



Title	銅・ニッケル混合觸媒の表面について
Author(s)	竹内, 豊三郎; 阪口, 雅一; 能坂, 恒夫
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 20-29
Issue Date	1955-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22473">https://hdl.handle.net/2115/22473</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P20-29.pdf



# 銅・ニッケル混合触媒の表面について

竹内豊三郎・阪口雅一・能坂恒夫

(富山大文理)

## 緒 言

銅に極めて微量の不純物，特にニッケルが混入した触媒の下では，ベンゼンの水添反応が急速に進行するが，純銅では殆んど進行しないことが Ipatieff 等<sup>1)</sup>によつて報告されている。

このことについて Shelwood は<sup>2)</sup> Morris 及び Ross 等のニッケル混合触媒についての受磁率測定実験の結果を引用して，混入したニッケルが金属的な状態で触媒の表面に集合しているか，又はニッケル分率の大きい銅との合金が出来ているかの，いずれかであると推定した。また Emmett 等<sup>3)</sup>は水添反応の実験から，ニッケルが表面に浮き出して，薄膜を形成しているか，又は銅の結晶配列を特に活性である様な様式に変えるかのいずれかであろうと推定した。

本報は，混入したニッケルが銅粒子の表面にどのような状態で存在しているかを，より明らかにする目的で行つた実験についてのものである。

周知の様に，ニッケル及び銅等の金属が塩化水素と反応すれば，それぞれ水に可溶性塩化物並びに，水素を生成する。堀内氏等<sup>4)</sup>は各種の金属板について，塩化水素を反応させ，金属の種類と反応量との関係を求めた。

この様な方法を 1% のニッケル混入銅触媒に応用し，生成するニッケル及び銅の塩化物を定量することから，触媒表面に在るニッケルの量を判定し，更に電子線回折及び，電子顕微鏡による結果並びに，低温における触媒に対する窒素の吸着実験の結果を総括して，そのニッケルの存在の状態を推定した。

## 〔I〕 触媒と鹽化水素との反應

### 試 料

1% ニッケル混入銅触媒 (以後，混合触媒と略称する) は，ニッケル及び銅の酸化物を，原子数の比が 1% に相当する様に混合したものを，特級の硝酸に溶かし，充分攪拌した後，湯浴上にて乾燥してから，温度 400°C の電気炉で充分焼いたものを還元して用いた。この場合使用した銅及びニッケルの酸化物は次の様にして得たものである。

石津製薬 K.K. 及び関東化学 K.K. 製の金属銅板，及びニッケル粒状のものを，それぞれ特級の硝酸に溶かし，得られた各硝酸塩をいずれも蒸留水で数回再結晶した後，400°C の炉の中で焼いたものである。

塩化水素は，特級塩酸を熱して，発生するガスを液体酸素に冷却したトラップに集め，これを数回真空蒸溜してから，五酸化燐の粉末と共存させ，約 1 週間乾燥させたものである。

### 装置及び操作

実験に際し，比較のため混合触媒の外に，銅及びニッケルの各単独触媒をも同時に反応さ

せ、同一条件における反応量を求めた。第1図はその装置の主要部である。

反応器 A 及び水銀マンネーター M を含む、活栓 1, 2 までの容積は約 380 cc で、A の中へニッケル、銅及び混合触媒の各酸化物をそれぞれ、0.5, 2.0, 2.0 g あて硝子製ポートに容れ並べて置く。反応器を排気した後水素を入れ、トラップ U を液体酸素で冷却して、反応器の外側の炉の温度を 200°C に保ち

約 4 週間還元を続けた。還元を始めて約 2 週間後には水素の圧の減少が殆んど認められなくなる。還元中には屢々充分排気し、また、トラップ U 中に凝縮している還元によつて生じた水を除去した後、新たに水素を入れる操作を繰返えし行つた。

還元に使用した水素は電解で得たものを、パラジウム盲管を透し精製したものである。

還元後に反応器を 200°C に保ちながら、3 乃至 4 時間排気し、圧力が  $10^{-5}$  mm Hg 以下になつてから塩化水素との反応を行つた。

この場合、反応器の温度を 150°C とし、トラップ U を氷の浴に変え、活栓 3, 1, 2 間の容積既知の部分に圧力計 M にて一定圧の塩化水素を採り、活栓 3 を開いて A の部分に膨脹させた。この様にして数分乃至数 10 時間放置した後、U を再び液体酸素浴に変え、未反応の塩化水素を凝結させることにより反応を止めた。この時 M の示す圧を生成した水素によるものとして、その値から塩化水素の反応量を決めた。

