

## 蒸發金屬薄膜の觸媒活性度、結晶構造及吸着性\*

O. Beeck, A. E. Smith 及 A. Wheeler

小野 宗三郎 抄譯

\* 金屬蒸氣を任意の温度の硝子表面上に沈積せしめる事に依つて、高く且つ再生し得る活性度を有する金屬薄膜を造つた。觸媒の活性度はエチレンの水素添加に依つて測つた。薄膜の構造は電子廻折に依つて研究した。蒸發中不活性氣體(窒素及アルゴン其他)の壓力を調節する事に依つて、薄膜に方位配列のあるものとないものとを自由に造ることが出来て、其活性度を比較した。

完全に方位配列した Ni 薄膜は 1mm の不活性氣體中で得られる。此場合最小密度平面である (110) 面が下地面に平行になり、他の二軸は at random であることが分つた。Fe 薄膜は (111) 面が下地面に平行になつてゐて、此場合も最小密度面が方位配列してゐる譯である。H<sub>2</sub> の室温に於ける及 CO の液體空氣の温度に於ける夫々の低壓吸着を調べると、方位配列ある氣體—蒸發 Ni 薄膜は at random な構造を持つ高真空薄膜と 1 瓦當りで比べて、其吸着表面では 2 倍であり、一方活性度では 10 倍も大きい。従つて單位吸着面當り方位配列薄膜は at random な薄膜より活性度が 5 倍大である。at random の構造の薄膜と吸着表面が同一で活性度が 5 倍である様な方位配列薄膜も亦造られた。それには豫め不活性氣體中で蒸發に依り造られた方位配列薄膜上に高真空で蒸發沈積せしめれば出来る。

薄膜の單位重量當りの活性度は一定であつて、之は反應氣體に依つて薄膜の内部迄容易に入り得る事を示してゐる。H<sub>2</sub> の吸着は何れの場合も瞬間的に完了することが分つた。Ni 薄膜上のエチレン、CO、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、及 O<sub>2</sub> の吸着等温線を造つた。CO 及 O<sub>2</sub> の觸媒毒の作用又同様に半融 (sintering) も研究された。活性度の消失、H<sub>2</sub> 吸着の減少及毒の量が比例することが分つた。

最も廣い範圍に涉つて研究したのは Ni であるが、他にも Fe, Co, Pd, Pt, 及 Cu も亦研究した。方位配列薄膜の持つ増大された活性度は、Ni では (110) 面、又 Fe では (111) 面に於ける金屬原子の比較的長い距離に關係がある様に思はれる。

以上の實驗結果を活性中心の定義及一般吸着問題への關連に就き論議した。

## [ I ] 序 論

此研究の主目標は觸媒の活性度と構造とを關係づけんとする點にある。其爲には觸媒は薄膜狀のものが便利であつて、直ちに電子廻折で其構造が研究し易い。又活性度を比較するには簡單な反應機構を持つたものを用ひるのが便利である。又更に必要な事は其構造なり活性度なりが常に再生し得ることである。斯くして反應としてはエチレンの水素添加反應、觸媒としては此反應の觸媒としてよく用ひられる Ni 及其他の遷移金屬、薄膜の製法としては蒸發法が採られた。從來金屬薄膜は一番普通に陰極壞散或は蒸發に依つて造られるが、或ものは觸媒の活性度の見地から<sup>1)</sup>、或ものは結晶構造の見地から<sup>2-5)</sup> 數多研究されてゐるが、活性度と結晶構造との關係を詳しく研究したものは尠い<sup>6-9)</sup>。又文獻に現はれる此方面の結果は多く隔々であつて時には相反する事もあるが、其矛盾の多くは此研究結果の立場から見ればよく説明される。

## [ II ] 装 置

## 反 應 容 器

反應速度測定法は靜的なものであるが、反應生成物を取除く爲に反應氣體を流動せしめ、觸

\* Proc. Roy. Soc. A177, 62—90 (1940).

\*\* 堀場信吉著：“觸媒作用の理論” p. 83; 小野、本誌(紹介) 10, 229.

媒が絶えず新しい反應氣體と接觸出来る様にした。従つて反應容器は循環流動系をなしてゐる。氣體流動には、磁氣的に廻轉せる硝子製廻轉子を用ひる。薄膜は内徑 1 cm. 長さ 10 cm. の硝子製圓筒の内面に蒸發法で付けられる。此圓筒部分の外側は水筒になつてゐて、任意の溫度に保たれる。又此圓筒狀觸媒の中心部での流動氣體の直線速度は 2 m/sec に出来る。反應速度は水銀壓力計にて讀む。

#### 電子廻折カメラ

Germer<sup>9)</sup> に依つて詳細に記載されてゐるものと同一の設計になるものである。構造決定用薄膜は動力學研究用薄膜の場合と正確に等しい條件で造られる。唯異なる點は此場合には水冷された 1~2 cm<sup>2</sup> の平面狀硝子表面に造られ、之だけ取外してカメラに移される。

#### 實驗操作

高い活性度とよい再生性を有する薄膜を得る爲には、次の操作が不可欠である事が分つた。即ち新しい薄膜を造る前には反應容器を極度に清淨にし、且 2 時間高真空中で熱處理する事である。従來の研究者が活性度高い又再生し得る薄膜を得んとして失敗したのは、主として装置の排氣の不充分さに依るものとする事が出来る。加熱線は装置の加熱處理中 1 時間蒸發溫度よりも少し低い溫度で加熱排氣される。

