

Pd-Al₂O₃ 表面における水素の触媒酸化反応

阿久戸敬治

日本電信電話公社 武蔵野電気通信研究所 〒180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

(1983年8月31日 受理)

Catalytic Oxidation of Hydrogen on Pd-Al₂O₃

Keiji AKUTO

Musashino Electrical Communication Laboratory, NTT
3-9-11, Midori-cho, Musashino-shi, Tokyo, 180 Japan

(Received August 31, 1983)

Kinetics for the oxidation reaction of hydrogen on Pd-Al₂O₃ catalyst has been studied at 297 K, 50~300 Torr hydrogen pressure and 30~150 Torr oxygen pressure. The reaction is first order with respect to hydrogen. In the low pressure range (30~70 Torr), the kinetic order with respect to oxygen is 1, regardless of the hydrogen pressure. In the high pressure range (70~150 Torr), the kinetic order is -1. The reaction is not retarded by the product during the reaction. The kinetic results fit the equation: $v = (K_s K_{H_2} K_{O_2} L^2 [H_2][O_2]) / (1 + K_{H_2} [H_2] + K_{O_2} [O_2] + K_{H_2O} [H_2O])^2$, where v is reaction rate, K_s is a proportionality constant, K_{H_2} , K_{O_2} and K_{H_2O} are adsorption coefficients, $[H_2]$, $[O_2]$ and $[H_2O]$ are partial pressures for hydrogen, oxygen and water, respectively, and L is the number of adsorption sites. The experimental results can be explained on the basis of the mechanism resulting from surface reaction between competitively adsorbed molecular hydrogen and oxygen.

1. 緒言

近年、鉛蓄電池に於いては、電解液の減少を防止するため、電解により発生する水素と酸素を触媒表面で再結合させ水に戻す手法が採られ効果をあげている。しかし、一般に水素の触媒酸化反応については、その速度論的挙動や反応機構など理論的に未解明な点が多残されている。

遷移金属表面における水素の酸化反応については、これまで比較的多くの研究¹⁻¹⁷⁾がなされており、白金触媒を中心に反応機構や速度式に関するいくつかの知見が得られている。しかし、研究者によって異なる機構が提案されるなど、まだ不明な点が多いのが現状である。特にパラジウムに関しては、R. Dus¹⁾により、多量の吸着酸素が反応を不活性化する¹⁷⁾ことが報告されている程度で、比較的研究例も少なく、その速度論は未確立である。

本研究では、アルミナ担持パラジウム触媒上での水素の酸化反応に着目し、主に速度論的検討を行った。すな

わち、反応速度の水素分圧、酸素分圧依存性を明らかにするとともに、反応生成水の影響を調べ、速度式を見出した。また、吸着サイト、吸着形態、反応形式の相違(組合せ)による24の反応径路を想定し、それぞれの径路について速度式を導出し、反応速度の実測により求めた速度式と比較検討し、反応機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料には、市販(日本エンゲルハルド社製)のPd-Al₂O₃触媒(Pd含有量0.5wt.%,アルミナを塩化パラジウム中に浸漬して調製)を使用した。なお、本試料は200°Cで90分以上加熱真空脱気(清浄化)処理した後、測定に供した。また、反応気体には、市販のボンベ入り水素(純度99.99%以上)および酸素(純度99.6%以上)を用い、液体窒素温度で精製、蒸留して使用した。

2.2 反応速度の測定

反応速度は、到達真空度 10^{-4} ~ 10^{-5} Torrの通常の閉

鎖系定容反応器を用い、反応気体圧（水素分圧）の減少速度から求めた。反応速度に対する酸素、水素分圧の影響については、微分法（初速度法）を用いて検討し、初期速度の分圧依存性から圧次数を求めた。なお、本報告では反応開始より5分間の各時刻の圧減少速度を求め、時刻罫に外挿した値をもって初期速度とした。また、反応生成水の影響については、反応速度（反応気体圧）の経時変化を追跡測定し、積分法を用いて解析した。