次に反応温度を室温にまで下げ、排気した後反応器を切断して、試料を取り出し、これ等を充分水で洗い、その液について、ポーラログラフィにより規定の方法で各金属イオンを定量した。

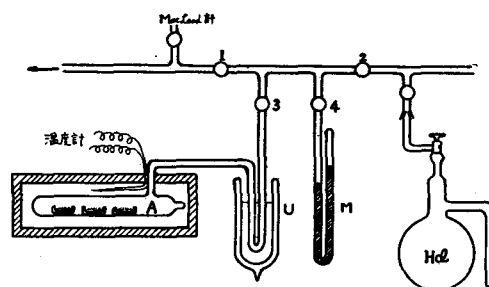
各触媒の表面積は  $-183^{\circ}\text{C}$  におけるエチレンの吸着による B 点プロットの方法に従つて求めた。

### 塩化水素との反応結果

塩化水素との反応結果を第 1 表に、表面積測定結果を第 2 表にそれぞれ示す。但し第 1 表中の S は単独触媒を、M は混合触媒をそれぞれ示す。第 1 表第 3 行の  $\Delta P_{\text{HCl}}$  は反応により減少した塩化水素圧を、第 5 行は触媒 1 g から生成した金属各イオン数を、第 6 行は銅及びニッケル各単独のものについてこれ等の数を各触媒 1 g の表面原子数で除した値を、又第 7 行は第 6 行に示したニッケルと銅との原子数の比である。但し、第 7 行の計算に際し、銅については (100) が、又ニッケルについては (100) 及び (110) が 2 対 1 の割合に表面に出ていると仮定<sup>5)</sup>、各格子常数を銅では  $3.608 \text{ \AA}$ 、ニッケルでは  $2.49$ 、及び  $3.52 \text{ \AA}$  の各値を用いた。

表中の第 7 行、No. 1 の結果から、ニッケル単独触媒粒子の約 1 層が塩化水素と反応した時間に、銅の約 16 層が反応し、同じく No. 2 の結果から、ニッケルが約 2 層まで反応している間に、銅は約 33 層反応したと云い得る。即ち単位面積当りの反応量比は銅の方がニッケルより遙かに大きく、その比は第 8 行から知れる様に大凡 15 対 1 になる。重量当りの反応量の比はこれと逆にニッケルの方が銅よりも大きいことが第 6 行から知れる。

第 2 図は第 6 行の結果を図示したものである。但し縦軸には生成イオン数の対数値が、又



第 1 圖 鹽化水素と反應装置

第 1 表 HCl との 反 應 結 果

(反 應 温 度 150°C)