斯くして排氣が終れば、装置は自然冷却せしめ、金属の蒸發を氣體中で行ふ場合には、充分精製した氣體を導入する。蒸發金属を沈積せしめる硝子壁は蒸發中絶えず一定溫度に保たれる。蒸發速度は 0.5 mg/分である。欲する厚さに沈積せしめると、其儘の装置で直ちに反應速度測定に移れる。觸媒は任意の溫度にし、循環タービンを動かし、H<sub>2</sub> とエチレンの當量混合物を導入すればよい。初壓は 100~500 mmHg. 容器の容積は約 400 cc. である。反應速度恒数は初壓に無關係である。反應溫度は特に斷りのない時は 0°C とする。反應速度は H<sub>2</sub> に関して一次であつて、エチレン分壓の減少は反應速度を増加せしめる。従つて反應には絶えず當量混合物を用ひた。

### 〔III〕 Ni 薄膜の實驗結果

#### 活性度測定

種々の活性度の薄膜を用ひても、恒に速度恒数は一次であつて、此恒数を以て活性度を測る。反應溫度一定 (0°C) の場合、活性度は次の三つの因子に依つて左右される。(a) 薄膜の厚さ、(b) 蒸發中の不活性氣體の壓力、(c) 金属蒸氣が沈積する硝子表面溫度。

第 1 圖のグラフは速度恒数を Ni 薄膜の重さ (mg/30 cm<sup>2</sup>) に對して圖示したもので、上の曲線は 1 mm. の N<sub>2</sub> 中で Ni を蒸發せしめ、23°C の硝子表面に沈積せしめて造つた薄膜の活性度を示す。斯くの如き薄膜を以下氣體-蒸發薄膜と名付ける。下の曲線は同一溫度で高真空中で造つた薄膜の活性度を示す。斯るものを高真空薄膜と名付ける。圖中 A と印した點は 1 mm. の Ar 中で、他の條件は N<sub>2</sub> の場合と等しくして、造つた Ni 薄膜の活性度を示す。二曲線共に薄膜の厚さの増加と共に活性度が增大する事、又氣體-蒸發薄膜は高真空薄膜よりも數倍も高い活性度を持つてゐる事を示す。

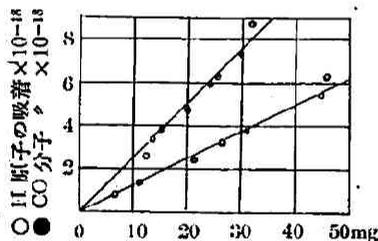
氣體-蒸發薄膜の極度に高い活性度は次の事實より明かである。即ち 29 mg の Ni 薄膜は初壓 1 氣壓で半減時間 10 秒以下である。薄膜の厚さと共に活性度の増大する事は大變面白い事である。之は薄膜の全内部表面が反應に干與してゐて、従つて薄膜が多孔質であるに違ひない事を暗示してゐるからである。此多孔性は吸着や電氣傳導度の測定より證明されるが之は後

で述べる。實驗の誤差の範囲内で蒸發中に氣體は吸着されない(用ひた装置では蒸發1000原子當り氣體原子一個は見付け出せる。)

二曲線の高さと形の差は表面積の差に依るのか或は單位表面當りの本來の活性度の差に依るのか或ひは又兩方に依るものとも考へられる。此等の可能性を吟味する爲に一方吸着の測定他方電子廻折で結晶構造を研究した。

吸着測定

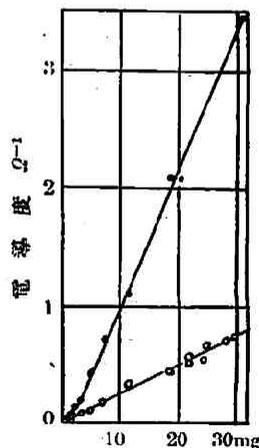
吸着測定は反應速度を測定する装置で直接行ふ場合と、小容量の同筒を用ひその中で反應装置に於けると同一の條件で薄膜を造り直ちに測定を行ふ場合とある。後者の場合には dead space と硝子表面とを出来るだけ少くした。壓力測定には McLeod gauge を用ひた。第2圖は常溫に於ける  $H_2$  及  $-183^\circ C$  に於ける  $CO$  の吸着を示す。上の線は氣體-蒸發薄膜、下の線は高眞空薄膜の値である。此場合殘留氣壓は  $0.1 \text{ mmHg}$  である。第2圖より直ちに次の事が分る。(1) 氣體-蒸發薄膜は同じ重さの高眞空薄膜に比して2倍の吸着量を示す。(2) 兩種の薄膜其厚さと共に吸着量が直線的に増大する。第1圖と比較すると、兩型の薄膜の活性度の差は吸着表面だけでは説明がつかぬことが明瞭である。



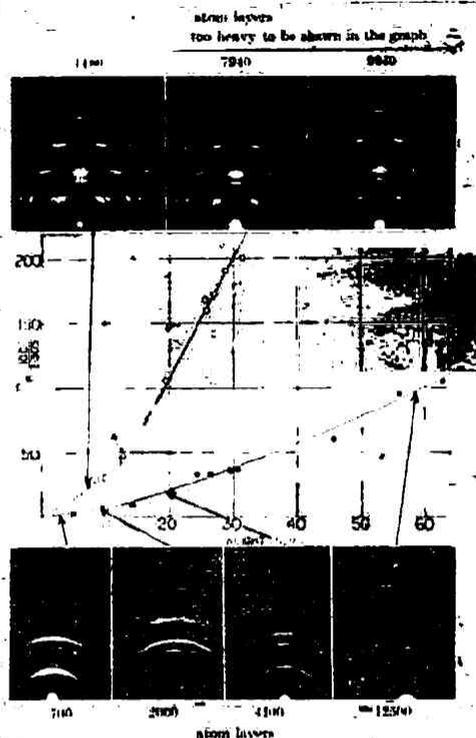
第2圖  $H_2$  及  $CO$  の Ni 薄膜への吸着  
 (上: 氣體-蒸發薄膜  
 (下: 高眞空薄膜)