H₂-O₂ 反応系では、生成する水分子が気・液両相に存在するため、測定圧の減少速度から直接反応速度を求めることはできない。そのため、一般には、生成する水蒸気を冷却トラップ（凝縮）する方法がとられている。しかし、生成水の反応速度への影響を検討する場合には、上記方法は不都合である。本研究では、化学量論比で採取した水素と酸素の反応完了後の残存圧から生成水蒸気圧 P_{H_2O} を求め、この値と測定圧との関係から反応速度を求めた。

なお、測定にあたっては、触媒表面での反応速度に比べ反応気体の拡散速度が充分大きいこと、ならびに Al₂O₃ 担体のみでは本反応は進行しないことを確認した。また、測定に使用した試料量は 50 mg 以下と少ないので反応気体の吸着による圧減少は無視した。

3. 実験結果

3.1 水素分圧依存性

Pd-Al₂O₃ 表面での水素の触媒酸化反応速度におよぼす水素圧の影響を調べ、Fig. 1 に示す結果を得た。測定は 297 K、酸素分圧 $P_{O_2}^0 = 100$ Torr 一定下、水素分圧

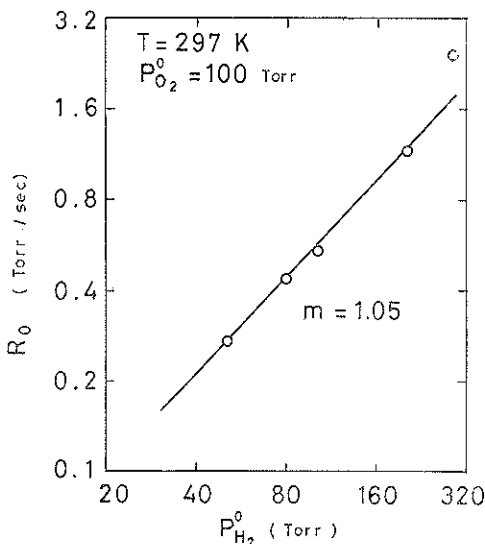


Fig. 1 Hydrogen pressure effect on reaction rate

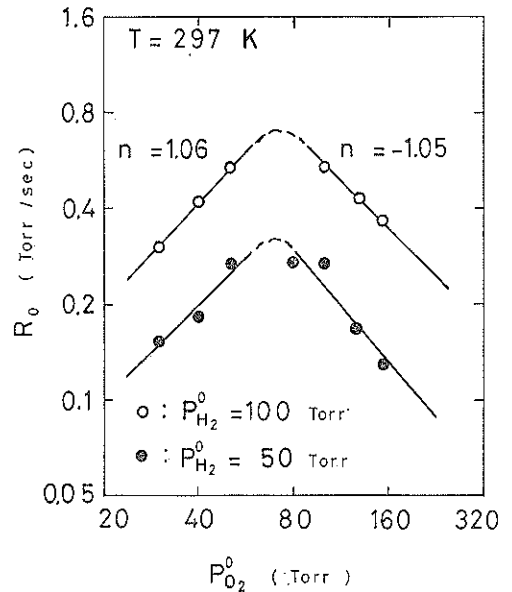


Fig. 2 Oxygen pressure effect on reaction rate

$P_{O_2}^0 = 50 \sim 300$ Torr の範囲で行い、初期速度 R_0 、水素分圧 $P_{H_2}^0$ とも対数プロットした。その結果、両者の間には良い直線性が認められ、直線の傾き $m = 1.05$ から、本反応は水素分圧に対して1次の依存性を示すことが判明した。

3.2 酸素分圧依存性

前項同様、297 K、 $P_{H_2}^0 = 100$ Torr 一定条件下、 $P_{O_2}^0 = 30 \sim 150$ Torr の範囲で、反応速度の酸素分圧依存性を調べた。Fig. 2 に示すように、酸素分圧依存性は水素分圧に対するそれとは大きく異なり、 $P_{O_2}^0 = 70$ Torr 付近で反応速度の極大が認められた。そして、この酸素分圧を境に（直線の傾き $n_1 = 1.06$, $n_2 = -1.05$ から）、低圧域では1次の、高圧域では-1次の酸素分圧依存性が観測された。また、 $P_{H_2}^0 = 50$ Torr においても同様の酸素分圧依存性が認められ、反応速度を極大とする酸素分圧の値は、水素分圧にはほとんど影響されないことを確認した。