實 験 番 號 No.	還 元 温 度 (°C)	$\Delta P_{HCl}$ mm Hg	試 料	イ オ ン mol/g (cata)	イ オ ン 數/g(cata)	イ オ ン 數/site	Cu : Ni
1	200	14.4	S Cu Ni	$1.86 \times 10^{-4}$ $1.19 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{20}$ $7.10 \times 10^{20}$	15.6 1.1	14.2 1
			M Cu Ni	$2.53 \times 10^{-3}$ $3.75 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{21}$ $2.26 \times 10^{19}$		
2	"	14.2	S Cu Ni	$4.01 \times 10^{-4}$ $2.34 \times 10^{-4}$	$2.42 \times 10^{20}$ $1.405 \times 10^{21}$	33.6 2.2	15.3 1
			M Cu Ni	$1.33 \times 10^{-3}$ $4.50 \times 10^{-5}$	$7.99 \times 10^{20}$ $2.70 \times 10^{19}$		
3	"	9.6	S Cu Ni	$9.60 \times 10^{-5}$ $5.94 \times 10^{-4}$	$5.78 \times 10^{19}$ $3.57 \times 10^{20}$	8.03 0.56	14.3 1
			M Cu Ni	$8.30 \times 10^{-5}$ $9.25 \times 10^{-5}$	$5.30 \times 10^{19}$ $5.60 \times 10^{19}$		
4	"	7.8	S Cu Ni	$7.00 \times 10^{-5}$ $5.56 \times 10^{-4}$	$4.35 \times 10^{19}$ $3.46 \times 10^{20}$	6.05 0.54	11.2 1
			M Cu Ni	$4.50 \times 10^{-5}$ $2.00 \times 10^{-5}$	$2.70 \times 10^{19}$ $1.24 \times 10^{19}$		
5	"	3.0	S Cu Ni	$1.17 \times 10^{-5}$ $6.52 \times 10^{-5}$	$7.03 \times 10^{18}$ $3.92 \times 10^{19}$	0.972 0.0612	16.0 1
			M Cu Ni	$2.00 \times 10^{-5}$ $1.99 \times 10^{-5}$	$1.22 \times 10^{19}$ $1.20 \times 10^{19}$		
6	"	3.0	S Cu Ni	$2.15 \times 10^{-5}$ $9.04 \times 10^{-5}$	$1.29 \times 10^{19}$ $5.44 \times 10^{19}$	1.79 0.085	21.0 1
			M Cu Ni	$3.90 \times 10^{-4}$ $7.90 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{20}$ $4.75 \times 10^{19}$		
7	"	0.3	S Cu Ni	$3.70 \times 10^{-7}$ $2.24 \times 10^{-6}$	$2.23 \times 10^{17}$ $1.35 \times 10^{18}$	0.031 0.00211	14.7 1
			M Cu Ni	$3.75 \times 10^{-6}$ $2.69 \times 10^{-5}$	$2.26 \times 10^{18}$ $1.61 \times 10^{19}$		
8	400	1.0	S Cu Ni	$1.13 \times 10^{-5}$ $1.56 \times 10^{-5}$	$6.82 \times 10^{18}$ $9.40 \times 10^{18}$	0.946 0.015	63.0 1
			M Cu Ni	$8.3 \times 10^{-5}$ $1.05 \times 10^{-4}$	$5.00 \times 10^{19}$ $6.32 \times 10^{19}$		
9	500	2.05	S Cu Ni	$6.55 \times 10^{-6}$ $5.90 \times 10^{-6}$	$3.95 \times 10^{18}$ $7.12 \times 10^{18}$	0.548 0.0112	(49) 1
			M Cu Ni	$8.43 \times 10^{-5}$ $3.06 \times 10^{-5}$	$5.08 \times 10^{19}$ $1.85 \times 10^{19}$		

第 2 表 銅, ニッケル各單獨觸媒の表面積  
200°C 還元

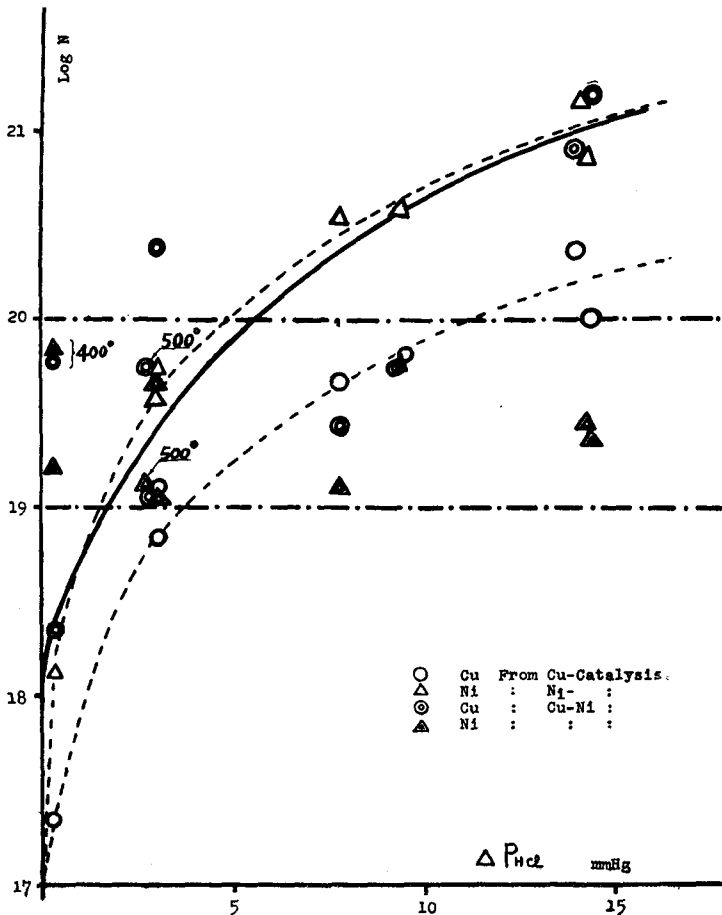
試 料	cm <sup>2</sup> /g
Cu	$4.7 \times 10^3$
Ni	$49.2 \times 10^4$

