

銅觸媒の物理化学的研究 (第3報)

酸化銅上に於ける水素と酸素との反應

長谷川 繁夫

不均一接觸反應に於て觸媒の接觸作用が生ずるためには、先づ第一に觸媒表面に對する反應物質の吸着が必要であり、斯くして生じた吸着物質が反應を起すと考へるのが普通であるが、此の際現れる觸媒と反應物質との相互作用が單なる吸着でなく、實際に觸媒と反應物質との間に反應が起り一時的中間物質を生じ、之が更に反應する事により反應が促進される如き場合も考へられる。而して實際の場合に於て單なる吸着であるか、反應であるかと云ふ事を決定する事は甚だ困難である。例へば種々の金屬による水素及び酸素の反應に於て、水素及び酸素の反應が金屬への單なる吸着によつて起るとする機構¹⁾と、先づ酸素が金屬と反應して金屬酸化物を生じ、之が水素により還元されて水を生ずると考へる²⁾⁻⁵⁾二様の機構が提出されてゐる。同様に酸化物による水素及び酸素の反應にも還元及び酸化が繰返して行はれる如き機構が考へられる。

酸化銅は觸媒として種々の反應に用ひられる酸化物の一つであるが、還元され易く、容易にその酸素を放出して他物質を酸化するため、酸化劑としてもよく使用される。然るに一方還元銅は又容易に酸素により酸化され酸化銅となる⁶⁾⁻¹³⁾。而も斯かる還元及び酸化は殆ど同一の條件に於て容易に起り得るものであるから、今還元性物質と酸素との混合氣體を酸化銅上に通すれば還元及び酸化が交互に起る事により、該物質の酸化が容易に進行するであらう事が豫想

- 1) F. J. Wilkins and S. H. Bastow, *J. Chem. Soc.*, 1525 (1931).
- 2) R. N. Pease and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1635 (1922).
- 3) A. T. Larson and F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 346 (1925).
- 4) G. Tedeschi, *Gazz. Chem. Ital.*, 65, 57 (1936).
- 5) A. B. van Cleave and E. K. Rideal, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 635 (1937).
- 6) C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. A*, 102, 218 (1922).
- 7) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29, 529 (1923).
- 8) W. G. Palmer, *Proc. Roy. Soc. A*, 103, 444 (1923).
- 9) J. S. Dunn, *Proc. Roy. Soc. A*, 111, 210 (1926).
- 10) W. Feitknecht, *Z. Elektrochem.*, 35, 142 (1929).
- 11) F. J. Wilkins, *Z. Elektrochem.*, 35, 500 (1929).
- 12) F. J. Wilkins and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A*, 128, 394 (1930). F. J. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. A*, 128, 407 (1930); *Phil Mag.*, 11, 422 (1931).
- 13) C. Wagner und E. K. Grünwald, *Z. physik. Chem. B*, 40, 455 (1938).

される。然し單獨では酸化、還元が容易に行はれ得るものであつても、其の上で行はれる反應がすべて還元、酸化を繰返して進行するものとは限らない事も考へられる。

著者は曩に銅自身の與る固體反應を瞭かならしめ、以て銅が觸媒としても作用する場合の機構を明かにするため、水素による酸化銅の還元速度を靜的方法にて測定して、反應は自觸的に進行する事を認め、その反應速度式を提出した¹⁴⁾。今若し酸化銅上に於て水素及び酸素を反應せしめる場合に還元及び酸化を繰返すものとすれば、此の反應は前に得た還元反應に於ける結果と何等かの關係が見られる筈である。Pease and Taylor¹⁵⁾ は水素による酸化銅の還元速度を流動法にて測定して自觸的な反應經過を見出したが、此の場合水素中に少量の酸素を混じて之が還元速度に及ぼす影響を調べ、酸素の混入により酸化銅の還元は開始されないが、酸素を遮断すれば直に反應が起る事を見出してゐる。之に關聯して著者の如き靜的方法にて同様な反應を行つた場合、反應速度が如何になるであらうか、酸化銅と氣相中の酸素及び水素との關係は如何なるものであるかと云ふ事を研究することは興味ある様に思はれる。本研究は斯かる意圖の下に、酸化銅上に於ける水素及び酸素の反應速度を靜的に測定し、その反應機構を考察せんと試みたのである。

實 験

装置は第一報¹⁴⁾に於て使用せるものと略々同一であつて(第一報、第一圖参照)、其の主要部分は反應管 (A) を接続せるパイレッツクス硝子製撥條壓力計 (B)、之に接近して附したる冷却用側管 (D) 及び水素及び酸素の混合氣體瓦斯溜 (E) より成る。

反應管は容量 56.5 c.c. で此の中に試料酸化銅 10.0 g を封入する。之を 300°C にて充分排氣したる後、反應溫度に約 2 時間保ち、豫め適當なる割合に混合せる水素、酸素混合氣體を適當なる壓力だけ反應管中に導入して此の時を反應開始時刻とする。反應によつて生成する水は側管 D をドライアイスにて冷却して系中より除く事により氣相中に殘存せる氣體の壓力を撥條壓力計及び水銀壓力計によつて測定し、反應の進行狀態を追跡した。

一實驗を終る毎に溫度を 300°C に上げて排氣したる後、此の溫度にて反應管中に乾燥空氣を導入して 12 時間以上放置し、反應生成物質を再酸化して次の實驗に移り斯くして連續的に行つた。還元反應の場合と同様にかゝる操作により互に接近せる實驗は同一の結果を與へ相比較することが出來た。

酸化銅は沸騰せる 1N 硝酸銅水溶液に 1N 苛性加里を徐々に加へて生ずる褐色酸化銅沈澱を充分洗滌乾燥したる後空氣中で $847^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ にて 5 時間加熱したものを用ひた。

