HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セレン被覆ニッケル觸媒の表面状態に關する研究(第4報)：ニッケル蒸着膜及びセレン化ニッケル被覆ニッケル膜の水素とアンモニアの吸着による接触電位差の変化に就いて
Author(s)	東, 克彦; 小林, 秋男
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 13, 45-56
Issue Date	1956-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22507
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P45-56.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セレン被覆ニッケル觸媒の表面狀態に關する研究 (第4報)

ニッケル蒸着膜及びセレン化ニッケル被覆ニッケル膜の水素とアンモニアの吸着による接触電位差の変化に就いて

東　克彦　小林秋男
(北大触媒研究所)

(昭和31年3月受理)

Research on the Surface State of Selenium Coated Nickel Catalyst (Part IV)

Katsuhiko AZUMA and Akio KOBAYASHI

Abstract

The changes of contact potential difference, for short, C.P.D., of evaporated Ni film and NiSe-coated Ni film referred to an Au electrode have been measured by the method of vibrating condenser, in atmosphere of H_2, NH_3 or in mixed atmosphere of H_2 and NH_3. By adsorption of H_2 on the Ni film, the increase of work function and, at the same time, the decrease of electric resistance have been observed. The C.P.D. of the NiSe-coated Ni film on which H_2 and NH_3 were adsorbed has decreased monotonously as rising the temperature of the film without heating the reference electrode, in the temperature range from 20°C to 80°C. This result can be attributed to evaporation of adsorbed NH_3 molecules. The change of C.P.D. of NiSe-coated Ni film with illumination of light, $(\Delta CP)_L$, has been measured in the case of NH_3 ambient. The result showed that the sign of the charge of adsorbed NH_3 molecules on the surface is positive regardless of the orientation of NH_3 dipol on the surface.

緒　言

Ni は H_2 吸着により仕事函数が 0.1 eV 増加すること，又 Ni に NiSe を被覆すれば Ni より 0.7 eV も仕事函数が増加することを阻止電圧法によつて第1報[1]に報告した。第2報[2]では H_2 及び NH_3 混合ガス中で NiSe 膜の Au に照合した接触電位差 (C.P.D.) は 80°C では室温に於けるよりも 0.15 V 大きいことを観測した。此の測定では NH_3 吸着による Au 電極の温度変化に伴なう表面電位変化を避け得なかつたので此の点を更に検討すると同時に，NiSe 面に吸着している NH_3 の帯電狀態を知るのが今回の研究の目的である。

先の実験と同じく室温で硝子面に真空蒸着して得られたNi膜とこれにSeを被覆熱処理して得られたNiSe被覆Ni膜との両者に就いてH_2及びNH_3の吸着による接触電位差の等温変化と等圧変化とを測つた。又Ni膜に就いては電気抵抗変化の同時測定を，NiSe被覆Ni膜に就いては光照射[3]による接触電位差変化を測つた。

接触電位差はKelvinの振動容量法[4]により測定し，電気抵抗はホイートストン・ブリッヂ，ガス圧はDardel型ピラニ・ゲーヂ[5]により測り，電極温度は電極表面附近にある*W*-Ni熱電対により追跡した。

§1. 實驗裝置及び操作

(1) 測定用セル

測定には2種類の型のセルを使用した。即ち，滑走型*C*(I) (Fig. 1 a) と廻転型*C*(II) (Fig. 1 b) である。

C(I)： 第2報に於けるセルと同じ型式のものである。径6 cmの硬質硝子管の中心部に径1 mmのタングステン棒が2本平行にわたしてあり，縦，横及び厚さが夫々1.5 cm, 2.5 cm及び1 mmの硬質ガラス板が両側面に融着されたフェルニコ片*F*でタングステン・レールに接触しながら，*C*(I)を傾けるならば，滑り動くことが出来る。硝子板は図で*N*の下ではNiを，*h*の真下ではSeが蒸着されて供試電極*T*となる。*T*より外部への導線としてはタングステン・レールがそのまま役立つ。硝子板中央にはその裏面からW-Ni熱電対の熔接点*t*が埋め込んであり，これによつて*T*の温度を知る。振動舌であるNi板(2×1 cm²)に下方タングステンコイル*H*内に収めたAuを蒸着して，対向Au電極*V*として使用する。振動舌は径1 mm，長さ10 cmのタングステン棒*w*に熔接され，*w*の他端は外径5 mmの細い硝子管端*v*に封じ込まれて居り，初段増幅回路に連結される。此の*v*の端を発振器で駆動するのである。

