



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	混合觸媒の研究(第1報)活性が特に大きなものの構造
Author(s)	菟原, 逸朗
Citation	觸媒, 3, 68-72
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30392
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P68-72.pdf

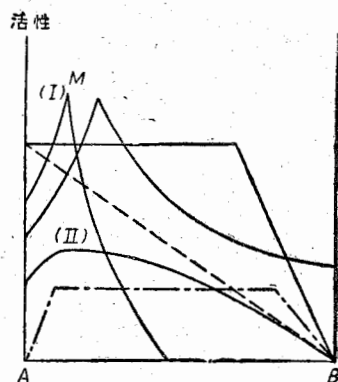


混合觸媒の研究 (第1報)^(*)

活性が特に大きなものの構造

菟原逸朗

觸媒は單一物質を使う事もあるが混合物を使う方が有利で實用觸媒の多くは二つ又はそれ以上の物質をまぜて作られる。その作用は表面を廣くして活性を大とし、熱による半融のため活性の下るを防ぐとゆう單純な場合（まぜたものが擔體として働く）もあるが、それだけでは説明のつかぬ促進作用が多く知れており理論上も實用上も大切である。二成分觸媒の組成と活性との關係は物質、反應の種類、條件により第1圖の如く色んな場合があり働く機作も色々だろうが未だはつきりしないので系統的に調べて行きたいと思う。まづ最も著しい（I）即ち特定の組成の物が非常に活性な場合を取上げ、 H_2O_2 分解の白金-ケイソウ土系觸媒がこの一例である事を見出したので之について活性の説明を試みた。



第1圖 組成と活性の關係

實驗法

觸媒はケイソウ土（國產化學社最純品）に鹽化白金溶液をしみこませ、なるべく均一に乾かし 500° で2時間やいたもの。0.100 g を水と乳はちですり 20° の H_2O_2 水に入れる。 H_2O_2 は結局 0.222 N 30 cc である。觸媒の活性表面を O_2 のあわがおくのを防ぐため、しめつた空氣を液中にふきこみ、かきまわすと共に液を O_2 については不飽和に保つ。 t 分後 H_2SO_4 中に投じ $KMnO_4$ で残つた H_2O_2 量をきめる。不均一觸媒による H_2O_2 の分解は H_2O_2 につき一次反應なる事が知れているから下式で k を計算した。

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k'(H_2O_2) \quad \frac{1}{t} \log \frac{(\text{はじめの量})}{(\text{残れる量})} = 0.4343 k' \equiv k.$$

結果

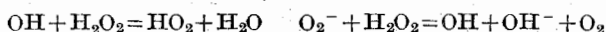
ケイソウ土のみを同じにあつかひ $k \equiv k_0 = 0.0078$ をえたから $(k - k_0)$ の値で活性を比べる。ケイソウ土 1 g あての Pt 量を W g とすれば $(k - k_0)/W$ は Pt 1 g あての活性である。

(*) 觸媒研究所報告 第24號

3.64% の Pt の所にごく鋭い活性の極大が見られる (M 点とす)。同組成に作った積りでも活性がことなり、●印のは豫めケイソウ土をしばらく乳はちですつた物で表面がいく分廣く単位面積あたりの Pt 量はやゝ少いが活性は大いにおちている事から見て極大が鋭く、活性の大きい觸媒は組成のごくせまい範囲に限られる事が分る。故にまぜ方が不均一ならば一部は極大の左一部は右の組成となり低活性となる恐れがある。この極大に相當する觸媒がどんな構造をもちその左右のとどこがちがうか、問題の中心である。山口博士の電子廻折による研究によればどの試料もケイソウ土、Pt 粒は $10^3 \text{ \AA}$ 前後の大きさで外に活性の大差を説明しう程の事は見つからない。これまでのいくつかの X 線的研究によつても活性觸媒は他と比べて特別な Pattern を示さず、この種の方法で検知される構造の差を持たない事が知れている。

PT-ケイソウ土觸媒による H_2O_2 分解の理論

H_2O_2 の分解は chain 反應として説明され⁽¹⁾

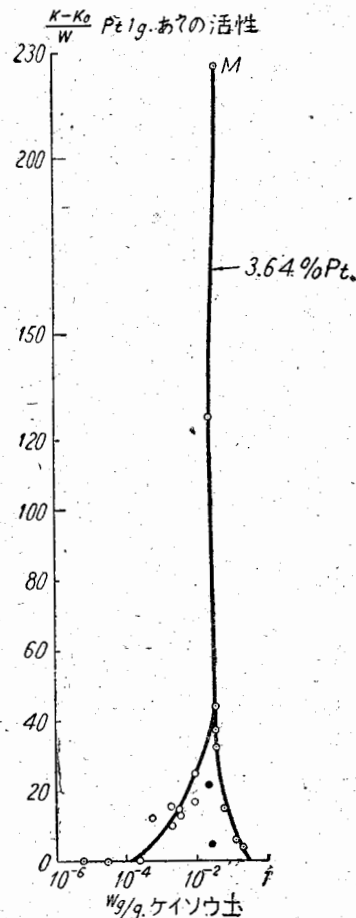


たゞし $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_2$ は常に平こうにあつて $(\text{O}_2^-)/(\text{H}^+) / (\text{HO}_2) = 10^{-6}$ 。均一系では chain は長いが金屬觸媒面では OH の吸着が強いから反應は表面 chain で進