電導度の測定

吸着實驗の補足として、同じ装置で測定した。薄膜は此場合半徑 1.2 cm, 長さ 2.7 cm. の圓筒狀で兩端は Pt 輪に連接して電導度が測られる。結果は第3圖の如くなる。此場合 1 mg の沈積 Ni は 212 原子層に相當する。高眞空薄膜は厚さに無關係に大體均一である。又氣體-蒸發薄膜は高眞空薄膜よりも多孔性が大である事を示す。計算の結果、後者は bulk Ni の抵抗の約7倍であるが、前者は28倍である。吸着及電導度測定は活性度の厚さに伴ふ直線的増加を説明する事が出来るが、直線的以上の増加特に第1圖の兩種の薄膜の活性度の差を説明し得ない。所が次の電子廻折に依



第3圖 Ni 薄膜の電導度  
 (上: 高眞空薄膜  
 (下: 氣體-蒸發薄膜)



第1圖 Ni 薄膜の活性度と電子廻折圖

- 氣體-蒸發薄膜
- 高眞空薄膜

る研究で満足すべき説明が見出されて、其結果活性中心の新しい定義が出て来た。

### 電子廻折

#### (a) 一般結果

第1圖の兩曲線上の數種の點に相當する薄膜の廻折圖は矢印で示される。兩種の薄膜の構造の差は一見して明瞭である。氣體-蒸發薄膜は高度に方位配列してゐるが、高真空薄膜は薄い間は方位配列してゐない。膜が非常に厚くなつてきて始めて配列が明かになつて来る。15 mg 以上の厚さの氣體-蒸發薄膜は實際上完全に方位配列してゐる。夫以上厚さの増すにつれて活性度は直線的に増加して行く。此直線的増加は厚さと共に活性表面が直線的増加する爲である。而して始めの部分での活性度の直線的以上の増加は厚さと共に、方位配列の程度が増加する爲であつて、15 mg の厚さで最高有效方位配列に達するものである。

他方高真空薄膜では、活性度は厚さと共に直線的よりは少し多く増加するので、之は恐らく厚さの増すにつれて極く僅かではあるが方位配列する傾向が増加して来ることによるらしい。

従つて方位配列薄膜と無方位配列薄膜との活性度を定量的に比較する爲に、完全に方位配列のない高真空薄膜を造つた。それには液體空氣で冷却した表面上に高真空薄膜を沈積すればよい。而して後 0°C に上昇して此温度で活性度を調べる。斯様な薄膜は室温の表面へ沈積して得たものよりも僅かばかり表面積が大であるが、その活性度は厚さと共に直線的に増加する。第4圖に此結果を示す。此場合 23°C で沈積した高真空薄膜の表面に換算した値を取つてある。下の曲線は完全に方位配列のない薄膜、上曲線は氣體-蒸發薄膜の活性度を示すものである。此兩曲線の傾斜の比は兩種の活性度の比であつて、之が約5となる。

#### (b) 廻折像の解釋

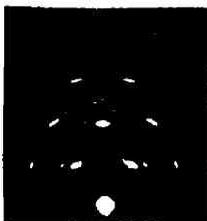
高真空薄膜の廻折像は正常な面心立方格子であつて格子常數も正常なものからのずれは全然なく、方位配列のあるものもないものも共に正常である。

方位配列した薄膜は、下地面に平行に(110)面が位置する様高度の方位配列をなしてゐる事が分る。

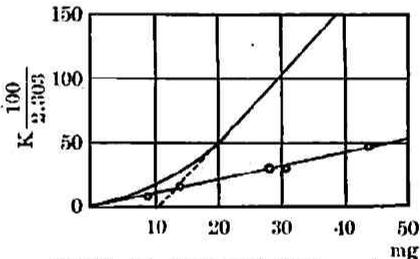
廻折圖は電子流を薄膜に殆んど掠る程の角度で入射せしめて得られたものであるが、圖の鮮鋭な事及廻折に基づく著しい變位のない事は、主として投射した結晶を通しての透過に依るものである事を示す。

#### (c) 二重薄膜の觸媒活性度、構造及吸着性

1 mm. の N<sub>2</sub> 中で強度に方位配列した薄膜を造つて置いて、其上に今度は高真空中で沈積せしめて出来る膜は之を「二重薄膜」と名付ける。斯くして得られた高真空薄膜は強度に方位配列してゐる。例へば第5圖に示す通りである。此物は氣體-蒸發薄膜 4200 原子層の上に同じ厚さの高真空薄膜を重ねたものである。方位配列した地盤に依つて誘起された方位配列が比較的厚い層を通して傳達されて行くことを示すものである。



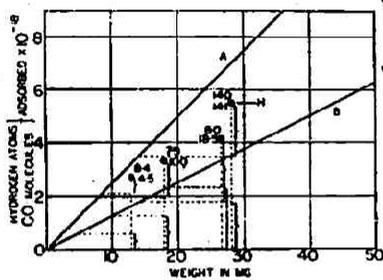
第5圖 二重薄膜中の方位配列高真空薄膜



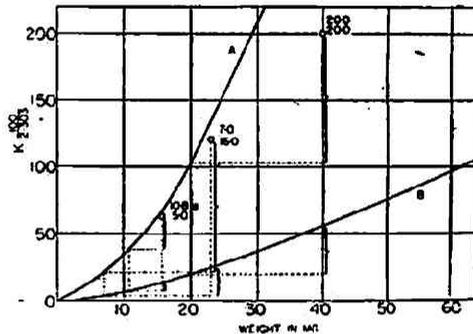
第4圖 同一吸着表面に換算せる方位配列薄膜と無方位配列薄膜との活性度  
上の傾斜=5.27; 下の傾斜=1.05

