金属ニッケル圧延板表面の酸化と触媒活性組織^{*1}

(昭和 41 年 6 月 7 日 受理)

白崎 高保^{*2}・坂本 重顕^{*3}・北原 昭勝^{*4}・森川 清^{*3}

金属ニッケル圧延板を常温または高温でわずかに空気酸化し、ついで水素還元し、その触媒活性表面組織をエチレン接触分解炭素膜法により観察した。このさい圧延板表面の組織と酸化され方との関連性についても知見をえようとした。つぎの結果が得られた。

金属ニッケル表面はいったん酸化ののち還元されると一般に触媒活性が増大し、活性組織がいつそう不均一化する。常温湿潤酸化と高温酸化とでは酸化されやすい表面組織、したがって水素還元されたときの触媒活性組織がきわめて異なる。常温酸化はもとの圧延板表面のモザイク組織とは無関係に第一次結晶境界とみられるループに沿ってもしくはまったく不規則におこり、したがってその還元時の活性組織は綿屑様斑点がランダムに散在もしくはループに配列したものとなる。高温酸化はもとの圧延板表面の不定形粒子よりなるモザイク組織と深い関係をもっておこり、したがってその水素還元時の触媒活性組織像には、活性が一様に増加した粒子と不均一に増加した粒子（活性のやや低い表面に高活性な微小斑点が散在）とがみられる。この場合、酸化還元処理を受けた表面はいずれももとの圧延板表面よりいじりく高活性となり、もとの表面のモザイク組織像（粒界部分だけがとくに高活性）はみられなくなる。

表面の酸化され方の温度によるちがいは、常温湿潤酸化が電気化学的に、高温酸化が純化学的におこるためとして説明されよう。

1 緒 言

ある種の金属触媒（たとえばステンレススチール、銅-亜鉛合金など）は酸化還元処理を反復すると、触媒活性がいじりくく増大する。したがって金属触媒の活性表面組織は酸化還元処理を受けるとかなり変化するものと考えられる。

本報では、既報^{1,2,3)}で研究された金属ニッケル圧延板の表面を常温または高温でわずかに空気酸化し、つぎに水素還元し、その触媒活性表面組織をエチレン接触分解炭素膜法で観察し、もとのニッケル圧延板の触媒活性表面組織と比較してみた。このさいニッケル圧延板表面の組織と酸化の進む有様との関連性についても知見を得ようとした。

2 実 験 方 法

2-1 金属ニッケル圧延板試片

板の厚さ 1.0 mm の電解ニッケル圧延板（三菱電機株式会社よりの提供品、化学成分：Ni 99.5%，Mn 0.5%，Si 0.2%）を 650°C、3 時間やきなまし、さらに 0.125 mm に圧延した。その板の一部分を 10 数枚の小片（5×5 mm）に切断し試片とした。試片を板の一部分のみからサンプリングしたのは表面組織が同様のものを得たいためである。

*1 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 5 報）」とする。

*2 Takayasu SHIRASAKI 室蘭工業大学化学工学科：北海道室蘭市。

*3 Shigeaki 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。

*4 Akikatsu KITAHARA ミツミ電機（株）：東京都北多摩郡狛江町。

1) 白崎高保, 北原昭勝, 坂本重顕, 森川 清, 工化, 68, 596 (1965)。

2) 白崎高保, 助野敏雄, 坂本重顕, 北原昭勝, 森川 清, 工化, 68, 2300 (1965)。

3) 白崎高保, 坂本重顕, 北原昭勝, 森川 清, 工化, 70, 609 (1967)。

2-2 表面の酸化・還元処理

常温酸化は室温（約 20°C）の湿潤大気に約 1 カ月間放置して、また高温酸化は 350°C の流通空気中に 2～3 時間さらして行なった。高温酸化の場合 350°C までの昇温（約 1 時間）は水素気流中で行なった。酸化した表面の水素還元は流通水素中で 435°C、2 時間行なった。

2-3 エチレン接触分解炭素膜法のやり方

既報^{1,2,3)}の方法と同様にした。ただし接触分解反応は 435°C、8～20 分とした。

3 結果および考察

3-1 圧延板試片の触媒活性表面組織

もとの（酸化還元処理前の）ニッケル圧延板試片の表面に生成したエチレン接触分解炭素膜（以下単に炭素膜と略記する）の像を写真 1 に示した。写真 1 は既報²⁾に示した像と同様、すなわち不定形粒子よりなるモザイク組織で、粒界に相当する部分の炭素膜がとくべつ厚い^{*5}。また膜のところどころにしばしば原因不明の綿屑様斑点像（径 0.2 μ 程度）が点在している。以下実験に用いる各試片の表面組織像は写真 1 と大体同様であると考えられよう。

3-2 常温酸化後水素還元処理した試片の表面組織

試片を室温（約 20°C）の湿潤大気に約 1 カ月間さらしたのち水素還元したところ、エチレン接触分解炭素膜中の綿屑様斑点像は散布密度が増加した。また湿潤大気にさらした試片を電解研磨もしくは電食溶解したところ、生成炭素膜中の綿屑様斑点像は消失した。したがってこの綿屑様斑点像は、金属ニッケル表面が常温の湿った空气中で斑点状に酸化を受け^{*6}、その斑点酸化物が水素還元されてふたたび金属に戻った部分の像とみられる。またこの綿屑様斑点部分の炭素膜の厚さはもとの圧延板表面組織における粒界相当部分のそれと同程度である。したがってニッケル圧延板

