HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セレン被覆ニツケル觸媒の表面状態に關する研究（第二報）：セレン化ニツケル被覆ニツケル触媒の水素及びアムモニアの吸着による接触電位差の変化に就いて
Author(s)	小林, 秋男; 東, 克彦
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 11-13
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22452
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P11-13.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セレン被覆ニツケル觸媒の表面狀態に關する研究（第二報）

セレン化ニツケル被覆ニツケル触媒の水素及びアムモニアの吸着による接触電位差の変化に就いて

小林秋男，東　克彦

Research on the Surface State of Selenium Coated Nickel Catalyst. Part II. Effect of Gas Adsorption on Nickel Selenide for its Work Function.

Akio KOBAYASHI and Katsuhiko AZUMA

Abstract

By using a vibrating condensor method, contact potential difference of *Ni Se* coated *Ni* to gold electrode, which was produced by the method described in the previous paper, has been measured at pressure 10mm *Hg* of NH_3 and 20mm*Hg* of H_2 in the range of temperature from 20°C to 90°C.

The C.P.D. was 0.38 volts at 17°C, and increased to 0.53 volts at 90°C.

ぬ　き　が　き

セレン化ニツケルの金に対する接触電位差（*C.P.D.*）のガス吸着による変化，及び数拾mm*Hg*の圧力下の温度による変化を振動容量法により測定した。蒸着*Au*に対向する蒸着*Ni*の*C.P.D.*は，+0.50voltsであつた。但し符号は*Au*電極の仕事函数の方が大きい時正とする。此の*Ni*電極に二分子層の*Se*を噴散により一様に被覆し，230°*C*で加熱により*NiSe*にした。此時の*C.P.D.*は，+0.10voltである。H_2 10mm*Hg*，NH_3 20mm*Hg*の圧力下では，17°*C*で+0.38 volts，86°*C*では+0.53voltsの*C.P.D.*を示した。

§ I　實驗裝置及操作

此の実験の目的は*NiSe*被覆*Ni*触媒[1),2),3)]の表面電位変化を測定し，過去に於けるこの触媒研究所で明かにされた異常現象[3)]との関聯を見ようとしたのであるが，未だ実験は予備的段階を越えない。

---

1) 堀内寿郎：「触媒」第一輯 P.67

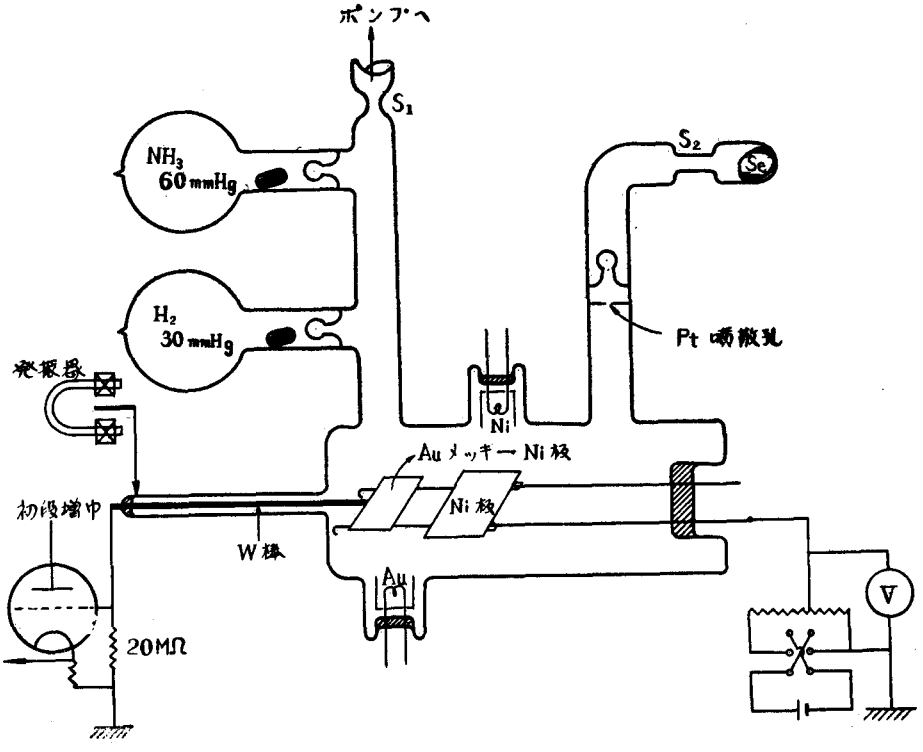
2) 管　孝男，伊豆都紀：「触媒」第三輯 P.6，14，第六輯 P.25

3) 金子義久，榎本三郎：「触媒」第六輯 P8，36

用いた測定管を第1図に示す。パイレックス硝子製測定管の中心を*Au*板は二本の支持棒上を滑つて動くことが出来る。振動対向電極は*Au*鍍金した*Ni*板で，径1mm，長さ60mmのタングステン棒をこれに熔接する。棒は外径5mm，長さ50mmの硝子管を通り，硝子管端で封じこまれる。此の細硝子管の端を310 cpsの発振器で駆動[4]する。