み chain は長くないと考えられる。chain が始まるには OH がいるが、Weiss によれば金屬内の自由電子 e が働き $e + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH}^- + \text{OH}$ 、 $(2e + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}^-)$ は理論上も實さいにも起り難いにより OH を供給する。この變化が起るには、エネルギーだけで考えると、

$$-(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH} \text{ にいる熱}) - \phi + (\text{OH の電子親和力}) + (\Delta_{\text{OH}} + \Delta_{\text{OH}^-} - \Delta_{\text{H}_2\text{O}_2}) > 0$$

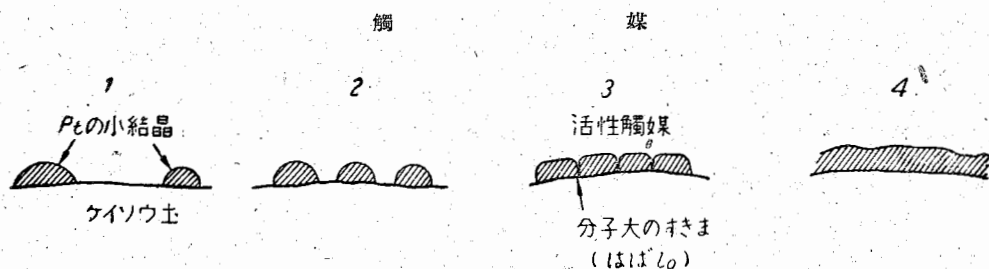
なるを要する。(ϕ は金屬からの電子の蒸發熱, Δ は各分子の金屬上への吸着熱) 上にえた實驗結果はこれらの説と次の假説によつて説明できる。Pt, 一般に金屬をケイソウ土ガラスなどの上に化學的に又は蒸發その他の法によりつける時、第3圖の様に島状につく事はケンビ鏡でも見えるしガラス上の水銀の例でも分る如く界面エネルギーを考えれば明かである。所で活性と對應して Pt 量の變化により鋭く變る量は島間のすきま(みぞ)の廣さである。第3圖で $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ と Pt がます場合3の如くみぞがごく細ければ(はゞを l_0 とする) Pt 量をほんの少し減すと l_0



第2圖

(1) Haber, Willstätter: Ber. 64 (1931) 2844

(2) Weiss; Trans. Farad. Soc. 31 (1935) 1547



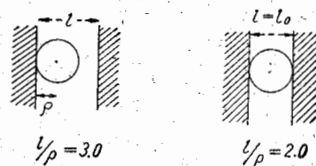
第 3 圖

は擴がり逆に量がやゝ過ぎれば(4)の如くみぞはうづまる。上式で遊離基の金屬上の吸着熱は分子のより、かなり大だから觸媒の物質が定れば、上式は主として A_{OH} の大小で支配される。

l_0 が分子大の時そこでは A_{OH} は下にのべる如く特に大きくなるので式の左邊がまし従つて chain の本となる OH を生じ易く H_2O_2 分解力が強くなる。従つて Pt がケイソウ土表面を完全におうよりも、やゝ少量でこんなみぞが一面に發達している状態の時に觸媒の活性が鋭い極大を示ししかも X 線的には特別な構造を表わさない事がかんたんに説明せられる。

原子・分子大のみぞ、孔、毛細管中に吸着される時の吸着熱 A' は平面に吸着される時の値、 A_0 に比し大いと考えられるのは壁の物質の影響を兩がわ又はまわりから受けるためである。van der Waals 力によるエネルギーのみを考えても(第4圖)みぞを二板の平行板(きより l)としその間に半径 ρ の分子がはさまる時、次の如し。

l/ρ	3.0	2.2	2.0
A'/A_0	1.016	1.33	2.00



第 4 圖

活性化吸着では圖の左壁と結合した(金屬) - (基又は分子)の状態と、右壁と結合した(基又は分子) - (金屬)の状態の量子力學的共鳴が考えられ $l/\rho = 2.0$ 即ち分子大のすきまでは共鳴が最も著しく A' が極大値をとるのである

