γ -線照射を受けた酸化ニッケルの水素還元*

山 科 俊 郎** 長 松 谷 孝 昭**

Hydrogen Reduction of γ -Irradiated Nickel Oxide

by

Toshiro YAMASHINA and Takaaki NAGAMATSUYA

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Hydrogen reduction experiments were carried out on the unirradiated and the γ -irradiated nickel oxide (NiO) in order to interpret their mechanism at the initial stage of reduction, i.e. the induction period. The reduction velocities were found to decrease with the radiation dose, being remarkable over a total dose of $5.8 \times 10^7 r$. These phenomena are similar to the increase in the excess oxygen in the nickel oxide by irradiation.

From the experimental results of the effect of the preevacuation at various temperatures on the initial reduction kinetics, it was concluded that the reduction kinetics of nickel oxide was associated with the amount of surface excess oxygen by γ -irradiation. It was suggested that the increase of induction period by irradiation was due to the water vapor on the surface of nickel oxide acting as a barrier-layer against the diffusion of hydrogen.

(Received Dec. 1, 1965)

1 緒 言

酸化ニッケルの水素還元反応がシグモイド型に進行することは古くから知られ、一般にその反応機構は固体化合物の熱分解反応の場合と類似のものと考えられている。しかし、反応初期の誘導期(Induction period)の内容およびそれに対する影響因子については多くの研究があるにもかかわらず、まだ議論が多い。

Hauffe¹⁾らは、酸化ニッケルの水素還元の誘導期について検討を行ない、水素圧の影響、水蒸気圧の影響および電気伝導度などの測定から、誘導期がニッケル金属核の生長に要する期間に対応することを主張した。Parravano²⁾は、同じ反応を、酸化ニッケルの半導体としての性質に着目して、原子価制御に関係のある異種金属を添加し、反応の活性化エネルギーに一定の傾向の存在することを認めた。

酸化ニッケルはP型半導体として知られ、過剰の酸素を含む酸化物であるから、還元反応においても表面の過剰酸素が、誘導期に及ぼす効果の大きいことが予想される。実際に Iida³⁾らは、化学量論的組成にほぼ近い酸化ニッケル単結晶を用いて実験を行ない、誘導期がほとんどないことを報告している。

著者らは従来、放射線照射を受けた金属ならびに金属酸化物の表面化学反応性について種々な角度から研究しているが、本報では酸化ニッケルの水素還元反応の、主として初期過程に及ぼす γ 線照射の効果を詳細に調べ、同時に表面状態と反応速度との関係を検討することを目的としている。

2 実験方法

2-1 試料と反応装置

市販の特級硝酸ニッケル(関東化学(株)製)を500℃空气中で5時間熱分解し、100メッシュ以下の粒度のものを酸化ニッケル試料とした。BET法による酸化ニッケルの表面積は、7~8 m²/gであり、 γ 線照射による表面積の変化は識別されなかった。

還元速度の測定には、高感度トーション型熱でんびんを用いた。その感度は7.21×10⁻⁷g/div. (1 div.=0.01mm)であった。反応に用いる水素は、市販のボンベのものをパラジウム膜拡散により精製して使用した。

2-2 γ 線の照射方法

γ 線の照射にはCo-60照射装置(3000キュリー)を用い酸化ニッケル試料をポリエチレンカプセルに入れ、線源の筒内で照射した。照射線量率は5.85×10⁵r/hr、最高照射量は7.4×10⁸rであった。なお照射はいずれ

* 原稿受理 昭和40年12月1日

** 北海道大学工学部 札幌市北12条西8丁目

も空气中、常温でなされた。

2.3 実験操作

種々な線量で照射した後の酸化ニッケル試料 30mg を、石英製小型バスケットに入れ反応装置に取り付けた。 2×10^{-6} mm Hg に排気後、反応管の温度を 190°C に上昇させ、30分間排気し次いで水素を導入し、測定を開始した。反応温度は 190°C 、水素圧は 60 mm Hg であった。実験はすべて静置法で行ない、反応の進行に伴う重量変化は読取顕微鏡（ダイヤルゲージ付）で測定した。

なお、本報では主として反応の初期過程を対象とするから、誘導期ならびにそれに続く還元率 30% までの範囲を詳細に測定した。

3 結 果

3.1 酸化ニッケルの水素還元 to 及ぼす照射線量の効果

種々な線量で照射を受けた後の酸化ニッケルの 190°C における還元曲線を Fig. 1 に示す。いずれの場合

Fig. 1. The reduction curves of γ -irradiated nickel oxide by hydrogen.

