— 一般論文 —

酸化鉄粉末への窒素吸着

(昭和 39 年 11 月 30 日 受理)

矢野 元 威・井本 立 也†

酸化鉄粉末試料に対して窒素圧 10~60 mmHg の範囲で 300°~460°C の温度にわたって吸着を行なった。その結果、吸着速度は 300°~460°C の範囲で Zeldovich-Roginsky の式で表わされる。しかし 375°C 以上の温度で Zeldovich-Roginsky の式は折点をもつ。また平衡吸着量についてもこれより低温側では温度の上昇とともに減少し、高温側では温度の上昇とともに吸着量も増加している。これらのことから試料表面の性質は 375°~460°C にかけて遷移的過程にあるものと考えられる。このことはさきに著者が述べた吸着窒素の水素還元時における脱離速度定数が 375°C 付近で急変すること、また試料の熱処理時の色調の可逆性などこの温度域での試料の遷移的性質とも関係があると考えられる。そこでこのような試料表面には 3 種の活性の異なる吸着点があると考え、これら活性点の間には活性化エネルギー E_A , E_B , E_C および吸着熱 H_A , H_B , H_C の間に

$$E_A < E_B \leq E_C$$

$$E_B + H_B < E_A + H_A < E_C + H_C$$

の関係があるとする実験事実をよく説明することができた。

1 緒 言

酸化鉄粉末を水素で還元する際、先吸着窒素の吸着量と還元速度定数との関係から、酸化鉄表面は不均一な活性点の分布をもつことが予想されたのでさきに還元反応を行なった 300°~460°C の温度で窒素吸着を行ない、吸着速度、平衡吸着量などを測定した。

2 実験方法

吸着速度および平衡吸着量の測定は水銀マノメーターにより吸着の進行にともない減少する圧力を 0.01 mmHg まで読みとり測定した。この方法で測定した本装置の感度は吸着温度により異なるが $5.25 \sim 4.69 \times 10^{-2}$ cc/mmHg の範囲であり、吸着条件のもとでの死容積の測定値に $\pm 5\%$ の公差を含むので測定精度は測定値の $\pm 5\%$ である。

3 実験結果

3.1 平衡吸着量の測定

硝酸鉄(Ⅲ)とアンモニア水溶液から水酸化鉄(Ⅲ)とし、これを酸化することにより得た 5μ に粒径の最大分布をもつヘマタイト試料約 0.5 g を 460°C で 3 時間排気したのち、吸着を行なった結果吸着量と時間の関係は図 1 のように 350°C 以上の温度では吸着量が 20×10^{-2} STP(cc)/500 mg になると吸着速度が一時減少し、その後ふたたび速度を増して吸着が進行するが吸着初期ほどではない。吸着温度が 350°C 以下の場合には吸着量は 20×10^{-2} STP(cc)/500 mg 以上にならず吸着速度も 2 段階にわかれな。ところで真の平衡吸着量をすみやかにしかも正確に求めるために吸着気体と固体試料を高温で接触させておき、徐々に温度を下げて吸着平衡量を求める方法がよくとられる³⁾。

著者らも窒素および酸化鉄粉末を含む系を 460°C にしておき、徐々に温度を下げて吸着平衡量を求めた。このときの吸着温度

図 1 吸着量と時間の関係
吸着温度(°C) —
○: 460, ●: 410, □: 375,
●: 350, △: 325, ▽: 300

図 2
各温度における吸着平衡量を求めるために 460° から 300°C に温度を変化し、さらに 460°C に変化して吸着量を測定した場合を●印、300° から 460°C を経て 300°C に温度を変化し吸着量を測定した場合を○印で示す。平衡圧は約 50 mmHg。

と吸着量の関係を図 2 の●印で示す。これから、窒素圧約 50 mmHg では温度降下とともに吸着量は減少する。しかし吸着温度が 350° から 300°C になると平衡吸着量は増加している。ここでふたたび温度を上げていくと、375°C を吸着量の極少点と

† Mototake YANO, Tatsuya IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学教室、大阪市住吉区杉本町

1) 矢野, 井本, 日化 88, 7 号掲載(1965).
2) 矢野, 森山, 井本, 工化 65, 485(1962).
3) 曾, 触媒 4, 28(1948).

