

白金箔を触媒とした水素燃焼反応のメカニズムの再検討

宮城県仙台第三高等学校

概要

加熱処理した白金箔に水素を吹きかけると白金箔が水素燃焼反応の正触媒として働くことが知られている。一般に、白金触媒においてLangmuir-Hinshelwood機構が反応機構として支配的であるとされているが、本研究の事前実験において白金の片面を両面テープで塞ぐと水素燃焼反応が起こらなくなるという現象を発見した。これは反応が白金箔表面上で完結していないという点で反応機構がLangmuir-Hinshelwood機構という通説に矛盾が生じる。温度による白金の活性化への影響、両面テープや銅板による影響、表面にある気体による影響を鑑みて実験を行ったところ、白金の水素燃焼反応は最低でも水素が噴射される面と反対側の面に酸素が存在していなくてはならないことが判明した。以上から、白金箔を触媒とした水素燃焼反応は水素と酸素がそれぞれ白金箔の別の面に解離吸着され、活性錯体となり、白金箔を通して電子の受け渡しを行うという電池的な反応により起こると考察した。

1.背景

触媒と知られる白金の箔に水素を拭きかけると空気中に含まれる酸素と水素が化合し、水と大きな熱が発生し、その反応熱により白金箔に接触していない水素の燃焼反応が起こるといふ反応が知られている。(fig.1)私達はこの反応を金沢・金の博物館所長四ヶ浦氏により提唱されたものから知った。



fig.1 白金箔に水素を噴射した際の反応

私達は当初この反応を高校の化学教育で用いやすくすることを思案し、その過程の中で、白金箔の欠点である破れやすさを改良するため、白金箔の片面全体に両面テープ(NICHIBAN)ナイスタック)を貼付する(以降この操作を行った白金箔を”両面テープ付き白金箔”と呼ぶ。)

という操作を行ったところ白金箔面に水素を噴射しても、水素の燃焼が起こらなくなるという現象を発見した。(以降この現象を水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象と呼ぶ。)

一般論では、白金の触媒作用を発現させる反応機構に関して、Langmuir-Hinshelwood機構が支配的とされている¹⁾。

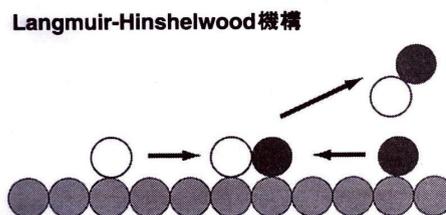


fig.2 Langmuir-Hinshelwood機構の概略図²⁾

Langmuir-Hinshelwood機構とは、表面反応の機構の一つであり、表面反応を行う分子いずれもが、いったん固体表面に吸着し、吸着分子間の反応を経て、生成物分子が表面から脱離する経路をたどる機構をいう³⁾。(fig.2)これに則ると白金箔を触媒とした水素燃焼反応は表面反応で

あり、表面テープを貼付した影響はほとんどないものとするのが妥当である。

四ヶ浦氏によるこの反応の説明の中に水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象と似たような現象として、白金板に水素を吹きかけても反応は起こらないという現象が取り上げられており、その原因は白金の量が増えたことにより、熱容量が大きくなったため、白金板表面の温度が上がりにくくなり、白金板表面の温度が水素の発火点を超えなくなったからであるとされている。そのため、表面に細かいスリットが刻まれている白金の指輪では、表面積が大きくなり、発火点を超えることが出来るようになるため反応が起こると説明がなされていた。しかし、この説明は白金板表面での吸着分子間の反応時に、非吸着水素分子が衝突することによる、直接的な水素への熱の移動を無視している。また、今回私達が発見した現象において、白金箔への両面テープの貼付による熱容量の変化や両面テープの熱伝導性、白金箔上の欠陥の多さ、表面積を考えると上記の説明が適用されるか疑問である。そこで本研究では、水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象が起こる原因の解明を通じて、白金箔に水素を噴射した際に水素の燃焼が起こる原因や反応機構の再検討を行う。

本研究において取り扱った水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象の原因の仮説は以下の通りである。

仮説1:両面テープ付き白金箔の加熱不十分による触媒毒の残留によって、水素と反応しないのではないか。

仮説2:白金箔の片面が覆われること自体に水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象が起こる原因があるのではないか。