水素及び酸素は約 20% 苛性加里水溶液の電解により發生せしめ、夫々苛性加里飽和溶液、加

14) 長谷川繁夫、本誌、17, 49, 152 (昭和 18 年)。

15) R. N. Pease and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 2179 (1921)。

熱白金石棉、無水磷酸上を流通せしめて精製し貯藏した。斯くして得た水素及び酸素を適當なる壓力比にて瓦斯溜 E にて混合し、反應管へ送つて反應せしめるのであるが、其の混合を完全ならしめる爲混合後一夜放置したる後使用した。

實 驗 結 果

1. 酸化銅の還元反應に對する酸素の影響

180°C に於て水素の初壓を略々一定とし、之に對する酸素の割合を種々變化させて行つた場合の結果を其の全壓の減少 x (mm Hg) と時間 t (sec) について圖示すれば第一圖の如くな

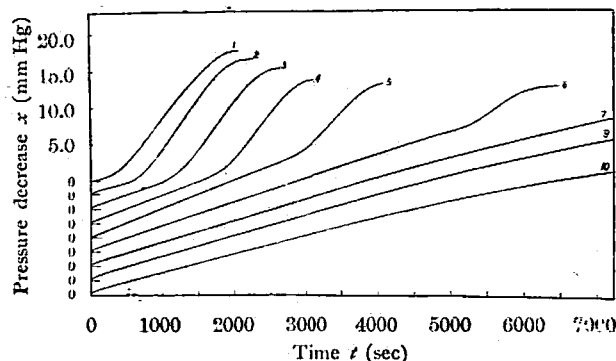


Fig. 1. The $x-t$ curves of reactions with various amounts of added oxygen.

1=178.4 mm H₂, 2=176.9 mm H₂+9.7 mm O₂, 3=175.6 mm H₂+18.0 mm O₂, 4=171.8 mm H₂+26.6 mm O₂, 5=173.9 mm H₂+39.0 mm O₂, 6=173.7 mm H₂+54.1 mm O₂, 7=154.1 mm H₂+61.9 mm O₂, 9=174.7 mm H₂+97.0 mm O₂, 10=148.4 mm H₂+100.8 mm O₂.

る。反應氣體が水素のみの場合は前報に於て認めたと同様の自觸的經過を示すが、之に少量の酸素を混じた場合は次の如き經過を辿る事が圖より認められる。即ち(1)反應氣體導入後2~3分迄の間に稍々速かなる壓力減少を示すが(初期部)、直に(2)之に續いて壓力減少が時間に對して一定となり $x-t$ 曲線は直線となる(直線部)。(3)次に此の直線部分が終れば純水素による酸化銅の還元の場合と同様な自觸的な經過をとり、反應速度は次第に大となり、終に最大となつた後再び減少し、氣相中の壓力が全くなつて反應は止まる(自觸部)。此の際側管Dに於ては、反應開始後數分にして既に水の凝結が認められ、又反應は氣相中の壓力が全く無くなる迄進行し、反應終了後反應管の溫度を 380°C に上げてても新しい水の凝結は認められない。

次に上の如き經過に對する酸素の量の影響を見るに、初期部の變化量は酸素の量には大體無關係となる如く思はれるが、初期部に續いて現れる直線部の長さ、即ち繼續時間は酸素の添加量が大となるに従ひ次第に大となり、自觸部の出現が遅れ、自觸的な經過は次第に弱くなり、終に水素、酸素の壓力比が 2:1 又は之以上に酸素量が多くなると自觸部は現れなくなる。斯くの如く水素中に酸素が混入すると直線部は常に現れるが、其の直線の傾斜即ち反應速度は第

一表に示す如く酸素の量により異なる。此の事については後に述べる事とする。

Table I. Reactions with various amounts of added oxygen.

Exp. No.	Initial press. of H ₂ (mm Hg)	Initial press. of O ₂ (mm Hg)	Velocity of linear stage $v_0 \times 10^2$ (mm/sec)	Press. de- crease when autocatalysis starts. (mm Hg)	m	$\log K_0$	x''
1	178.4	0	—	0	0.645	5.879	2.14×10^{-7}
2	176.9	9.7	2.33	12.3	0.661	5.925	2.75×10^{-7}
3	175.6	18.0	3.33	35.8	0.665	5.949	3.18×10^{-7}
4	171.8	26.6	3.66	60.7	0.671	4.041	4.38×10^{-7}
5	173.9	39.0	4.00	102.1	0.661	4.076	4.83×10^{-7}
6	173.7	54.1	3.51	163.9	0.675	4.278	4.91×10^{-7}
7	154.1	61.9	3.21	195.1*	—	—	—
8	170.2	82.8	2.87	—	—	—	—
9	174.7	97.0	2.71	—	—	—	—
10	148.4	100.8	2.52	—	—	—	—

* 此の附近にて自觸の傾向が認められるが極めて微かである。

反應の自觸部の経過が前報に於ける如き水素のみによる還元反應の経過と同様なることより、此の反應に於ても、酸素の混入するに拘らず、自觸部では同様に水素による還元反應のみが起つてゐるのではないかと云ふ事が容易に想像される。従つて斯く考へると水素中に混入した酸素は自觸部に先行する直線部に於て全部消費されるものと考へなければならぬ。今斯かる想像が若し正しければ、自觸部に於ける反應速度は前報に提出された如く自觸部の前半に對して

