

金属触媒の基礎的研究 I

接触電位差法による白金表面に吸着した 水素、酸素の挙動の研究

平木洋三郎・高木智香恵

Studies of the metal catalysts I

Studies of the behavior of hydrogen and oxygen adsorbed on the surface of platinum by the contact potential method.

YOSABURO HIRAKI and CHIKAE TAKAGI

I 緒 言

第8族遷移元素金属類の水素化反応、脱水素反応に於ける触媒作用と、それ等金属の種々の性質との関係の中、次の三つの重要な問題が考えられている。

- (1) 金属結晶格子間隔と Catalytic Activity
- (2) 金属の d-Character と Catalytic Activity
- (3) 金属の仕事函数 Work Function と Catalytic Activity

(1)については、O. Beeck 其他の人々¹⁾によって研究されている。又(2)については、d-character と吸着熱との関係、或は Catalytic Activity との関係等が研究されて来た²⁾。(3)に関しては、気体分子の金属表面への化学吸着によって、金属の Work Function の増減する事が種々の方法で検べられたが、Work Function を増加又は減少させる化学吸着の状態と Catalytic Activity との関係については2,3の研究³⁾があるが、不明な点が多い。本研究はこれ等の点を究明する目的の下に行つたもので、本報は我々の実験条件（後述）の下に、白金に対する水素並に酸素の吸着の状態を、接触電位差法によって検べた結果についての報告である。

II 実験装置及び測定方法

第1図は実験装置の反応管系を示したものである。R は反応室で、タングステン線（直径0.1mm）をその中央部附近に、横に張り之を熱電子源とする。之と直角に白金線直径0.1mmが縦に張られている。タングステン線からの熱電子電流を白金線で受け、接触電位差を測定する場合の、配線を第2図に示した。図のGは電子電流を測定する高抵抗のガルバノメーターである。第1図の I.G.及び P.G. は夫々マイオン化ゲージ及びピラニゲージである。又反応室系は液態窒素のトラップ及び活栓を経て Mac

Leod 低圧計に連っている。

第1図に示した反応室系は、真空ポンプ系に連り、T₁, T₂は液態窒素のトラップである。装置の右の方は夫々水素及び酸素の貯室に連っている。

真空ポンプ系は、回転ポンプ、水銀拡散ポンプを以つて、第一段ポンプ系とし、第二段ポンプ系はプースターポンプとして一段式油拡散ポンプ、高度真空ポンプとして Hickmann 式四段油拡散ポンプから成っている。第一段ポンプ系は、第二段ポンプ系のプースターポンプの Vorvacuum を 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg 或はそれ以下に保つたもので、所期の Vorvacuum に達すれば、第一段ポンプ系は、第二段ポンプ系と遮断し、必要に応じて適宜第二段ポンプ系に連絡せしめる。

硝子部分は、充分の日時をかけて Gas 出しを行う。真空到達度は 10^{-8} mmHg の order である。

測定方法

1. 白金線の前処理

白金表面及びタングステン表面に吸着している気体類を除去するため、Vacuum 中で白金線は 800° ~ 900° 、タングステン線は 2000°C 以上に灼熱して所謂 Entgasung を行う。Entgasung の進行状況はピラニゲージ（感度 3×10^{-7} mmHg）で検べる。この Entgasung の後、両線の電流を切り、 10^{-2} mmHg 程度の酸素を導入し、白金線を 650° ~ 700°C に加熱、約20~30分後排気し、再び両線の灼熱を行い、ガス放出が認められなくなった後、 10^{-2} mmHg の水素を導入し、約60分間、白金線を上述の温度よりも低温で加熱して後、排気し、再びタングステン及び白金線の、Vacuum 中での灼熱を行う、この様な操作の後ガス放出が認められなくなり、一定温度に熱したタングステン線からの白金線への、一定電圧下に於ける熱電子電流が、一定の値を示す様になつた時、之を基準状態と決める。