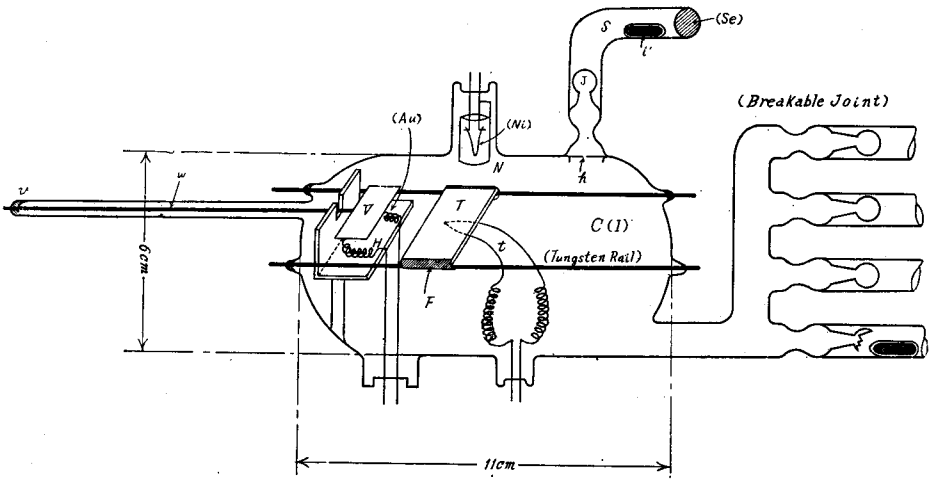


Fig. 1 a.

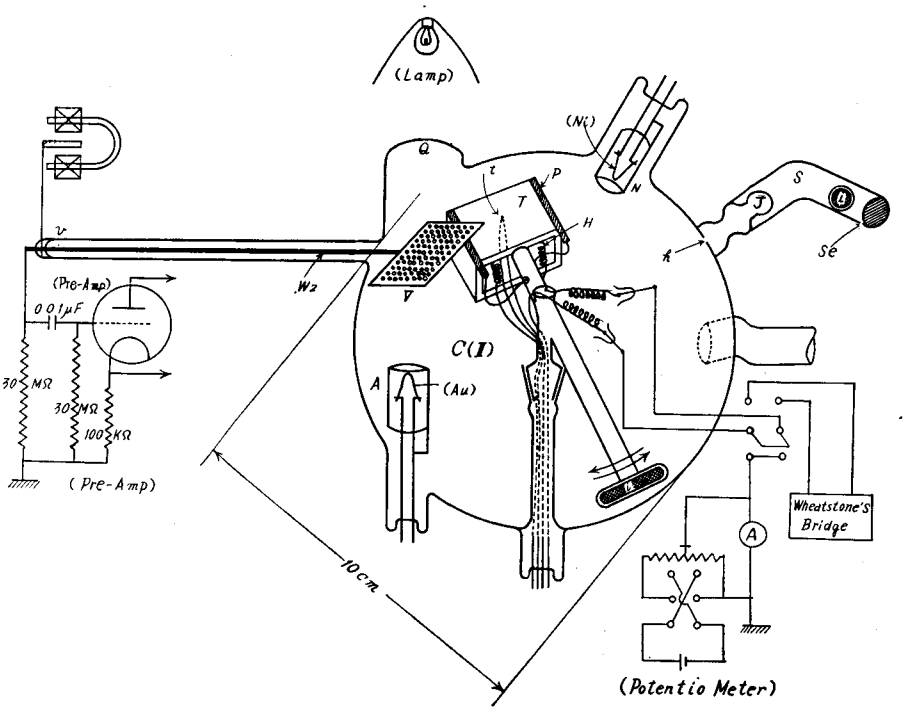


Fig. 1 b.

C(II): Tの移動にはセルを傾けなければならないというC(I)の不利を避ける為に，C(II)では，直径10 cmの硬質ガラス製の球の中心部を支点として供試電極Tは外部より磁石により廻転させ得る様にした。厚さ1 mmの硬質硝子で1.5×2.5×1 cm³の小函をつくり，一側面は開放して内部に電極加熱用のタングステンコイルHを収めておく。函の上面にNの位置でNiを，hの位置でSeを蒸着して供試電極面Tとなる。振動対向電極Vは予め金鍍金をしたNi網に更にAよりAuを蒸着したAu電極である。Vの真上には石英窓があり，外部の光源からの光はVの網目を通つて測定位置にあるTを照射することが出来る。硝子函表面二箇所に融着してあるPt小片より導線が外部にとり出され，接触電位差 (C.P.D.) 及び電気抵抗 (ρ) の測定回路に導かれる。

