— 一般論文 —

フッ化ニッケル上へのフッ素の吸着

(昭和45年3月4日受理)

渡辺 信淳・高島 正之^{*1}

無水フッ化ニッケル(Ⅱ)とフッ素ガスの反応性を吸着実験から評価した。定容法のフッ素吸着装置を試作し、 $-72\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、初圧 $15\sim 500\text{ mmHg}$ 、無希釈で実験した。試料は市販の4水和物を種々の条件で脱水して純無水物を調製した。吸着等温線は、室温以下では BET の吸着式、 100°C 以上では Freundlich の吸着式にはほぼ一致した。吸着平衡到達時間は 100°C 以下では $1.0\sim 1.5\text{ hr}$ 、 300°C 以上高圧側では $3\sim 4\text{ hr}$ におよんだ。Clausius-Clapeyron 式より得た吸着量 $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) の時の等量微分吸着熱は $-72\sim 27^{\circ}\text{C}$ の範囲で $0.5\sim 1.0\text{ kcal/mol}$ 、 $27\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で $2.6\pm 0.1\text{ kcal/mol}$ 、 300°C 以上では 12.6 kcal/mol を得た。また平衡圧 300 mmHg における被覆率は 250°C 以下では 20% 以上、 300°C 以上で $1.5\sim 2.0\%$ であった。これらの事実は、 300°C 付近を境いに物理吸着から化学吸着に移行するものと考えられる。

1 緒 言

鉄、コバルトの三フッ化物は従来からフッ素化剤として用いられているが、同族のニッケルの三フッ化物は今まで確認されていない。しかし、ニッケルは有機電解フッ素化用電極材質として、ほとんど唯一のものであるという特性がある。これについて、無水フッ化水素酸中のニッケル電極の挙動を電位走査法により研究したり。

電位電流曲線は、フッ素発生電位 (2.86 V) 以上でフッ化ニッケル皮膜の生成、成長とみられる電流増加を示し、 4.2 V 付近で表面状態の変化を示唆するピーク電流を示した。また電位の逆走査でフッ素の放電とみられるカソード電流を示した。このことは $\cdot\text{F} + \cdot\text{F} \rightarrow \text{F}_2$ として逸散する前に、ラジカルは電極表面に保持され、そのフッ素ラジカルがフッ素化に関与するものと考えられる。本報では以上のことを化学的立場から考察した。ニッケルの高次フッ化物生成について Henkel ら²⁾ は塩化ニッケル(Ⅱ)とフッ素ガスを 150°C で反応させ、組成 $\text{NiF}_{2.5}$ の暗褐色物質を得たと報告している。 500°C までの著者らの追試では黄褐色の生成物を認めたが、外気(窒素雰囲気でも)に触れると NiF_2 に変じ固定採取は困難で分析はできなかった。そこで、フッ化ニッケル(Ⅱ)とフッ素ガスとの反応性について、吸着の観点から知見を得ることを本実験の目的とした。

2 実験方法

装置の概略、測定部、吸着部をそれぞれ図1, 2, 3に示す。フッ素ガスとの反応性を考慮して材質にはニッケル、銅、フッ素樹脂を用いた。マンローメーター部は特に工夫し 0.1 mmHg 程度の圧力変動が読めるようにした。導入圧測定用の水銀マンローメーターにはダイフロイル(トリフロクロルエチレン低重合物)を水銀の上に浮かせ水銀とフッ素が直接触れないようにしや断した。気密

度は拡散ポンプで排気しピラニゲージで測定した。測定温度範囲ではダイフロイルの室温での蒸気圧 ($10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ mmHg}$) が保持

図1 試作したフッ素吸着装置の概略

A: 水銀マンローメーター, B: ダイフロイルマンローメーター, C: 基準容器(136.2 cm^3), D: フッ素ガス溜め, E: クーラー, F: 吸着管, G: 電気炉($\pm 1^{\circ}\text{C}$), H: ピラニゲージ, I: 窒素ガス溜め, J: コールドトラップ, K: 熱電対

図2 タブルマンローメーター測定系
(0.1 mmHg まで測定可能)

A: テフロンコック, B: ダイフロイル管(内径 4ϕ), C: ウィルソン接手, D: 銅管, E: ダイフロイル, F: 水銀

*1 Nobuatsu WATANABE, Masayuki TAKASHIMA 京都大学工学部: 京都市左京区吉田本町。

1) 渡辺信淳, 張 泰雄, 電気化学, 37, 198 (1969)。

2) P. Henkel, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 222, 73 (1935)。

