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3報）：セレン被覆ニツケル触媒表面構造の研究
Author(s)	松井, 敏二; 東, 克彦
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 14-19
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22453
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P14-19.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セレン被覆ニツケル觸媒の表面状態に關する研究（第3報）

セレン被覆ニツケル触媒表面構造の研究

松井敏二，東　克彦

Research on the Surface State of Selenium Coated Nickel Catalyst Part III

X-ray and Electron Diffraction Study on Surface Structure

by Toshiji MATSUI, Katsuhiko AZUMA

Abstract

Reflection patterns from the surface Se coated *Ni* evaporation film were obtained in both cases of x-ray and electron diffraction. These patterns consist of a small number of Debye-Scherrer rings due to *Ni* and halo-like rings in the case of x-ray diffraction, while, halo-like rings alone in the case of elcctron diffraction. Moreover these halo-like rings were found to be due to the random orientation of the micro-crystals of *β-NiSe* by comparing the observed patterns with the calculated spacings and relative intensities of *β-NiSe*.

緒　　言

堀内[1]は水素添加反応の反応速度論的解析により，ニツケルでは水素原子*H*を，白金では電離水素分子を夫々，中間体とする機構を帰納し，この事を更に白金の仕事函数が特に大きい事に帰して説明した。このことからニツケルに硫黄及びセレンの如き陰性原子を被覆すればその仕事函数が大きくなつて白金と同じ機構に依る水素添加反応が起り，特にアセチレンの場合にはこの機構に依つてエチレンまで水素添加が起るがそれ以上は進まない所謂部分水素添加の起ることが予測される。

管[2][3]及び松田[2]はこの予測に基いて実験し実際アセチレンの部分水素添加の起ることを見出した。更に東，小林[4]は直接薄膜状態に於けるセレン被覆ニツケル触媒表面の仕事函数を接触電位差法に依り実測し，その値がニツケルより大きく白金に近いことを見出した。

---

1) 堀内：“触媒” 第一輯

2) 管：“触媒” 第三輯　松田：“触媒” 第三輯

3) 管：“触媒” 第一輯

4) 東，小林：“触媒” 本輯

本研究は東，小林の研究の一部としてセレン被覆ニツケル蒸着膜の表面構造を明らかにすることを目的として行われたものである。

試料及び実験方法

1. ニツケル蒸着膜は半径3 cmのガラス管球内に封じ込まれたニツケル線を予め真空中にて電流を通じ約1000°*C*に直熱し，十分ガス抜きを行う。然る後*A.C.* 6～7 *A*を5時間通じて室温*の管球内面に真空蒸着せしめ得られたものである。得られた蒸着膜は全く金属光沢を有し，その膜厚は数千Åと思われる。

2. セレン被覆は上記の管球に予め接続してある精製セレンの封入管より白金の細孔を通じて室温のニツケル蒸着膜上に噴散せしめ得られたものである。之を更に管[2]に依り確められたニツケルとセレンが十分反応し得る条件である200°*C*～250°*C*に1.5時間加熱する。噴散量は噴散の条件より計算の結果*Se*$_6$分子として1.8分子層の厚さに相当する。

3. *X*-線廻折法の試料……仕事函数測定後の管球の管壁の一部より長さ5 *mm*，巾2 *mm*の細片を切り取り之に*Cu-Kα* Radiation を巾0.5*mm*，長さ2 *mm*の矩形スリットを通じて入射せしめ半背面反射法に依りセレン被覆ニツケル蒸着膜の反射図形を得た。

4. 電子線廻折法の試料……同上管壁より長さ5 *mm*，巾1 *mm*以下の細片を切り取り，更に電子線照中に於ける試料表面の帯電を防止するため予め細片の破面にクロームの薄膜を真空蒸着せしめておく。電子線はガラス細片の巾の方向に入射せしめその面上のセレン被覆ニツケル蒸着膜表面の反射図形を得た。

5. 電子顕微鏡観察……試料表面の Methyl-Methacrylate-*Al* 二段レプリカにクロームの Shadow-Casting を施し表面構造の観察を行つた。

實驗結果及び考察

§ 1 *X*-線及び電子廻折法

X-線廻折図形は数千Å大のニツケル微結晶の無方位配列に基く数本の弱い Debye-Scherrer 環と数本の弱く而も拡散したHalo様環とからなつている。他方電子線廻折図形は三本のHalo様環からなり，その中二本には夫々2個の極大が観測されている。その格子面間隔**及び相対強度を第1表に示す。第1図 a) 及び b) は観測せられた*X*-線及び電子線廻折図形を視覚法に依り模型的に再現したものであり，横軸は格子面間隔の Reciprocal Scale を，縦軸は相対強度を示す。即ちこれ等両図形は数千Å大の微結晶の無方位配列からなるニツケル蒸着膜が*X*-

