エチレン接触分解炭素膜法による金属ニッケル板の表面結晶組織の観察†

(昭和40年5月19日受理)

白崎高保*・助野敏夫***・坂本重顕***・北原昭勝**・森川 清***

金属ニッケルに 400~450°C で常圧のエチレンを短時間接触させると、ニッケル表面でエチレンの接触脱水素分解反応がおこって炭素薄膜が生成する。この膜を希硝酸に浸漬し剥離して電子顕微鏡で検鏡すると、金属ニッケルの触媒活性表面組織が観測されることはすでに報告した。またこのようにして観測される組織像は金属ニッケル表面の結晶組織に対応するものと解釈された²⁾。本報では上のエチレン接触分解炭素膜法を利用して電解ニッケル圧延板の表面結晶組織を観測してみようとした。その結果、検討したあらゆる試料面でいろいろな組織像が観測され、本法が金属表面結晶組織を調べるための一種のレプリカ法として有効であると結論された。なおエチレンのかわりに *i*-オクタンを用いて同様の炭素膜をつくり、同様に観測してみたが、ニッケルの表面結晶組織に対応する像は全くみられなかった。これは接触分解機構が異なるためであると説明される。

1 緒 言

すでに報告^{1,2)}したように、金属ニッケルに 400~450°C で常圧のエチレンを接触させると、ニッケル表面でエチレンの接触脱水素分解反応がおこって炭素膜が析出する。この場合、短時間反応させてごく薄い炭素膜をつくり、これを希硝酸に浸漬してうまくニッケル表面より剥がして電子顕微鏡で観測すると、ニッケルの触媒活性表面組織に対応する組織像が観測される。したがって、この炭素薄膜を調べることによって、ニッケル板の活性表面組織と反応との関連性を検討することができる^{1,2)}。一方、触媒として活性を示す表面組織は金属ニッケルの結晶組織に対応するものと解釈された²⁾。したがって、エチレン接触分解炭素膜があらゆる面上で生成するならば、その観察は金属ニッケル表面結晶組織を調べるための一種のレプリカ法としても用いることができると考えられる。本報では電解金属ニッケルの圧延板について、このエチレン接触分解炭素膜法により、表面結晶組織の観察を試みた結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料は三菱電機株式会社より提供された電解ニッケル圧延板※¹ (厚さ 0.125 mm) で、前報¹⁾の試料とは来歴が異なるものである。その化学分析結果は Mn 0.3%, Si 0.2%, Ni 99.5% である。この圧延板の各所より 5×5 mm に切断した試片をつくり、まず硝酸アンモニウム溶液、ついで純水、最後に純エチルアルコールで十分に洗浄し、未乾燥のまま試料とした。この際試料の表面はできるだけ機械的摩擦をさけるように注意し、また洗浄後の未乾燥試料はただちに実験に用いるようにした。

† 本報を「オレフィン接触分解炭素膜法による金属表面組織の研究 (第3報)」とする。

* Takayasu SHIRASAKI 室蘭工業大学: 室蘭市水元町。

** Akikatsu KITAHARA ミツミ電機株式会社: 東京都北多摩郡狹江町。

*** Toshio SUKENO, Sigeaki SAKAMOTO, Kiyoshi MORIKAWA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) 白崎, 北原, 坂本, 森川, 工化 68, 596 (1965)。

2) 白崎, 坂本, 北原, 助野, 森川, 工化 68, 2297 (1965)。

※1 まず厚さ 1.0 mm の板に圧延し、650°C で3時間やきましたのち、再び厚さ 0.125 mm の板に圧延したもの。

2.2 エチレン接触分解炭素膜の析出法

前報¹⁾と同様である。すなわち内部を観測できるパイレックスガラス製外熱式流通反応器 (内径 2.7 cm, 保温材なし) を水平におき、その中に未乾燥のニッケル板試片をいれた。反応器内に水素を流しつつ乾燥、ついで加熱して所定温度に調節保持しておいて水素の送入を止め、直ちに流通ガスをエチレンに切り換え、注意深くニッケル板表面の観測をつづけた。表面に僅かの炭素膜の析出を認めたら、直ちに流通ガスを水素に切り換えて、できるだけ速やかに冷却した。なお炭素生成時の温度 430~450°C はニッケル板試片の直上にあるガラス保護管内に熱電対を挿入して測定した値である。なおイソオクタンを原料とする場合は、水素の送入を止めたのちエチレンのかわりに直ちに注射針よりニッケル板の手前予熱部にイソオクタンを定常速度で注入する方法をとった。

2.3 炭素薄膜の電子顕微鏡観察

前報¹⁾と同様に、炭素薄膜の析出したニッケル板を室温の約 4 N 硝酸に浸漬して表面を少量溶解させたのち、純水中にいれかえて、炭素膜を剥離させた。この炭素薄膜をシートメッシュですくいあげ、電子顕微鏡で透視検鏡した。

3 結果と考察

前報¹⁾の観測結果では、炭素薄膜の組織が大体一様であって、ニッケル板の表面組織にはばらつきが少ないようにみられた。しかし、前実験の試料は圧延板の一小片からのみサンプリングして

写真1 前報 (本文¹⁾) とほぼ同様のモザイク組織

エチレン接触分解反応: 435°C, 10 min

いたため、すべて一様の組織の部分が観察された可能性がある。本報では、大きな圧延板の各所からできるだけ無作為に多数の試片をきりとりて観測した結果、いろいろな模様の表面組織像が観測された。代表的な観測像および説明を写真 1~7 に示す。多くの電子顕微鏡像は、しばしば黒くみえる綿屑様模様が散見されるが、その生成原因についてはなお明らかでない。写真 1~7 は観測像の数例であって、実際には各例の像の中間のものや、それらが混ったものが多い。またさらにより多くの観測を行なえば、こ