(2) 試　　料

Ni膜は直径0.25 cm，長さ4 cmの純Ni線を直接交流加熱により供試電極用硝子面T上に真空蒸着して得られたもので，蒸着時の硝子面温度は約60°Cであつた。

Seは Kahlbaum 分析用粉末Seを予め充分ガス抜きしてから真空中でSe封入管Sに収め，Sは可砕栓J，ピンホールhのある薄Pt板を経てセルに融着している。Sを所要温度にして，Jを砕けばSe蒸気はhよりセル内に噴散する[1]。

H_2はPd盲管で濾したもの，NH_3は工業用ボンベより苛性カリ，曹達ライムのトラップを通した後真空系に用意した容器に蒸溜しこんだものを使用した。これ等のガスは長さ7 cm,

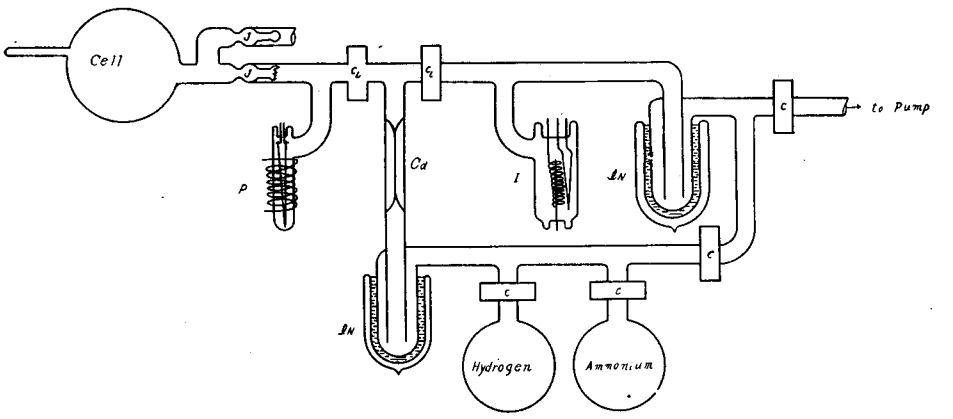


Fig. 1 c.

J: Breakable Joint
P: Pirani Gauge (Dardel Type)
I: Ionization Gauge (Alpert Type)
C_d: Capillary Conductance
l_N: Liq. Nitrogen Trap
c_L: Greaseless Cone-and-Socket Joint
c: Vacuum Tap

内径約 0.02 mm の毛細管をスローリークとして測定セル内に導入した。

(3) 排氣操作 (Fig. 1 c)

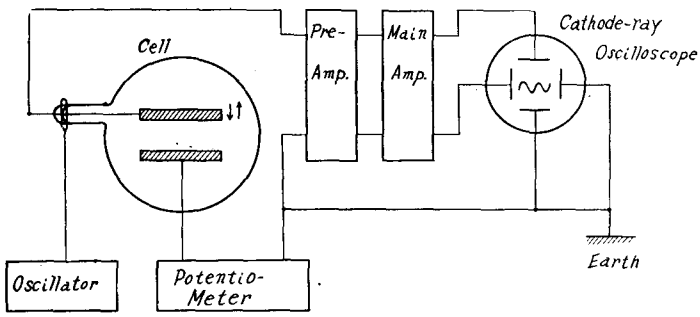
測定用セルは可砕栓 (Fig. 1 a) を経てピラニゲージ P, グリースレスコック c_L, 電離真空計 I, 液体窒素トラップ l_N の順で真空ポンプに連結される。セルは電気炉内で数十時間 450～500°C の温度を保つて排気した後, 更に直接電流加熱の可能な金属部分も充分ガス出しを行う。測定開始時の最高到達真空度は 2×10^{-7} mmHg であつた。

(4) 測定方法

供試電極 T を Au 電極 V と向い合わせ (間隔は C(I) 及び C(II) の何れの場合も約 1 mm である), セルの本体を固縛して V を 370 C.P.S. の発振器で駆動すれば, 両電極の C.P.D. による信号電圧が生じる。これをブラウン管オッシロスコープで監視し乍ら丁度信号電圧が打ち消されるように外部回路で電位差計 (Fig. 1 b) を操作して, T に逆起電力を与える。この逆起電力を連続測定すれば C.P.D. 変化を知ることが出来る (この逆起電力の符号を変えた値が Au 電極に対向する接触電位差である)。Fig. 2 に回路のブロッキング・ダイヤグラムを示す。

電気抵抗 ρ 測定の場合には T よりの 2 本の導線をスキッチによりホキートストン・ブリッヂに切り替えて行う。

C(II) で光照射の際には, 暗箱を兼ねた電磁気遮蔽箱の孔より, 石英窓を通して光をセル内に導き入れる。500 W の投光ランプを光源とし, 抛物面鏡, 集光レンズを使用して対向電極の網目より供試電極面丈を照射することが出来る。



Blocking Diagram of Circuit

Fig. 2.

