



Title	金属表面に於ける水素原子再結合反応について：(白金表面上の再結合)
Author(s)	佐藤, 伸
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 30-32
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22474
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P30-32.pdf



金属表面に於ける水素原子再結合反応について¹⁾

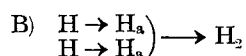
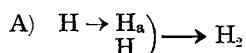
(白金表面上の再結合)

佐藤伸

(東京工業大学 物理化学教室)

水素原子の金属表面に於ける再結合反応は不均一系反応の最も簡単なものの一つである。それ故この反応の機作を探ることは多くの不均一系触媒反応を研究する上に寄与することが大きいと思われる。然るにこの反応の研究には多くの実験的困難が伴ない、未だに定性的な段階を克服し得ていない²⁾。演者は白金表面に於て上述の反応を行わせ、稍々定量的な結果と興味ある知見を得たので従来行われてきたこの分野の研究と比較しつつ報告する。

金属表面に於て水素原子が再結合する機構としては次の二つの場合が考えられる。



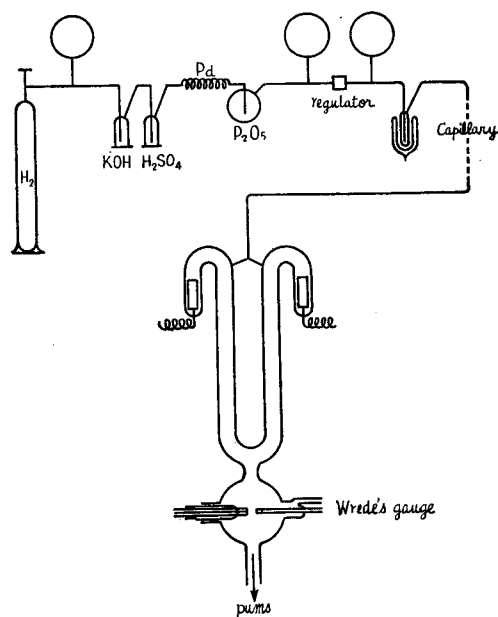
但し、 H_a は吸着している水素原子である。又これらの機構では H_2 の吸着速度は H のそれに比し著しく小さいと思われるのでこれを無視し、分子の状態で吸着している H_2 はこの報告で問題とする温度に於ては無視できるほど少ないとした。

これら二つの機構の中 B) の脱着に対するものとしては Leypunsky の実験³⁾ をあげることができる。彼は水素原子を表面に吸着させてから気相中の原子を除き脱着速度を測定し種々金属に対し 10 Kcal/mole 余りの活性化エネルギーがあることを示した。気相中に原子のある状態に対しては Roginsky の実験⁴⁾ がある。彼は白金表面で約 3 Kcal/mole の活性化エネルギーのあることを示し機構 A) の脱着過程がこれに相当するとした。

そこで演者は気相中に原子の存在する時は A) の脱着がこの反応の律速段階であり、活性化エネルギーの大きいと思われる B) の脱着過程は高温で起る可能性があるとして以下の実験及び解析を行つた。

実験装置は第 1 図に示した。

放電管で生成された水素原子は反応管中央に下げられた白金線上で再結合して白金線を熱し、その電気抵抗を増大せしめる。それ故白金線に適当な加熱電流を通じておきその



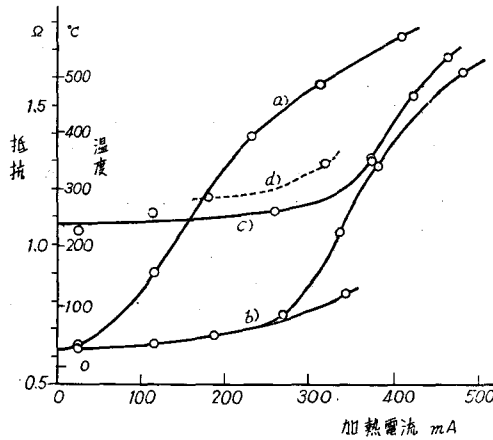
第 1 図

電流及び電圧を測定すれば、抵抗変化から白金線の温度を知ることが出来る。又放電しない時と比較すれば水素原子の再結合による発熱量が求められる。

実験条件は次に示した。

- 水素圧 0.325 mm Hg
- 白金線温度 26~550 °C
- 放電電圧 2500~3000 V
- 放電電流 100~300 mA

又水素原子濃度測定には Wrede の装置を用い、圧変化測定は熱線の抵抗変化によつた。放電電流と水素原子濃度とはほぼ直線関係があり、上述の条件では放電電流 100 mA のとき水素原子濃度は 0.4% である。



第 2 圖

第 2 図には加熱電流と白金線の抵抗及びその温度変化を示した。

- a) は 0.015 mm Hg に於て放電しない場合
- b) は 0.325 mm Hg に於て放電しない場合
- c) は 0.325 mm Hg に於て 100 mA の放電をした場合
- d) は 0.325 mm Hg に於て 200 mA の放電をした場合

但し 200 mA の放電をした場合は再現性に乏しい。これは放電管の壁面温度が上昇し、水素原子のガラス表面に於ける消耗が激しくなるためと思われる。

この結果を解析するに際し Roginsky らが彼らの実験結果を解析した方法を調べてみると、彼らは単に再結合熱 (原子のない時に或る温度に白金線を熱するに必要な電力と原子のある時にその温度に熱するに必要な電力との差) の温度変化から活性化エネルギーを求めている。然し原子の有無は白金表面の吸着層に大きな変化を与える筈であり、吸着層の有無は水素分子の熱交換に大きな影響を与える⁷⁾。そこで演者は見掛けの適応係数に次の関係があるとし

$$a_m = a_0(1-\theta) + a_1\theta$$

但し、 a_0 は裸の面に対する適応係数

a_1 は吸着層に覆われている面に対する適応係数

θ は白金表面が吸着層に覆われている割合

この関係式と a) 及び b) の結果から $a_0=0.08$, $a_1=0.22$ を求め、この値を使用し上述の反応機構の仮定と a) 及び b) の結果から A) の機構の活性化エネルギーが非常に小さい時は 400°C 附近から B) の機構が平行して起り、その活性化エネルギーは約 30 Kcal/mole であることを導いた。

文 献

- 1) 中田・杉浦・志田, 日化, 76, 64 (1955).
中田・佐藤, 日本化学会, 第8年会講演.
- 2) K. F. Bonhoeffer, Z. Phys. Chem. 113, 199 (1924).
R. Suhrmann, H. Cesch, Z. Phys. Chem. 28, [B] 215 (1935).
W. V. Smith, J. Chem. Phys. 11, 110 (1943).
G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 71, 2258 (1949).
- 3) O. Leypunsky, Acta Physicochimica U.R.S.S. 5, 271 (1936).
- 4) S. Roginsky, A. Schechter, Acta Physicochimica U.R.S.S. 1, 319 (1934), b, 401 (1937).
- 5) 堀場, “觸媒化学, 觸媒作用の理論” p. 118 (1938) 尙賢堂.