



Title	銅觸媒に對する窒素の吸着
Author(s)	竹内, 豊三郎; 阪口, 雅一; 大塚, 一郎
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 15-19
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22472
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P15-19.pdf



銅觸媒に對する窒素の吸着

竹内豊三郎・阪口雅一・大塚一郎

(富山大文理)

緒言

觸媒の表面構造を知る目的で、低温におけるガス吸着の方法が屢々用いられることは周知の通りである。

筆者等は従来銅を主体とする觸媒について、その性質を調べて来た。本報は比較的純粋と見做される銅粉末觸媒の表面構造が、還元温度とどのような関係があるかを知らるために、低温における窒素吸着の実験を行つた結果についてのものである。

既に報告された様に¹⁾、銅觸媒に対する窒素の低温吸着等温線が、吸着率が1よりも遙かに小さい所で折れ曲ることを見出し、これについての説明を、觸媒の表面に大別して二つの活性度の異なる場所があることに依るとした。

一般に固体面に対するガスの吸着熱は、吸着量と共に減少し、場合によつては、単分子膜完結附近で再び上昇することが見出されている。又、吸着量と平衡圧との関係及び吸着熱の大きさは、觸媒表面の内容によつて異なるから、觸媒表面に活性度の異なる場所があることにより等温曲線に折点が見出されるとすれば、その折点の前後に吸着熱の変異が認められてもよい筈である。

しかして又、還元温度の大きさによつて觸媒表面に変化があれば、熱曲線にも変化が認められることも期待される。この様な考えに従い、200°C、400°C、500°Cの各温度の還元した觸媒について、-183°C及び-196°Cの2温度における等温吸着曲線を求め、これより吸着熱と吸着量との関係を得た。これに電子線回折の結果を併せ検討した結果について述べる。

試料

石津製薬 K.K. 製の金属銅を特級の硝酸に溶かし、得られた硝酸塩を蒸留水で数回再結晶した後、湯浴上で乾燥してから、400°Cの温度で焼いたものを還元して用いた。

本試料について残存する不純物を分光分析によつて調べた結果、Mg, Fe, Si, Pb, Mnが見出された。

吸着に使用した窒素は小宗薬品 K.K. 製の窒化ナトリウムを、真空中で充分排気し、脱水したものを熱分解を行つて作つた。

表面積の測定に用いたエチレンは、アルコールに硫酸を滴下、約150°Cで熱して得たものを数回真空蒸溜を行つて使用した。

装置及び操作

装置は管、伊豆等²⁾のと同じ内容のもので、反応器を含むガスの占める容積は約400 ccである。

反応器に試料5.0 gを容れ、最初200°Cの温度でパラジウム管を透して精製した水素によ

り還元した。還元中に屢々充分排気し、新しく水素を入れ替えた。又還元を始めから吸着の測定が終了する迄の全期間を、反応器の前にある U 字管トラップを液体酸素浴で冷却し、触媒の表面をグリース及び水銀等の蒸気から保護した。

還元後約 2 週間で、水素圧の減少は殆んど認められなくなつたが、更に続け、4 週間後に吸着実験を行つた。

吸着実験に際しては、触媒を還元温度で約 3 時間排気し、マクレオッド計による圧の読みが 10^{-5} mm Hg を示してから反応を行つた。

吸着は始めに液体酸素浴の温度 (-183°C) で低圧から高圧までの等温曲線を求めて後、これを 200°C で排気してから液体窒素浴 (-196°C) の温度で等温曲線を求めた。吸着の再現性を調べるため、途中屢々液体窒素浴から酸素浴に替え、それ等の値が先に求めた酸素浴温度の場合に一致するかを確かめ、よく一致することを認めた。

次に 200°C に温度を上げ、充分排気した後、エチレンを用い液体酸素浴の温度で、B.E.T. の方法に従い表面積を求めた。但し、エチレンの直径は 17.5 \AA と仮定した。

次にこの触媒を 400°C で 1 週間還元し、同様の方法で吸着実験及び、表面積の測定を行い更に 500°C にて還元を行つた後、同様の測定を行つた。

Kundsen の圧範囲では、よく知られている様に、室温 T_1 における圧 P_1 と、反応温度 T_2 における圧 P_2 との間に次の様な関係がある。

$$P_1/P_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$$

しかし乍ら、使用した装置においては温度分布が複雑で、計算から圧の補正を行うことは困難であるため、実測により補正した。

結 果

還元温度とエチレンによる表面積測定結果との関係を第 1 表に示す。表面積は温度 200°C から 400°C に変えることにより、 $1/3$ に減少するが、 400°C から 500°C に変えても殆んど差異はない。

窒素吸着の等温曲線からも表面積が得られる筈であるが、いずれの還元温度の場合でも、

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	$10^3\text{cm}^2/\text{g}$
200	9.2
400	2.8
500	2.7