して吸着量は増加していく。またこのことは図2の○印のように温度を上げながら吸着量を求めたときの低温側の吸着量よりも、460°Cから温度を下げながら吸着平衡量を求めた値の方が375°C以下では多くなっていること、350°C以下での等温吸着を行なったときの吸着量(図1参照)は図2の温度降下時の吸着平衡量より少ないことなどから350°C以下での等温吸着は偽平衡値を示していると考えられる。そこで図2●印に示したように高温で窒素を試料に吸着させておき逐次温度を下げて、60~10mmHgの範囲にわたって平衡吸着量を求めた。その結果を縦軸に平衡吸着量の対数、横軸に平衡圧の対数をとって点綴すると図3のような直線関係を得た。ところでここに得られた平衡吸着量は少ないとも考えられるが300mmHgの窒素圧のもとで5gの試料を用いて平衡吸着量を測定した結果からも0.836 STP(cc)/500mgの吸着量しか得られなかった。そこで図2の●印の温度降下時の吸着量は真の平衡吸着量であると考えられる。酸化鉄への窒素の平衡吸着量として門田⁴⁾、Zwietering⁹⁾らも同様の値を報告している*1。

吸着温度(°C)——
△: 460, ○: 410, □: 375, ●: 350, ▽: 300
図3 平衡吸着量と平衡圧の関係

図3の直線関係から平衡吸着量と平衡圧との間には

$$\log v_e = \log k + n \log p_e \quad (1)$$

の関係がある。ただし v_e は平衡圧力 p_e (mmHg) のときの平衡吸着量 STP(cc)/g である。また、 k および n は各温度によって異なる定数で図3から求めることができる。表1にその値を示す。

表1 k および n の値

吸着温度(°C)	325	350	375	410	460
$n (\times 10)$	9.93	7.06	5.75	8.65	11.7
$k (\times 10^3)$	4.63	1.32	3.16	9.37	7.22

このように酸化鉄への窒素の平衡吸着は Freundlich 等温式で表わされる。Halsey⁴⁾らは活性の異なる Langmuir 型吸着点からなる表面への吸着を考え Freundlich 式を導いているが、この Freundlich 等温線の各直線の延長上の交点 P の縦軸の値

から求められる吸着量は単分子層吸着量 v_m と見なされているから、これから窒素の化学吸着し得る吸着量は 0.834 ± 0.02 STP(cc)/g となる。ここで吸着窒素分子の大きさをこの温度域において $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とすれば窒素の占める面積は $3.64 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、試料全表面積 $435 \text{ m}^2/\text{g}$ ²⁾ の約 0.8% にしかならない。またこれから窒素原子の選択吸着する活性点の単位面積あたりの数は $1.03 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ atm}/\text{cm}^2$ となる。この値は Zwietering⁹⁾らによるアンモニア合成鉄触媒に一酸化炭素を吸着させ $5.8 \times 10^{14} \text{ atm}/\text{cm}^2$ の値を得ており、またタングステン上への窒素の飽和吸着量から求めた吸着点の数は $2.5 \times 10^{14} \text{ atm}/\text{cm}^2$ ⁹⁾ である。本試料の活性点の数はこれらの吸着点の数にくらべて少なく、試料表面には窒素が選択的に作用する活性点のあることを暗示している。