う。孔、毛細管では四圍からこの作用が及び A' はさらに大きくなる。de Boer⁽³⁾らは van der Waals 吸着のエネルギーは平面、半球狀くぼみ、分子大の毛細管の底において、1:4:6の比になる事を計算し、平面上の吸着を考えた理論値よりもはるかに大い炭素上の吸着熱を説明し、Barrer⁽⁴⁾は石墨上の不働ガスの初期吸着熱が末期の三倍近くになる事實をせまいわれめ中の吸着に歸している。そこで A' が大い程接觸作用が強い場合にはかような場所が活性だが、之は O. Schmidt⁽⁶⁾が例えば NH_3 合成觸媒では還元で O を除いたあとの原子大の孔が活性點とのべ、Zwicky⁽⁷⁾が結

(3) de Boer, Cluster: Z. physik. (B) 25 (1934) 225

(4) Polanyi, London: Naturwiss. 18 (1930) 316

(5) Barrer: Proc. Roy. Soc. (A) 161 (1937) 476

(6) O. Schmidt: Z. physik. Chem. (A) 165 (1933) 133. Z. Elektrochem. 39 (1933) 834

(7) Zwicky: Proc. Nat. Acad. 15 (1929) 256

晶のわれ目がきくと説き、Eckell⁽⁸⁾が冷加工 Ni による水素化の結果より活性を原子大のはゞのみぞに歸しているのと一致する。たゞ面→線→點となるにつれ觸媒の容量が小さくなる事を A' と併せ考えないと、どんな場所が主として働くかは一がいには言えまい。又我々の場合 Pt 量を増した時 I がどこも一樣にせまくなるわけではないから M 前後の組成でも分子大のみぞは存在し、いくらか活性がある。之についてのモデル的研究の結果は次報にのべる。

Pt 層の厚さ

M 點よりもやゝ多くの Pt をふくむ觸媒では Pt が大體すきまなく、つまつていてと考えて層の厚さを出す。このケイソウ土 1g はメチレン青を 200 mg 吸着するが表面積の計算にはこれまではメチレン青分子を立方體と考え 1 分子の占める面積を出し 1 mg が 1 m^2 の面に吸着されるとしているが實さいは分子は平たいのでそのモデルをえがいて計算の結果はこの分子の實面積は 1 mg につき 1.9 m^2 、分子間にどうしても生ずるすき間を考えれば 3.0 m^2 となる。そこで上記ケイソウ土の表面積は 600 m^2 となり Pt 層の厚さは $0.08 \text{ \AA}$ と計算されるが之は觸媒の黒い事、電子廻折の結果から考えても明かに事實ではない。ケイソウ土の電子ケンビ鏡寫眞によると試料にもよるが徑 0.4μ 位の孔が 2μ おきにあり一粒を 10μ 位として表面積を出すと 1 g につき $5 \times 10^3 \text{ cm}^2$ で上記の $\frac{1}{1000}$ である。今考えたマクロの表面に Pt がついているとすれば厚さは約 $100 \text{ \AA}$ で電子廻折の結果と合う。シリカゲルの毛細管の太さが $50 \text{ \AA}$ 位であるがケイソウ土も $100 \text{ \AA}$ 前後の小結晶よりなり内部表面が大いに發達し、メチレン青を吸着するが Pt などが結晶する時には界面エネルギーの関係か内部表面にはつかず主としてせまい見かけの表面にのみつくわけである。金屬の半融の起りえない温度でも化合物の分解時には原子はかなり可動性があるから最初にケイソウ土面に生じた Pt カクを中心として内部から Pt 原子が集まるのかも知れない。

他の事實

以上の假説をたしかめる研究を目下進めており例えば下の如し。Pt 板、線を引かいたり數回折り曲げたりするとそこでは H_2O_2 が分解し O_2 がでるが之は油などの層をのぞき、 O_2 の吸着のない新面を出すためでない事をたしかめた。

真空蒸發まくの活性：ガラス面に Pt がごく少し着いた時 (+) だつたがそれ以上は全く (-)。量はマイクロ天びんにもかゝらぬ位で、まくはごく薄い。Ni まくは目に見えぬ位の厚さの時 (+)。

強く光つて見える位に厚くつはると黒い所はほとんど (-) だがそのまわりの Ni の少い所が活性が大、反應中にはがれたまくの小片は全く (-)。

(8) Eckell: Z. Elektrochem. 39 (1933) 433

ケイソウ土上に金属がすきまなく着けば粉状觸媒の電気傳導度が大いに上るはずでその點の組成は M よりやゝ右と思われるが、フワフワした粉で傳導度が小さくて未だ計れない。終りにこの研究につき、お世話になつた山口博士、山口秀夫君、清藤正昭君にお禮を申上げる。

(昭和 21 年 6 月)