

原 著 論 文 (3)

遷移金属新生面におけるエーテル類の吸着

森 誠 之・高 橋 邦 彦

岩手大学工学部 〒020 盛岡市上田 4-3-5

(1990年2月28日 受理)

Adsorption of Ethers on Fresh Surfaces of Transition Metals Formed by Scratching under High Vacuum

Shigeyuki MORI and Kunihiko TAKAHASHI

Faculty of Engineering, Iwate University
4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020

(Received February 28, 1990)

Adsorption of ethers were carried out on fresh surfaces of transition metals (Cr, Fe and Ni) formed by scratching under high vacuum conditions. Adsorption rates increased proportionally with the scratching speed, that is, the formation rate of fresh surfaces, at the sample gas pressure of 8×10^{-4} Pa. The adsorption activity of ethers, which is estimated from the time-dependence curve of pressure decrease owing to adsorption, was affected by alkyl groups. The larger the electron releasing ability of alkyl groups, the higher the adsorption activity of the ether. The adsorption activity of 2-methyl tetra-hydrofuran was lower than that of tetrahydrofuran. The result was explained by a steric hindrance of the methyl group. It is concluded that the adsorption activity of ethers was dependent on the electronic structure of lone pair electrons of the ether, even if the fresh surface was formed by mechanical treatment.

1. 緒 言

金属表面における吸着現象は、固体触媒、接着、防食あるいは潤滑などと深く関係しており、これらの技術分野における表面現象を理解するために、様々な吸着の研究が行われている。近年の表面解析技術の進歩によって、表面現象の基礎的理解が進んで来た。これは、超高真空中で高純度の単結晶を用いるといった、いわば“理想表面”での研究が可能となり、表面現象の解析が容易になったことによるところが大きい¹⁾。これに対し、我々の扱う実在表面は不純物や構造的欠陥があるのが普通であり、このため表面の化学的性質が理想表面とは異なると予想される。したがって、理想表面の成果と実在表面の問題を結ぶような研究が望まれている²⁾。

とくに、トライボロジーにおいては、摩擦という動的条件下で反応が起こるため、一般にその解析が困難である。トライボロジーにおける表面反応の活性因子は、①摩擦熱による温度上昇、および②摩擦を受けた表面の活性に大別できる³⁾。通常、金属表面は酸化物や有機物で被覆されているため、化学的には安定である。摩擦によりこれらの皮膜が除去されると、化学的に活性な金属の新生面が生成し、たとえば芳香族化合物が室温でも分解し水素を発生することが知られている⁴⁾。また、筆者らは潤滑添加剤モデル化合物の新生面における吸着現象を酸-塩基反応としてとらえ、モデル化合物の新生面に対する活性が官能基の“hard-soft 性”で整理できることを示した^{5,6)}。

本研究では、潤滑油あるいは添加剤として多用されているエーテル類を試料として、遷移金属新生面での吸着挙動を調べることを目的とした。

2. 実験

2.1 装置

実験装置を Fig. 1 に示した。内容積約 1 l のステンレス鋼製真空容器 (C) 中に小型の旋盤が設けてあり、内部は油拡散ポンプで 10^{-5} Pa まで排気できる。可変リークバルブ (V) より試料気体を導入し、気体は質量分析計を通して連続的に排気する。反応器への試料気体の流入と流出がバランスすると、反応器内の気体分圧が一定になる。ここで試片を切削用チップ (NbC 系サーメット) で切削すると、新生面に試料が吸着するため分圧が低下する。これを四重極型質量分析計 (Q-Mass) でモニターした。試片の温度ができるだけ上がらないように、切削速度は 3~6 cm/sec, 荷重は 200~400 g で切削した。また、試料気体の分圧は $2.7 \sim 10 \times 10^{-4}$ Pa であった。吸着実験は室温で行った。実験法ならびに解析法の詳細についてはすでに報告した^{5,7,8)}。

全圧は B-A ゲージで測定し、質量分析計で測定される分圧の補正を行った。B-A ゲージの相対感度は補正しなかった。結果 (3.1 節) の項で述べるように、感度の補正を行わなくとも、結果を検討する際に問題は生じない。

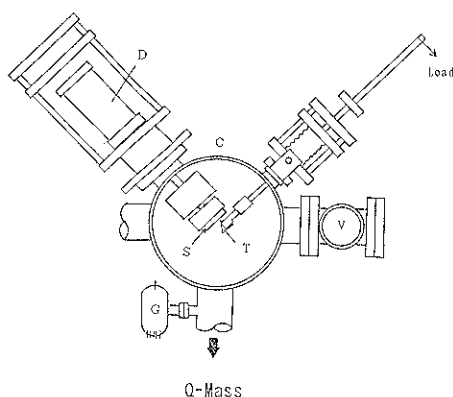


Fig. 1 Experimental apparatus. S: specimen, C: vacuum chamber, G: ion gauge, T: tip for scratching, V: variable leak valve, D: magnetic rotating assembly.

