オートラジオグラフィによる Cu-Ni 触媒の触媒活性の研究

竹内豊三郎, 手塚昌郷, 宮谷大作, 中島良文, 四十住 裕

富山大学文理学部

1968年8月15日 受理

種々の方法で作られた Cu-Ni 合金上における吸着水素の反応性をしらべるため $^3\text{H}_2$ および ^{14}C -エチレンをトレーサーとしたオートラジオグラフィを適用した。触媒として溶融合金および蒸着膜が用いられ、これらに対する吸着性におよぼす α 線照射および熱処理の効果が観察された。その結果、溶融合金と蒸着膜とでは吸着水素量に大きな差異があること、および、吸着水素量は、溶融合金および 250°C で熱処理された蒸着膜では α 線照射によって増加するが 30°C で熱処理した蒸着膜では逆に減少すること、また吸着エチレンの量は合金組成にほとんど関係なくほぼ一定であることがわかった。これらの結果から金属の触媒活性は金属の構造的因子に依存することがわかった。

1. はじめに

化学反応の機作を検討するために放射性同位元素をトレーサーとして用いた研究は数多くなされているが、それらの研究における測定方法のほとんどすべてはカウンターによりなされている。しかしながら、固体表面にておこる表面反応をしらべる場合にはカウンターの方法ではその目的がかなり制限される。一般に、固体表面に吸着している物質の化学変化は吸着していない場合の化学変化と著しく異なることは周知のことであるが、この場合の表面におこる反応の機作を明確にするには、その反応物質の吸着状態やその量を明確にすることが必要である。このような場合の吸着量の測定には、これまで MacLeod 真空計などの圧力計が用いられてきたが、吸着量のきわめて小さな場合にはその測定が困難なため、重要な意味をもつにもかかわらず未開発にされてきた。このような条件のもとでの研究において、放射性物質をトレーサーとしたオートラジオグラフィを用いればきわめて微量の吸着物質の量およびその物質の反応による変化量がかなりの精度で測定できると考えられる。このような考えのもとで筆者の一人はさきにオートラジオグラフィの方法により潜在指紋の検出方法を見出した¹⁾。筆者らはさらにこの方法を改良し、金属表面における気体の吸着特性およびその反応性についての定量的測定に用いた。

本研究では、従来水素化触媒の基本的な問題を解くのに適当な触媒の1つとされている製法の異なった Cu-Ni 合金触媒に対する水素の吸着特性およびその反応性と関係が金属の合金組成および構造によってどのように変わるかについてしらべ、触媒作用を基本的立場から検討した。この場合トレーサーとしては $^3\text{H}_2$ を含む水素および ^{14}C -エチレンが用いられ、また

構造を変える目的で熱処理温度を変える以外に α 線照射をも行なった。

2. 実験

最初に種々の割合の Cu-Ni 合金に対する ^3H の吸着量と合金組成との関係を、合金を熱処理あるいは α 線照射によりその構造をかえながらしらべ、つぎにエチレンを加えこれと反応することによって離脱した ^3H の量を反応後の ^3H の残留量から求め触媒の活性を論じた。

吸着に用いたトリチウムは、パラジウム管を通して精製された通常の水素で $1/10^3$ にまで薄められたものでその比放射能は 18.3 Ci/mol である。また、 ^{14}C -エチレンは真空蒸留して精製された通常のエチレンで薄められたもので、その比放射能は 1.3 Ci/mol である。反応に用いた通常のエチレンは高千穂化学 K K が製造したものを真空蒸留したものである。