滑り得る*Ni*板と対向する*Au*鍍金*Ni*板が向き合つた時，両者の間の*C.P.D.*による信号電圧が生じる。駆動の際の*Au*電極のふれは0.1mm位であり，*Ni*板との距離は約1mmである。

第 1 圖



測定管には可砕栓により，*Se*，H_2及NH_3の容器がつないである。

測定にあたつては管全体を約500°*C*で数十分加熱し，排気後，*Ni*板には*Ni*を，*Au*鍍金した*Ni*板には*Au*を蒸着し，S_1により排気装置から封じ切る。*Ni*板を*Au*極と向い合わせ，*C.P.D.*を測定する。次に*Ni*板を第1図で右にずらせ，*Se*を入れた側管の可砕栓を破り，側管を180°*C*に加熱し，白金板の細孔（直径0.45mm）より50mm離れた*Ni*板に*Se*蒸気を噴散させて，2分子層（*Se*6原子で1分子とする）の*Se*を被覆した。測定管全体を230°*C*で1時間加熱し，*Ni*を*Se*と化合させる。この時*Se*の側管は水で冷却し，より以上の*Se*蒸気が測定管内に噴

4）振動容量法に就いては例えば，
小川，中田：「生産研究」**5**，59，(1953)
小川，他：「応用物理」**22**，12，101，(1952)

散しないようにした。

H_2 及び NH_3 は可砕栓により測定管に導入され，圧力は略，H_2 では10mm，NH_3 では20mmになる。

§ II 實驗結果及び議論

得られた結果は蒸着 Au 電極に対して

蒸着 Ni +0.50volts
Se を二分子層被覆した
$NiSe$ +0.10
H_2 10mmHg 及 NH_3 20mmHg 中にて
温度 86°C +0.53
17°C +0.38
80°C +0.50

であつた。

$NiSe$ はp型半導体である。薄膜について固体の電子帯模型を考える事は少しむりであるが，数乃至十数分子層の $NiSe$ の層を定性的にとりあつかう一方法として次のように考える。Ni 上の $NiSe$ の層は極めて薄いので，其の不純物中心は殆ど充され，下地 Ni との間で空間電荷層を作る。このことは半導体 Se と Ni との接触で殆ど整流作用がおきない事と矛盾しない。今問題とする $NiSe$ の層は極めて薄いものであるが，実際に此の層が厚くなつた場合に不純物準位密度が $10^{18}cm^{-3}$ 以上であれば，整流作用は殆どおこせないからである。

Ni 上で $NiSe$ は負に帯電し，空間電荷層をつくり，仕事函数を増す。この増加は $NiSe$ の層が厚くなり，数拾乃至数百Åに達し空間電荷層の形成が終る迄続く。

此の様にしてP型半導体である $NiSe$ の厚さの増し[5]に伴い仕事函数が増してゆく事が理解される。

次に H_2 10mmHg，NH_3 20mmHg の圧力のもとでの $C.P.D.$ の変化に就いては，吸着による仕事函数の減少から，これ等の吸着ガスが正に帯電して居ることが言える。しかも高温の方が帯電量が大きいことは，高温で吸着ガス量が減る事と一致しない。これが Au 対向電極の変化であるかどうかは確めなければならない。これに就ては現在 Brattain[6] 等の研究にのつとり，光による $C.P.D.$ の変化から表面の吸着イオン量をあきらかにする事を計画中である。

本研究にあたり終始御鞭撻された堀内所長に厚く感謝する。又測定管の製作に対し，応用電気研究所の三浦氏に厚く感謝する。

---

5) 小林，東：「触媒」 第10輯

6) Brattain, W. H. : Semi conducting materials P. 37—46 (1951)
Brattain, W.H. d Bardeen, f. : Bell System Tech. Jour., **32**, 1 (1953)
田中昭二，青木昌治：応用物理，**32**, 311, (1953)