3.3 反応生成水の影響

初期速度から求めた圧次数（速度式）には、反応生成物の寄与は反映されない。したがって、本項では反応速度（反応気体圧）の経時変化を積分法により解析した。ところで、反応気体のみの分圧 P を求めるためには、反応生成水蒸気圧 P_{H_2O} の値を知らなければならない。反応気体である水素、酸素を化学量論比で採取した場合、297 K では反応完了後測定系に存在するのは反応により生成した水分子のみであると考えられる。そこで、反応完了後の残存圧を P_{H_2O} に等しいとして反応量

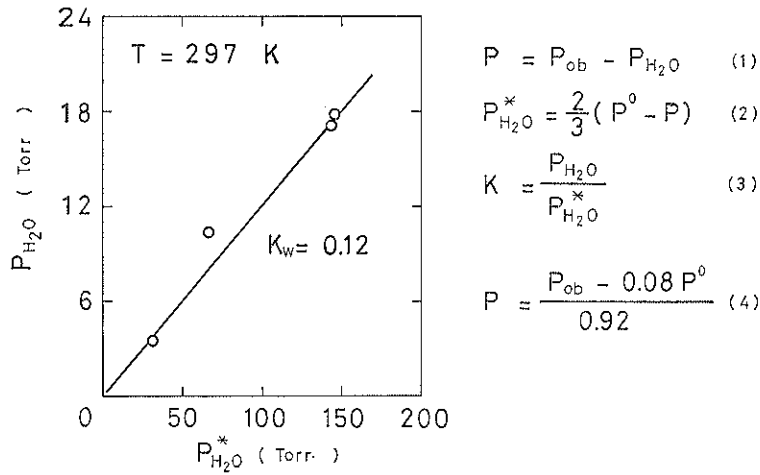


Fig. 3 Water vapor pressure in the oxidation reaction of H_2 on $Pd-Al_2O_3$

と残存圧の関係を測定し、その結果得られた実験式から P の値を求めた。すなわち、 $P_{H_2O}^*$ を全生成水量相当圧、 K_w を全生成水量中の気相に存在する水分子の割合とすると、これらは、

$$P = P_{ob} - P_{H_2O} \quad (1)$$

$$P_{H_2O}^* = \frac{2}{3}(P^0 - P) \quad (2)$$

$$K_w = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} \quad (3)$$

で与えられる (ただし、 P_{ob} : 実測圧、 P^0 : 反応気体初圧)。ここに、 P_{H_2O} と $P_{H_2O}^*$ との関係を測定し、Fig. 3

を得た。ただし、反応完了時には2時間以上にわたって測定圧の減少量が 10^{-2} Torr 以下となる時間を選んだ。両者は、測定範囲内ではほぼ直線関係にあると見なすことができ、その傾きより K の値を求めると約 0.12 であった。したがって、反応気体圧は、

$$P = \frac{P_{ob} - 0.08 P^0}{0.92} \quad (4)$$

なる実験式で表わすことができる。実測圧 P_{ob} (点線) から (4) 式を用いて求めた H_2-O_2 反応気体圧の経時変化 (実線) を Fig. 4 に示した。

今、この反応が反応生成水の影響を受けない

$$v = k[H_2][O_2] \quad (5)$$

$$\left(\begin{array}{l} v: \text{反応速度} \\ k: \text{反応速度定数} \\ [H_2], [O_2]: \text{水素, 酸素濃度 (分圧)} \end{array} \right)$$