§2. 實驗結果とその檢討

(1) Table 1 には，*C*(I) 及び *C*(II) で，供試電極の各狀態に就いての Au に対向した接触電位差，$(C.P.D.)_{ref.\ Au}$，を掲げる。

(2) 何れのセルの場合でも，Ni を蒸着後その表面電位が一定値に落着くまでには長時間 (*C*(I) では 5 時間，*C*(II) では 20 時間) を要し，ことに *C*(II) では表面電位の時間的変化量は +1 volt にも達した (Fig. 3)。これは蒸着膜の微結晶内の格子欠陥が逐次消滅する再結晶過程

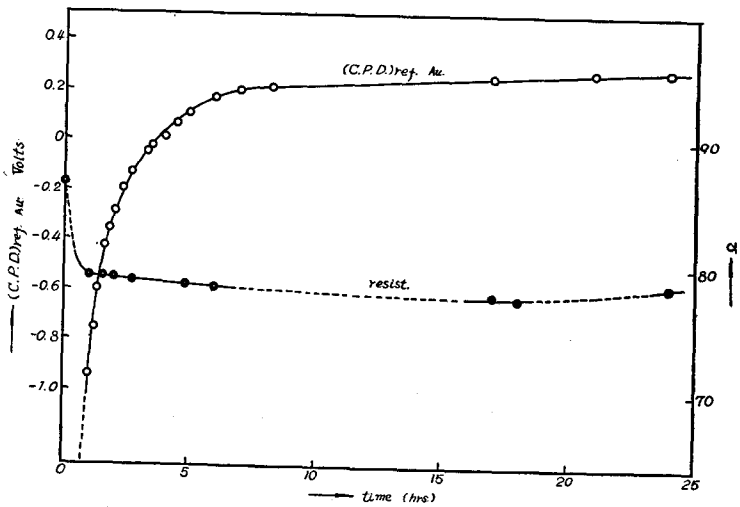


Fig. 3.

に基ずくものか，或はグリース蒸気等の汚染によるものか，何れにせよ現在は不明である。

(3) Ni に就いて C.P.D. 及び ρ の等温曲線が水素圧 10^{-2}～10^{-1} mmHg の範囲で極値を持つこと (Fig. 4)，及び C.P.D. 等圧曲線で 30°C 附近で見出される異常性 (Fig. 7) は次報で檢討を行い度い。

Table 1. 各供試電極面の金電極面に対向した C.P.D.

供試電極面	(C.P.D.)ref. Au Volts	温度 °C	操作
	測定セル C (I)		
裸の Ni	$+0.82_6$	17	蒸着膜の厚さ約1000Å，蒸着後5時間して測定
	$+0.88_0$	21	〃 35時間 〃
$Ni+H_2$	$+0.83_5$	17	H_2: 4×10^{-1} mmHg
$Ni+H_2+NH_3$	$+0.19_0$	17	更に NH_3: 21 mmHg
裸の NiSe	$+0.04_7$	22	100層の Se_6 分子を被覆し，180°Cで12時間反応させた後測定
$NiSe+H_2$	$+0.05_2$	17	H_2: 5×10^{-1} mmHg
NiSe	-0.00_9	17	H_2 を排気脱着 (200°Cで1時間)
$NiSe+NH_3$	$+0.05_4$	19	NH_3: 42 mmHg
	測定セル C (II)		
裸の Ni	$+0.27_6$	17	厚さ約100 Å 蒸着後20時間
$Ni+H_2$	$+0.24_6$	17	1 mmHg
$Ni+H_2+NH_3$	$+0.31_9$	17	更に NH_3: 31 mmHg
裸の NiSe	-0.02_1	19	500分子層以上の Se を被覆し，更に Ni を数10 Å 蒸着した後200～250 Cで30時間加熱
$NiSe+H_2$	-0.05_3	17	3.7 mmHg
$NiSe+H_2+NH_3$	$+0.15_8$	16	更に NH_3: 37.3 mmHg
NiSe	$+0.06_3$	21	H_2 及び NH_3 を排気脱着 (250°Cで40時間)
$NiSe+NH_3$	$+0.19_6$	17	NH_3: 18.5 mmHg
$NiSe+H_2+NH_3$	$+0.16_0$	20	更に H_2: 2 mmHg