横軸には塩化水素の減少値がそれぞれ示されている。

図から明かな様に、各イオンの生成量は各単独触媒では塩化水素の減少量と共に増大している。

混合触媒では、銅イオンの生成量は単独触媒についてと同じ様に、塩化水素減少量と共に増大するが、ニッケルイオンの生成量は、塩化水素の減少量には関係なく、常に  $10^{19}$  個の範囲内にある。

触媒の還元温度を更に上げ、 $400^{\circ}\text{C}$  及び  $500^{\circ}\text{C}$  にて処理したものについて、同じく  $150^{\circ}\text{C}$  で塩化水素反応を行った結果については第1表 No. 8 及び No. 9 から、または、第2図からも知れる様に、混合触媒からのニッケルイオンの数は  $200^{\circ}\text{C}$  還元の場合と同じ範囲内の値を示す。即ちニッケルイオンの数は還元温度には無関係である。



第2圖 鹽化水素との反應結果

## (II) 窒素の低温吸着実験

### 装置及び操作

混合触媒の酸化物 5.0 g を採り、前報のと同じ装置及び操作で窒素の吸着を、液体の酸素及び窒素浴の温度、即ち  $-183^{\circ}\text{C}$  及び  $-190^{\circ}\text{C}$  の二温度について行つた。

始めに、触媒を  $200^{\circ}\text{C}$  で 4 週間還元したものについて吸着等温曲線を求めた後、エチレンを用い  $-183^{\circ}\text{C}$  における B 点プロットから表面積を求め、次に触媒を水素気流中で  $400^{\circ}\text{C}$  に上げ、1 週間放置した後、これについて同様に窒素吸着及び表面積の測定を行つた。

エチレン並びに窒素の製法は前報と同じである。

### 窒素吸着の結果

第 3 表は混合触媒の表面積と還元温度との関係を、第 3 図は触媒単位面積当りの吸着量と平衡圧との関係をそれぞれ示す。

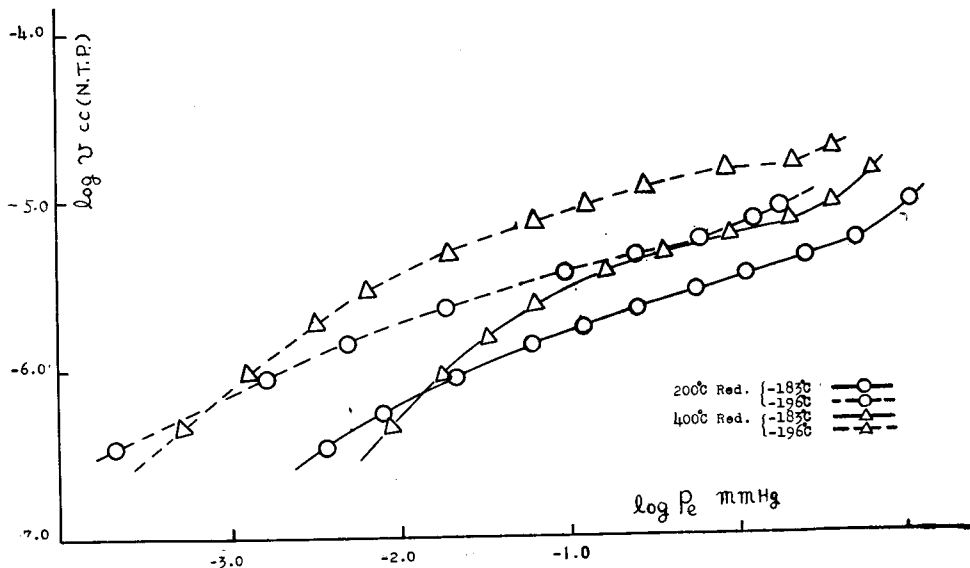
第 3 表 銅、ニッケル混合  
触媒の表面積

還元温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{cm}^2/\text{g}$
200	$9.05 \times 10^3$
400	$1.74 \times 10^3$