なる2次速度式に従うと仮定すると、その濃度変化から、化学量論反応では、

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \left(\frac{a}{2} - \frac{x}{2} \right) \quad (6)$$

$$\left(\begin{array}{l} x: \text{反応量} \\ t: \text{反応時間} \\ a, a/2: \text{水素, 酸素初濃度} \end{array} \right)$$

となり、これを積分して、

$$\frac{2x}{a(a-x)} = kt \quad (7)$$

なる関係が得られる。そこで、上記反応 (Fig. 4) について濃度 (分圧) 変化項 $2x/a(a-x)$ と反応時間 t との関係を探る。その結果を Fig. 5 にプロットした。両者には良い直線関係が見られ、着目する反応は、反応生成水の濃度項を含まない上記2次速度で表わされることが確認された。また、この速度式は酸素低圧域における圧次

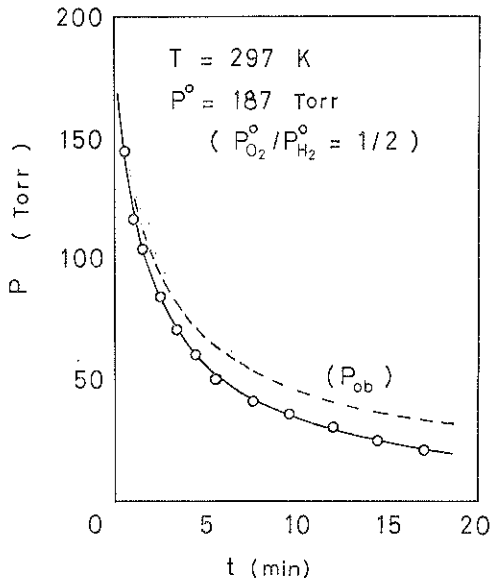


Fig. 4 $P-t$ curve for catalytic oxidation of H_2 on $Pd-Al_2O_3$

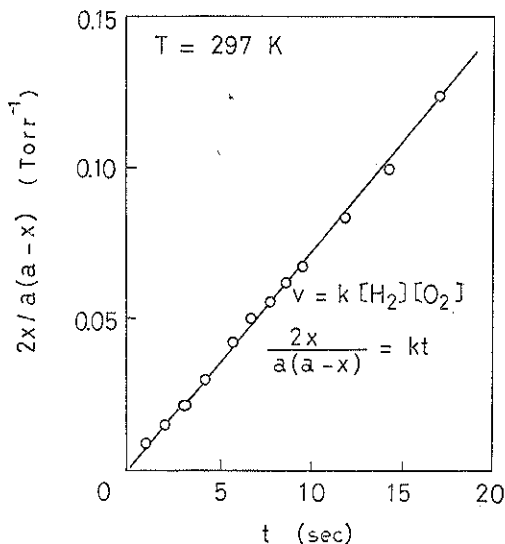


Fig. 5 Catalytic oxidation of H₂ on Pd-Al₂O₃ (second-order reaction)

数の測定結果とも良く一致した。同様に、酸素高圧域での反応についても、圧次数の測定と良く一致する結果が得られた。

3.4 反応速度式

水素分圧依存性、ならびに酸素分圧依存性より求めた圧次数、さらに前項に示した反応速度の経時変化から、本反応は、

○ 酸素低圧域 (70 Torr 以下) では $v = k[H_2][O_2]$ (5)

○ 酸素高圧域 (70 Torr 以上) では $v = k' \frac{[H_2]}{[O_2]}$ (8)

なる速度式に従うことが判明した。

4. 考 察

4.1 反応経路

固体触媒上での気体分子の反応は、一般に以下の過程を経て進行する。

- (1) 反応物質の触媒表面への拡散
- (2) 反応物質の触媒表面への吸着
- (3) 吸着した反応物質同志、あるいは吸着した反応物質と表面付近の反応物質との表面反応
- (4) 反応生成物質の触媒表面よりの脱離
- (5) 反応生成物質の触媒表面からの拡散

これらのうち、触媒の化学的性質に左右されるのは(2), (3), (4)の過程である。着目する反応が進行(生起)するためには、水素および酸素分子が Pd 表面

へ吸着することが必要不可欠であり、反応機構はこれら分子の吸着形態に大きく左右される。特に速度論の見地からは、反応気体の吸着が、

- (1) 競争吸着, 独立吸着のいずれか?
- (2) 解離 (原子状), 非解離 (分子状), いずれの吸着形態をとるか?

