研 究

金属ニッケル微粒子の形状構造、物理構造と 触媒活性中心との相関性

—— 活性中心の本体について ——*

白 崎 高 保**・清 水 仁***
坂 本 重 顕**・北 原 昭 勝****

Takayasu Shirasaki, Hitoshi Shimizu, Shigeaki Sakamoto and Akikatsu Kitahara:
Relations Among Configuration Structure, Physical Structure and Active Center in
Supported Nickel Catalyst.

Configurational and the physical structures of supported nickel catalysts were observed with electron microscope and the texture of catalytic active center was examined by observing carbon films deposited in catalytic cracking of ethylene. Results obtained are as follows.

1. Supported nickel particles were either (a) chain-like or (b) granular. The chain-like particles (a) consisted of many crystallites, whereas most granular particles (b) consisted of a single crystallite.

2. The nickel particles supported on a clear fused-silica surface had two kinds of catalytic active centers. The one was high-active center formed only on (a), and the other was moderate-active center formed on the border between the nickel particles of (a) or (b) and the silica support.

The former sintered easily but the latter was resistant to heat treatment. It is thus concluded that the catalytic surface of supported nickel particles is heterogeneous, and the active centers correspond to the various kinds of lattice deformation produced in the catalyst crystals.

(Received August 18, 1969)

I 結 言

固体触媒はその表面だけが有効で、露出してない内部は死蔵される。したがって触媒物質は可及的微粒子に作って効果的に用いられる。ところが多くの金属は単味のままでは微粒子にすることが容易ではなく、また加熱反応条件下でその微粒子状態を保つこともむずかしい。そこで金属触媒を強制的に微粒子化し、それを安定に分散するための一つの方法として、比表面積が大きく熱的に安定な分散剤（担体）を用いて触媒体とする方法がある。こうした理由で担体付き触媒体がつくられ広く使われている。

担体付きニッケル触媒体中のニッケル微粒子の形状構造は大別して2種類あり、それは主として製造方法に依存する¹⁾。第1は、まず担体（シリカやアルミナ）上に水和酸化ニッケル結晶などがつくられ、仕上げ段階でその含有水分や酸素がとり除かれてニッケルだけが「ぬけがら」すなわち形骸微粒子として残っているものである。この場合金属ニッケルは一般に単結晶子のアグレゲイトになっている。第2は、まずたとえばケイ酸ニッケル、

* 昭和43年11月本協会秋季大会(浜松)にて発表

** 東京工業大学 資源化学研究所 東京都目黒区大岡山

*** 日本化薬株式会社 高崎研究所 群馬県高崎市岩鼻町

**** 日立製作所 郡珂工場 茨城県勝田市市毛町

アルミン酸ニッケルのような担体との化合物や固溶体(化学的混合物³⁾)が作られ、これらが還元されるとニッケルだけが表面に結晶析出するもので、このときの金属ニッケルは孤立単結晶子になっている。そしてこのような製造方法による形状構造・物理構造の相違は、その触媒能にもまた大きな違いをもたらす。

ところで担体として比表面積のごく小さな支持物たとえば平滑板を用い、その表面にいったん大粒の酸化ニッケル結晶などを担持させたときには、それより生成するニッケル形骸粒子はアグレゲイトが融着をおこして多結晶子よりなる単一粒子ないし鎖状粒子を形成してしまう³⁾。

本報はこのような場合のニッケル粒子の形状構造、物理構造を電子顕微鏡で透視観察し、それらの間および担体の物理構造との間の相関性を追究し、さらにこれらとエチレン接触分解炭素膜法による触媒活性組織との関連を明らかにし、触媒活性中心の本体を再吟味しようとしたものである。

II 実 験

II-1 担体と触媒製法

担体には NiO と同型結晶構造である食塩結晶をヘキ開し、その {100} 面上に炭素を真空蒸着したものを用いた*。この担体面にキリフキで硝酸ニッケル溶液 (0.3 mol/l) を微小液滴にして散布した。窒素気流中で乾燥ついで焼成して酸化ニッケルとし、435°C に達してから水素気流に切換えて 0.5~1 時間還元し、触媒とした。この触媒は常温では空気に接触させてもただちには灼熱をきたさなかった。