にも数10分の誘導期を経た後、ほぼ直線的に反応は進行するが、照射線量の増加とともに還元速度は著しく低下する。その際、 1.0×10^7 r 以下の線量範囲では未照射の場合とほとんど差がなく、照射効果は認められないが、 5.85×10^7 r 以上では著しい効果が認められた。

この還元過程を、照射線量の関数としてプロットすると Fig. 2 のようになる。図で、誘導期とは還元曲線の直線部分を時間軸に外そうした交点を表わし、還元速度は直線部分のこの配を示すこととする。図で明らかなように、照射線量の増加とともに誘導期は長くなり、還元速度は低下するが、特定の線量を境にして急激に変化する現象が見いだされた。

3.2 酸化ニッケルの水素還元 to 及ぼす加熱排気の効果

*1 190°C に上昇後、数分で 2×10^{-6} mm Hg (最高真空度) に到達した

Fig. 2. Induction period and reduction rate as a function of irradiation dose.

還元反応の誘導期の内容および酸化ニッケルの還元機構をより詳細に知る目的で以下の実験を行なった。

すでに報告したように、 γ 線照射によって過剰酸素は増加し、Fig. 2 の還元特性とはほぼ同様に $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ r の照射線量を境界にして急激に変化する現象がある。したがって還元初期過程は、酸化ニッケル表面の過剰酸素と密接な関係があるものと推定される。このような立場から、水素還元に先だって、種々な温度で加熱排気することにより表面過剰酸素を除去し、酸化ニッケルの還元反応を比較した。また、この効果を、強く照射を受けた (7.4×10^8 r) 酸化ニッケルと未照射のものについて比較検討した。

Fig. 3 は、いずれも 190°C の未照射酸化ニッケル

Fig. 3. Reduction curves at 190°C , after vacuum treatment at various temperatures (Not irradiated).

の還元曲線であるが、反応に先だって、図示した各温度でおのおの1時間加熱排気処理したものである。図で明らかなように、加熱排気によって誘導期は著しく短くなり、以後の還元速度は大きくなる。Fig. 4 は同様の実験を照射を受けた酸化ニッケルについて行なった結果で、未照射の場合とはほぼ類似の傾向を示している。

この加熱排気の影響を、未照射および照射の場合について比較するために、Fig. 5 および 6 のよう

Fig. 4. Reduction curves at 190°C, after vacuum treatment at various temperatures (Irradiated).

Fig. 5. Induction period as a function vacuum treatment temperature (Reaction temperature, 190°C).

Fig. 6. Reduction rate as a function of vacuum treatment temperature (Reaction temperature, 190°C).

うなプロットを行なった。すなわち、誘導期および還元速度を加熱排気温度の関数として求めたものである。誘導期は温度上昇とともに著しく短くなり、未照射および照射のいずれも 300 °C まではほぼ平行的に変化している。しかし、400 °C 以上ではほぼ重なり、見掛け上照射効果が無視できるようになる。これに対し、Fig. 6 の還元速度は加熱温度と直線的関係があり、い

ずれの場合もほぼ平行的に変化する。このように還元速度に一定の差が存在することは、400 °C 以上の加熱排気の場合でさえも照射効果が残ることを暗示している。

次に、各温度で加熱排気したときに脱離した酸素量を比較すると Fig. 7 のようである。各点は所定温度

Fig. 7. Oxygen removed with evacuation at various temperatures.

に達した後 1 時間排気した場合の値で、いずれも飽和値を与えている。図で知られるように、照射を受けた酸化ニッケルからは、未照射のものの約 2 倍の酸素が脱離することが明らかである。

4 考 察

4.1 水素還元初期過程

金属酸化物の還元反応は、二つの過程に分離できると考えられる。すなわち初期の誘導期ならびに以後の還元過程である。

山口、森山⁷⁾は、酸化ニッケルの水素還元反応を、誘導期および反応主期の二つの異なった速度式に適合する部分に分けることができるとし、その機構を前者が Mampel, Delmon⁸⁾ により提案された金属核発生過程によるとし、後者は未還元酸化ニッケル相と還元されたニッケル金属相との界面での反応が支配的であることを実験的に観察した。

