



Title	金属表面の“活性中心”について
Author(s)	山口, 成人
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 12-14
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22471
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P12-14.pdf



金属表面の“活性中心”について

山口 成人

(科 学 研 究 所)

触媒の表面には「活性中心」が存在する事が普通に知られている。本研究では、活性中心の具体的な形態が電子顕微鏡に於ける酸化レプリカ法に依つて研究された。

金属腐蝕面上の (111) 面

1. 顕微鏡 使用された鉄の単結晶は、線引きと焼鈍とを反覆する事に依り製作された金属線 (直径 2 mm) であつた。ニッケル単結晶の試片は円板 (径 10 mm, 厚 2 mm) であつた。ニッケル円板の表面は (111) 面に平行である様に機械的に方位された。此等の鉄¹⁾ 及びニッケル単結晶²⁾ は茅教授に依り作製された。又、パーマロイ単結晶 (Ni 81.5%) は Bozorth 及び其の協力者に依つて作製された ingot から切り出された³⁾。

此等の単結晶の表面は臭素のアルコール溶液で腐蝕された。試片面に作られ、地金から遊離せしめられた酸化レプリカ膜が電子顕微鏡に依つて観察された⁴⁾。鉄、ニッケル及びパーマロイから得られた顕微鏡像は規則配列した八面体像を示している (第 1, 2 及び 3 図参照)。

金属表面に現われる八面体像は、アルミニウム、不銹鋼等の腐蝕面からも観察される。^{5), 6)} 八面体以外の腐蝕像も時には金属腐蝕面に見出される事もある。^{5), 6)} 触媒として有能な金属、鉄及びニッケルでは八面体像の出現の頻度は、八面体以外のそれよりも著しく大きい。

2. 回 折 顕微鏡実験に用いられたと同一試片の腐蝕面が電子回折反射法に依つて観察された。得られた回折模様は試片のマクロ面の方向を与える。第 4 図は鉄の単結晶の腐蝕面から得られた反射回折模様である。第 4 図に於て測定される結晶面の方位が、第 1 図の顕微鏡像の方位と比較された。第 4 図に於ける (001) 面のマクロ面に対する傾斜 (約 55 度) は、第 1 図の顕微鏡に於て測定される (001) 面の傾斜に近似的に等しい。同様に、パーマロイ及びニッケルの腐蝕面から得られた回折模様も第 2 及び 3 図の顕微鏡と比較された。此の様に、等軸結晶の金属の腐蝕面は高い頻度を以つて (111) 八面体面から構成されている事が結論された。

結晶表面の活性度

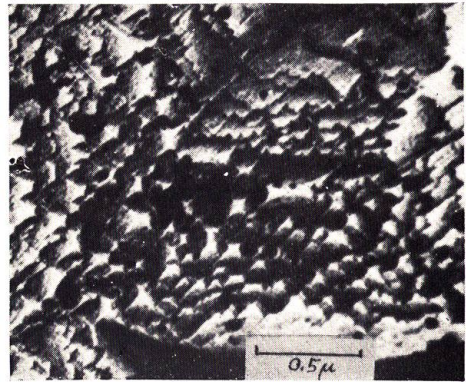
「腐蝕に依つて生成される金属結晶の面 (Facets) は結晶の稜及び隅 (Corners-Edges) よりも化学的により活性である。」此の事は観察された酸化膜の顕微鏡像から直ちに結論される。

酸化レプリカの顕微鏡拡大像に於て注目される事は、酸化膜が相当する結晶面 (Facets) に於て厚く、相当する結晶稜及び隅に於て薄い事である。結晶面に於る酸化膜の厚さは、約 300 Å であるが、結晶稜及び隅に於る酸化膜の厚さは約 100 Å である。^{7), 8)} 此の事実は腐蝕に依つて生成される結晶面は、結晶稜及び隅よりも約 3 倍だけ化学的により活性であることを意味する。此の現象は金属の腐蝕面に作られた酸化レプリカに於て常に認められる。^{5), 6)} 又此の現象は観察される腐蝕像の種類に無関係である。



第 1 圖

鉄単結晶の腐蝕面に生成された酸化レプリカ膜の顕微鏡像。規則正しく配列した八面体面が認められる。酸化膜は結晶稜及び隅で薄く、結晶面で厚い。



第 2 圖

パーマロイ単結晶の腐蝕面に作られた酸化レプリカの顕微鏡像。八面体面が規則正しく配列している。酸化膜は結晶稜及び隅で薄く、結晶面上で厚い。



第 3 圖

ニッケル単結晶の腐蝕面上に作られた酸化レプリカ膜の顕微鏡像、八面体面がレプリカされている。



第 4 圖

第 1 圖の鉄単結晶腐蝕面からの回折模様。入射線の方向は帯軸 $[110]$ に平行 (001) 面とマクロ面との間の角度は第 1 圖で測定される値と近似的に等しい。

接触面の活性係数

接触面積に対する活性面の比率 (a) が、観察された酸化レプリカの顕微鏡像から近似的に測値される。

$$a = \frac{S}{S+\sigma} \simeq \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right),$$

ここで S は結晶面の面積、 σ は第 1 図の八面体の一結晶稜の面積を表わす。 a は接触面の活性係数を表わす。第 1 図で測値される様に

$$\frac{\sigma}{S} = 0.2$$

である時は

$$a = 80\%$$

此の活性係数の値は多数の測定者に依つて得られた酸化レプリカの顕微鏡像に於て近似的に一定である⁷⁾。金属面に現れる全活性面は全接触面に活性係数を加算する事に依り得られる。全接触面は、例えば物理吸着に依つて測定される。本研究で定義された活性係数の概念は、化学的に腐蝕されたニッケル及び鉄の細線で以つて行われた触媒実験結果に応用されるであろう。

總 括

1. 金属触媒の接触面の考察に当つては、接触網平面としては等軸格子の (111) 面を採る事が合理的である。
2. 腐蝕に依つて作られる金属結晶の結晶面 (Facets) は結晶の稜及び隅よりも約 3 倍活性である。
3. 腐蝕面に現れる活性域の面積は接触面積の約 80% である。

文 献

- 1) 鐵試片は早稲田大學中山忠行氏から借用した。
- 2) ニッケル試片は北海道大學觸媒研究所長堀内壽郎氏から借用した。
- 3) J. G. Walker, H. J. Williams and R. M. Bozorth, *Rev. Sci. Instr.*, **20**, 947 (1949)
- 4) E. M. Mahla and N. A. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **19**, 378 (1948).
- 5) H. Mahl, "Metallurgical Application of the Electron Microscope", *Inst. Metals (London) Monograph and Rept. Ser. No. 8*, 37 (1950).
- 6) V. E. Cosslett, "Practical Electron Microscopy", p. 228. Butterworths Scientific Publications, Ltd., London, (1951).
- 7) S. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, **23**, 935 (1952).
- 8) R. D. Heidenreich and E. A. Nesbitt, *J. Appl. Phys.*, **23**, 352 (1952).