斯る二重薄膜の吸着性及び活性度を調べた。第6圖に於て、曲線A及

Bは夫々氣體-蒸發薄膜及高真空薄膜の吸着を示す(第二圖に同じ)。點は二重薄膜の値を示す、組になつてゐる上側の數字は、1 mm. N<sub>2</sub> 中で沈積せしめた Ni の量 (mg)、下側の數字は第



第6圖 二重薄膜の吸着



第7圖 二重薄膜の活性度

一膜の上に高真空中蒸發に依つて沈積せしめた Ni の量である。括弧が示す如く、二重膜の一部たる方位配列高真空薄膜は方位配列なき高真空薄膜と同一の吸着表面を持つてゐる。第7圖に於ける曲線 A 及 B は夫々方位配列薄膜及無方位配列薄膜の活性度を示す、(第1圖に同じ)○印は二重薄膜の活性度であつて、上側の數字は前と同様に氣體-蒸發薄膜、下側の數字は方位配列した高真空薄膜の夫々の Ni 量 (mg) を示す。曲線 B に属し括弧は無方位配列高真空薄膜に期待される活性度である。又○印に属し括弧は方位配列高真空薄膜に歸せられるべき活性度である。先に述べた如く兩種の高真空薄膜の吸着表面は同一であるから、夫々の活性度は此二つの括弧の長さで直接比較出来る。活性度増加は、二重薄膜の方位配列の度合及曲線 B で表はされる様な普通高真空薄膜の方位配列の度合(厚さの増加するにつれて徐々に方位配列が増して来る)とに依つて来る。此等の事實を考慮すると、活性度の比は再び5となる事が分る。

第7圖中の黒點は普通の高真空薄膜の内で、異常に高い活性度を持つたものの一例を示す。電子廻折圖(第8圖)を見ると立派に方位配列してゐて、高い活性度を充分説明する事が出来る。斯様に異常な活性度の現はれるのは、装置が長い間使用されて後、時々起るのである。斯くの如き装置と新しく造られたものとの其他の差異は、Ni 薄膜が造られる硝子部分で瓦斯の放電中強い發光が出ることである。それで恐らくは硝子が何等かの状態變化を起し、其爲にその上に付く薄膜の方位配列を誘起したものであらうと考へられる。がしかし、表面不純物 (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) の影響が次第に無くなつて、單一の氣體層が方位配列を引き起すといふ風に考へるのも更に可能性がある様に見える。斯様な装置を用ひても、排氣通路に液體窒素のトラップを付け、且つ沈積すべき硝子部分の加熱處理を行へば、次の沈積薄膜は全然方位配列を示さない。更に其次の實驗では操作は全く等しくして置いて沈積する前に apiezon grease の蒸氣を瞬間的に接觸せしめると、出来た薄膜は可なり立派な方位配列をしてゐる。明かに吸着グリース蒸氣層(或はグリースからの氣體)が方位配列を誘起したのである。



第8圖 異常活性高真空薄膜に見られる方位配列

以上の如き現象に依つて結果が不明確になるのを避ける爲、豫めよく熱處理した後常溫に保たれた硝子面上に沈積される高真空薄膜及 1 mm. の Ni 或は Ar 中での蒸發薄膜のみに就て

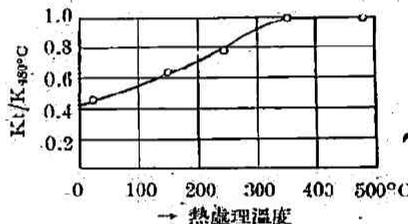
議論をする事とする。

(d) 蒸発中の氣壓

完全なる方位配列を得る爲に必要な氣壓の範圍はそう切り詰つたものではなく,  $N_2$  及 Ar 中で 0.5~2.0 mm. である.  $5 \times 10^{-2}$  mm. では方位配列が著しく小となり, 活性度は30%減少する. 又壓力が 2 mm. より大となると, 方位配列は段々消えて来る. 8~10 mm. では全然方位配列を起さない. 廻折像に於て, background が強くなつて来て, 輪が巾廣くなつて来る. 此等の薄膜の活性度は方位配列薄膜と同程度である. 更に詳しい研究は目下計劃中である.

(e) 硝子表面の熱處理温度

第1圖から明かな如く, 薄膜の厚さは方位配列に影響を與へる. 氣體-蒸發薄膜を強度に方位配列するためには約 15 mg の厚さにする必要がある. 之は豫め約  $500^\circ C$  で熱處理した硝子表面を  $23^\circ C$  の温度にして其上に沈積せしめた薄膜について常態まるのである. 若し硝子を豫め熱處理せず, 單に排氣するのみならば, 氣體-蒸發薄膜が方位配列する爲には更に厚いことが必要になつて来る. 15 mg では實際上何等方位配列してゐない. 第9圖には  $500^\circ C$  で熱處理したものに上沈積した薄膜を標準に取り, 種々の熱處理温度に對して活性度を圖示してある. 此際熱處理は高真空中1時間である. 單に常温で排氣しただけの硝子表面上に沈積して得られる薄膜の活性度は, 氣體-蒸發薄膜の表面は高真空薄膜のその二倍であることを考慮に入れる時, 高真空無方位配列薄膜の活性度ときれいに一致する.

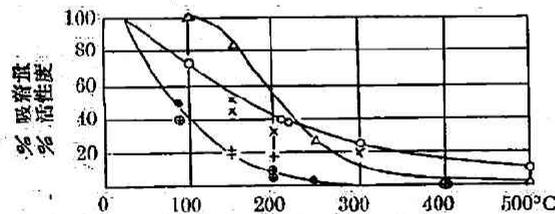


第9圖 氣體-蒸發薄膜の活性度に及ぼす下地硝子面の熱處理温度の影響 ( $480^\circ$ を規準とす)

沈積時の硝子表面温度

金属薄膜の沈積時に於ける硝子表面の温度の影響は特に高温に於て著しい. 氣體-蒸發薄膜及高真空薄膜兩方共に等しく強く影響を受ける.