II-2 ニッケル粒子の形状構造と物理構造の観察

触媒をそのまま水中に投じ食塩結晶を溶解し去って、ニッケル粒子付き蒸着炭素膜を浮きあがらせた。この膜を電子顕微鏡用シートメッシュですくい上げて、透視法で観察した。

II-3 活性中心組織の観察

還元仕上げをした触媒をそのままの状態で約 430°C のエチレンに接触させ、「エチレン接触分解炭素膜法^{4),**}」で研究した。

III 結果と考察

III-1 担持ニッケルの形状構造と物理構造

蒸着炭素膜上の金属ニッケルの形状構造は Photo. 1, Photo. 2 のようなやや大形の鎖状粒子か、または Photo. 3 のような小形の粒子であった。この形状構造は既報³⁾のシリカ板上のニッケル粒子と本質的に同様であった。しかし本報のニッケル粒子は、まずその還元前

Photo. 1 Configuration structure and physical structure of chain-like particles of nickel catalyst supported on carbon film which was formed by sputtering on the cleaved plane of NaCl crystal.

の酸化ニッケル結晶が食塩結晶上でエピタキシ成長を行ない薄片状となってから金属に変わったので、厚さがごく薄かった。したがってこのニッケル結晶粒は電子線に透明で干渉縞も観察された。この干渉縞のできぐわいその他によって粒子の物理構造を察知することができた。その結果、つぎの知見が得られた。(1) 大形鎖状粒子では Photo. 1, Photo. 2 のように単位粒子のつながりに相当する部分に粒界がはっきり観測された。(2) 小形粒状粒子には Photo. 3 のように粒界が少ないものと、Photo. 4 のように粒界が多いものとがあった。大きさが小さく、かつ形状が単純な粒子では粒界が観察されな

* この担体上では酸化ニッケル結晶は薄片状に析出した。

** 金属ニッケルを約 430°C に加熱し、これに水素を含まない純エチレンガスをふれさせると、ニッケル表面が触媒作用を発揮してエチレンを接触分解する。分解反応はたとえば $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$ のように進行し、ニッケル表面に固体である炭素を生成する。その生成量(接触の時間)をごく少量にとどめておき、希硝酸でニッケルを浸食すると、生成炭素は薄片状となって剥れてくる。この膜片をシートメッシュですくい上げ、電子顕微鏡で透視検鏡すると、濃淡の模様がみられる。この濃淡像は検討の結果によると、ニッケル表面の凹凸(形状)とは関係がなく触媒作用を行なった証拠だけを残している。もちろん炭素の生成量はニッケル表面が反応を促した回数すなわち反応速度に比例しよう。この炭素の析出蓄積量を調べれば、ニッケル表面が行なった触媒作用をあとから探ることができ、ニッケル表面の触媒活性の強弱を知ることが可能であると思われる。したがってこの研究手段(エチレン接触分解炭素膜法とよぶ)はニッケル表面における触媒活性中心の組織を実際に観察できる一種のレプリカ法として用いられる。

エチレン接触分解炭素膜法の特徴は、(1) ニッケルの表面の凹凸(形状)ではなく、触媒活性中心組織が観察できることであるが、そのほかに、(2) 炭素薄膜を構成する単位粒子が超微小であるため微細組織まで正しくみることができ、(3) ニッケルのほんとうの表面(表層でなく)について観察できることなどである。さらに、(4) 触媒毒物質(たとえばイオウ)が表面吸着されれば、その存在状況を推知できることも一つの特徴であろう。

Photo. 2 Configuration structure and physical structure of chain-like particles of nickel catalyst supported on carbon film which was formed by sputtering on the cleaved plane of NaCl crystal.

Photo. 3 Configuration structure and physical structure of granular particles of supported nickel catalyst. (support: same as Photo. 1)

Photo. 4 Configuration structure and physical structure of granular particles of supported nickel catalyst. (support: same as Photo. 1)

いことがわかった. なおこの小形粒子の大きさ (10^2Å) はX線回折結果から求まる結晶子の大きさにほぼ一致した.

III-2 担体の物理構造と担持ニッケルの形状構造

担持ニッケル粒子の担体上における散布状態を観察すると, しばしば Photo. 5, Photo. 6 のような不均一散布が見られた. これは蒸着炭素膜の下にある食塩結晶の不均一な物理構造に起因すると考察される. この事実は, 触媒体製造における担体の選定に重要な示唆を与える.

