には用いることが出来る様に思う。

## 6. 結 語

相互作用のない化学吸着モデルに就いて、接触時間を含む吸着式を導いた。吸着等圧線の極大に関する実験結果と大体合致する。尚、実測等圧線の極大値より活性化エネルギー又は吸

5) 菅, 伊豆, 本誌第 4 輯, (1948), 28; O. Beek, Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 61.

6) Eucken. Z. Elektrochem. 53 (1949) 285.

7) Frankenburger and Hodler, Tram. Farad Soc. General Diss. (1932) 229.

8) Frankenburg, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1827.

## 吸着等圧線の現象論

着エネルギーを概算しうる一解析方法を提出した。

絶えず元気をつけ懇切な御指導を頂いている堀内所長に又図版作製に協力された加賀谷和夫君に感謝を致します。

**附 記：** 本論文は昭和26年4月日本化学会年会で発表したものである。