触媒として用いた Cu-Ni 合金板は、純度 99.9% の Cu および Ni を電気炉で溶融して得られたものを厚さ 0.5 から 1.0 mm の範囲に圧延したものである。これらの合金を紙ヤスリでみがいてから、アルコールで洗浄し、反応管に入れ、水素で 300°C で 2 日間還元したものを所定の温度で 10^{-6} mmHg の圧力で 6 時間排気をつづけてから使用した。このときの 1 個の試料の大きさは $5 \times 20 \text{ mm}^2$ で、1 回の吸着実験には濃度の異なった金属板を同時に 2 ないし 3 個ならべた。オートラジオグラフィの毎回の現像による誤差を少なくするために、これらの中につねに標準試料として純 Cu を加えておいた。反応装置は既報²⁾の 10^{-6} mmHg まで真空可能な真空装置を一部改良したものである。反応器の容積は MacLeod 真空計を含めて約 300 cc で、反応器の前方には触媒が水銀やグリースで汚染されないよう

に液体酸素またはドライアイス-アルコールで冷却されたU字型のトラップがつけられてある。

単体金属または組成勾配のある Cu-Ni 合金の蒸着膜およびこれに対する α 線照射の実験にはFig. 1のような反応器が用いられた。W₁ および W₂ はタングステンのフィラメントでこの中に Cu または Ni が 3 mg ずつ入れてある。ただし、Ni 単独の場合は 6 mg が入れられた。Aは α 線源で0.5 mCi の RaD が鉄心の先端につけてあり、外部から磁石によりその位置をかえることが可能にしてある。Bは長さ7 cm、幅2.5 cmの蒸着膜用のガラス板で、反応器のガラス壁に密接させておかれている。Cは蒸発した金属および α 線に対する遮へい板で外部から磁石によりその角度を適当にかえれば、W₁ と W₂ の両金属を蒸着させてもBの両端部は単体金属で、また中央部の組成比が1:1であるような連続的に組成の変化する蒸着膜が得られ、また、蒸着膜の全体または一部の α 線照射が可能である。 α 線の照射は真空中、室温にて48時間行なわれた。ただし、照射量は 4.4×10^8 個/cm²である。

Fig. 1 The reaction vessel.

蒸着にさきだち、タングステンフィラメントに電流を流し赤熱させ、水素気流中で金属を還元した。つぎに、 10^{-6} mm Hg まで反応器を排気してからフィラメントを白熱させ蒸着を行なった。得られた膜の厚さは金属の蒸着量、金属の格子定数および器壁面積から単純に算出すると約1ミクロンとなる。組成勾配のある蒸着膜を作るときは、はじめに Cu、つぎに Ni をとばしてから熱処理を行なった。ただし、蒸着時の壁温は -183°C である。また、蒸着後の熱処理温度は 30°C お

よび 250°C である。単体金属を蒸着させるときの壁温は 30°C である。反応器の容積は MacLeod 真空計を含めて約1000ccである。

オートラジオグラフィはストリッピング法³⁾によった。フィルムとしてFuji ET-2 Eが用いられ、試料にフィルムを密着してから $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で約4週間暗所に放置し、FD-111処法により現像された。フィルムを密着させる直前に試料の酸化防止およびフィルムの化学カブリを除く目的でパラフィン溶于あるエーテル(5%溶液)に数秒間浸した。試料をパラフィン-エーテル液から取り出すと、エーテルの蒸発にともなうただちに薄いパラフィン膜ができた。

現像後のフィルムの黒化の程度は光電管(Olympus E.M.M. Type IV)を用いて測定された。

3. 結果と考察

3.1 オートラジオグラフィの適用性

本研究のようにオートラジオグラフの黒化度を問題とするときは、試料とフィルムとの密着性がよいことおよび露出に化学カブリを生じないことに注意しなければならない。密着性をよくする方法には従来コンタクト法、マウント法⁴⁾などの直接フィルムと試料とを機械的に接触させる方法があるが、これらの大きな欠点は化学カブリが著しいことである。コンタクト法を用いた予備実験では、試料が酸化して著しい化学カブリを与えたことおよび露出後のフィルムの剥離操作が著しく困難であったことからこの方法は不相当であることがわかった。この点、ストリッピング法は試料とフィルムとの間に被膜が存在するから、試料のフィルムに対する直接的な化学カブリの欠点は解消される。一般に、生物の試料の被膜方法にはセロイジンなどが使用されている。本実験の予備操作でセロイジンなどのこれまで一般に用いられている被膜法を試みたが被膜それ自身による試料の酸化のため化学カブリの欠点は解消できなかった。このような理由により本実験には、パラフィンが被膜として用いられた。すなわち、試料に 35°C に加温されたパラフィンを溶于あるエーテルをうすくぬり、これを乾燥したのち、水の中でフィルムを密着した。結果として、試料の酸化防止はほとんど完全でこれによる化学カブリは生じなかった。また、この方法では露出後のフィルムの剥離が円滑で、断膜などはほとんど起こらなかった。