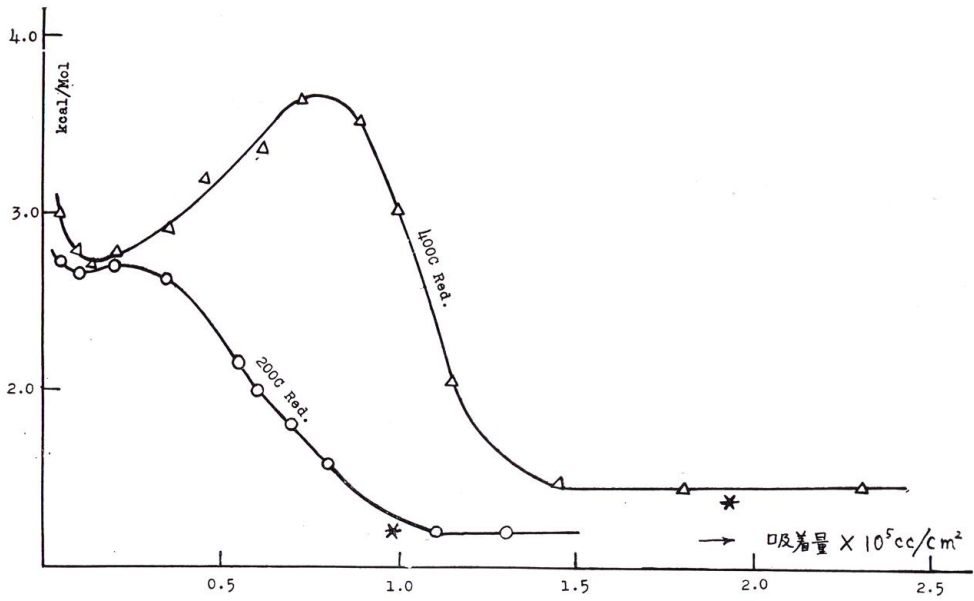
図から明らかな様に、単位面積当りの吸着量は、同じ温度においては  $200^{\circ}\text{C}$  還元のものより、 $400^{\circ}\text{C}$  のものが平衡圧の特に小さい場合を除けば一般に大きい。これ等の等温曲線から、クラジウス・クラペイロンの式に従い、吸着熱を求めると第 4 図のようになる。ここに縦軸は吸着熱を、横軸は面積当りの吸着量を示す。

又図中の  $\times$  印は窒素の単分子膜完結量に相当する所である。

いずれの還元温度の場合でも、初期の吸着熱は比較的大きく、 $3 \text{ Kal/mol}$  を越える。しかし、吸着量の増大につれて、吸着熱は一旦低下するが、再び増大する。その増大における極



第 3 圖 混合触媒に対する窒素の等温吸着曲線



第4圖 混合觸媒に對する窒素の吸着熱と吸着量との關係

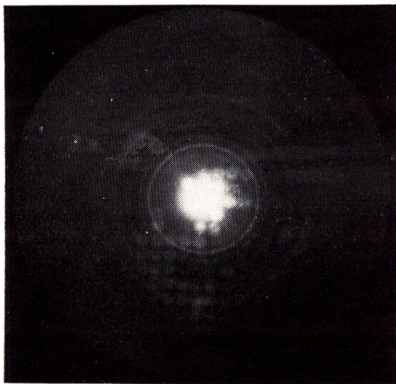
大値は、200°C還元のものでは2.7 Kcalで、400°C還元のものではそれより遙かに大きく、3.7 Kcalの値を示す。