以降この2つの仮説に関して実験を行う。

2.実験

2.1 触媒毒の脱離温度の測定

仮説1の検証をすべく、白金箔表面の触媒毒の脱離温度を特定するため、以下の実験を行った。

実験方法:サーモカメラ (FLIR ONE) を用いて、白金箔の表面の温度を測定しつつ、白金箔をホットプレートを用いて加熱する。白金箔の表面の温度がおおよそ10℃上昇することに水素を噴射し、白金箔上で水素が反応し始める温度を測定した。(fig.3)

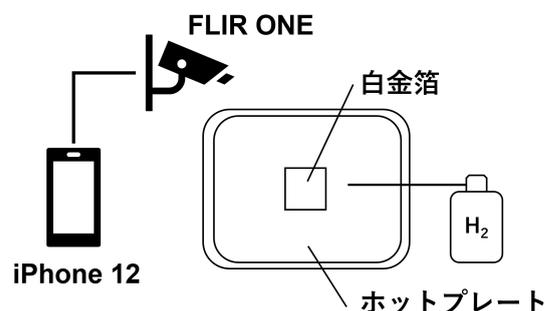


fig.3 2.1実験の装置図

結果:白金箔は68℃以上に加熱されると水素と反応し始めることがわかった。

考察:白金箔上の触媒毒が脱離していなければ、水素の燃焼は起こらないと考えられる。このことから、白金箔表面の触媒毒の脱離温度はおおよそ68℃と判明した。

2.2 水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象における触媒毒の影響の有無

2.1の結果から、白金箔上の触媒毒の脱離温度は約68℃と把握した。このことから両面テープ付き白金箔の表面温度を68℃以上にした際の水素と反応するか検証することで、水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象において触媒毒が関連しているか検証を行った。

実験方法:両面テープ付き白金箔を実験2.1と同様にホットプレートを用いて穏やかに加熱し、白金箔部分の表面温度が68℃よりも高い85℃にする。白金箔部分の表面温度が85℃の両面テ

テープ付き白金箔に水素を噴射し、水素の燃焼が起こるか実験する。

結果:水素の燃焼は起こらなかった。(fig.4)

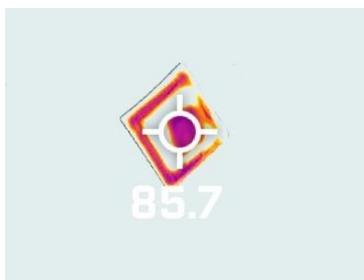


fig.4 2.2実験の結果

考察:水素-両面テープ付き白金箔不反応化現象が起こる原因は両面テープ付き白金箔の白金箔部分における触媒毒の残留では無い。

2.3 白金箔片面の覆い方による反応の変化

反応が得られない原因が白金箔の片面が覆われていることであるか検証するべく実験を行った。

実験:白金箔を十分に加熱したのち、両面テープを用いて白金箔の四方を囲むようにして風船に貼り付ける(fig.5)。このとき、白金箔と風船の間に空気による隙間を作る。これに水素を吹き付け、燃焼反応が起こるか実験した。

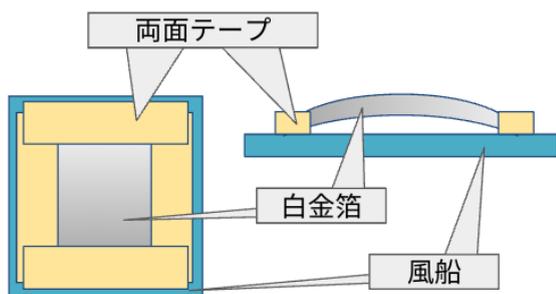


fig.5 2.3で用いた風船付きの白金箔の上面・断面の図

結果:水素の燃焼反応が確認された。反応が得られる条件が白金箔の両面が他の物体によって覆われていないことであると把握した。

考察:白金箔の片面が両面テープによって密着される形で覆われることで、空気中の物質または水素が吸着されなくなることが水素-両面

テープ付き白金箔不反応化現象が起こる原因ではないか。

2.4 解離吸着される物質による反応の変化

2.3の結果より、白金箔の水素を吹きかける面と反対側の面に空気、特に水素の燃焼に必要な酸素が吸着されることが白金箔が水素と反応する条件なのではないかと考え、そのことを検証すべく実験を行った。