3.2 吸着速度の測定

一般に固体試料への気体の吸着速度は経験的な Zeldovich-Roginsky の式によって表わされる場合が多く⁹⁾,

$$\frac{dv}{dt} = a \exp(-\alpha v) \quad (2)$$

で表わされる。ただし、 v は吸着量 STP(cc)/g であり、 t は吸着時間、 a および α は定数である。さらに(2)式を $t=0$ のとき $v=v_0$ なる初期条件のもとで積分すると、

$$v = \frac{2.303}{\alpha} \log(t+t_0) \quad (3)$$

ただし

$$t_0 = \frac{1}{a\alpha}$$

となる。

そこで図1に得られた吸着量と時間の関係を各温度について吸着量と吸着時間の対数として点綴すると図4, 5, 6, 7 のようになる。

そのほか、吸着量と時間の関係について Langmuir の解離、非解離吸着機構、さらに拡散支配による放物線則など適用してみたがすべて Zeldovich-Roginsky の式ほどの直線性は得られなかった。そこで吸着速度は Zeldovich-Roginsky の式でもっともよく表わされる。図4, 5, 6, 7 の点綴の結果から、350°C以下では直線関係を得るが、350°C以上で吸着量が 20×10^{-2} STP(cc)/500mg のところで折れる2本の直線となる。このようなことは固-気系の吸着現象に多く、とくに金属酸化物の場合数多く報告されている¹⁰⁾。そしてその原因として試料表面の汚染¹¹⁾、先吸着物の吸着により誘起された表面の不均一性¹²⁾、あるいは試料自身が持つ表面の不均一性¹³⁾ によるなど種々提案されているが、この経験的 Zeldovich-Roginsky 式に対する完全な説明はまだ得られていない。

4 考 察

不均一表面への吸着に対して窒素の吸着に要する活性化エネルギーが清浄面で $E_0 \text{ kcal/mol}$ であり、窒素の吸着により誘起さ

4) 門田, 金川, 触媒 3, No. 3, 130(1961).

5) P. Zwietering, *Trans. Faraday Soc.* 53, 1363(1957).

*1 単位面積あたりの吸着量は $0.0009 \text{ STP(cc)}/\text{m}^2$ であり、4), 5)の結果を換算すると $0.0013 \text{ STP(cc)}/\text{m}^2$ 程度である。

6) H. A. Taylor, G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* 15, 624(1947).

7) R. Westrik, P. Zwietering, *Proc. Koninkl. Nad. Akad. Wetensch.* B 58, 492(1953).

8) J. A. Becher, *Advances in Catalysis*, 7, 159(1955).

9) M. J. D. Low, *Chemical Review* 60, No. 3, 267(1960).

10) M. L. Low, H. A. Taylor, *Can. J. Chem.* 37, 1916(1959).

11) M. L. Low, H. A. Taylor, *ibid.* 37, 544(1959).

12) M. L. Low, H. A. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* 106, 138(1959).

13) H. A. Taylor N. Thon, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4169(1952).

初圧(mmHg)——

●: 68.77, ○: 59.91, △: 51.35

図 4 吸着量 v と $\log(t+t_0)$ の関係 (350°C の場合)

初圧(mmHg)——

●: 71.62, ○: 54.62, △: 48.29, ●: 32.18

図 6 吸着量 v と $\log(t+t_0)$ の関係 (400°C の場合)

初圧(mmHg)——

●: 71.14, ○: 59.71, △: 48.13

図 5 吸着量 v と $\log(t+t_0)$ の関係 (375°C の場合)

初圧(mmHg)——

●: 71.45, ○: 64.9, △: 56.32, ●: 49.92

図 7 吸着量 v と $\log(t+t_0)$ の関係 (460°C の場合)

れる活性化エネルギーの増分が窒素の被覆率 $\theta_N = v/v_m$ に対して直線的に増加するものとし、その増加割合を α' とすると、活性化エネルギーは(4)式で表わされる。

$$E = E_0 + \alpha' \theta_N \quad (4)$$

このような吸着活性化エネルギーをもつ過程の吸着速度を絶対速度論的に求めると

$$\frac{d\theta_N}{dt} = f(p_N) \frac{kT}{h} \exp(-E_0/RT) \exp(\alpha'/RT) \theta_N \quad (5)$$

となる。ただし $f(p_N)$ は気相の窒素分子の分配関数を含む吸着過程での気相側の推進力である。その他の記号は普通の表現法によって表わした。ここで $\theta_N = v/v_m$ であることを考慮して(2),