測定誤差 Ni: ± 2 mV NiSe: ± 2～5 mV $+H_2$: ± 5mV $+NH_3$: ± 5～10 mV

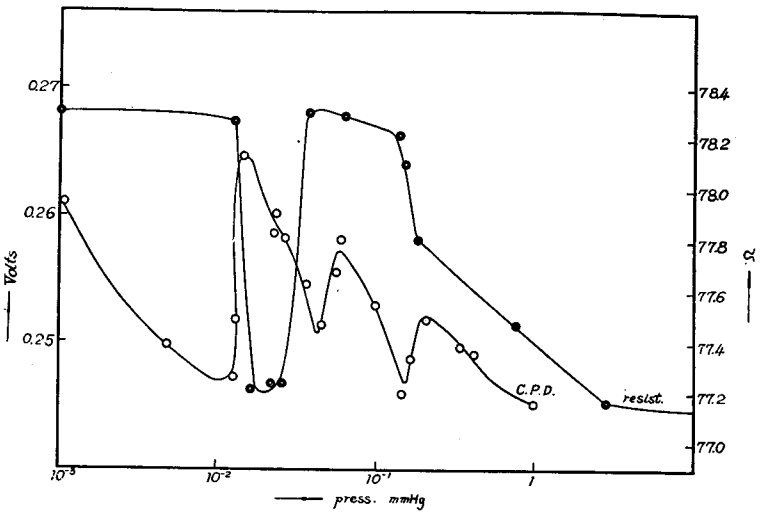


Fig. 4.

Ni 及び NiSe に就いて，室温に於ける水素の吸着，脱着による C.P.D. 変化を Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。

NiSe–H_2 の等圧曲線は Ni–H_2 の場合と異なり，C.P.D. は温度の増減に殆んど無関係であつた (Fig. 7)。

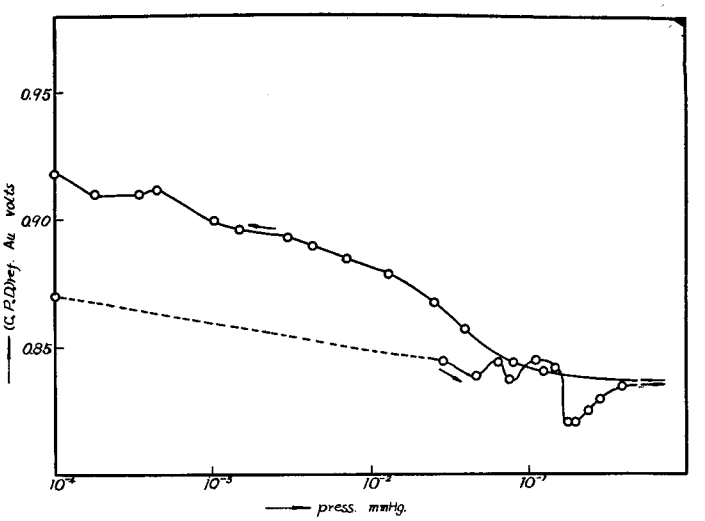


Fig. 5.

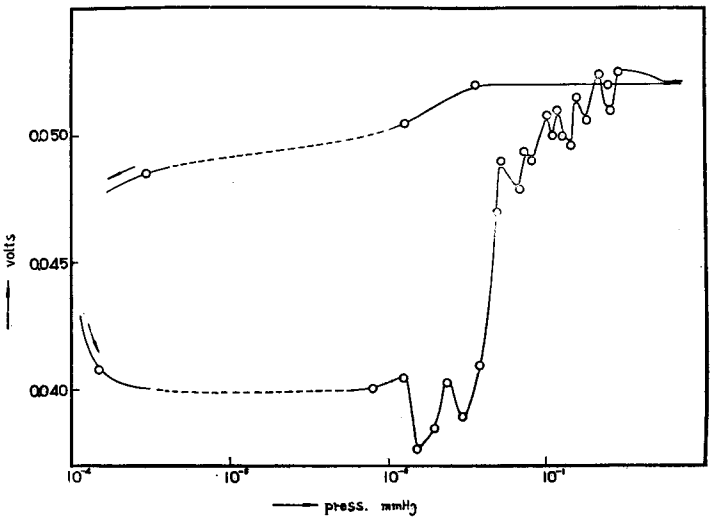


Fig. 6.