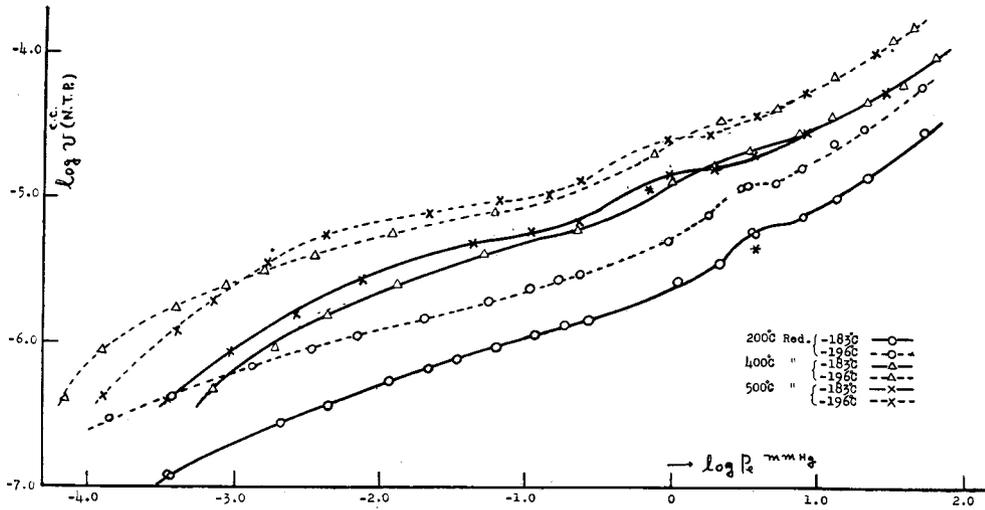
B 点プロットでは直線部分が得られず、又 B.E.T. の理論式をも満足しない。従つて、窒素では表面積がエチレンの場合のように容易には求め難い。

窒素吸着の結果は第 1 図の様になる。

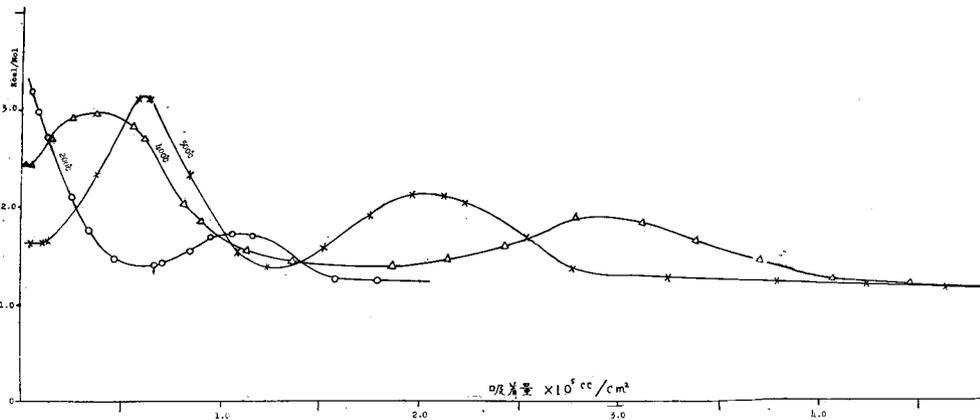
ここで縦軸は触媒の単位面積当りの吸着量 (N.T.P.) の対数値を、横軸は平衡圧の対数値をそれぞれ示す。

図から明らかな様に、還元温度の低い 200°C に於てはこれ等の関係は殆んど直線的となるが、温度の上昇と共に曲線になり、 500°C では特にその傾向が著しい。また、いずれに於ても、平衡圧の大きい所で吸着量が一旦極立つて増大することが見られる (図中 * 印)。表面積測定の結果からこれ等に於ける値は、単分子膜完結量と殆んど一致する。

初期の一部並びに単分子膜完結以後を除けば、反応温度及び平衡圧が等しければ、吸着量は一般に触媒の還元温度の上昇に伴つて増大することが知れる。



第1圖 銅觸媒に對する窒素の等温吸着曲線



第2圖 吸着熱と吸着量との關係

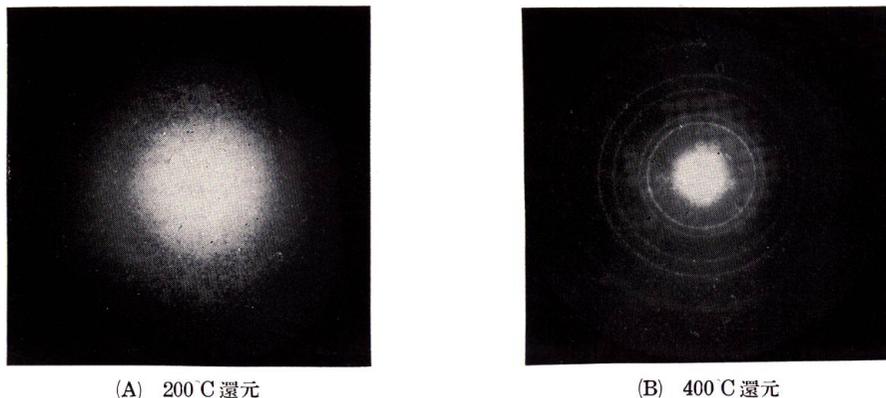
これ等の等温曲線からクラジウス・クラペイロンの式に従つて吸着熱を求め、吸着量との關係を求めると第2図の様になる。