の2点が問題となる。

Pd 上への水素の吸着に関しては種々の検討¹⁷⁻²⁰⁾が行われており、M. J. D. Low は Al₂O₃ 担持 Pd に対する吸着速度の研究を行い、水素圧によって少なくとも3段階の吸着形式が存在すると述べている¹⁸⁾。また、R. Dus' は表面電位の測定を行い、原子状吸着と分子状吸着が存在し、原子状吸着には負に分極した吸着と正に分極した吸着の2種類が存在するとしている¹⁷⁾。一方、Pd 上への酸素の吸着に関しては G. Blyholder らに代表されるいくつかの研究²⁰⁻²³⁾が見られ、原子状吸着酸素と分子状吸着酸素の存在が指摘されている。しかし、これらの結果については、研究者によって見解を異にするものも多く、前述した2つの疑問に対して回答を与えるには至っていない。

したがって、ここでは、吸着サイト、吸着形態、表面反応形式の相違による24の反応経路(表1)を想定し、さらに、それぞれの経路について、律速段階を異とする場合に分けて、合計120通りの速度式を導出し、前述した実験結果(速度式)と比較検討した。その結果、次項に述べる反応機構を考えることによって、すべての実験結果を矛盾なく説明することができた。

表1 反応経路の分類

反応段階		反応気体		
		水	素	
吸 着 形 態	サ イ ト	I	独立な活性点への吸着	
		II	競争吸着	
	形 態	I	分子状 (非解離) 吸着	分子状 (非解離) 吸着
		II	分子状 (非解離) 吸着	原子状 (解離) 吸着
		III	原子状 (解離) 吸着	分子状 (非解離) 吸着
		IV	原子状 (解離) 吸着	原子状 (解離) 吸着
	表面反応形式	I	吸着水素	吸着酸素
		II	吸着水素	気相酸素分子
III		気相水素分子	吸着酸素	

4.2 反応機構と速度式

水素、酸素分子が競争吸着により Pd 表面へ分子状 (非解離) 吸着するとして、以下の一連の素反応過程を考えた。

<総括反応>

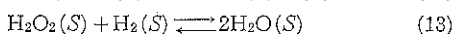
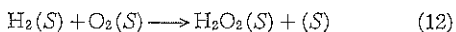


<素反応>

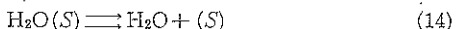
I. 吸着反応過程



III. 表面反応過程



III. 脱離反応過程



ただし, (S) : 触媒表面上の空の吸着席

$\text{H}_2(S)$: 吸着水素

$\text{O}_2(S)$: 吸着酸素

$\text{H}_2\text{O}(S)$: 吸着水

表面反応については, Langmuir-Hinshelwood 型の反応形式をとり, 吸着水素と吸着酸素の表面反応 (素反応式(12)) を律速とした。以下, 上記反応の速度式を導出し, 実験結果と比較検討することによって, 本機構の妥当性を考察した。

不均一系触媒反応においては触媒相と反応物質相との界面でのみ反応が進行するため反応気体圧の濃度として分圧 (3 次元的濃度) をそのまま用いるのは適当ではなく, 表面濃度 (2 次元的濃度) を考えなければならない。しかし, 反応中の表面濃度を直接知ることはできないので, ここでは Langmuir の吸着説を基に次のように考えた。

すなわち, L を触媒表面の全吸着サイト数とすると, 表面上の空サイト数 $[S]$ は次式で与えられる。

$$[S] = L - [\text{H}_2(S)] - [\text{O}_2(S)] - [\text{H}_2\text{O}(S)] \quad (15)$$