強度方位配列した氣體-蒸發薄膜は尚  $80^\circ C$  で觀察されるが, もし  $165^\circ C$  になると完全に方位配列を失ふ. 然し方位配列は高温になると重要性を失ふ. 何故なら薄膜は半融温度の上昇と共に急速に其活性度を失ふからである. 従つて半融過程其物に主として着目して行くことにする. Ni 薄膜を  $23^\circ C$  で造り30分任意の半融温度で加熱して後  $23^\circ$  或は  $0^\circ C$  として夫々



第10圖 半融 Ni 薄膜の吸着及活性度  
 △ O C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着活性度 } 方位配列薄膜  
 ● ⊕ H<sub>2</sub> 吸着活性度 }  
 × + Hg 吸着活性度 } 無方位配列薄膜

標準吸着及活性度の測定を行つた. 第10圖は吸着及活性度を半融温度に對して圖示したものである. 縦軸は  $23^\circ C$  で沈積した薄膜の値を規準にした相對値を取つてある. 總て  $14 \text{ mg}/30 \text{ cm}^2$  の薄膜の値に換算してある. 特に興味ある點は水素の吸着の減少は活性度の減少よりも緩慢であることである. 方位配列のあるものもないものも吸着及活性度の減少率は殆んど同じである. 更に興味あるこ

とは薄膜を  $23^\circ C$  で造つてから半融温度に加熱したものと, 半融温度で沈積したものと其活性

度に於て等しいと言ふことである。第10圖の黒點は後者の方法で行つた結果を示す。觀察された半融現象は内部表面の容易に入り得る部分の如何なる程度の構造變化に依るものであるか、又如何なる程度迄減少した孔の形に依るものであるかを述べることは困難である。此等の問題は更に後で述べる。此處で斷つて置かねばならぬ事は、方位配列薄膜は 400 或は 500°C で長時間加熱すると、活性度を失つてゐるから反應氣體の接觸してゐる表面は何等かの構造變化を受けてゐる筈であるが、方位配列を失はないといふ事である。

吸着等温線

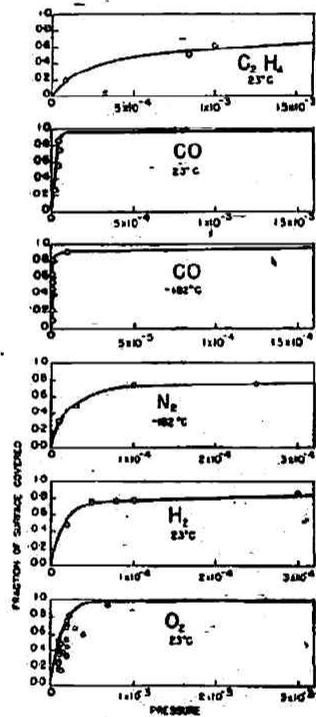
第11圖は各種の氣體の吸着等温線を示す。0.1 mm. で被覆される表面を規準にし、被覆を分數で表はしてある。N<sub>2</sub> 以外は不可逆的であつて、數秒以内に完結する。N<sub>2</sub> は室温では吸着されない。先に H<sub>2</sub> と CO の場合に述べたと同じく、總ての氣體の吸着は厚さと共に直線的に増加する。又少しのづれは無視すると、同型の Ni 薄膜に於て、各種氣體に於ける吸着量は CO を 1 とすれば次の如き割合となる。

氣體	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
比	1	1/2	1/2	1/4	2

第2圖に従へば、0.1 mm. に於て、-183°C に於ける CO の吸着量に對して 23°C に於ける H<sub>2</sub> の吸着量は正しく 1/2 である。H<sub>2</sub> の吸着に於ては、23°C で真空にすれば20%は取れるので、之は非常に小さい吸着熱を持つ異種の吸着に關係してゐることを示してゐる。N<sub>2</sub> の -183°C, 0.1 mm. に於ける van der Waals 吸着は、-183°C に於ける H<sub>2</sub> の吸着に殆んど完全に等しい。此事は恐らく N<sub>2</sub> は Ni 格子の二つの點を占めて表面上に横はるものである事を意味するものであらう。何故なら H<sub>2</sub> は解離して吸着し各原子は各格子點に位置を占める事が知られてゐるから、エチレンは同様にして水素原子4個で占められてゐる面積當り一分子の割合に吸着する。O<sub>2</sub> の吸着量は CO の2倍か或はそれより少し大きく出てゐる。之は恐らくは格子内に O<sub>2</sub> が擴散して行くことに依るものであらう。此證據に就ては後述する。

被毒實驗

CO と O<sub>2</sub> とは何れもエチレンの水素添加反應に對し Ni 觸媒を毒する。此被毒現象過程を少し詳しく研究して、薄膜の觸媒活性及吸着性に關する附加的結果を得た。O<sub>2</sub> 及 CO で非常に早い化學吸着が觀察されるのであるから、觸媒の表面上の格子構造に關して被毒が撰擇的とは考へられない。然るに第12圖 (a) に見られる通りになる。表面に吸着せしめる全量は、完全に表面が被毒するに必要な量を取つてある。○印は CO で、●印は O<sub>2</sub> である。此等は方位配列薄膜に就ての値である。+印は無方位配列薄膜上の CO の毒作用を示す。方位配列薄膜に於ける曲線と無方位配列薄膜に於ける直線關係とを比較すると、一見高い活性度の方位配列薄膜の被毒に於いて幾分か撰擇性のある様にも見える。しかし若しそれが