(5)式を比較すると

$$\alpha = \alpha' / RT \cdot v_m \alpha'' / RT \quad (6)$$

$$a = \frac{1}{v_m} f(p_N) \frac{kT}{h} \exp(-E_0/RT) \quad (7)$$

となる。いま図 4, 5, 6, 7 の直線の勾配および t_0 の値から a および α を求め、この値を用いて(6), (7)式の適応性をみると図 8, 9 のようになる。すなわち図 8 からは α'' は温度項を含まない定数となるべきであるが低温側と高温側とは異なり低温時の α は

$$\alpha_l'' = -391.3 + \frac{2.77 \times 10^5}{T} \quad T \leq 375^\circ\text{C}$$

また高温時の α は

$$\alpha_h'' = -5.17 + \frac{6.25 \times 10^4}{T} \quad T > 375^\circ\text{C}$$

となる。これから $\alpha_l'' = 2.77 \times 10^5$, $\alpha_h'' = 6.25 \times 10^4$ となり、低温時における吸着過程では吸着した窒素が近傍の表面活性点に与える影響は高温にくらべて大きいことがわかる。

図8 α と $1/T$ の関係

吸着温度($^\circ\text{C}$)——

●: 460, ○: 400, ▲: 375, ▽: 350, □: 325

図9 α と pN_e^n との関係

α と $f(P_N)$ との関係についても縦軸に α をとり、横軸に pN_e^{n*2} を取って点綴すると図9のような直線関係が 300° から 375°C の

間で得られた。この直線の勾配の温度依存性から E_0 を求めると 7.95 kcal/mol を得る。しかし 400° , 460°C の場合は(7)式の関係からはずれている。しかもこれから E_0 を得ようとすれば E_0 は負となる傾向がある。このことは吸着温度が上ると吸着速度も増加し、吸着過程が吸熱になることを示している。吸着過程が温度により吸熱過程となる現象は過去にもしばしば報告されていることである¹⁴⁾。たとえば物理吸着と化学吸着とがともに起り得るような遷移温度付近であれば温度の上昇により脱離する部分と化学吸着を起す部分が共存する。このため脱離速度にくらべて化学吸着が大きい場合、温度の上昇により吸着速度、吸着量はともに増加する。しかし 300°C 以上で物理吸着をする例はほとんど報告されていない。また(6)式から求めた低温側の E_0 も 7.95 kcal/mol であり、物理吸着よりもむしろ化学吸着に近い値を示している。そこで本試料においては低温時に吸着窒素は一種の化学吸着状態にあり、高温になると別の形の化学吸着が起っているものと考えられる。このことを示す実験事実として、低温の吸着偽平衡状態から温度を上げると図2のように吸着量が一時減少し、5~10分後にふたたび吸着量が増加し、つぎの偽平衡状態におちつくことを観察した。この始めの吸着量の減少は温度が急に上昇することにより低温時に吸着していた窒素原子が脱離するためであり、またその後つぎの偽平衡状態になるのは低温側の脱離と同時に高温側の吸着点への吸着が始まるためであると考えられる。

このような遷移状態にある試料表面に、3種の吸着状態を仮定し、その吸着点をA, B, Cと呼ぶことにする。そして低温で吸着を行なう場合、他の吸着状態にくらべて吸着の活性化エネルギーの低いA点に主として吸着する。つぎに図2のように温度を上げていくと、十分なエネルギーが吸着の活性化のために供給され、B, C点にも吸着するようになり、このため吸着温度の上昇とともに吸着量も増加する。つぎにこの状態から温度を下げる場合、B点も脱離の活性化エネルギーが他の活性点よりも低い値とすればB点からの脱離速度はもっともはやく 460°C から温度を降下させるとともに吸着量も減りはじめる。この過程がちょうど 460° から 375°C までの温度域に相当する。しかし 375°C 以下になるとB点の脱離はほぼ完了する。そして吸着量は温度上昇開始時に吸着していなかったC点に吸着した量だけ増加した値を示す。このことは図2の○印の実験事実と一致する。この関係を模式的に示すと図10のようになる。なお図中の矢印の方向は温度の変化の方向を示している。また図中bは温度降下時のB点の窒素脱離量を示している。Cは温度上昇時にC点に吸着した量を示している。これからB, C点の吸着熱はそれぞれ 1.89 , 6.98 kcal/mol となる。またさきに仮定した三つの吸着状態はそれぞれの活性化エネルギーについて、