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^{3/2} (a-x) \quad (1)$$

後半に對して

$$\frac{dx}{dt} = K_0 e^{x(a-x)} x^{3/2} (a-x) \quad (2)$$

なる反應速度式が適用される筈である。此の反應が水素のみによる還元反應なる時は、上式に於て a は水素の初壓、 x は水素壓の減少、 τ は反應開始より反應速度の最大となる迄の時間、 K_0 、 x は夫々常數であるが、此の場合の如く水素中に酸素の混入せる場合に於ては、 a は自觸部の始まる時に於ける反應系の全壓、 x は自觸部の開始後に t なる時刻迄に生じた壓力減少、 τ は自觸部の開始より反應速度の最大となる點迄の時間となる。

今 180°C に於て酸素量を種々に變じて得た結果の自觸部の前半に對して $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log (a-x) \right\}$ と $\log x$ との關係をとれば第二圖を得る。圖より明かに此の關係は混入せる酸素量の如何に拘らず何れも直線となる事が認められる。而してこの直線の傾斜 m は第一表に示す如く、

同様に略々 $2/3$ に等しい事より、酸素を混入した場合に於ても、その自觸部の前半には(1)が適用される事が分る。更に後半部について同様に $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log x^{2/3}(a-x) \right\}$ を縦軸、 t^2 を横軸にとつて圖示すると第三圖の如くなり、第二報に得たると同様自觸部の前半は水平直線、後半は傾斜直線となり(2)が適用し得る事を知る。

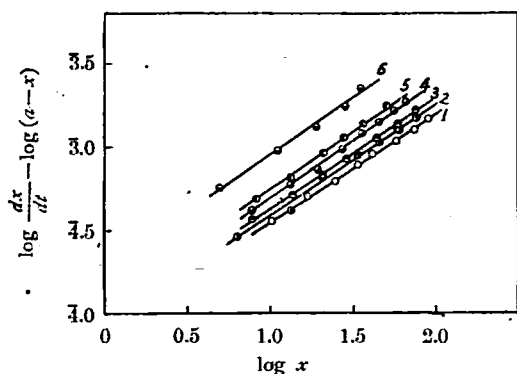


Fig. 2. The $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log(a-x) \right\} \sim \log x$ curves of autocatalytic stages of the reactions No. 1~No. 6.

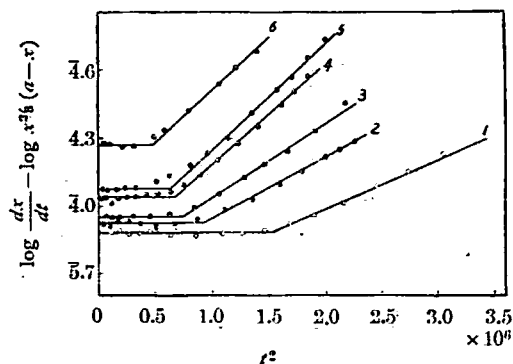


Fig. 3. The $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log x^{2/3}(a-x) \right\} \sim t^2$ curves of autocatalytic stages of the reactions No. 1~No. 6.

上の結果より反應の自觸部は水素にのみよる還元反應であると云ふ、豫想が大體正しいものであり、従つて混入せる酸素はすべて初期部及び直線部に於て反應し盡し、自觸部の開始する際には氣相中に酸素は存在してないと考へられる。即ち直線部迄は酸化銅上に於ける水素と酸素との反應が進行してゐる部分と考へられ、此の酸化銅上に於ける水素と酸素との反應の速度は一定即ち零次反應である事となる。以下に於ては主として此の部分について考察する事とする。

2. 水素の影響

180°Cにて酸素の初壓を略々一定とし、之に對する水素の量を種々變化させて行つた結果を示せば第四圖及び第二表の如くである。圖より明かに反應は初期部、直線部、自觸部より成る

The II. Effect of hydrogen with constant oxygen pressure.

Exp. No.	Initial press. of H_2 (mm Hg)	Initial press. of O_2 (mm Hg)	Velocity of linear stage $v_0 \times 10^2$ (mm/sec)	Press. decrease when autocatalysis starts (mm Hg)	m	$\log K_0$	x''
11	111.0	18.3	4.00	52.7	0.667	4.227	5.83×10^{-7}
12	133.4	17.6	4.00	36.8	0.667	4.041	5.00×10^{-7}
13	156.2	17.6	4.00	29.7	0.663	5.986	4.00×10^{-7}
14	174.1	18.2	3.94	28.9	0.659	5.943	3.33×10^{-7}
15	199.2	19.5	3.91	28.3	0.645	5.909	2.86×10^{-7}

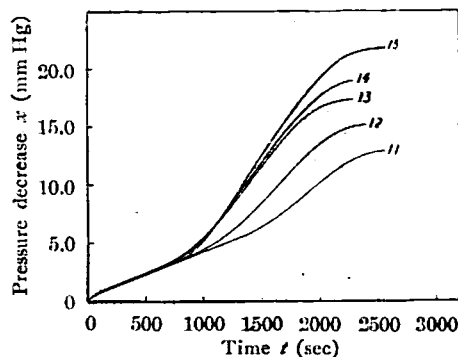


Fig. 4. Reactions with various hydrogen pressures at constant oxygen pressure.

11=111.0 mm H_2 +18.3 mm O_2 , 12=133.4 mm H_2 +17.6 mm O_2 , 13=156.2 mm H_2 +17.6 mm O_2 , 14=174.1 mm H_2 +18.2 mm O_2 , 15=199.2 mm H_2 +19.5 mm O_2 .

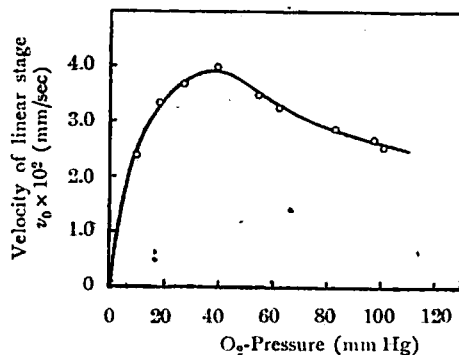


Fig. 5. Relation between the velocity of linear stage and oxygen pressure introduced.