III-3 担持ニッケル粒子の物理構造と活性中心組織

上の触媒をエチレン接触分解炭素膜法で研究した結果, 既報³⁾ のシリカ板に担持したものと本質的な違いが認め

Photo. 5 Ununiform spreading of the particles of supported nickel catalyst. (support: same as Photo. 1)

Photo. 6 Ununiform spreading of the particles of supported nickel catalyst. (support: same as Photo. 1)

られなかった。すなわち活性中心組織はニッケル粒子の形状構造に対応していて、鎖状粒子に限りその各所に局部的に高度の活性中心が生成している（小形粒状粒子には生成していない）ことが観察された。ただしこの場合エチレン接触分解炭素膜像は Photo. 7 に例示するようで、あまりきれいには得られなかった。これはエチレン接触分解炭素膜が蒸着炭素膜と分離しにくく、重なったまま観察されているのでコントラストが弱いこと、および担体に触媒毒の一種とみられる食塩を用いたことによる。

つぎに比較のためにシリカ板* に担持した鎖状ニッケル粒子のエチレン接触分解炭素膜像をみると、まず焼きなまし前には全表面の活性が高く、Photo. 8-a のように各所に局部的に高活性中心がみられた。しかし、これ

Photo. 7 Carbon film produced by catalytic cracking of ethylene on nickel particles as shown in Fig. 1 and 2. (support: same as Photo. 1)

Photo. 8-a Carbon film by catalytic cracking of ethylene on nickel particles supported on clear silica sheet: before annealing.

Photo. 8-b Carbon film same as Photo. 8-a was annealed at 450°C. for short time.

Photo. 8-c Carbon film same as Photo. 8-a was annealed at 450°C. for long time.

を 450°C の加熱によって焼きなますと、Photo. 8-b さらに Photo. 8-c のように変化した。すなわち Photo. 8-a の全表面、とくにその各所に局部的にできた高活性中心の活性度が著しく低下し、ニッケル粒子とシリカ担体との境界に沿う、中程度の活性中心が主として残留した。これは各所に局部的にできる高度の活性中心が、より焼きなまされやすく、ニッケル粒子とシリカ担体との境界部分にできる中程度の活性中心（界線活性中心）が、より焼きなまされにくいことを示している。

つぎにニッケル粒子を小形（10²Å）かつ孤立状態にしてシリカ担体表面上に分散し、エチレン接触分解炭素膜法で活性表面組織を観察すると、Photo. 9 のようになる。すなわち孤立状態の各粒子上には Photo. 7, 8 のような高活性中心はほとんど生成せず、また小形で担体との境界部分が多いから中程度の界線活性中心が大部分

* 透明熔融シリカの板片を用いた。

Photo. 9 Carbon film produced by catalytic cracking of ethylene on the isolated fine particles of nickel which were supported on a clear silica sheet.

Photo. 10 Carbon film produced by catalytic cracking of ethylene on nickel particles which were half-annealed. (support: same as Photo. 1)

Fig. 1 Conceptual pictures of the active centers annealed. A: high active center. B: moderate active center. C: low active surface.

となる（低活性表面は球状粒子の中心部のみとなる）。したがってシリカ担体上のニッケル粒子は孤立状態のまま微小になると、その表面が中程度の活性中心のみの「均一表面」を持つようになるという質的变化を招来する。以上の状況をモデル化して Fig. 1 に示した。なお担体が食塩一蒸着炭素膜の場合には界線活性中心は生成しないで、むしろ逆に Photo. 10 のように界線に不活性部分を生成した。これも食塩が触媒毒の作用を呈するためであろう。

III-4 活性中心の本体

本研究の結果は「ニッケル粒子の表面は触媒活性の観点からいうと不均一であり、活性の高い活性中心は鎖状ニッケルなどアグレゲイト粒子の名所に局部的に発生する。孤立単結晶子よりなるニッケル粒子には生じない。」ということになる。別の研究⁶⁻⁷⁾とあわせて考えれば、高活性中心はアグレゲイトニッケルなどの格子歪が多い

局部に生ずると結論される。アグレゲイトニッケル粒子の局部には高活性（大きな格子歪）の中心（A級）が、シリカ担体と接したニッケル粒子の境界には中程度の活性（中位の格子歪）の中心（B級）がそれぞれ発生し、それ以外の格子歪がない部分は低活性表面（C級）になるであろう。またA級活性中心とC級活性表面とは耐熱性低く、B級活性中心は加熱に強いことがわかった。

終りに本研究を遂行するに当たってご討論をいただいた森川清東京工業大学名誉教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 白崎：触媒，10（1968），116.
- 2) 白崎，落合，向井田，岡田：粉体工学研究会誌，5（1968），971.
- 3) 白崎，坂本，北原，古尾谷：工化，71（1968），622.
- 4) 白崎，坂本，北原，森川：電気化学，34（1966），673.
- 5) 白崎ら：工化，68（1965），596，2297.
- 6) 梅田，植田，多羅間，水渡：日化，84（1963），557.
- 7) 古尾谷，白崎：工化，72（1969），1223.