* 実際は蒸発源の熱輻射に依り管壁温度は40°*C*～50°*C*になつている。

**Halo 様環ではその中心，或ひは強度極大の位置に対応する格子面間隔である。

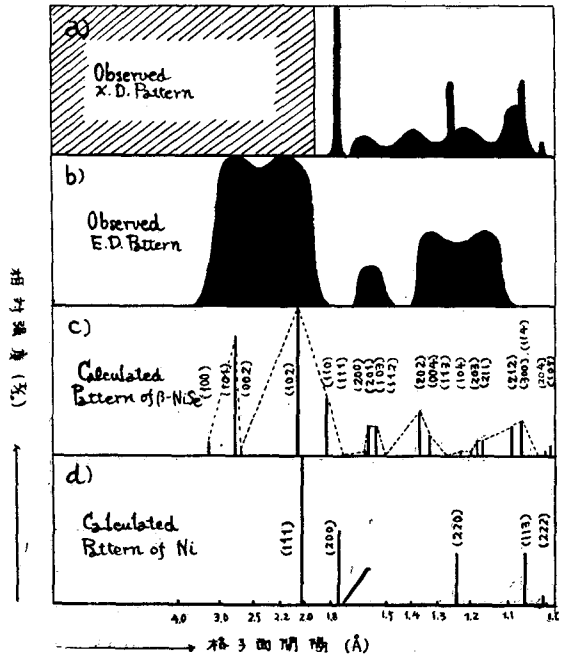
線及び電子線廻折図形に Halo 様環を与えるニツケルに非ざる物質の数分子大微結晶で被覆されていることを示すものである。

第 1 表

X.D. 観測値			*E.D.* 観測値			*Ni* 計算値*		
d	I/I_0	Breadth	d	I/I_0	Breadth	d	I/I_0	(hkl)
			2.76	ss	doublot			
			2.17	ss	halo like			
						2.03	1.00	(111)
1.75	ss	sharp				1.76	0.50	(200)
1.58	w	halo like	1.58	ww	halo like			
1.36	w	halo like						
			1.32	m				
1.25	m	sharp			doublet	1.244	0.30	(220)
1.21	w	halo like			halo like			
			1.15	m				
1.08	w	halo like						
1.07	m	sharp				1.061	0.30	(113)
1.02	ww	sharp				1.017	0.04	(222)

相対強度の順位は ss>s> m>w>wwとする。

第 1 圖



各格子面間隔 d obs. d calcを reciprocal scale に目盛り，その高さは対応する廻折線の相対強度（I/I_0）を示す。a）及び b）は，*X*-線及び電子線廻折図形を視覚法に依り模型的に再現したものであり，a）の斜線部分は試料の陰影のため観測不能の範囲を示す。

* Hanawalt *J.D.* : Ind. Eng. Chem., Anal. *Ed.*, **10** 457 (1938)

§ 2 観測されたHalo様環について

X-線及び電子線廻折図形に見られるHalo様環は試料作製の条件及びその後の経歴*を考慮すればセレン化ニツケルの数分子大微結晶の無方位配列に基くものと思われる。

Levi, Baroni[5]は硫化ニツケル(*NiS*)及びセレン化ニツケル(*NiSe*)のPolymorphismに関する電子線廻折的研究に依り夫々 *α*-, *β*-, 及び *γ*-Formの三態が存在し, その格子形は *α*-Formが Amorphous *β*-Formが Hexagonal (*NiAs*型) 及び *γ*-Formが Rhombo-hedralなることを明にし, 更に *γ*-Formは常温に於いて時間と共に *β*-Formに変態し殊に *γ*-*NiSe*は非常に不安定で唯電子線廻折法に依つてのみ観測し得ることを明かにした。従つて本研究に用いられた試料ではそのセレン化ニツケルは通常の方法**で作られる *β*-Formであろう。此のことは第2表に示された *β*-*NiSe* の格子面間隔及び相対強度の計算値と之等の観測値とを比較し, それ等が一致するか, しないかに依つて確められる。

Oftedal[6]等に依れば *NiAs*型結晶の空間群は D_{6h}^4 に属している。従つて各原子の座標は

Ni (000), (00$\frac{1}{2}$)

Se ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$), ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{4}$)

であり, 従つて *β*-*NiSe* の各格子面間隔及び相対強度は

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}}=\frac{1}{a^2}\left\{\frac{3}{4}(h^2+hk+k^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2\right\}$$

但し　a= 3.66 Å

　　c= 5.33 Å

及び

$$I_{(hkl)}=K.\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin\theta}.j_{(hkl)}|F_{(hkl)}|^2$$

但し　*K*…, 入射*X*-線の強度. 試料の大さ. 単位胞の大さ. 波長に関する常数

θ…Bragg角

$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin\theta}$ 偏光及びLorenz因子

$j_{(hkl)}$…(hkl)-面の頻度数

$F_{(hkl)}$…格子構造因子

に依り計算される。

---

5) Lovi, G.R., Baroni *A.* : Z.S. Krist **92** 210 (1935)