第11圖 吸着等温線

眞なれば毒の高い%で最大の曲率を示してゐる圖示の如きものとはならずもつと毒の小量の時既に大きな影響が現はれるものと期待してよい。吾々は眞の説明は次の如きものと信ずる。第1圖から氣體-蒸發薄膜の活性度は厚さと共に急に増加するが、高真空薄膜は殆んど直線に増加する。今毒分子が觸媒表面に最初に衝突した場所で吸着するとすれば、吾々は薄膜の最も活性度大なる部分が先づ毒されて、活性度低い部分は裸で残るものと期待する。此見地から被毒後の残留活性度を計算すると、第12圖 (b) に示されるが如き直線關係を得るのである。

CO 或は O<sub>2</sub> に依つて毒された表面は尙表面が清浄な時の20%の H<sub>2</sub> を吸着し得る。H<sub>2</sub> だけの時と同様此吸着 H<sub>2</sub> は CO 或は O<sub>2</sub> 層より真空に引いて取去られる (White 及 Benton<sup>10</sup> 並 Griffin<sup>11</sup> の研究参照)。

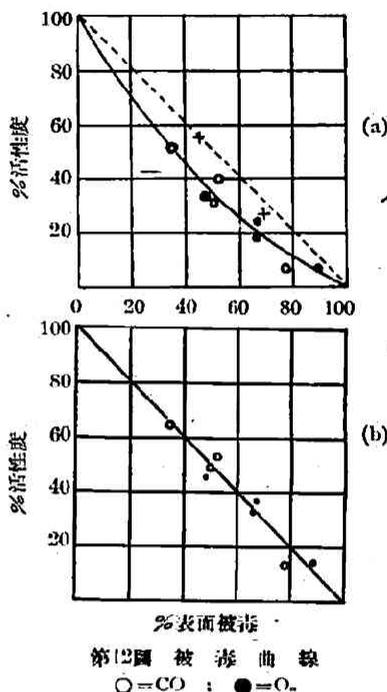
次に興味ある點は O<sub>2</sub> に依つて毒された薄膜は半日放置して置くとも正常に H<sub>2</sub> を化學的吸着する力る恢復する。此際は O<sub>2</sub> は結晶格子内部へ擴散して行くかの如くである。之は室溫に於ける H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> との反應を假定しなくとも説明し得られるのである。此現象は文献に屢々現はれる H<sub>2</sub> の遅い活性化吸着の立場より特に重要であると考へられる。之に關しては後で更に詳しく述べる。

#### [ IV ] 其他の金属に就ての結果

以上の如く Ni に就て非常に詳しく研究したが、他に週期率表の八屬の轉移金属の總ても同じ性質を持つてゐる様に見える。特に Co, Fe, Pd 及 Pt, 中でも Fe と Pd に就ては比較的詳細に研究したから其結果は追つて發表する。此論文の立場から次の結果が重要である。Ni と同じ結晶構造を持つた元素の氣體-蒸發薄膜は Ni と同じく (110) 面が地盤の面に平行になる様な方位配列をする。然るに體心立方の Fe では、其氣體-蒸發薄膜は第13圖に示す如く、(111) 面が地盤面に平行に方位配列してゐて、方位配列薄膜は矢張り方位配列のない薄膜よりも活性度が高い。Fe に就いての結果は氣體-蒸發薄膜の方位配列を説明するのに非常に助けになつた。之に關しては後述する。Cu 薄膜は沈積すると直ちに半融して、化學的吸着も又 -183°C に於ける van der Waals 吸着何れに依るも測定に掛る様な内部表面がない。-183°C で N<sub>2</sub> 或は Ar 中で蒸發して黒色の Cu 薄膜が出来る。之を温めると瓦斯を放出し薄膜は銅色をして来る。-183°C で Cu を H<sub>2</sub> 中で蒸發するときは、低いが測定に掛り得る程の活性度を持つた薄膜が得られる。此膜は温めても氣體を保持してゐて、之が爲完全な半融を起さない。常溫では方位配列した Cu 薄膜は出来ないが、Au では非常に樂に方位配列したものが出来る。大きい原子量



第13圖 Feの氣體蒸發薄膜 (111) 面が下地面に方位配列



(a)の曲線は補正せず、(b)の曲線は厚さと共に活性度の変化することを補正す

を持つた金属は氣體中蒸發に依つてより容易に方位配列を造るものの如くである。之は Pd 及 Pt に依つても實證された。此等のものは Ni, Co 及 Fe よりも容易に方位配列する。

## [V] 論 議

### 氣體が誘起する方位配列

吸着氣體層が金属原子を其の取り得る最小密度平面に相當する位置に追ひやる事に依つて、方位配列を誘起するものであるといふ説明が一應もつともらしく思はれる。Ni の場合 (110) 面は實際最小密度面である。Fe の場合には、(111) の方位配列は下地面に下行になるのであつて、體心立方の Fe の格子の中では最小密度面である。然し Ar や N<sub>2</sub> の誘起効果は此型のものではなさそうである。何故ならば、室温で又 1 mm. の氣壓下では少しも吸着を示さないし又示すことが期待されもしない。Ar 分子が 1 mm. の氣壓下で Ar 分子を以て沈積表面を被覆する爲に表面上に止まるに要する時間は約  $10^{-6}$  秒であつて、たとへ Ar と表面との熱交換係数が 1 であつても合理的に期待され得る時間に比して非常に大きい。従つて斯くの如き瓦斯の効果は純粹な運動論的なものである。表面で凝結エネルギーを消滅するか(即ち夫自身新しく出來た表面に影響を及ぼす事に依つて)或は又金属原子が表面に到着する前に金属原子のエネルギー消滅に影響を及ぼすか何れかに依つてなされると考へられる。本研究の實驗條件では、凝結は表面に瓦斯が衝突するよりも  $10^6$  倍も小さい割合で起る。