Table 1 Sample gases.

diethyl ether: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
di-n-butyl ether: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
di-iso-butyl ether: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
di-sec-butyl ether: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
tetrahydrofuran: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
2-methyl tetrahydrofuran: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

2.2 試料

金属試片として直径 30 mm のニッケル (純度 99.45%), 鉄 (99.7%) およびクロム (99.8%) を用いた。吸着気体として各種のエーテル化合物を用いた (Table 1)。ガラスアンプルに入れた液体試料を、凍結-融解を繰り返して不凝縮性気体を除いた。

3. 結果および考察

3.1 新生面への吸着

ジ-n-ブチルエーテルの吸着による分圧変化を Fig. 2 に示した。反応器内の分圧が一定になったところで、ニッケル試片の切削を開始すると新生面にエーテルが吸着するため分圧は低下した。十分長い時間切削すると、圧力低下は一定値 (ΔP^*) に近づいた。これは、切削による新生面の生成と、吸着による新生面の消失がバランスし、定常に達したことを示している。切削を停止すると、新生面は試料気体の吸着によって次第に消失し、試料気体が連続的に反応器に流入するため分圧は徐々にもとの値にまで回復した。Fig. 2 の結果より、吸着に関する 2 つのパラメーターを求めることができる。第 1 に、定常状態における圧力低下 (ΔP^*) から吸着速度 (R_a : molecules/sec) が得られる⁵⁾ (1 式)。

$$R_a = C \Delta P^* / kT \quad (1)$$

ここで、 C , k および T は反応器出口側のコンダクタンス、ボルツマン定数および絶対温度である。

一方、吸着により圧力は指数関数的に低下した。分圧の経時変化は、(2) 式で示される⁷⁾。

$$\ln(1 - \Delta P / \Delta P^*) = -mt \quad (2)$$

(2) 式の関係を Fig. 3 に示した。よい直線関係が得られ、この直線の傾き (m) は付着確率に比例する定数であることから⁸⁾、以後、試料気体の新生面に対する“吸着活性”と呼ぶことにする。

(1) 式を用い化合物間で吸着速度を比較する際は、圧力 (P) の補正を行わなければならない。しかし、次項で比較するのは 1 つの化合物についての条件依存性である

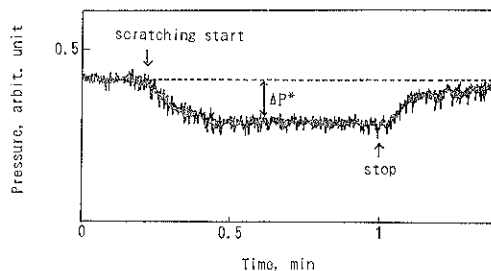


Fig. 2 Adsorption profile of di-n-butyl ether on fresh nickel surfaces. initial pressure: 8×10^{-4} Pa, scratching speed: 4 cm/sec, load: 400 g.

ので、B-A ゲージの感度補正は行わなかった。また、(2)式の左辺括弧内は無次元数 ($\Delta P/\Delta P^*$) になっている

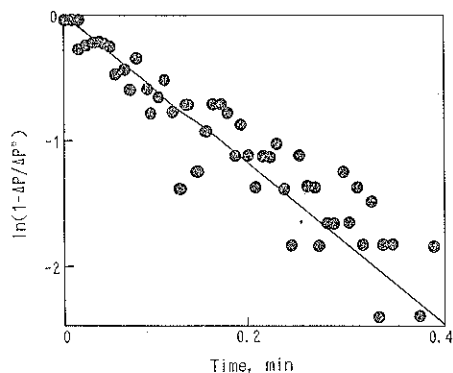


Fig. 3 Logarithmic relation of pressure decrease owing to adsorption on fresh nickel surfaces.

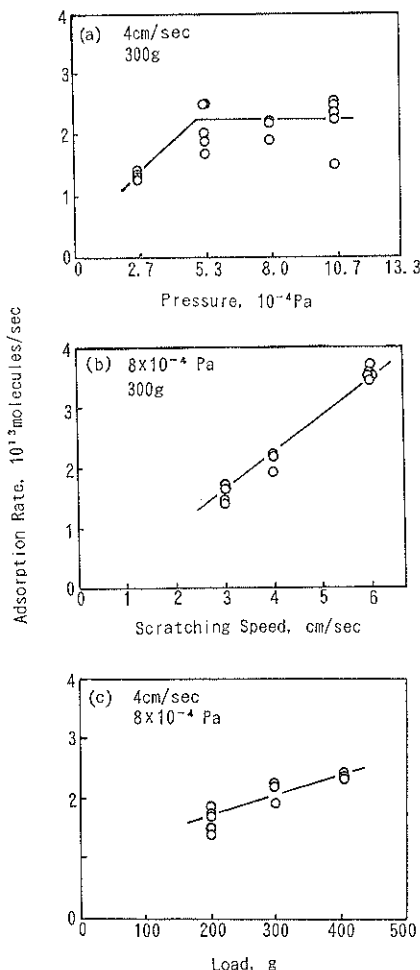


Fig. 4 Effect of conditions on adsorption rate of di-n-butyl ether on fresh nickel surfaces.