さらに, 水素, 酸素, 水の吸着平衡定数 K_{H_2} , K_{O_2} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$ を用いて書き直すと,

$$[S] = \frac{L}{1 + K_{\text{H}_2}[\text{H}_2] + K_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (16)$$

となる。したがって, 表面素反応式(12)が律速で, 他の反応は速く, すべて平衡にあるとすると, 反応速度 v は,

$$v = k_s K_{\text{H}_2} [\text{H}_2] [S] K_{\text{O}_2} [\text{O}_2] [S] \\ = \frac{k_s K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} L^2 [\text{H}_2] [\text{O}_2]}{(1 + K_{\text{H}_2} [\text{H}_2] + K_{\text{O}_2} [\text{O}_2] + K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])^2} \quad (17)$$

で表わされる (ただし, k_s : 素反応式(12)の反応速度定数)。

水素および水の吸着が比較的弱い場合, 酸素低圧下では, 本速度式(17)は見かけ上,

$$v = k_1 [\text{H}_2] [\text{O}_2] \quad (18)$$

ただし, $k_1 = k_s K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} L^2$

また, 酸素高圧下では,

$$v = k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2] \quad (19)$$

ただし, $k_2 = \frac{k_s K_{\text{H}_2} L^2}{K_{\text{O}_2}}$

となり, 水素分圧依存性, および酸素分圧依存性等の測定結果 (速度式(5)および(8)) を良く説明することができる。なお, 水素および水の吸着力については, 反応速度を極大とする酸素分圧の値が水素分圧に影響されないこと (Fig. 2), および生成水の反応阻害作用が認められないこと (Fig. 5) から, 両者は比較的弱く吸着しているものと判断できる。

ところで, 水素, 酸素が競争吸着によりそれぞれ原子状解離吸着, 分子状吸着し, 吸着水素と気相酸素分子との表面反応が律速となる場合にも, その速度式は形式上は(5), (8)式と一致する可能性がある (他の 118 通りの反応経路, 律速段階については, 実験結果と矛盾した)。しかし, この反応機構が成立するためには, 原子状に解離吸着した水素の吸着力が分子状吸着した酸素の吸着力よりかなり弱くしなければならず, このような機構を与えることは妥当な考察とは言えない。

また, 以下に述べるように, 吸着サイト数と反応速度との関係からも速度式(17)が支持される。本速度式が成

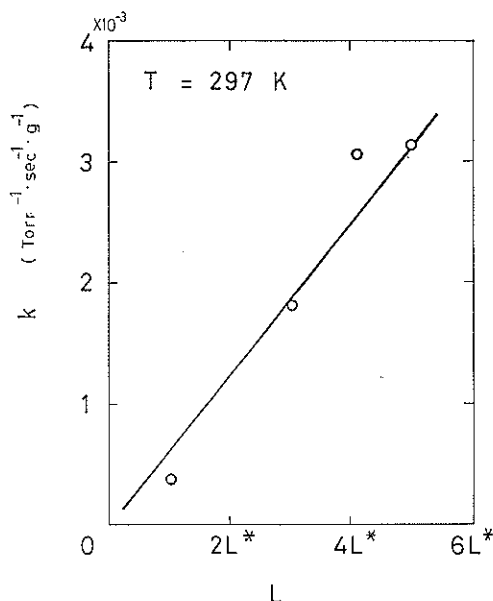


Fig. 6 Rate constant vs. Number of adsorption-sites (L^* : number of adsorption-sites on 9.3×10^{-6} g Pd/m²)