### 觸媒内部に近づき得られる事

薄膜の厚さと共に觸媒活性度が增大する事は大いに興味ある事である。又一分以内に完結する程早い反應に於ても、其薄膜に固有の活性度の最大限迄最内部層が反應に役割を果してゐる事を示してゐる。之は毒の實驗より非常に明瞭にされる。方位配列薄膜に於て、例へば 50 mg では全内部表面は約  $10^4$  cm<sup>2</sup> である。然るに見掛上の表面は 30 cm<sup>2</sup> に過ぎない。簡單の爲に、薄膜は圓筒型の溝からなつてゐると假定する。薄膜の重量 50 mg で、内部表面が  $10^4$  cm<sup>2</sup>、見掛の表面が 30 cm<sup>2</sup> とすると、薄膜は  $4.2 \times 10^{-4}$  cm の半徑、 $8.7 \times 10^{-4}$  cm の長さを持つ溝  $4.4 \times 10^{11}$  個から成立つてゐる事になる。薄膜の内部も簡單な動力學的見地より殆んど全部反應に役割を果してゐる事が示し得られる。分つた反應速度から計算すると半氣壓の H<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の當量混合物に於ては、一つの格子點當り單位時間に 40 分子の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が水素化される。第 2 圖に従へば、薄膜の利用し得べき表面は  $12.5 \times 10^{18}$  格子點であるから  $5 \times 10^{20}$  エチレン分子従つて  $8.25 \times 10^{-1}$  g モル/秒水素化される。此量は先に考へた溝の内部で行はれる。溝の直徑と自由行程とは同一程度であるが、溝を通しての氣體の流れは分子的性質のもので、分子流に就ての Knudsen<sup>12)</sup> の法則が近似的に成立する。此法則で計算すると、 $5 \times 10^{20}$  分子/秒補給する爲に溝の外と内との壓力差は H<sub>2</sub> で 0.5 mm, エチレンで 2 mm, 最大の壓力差は H<sub>2</sub> で 1 mm, エチレンで 4 mm, 従つて夫々の氣體の分壓が 1/4 氣壓の場合に於て、夫々 0.5 及 2% である。

反應は H<sub>2</sub> に關して一次であり、エチレンの分壓の減少は反應速度を大にするのであるから、實驗誤差の範圍内に於て又直線的な溝からなるといふ簡單な假定の下では、觸媒内部の活性度は簡單な動力學的立場から充分説明し得られる。

同様に於て殆んど瞬間的吸着に對しても説明がつく。吸着が不可逆的であるならば、或は分子が吸着する爲の時間が内部表面を覆ふのに要する時間よりも長い時には、Clausing<sup>13)</sup> に依つて誘導された式が使へる。之は溝の中への非定常分子流を取り扱つてゐる。此近似式に従へば

溝の表面を分子で以て覆ふに要する時間  $t$  は次式で表はされる。

$$t = \frac{3L^2}{8r^2N}$$

茲に  $L$  は溝の長さ,  $r$  は溝の半径,  $r$  は吸着分子に依つて占められる表面,  $N$  は単位面積に単位時間に氣相から衝突する分子数である。吾々の薄膜の内部表面を  $11_2$  で覆ふ爲には,  $6.25 \times 10^{18}$  分子が要るが, 薄膜の外の定常壓力が 0.5 mm. の時, Clausing の式を用ひれば,  $10^{-3}$  秒で補給される事になる。エチレンに就ては 4 つの格子點を占めるもので, 時間は  $11_2$  の時の倍である。薄膜の内部の氣壓を薄膜の外の壓力にするに要する時間は, 吸着層に分子を補給する時間に比べて充分小さい。

反應進行中, 生成エタンは壓力差を造つて薄膜から逃げ去るのである。然しエタンが薄膜から逃げる時は擴散だけでは不充分であり, 人工的攪拌が必要であつて, 循環タービンを使用したのは此爲である。

#### 方位配列と觸媒活性

方位配列 (110面) Ni 薄膜は無方位配列薄膜に比べて 5 倍も活性度が高いといふ事實は, 實際の活性度の所在に就て非常に面白い疑問を提起する。現在活性中心に對する二つの立場がある: 觸媒表面の不均一性と均一性。本研究の毒の實驗に於ては, 用ひた毒がはつきりと選擇性がないといふ風に見えるのが事實でないとしても均一活性度を證明するものとして説明し得られる。一方活性度と方位配列との間の關係から見ると(或程度迄半融實驗でもそうであるが)表面は確かに不均一である事を示す。即方位配列薄膜は (110) 面のみが反應氣體に觸れてゐるから均一的な活性度を有すると假定しても, 無方位配列薄膜の結晶に於ては, 反應氣體は活性度の低い面に觸れてゐるか或は小部分は (110) 面に大部分は活性度が低いか或は全然ない面に觸れてゐると結論せざるを得ない。此場合活性中心或は '活性領域' は均一な一定の結晶格子と一致するのであつて, 結晶或は場の歪を強調する格子外の原子或はそれに関連する原子配列を以て活性の所在とする考へは之を取らない。

Ni の (110) 面は  $a=3.51 \text{ \AA}$ ,  $\frac{a}{\sqrt{2}}=2.48 \text{ \AA}$  である。3.51  $\text{ \AA}$  の原子間距離は (100) 面にもあるが, 其頻度が小であるばかりでなく, 3.51  $\text{ \AA}$  の距離に水素 2 原子を斷熱的に膨脹せしめて吸着せしめるには (100) 面では可能性が少い。それは二つの隣接原子に依り引き起される反撥及交換力の爲である。之は堀内等<sup>10)</sup>に依つて議論された。H<sub>2</sub> の吸着の活性化吸着は三種の結晶で比較すると, (110) 面で最小であることが結論された。彼等の計算は Sherman 等<sup>11)</sup>が 2 つの炭素原子の上への H<sub>2</sub> の吸着を量子力學的取扱つたものを基礎にしてゐる。計算の結果, 活性化エネルギーの最小になる炭素間距離は 3.6  $\text{ \AA}$  となる。