事が判る。而も自觸部に對しては同様に (1) 及び (2) が適用し得られる。

直線部の傾斜即ち反應速度は、第二表に見る如く、水素の初壓には無關係であつて、すべて相等しい。前述の如く水素の初壓が一定の場合、直線部の反應速度は酸素の初壓によつて變化した事實と考へ合すと、直線部の反應速度は酸素の初壓によつて影響を受けるが、水素には無關係であり、従つて水素と酸素との混合比も問題とならない事が分る。今水素量の一定の場合、直線部の反應速度と添加した酸素量との關係を圖示すると、第五圖の如く最初反應速度は酸素の量の増加と共に大となるが、酸素壓約 40 mm にて最大となり、酸素量が之より大となれば逆に次第に小となる。

3. 反應温度の影響

反應の自觸部は水素による酸化銅の還元と考へられ、此の反應に對する温度の影響は既に前報に於て見た。直線部が温度に對して如何に變化するかを知る爲に、水素、酸素の比が約 2:1 なる混合氣體について 180°, 200°, 240°, 280° C にて二種類の試料について行つた結果が第

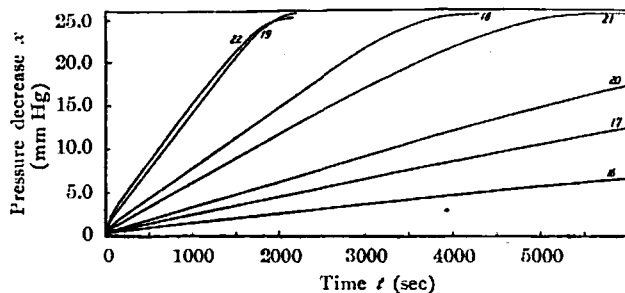


Fig. 6. Effect of reaction temperature.

Table III. Effect of reaction temperature.

Exp. No.	Treatment	Initial press. of H_2 (mm Hg)	Initial press. of O_2 (mm Hg)	Reaction temp. ($^{\circ}C$)	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$v_0 \times 10^2$	$\log v_0$
16	Heated at 797 $^{\circ}C$ for 5 hours.	169.6	79.3	180	2.208	1.09	2.0370
17		163.5	86.6	200	2.113	2.00	2.3010
18		173.4	81.8	240	1.949	6.95	2.8418
19		177.0	82.8	230	1.808	13.00	1.1139
20		170.2	82.8	180	2.208	2.92	2.4654
21	No Treatment.	171.8	84.0	200	2.113	5.53	2.7427
22		172.0	82.0	240	1.949	13.64	1.1351

六圖及び第三表である。試料Ⅰは沈澱酸化銅を 847 $^{\circ}C$ にて5時間加熱したものであり、試料Ⅱは試料Ⅰを更に 797 $^{\circ}C$ にて5時間処理したものであつて、前報に於て見た如く、之等の試料は單に反應核の數のみに差が有るものと思はれる。何れの反應に於ても自觸現象が現れず、唯初期部及び直線部のみより成る。此の直線部は反應の終末期を除いて正しき直線を示す。初期部の繼續時間はすべて1~2分であるが、其の壓力減少は反應溫度の上昇と共に著しく大となる。直線部の反應速度と反應溫度との間には第七圖の如く Arrhenius の關係が成立つ。之より直線部の見掛け上の活性化熱として試料Ⅰに對して 13.4 kcal, 試料Ⅱに對して 13.6 kcal が得られ、之等兩試料に見られる反應速度の相違は反應の本質には無關係であり、單に反應核のみの問題なる事が豫想される。

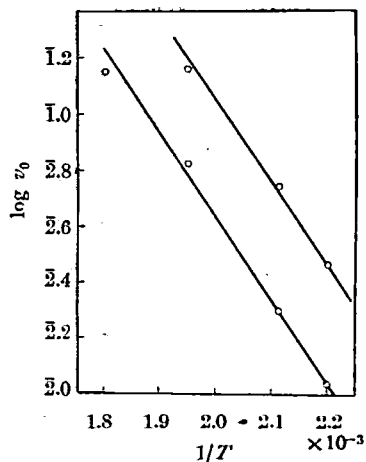
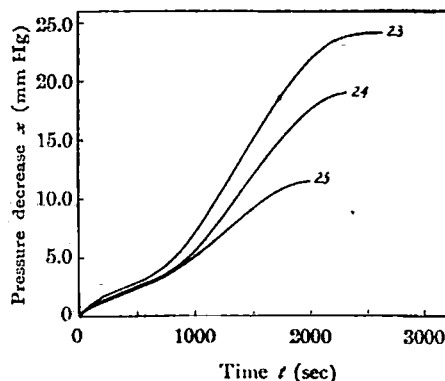
Fig. 7. Relation between logarithm of the velocity of linear stage and $1/T$.

Fig. 8. Reactions at various initial total pressures of constant ratio of hydrogen and oxygen.

4. 初壓の影響

同一の組成の混合氣體に對して其の初壓を變化させて 180 $^{\circ}C$ にて行つた結果を第八圖及び

Table IV. Effect of total initial pressure.