できた。定容法では系の内容積は精度に大きく響くので、吸着管に挿入棒を装填するなどの工夫をし全体で 57.8 cm^3 (25°C) におさえた。

フッ化ニッケル(II)無水物は市販の4水和物をフッ化水素ガス気流中で脱水して得た。脱水装置の概略を図4に示す。脱水条件については Stout ら³⁾の報告があるが、装置、昇温条件など不明確な点が多いので、あらためて条件を検討した。同定は粉末X線回折図の ASTM カードとの比較、重量変化および化学分析^{*2}によった。表面積は BET 法、表面観察は電子顕微鏡を用いた。

図3 ニッケル製吸着管 (15 cm^3 at 25°C)

A: 軟銅パッキング, B: 挿入棒, C: 試料室, D: 熱電対穴

図4 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水装置

A: ニッケル製反応器, B: ポート, C: 熱電対 (CA), D: NaOH 水溶液, E: 流量計

約 5 g の試料を吸着管に秤取し図1の a, b, c, d, e, f, h のバルブを開き拡散ポンプで排気しながら 500°C まで昇温し、約2時間保った後測定温度に設定する。乾燥素室で吸着部の死容積を基準容器 (C) を用いて測定する。脱気後 a, c, e, f, h を閉じ d を開いてフッ素ガスを導入する^{*3}。マンメータ (A) で導入圧を読み、b を閉じ e を開いて吸着管にフッ素を入れ 10~20 分毎にマンメータ A, B の変化を平衡圧まで測定する。マンメータ変動による容積補正、室温変化補正を行ない、理想気体として吸着量を計算した。実験条件は次のとおりである。

測定温度: -72°C (メタノールドライアイス), 0°C , 室温, $100 \sim 350^\circ\text{C}$ まで 50°C 毎

フッ素導入圧: $15 \sim 500 \text{ mmHg}$ まで $15 \sim 50 \text{ mmHg}$ 毎

これ以上の条件下では吸着管自身の腐食が無視できなくなる。再現性を検討するためおのおの実験条件で 2~3 回繰り返し実験を行なった。

3 試料調製条件の検討

室素雰囲気中における $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水曲線 (図5) をみると 120°C 付近で $\text{NiF}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ まで脱水されるが、それ以上の温度では次式の加水分解が起こり NiO になる。

この結果と Stout らの方法を参考にして種々条件を検討した。主なものを表1に示す。

X線回折図を図6に示す。

以上の結果、4の方法で脱水したものが一番良好であり、この方法で 100 g のロットを調製し、 $200 \sim 300$ メッシュに粒度を揃

図5 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱重量分析曲線

表1 脱水条件の比較

試料	方法	温度 (°C)	昇温条件	観察	NiF_2 の x 値	色
1	$\text{NiCl}_2 + \text{F}_2$	500	F_2 気流中 $150 \text{ cm}^3/\text{min}$	黄褐色生成物を認めたが固定採取不可能、直ちに白煙を出し NiF_2 の淡黄色に変化	1.9	淡黄色
2	$\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水	$350 \sim 400$	HF 気流中 $200 \sim 300 \text{ cm}^3/\text{min}$	Stout の報告による。昇温条件不明記、HF の熱容量大きく昇温が非常に面倒	1.8	灰黄緑色
3	同	$450 \sim 500$	HF 気流中 $200 \sim 300 \text{ cm}^3/\text{min}$	反応器壁に多量の試料が付着しポートからの飛散が大	2.0	黄緑色
4	同	$450 \sim 500$	120°C まで N_2 , 450°C まで $\text{N}_2 + \text{HF}$, それ以上 HF 3 hr	ポートに工夫した屋根を付け試料飛散を防ぐ、操作比較的易、ASTM 記載ピークがすべて得られた	2.0	黄緑色

図6 NiF_2 の粉末 X 線回折図

3) J. W. Stout, S. A. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 5093 (1964).