立する場合、見かけ上の反応速度定数は $k_1 = k_s K_{H_2} K_{O_2} \times L^2 (k_2 = k_s K_{H_2} L^2 / K_{O_2})$ で表わされる。ただし、吸着種同志の反応では、実際には隣接した吸着サイトに吸着した反応種のみが反応することを考慮すると、

$$k_1 = \frac{k_s K_{H_2} K_{O_2} Z L}{2} \quad (20)$$

ただし Z : 隣接吸着サイト数 (配位数) となり、見かけ上の反応速度定数 k_1 は触媒表面の全吸着サイト数 L に比例すると考えられる。Fig. 6 に積分法により測定した反応速度定数と吸着サイト数との関係を示した。両者の間には直線関係が見られ、前述した反応機構を支持する結果が得られた (原子状吸着水素と気相酸素分子との反応では、速度定数は L^2 に比例すると考えられ、本測定結果と一致しなかった)。なお、本測定に使用した試料については、表面分析の結果、ほぼ同一の Pd 粒径を有している判断できることから、吸着サイト数は単位表面積当りの Pd 量に比例するとした。

以上、いずれの実験結果も、分子状吸着水素と分子状吸着酸素との表面反応が律速となる前述した反応機構によって説明することができる。なお、J. F. Read らはランタニド酸化物上での H_2-O_2 反応に関する一連の研究から、律速段階 (速度式) は異なるものの本研究と同様の素反応を提案している¹⁰⁻¹⁴⁾。

5. 結 論

Al_2O_3 担持 Pd 触媒上での水素の酸化反応について、反応速度の水素分圧依存性、および酸素分圧依存性等の検討を行い以下の知見を得た。

- (1) 本反応は水素分圧に対して1次の依存性を示す。
- (2) 酸素分圧依存性は、酸素分圧の値に左右され、低圧域 (30~70 Torr) では1次の、高圧域 (70~150 Torr) では-1次の依存性を示す。
- (3) 反応生成水は反応阻害作用を示さない。
- (4) これらの速度論的挙動は、触媒表面へ競争吸着した分子状吸着水素と分子状吸着酸素との表面反応、

$$H_2(S) + O_2(S) \longrightarrow H_2O_2(S) + (S)$$
 が律速となる機構によって説明できる。

文 献

- 1) N. Pacia, J. A. Dumesic: J. Catalysis, **41**, (1976) 155.
- 2) E. Rockora: J. Catalysis, **48**, (1977) 137.
- 3) J. G. Firth, S. J. Gentry, A. Jones: J. Catalysis, **34**, (1974) 159.
- 4) M. Watanabe: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **21**, (1973) 118.
- 5) 三浦豊治: 日本化学会誌, **10**, (1973) 1835.
- 6) F. V. Hanson, M. Boudart: J. Catalysis, **53**, (1978) 56.
- 7) I. Langmuir: Trans. Faraday Soc., **17**, (1922) 621.
- 8) Y. Onishi: Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, (1971) 912.
- 9) T. Hamamura, Y. Onishi: Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, (1973) 2592.
- 10) J. F. Read, R. E. Conrad: J. Phys. Chem., **76**, (1972) 2199.
- 11) J. F. Read, L. G. Dunfield, R. M. Shreve, E. A. Spinney: J. Catalysis, **33**, (1974) 335.
- 12) J. F. Reed, A. L. Crandlemire: J. Catalysis, **38**, (1975) 54.
- 13) J. F. Read, E. W. Perkins: J. Catalysis, **42**, (1976) 443.
- 14) J. F. Read, E. W. Perkins: J. Catalysis, **42**, (1976) 455.
- 15) A. F. Benton, J. C. Elgin: J. Amer. Chem. Soc., **49**, (1927) 2426.
- 16) A. F. Benton, J. C. Elgin: J. Amer. Chem. Soc., **48**, (1926) 3027.
- 17) R. Dus: J. Catalysis, **42**, (1976) 334.
- 18) M. J. D. Low: Can. J. Chem., **38**, (1960) 577.
- 19) I. Ratajczykowa: Surface Science, **48**, (1975) 549.
- 20) 小川岩雄, 道家忠義, 中田一郎: 応用物理, **22**, (1953) 101.
- 21) J. Giner, E. Lange: Naturwissenschaften, **40**, (1953) 506.
- 22) G. Blyholder, M. Tanaka: J. Phys. Chem., **76**, (1972) 3180.
- 23) G. Blyholder, M. Tanaka, D. Richardson: Chem. Comm., (1972) 499.