又この様な熱の上昇は還元温度の上昇に従い、単分子膜完結点の側に移動している。

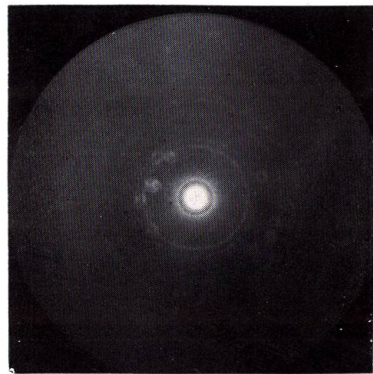
前報の銅觸媒の場合には、単分子膜完結点附近で再び、吸着熱の上昇することが認められた。本実験では、高压側の測定において設備上の不備からこの様な上昇値の存在を正確には求められなかつたが、更に注意深く観測を行えば恐らく見出される筈と思われる。

### 〔III〕 電子線回折の結果

200°C及び400°Cの各温度で還元した混合觸媒について電子線回折を行つた結果、いずれについても銅に相当するデバイセラ環が得られたが、試料の電子線に對する位置を変えると屢

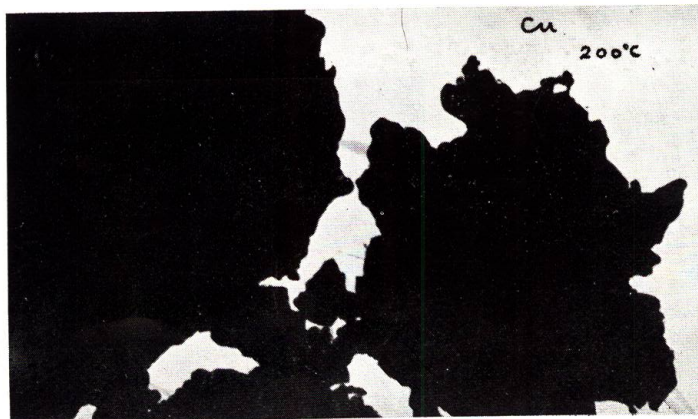


(a) 200°C還元

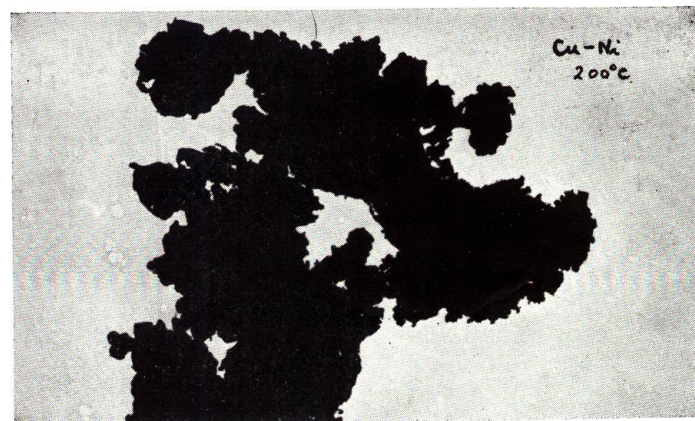


(b) 400°C還元

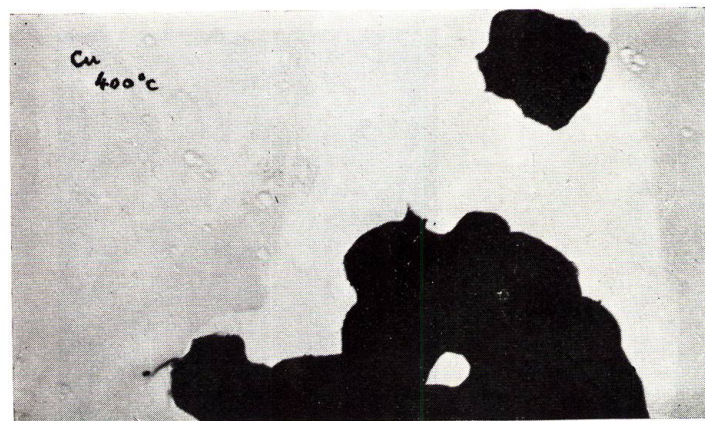
第5圖 銅、ニッケル混合觸媒に對する電子線回折結果



(1) 銅 觸 媒 200°C 還元



(3) 銅・ニッケル混合觸媒 200°C 還元



(2) 銅 觸 媒 400°C 還元



(4) 銅・ニッケル混合觸媒 400°C 還元

第 6 圖 銅及び混合觸媒の電子顯微鏡寫眞 (X 10,000)