然し吾々の實驗から吸着過程や反應或は蒸發が (110) 面で他面より早いかどうか, 斯くして反應速度の差を説明し得られるかどうかを決定する事は困難である。H<sub>2</sub> の化學的吸着が實際上方位配列のある薄膜でもない薄膜でも同様に瞬間的に起るのであつて, 之は活性化エネルギーが非常に小さく, 又正常な距離は吸着の立場より見れば以下述べる反應の場合よりは餘り重要でない事を示してゐる。其場合とは最近の Farkas の研究<sup>12)</sup>に依れば, 2 つの水素原子が同時に二重結合手に附加する事を示してゐる。此實驗に照して見る時は, 正常な距離は重要となる。最近の Twigg 及 Rideal<sup>13)</sup> 並 Farkas<sup>12)</sup> の研究に依れば, H<sub>2</sub> の吸着が遅くて速度決定階

段\*として残り得るのである。

目下種々の結晶面の相対的活性度をもつと獨特に研究しやうとしてゐる。それには色々の方法があらうが最も直接的なのは單結晶を造り比較することである。Pd に就ては(100)面が下地面(岩鹽)に平行になる單結晶を得た。(原文に其寫眞あり)活性度の研究を待つて報告したい。

#### 實驗結果の一般吸着問題への關係

吸着實驗の結果は Roberts の研究<sup>10)</sup>の立場から見て特に興味がある。Roberts は Ne の熱交換係数が金屬(W)面が清淨な時と氣體吸着層で覆はれてゐる時とで非常に變化する事を利用して氣體の吸着を測る直接法を發展せしめた。例へば H<sub>2</sub> の化學的收着が非常に低温(79°K) 低壓(10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> mm)に於て非常に早く起る事を見出した。此性質は吸着現象を支配するとして一般に假定せられてゐる活性化吸着の概念とは一致しない事を指摘したのは正當であつた。本研究は Roberts の場合よりも百萬倍も大なる表面に於て此考へを確證したのである。更にそれらの表面が代表的な水素化觸媒であつて、それらの觸媒に就ては Roberts の W に就ての發見を應用せんとして屢々文獻上で問題とされてゐる。Roberts が既にその時指摘してゐることは、化學的收着なる言葉は彼及此研究に依つて觀察された如き不可逆的吸着の爲に取つて置くならば、活性化吸着の内の多くの場合は又化學的收着であり得るが、今問題にしてゐる化學的收着は、活性化吸着と同義ではない。Roberts は又酸化物よりの還元金屬觸媒に觀察される H<sub>2</sub> の活性化吸着は、H<sub>2</sub> との遅い反應に依つて見掛上遅い吸着の如き様子をする、殘留 O<sub>2</sub> の作用である可能性が多分にあるといふ疑ひを表明してゐる。此假定もかならずしも必要でない。新しく造られた O<sub>2</sub> 吸着層は急速な H<sub>2</sub> 吸着をなし得ないが、半日高眞空中に放置すれば O<sub>2</sub> は格子内に擴散して正常な H<sub>2</sub> 吸着をする様になるからである。更に又、Roberts は H<sub>2</sub> の如き二原子分子が W 上に吸着する時は格子點の 8% を裸のまゝで残すことを示した。之は吾々の觀察と再び一致してゐて、0.1 mm、常溫に於て吸着した H<sub>2</sub> の 20% は眞空に引いて容易に取れる。比較的弱く結合された水素分子が、裸の一つの格子點上に吸着される。斯る場所は全體の吸着の少くとも 16% を説明出来る。此場合吸着熱の測定が願はしいので、それを計畫中である。

#### 文 獻

- 1) K. Ablesova & S. Roginsky, *Z. phys. Chem.*, **A174**, 449 (1935). 金屬薄膜觸媒に就ての文獻多數引用す。
- 2) F. Kirchner, *Z. Physik*, **76**, 576 (1932).
- 3) G. I. Finch, A. G. Quarrell, & H. Wilman, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1050 (1935).
- 4) R. Beeching, *Phil. Mag.*, **22**, 938 (1936).
- 5) R. H. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **5**, 252 (1937).
- 6) G. Bredig & R. Alolio, *Z. physik. Chem.*, **B41**, 126, (1927).
- 7) G. I. Finch, C. A. Murison, N. Stuart & G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* **A141**, 414 (1933).
- 8) G. I. Finch & A. W. Ikin, *Proc. Roy. Soc. A*, **145**, 551 (1934).
- 9) H. L. Germer, *Rev. Sci. Instrum.*, **6**, 138 (1935).
- 10) T. A. White & A. F. Benton, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1784 (1931).
- 11) C. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 270 (1939).
- 12) M. Knudsen, *Ann. Phys.*, (IV) **28**, 75 (1909).
- 13) P. Clausing, *Ann. Phys.*, (V) **7**, 520 (1930).
- 14) 岡本, 堀内及廣田, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **29**, 223 (1936).
- 15) A. Sherman & H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
- 16) A. Farkas, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 900 (1939).
- 17) G. H. Twigg & E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **A171**, 944 (1939).
- 18) A. Farkas & L. Farkas, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 22 (1938).
- 19) J. K. Roberts, *Proc. Roy. Soc.* **A152**, 445 (1935).

\* 外山(本誌, 9, 119(1930))の還元 Ni に依るエチレン水素化反應の動力學的研究に依れば、速度決定階段は吸着層に於ける水素とエチレンとの表面反應である。

\*\* 堀場信吉著: 前出 p. 116.