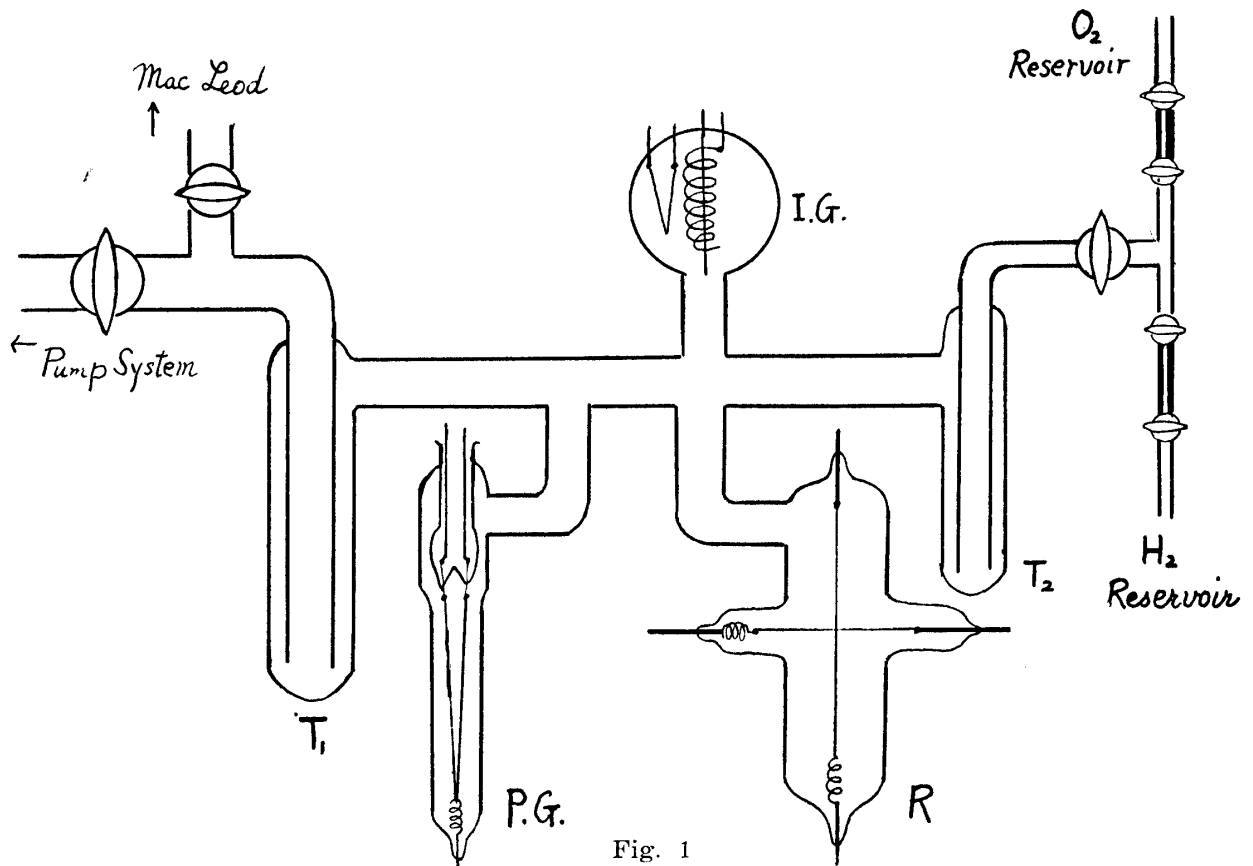


Fig. 1

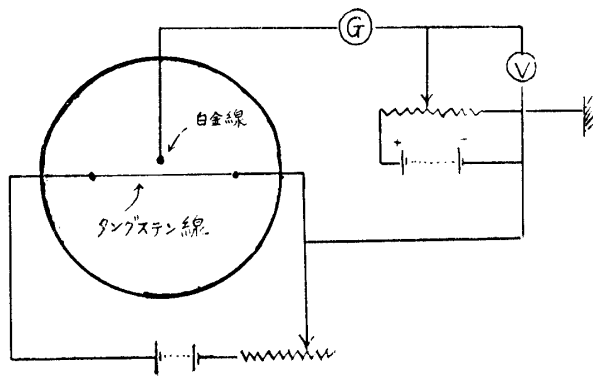


Fig. 2

子電流を、加速電圧に対して測定する（加速電圧 0 ~ 3 V の範囲）。

前述の如くして基準状態と決めた白金表面に対しての、熱電子電流—加速電圧曲線を、基準曲線とし、次いで種々の温度（白金表面）で低圧の水素或は酸素を、白金に接触させた後排気し、排気を25分続行して後、タングステン線を 2000° 以上に灼熱して後、1800°C の一定温度に保って、加速電圧—熱電子電流曲線を求め、基準曲線との差をとって接触電位差を知る。

Ⅲ 結 果

A. 白金に対する水素の吸着

白金線の温度を室温（18~20°）とし、水素圧を 10^{-4} ~ 10^{-2} mmHg の範囲にして、水素と白金線との接触時間

2. 水素吸着後に於ける熱電子電流の測定

タングステン線を加熱して一定温度（1800°C）に保ち、タングステン線に対して正の電位にある白金線への熱電

第 1 表 室温での水素吸着及びその上への酸素吸着

白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト	白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト
19°C	2.5×10^{-2}	18時	+0.3	18°	1.6×10^{-2}	60分	+0.6
19	〃	18〃	+0.3	18°	〃	36分	+0.5