本報では、主として誘導期の内容ならびにその影響因子を明らかにすることを目的としている。上記 Mampel, Delmon⁸⁾ によれば還元反応初期には、まず生成物の核が発生し、その発生点を中心に固体内部へ生長していくと考え、核の発生する速度を dG/dt 、時間 θ において発生した核が時間 t に $g(t, \theta)$ なる容積になったとすれば、 t での生成物容積 $V(t)$ は、

$$V(t) = \int_0^t g(t, \theta) \left[\frac{dG}{dt} \right]_{t=\theta} d\theta$$

で与えられ、核発生が指数則に従う場合には反応率 $\times$

*2 約30分間の排気でほぼ飽和値に達する

は、

$$x = k_1 t^4$$

また瞬間的核発生の場合には、

$$x = k_2 t^3$$

で近似されたとした。しかし本報の結果より実験式を求めると、

$$x = k t^{7-10}$$

となり、上記の理論式とかなり相違する。しかも上式は核発生時のみを対象としており、まったく反応の進まない誘導期の内容は問題とされていない。

著者らの実験結果によれば、還元反応の初期過程すなわち核発生速度に対し表面の過剰酸素の効果が多大であると考えられるから、数式的取り扱いにおいても表面酸素の因子を導入する必要がある。

酸化ニッケル試料はいずれも 500℃ で熱分解、急冷して作っているから 500℃ 以下での処理によって、表面積が変化することは考えられない。したがって、誘導期は加熱排気による表面過剰酸素の脱離と密接な関係があるものと推察される。加熱排気などの前処理によって、同条件下の還元反応過程の間に著しい差が生ずる事実は従来のこの種の研究方法に重要な示唆を与えるものと言える。すなわち一般に粉体の化学反応の実験では、真空排気しながら所定の反応条件に設定する場合が多い。このような方法による実験では、反応温度のみに依存する速度を測定していると同時に、反応物質の表面状態の反応速度への影響因子を含めて測定していることになる。本報の結果では処理条件が反応過程に及ぼす効果の大きいことが明白であるから測定条件に対する充分な配慮の必要性が強調される。

4・2 γ 線照射の効果

酸化ニッケルの還元反応が γ 線の前照射によって著しい影響を受け特定の線量以上でその効果が大きいことを Fig. 1 および 2 に示した。この現象では、他の放射線化学反応ではまだ類例が見いだされておらず、その原因は明らかでない。しかし、 γ 線照射によって酸化ニッケルの性質に変化をきたし、その結果として水素還元過程が変化するものと考えることができる。 γ 線照射の効果が酸化ニッケルの内部の性質あるいは表面の性質のいずれに強く及んでいるかは明らかでないが、Fig. 3 および 4 の結果ならびに照射による表面過剰酸素の増加する事実を考慮すれば、酸化ニッケルの表面状態に対する照射効果が重要な意義をもつものと推察できる。

ヨード法による Ni^{2+} イオンの定量より求めた過剰酸素イオン量は照射により著しく増加し、水素還元の場合と同様に $1 \times 10^8 \text{ r}$ 以上の照射で急増する。この事実は表面過剰酸素が多いほど、誘導期が長くなるものと考えうることを示している。また、Iida⁹⁾らは化学量

論的組成に近い酸化ニッケルの単結晶の水素還元を行ない、ほとんど誘導期が存在しないことを認めているが、これは著者らの上記の推論を支持するものである。Fig. 3~7 に、未照射ならびに照射酸化ニッケルの還元過程に及ぼす加熱排気の効果について示し、誘導期は 400℃ 以上の加熱排気で照射効果がなくなるのに反し還元速度は 500℃ の加熱排気ですらも照射効果が残ることを指摘した。これは照射によって増加した表面過剰酸素が 400℃ 以上の加熱排気で除かれるために誘導期に差がなくなるものと考えられる。一方還元速度に、加熱排気後にも差が存在することは、照射による酸化ニッケル内部の性質の変化が高温加熱で消失しないことを意味している。しかし、照射による還元速度の変化の原因についてはまだ充分な説明を与えることができず、現在電気伝導度の測定などから検討中である。