々酸化ニッケルの定数と一致する環が見出された。しかして銅とニッケルとの合金に相当すると推測される値のものは得られなかつた。

また、400°Cの還元温度のものには、デバイセラ環中に粒子が見出された。第5図はこれ等の結果である。

#### 〔IV〕 電子顕微鏡による観察

第6図は混合触媒並びに銅単独触媒についての電子顕微鏡による結果である。

混合触媒では銅単独のものに比べ、表面の凹凸が極めて多く、特に還元温度の低い200°Cのものについては著しく、又その表面に、直径500 Å程度或いは、それ以下の粒子が多数附着していることが注目される。400°Cではこの様な粒子は減少し、表面が全般に平滑化されているが、同じ還元温度の銅単独のものに較べて遙かに凹凸が多い。

#### 〔V〕 考 察

塩化水素と触媒との反応の結果から、混合触媒では塩化水素の消費量と共に、銅イオンの生成量は増大しているが、ニッケルイオンは常に $10^{19}$ 個の単位で大凡一定した値を示すことが知れた。

反応器の炉の温度分布に $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度の差異が認められたから、若し、これが一様に保持されたなら、その生成量の差は更に小さくなつたと思われる。これ等の値を平均すれば、 $2.8 \times 10^{19}$ となる。

ニッケルの量がこの様に塩化水素の反応量とは無関係に一定値を示すことから、触媒表面にはこれだけの量のニッケルしか存在していないと推察し得る。

上に述べたニッケルイオン量の平均値と、始めに混入したニッケル量とから、混入した全ニッケル量の約3%のものが触媒の表面に存在していると云える。

次にこの様なニッケルが、表面にどのような状態で存在しているかを推定する。

電子線回折の結果では、銅及び屢々酸化ニッケルに相当するデバイセラ環が得られ、銅・ニッケルの合金に相当すると推定されるものは見出せなかつた。このことから、表面に在るニッケルは銅とは合金を作ることなしに、大凡数百個程度の原子が集団して所々に散らばつて見做すことが出来る。

ニッケルが酸化物の状態で見出されたことは、測定までの間に約10分前後空気中で晒されたため、酸化速度の極めて速いニッケルが酸化したことによると思われる。

銅とニッケルとは比較的溶け合い難いことは G. Masing<sup>6)</sup> により見出されている。又 Kucznski<sup>7)</sup> が銅又はニッケルの直径約0.5 mm程度の粒子をそれぞれニッケル又は銅の板に乗せ、水素気流中で700°Cの温度処理を行つた所、いずれについても、期待される様に容易には融け合わず、接合部分のみ一部焼結し、しかも接合部が細くくびれ、且つ銅側のつけ根に深い切り込みが出来ることを見出している。

この様な例、及び混合触媒の電子顕微鏡からの結果において見出される表面の微粒子の形態、及び電子線回折の結果から、触媒表面のニッケル粒子は銅と焼結していると推定される。この様に焼結しているとされるニッケル粒子を球状と仮定し、その平均の大きさを次の様に推定してみる。

一般に粒子の直径  $D$  は、その物質の比重  $\rho$ 、及び単位重量当りの粉体の表面積  $S$  と次の

様な関係がある。

$$D = 6/\rho S$$

ここに  $S$  の値として、ニッケル単独触媒を  $200^{\circ}\text{C}$  で還元したものについてエチレンを用い  $-183^{\circ}\text{C}$  の温度で実測した値、 $49 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$  を、また  $\rho$  を 8.85 とすれば

$$D = 1.1 \times 10^{-6} \text{cm}$$

を得る。この値は電子顕微鏡に見出される触媒表面上の微粒子の大きさと大凡一致する。

この様な平均直径を有する粒子の 1 個の中に含まれるニッケル原子の数  $n_{\text{Ni}}$  は次の関係から求められる。

$$n_{\text{Ni}} = \frac{4\pi D^3 \rho N}{12M}$$

但し、 $N$  はアボガドロ数、 $M$  はニッケルの原子量である。この様にして得た  $n_{\text{Ni}}$  と、表面に在ると見做されるニッケル原子数及び、混合触媒の表面積  $9.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2$  の値から、触媒の全表面積に対するニッケル粒子の表面積の割合を求めれば 23% となる。

