



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	硫化ニッケル觸媒の研究(第1報)：電子廻析による觸媒表面構造の研究
Author(s)	山口, 成人; 管, 孝男
Citation	觸媒, 1, 1-4
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22374
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P1-4.pdf



硫化ニッケル觸媒の研究 (第1報)⁽¹⁾

電子廻折による觸媒表面構造の研究

山口成人・菅孝男

緒言

觸媒表面に対する電子廻折法の應用は、現在までのところ未だ殆ど行はれてゐない。然し觸媒表面を電子廻折にて観測することの重要性は、觸媒反應に於ける表面の重要性並びに電子廻折の特徴からいつても論を俟たぬ。

本研究⁽²⁾所に於いて被硫化物=ニッケル觸媒によるアセトンの水素添加操作は、反應速度論的方法により追求されて來た。⁽³⁾この反應に用ひられる被硫化物=ニッケル觸媒の表面を、電子廻折により観測した結果をここに報告する。

1. 實 験

試料の調製：アセトン水素添加反應に用ひられた被硫化物=ニッケル觸媒は細粉状である。電子廻折實驗に於いては細粉を觸媒とする事は困難であるから、試料を特別に調節する必要がある。

著者の用いた試片は純ニッケル板をエメリー紙(00)で研磨し、その表面を一旦空氣中で400°Cで一夜酸化し、次いで水素ガスにて2日間300~400°Cで完全に還元し、しかる後に3cm水銀柱の硫化水素ガスを以つて300°C、5時間、表面を硫化したものである。この硫化操作は被硫化物=ニッケル觸媒の細粉の生成に於けると全く同一である。エメリー紙で仕上げられた純ニッケル板の表面電子廻折圖形は、一樣なデバイシェラー環からなつてゐる故、表面は細い結晶粉(約10⁴Å大)の集りである。^(*)従つて板状觸媒から得られた電子廻折結果は、直ちに、細粉状觸媒からのものと同一なるべき事を推測し得る。

〔註〕電子廻折の結果と直接比較するために、同様の板状觸媒を用ひて反應速度論的實驗を行ふ事は、非常に多量の板状觸媒を要するから甚だ困難である。電子廻折實驗方法に関してはS. Yamaguti; Bull. Chem. Soc. Japan, 18(1943)53. 参照。

電子廻折結果：・被硫化物=ニッケル觸媒の表面からの廻折圖形は、硫化ニッケル(NiS)の存在を證明するものであつた(第一表)。

(1) 觸媒研究所報告第1號

(2) 北海道帝國大學觸媒研究所

(3) 菅; 理研彙報, 23 (昭和19) 163.

(*) 表面晶を大氣中で酸化したり還元したりしても、勿論、表面は細結晶になる。

銅 鋼
第 1 表

dobs	dX	hkl	強 度	環 の 幅
1.98	1.98	102	強 弱 弱 弱 強 中 中 弱	scharf diffus sehr diffus diffus diffus massig diffus
1.71	1.71	110		
1.48	1.48	200		
1.40	1.42	201		
1.29	1.30	202		
1.09	1.09	121		
0.99	0.99	—		

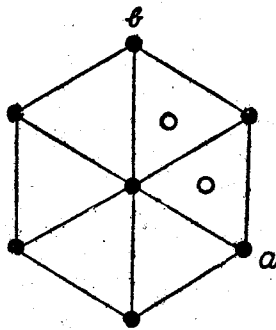
dobs : 實測された面間隔

dX : NiS 結晶に就いて X 線により實測された面間隔

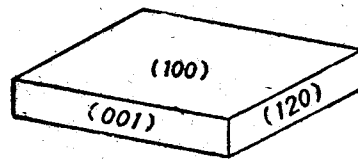
(第1表). 観測された廻折環は, 何れも反射法による一様な半圓であり, 従つて硫化ニッケル結晶は無方位配列をなすものであつた.

しかるに廻折環の幅には顯著な特異性が認められた. 第1表から知られるやうに(200)反射が特別に diffus である. 又(102)反射は特に scharf, (201)反射はやや scharf である. 従つて(100)面の累積は少く, (102)面の累積は多いことを知る.

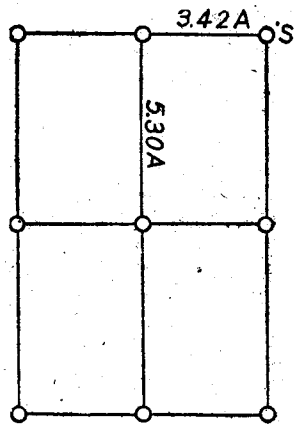
硫黄は薄く着けた試片からは, 地金ニッケルの存在を示す廻折圖形と同時に, 硫化ニッケルの強度廻折(102)のみが弱く観測された. 即ち, 満足な硫化ニッケル結晶は観測にかからぬにも拘らず(200)面が僅か累積し(102)面が多く累積してゐる硫化ニッケル細結晶の生成が推察せられる.