本実験では測定誤差を小さくする目的で、同時に2または3枚の試料をガラス板上に固定してから、パラフィン-エーテル溶液に浸すことにより試料のパラフ

イン膜が同じ厚さであるようにした。また、試料の中につねに、Cu を入れそれについての値を標準とした。

金属試料を用いたオートラジオグラフィの問題点の1つは、吸着したトリチウムの β 線エネルギーによって生ずる金属からの特性X線による黒化である。一般に、 β 線の照射によって生ずる金属からの特性X線のエネルギーの大きさは金属の原子量に関係することが知られている。しかしながら、本実験に用いた両金属の原子量の差異は10%以下であるからそれによる影響は考慮しないことにした。すなわち、本実験でのフィルムの黒化度は吸着トリチウムの量に比例するとみなす。

3.2 排気温度と残留水素量

残留水素が排気温度によってどの程度脱離しやすいかをしらべる目的で純 Ni と純 Cu について ^3H を含む水素を30℃で吸着させたのち、300℃に温度をあげて6時間排気したのちについて比較した。Ni についての結果を Fig. 2 に示す。純 Cu についてはフィルムの黒化が認められなかった。すなわち、純 Ni には純 Cu にくらべてはるかに多く水素が残存することがわかる。

Fig. 2 Autoradiograph of the adsorbed ^3H on Ni plate evacuated at 300°C.

3.3 Cu-Ni 溶融合金板について

組成比の異なる Cu-Ni 溶融合金板に対する ^3H を含む水素の吸着の結果の一例を Fig. 3 に示す。このフ

Fig. 3 Autoradiograph of the adsorbed ^3H on Cu and Cu-Ni alloys.

ィルムの黒化の程度を光電管により測り得られた値を純 Cu の値で除したときの値を合金の組成に対してプロットした。このようなプロットを測定したすべての合金についてまとめた結果が Fig. 4 の1である。図から残留水素量は Ni の組成比の増加とともに指数関数的にふえることがわかる。このような残留水素の反応性をしらべるため、エチレンを加えて反応後に排気したのちのオートラジオグラフィからの結果が Fig. 4 の2である。また、図における破線(3)はエチレンとの反応前後における水素量の差で、図の(1)と(2)の差から求めたものである。図から、エチレンと反応しやすい残留水素の量は、Ni 組成が50%以上で著しく大きくなることがわかる。この傾向はさきに行なわれた Cu-Ni 溶融合金板を触媒としたエチレンの水素化反応の活性*についての傾向⁹⁾とよく類似したから図における破線の傾向を触媒活性の目安としてよい。すなわち、残留水素量と触媒活性とは比例関係にあるとしてよい。

Fig. 4 Correlations between the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene on various massive alloys.

1. The amount of the adsorbed ^3H before the reaction.
2. The amount of the adsorbed ^3H after the reaction with ethylene.
3. The balance of the adsorbed ^3H before and after the reaction.