れらと異なった組織像が観測される可能性もある。しかし用いたすべての試片は表面上に炭素薄膜を析出させることができた。なお上の各種組織の系統的分類および観測頻度を明らかにすること

写真 2 格子状に配向した組織

エチレン接触分解反応：430℃, 20 min

写真 3 格子状に配向した組織の一部

エチレン接触分解反応：430℃, 20 min

写真 4 肋骨状に並んだ組織

エチレン接触分解反応：450℃, 15 min

写真 5 不規則な組織

エチレン接触分解反応：430℃, 25 min

写真 6 ちりめん模様組織

エチレン接触分解反応：430℃, 25 min

写真 7 写真 5 と 6 の両方が共存している状態

エチレン接触分解反応：430℃, 25 min

はできなかった。

前報^{1,2)}および本研究の結果から、エチレン接触分解炭素膜は無作為に用いたすべての金属ニッケル表面で生成することがわかった。したがって、本法は金属ニッケル表面の結晶組織を調べるための、一種のレプリカ法として使用可能なものと結論される。

つぎに炭素膜生成のための接触分解反応原料としてエチレンのかわりに *i*-オクタンを用い、同様の実験を行なった結果、観測

写真8 *i*-オクタンの接触分解反応により金属ニッケル板の表面に生成した炭素膜の電子顕微鏡像
(膜は小粒状および針状物の凝集により形成されている)
接触分解反応: 430°C, 約 40 min

像は原料にエチレンを用いた場合と全く異なり、写真8に示すように、小粒状および針状物の凝集により形成された膜状物であった。そして、その膜状物には触媒活性表面組織ないし金属表面結晶組織に対応すると思われる像が全然観測できなかった。

以上から、ニッケル板表面における接触分解炭素膜の組織は原料炭化水素の種類によって本質的に異なることがわかった。この原因の追求は今後の研究課題であるが、通常エチレンは炭素の二重結合で活性点に化学吸着し、解離機構で分解してメタンを生成する一方、吸着炭素原子を生成し、これが平面重合してゆくものと思われる³⁾。これにたいし、高級飽和炭化水素であるイソオクタンの場合は脱水素、環化結合をくりかえして高分子の多環芳香族炭化水素を生成するものと考えられている^{4,5)}。これらの接触反応機構によれば、エチレンからの炭素が膜状でニッケル表面の結晶組織と対応する像を示すのに、イソオクタンからの炭素が大部分粒状で対応像を示さないことをよく理解できよう。

おわりに試料を提供していただいた三菱電機(株)相模製作所および御便宜を与えられた同製作所の児島 要氏に謝意を表する。

- 3) K. Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1103 (1937).
- 4) 池辺, 江藤, 尾崎共訳, “石油炭化水素化学4” 共立(1957) p. 213.
- 5) W. G. Appleby, J. W. Gibson, G. M. Good, *Am. Chem. Soc. Preprints. Div. Petro. Chem.* 71 (1960).

電着法による微結晶酸化亜鉛の光導電性に関する考察†

(昭和40年7月3日受理)

井上 英一・山口 隆司*

電着法による酸化亜鉛または酸化亜鉛に種々の物質を添加した系の光導電性(電着電流特性)は、一般的には電着面照射と裏面照射では特性が異なる。しかし、電着銀量はいずれの場合でも光電流に対し1次であり、その電着効率は98%であった。光電流(電着電流)の“立ち上り”が $n=n_0 \tanh[(FR)^{1/2}]$ に従い、光照射中止後の光電流の減衰(回復特性)が2次過程に従うことから、これらの系の光導電性は主に表面酸素の吸着および脱離に支配されるが、この吸着および脱離は添加物質によって影響されると思われる。光電流の光強度依存性は $j=\alpha \times I^\beta$ (α, β は定数)であった。酸化亜鉛の光電流の諸特性は、添加物質種によって著しく異なる。これは、表面酸素の吸着および脱離に影響を及ぼしているばかりでなく、電子に対する捕獲断面積あるいは易動度にも影響しているものと思われる。

1 緒 言

微結晶酸化亜鉛を光照射すると導電性が増し、この効果はある時間持続する¹⁾。そこで光照射効果をもった酸化亜鉛を陰極として、その表面に金属あるいは色素イオンを電着、析出することができ、これを応用した電子写真のプロセスがある^{2,3)}。

著者らは前報^{4,5)}までの仕事に関連させて微結晶酸化亜鉛に電子親和性、電子供与性物質を吸着させた系ならびに色素増感したものの光導電性とその記憶性を銀の電着法を用いて検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

使用した酸化亜鉛はメルク製(独)(純度 99.95%, 粒度 0.1~0.3 μ, 不純物 Ca 0.015%, Pb 0.01%)である。結着には樹脂

† E. Inoue, T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 1573 (1963) および E. Inoue, H. Kokado, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* 69, 767 (1965) を第3報および第4報とし、本報を「半導性粉体に関する研究(第5報)」とする。

* Eiichi INOUE, Takashi YAMAGUCHI 東京工業大学印写工学研究施設: 東京都目黒区大岡山。

1) 高橋, 山口, 小門, 井上, 電子写真 1, 27 (1959).

2) 特許公報(昭 34-6669, 昭 35-12524).

3) R. L. Carlson, *Phot. Sci. Eng.* 8, 167 (1964).

4) Eiichi Inoue, Takashi Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 1573 (1963).

5) Eiichi Inoue, Hiroshi Kokado, Takashi Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* 69, 767 (1965).