6) Oftedal, I. : Z.S. phys. chem **135** 135 (1927)

* 文献 2) 及び 4) 参照

** 文献 5) 参照

第 2 表

X,D.	β-NiSe 計算値*			E.D.
d^{**}_{calc}	d calc	$I/I_0^{calc.}$	(hkl)	d^{**} calc
2.75	2.75	0.84	(101)	2.75
2.05	2.05	1.00	(102)	1.94
1.83	1.83	0.36	(110)	
1.57	1.59	0.22	(210)	1.57
	1.55	0.21	(103)	
1.35	1.36	0.32	(202)	1.35
	1.33	0.14	(004)	
1.18	1.18	0.10	(203)	1.13
	1.17	0.10	(211)	
1.08	1.095	0.18	(212)	
	1.07	0.17	(300) (114)	

この表の中央の欄は β-*NiSe* の格子面間隔及び相対強度の計算値を示す。一方観測された*X*-線廻折図形の Halo 様環の拡散の度合から結晶粒子の大きさは数分子大であることが予測せられるので廻折図形は *X.D.* 欄に示す如く (210), (103)；(202), (004)；(203), (211)；及び (212), (300)-環は夫々重複して現われるであろう。又電子線廻折図形では*X*-線廻折法に比してその分解能の劣ることを考慮すればこの重複は更に進み E.D. 欄に示す如く現われるであろう。即ち第1表の観測値は第2表の X.D. 及び E. D. 欄と比較さるべきであり表に示される様にこれ等はよい一致を示している。

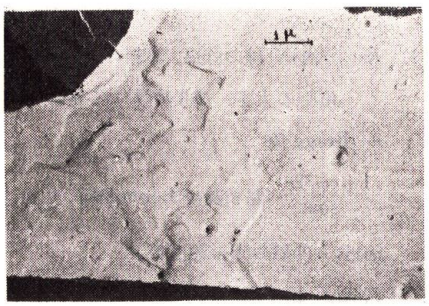
更に又，結晶粒子の大きさは (212) 及び (300) 環が分解されず重複して観測されていることより Scherrer の式***

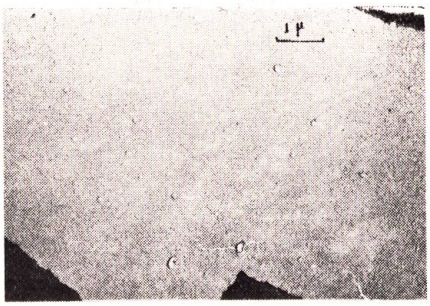
$$\beta = \frac{0.89\lambda}{t\cos\theta}$$

但し　β…Debye-Scherrer 環の半減幅
　　t…結晶粒子の大きさ
　　λ…*X*-線の波長

を用いて計算すれば 34Å となる。

§ 3 電子顕微鏡観察





（写真1）に見る如くガラス表面の構造と思われるわずかな台状構造が認められる以外，

*　相対強度 $I/I_0=0.10$ 以下の格子面間隔 dcalc は省略した。

**　夫々重複せる格子間隔の平均値を示す。

***　微結晶粒子が無歪，立方形，等大而も吸収がないとして導かれたものであるが大略の大きさを知るためには十分利用も得る。

用いられたレプリカ法に特有な解像度*内で全く平坦であつた。これはX-線及び電子線廻折図形より推論される結果と矛盾しない。

結　　語

以上行つて来たセレン被覆ニツケル蒸着膜のX-線，電子線廻折及び電子顕微鏡観察の結果を次の如くまとめることが出来る。即ち，

1. 地金ニツケル蒸着膜は数千Å大の微結晶の無方位配列からなつている。

2. ニツケル蒸着膜に被覆せしめたセレンは地金のニツケルと化合し大略30Å大のβ-$NiSe$の微結晶を作り，之は地金を完全に被覆している。

山口[7]は粉末状態に於ける硫黄及びセレン被覆ニツケル触媒の電子線廻折図形に現われた各廻折環の相対強度及び拡散の度合から，地金ニツケルを被覆せる硫化ニツケル及びセレン化ニツケルの微結晶に対し（100）-面劈開に依り外部にはS^{--}或いはSe^{--}層の露出しているという模型を推論しているが之は本研究の結果及び天然の$NiSe$型格子型を持つ鉱物の劈開性より考えて，地金ニツケル，β-$NiSe$間の結合状態の問題と共にもう一歩進んだ研究に依らなくてはならない様に思われる。

最後に本研究に当り，終始御指導を頂いた研究所々長堀内教授及び小林教授に謝意を表します。

---

* Methyl. Methacrylate-*Al* 二段レプリカ法の解像度についての大くの実験の結晶は100～200Åであり，クロームの shadow-casting の条件に依り之の値はバラつく。

7) 山口，管：“触媒” 第一輯