3.4 Cu-Ni 蒸着膜に対する熱処理効果

-183℃の低温の器壁に作られた Cu-Ni 蒸着膜に対する水素の吸着性および残留水素の反応性が蒸着膜の熱処理によってどのように変わるかをしらべる目的

* ここにおける触媒活性とは単位表面積あたりの反応速度を意味する。

で、蒸着膜を30℃および250℃で熱処理したものについて比較した。このうち、30℃で熱処理したものに ^3H を含む水素を吸着させたときの結果をFig. 5(A)に示した。また、Fig. 5(B)はさらにエチレンを加えた場合の結果である。さきにも述べたように、この場合の2種の金属の割合は連続的に変わっているとみてよい。Fig. 6はこれらのフィルムの各部分の黒化の程度を光電管で測定しフィルムの長さに対してプロットしたものである。また、図における破線はFig. 4の場合

Cu Ni

Fig. 5(A) Autoradiograph of the adsorbed ^3H on evaporated Cu-Ni film sintered at 30°C.

Cu Ni

Fig. 5(B) Autoradiograph of the adsorbed ^3H on evaporated Cu-Ni film sintered at 30°C after the reaction with ethylene.

Fig. 6 Correlations between the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene on evaporated Cu-Ni film sintered at 30°C.

1. The amount of the adsorbed ^3H before the reaction.
2. The amount of the adsorbed ^3H after the reaction with ethylene.
3. The balance of the adsorbed ^3H before and after the reaction.

と同じくエチレンとの反応前後における水素量の差をあらわしている。図において注目されることは、純Niと特定割合の2つの領域にとくに水素が多く残留していることである。Fig. 7は250℃で熱処理したものについての同様な実験の結果である。図から熱処理温度をあげれば30℃処理にみられた合金領域における大きな残留水素量は消滅したことがわかる。

Fig. 7 Correlations between the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene on evaporated Cu-Ni film sintered at 250°C.

1. The amount of the adsorbed ^3H before the reaction.
2. The amount of the adsorbed ^3H after the reaction with ethylene.
3. The balance of the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene.

Cu-Ni合金の合金領域と純Niとの2箇所にとくに触媒活性が見出されるという報告がしばしば提出されている⁶⁾が、それらの結果とこの場合の残留水素量との関係はよく類似している。

3.5 Ni溶融板およびNi蒸着膜に対する α 線照射効果

Fig. 8はNi溶融板に α 線を照射したのち ^3H を含む水素を吸着させたものの結果である。また、Fig. 9はNi蒸着膜についてのものである。これらの結果が

←: Irradiation with α -rays

Fig. 8 Autoradiograph of the change of the adsorbed ^3H on massive Ni irradiated with α -rays.

←: Irradiation with α -rays

Fig. 9 Autoradiograph of the change of the adsorbed ^3H on evaporated Ni film irradiated with α -rays.

ら, 溶融板では α 線照射によって吸着水素量はふえるが, 蒸着膜では逆に減少することがわかる。すなわち, Ni金属の製法の違いによって α 線照射効果が異なることがわかる。

3.6 Cu-Ni 蒸着膜に対する α 線照射効果

熱処理された Cu-Ni 蒸着膜の水素の吸着性およびその反応性が α 線照射によってどのようにかわるかをしらべた。Fig. 10は30℃で熱処理された蒸着膜に α 線を照射したものの結果である。また, Fig. 11は250℃で処理したものに α 線を照射したときの結果である。

Fig. 10 Correlations between the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene on evaporated Cu-Ni film irradiated with α -rays after the sintering at 30°C.

1. The amount of the adsorbed ^3H before the reaction.
2. The amount of the adsorbed ^3H after the reaction with ethylene.
3. The balance of the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene.

これらの結果をFig. 5およびFig. 6と照合させることから, 30℃処理のものでは残留水素量は α 線照射によって各組成で減少し, とくに合金領域にみられた大きな水素量は著しく減少すること, および250℃処理のものでは新しく合金領域に著しい残留水素量の増大を起こすことがわかる。

Fig. 11 Correlations between the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene on evaporated Cu-Ni film irradiated with α -rays after the sintering at 250°C.