Exp. No.	Initial press. of H_2 (mm Hg)	Initial press. of O_2 (mm Hg)	Velocity of linear stage $v_0 \times 10^2$ (mm/sec)	Press. de- crease when autocatalysis starts (mm Hg)	m	$\log K_0$	x''
23	218.8	22.6	3.94	27.2	0.651	5.821	2.14×10^{-7}
24	174.1	18.2	3.72	28.9	0.659	5.956	3.33×10^{-7}
25	104.5	10.7	3.14	28.6	0.663	4.179	5.00×10^{-7}

第四表に示す。若し直線部の反応が水素と酸素との混合比により支配されるものとすれば、此の場合直線部の反応速度はすべて同一となる筈であるが、實際は然らず、酸素の量の異なる程大となつてゐる。此處に用ひた試料は第五圖及び第一表に於けるものよりも活性が大であり、直接比較する事は出来ないが、此の場合の酸素壓の範圍は反応速度が大となる部分であり、此の結果も前に得た結果とよく一致してゐる。自觸部に對しては此の場合にも同様に(1)及び(2)が適用される。

5. 反應生成物質の影響

水素による酸化銅の還元の場合、一度反應を行つた試料を再び酸化する事なく、反應による生成物を存在せしめた儘更に反應を繰返すと、反應速度は非常に促進されるが、其の反應速度式の型には無關係であつて、前半及び後半に對して夫々(1)及び(2)が適用される事を見た。前述の各反應に於ても、すべて一實驗終了毎に試料を再酸化して反應を繰返したのであるが、次に反應生成物質の存在の下に於て如何なる反應經過を辿るかを見るため次の如く實驗を行つた。即ち實驗27は豫め酸化せる試料を $180^\circ C$ で反應管中にて180 mm 水素を全部反應せしめ、 $300^\circ C$ にて排氣し、酸化する事なく再び $180^\circ C$ に於て水素及び酸素の混合氣體に行つたもので、更に實驗28は實驗27に引續いて未酸化の儘同様に行つたものである。その結果を第九圖及び第五表に示す。此の場合の反應經過は試料に酸化を施した場合と著しく異なる事が分る。反應開始直後の初期部の繼續時間は變化なく大體1~2分であるが、其の壓力減少は豫め酸化を施した場合よりも遙かに著しい。既に見た如く、酸化處理したもの

Table V. Effect of reaction product.

Exp. No.	Exp. condition	Initial press. of H_2 (mm Hg)	Initial press. of O_2 (mm Hg)	Velocity of linear stage $v_0 \times 10^2$	m	$\log K_0$	x''
26	Oxidized before experiment.	175.6	18.0	3.33	0.671	5.949	3.18×10^{-7}
27	Reduced with 180 mm H_2 and unoxidized before experiment.	180.6	18.7	No linear stage	The velocity formulae (1) and (2) cannot be applied, but the velocity of Exp. 28 is greater than 27.		
28	Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 27.	176.0	17.7	"			

はすべて初期部に續いて長時間の直線部が現れるのであるが、今の場合には直線部は全然見られず、直に自觸現象が現れる。而してその反應速度は残留せる生成物質の量が大なる程大となる。自觸部の反應経過は略々他の場合と同様であるが (1), (2) なる速度式は嚴密には適用されない事が認められた。

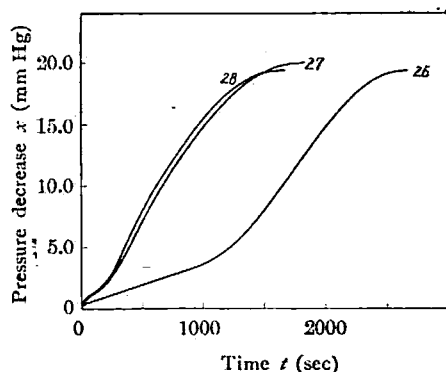


Fig. 9. Effect of reaction product.

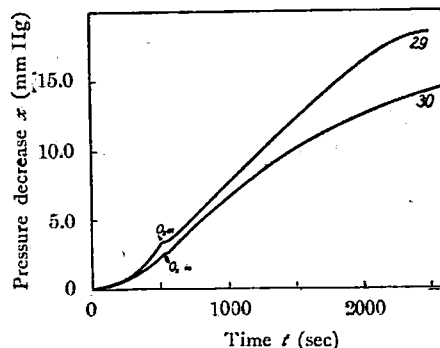


Fig. 10. Reactions with introduction of oxygen on the way of reduction by hydrogen.

6. 水素及び酸素を別々に反應管中に導入する場合

上の諸實驗はすべて水素及び酸素を豫め混合したるものを反應せしめたのであるが、次に之等の氣體を夫々別々に反應管中に導入した場合に如何なる差異があるかを調べて見た。

先づ 180°C に於て反應管中に 17.6 mm の酸素を導入したるに 100 秒間に 3.1 mm の壓力減少を示して以後は平衡に達した。斯くして約 30 分放置したる後之に更に 176.7 mm の水素を導入して反應せしめた。反應は最初から水素及び酸素の混合氣體を導入した場合と同様に進行する事を見た。此の場合初期部は餘り著しくないが、直線部及び自觸部は明かに認められ、而もその経過は混合氣體を用ひた場合と同様である。次に先に 180°C に於て 176.2 mm の水素を入れると、反應は最初より自觸的に進行する。513 秒後に於て 33.9 mm の壓力減少を生じたる時 11.8 mm の酸素を導入すると、反應速度は約 30 秒間に非常に小となるが、再び大となり、以後次第にその速度を減少する。即ち第十圖及び第六表の如くなる。此の場合導入した酸素の消費される事を示す如き壓力の減少及び自觸的な経過は判然とは認められず、稍々零次反應に近い様な経過を辿り、(1), (2) は適用する事は出来ない。

Table VI. Reactions with introduction of oxygen on the way of reduction by hydrogen.