19	2×10^{-2}	18〃	+0.6	18°	9×10^{-3}	60分	+0.8
20	3×10^{-3}	15〃	+0.1				
20	5×10^{-4}	18〃	+0.3				

を15~18時間とした場合、接触電位差は、水素圧には殆んど無関係に、平均して +0.4 Volt の値を示した(第1表, 第3図参照)。

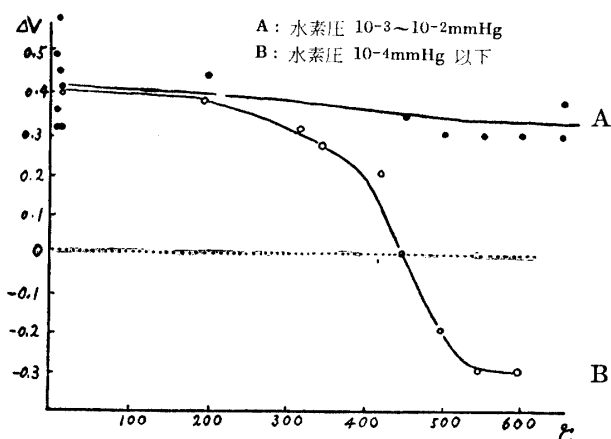


Fig. 3

第2表(A) 高温度での水素吸着
(水素圧 $1.8 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-3}$ mmHg)

白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト
470°C	3×10^{-3}	28分	+0.4
650°	2×10^{-3}	10分	+0.3
700	1.8×10^{-2}	10分	+0.45

第3表(B) 高温度での水素吸着
(水素圧 $5 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4}$ mmHg)

	白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト
1	450°	5×10^{-5}	10分	± 0
2	500	〃	15分	- 0.1
3	500	8×10^{-4}	15分	- 0.2
4	550	2×10^{-4}	20分	- 0.3