1. The amount of the adsorbed ^3H before the reaction.
2. The amount of the adsorbed ^3H after the reaction with ethylene.
3. The balance of the adsorbed ^3H before and after the reaction with ethylene.

3.7 Cu-Ni 溶融合合金板に対する ^{14}C -エチレンの吸着

エチレンが Cu-Ni 溶融合合金板にどの程度吸着するかを ^{14}C -エチレンを用いて測定した。その結果をFig. 12に示す。Fig. 13はこのフィルムを光電管で測定して得られた結果である。図からエチレンの残留量はNi組成比の増加とともにわずかに増加すること, および水素の場合(Fig. 4)に見出された残留量がNi組成比とともに急激に増大する傾向とは異なることがわかる。

Fig. 12 Autoradiograph of the adsorbed ^{14}C -ethylene on massive alloys.

以上の結果から, i) Cu-Niの溶融合合金板と蒸着膜とは残留水素量と組成との関係が異なること, ii) 蒸着膜における残留水素量は熱処理により異なること, iii) 溶融合合金板および蒸着膜のいずれも α 線の照射によって残留量を著しく変化させられること, およびiv) エチレンの残留量は合金組成にはほとんど関係しないことがわかる。

Fig. 13 Correlations between the adsorbed ^{14}C -ethylene and the composition of massive Cu-Ni alloy.

また、残留水素量および触媒活性は触媒の製法によって著しく変化した。このことは、従来から Cu-Ni 触媒の活性が Ni 40%以上の合金から組成比の増加とともに増加すべきであると主張されてきた電子論的な立場による考えのみでは触媒活性についての理論的解釈はできないことになる。したがって、金属の触媒活

性には金属の電子論的因子以外の因子を導入しなければならないことになる。本実験の α 線照射および熱処理の結果は、合金の組成割合の変化ではなく、構造の変化、とくに格子不整の量的変化によることが最近電気抵抗の測定から確かめられた⁷⁾。

文 献

- 1) T. Takeuchi, M. Sakaguchi and Y. Nakamoto: *Naturwissenschaften*, **2**, 36 (1958)
- 2) T. Takeuchi and M. Sakaguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 182 (1957)
- 3) ラジオアイソトープ講義と実習一, 日本放射性同位元素協会編, 丸善, p.493 (1959)
- 4) 写真技術, (化学の領域 増刊 51) 南江堂 p.274 (1962)
- 5) 中島良文, 宮谷大作, 手塚昌郷, 竹内豊三郎: “触媒” (第21回触媒討論会予稿集) p.52 (1967); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中
- 6) J.S. Campbell and P.H. Emmett: *J. Catalysis*, **7**, 252 (1967)
- 7) *J. Catalysis*, 投稿受理

Abstract

The Application of Autoradiography to the Study of the Catalytic Activities of Cu-Ni Catalysts

Toyosaburo TAKEUCHI, Yoshisato TEZUKA, Daisaku MIYATANI,
Yoshihumi NAKAJIMA and Hiro AIZUMI

Faculty of Literature and Science, Toyama University, Gofuku, Toyama, Japan

The autoradiographical method was adapted for the investigation of the reactivity of the preadsorbed hydrogen or ethylene on Cu, Ni and Cu-Ni alloys prepared by various methods.

$^3\text{H}_2$ and ^{14}C -ethylene were used as the tracers. The damage effect caused by α -rays and the effect of the sintering by the heat treatment upon the adsorption were observed. Massive alloys and the evaporated films deposited on the cold substratum were used for the tests.

A great difference was found on the amount of the adsorbed hydrogen between the massive alloys and the evaporated films. The amount of adsorbed hydrogen increased by the damage of α -rays in the case of the massive metal and the film sintered at 250°C . However, the amount decreased in the case of the film sintered at 30°C . It was found that the amount of the adsorbed ethylene was not affected obviously by the composition of the alloy.

These results suggested that the catalytic activity of metals depends mainly upon the structural factor rather than the electronic factor of the metals.

(Received August 15, 1968)