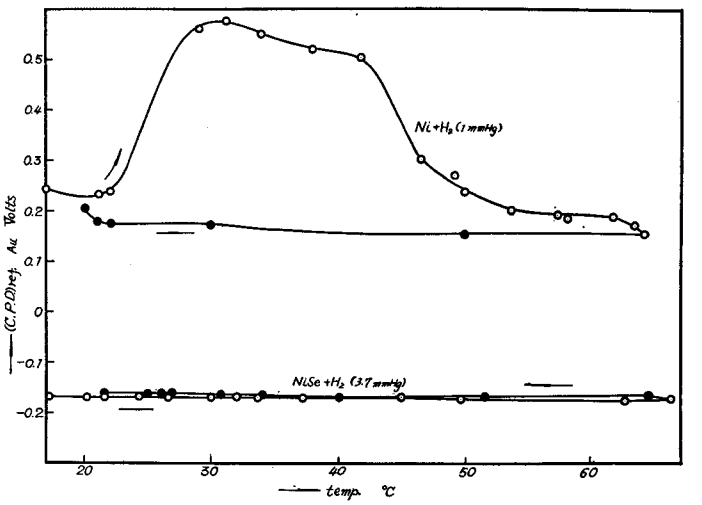


Fig. 7.

(4) NH_3 をセルに導入すれば対向 Au 電極にも NH_3 は吸着し，その為に当然 Au の表面電位は変化する。NH_3 が飽和吸着して Au の表面電位が一定値に落着いて居ることを仮定して，試料電極の温度のみを変化させることにより NiSe の H_2 及び NH_3 の混合ガス吸着で得られた等圧曲線を Fig. 8 に示す。これに依れば，金子等[6]の実験結果より期待された C.P.D. のジャンプは観測されなかつた (Fig. 8)。

Ni 及び NiSe に就いて NH_3 吸着による，Au–NH_3 電極に対向した C.P.D. ($(C.P.D.)_{ref.\,Au\text{-}NH_3}$) の等温曲線は Fig. 9 に示される (Fig. 9)。

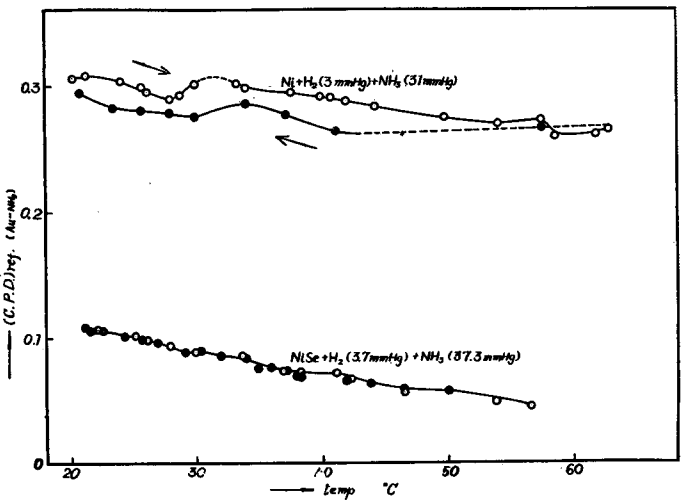


Fig. 8.

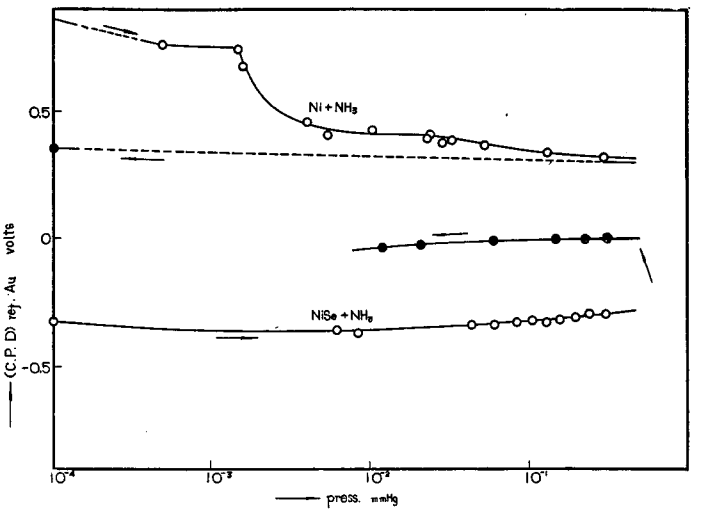


Fig. 9.