*5 粒子表面の炭素膜に無数のひび割れ（幅 5 Å>、間隔約 250 Å）がみられるが、その生成原因は明らかでない。

写真1 ニッケル圧延板（酸化還元処理前）の活性表面
（黒くみえる綿屑様斑点の存在は一部酸化されたことを示す）

写真 2a

写真 2b

写真2 常温空気酸化後水素還元処理したニッケル圧延板の活性表面

（綿屑様斑点像がループに配列もしくはランダムに散在している）

表面は常温湿潤空気中では斑点状に酸化され、その酸化物*6が水素還元されると、触媒高活性な金属ニッケルに戻る。それが生成炭素膜中に綿屑様斑点像となって散在しているものと考察される。なおもとの圧延板試片表面にあったモザイク組織の粒界相当部分

写真 3a

写真 3b

写真 3c

写真3 高温空気酸化後水素還元処理したニッケル圧延板の活性表面

（bには対角線の位置にクラック状の線条がみられる）

（高活性部分）は、いったん酸化後還元されたのかどうか判定できなかった*7。

つぎに約3カ月間湿潤大気にさらした試片を水素還元したところ

*6 水酸化物もしくは塩基性炭酸塩になっているかもしれない。

ろ、生成炭素膜中の綿屑様斑点像は、ランダムに散在しているものの以外に、しばしば写真 2a, 写真 2b のように、ループ（径 0.5~5 μ ）をつくってならんでいるものがあつた。この酸化を受けやすいループは表面に現われた第一次結晶境界とみられよう。

なお以上の観察知見からすると、前報^{1,2)}以来試片として用いてきた金属ニッケル圧延板の約半数は、生成炭素膜中に多少の綿屑様斑点像が見られており、表面の一部が空気酸化を受けていたことが判明した^{*8}。

3.3 高温酸化後水素還元処理した試片の表面組織

試片をいったん高温空気酸化したのち水素還元したところ、エチレン接触分解活性はかなり増大し、観察に適当な炭素膜を得るための反応時間は、もとの圧延板試片に比べると半分以下になった。その生成炭素膜の像を写真 3a~3c に示した。写真 3a, 写真 3c を見ると、生成炭素膜の厚さの分布、したがって触媒活性組織はもとの圧延板表面のモザイク組織と深い関係をもっていることがわかる。すなわち活性度の増大状況はモザイク粒子組織の各粒子によってことなっていて、観察された粒子は大体つぎの二つの型に大別される。

(A) 活性がほぼ一様に増大している均一な粒子（写真 3a の左、写真 3c の下方）

(B) 活性が比較的低い^{*9}生地の上に高活性な微小斑点^{*10}が散在している不均一な粒子（写真 3a の右、写真 3c の上方）

そのほか観察例は少ないが、写真 3b のようにモザイク組織と無関係に線条がはしり、その線条に沿う部分で高活性な小斑点^{*11}の群落ができていいる像もみられた。なおもとの圧延板表面のモザイク粒界相当部分（高活性部分）は、酸化還元処理後にはとくに

高活性部分ではなくなった。

以上からわかるように、金属ニッケル圧延板の表面は、いったん高温で空気酸化ののち還元されると、一般に触媒活性がいちじく増大し、活性表面組織が一層不均一化する。この場合、酸化され方はもとの圧延板表面のモザイク粒子組織と深い関連をもっており、モザイク粒子の性質によって上述の (A)・(B) どちらかの組織になるものと考察される。なおいったん高温酸化ののち還元された表面は全般的にきわめて高活性となるので、モザイク粒界相当部分だけがとくに高活性であるというもとの圧延板の活性表面組織は消失する。

つぎに酸化還元を多数回反復したところ、表面の活性度はいっそう増大^{*12}したが反復による活性表面組織の本質的な変化はみられなかった。

常温と高温との酸化され方のちがいは、常温の湿潤大気中では主として電気化学的に、高温空気中では純化学的に酸化が行なわれるためであるとして説明されよう。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会講演)

おわりに試料ニッケル板を提供していただいた三菱電気(株)と
同社相模原製作所の児島 要氏に謝意を表する。

*9 生成炭素膜は薄い、エチレン接触分解反応の時間が短いことを考慮すると、活性はもとの圧延試片表面のモザイクの粒界相当部分と同等またはそれ以上と推定される。

*10 径 8~80 $\text{\AA}$

*11 径 100~180 $\text{\AA}$

*12 酸化還元処理を反復したときにも、モザイク組織の粒子には、その活性度を一様に増大するものと、そうでないものがあった。後者の粒子は、やはりその表面に高活性な微小斑点を生成するが、その斑点は処理の反復とともに次第に数を増し大型に生長し、ついに連鎖した。

*7 H_2S による硫化は粒界相当部分から選択的に起こる¹⁾ので空気酸化の場合にも同様であろうと想像される。

*8 酸化をうけない部分の組織は未酸化表面のものと変わっていない。