Exp. No.	Initial press. of H_2 (mm Hg)	Time when O_2 is introduced (sec)	Press. decrease of H_2 when O_2 is introduced	Press. of O_2 introduced (mm Hg)
29	145.4	542	26.9	26.9
30	176.2	513	33.9	11.8

考 察

以上種々の條件に於て酸化銅上に水素及び酸素氣體を導入してその反應速度を靜的に測定したが、其の結果を要約すれば次の如くなる。1. 水素、酸素混合氣體が水素が過剰なる場合、反應は初期部、直線部、自觸部より成り、自觸部には水素のみによる還元反應と全く同様に(1)及び(2)なる速度式が適用される。2. 混合氣體中の酸素の割合が大なる程自觸現象の出現は遅く、且つその壓力變化は著しくない。3. 酸素の量が當量以上に過剰となれば自觸現象は現れない。之等の事實より自觸部に於ける反應は過剰の水素のみによる酸化銅の還元であると考へられる。斯く考へると初めに添加した酸素は自觸部が始まる迄に消費されてしまふと考へられ、而も初期部及び直線部は酸素を添加する事によつて現れるものであり、同時に此の間に於て水の生成が認められる事より、此の部分で水素と酸素との反應が進行してゐるものと思はれる。Pease and Taylor¹⁵⁾は流動法による酸化銅の還元速度の測定研究に際して水素中に酸素を混じてその影響を調べ、150°Cに於ては酸素の添加により水の生成は全く抑制せられるが、200°Cに於ては幾分水の生成が認められ、之は此の溫度に於て添加した酸素の一部と水素とが酸化銅表面に於て接觸的に結合するのであらうとしてゐる。本實驗に於ては彼等の認めたる如き水の生成反應の完全なる抑制は見られず、却つて添加した酸素と水素とが一定速度にて反應することを認めたのである。此の反應の自觸部は既に示した如く、水素による還元反應と同様であつて特別新しい事柄は認められないから、以下に於ては主として酸化銅上に於ける水素と酸素との反應について考へる事とする。

此の反應の機構については既に述べたる如く2の場合が考へられる。即ち1. 此處に行つた條件は曩に行つた還元反應¹⁴⁾と同一であり、又此の反應の自觸部に於ても還元が起つてゐると考へられ、従つて此の場合酸化銅の還元は極めて容易に行はれる。一方斯くして生じた還元銅の酸化も同一の條件によつて容易に行はれるものであつて、既に多數の報告がある⁶⁾⁻¹³⁾。従つて若し酸化銅の還元と還元銅の酸化とが交互に繰返して行はれるならば、之により水素と酸素との反應が起り得る筈である。2. 上の如き實際に反應が起る事はなく單に酸化銅を觸媒として接觸的に反應する。

然るに此の際何れの機構により進行するとしても、先づ最初反應氣體の何れか一方又は双方が酸化銅に對して吸着され、然る後夫々の機構に應じて反應が進行すべきであるが、斯かる吸着の速度が反應の速度を決定するとは考へられない。即ち反應は零次にて進行する事を認めたのであるが、若し吸着の速度が律速過程となるならば、反應は零次とはなり得ない筈である。従つて吸着速度は充分に無視して考へる事が出来る。

尚更に反應物質の擴散が速度を支配する可能性も考へられる。若し今の場合に此の過程が速度を決定するものとするれば、反應生成物質によつて反應が抑制される筈であり、又反應速度は擴散すると考へられる氣體の壓力に比例すべき事が豫想される。然るに事實は生成物質の

存在により反應は非常に促進され、又直線部の速度は壓力には全く無關係に零次となる。従つて斯かる擴散の過程も問題とはならない。

Pease and Taylor¹²⁾ は流動法により還元銅上に於て水素及び酸素を反應せしめ、此の際水及び亞酸化銅が同時に生成する事を認め、酸化物自身は接觸作用を行はず、反應は還元銅上に於て酸化及び還元を交互に行ふことにより進行するものとした。Larson and Smith¹³⁾, Tedeschi¹⁴⁾ も同様に還元銅上の水素及び酸素の反應に對して酸化還元説を提出してゐる。本實驗に於ても之等と同様な還元酸化機構が考へられるが、斯かる機構に於ても、その酸化又は還元速度が酸化銅又は還元銅中の酸素¹⁵⁾ 又は水素¹⁶⁾ 17) の擴散によつて支配される場合には、既に述べた如く實驗結果とは一致しない。従つて此の際考へねばならぬのは實際の水素による酸化銅の還元又は酸素による還元銅の酸化が律速過程となる場合である。

Tedeschi¹⁴⁾ は還元銅上の反應に於て速度を決定するものは酸化銅の還元速度であるとしたが、今の場合若し水素による還元が速度を決定すると考へるならば、此の反應は水素のみによる還元反應と全く同様に反應の開始と同時に自觸反應となる筈であるが實際は然らず。一方酸素による還元銅の酸化速度は既に多くの研究によつて示された如く⁹⁾⁻¹³⁾、生成せる酸化膜の厚さに逆比例するものであるから、若し之が律速過程となるならば、反應速度は此處に見る如き零次とならず、反應の進行と共に次第に反應が抑制される筈であり、之も亦實驗結果と一致しない。従つて還元又は酸化が反應速度を決定する事は除外される。

次に還元及び酸化の速度が同一の程度である場合には實際の反應經過は簡單には豫想する事は出来ない。然し此の場合反應の初期には酸化銅のみしか存在しないから、先づ最初には還元反應が起るべきである。然るに還元速度は最初非常に小であつて、次第に大となるものであるから、此の場合少く共反應の初期に於ては其の速度は酸化銅の還元と同一の速度で進行する筈であるが、實際には此の時期に於て相當速かなる壓力減少が認められる。結局此の反應に於ては水素と酸素との結合が還元及び酸化を繰返して進行するものではない様に思はれる。

還元酸化説が適用されないとすれば、次に問題となるのは酸化銅表面に於ける接觸反應である。然し此の場合にも吸着速度、擴散速度は問題となり得ず、酸化銅の吸着層中に於ける反應のみを考慮すればよい。此の際反應氣體の一つのみが吸着し、他の氣體が氣相中より之に衝突して反應するとすれば、反應速度はその衝突氣體の壓力に比例しなくてはならない。然るにこの反應は零次であり、氣體の壓力には無關係であるから、斯かる可能性も除外され、水素及び酸素は共に吸着層中に於て反應するものと考へられる。此の場合普通に考へられる如く、水素及び酸素の吸着が觸媒の異つた活性點に於て行はれ、その吸着量が Langmuir の吸着式によつて與へられるものと假定してその反應の速度を考察すると、水素及び酸素の吸着の強さによつて

16) F. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 330 (1931).