(5) NiSe に NH_3 が吸着すると仕事函数が室温では 0.05 乃至 0.14 eV 減少する (Table 1) が, NH_3 の様に双極子能率が大きい分子に対してはこのこと丈より吸着に於ける NH_3 分子の帯電状態を判断するわけにはゆかない。そこで更に, Brattain and Bardeen[3] の方法に従つて, NH_3 吸着 NiSe 膜面に光を照射することにより C.P.D. の減少 $(\Delta CP)_L$ を観測して NH_3 分子は NiSe に正に帯電吸着することを確め得た (Fig. 10 及び Table 2)。

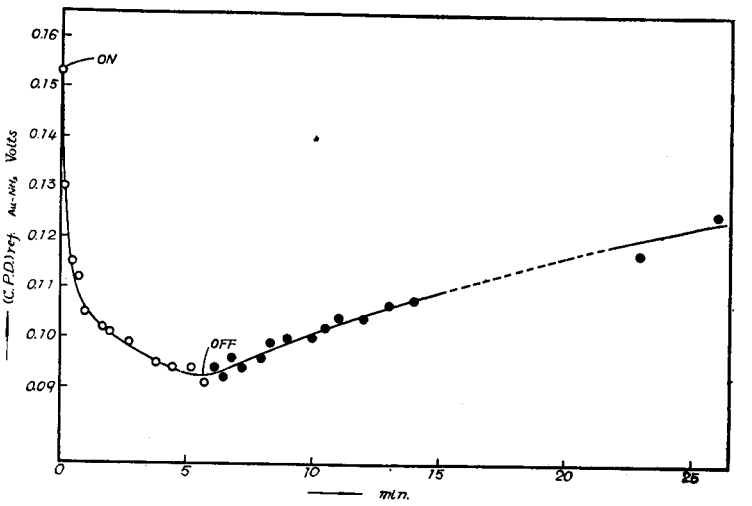


Fig. 10.

Table 2. 光照射による C.P.D. の変化

	$(\Delta CP)_L$ Volts	
供試電極面の状態	22°C	40°C
裸の NiSe	ナ シ	ナ シ
$NiSe+H_2$	− ∿	− ∿
$NiSe+NH_3$	-0.05_2	-0.10_6
$NiSe+H_2+NH_3$	-0.05_4	-0.07_7

(6) H_2 吸着により Ni の仕事函数が 0.03 乃至 0.05 eV 増加することは従来報告されているいくつかの結果[1),4),7)] と定性的に一致する。又 Ni の電気抵抗 ρ は H_2 の飽和吸着により，減少する[8)] (Fig. 11)。前者より水素は負イオンとしてか，或は負に分極した共有結合で Ni 面に吸着するか何れかであることが想像される。又後者は ρ が n_{4s}^{-1}, $n_{3d\text{·hole}}^{\frac{1}{3}}$ に比例する[9)] ことより (但し n_{4s}, $n_{3d\text{·hole}}$ は夫々単位体積中の s-電子或は d-ホールの数である)，ρ の減少は n_{4s} が増すか，$n_{3d\text{·hole}}$ が減るかに起因する。触離水素原子が電子を Ni に与え正のイオンとして吸着するならば n_{4s} は増加するし，或は $n_{3d\text{·hole}}$ は減少するが，更に水素が Ni と共有結合をして負に分極しても $n_{3d\text{·hole}}$ は減少する。斯様に考えるならば H_2 吸着により Ni の仕事函数は増加し，電気抵抗 ρ は減少するという実験事実は水素が負に分極して Ni と共有結合しているとして理解[10)] される (水素吸着による粉体 Ni の磁化の減少を観測した Selwood 等[11)] の結果も上記の考え方を支持する)。

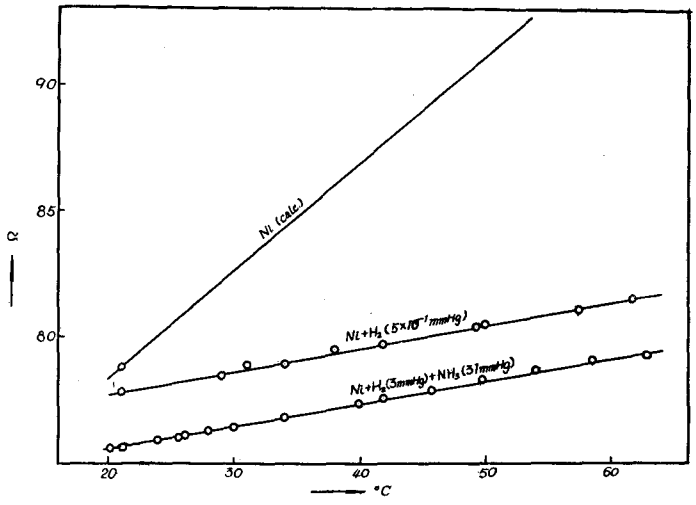


Fig. 11.