吸着熱は還元温度 200°C のものについては、初期において 3.2 Kcal/mol で、吸着量の増加と共に減少し、吸着率が 1 附近でわずかではあるが一旦上昇して再び減少する。400°C 還元のものでは、初期に 2.5 Kcal であるが、吸着量と共に漸次上昇し、2.9 Kcal の極大値を示して後減少する。しかして吸着率 1 附近で再び上昇し、約 2 Kcal の値を示して後減少する。500°C では 1.7 Kcal より出発して、3.2 Kcal の極大値を示し、吸着率 1 附近で再び上昇し、2.2 Kcal の値を経て減少する。

この様に、いずれの場合でも単分子膜完結点附近で吸着熱の上昇が見出され、且つその大きさは、還元温度の上昇と共に増大する。同じく、吸着率が 1 よりも小さい所で見出される熱の極大値も、還元温度と共に大きくなり、且つ、その位置は吸着率が 1 の方向に移動する。

電子線回折の結果

試料の粒子が比較的大きい為、電子が透過し難く、回折像が殆んど得られなかつたので、試料を水面に落とし、表面に浮んだものを集めて測定出来た。その結果は第3図である。



第3図 銅觸媒に對する電子線回折結果

200°C還元のものからは主として暈環に限られ、400°Cのものからは粒子混りのデバイセラ環が得られた。いずれの場合にも得られたデバイセラ環には、試料中に不純物として微量に存在しているマグネシウムが、マグネシヤとして常に現れた。

考 察

Rhodin³⁾の各種銅単結晶及び多結晶面への窒素の低温吸着熱測定の結果によれば、いずれも単分子膜完結点で熱の上昇が見出され、その大きさの順位は(110)、(100)、(111)、及び多結晶の面となる。又初期の吸着熱の大きさはこれとは逆の順位で、最も大きい多結晶は約4 Kcalで、各単結晶の2 Kcal前後の値に比べ目立つて大きい。これ等の結果と本実験の結果を照合し検討する。

200°C還元のものでは、吸着熱は初期に比較的大きい値から出発し、漸次減少して単分子膜完結点にて再び上昇する。この様な傾向は、Rhodinによる多結晶の結果と極めてよく一致する。又これについての電子線回折の結果、主として暈環が得られたこと等から、この触媒を各種の微結晶又は晶子の集合したものとし得る。

400°C及び500°C還元のものでは等温吸着線が吸着率の小さい範囲で折れ曲り、且つ吸着熱がこの折点附近及び単分子膜完結点とされた附近との2箇所にも上昇が見出されたことから、緒言に予測した様に、触媒の表面にはいずれも活性度の異なる2種の場所があると云える。従つて途中に見られる吸着熱の上昇は、活性な方へ単分子膜完結に伴なつて起るとし得る。

Rhodinによれば、初期の吸着熱は多結晶よりも単結晶の方が遙かに小さい。本実験においても、還元温度の高い程初期の吸着熱が小さく、逆に途中における上昇値は大きい。このことから還元温度を上げることにより、各種微結晶の中から、特定な結晶面が次第に成長して来ることが推定され、又途中における熱の上昇が還元温度の上昇に伴ない、後期の上昇点側へ近づいて来ることから、単結晶の成長により微結晶の集合した面が少なくなつて来ることが推定

される。結晶が大きく成長して来ることは電子線回折による結果、多数の粒子混りのデバイセラ環が得られたことから実証される。従つて高温還元 of 触媒では、微結晶からなる場所と、特定な単結晶からなる場所との二種の活性度の異なる吸着場所があり、単結晶の方が、微結晶の集合したものより活性度が大きいことが結論される。この様な推論の結果から、窒素の単位面積当りの吸着量が、還元温度の上昇と共に増大することもよく説明される。しかし乍ら、この様に還元温度の上昇により成長するとした単結晶はどのような種類のものであるかは、本実験からの結果のみでは決定出来ないが、一般に知られている様に銅では、(100)面が特に現われ易いことからこの場合も同じ様にみてよいと思われる。

後期における熱の上昇値が、還元温度に伴なつて大きくなることについては、微結晶面のうち、更に特定な他の面が成長して来ること、或いはこの面が次第にシンタリングによつて平滑化されて来ること等によつて説明することが出来るが、これについては更に研究を進める必要がある。

本実験における電子線回折の結果は、科研の山口成人博士によつたものである。茲に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 竹内・阪口・石出, 日・化, 第7年會講演 (1954).
- 2) 菅・伊豆, 觸媒, 4, 28 (1948).
- 3) T. N. Rhodin, J. Am. Chem. Soc., 72, 5691 (1950).