然し、高温度に白金線を熱しつつ水素と接触させる場合接触時間10~30分、接触電位差は、接触水素圧によって、かなり著しい差が生ずる(第3図A曲線、とB曲線)。即ち、水素圧が $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mmHg の範囲に於ては、接触電位差(以下 ΔV で表す)は、室温の場合と殆んど変わらず +0.4~+0.3 Volt であるが、 10^{-4} mmHg 及びそれ以下の低圧に於ては、ΔV は接触表面温度の高くなるに従って、低下し始め、450°以上に於ては、ΔV は負の値に変わる。550°以上では、-0.3 Volt の一定値を示した。この事は、 10^{-4} mmHg 以下の低圧水素の場合、高い温度に於て、Proton として結晶内(表面下)へ拡散する水素原子の割合が増加し、全体として ΔV の値は低下を来すものと考えられる。即ち白金表面下にプロトンとして拡散した表面部分は、内部に入った Proton の+荷電に

誘起される-の荷電を帯び、電気的二重層を形成する。この結果 ΔV の正值は減少し、450°附近では、外側に+荷電を向けている水素原子と、上記の外側に-荷電を向けている二重層とが、互にその効果を打ち消して ΔV=0 の値を示すものと考えられ、更にそれ以上の温度に於ては、Proton としての内部へ拡散する割合が Predominate する結果 ΔV は全体として負の値を示すに至るものとする。

白金線に水素を吸着させた場合の Work Function の増減に関する測定は比較的少なく、Suhrmann⁴⁾ 及び Suhrmann, Sachtler⁵⁾ の白金箔に対する水素吸着の効果を、その光電効果を測定して Work Function の増減を検べた結果によれば、水素吸着によって光電効果の増加(Work Function の低下)することが知られている。又 Work Function の値が白金よりは低いが、(白金の Work Function は 5.36 volt) タングステンよりは高いニッケル(ニッケルの W. F は 4.91 volt) の蒸着膜に水素の吸着した場合について、Suhrmann, Schultz⁶⁾ は、薄膜の電気抵抗が減少する事を見た。之に反して Mignolet⁷⁾ は、ニッケル薄膜に対する水素吸着を、振動コンデンサー法で検べ、逆の結果、即ち Work Function の増加する結果を得た。ニッケル、パラジウム、白金等に水素或は他の気体分子が吸着するときの挙動は、金属表面(或は微粒子表面)を Clean up する Vacuum condition に相当影響を受けるらしい事は、何人かの研究者⁸⁾ によって指摘されている。ニッケル薄膜の場合、清新な薄膜については、水素吸着によって Work Function が増し、aging された薄膜では減少することを、Suhrmann, Schultz⁹⁾ はその後見た。白金については、薄膜の実験は殆んど報告されていないので、断定出来ぬが、線状の白金は極度に aging された状態のものとも考えられ、ニッケルとは直接比較出来ない。殊に白金は、Work Function が特に大きい金属である。薄膜の実験では高い温度の測定が出来ないのが難点である。

B. 水素の予め吸着した白金表面に対する酸素の吸着。

1) 白金を室温に保つた場合。

白金に水素が吸着し ΔV が+値を示しているとき、更にそれに対して酸素を導入して室温で接触させると、+値は更に増加を示す。即ち ΔV = +0.3 V~0.6V から ΔV = +0.6~0.8V になる(第1表参照)。この状態は比較的不安定で、酸素との接触時間が60分位の場合、次いで Vacuum にすると、時間と共に熱電子電流は減少を示し遂に ΔV = 0 の状態になった。これは多分、吸着

第3表 高温での水素吸着及びその上への酸素吸着 (高温)
並に室温での水素吸着及びその上への酸素吸着 (高温)

	白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト	白金温度	水素圧 mmHg	接触時間	ΔV ボルト
1	500°C	5×10^{-4}	15分	-0.2	25°C	5×10^{-3}	30分	-1.2
2	650°	8×10^{-4}	//	$\pm 0 \sim -0.2$	550°	2×10^{-3}	12分	-0.6
3	20°	7×10^{-4}	18時	+0.3	620°	3×10^{-3}	18分	-1.4
4	20°	3×10^{-3}	15時	+0.4	650°	5×10^{-3}	15分	-1.2