*2 分析方法: 10% フッ酸に溶解, NaOH で中和後, アリザリン S を指示薬として $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液で滴定する。

*3 ダイフロイルへの F_2 吸収を考慮して所定の圧の2倍を導入し、しばらく放置後Cを開いて導入圧を設定する。

図 7 無水 NiF_2 の電子顕微鏡写真 (レプリカ法)

え吸着試料とした。なお脱水の際の試料の充填厚さは操作時間 2 時間としたので 2 mm 以下が適当であった。BET 法による表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ で結晶性粉末としては異常に大きかった。レプリカ法による顕微鏡観察を図 7 に示す。図より粒子は微細結晶の集まりで結晶粒界はかなり深い溝をなしていることがわかり表面積の大きいこともうなずけた。また現われている結晶面は、フッ化ニッケル (II) の結晶形がルチル型であることを考えると (110) または (101) と考えられる。

4 結果および考察

吸着媒, NiF_2 1 g あたりのフッ素吸着量を平衡圧に対しプロットした結果を図 8, 9 に示す。黒丸記号は再現性を検討したものでよい一致を示した。図より、室温以下では段階型、 300°C 以上ではラングミュア型の等温線が得られ、温度とともにその形状は連続的に変化しているのがわかる。これらの等温線を種々の吸着式で評価したところ、 $-72^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ ではかなりのパラツキはあるがほぼ BET 型、 100°C 以上では図 10 に示すようにフロイドドリッヒ式、 $v = aP^{1/n}$ に一致する。その吸着指数 n は 100°C で 0.78, 350°C では 0.44 であった。吸着平衡になるまでの時間は低温では 1 時間内外、 300°C を越えると高圧側で 3 時間以上を要した。しかし吸着の大部分は図 11 からわかるように 10~30 分で終了している。このことは高温高圧側では NiF_2 結晶内へのフッ素の拡散が起きているためと考えられる。

吸着等温線から次の Clausius-Clapeyron 式を用いて吸着量 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) の時の等温微分吸着熱を計算した。

図 8 NiF_2 のフッ素吸着等温線 ($-72 \sim 27^\circ\text{C}$) 図 9 NiF_2 のフッ素吸着等温線 ($100 \sim 350^\circ\text{C}$) 図 10 各等温線の $\ln v = 1/n \ln P + \ln a$ 式による評価

図 11 フッ素吸着量の経時変化 (初圧 15 mmHg)

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta Q_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ここで P_1, P_2 は温度 T_1, T_2 における平衡圧, ΔQ_v は等温微分吸着熱, R はガス定数である。その結果を表 2 に示す。

表 2 よりわかるように 300°C 以下における吸着熱は $2.6 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$, 300°C を越すと急激に増加して 12.6 kcal/mol となり、液体フッ素の液化熱 1.6 kcal/mol ⁴⁾ と比較して、 300°C を境にして

表 2 吸着熱 (ΔQ_v), 吸着量 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g STP}$

温度範囲 ($^\circ\text{C}$)	吸着熱 (kcal/mol)
$-72 \sim 0 \sim 27$	0.5~1.0
100~150	2.6
150~200	2.5
200~250	2.7
250~325	3.7
325~350	12.6

物理吸着領域から化学吸着領域への移行をするものと考えられる。フッ素平衡圧 300 mmHg における被覆率の計算において、フッ素がファンデルワールス半径 $1.35 \text{ \AA}$ で立方あるいは六方最

4) J. H. Hu, D. White, H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5642 (1953).

密充填構造で吸着し、化学吸着領域ではフッ素が結晶表面のニッケルサイトに吸着すると仮定し、現われている結晶表面を(110), (101) 面として計算した。その結果被覆率は物理吸着とすれば 0.2, 化学吸着とすると 0.015~0.02 であった。なお両仮定の吸着率は 1cm^3 のフッ素吸着で 0.015~0.01 で差なかった。

以上の結果, NiF_x ($x>2$) の生成の可能性が, $\text{NiCl}_2 + \text{F}_2$ (500°C) の反応の際認められた黄褐色生成物, および 300°C 以上の吸着がフッ素の液化熱の約 10 倍であることから化学吸着と考えられることより予想される。Barber ら⁵⁾ は遷移金属とハロゲンの反応について熱化学的に論じ, NiF_3 の生成の可能性を予想している。

Dell ら⁶⁾ は NiO 上への酸素の吸着について研究し, NiO は化学量論的組成を示さない化合物と認められており, 酸素過剰で電

気的中性を保つために Ni^{3+} あるいは正孔があるとして説明され, さらに酸素が化学吸着すると Ni^{3+} , 正孔が増加し半導体的挙動を示すと説明されている。 NiF_2 上への F_2 の吸着を NiO の場合と同様に考えることが正しいかどうか分からないが, 実際にニッケルはフッ酸浴中でフッ化ニッケルと微量の水分と反応してできる NiO との不溶性混合皮膜を形成し, これが電子伝導性に秀れているので唯一の有効な電極として用いられる⁷⁾。そして電解によって NiO を含まない, すなわち NiF_2 のみの皮膜を生成させることはきわめて困難であるから, 直接電解フッ素化の機構に結びつけることはできないが, 吸着フッ素が電極挙動に影響を及ぼしているものと考えられる。

6) R. M. Dell, F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 501 (1953).