17) A. F. H. Ward, *Proc. Roy. Soc. A*, 133, 506 (1933).

種々の速度式が得られるが、其れ等は何れも反応氣體の壓力に比例し、實際に見られる如き零次式とはならぬ。唯酸化銅上に對する水素及び酸素の吸着が互に無關係であり、且つ共に非常に強いと假定した場合には、反應は零次となるが、實際には水素及び酸素の吸着は無關係であるとは考へられず、又後に述べる如く、酸化銅に對する水素の吸着も強いとは考へられないから、此の様な機構も可能とは思はれない。

Pease and Taylor¹⁵⁾ は 150°C に於ける水素による酸化銅の還元に對する酸素の抑制作用より、反應核に對する酸素の吸着が非常に強く、水素が反應核と酸化銅との界面に到達する事を妨害するものであるが、 200°C に於ては酸素の混入によつて水の生成を認め、之は一部分酸化銅の接觸作用によるものであるとした。一方水素による酸化銅還元速度式は水素の吸着が弱いものとしてよく導く事が出来、又直線部の反應の速度に對して水素の初壓が影響を與へないと云ふ事實より考へ合すと、本實驗に於ても斯かる假定が適用されるものと考へられる。即ち酸素は優先的に強く酸化銅に吸着せられ $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層を作り、水素の酸化銅への吸着は妨害される。然るに水素は斯くして生じた $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層には強く吸着されると考へる。斯くの如く吸着層が簡單な單分子層でなく、複雑なる多分子層をなすであらう事は初期部の出現する事によつても考へられる。即ち水素及び酸素を各々單獨に反應管中に導入した場合、導入直後に於ける壓力變化は餘り著しくないに反して、混合氣體を同時に導入する時は初期部として相當大きな壓力減少を生ずるが、此の事は $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層に對する斯かる水素の吸着を暗示する様に思はれる。

今酸化銅に對する酸素の吸着が強く、其の活性點が完全に蔽はれるとし、更に斯くして生じた $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層に對する水素の吸着も強くて其の吸着分數 (fraction) が殆ど 1 に等しいと假定するならば、結局反應速度は壓力に無關係となり反應は零次となる。而して此の關係は $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層が存在する間は持続するが、之が消失すれば水素は反應核の界面に到達する事が出来自觸現象が現れる。

既に指摘した如く直線部の反應速度は酸素の初壓が一定の場合、水素の壓には無關係に一定であつた。此の事は水素の吸着が $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層の大きさにより定まり、而も $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層の大きさは酸素の量によつて支配される事を示し、上の假定と一致する。一方水素の初壓が一定なる場合酸素の初壓の増加は最初反應速度を増加するが或る點で最大となり、之以上に添加すれば却つて速度を減少する事を見た。此の事に對しては最初酸素の初壓が増すに従つて $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層の大きさが次第に増すが、或る點以上になるとその活性點が全部酸素の單分子層により蔽はれ、更に酸素を増せば $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層に對する酸素の吸着が現れ、之が水素の吸着を妨害し、爲に反應が抑制されるのであらうと考へられる。

次に再酸化を行はず實驗した場合、初期部の壓力減少は著しく起り、直線部は認められず直に自觸部が現れる事を見た。斯く直に自觸部が現れる事は酸素が初期部に於て直に消費され

たものと考へられる。實際實驗 27 の開始前に既に存在せる生成物即ち還元銅は約 180 mm の水素に相當するものである。之に對して導入した酸素は 18.7 mm であつて、此の全量が還元銅と反應しても、尙相當量の還元銅が残存してゐる筈である。而も還元銅に對する酸素の結合速度は非常に速かであるから、此の場合初期部に現れる壓力減少は還元銅に對する酸素の結合であらうと思はれる。斯くして酸素が消費されると水素のみが残り、而も尙反應生成物質は相當量残存してゐるから、その自觸反應は酸化處理を施したものよりも著しく速かである。又その速度が生成物質の量が多い程大である事も容易に了解される。而も此の際の酸素の量は少量であり、還元反應の速度は大であるから、酸化と同時に還元反應も進行する事が考へられる。實際此の際全壓の減少が未だ添加した酸素の壓に達せぬ間に自觸部の始まる事が認められるが、此の爲自觸部の反應の速度が (1) 及び (2) に従はない事も説明出来る。豫め水素のみを導入して還元を行はしめ、途中にて酸素を加へた場合も同様であつて、此の際導入した酸素は極く少量であつたから、生成した還元銅を充分に酸化する事は出来ず、且つ水素が既に反應核界面に過剰に存在してゐる爲、導入した酸素によつても追出す事は出来ず、従つて酸素と水素との反應及び水素による還元反應とが同時に進行する爲、一般の場合とは異つた経過をとるものと思はれる。

