The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	オートラジオグラフィ法による金属触媒の表面水素の反応性に関する研究
Author(s)	高安, 紀
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33572
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【10】

氏名・(本籍)	高安　紀（たかやす　おさむ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5736 号
学位授与の日付	昭和57年6月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**オートラジオグラフィ法による金属触媒の表面水素の反応性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 泉　美治 (副査) 教授 寺西士一郎　教授 桑田　敬治　助教授 田井　晰

論文内容の要旨

有機化学反応における不均一系の水素化金属触媒は水素附加だけではなく脱水素や水素化分解等の広範な反応を起こす特性をもっている。このような金属触媒の活性に関する仮説は従来多く出されているけれども触媒反応の基礎となるべき金属表面の構造と吸着水素を結びつけて直視的に観測した例はみられない。本研究はこのような目的で水素の同位体であるトリチウムを用いて，触媒表面におけるトリチウムの分布および水素化反応にともなうトリチウム分布の変化をオートラジオグラフィの方法でしらべたものである。

触媒にはNi, Cu, Cu-Ni（1：1）合金を用いた。反応にはモデル反応としてエチレンの水素化反応を試みた。触媒にトリチウムを分散させる方法として（i）トリチウムと同時に格子欠陥をも作る目的で^{6}Li(n, α)^{3}Hの核反応を用いる方法と（ii）トリチウムを直接吸着する方法の両者を用いた。また^{14}C-エチレン吸着のオートラジオグラフも求めた。

各金属板を1000℃で焼きなましさらに電解研摩した後，（i）の場合にはこれに真空中でLiを蒸着後，JRR－2号原子炉で中性子を照射した（このようにして作られた試料を以下Ni-Li-n, (Cu-Ni)-Li-n, Cu-Li-nと記す）。反応にはエチレンと水素の混合ガスを用いた。オートラジオグラフィ法には通常の方法と電子顕微鏡を用いる方法を用いた。前者ではFuji-ET-2F乳剤膜が，後者ではFuji-ER乳剤が用いられた。後者の場合にはあらかじめエチルセルローズの膜にカーボンを蒸着しこれに乳剤を塗布したものを試料に密着させ，一定時間後に剝して現像し，エチルセルローズをトリクロルエチレンでとかしてから，現像銀粒子の分布状態を電子顕微鏡で観測した。（ii）の場合にはNi板にトリチウムあるいは^{14}C-エチレンを平衡圧3 Torrと 0.2Torrで吸着させた。

Ni-Li-nと(Cu-Ni)-Li-nのオートラジオグラフは黒い粒界の模様を示した。これらの触媒をエチレンの水素化反応に用いた後のオートラジオグラフは粒界と粒内の黒化度の逆転を示した。この事実はトリチウムは粒界に優先的に集まり，これが反応に優先して使われることを示すものである。Cu-Li-nの場合には粒界の模様は認められず，また反応後でも変化は認められなかった。この事実はCuではトリチウムは特に粒界に集まることはなく，また粒界の水素が反応に使われやすいという傾向もないことを示すものである。Ni-Li-nの電子顕微鏡オートラジオグラフは0.3μm程度の間隔の平行線を示した。この事実はトリチウムがNi表面のステップに選択的に存在することを示すものである。トリチウムを吸着させたNi板のオートラジオグラフも先のNi-Li-nと同様の結果を示した。^{14}C-エチレン吸着では特に粒界の黒化は認められなかった。この事実はエチレンの吸着では特に粒界への優先的な吸着がないことを示すものである。

以上の結果から(1)NiやCu-Ni（1：1）合金では水素は粒界等の格子欠陥に優先して吸着することおよび格子欠陥に吸着した水素はエチレンの水素化反応に極めて活性であること，(2)Cu触媒との比較から格子欠陥の存在は水素を活性化するにたる十分な条件ではなく，さらにd帯の空孔の存在が必要であること，(3)Niに対するエチレンの吸着は表面全体で起こり特に格子欠陥への優先的な吸着がないことを推論した。したがってd帯に空孔を持つ金属では格子欠陥がエチレンの水素化の活性点であるといえる。この結論はステップの寄与をもとり入れた最近の格子面説あるいは孤立した少数個の格子点の集団を考慮した新しい多重吸着説などの，触媒活性部分として特定の配置をもつ少数原子の集団を考える説を実証するものである。

論文の審査結果の要旨

高安紀君は，トリチウム或は^{14}Cエチレンの金属表面上における吸着状態及び反応性を，オートラジオグラフィ法によって観測し，さらにこれを顕微鏡，或は電子顕微鏡を用いて拡大観測するという，新しい直視的方法で触媒作用を研究した。

すなわち同君は①ニッケル板にリチウムを真空蒸着し，これにγ線照射をおこない，核反応によってトリチウムを生成せしめ，このトリチウムのニッケル板の中及び表面における分布状態，②ニッケル板にトリチウムを吸着したときのトリチウムのニッケル表面における分布状態，③①のニッケル板のトリチウムとエチレンを反応させたときの反応にあずかったトリチウム，④①と同様な操作を加えられた銅-ニッケル合金及び銅に吸着したトリチウムの状態，⑤^{14}Cエチレンをニッケル板に吸着させたとき，ニッケル板表面上に分布したエチレンの状態をオートラジオグラフィを用いてしらべ，ニッケル及びニッケル—銅合金では，結晶粒界等の格子欠陥にトリチウムは優先的に吸着し，且つこの水素がエチレンに反応することを明らかにした。また銅はトリチウムを吸着せず，エチレンはトリチウムのように，ニッケルの格子欠陥に集中せず平均に分布吸着することを明らかにした。

以上の結果より，触媒活性にはd空孔をもつ金属の格子欠陥が必要であることを同君は明らかにし

た。本研究は直視的方法で金属触媒表面の研究をし有機反応，特に立体化学的反応に関する基礎知見を与えたものであり，その手法の新しさとともに学位を授与するに充分なものと認める。