実験方法:スクリー管の蓋に直径 6.0 mm程度の穴を開け(fig.6)、その穴を覆う形で白金箔を貼り付ける。スクリー管の内部を空気、窒素で満たし、作成した蓋でスクリー管を閉め、それぞれの場合で水素を噴射した際に反応が起こるか実験した。(fig.7)

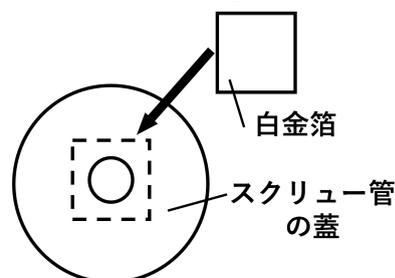


fig.6 白金箔付きの蓋の作成方法の略図

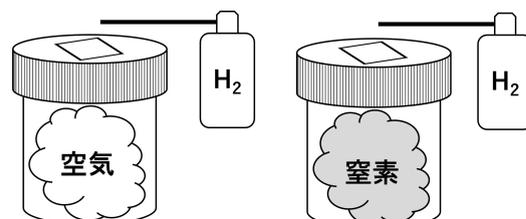


fig.7 2.4実験の概要図

結果:スクリー管の内部が空気の場合は水素と反応し、窒素の場合は反応しなかった。

考察:白金箔の水素を噴射する面と反対の面に空気中の酸素が吸着されることが、水素を白金箔に噴射した際に反応が起こる条件であることが強く示唆される。

3. 仮説

以上の実験結果から、白金箔に水素を噴射した際に反応が起こるメカニズムとして、白金箔に片面ずつ解離吸着された水素と酸素が、白金箔

を介した酸化還元反応を引き起こす、いわゆる燃料電池のような反応が起きることが要因ではないかと考えた。(fig.8)

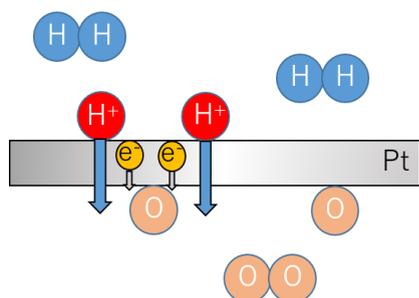


fig.8 白金箔に水素が噴射された際の反応の仮説図

4.まとめ

以上の実験を通し、以下の結果を得ることができた。

- ①片面を覆われた白金は水素と反応しないことを発見した。
- ②白金箔の両面に空気を接触させることが反応の条件であることを発見した。
- ③実験結果から、白金箔を触媒に用いた際の水素燃焼反応のメカニズムについての仮説を立てた。

5. 参考文献

- 1)高下峻一, 山下博史, 松永秀一, 山本和弘 | 水素-空気予混合気の流路内触媒燃焼に関する素反応機構による数値解析 | 日本機械学会論文集 (B編) 73 巻 735 号 | 2007-11
- 2)石澤康裕 中村潤児 福井賢一 吉信淳 | ベーシック表面科学 | 化学同人 | 2010-4
- 3)吉村壽次 | 化学辞典 | 森北出版株式会社 | 2009
- 4)榎本 啓士,金 亨晩,加 藤 秀輝,河 野 通方 | 白金触媒を用いた水素-酸素系の表面反応に関する研究 | 日本エネルギー学会誌 | 74 巻 12 号 p. 1046-1051 | 1995
- 5)柴田茂雄, 角野雅恵 | 白金電極上の酸化被膜 | 電気化学および工業物理化学 | 37 巻 5 号 p. 336-341 | 1969
- 6) 池田英人, 榎本啓士 | 触媒の表面科学(吸着・素反応)に基づく解析 | 日本燃焼学会誌 第 46 巻 137 号 p. 160-168 | 2004
- 7) 横田 淳一, 片江 安巳 | 火を使わずに酸素と水素から水を合成できるか? : ファラデーの白金触媒による水の合成実験の再現(化学実験虎の巻) | 化学と教育 50 巻 9 号 p. 640-641 | 2002
- 8)横田 淳一 | 触媒作用を実感できる白金の実験開発とその授業 | 公益財団法人 東レ科学振興会 |最終閲覧日:2023年6月13日| https://www.toray-sf.or.jp/awards/education/pdf/h15_03.pdf
- 9) Hernan Sanchez Casalongue, Sarp Kaya | Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode | Nature Communications | 2013