$$E_A < E_B \leq E_C$$

また脱離の活性化エネルギーについて

$$E_B + H_B < E_A + H_A < E_C + H_C$$

の関係があると考えられる。

高温部の吸着速度はC点への吸着とA点からの脱離速度に支配されるから、温度に依存する速度定数のみを考えると、その温度依存性は、

$$A_2 \exp(-E_C/RT) - A_1 \exp(-(E_A + H_A)/RT)$$

これを変形して対数をとると

*2 pN_e^n の n は Freundlich 等温式の指数 n (表1)である。

B: B点から脱離した量を示す
C: C点に吸着した量を示す

図 10 吸着量と吸着温度の関係

▽: 50 min, △: 40 min, □: 30 min

図 11 吸着開始 100 分後の吸着量と温度の関係

$$\ln A_a - E_c/RT + \ln \left\{ \frac{A_d}{A_a} \exp \left(\frac{-(E_A + H_A) E_c}{RT} \right) \right\}$$

となり速度定数の対数と $1/T$ の点綴は $E_A + H_A$ が E_c にくらべて非常に大きくないかぎり、直線関係とはならない。375°C 以上の部分について図 1 から吸着時間が 30, 40, 50, 100 分のときの吸着量の対数を取りこれを縦軸に、 $1/T$ を横軸にとって点綴す

ると図 11 のように曲線となり Arrhenium 式にしたがわなまた上式対数のカッコの中は正でなければならないので

$$E_c < RT \ln \left(\frac{A_d}{A_a} \right) + (E_A + H_A)$$

となる。以上のことから

$$6.98 \text{ kcal/mol} > 7.95 \text{ kcal/mol} > 1.89 \text{ kcal/mol}$$

$$E_c + H_c > E_A + H_A > E_B + H_B$$

$$RT \ln \left(\frac{A_d}{A_a} \right) + (E_A + H_A)$$

となる。さらに E_c , E_B , H_A を明らかにしないかぎり、A, B の三つの吸着状態を確認することはできないが、このように A, 両吸着状態の中間に不安定な B 状態を考えると平衡吸着量の算結果を説明することができる。さらに窒素吸着した酸化鉄粉末の水素による還元速度が 410°C 付近で最大となり、これより温になると低温にくらべて温度の割にははやくならずむしろ促することをさきに報告したが、このことは低温では主として点に窒素は吸着し還元反応は A 点以外で主として起ると考えらる。また高温では A, B, C 点に窒素が吸着しているから、還元反応はこれら活性点以外の活性の弱い部分で起る。そのため高温割に反応速度は低い。

中間温度域では、窒素は A, B 点に主として吸着し、還元反応は A, B 点以外のところで起る。しかしこの温度域では B 点の素は脱離しやすいため、還元反応中に脱離して反応に関与する分が増加するため還元反応は高温のあまり活性でない部分で反する場合よりもはやくなると推論される。

5 結 論

酸化鉄粉末試料への窒素の 300°C ~ 375°C の吸着速度 Elovich 式にしたがう。375°C から 460°C にかけては 2 本 Elovich 式で表わされる。平衡吸着量の測定の結果窒素の吸着得る活性点は試料全表面積の 0.8% にしかすぎない。また 375°C ~ 460°C の平衡吸着量は温度とともに増加するいわゆる非平状態にある。これらの事実は吸着活性化エネルギーが $A < B < C$ の各活性点順に大きく、脱離の活性化エネルギーは $B < A < C$ 順に高くなっているような A, B, C 3 種の活性点の存在を示またこのような活性点の存在は窒素処理した試料の水素による元反応にも影響し、高温時の還元速度が 410°C の場合にくらべて低くなることもこの 3 種の活性点の存在によるものである。