7) 渡辺信淳, 張 泰雄, 中西浩一郎, 電気化学, 36, 600 (1968).

5) M. Barber, J. W. Linnet, N. H. Taylor, *J. Chem. Soc.*, No. 650, 3323 (1961).

タングステン表面硫化層の触媒作用

(昭和 45 年 7 月 10 日 受理)

福田 健 三^{*1}

タングステン表面硫化層の水素化反応に対する触媒作用を, アセチレン水素化反応を用い, 金属タングステン, 二硫化タングステンと比較物質として調べた。その結果, 表面硫化層は 150°C において, エチレン生成に対し金属タングステンより著しく改良された選択性を示し, かつ他の二種の触媒が併発するアセチレン「重合反応」の方が優勢であるのに対し, 水素化の方を優勢に行わせる作用のあることが見出された。

二硫化タングステン上でのエチレン水素化反応において, 反応中触媒表面にエタン生成のルートに直接関係のない吸着種が多量に存在することが示唆された。これは反応中に触媒表面に存在する吸着種が必ずしも反応中間体とは限らないことを例示している。

1 緒 言

著者は先に, 金属タングステンを触媒として硫化エチルのクラッキングを行なった場合, タングステン表面が硫化されて, 表面タングステン原子 4 個に対してイオウ原子 1 個が表面に固定されることを見出した¹⁾。この場合, 表面に固定されたイオウが上の割合に達したあとは, クラッキングの結果放出されるイオウはすべて硫化水素の形で気相にあらわれ, それ以上はタングステン表面を硫化しないことが見出された。このようにして表面が硫化されたタングステン上で硫化エチルのクラッキングを行なった時, 触媒が均一な活性を有することと, タングステン対イオウの比率 4:1 の値が極めて再現性よく得られることから, イオウはタングステン表面に均一に分布しているものと考えられた。このことは必ずしも W_4S なるタングステン化合物が相として存在することを意味しないが, 広い意味でタングステン表面に W_4S なる組成の硫化層が形成されたと考えることができる。かくして得られたタングステン表面硫化層は金属タングステンとも, また一般に使われている二硫化タングステン触媒とも異なった触媒作用を示すことが期待されるので本研究において, アセチレン水素

化反応をモデルに検討を行なった。

金属の表面に形成した薄い硫化物層の触媒特性については, すでに管, 山口の行なった硫化ニッケル薄層についての研究^{2,3)} があるが, この場合は X 線回折により硫化ニッケル (NiS) の結晶が出来ていることが確認されているので, 事実上硫化ニッケルの触媒特性に注目しているものと考えられる。管らの研究と同じ系統のものとして, 一般にニッケルなどの表面を硫化ナトリウム, チオフェン, セレン化水素等で部分被毒し, 表面を硫化ニッケルあるいはセレン化ニッケルでカバーすることにより, 触媒の選択性を向上させる研究および特許もある⁴⁾。しかしこれらも基本的には当該金属の硫化物がバルクとして形成されており, 著者の得たような表面一層に一定比率でイオウが固定された表面硫化層とは性質上異なることが考えられる。表面を他物質で部分的に覆うことによって触媒の選択性を制御する手段に関しては, 最近 Izumi らによって興味ある一連の研究が行なわれている⁵⁾。これらはラネー金属をアミノ酸で「修飾」することにより選択性を制御するもので, 新しい触媒制御の方法として興味深い。

2) 山口成人, 管孝男, 触媒, 1, 1 (1946).

3) 管 孝男, 触媒, 1, 28 (1946).

4) S. A. Miller, "Acetylene, its properties, manufacture and use", Vol. II, Ernest Ben Ltd. London (1966) p. 7.

5) Y. Izumi, S. Tatsumi, M. Imaida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 2372 (1969) その他.

*1 Kenzo FUKUDA 東京工業試験所第 6 部: 東京都目黒区三田.

1) K. Fukuda, *Trans. Faraday Soc.*, in press.