$200^{\circ}\text{C}$  還元の混合触媒に対する窒素の吸着熱曲線において見出される熱の上昇は吸着率が 0.2 附近から始まる。この値は全表面に対するニッケル粒子面積の割合の推算値とよく一致している。このことからニッケル粒子面が銅の面より活性であつて、窒素吸着において、ニッケル粒子面が早くに窒素で覆われてしまうと推定することが出来る。

然し乍ら、混合触媒に対する水素の高温における吸着熱が、銅単独についての値に非常に近く、ニッケルに対する値よりも遙かに小さいことが見出されている<sup>8)</sup>。この事実及びニッケルに較べて銅の融点が  $500^{\circ}\text{C}$  近くも低いことから、触媒表面のニッケル粒子は、還元中に銅の蒸着によりその表面が覆われるとすべきであろう。

水素の気流中で蒸着させた銅が、通常の方法で得た純銅触媒よりも圧倒的に活性であることは Beek によつても見出されている<sup>9)</sup>。混合触媒と塩化水素との反応から得られるニッケルイオンの量が、還元温度と無関係に一定値を示すことから、混入したニッケルは触媒が酸化物の状態のときから既に、ニッケル酸化物の集合した粒子となつて、銅に混合していると推定される。従つて、表面に在るニッケル粒子の大きさを任意に変えようとするには、酸化物を作る条件を変えればよいことが推測される。

前報に述べた様に、銅単独触媒に対する窒素の吸着に於て、吸着率が 1 よりも小さい所で吸着熱の上昇が見出される場合、初期の吸着熱は比較的小さな値、即ち約 1.7 乃至 2.5 Kcal 程度から出発する。しかるに混合触媒では、 $200^{\circ}\text{C}$  及び  $400^{\circ}\text{C}$  の両還元温度のいずれについても初期の吸着熱はこれよりも高く、3 Kcal を越え、しかも還元温度の上昇によつても銅単独の場合と異なり、その値は減少しない。このことはニッケル上に蒸着した銅と純銅からの単結晶との性質の差異によるものとしなければならない。

還元温度の上昇に伴つて、途中に見られる吸着熱の上昇値が大きくなるのは、ニッケル粒子面における銅の蒸着膜の成長と共に、銅粒子においても前報に述べた様に、特定な単結晶面が成長し、低温における吸着に活性な場所が全体として増大するためと推察される。

銅及びニッケルの各単独触媒の単位面積当りの塩化水素の反応量は、銅の方が常にニッケルよりも遙かに大きいことが見出された。この様な結果は堀内氏等<sup>10)</sup>の銅、ニッケルの各金属板から得た値とは逆の関係になる。このことから、粉末触媒の表面の内容は、これ等の金属板

とは可成り異つていることが知れる。このことについては今後更に研究を進めるつもりである。

本研究における電子線回折は科研の山口成人博士に、又電子顕微鏡は富山県立工業試験場矢後氏によつた。又液体酸素及び液体窒素はそれぞれ昭和電工及び日産化学の富山工場から戴いた。茲に深く感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) V. N. Ipatieff, B. B. Corson, I. D. Kurbatov, *J. Phys. Chem.*, **43**, 598 (1939).
- 2) P. W. Selwood, "Magnetochemistry" 257 (New York 1943).
- 3) P. H. Emmett, N. Skau, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1029 (1943).
- 4) 堀内・渡邊・田部, *觸媒*, **9**, 21 (1953).
- 5) 山口成人, 日化, 年會, 構造化學討論會 (昭22. 4).
- 6) Georg Masing, *Grundlagen der Metallkunde* (1951).
- 7) Kuczynski, *J. Metals*, **187**, 169 (1949).  
Kuczynski, *J. Metals*, **185**, 813 (1949).
- 8) 竹内・阪口・石出, 日化, 第7年會講演 (1954).
- 9) O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.*, No. 8, 125 (1950).
- 10) 堀内・田部・渡邊・田中, *觸媒*, **9**, 30 (1953).