水素 (恐らくは原子状) との反応が充分で水分子としての脱着が起り全部が離脱するのか, 或は分子状に吸着して O_2^+ (+荷電を外に向ける誘起双極子の生成) の状態から, 表面の他の Site (水素で占められていない) への表面移動を生じ, そこで atomic oxygen への解離のため, 生ずる atomic oxygen が O^- の状態に吸着して水素による + の ΔV を Cancel するのか, 種々考えられるが未だよく判らぬ。この点は更に再実験に待つて検べたい。

2) 高温度 (500°C) に白金線を水素中で熱した後, 排気し ΔV が負の値を示している場合, 次いで酸素と 10^{-3} mmHg の圧の下で接触させるとき, 接触温度が室温のときも 550° の高温のときも, 何れも酸素との接触の結果 ΔV は大きい負の値になる (第3表1, 2)。又室温 (20°C) に於て, 水素 (圧 $7 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ mmHg) と接触した後 ΔV が正值を示している場合でも, 次いで 600° ~ 650° で酸素と接触させた後には, 上の場合と同様 ΔV は負の大きい値 (-1.2V ~ -1.4V) を示す (第3表3, 4)。

第3表1の場合は, Proton として表面下にある + 荷電と対応する表面の負荷電 (誘起荷電) の為, 吸着する酸素は多分分子状で, - 荷電を外側に向ける誘起双極子を持つものと考えられる。之に対し, 第3表の2, 3, 4は, 酸素との接触が高温度であり, 予め吸着している水素との反応により, 水素は除去され, 更に過剰の酸素は白金と PtO の如き Oxide (Ionic Bond の character の強い) を形成することに依るのではないかと考えられ, かかる状況で白金表面に衝突する酸素は比較的 atomic state に解離し易いものとする。

Suhrmann, Sachter⁶⁾ は, 20°C に於てあらかじめ水素を吸着させた白金表面を, 同じ温度で, 分子状酸素及び原子状酸素と接触させた場合の白金の光電効果を測定した。水素を吸着している表面に分子状の酸素を接触させると, 光電効果は減少するが (約20分 O_2 と接触), 酸素を Pump off すると, 再び光電効果は増加し, 酸素導入前に近い値まで復帰する。予め吸着している水素と分子状酸素とは, 20°C では余り反応せず水素の上に一時的に吸着しているものと考えた。しかし, 測定室の第

二の白金線条を黄色になるまで酸素中で熱し, atomic の酸素を生成させ, 第一の白金表面 (予め水素と接触し室温での酸素との接触で前述の如き測定結果を示した) にそれを接触させてから排気してその光電効果を測定すると殆んど0になる (即ち Work Function の大きい増加) 事を見た。我々の温度 (550° ~ 650°) では Suhrmann 等の場合よりも温度も低いので原子状酸素に解離する割合は, 温度だけの点から言えば, そう大きいとは思えないが, この温度でも, 水素を吸着している白金表面との接触は, 上にも述べたように, 酸素の解離を促進するものとする。

IV 高温度の白金表面への水素の吸着

10^{-2} mmHg ~ 10^{-4} mmHg の水素圧に於て 540 ~ 680° に白金線を熱しその吸着速度を測定した。この温度範囲に於て, 一定温度で (600°), 種々の水素圧の下で, その吸着初速度と, 水素圧との関係は第4図の如く, $-\frac{d p_{H_2}}{dt}$ と p_{H_2} とは直線関係にある。即ち $-\frac{d p_{H_2}}{dt} = k p_{H_2}$ で示される。この事から次の如き吸着機構が考えられる。