1 圖



第 2 圖

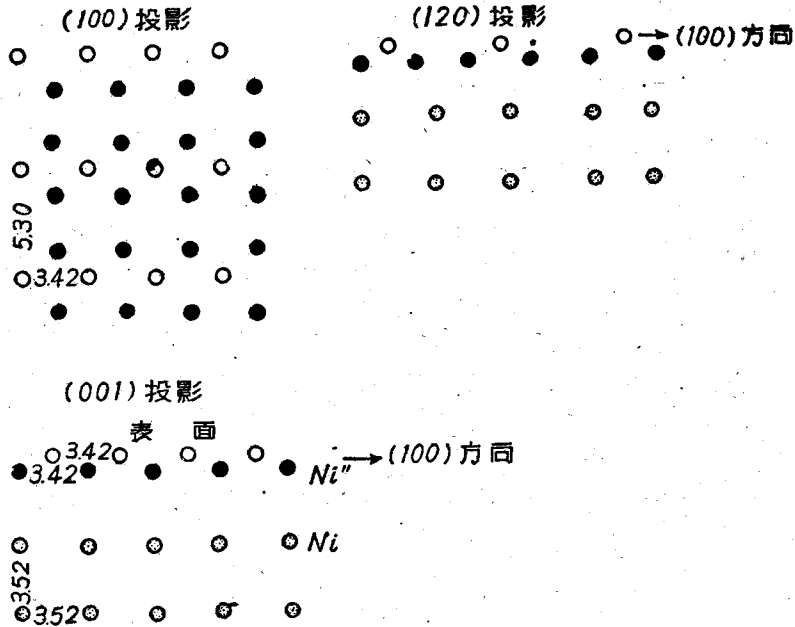


第 3 圖

觸媒の表面構造 以上の観測事實から觸媒表面の模型を描き出して見る。

diffus な (200) 廻折を與へる硫化ニッケル結晶形は第2圖によつて與へられる。第1圖は $NiAs$ 型結晶として硫化ニッケルの内部構造を示す。一方、(200) 廻折が diffus なる事及び廻折環が一樣なる事により、被硫化物ニッケル觸媒の表面には、第2圖の如き極めて平らな板状硫化物結晶が無秩序に存在しなければならない。そして (200) 廻折が最も diffus なことより、結晶の外界へ露呈する網平面は (100)⁽⁴⁾ 面であり、しかもこの網平面は S'' ⁽⁵⁾ のみからなるとするのが最も本當らしい。なぜならば、 S' のみからなる (100) 面に沿つての劈開は、最も容易に起るからである(第1圖参照) 即ち被硫化物ニッケル觸媒の表面には S' が列んでゐることになる。

(100) 面に於ける S'' の配置は、第3圖に示される S'' の形成する矩形の二邊は 3.42Å 及び 5.30 Å である。殊に前者は面心等軸構造のニッケルの格子常數 3.52 Å と近似してゐる。⁽⁶⁾ 従つて地金ニッケルと硫化物被覆との精密な結合が考へられる。かくして第4圖の如き模型が描き出され

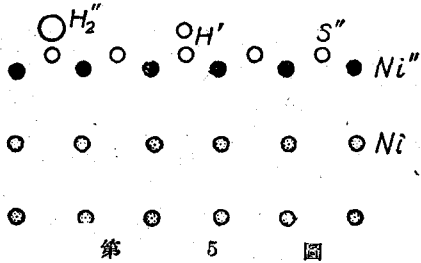


第 4 圖

る。勿論、この模型を觸媒表面が全く一律に取つてゐるのではなく、表面の場所によつては異なる構造があり得るのは勿論である。第5圖のは大多數の實驗結果に適合する理想模型である。

被硫化物ニッケル觸媒の機能： 本研究に於いて闡明された觸媒表面が、水素添加反應に於い

- (4) (100) 面と殆ど直角をなす (102) 面が、特に scharrf な廻折を與へるのは當然である。
- (5) NiS 結晶中の S はかなりの程度イオン性である。
- (6) 5.30Å の 2 倍は 3.52Å の 3 倍と近似してゐる。
- (7) 第1表に示される廻折圖形とは異なる廻折を得ることが稀にある。



て演ずる役割を以下に考察して見る。

被硫化物=ッケル觸媒の表面には、本實驗に於いて認識された如く S'' 層が外界に露呈してゐる。従つて觸媒表面に來た水素は容易に電離して、その電子は被硫化物=ッケル觸媒に收められ、觸媒表面に安定に存在し得る。この結論は被硫化物=ッケル觸媒による水素添加反應に於いては、 H_2^+ 、 H^+ 等の電離素が水素

の中間状態になつてゐるといふ反應速度論的研究の結果を説明するものである。

本研究は北海道帝國大學觸媒研究所に於いて、所長小熊捍博士及び堀内壽郎教授の指令の下に行はれたものである。研究費の一部は三菱石油研究部長嘉納吉彦氏及び、同會社技師金子義久氏の御好意による。

(北海道帝國大學觸媒研究所)