(7) NiSe の電気伝導度 σ 対温度曲線は半導体特性を表わしており (Fig. 12), σ の活性化エネルギーは高温部 (150°C 以上) で 0.8 eV, 低温部 (150°C 以下) で 0.035 eV であつた (此の測定に於ける NiSe の電気抵抗は $10^9\,\Omega$ の桁である)。

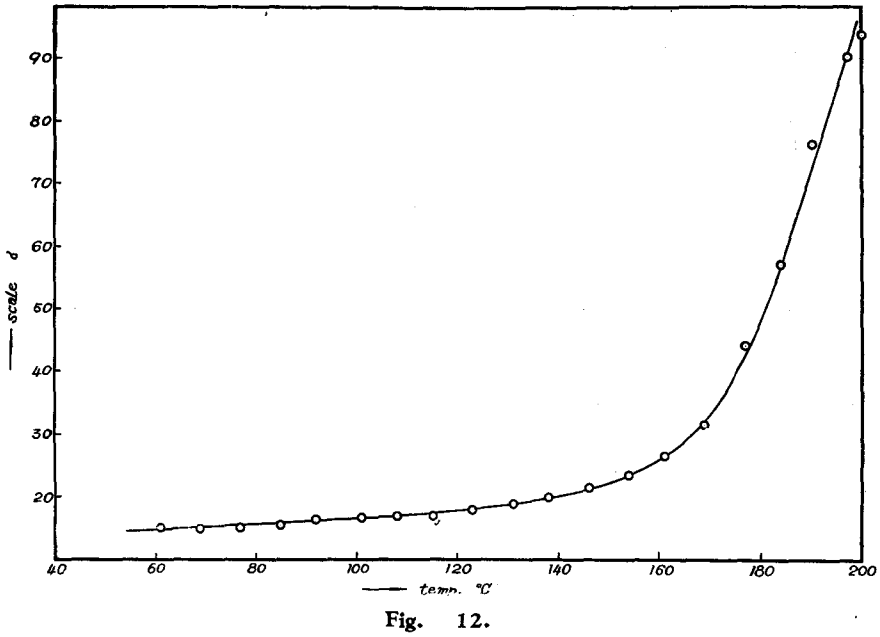


Fig. 12.

(8) Fig. 8 で, NiSe+H_2+NH_3 系の $(C.P.D.)_{ref\cdot Au+NH_3}$ は温度上昇につれて減少する。此のことは温度上昇と共に正に帯電している吸着ガスの量が減少することから期待されるのであるが, 第2報で報告した結果とは全く相反する。しかし第2報の測定セルでは試料電極の温度

を高める為にはセル全体を加熱したので NH_3 が吸着した対向 Au 電極の温度も当然上昇し，Au+NH_3 系の温度変化による C.P.D. 変化が測定結果に含まれてくる。従つて NiSe-NH_3 系の C.P.D. の温度依存性を此の第2報の結果より一義的に知ることは出来ない。今回の実験によりはじめてはつきりした結果が測定されたと言えよう。

結 論

Ni は H_2 の吸着により仕事函数は増加し，電気抵抗は減少する。

NH_3 分子は NiSe に正に帯電して吸着する。

H_2 及び NH_3 混合ガスを吸着した NiSe の C.P.D. の変化は室温より 80°C に亘つて単調的であり，温度上昇と共に C.P.D. は減少する。

本研究に対し終始御鞭撻を賜つた堀内触研所長に深甚の感謝を捧げると共に，測定装置作製に当り熱心に協力された中田，清野両氏に厚く謝意を表する。

文 献

1) 東，小林：「触媒」，第10輯，1 (1954).
2) 小林，東：「触媒」，第10輯，11 (1954).
3) Brattain, W. H.: Semi-conducting Materials, 37–46 (1951).
Brattain, W. H. and Bardeen J.: Bell System Tech. Jour. **32**, 1 (1953).
Bardeen, J. and Morrison S. R.: Physica **20**, 873 (1954).
4) 小川，中田：「生産研究」，**5**, 59 (1952).
小川，他：「応用物理」，**22**, 12, 101 (1952).
5) Dardel, G.: J. Sci. Inst. **30**, 4 (1953).
6) 金子，榎本：「触媒」，第6輯，8, 36，第7輯，98.
7) Mignolet, J. C. P.: Discussion of the Faraday. Soc., 8, 105 (1950).
Baker, M. M., Jenkins, G. I. and Rideal, E. K.: Trans. Faraday. Soc. **51**, 1592 (1955).
8) Suhrmann, R. and Schulz, K.: Z. f. Phys. Chem. **1**, 69–97 (1954).
Suhrmann, R. and Schulz, K.: Naturwis. **42**, 340 (1955).
9) Mott, N. F. and Jones, H.: "Properties of Metals and Alloys". Oxford Univ. Press, London (1946).
10) Takaishi, T.: "On the Role of d-Hole in Heterogeneous Catalysis", 未掲載.
11) Selwood, P. W., Philips, T. R. and Adler, S.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2281 (1954).