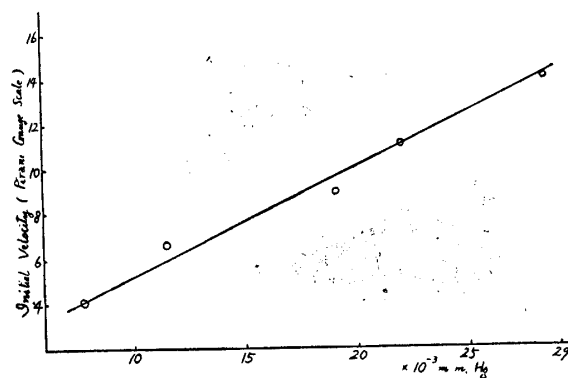
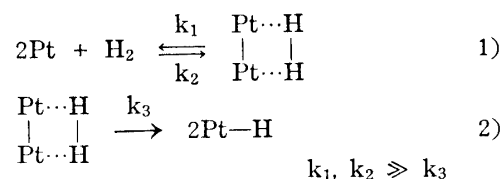


Fig. 4



又 540 ~ 680° の温度範囲の k ($k = -\frac{d p_{H_2}}{dt}$ (初速度) / p_{H_2}) を求め, $1/T$ との plot を とると第5図の如き直線が得

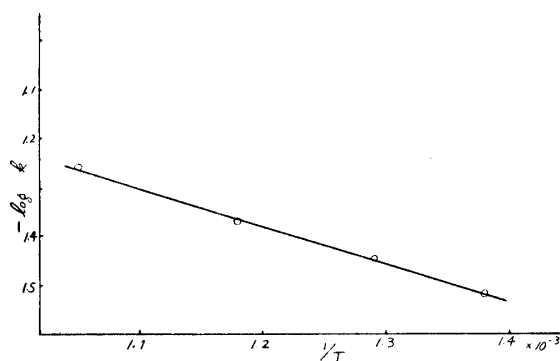


Fig. 5

られ、この直線から見かけの活性化熱を求めると 3.45 kcal を得た。少くとも、このような高い温度に於ては、水素は原子状に解離吸着し、活性化熱 3.45 kcal は律速段階 2) の活性化エネルギーと考えられる。

白金線については、低温の化学吸着速度は極めておそく、測定困難の為、測定しなかつたが多くの研究者の見解は原子状の解離吸着としている。しかし $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mmHg 程度の Vacuum 中で処理した我々の実験に於ける白金表面に室温で吸着する場合、必ずしも atomic とは断定出来ない。 H_2^+ としての吸着もあり得るのではないかと考えている。

Reference

1) O. Beeck, A. W. Ritchie, Disc. Faraday Soc. 8, 159 (1950)
 O. Beeck, A. F. Smith, A. Wheeler, Proc.

Roy. Soc. A, 177, 62 (1950)
 O. Beeck, Rev. Mod. Phys. 17, 61 (1945)
 G. H. Twigg, E. K. Rideal, Trans, Faraday Soc., 36, 533 (1940)
 E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc. 37, 761 (1941)
 2) L. Pauling, Proc, Roy, Soc. A 196, 343 (1949)
 3) Wansbrongh-Jones, E.K. Rideal, Proc. Roy. Soc, A 123, 202 (1929)
 D. A. Dowden, P. Reynolds, Disc. Faraday Soc. 8, 184 (1950)
 C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A 214, 413 (1952)
 4) R. Suhrmann, Physk. Z. 30, 939 (1929)
 5) R. Suhrmann, W. Sachtler, Z. Naturforsch. 9a, 14 (1954)
 6) R. Suhrmann, K. Schultz, Z. Physik. Chem. N. F. 1, 69 (1954)
 7) Mignolet, Disc. Faraday Soc. 1950 105
 8) W.M.H. Sachtler, J. chem., Phys., 25, 4, 751 (1956)
 Z. Oda, H. Arata J. Physic. chem., 62, 1471 (1959)
 9) R. Suhrmann, K. Schultz, Naturwiss. 42, 340 (1955)

(1961年6月30日受理)