最後に今一つ考慮しなければならないのは、酸化銅上に生成した水分子の脱着速度である。酸化銅は水との結合力強く、銅イオン水溶液中よりアルカリにて沈澱させて得られる酸化銅は一般に $m\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ なる形で表はされ、種々の割合で水を含んだものが得られる¹⁸⁾。此處に使用したものはかゝる酸化銅を高温度にて焼いて得られたものであるが、尙水に對して相當なる結合力を存してゐると想像される。而も斯かる水の脱着速度が反應速度を支配するものとしても、同様に零次反應となることが豫想されるが、此の際には反應速度は酸素、水素の量には無關係に常に一定となるべきであるから、結局かゝる脱着速度も無視出来る。

結局反應速度を支配するものは酸化銅上に於ける水素と酸素との反應であると云ふ結論に達したが、 $\text{CuO}-\text{O}_2$ 吸着層並びに之に對する水素の吸着層が如何なるものであり、且つ其の反應の一層詳細なる機構に關しては更に研究を要する。

要 約

1. 水素による酸化銅の還元反應に際して酸素添加の影響を調べた。
2. 反應には初期部、直線部及び自觸部の三段階が認められ、此の中自觸部には水素のみによる酸化銅の還元反應速度式が適用されることを認め、初期部及び直線部に於て添加した酸素が消費されるものと考へた。

18) 例 Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*.

3. 初期部及び直線部に對する酸素量, 水素量, 反應生成物質, 反應溫度等の影響より此の反應の機構について考察した.

4. 此の反應の見掛上の活性化熱として 13.5 kcal/mol を得た.

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた 恩師京都帝國大學堀場信吉先生に衷心より深甚なる謝意を表する.

明治工業専門學校
化學工業科教室

(昭和19年4月1日)

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON COPPER CATALYST. (III)

The Reaction between Hydrogen and Oxygen on the Surface of Copper Oxide.

By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

A statical measurement of the velocity of the reduction of copper oxide by hydrogen has been already reported (*This Journal*, 17, 49, 153 (1943)). The present experiment is a case with a mixture of hydrogen and oxygen. The experimental method is the same with that in the preceding experiment.

A series of experiments were carried out with varying amounts of oxygen under a constant initial pressure of hydrogen at 180°C. The relation between the pressure decrease x and time t thus obtained is shown in Fig. 1. Generally speaking, the pressure falls fairly rapidly within several minutes after the introduction of the reacting gas (the initial stage), and then the $x \sim t$ curve becomes straight (the linear stage). This stage is followed by an autocatalytic process similar to the reduction by pure hydrogen (the autocatalytic stage). The larger the amount of oxygen is, the longer the duration of the linear stage is, and when the ratio of oxygen to hydrogen is larger than 2 : 1, the autocatalytic stage is not observed. The effect of the amounts of oxygen is given in Table I. To the first half and the latter half of the autocatalytic stage can be applied the velocity formulae, (1) and (2) respectively (Figs. 2 and 3). This stage is regarded as that where the reduction is made by pure hydrogen, and it is, therefore, inferred that during the linear stage oxygen is exhausted by the reaction with part of hydrogen.

The experimental results obtained with varying amounts of hydrogen under a constant initial pressure of oxygen at 180°C. are tabulated in Table II and shown in Fig. 4. The reaction velocity at the linear stage is independent of the initial pressure of hydrogen. Fig. 5 shows the relation between the reaction velocity of the linear stage and the added amount of oxygen.

Using a mixture of hydrogen and oxygen at the ratio of 2 : 1, some experiments were carried out at 180°, 200°, 240° and 280°C. (Fig. 6 and Table III). The relation in the linear stage between the reaction velocity and temperature thus obtained (Fig. 7) gives the apparent heat of activation, 13.5 kcal, for this stage.

When the initial pressure is different under the same composition (Fig. 8 and Table IV), the reaction velocity of the linear stage is dependent only upon the oxygen pressure and independent of that of hydrogen. When, however, the copper oxide is continuously allowed

to use without being reoxidized (Fig. 9 and Table V), the linear stage can not be observed and the initial stage is followed directly by the autocatalytic one. The larger the amount of the reaction product is, the faster the reaction velocity is. When oxygen is first introduced and then hydrogen is added, the reaction proceeds in the same way as in the case of using a mixture of hydrogen and oxygen. On the contrary, when the reduction has been started by the introduction of hydrogen and oxygen is then added (Fig. 10), the course of reaction becomes very complex and the formulae (1) and (2) can not be applied to it.

As the autocatalytic stage is, as already mentioned, supposed to be the stage where the copper oxide is reduced by hydrogen, only the linear stage of reaction is considered. The velocities of adsorption and diffusion as the rate determining processes are out of question. As the mechanism of this reaction the following points can be noted:

- (1) The reduction and oxidation of copper oxide are repeated.
- (2) The reaction between oxygen and hydrogen takes place with copper oxide acting as a catalyst.

The former, however, can not hold good, for, if so, the mechanism should not be of the zero order as experimentally found. The fact that the reaction is of the zero order suggests that the reaction of oxygen and hydrogen does not proceed in the adsorption layer on the catalyst and it also denies the idea that one of the gases is adsorbed, while the other reacts directly from the gaseous phase. In the long run it is suggested that the adsorption of oxygen by copper oxide is very strong and the surface is saturated by the $\text{CuO}-\text{O}_2$ adsorption layer and hydrogen is adsorbed strongly by this $\text{CuO}-\text{O}_2$ layer. Such an idea explains the zero order of the reaction velocity. The mechanism here proposed is confirmed by the following facts: namely, the presence of the initial stage in this reaction, the effect of the amounts of oxygen and hydrogen on the velocity of the linear stage, the influence of the reaction products, and finally the difference of the progress of reaction when the reaction tube is filled with hydrogen and oxygen separately.

*The Department of Applied Chemistry,
Meiji College of Technology.*

(April 1, 1944)