4・3 誘導期を支配する因子について

酸化ニッケルの水素還元反応が、 γ 線照射による表面過剰酸素量の増加に支配されることはほぼ確実であるが、照射による酸素の吸着状態ならびにその性質に関しては多くの検討がなされているが、¹¹⁾⁻¹³⁾その実態は明らかでない。

ここでは誘導期に関して、他の実験検討と合わせて考察を加えたい。酸化ニッケルの水素還元反応過程を分類すれば次のようになる。

- (1) 酸化ニッケル表面への水素の解離吸着
- (2) 吸着水素と表面過剰酸素との反応
- (3) ニッケル金属核の生長反応
- (4) Ni/NiO 相界面での還元反応
- (5) 還元により生成した水の脱離過程

このうち誘導期に関係のある過程は(1)、(2)、(3)である。照射による誘導期の増大は、水素と表面過剰酸素との反応((2)の過程)に密接な関連性があると考えられる。すなわち照射によって吸着された酸素は、より反応性に富むものと推定されるから、水素と反応して酸化ニッケル表面に生成水の境界膜が形成されるであろう。その結果、沖合いの水素ガスの酸化ニッケル内部への拡散が水蒸気境界膜により抑制され、ニッケル金属核の生長に要する時間すなわち誘導期が増大するものと考えることができる。

還元過程に及ぼす微量水分の影響については現在検討中であるが、水素ガス中に微量の水分(精製不十分のための)を含むと、誘導期はきわめて長くなることをすでに報告した。¹⁴⁾さらに、部分還元法による研究から、生成水境界膜の還元反応抑制の実態が明らかになりつつある。すなわち、酸化ニッケル試料中に、より還元速度の大きい酸化銅をあらかじめ微量混合し、一定量の生成水を作り酸化ニッケルの還元過程を比較した。

Fig. 8. Effect of additive CuO (5 mole %) on hydrogen reduction of nickel oxide (Reaction temperature 200°C).

Fig. 8 に結果を示す。いずれも 200°C での還元曲線であるが、曲線 A は酸化ニッケルのみの場合で、曲線 B および C は 5 % の酸化銅を混合した場合である。A は数 10 分の誘導期の後還元が進むが、酸化銅を加えると酸化銅のみはただちに還元されるが、酸化ニッケルは 300 分以上経た後もまったく還元されなかった。(曲線 B) これは、酸化ニッケル表面の水蒸気の影響と考えられる。酸化銅を加えたものを、途中で真空排気し水蒸気を除きふたたび新しい水素を入れて実験を続けると曲線 C のように還元が進行するようになる。

以上の結果からも、誘導期の長さに対し酸化ニッケル表面の水蒸気の影響が著しい効果を有し、上記の推論が支持されるものと考えられる。水蒸気分圧と還元過程の間には一定の規則性が存在するが、詳細は目下検討中で近く投稿の予定である。

(昭和 40 年 10 月 4 日 第 3 回粉体に関する討論会にて講演)

参考文献

- 1) Benton, A. F., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2 728 (1924).
- 2) Parravano, G., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1 194 (1952).
- 3) Hauffe, K., and A. Rahmel, Z. physik. Chem. N. F., **1**, 104 (1954).
- 4) Iida, Y., and K. Shimada, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 790 (1960).
- 5) Yamashina, T., and T. Nagamatsuya, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 507 (1965).
- 6) Yamashina, T., and M. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中.
- 7) 山口昭雄, 森山徐一郎, 金属誌, **28**, 692 (1964).
- 8) Mampel, K. L., Z. physik. Chem., **A 187**, 235 (1940).
- 9) Delmon, B., Rev. Inst. France du Petrol, **16**, 583 (1961); **18**, 471 (1963).
- 10) 山科俊郎, 佐野正勝, 日化誌投稿中.
- 11) Maxim, I., and T. Braun, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 537 (1963).
- 12) Charman, H. B., R. M. Dell, and S. S. Teale, Trans. Farad. Soc., **59**, 453 (1963).
- 13) Charman, H. B., and R. M. Dell, Trans. Farad. Soc., **59**, 470 (1963).
- 14) 山科俊郎, 長松谷孝昭, 日本化学会第 18 年会講演要旨集, p. 30 (1965).
- 15) 山科俊郎, 長松谷孝昭, 日化北海道大会講演要旨集, p. 52 (1965).