ので、ここでも圧力補正は必要ない。

3.2 吸着速度

ジ-n-ブチルエーテルのニッケル新生面に対する吸着速度を Fig. 4 に示した。切削速度 4 cm/sec における吸着速度は、圧力が十分高いとき分圧に依存しなかった (Fig. 4 (a))。本研究の実験条件における吸着過程は、①気体分子の表面への輸送と、それに続く②活性点との反応とに分けて考えられる。分圧が十分高ければ気体分子の表面への輸送が速く、吸着速度は分圧に依存しなかったと説明できる。そこで、以下に述べる切削速度、および荷重依存性の実験は、試料気体の分圧を 8×10^{-4} Pa として行った。

吸着速度に対する切削条件の影響を以下に示す。吸着速度は切削速度に比例した (Fig. 4 (b))。これは、切削速度に比例して活性な新生面が増加し、吸着が新生面の面積に比例したためである。言い換えれば、この条件では吸着が表面反応律速であることを示している。また、荷重が増加すると、吸着速度も幾分増加した (Fig. 4 (c))。これは、荷重が増加することにより切削幅が増加したためである。

Fig. 4 の結果によれば、吸着速度は 10^{13} molecules/sec のオーダーであった。一方、切削速度から見積った新生面の生成速度は 10^{14} atoms/sec 程度であり、両者を比較すれば、吸着量は単分子層以下であることがわかる。これは、吸着分子と新生面が化学的相互作用を持っている、すなわち、化学吸着していることを示唆している。飽和炭化水素である n-ヘキサンやシクロヘキサン、あるいは不活性気体であるアルゴンの場合には、新生面への吸着が検出できなかった。これも、エーテルが新生面に化学吸着したことを支持している。

3.3 吸着活性

吸着が表面反応律速である場合、Fig. 2 の圧力低下の経時変化は、(2)式で表すことができた。Fig. 3 の傾きから吸着活性を求め、その条件依存性を Fig. 5 に示した。多少のばらつきはあるが、気体分圧、切削速度および荷重の条件によらずほぼ一定の値を示した。これは、さきに述べたように、金属新生面と吸着分子との相互作用を知るパラメーターとして吸着活性を利用できることを示している。以後の実験では、表面反応律速になる条件で吸着活性を求めた。

ここで、アルキル基の構造を変えて、エーテル類について吸着活性を求め比較した。吸着の条件はいずれも、気体分圧: 8×10^{-4} Pa, 切削速度: 4.0 cm/sec および荷重: 300 g であった。結果を Fig. 6 に示した。ジエチルエーテルよりも炭素数の多いジブチルエーテルのほうが高い吸着活性を示した。ジブチルエーテルの吸着活性

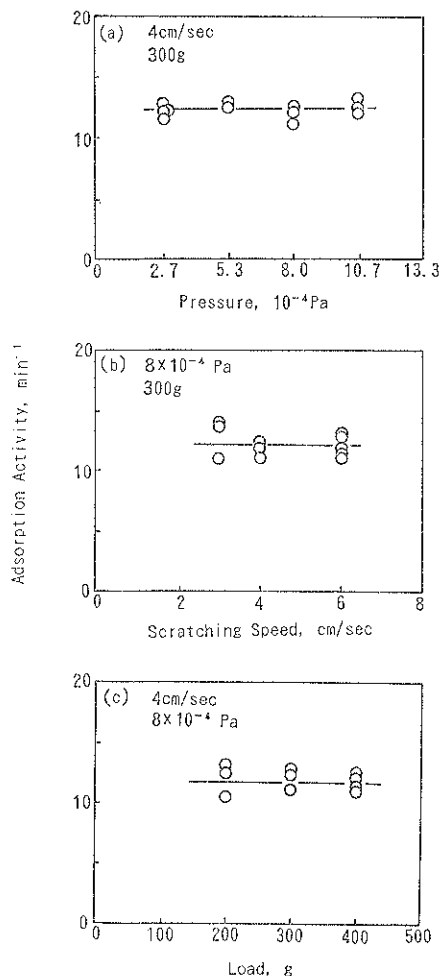


Fig. 5 Effect of conditions on adsorption activity of di-n-butyl ether on fresh nickel surfaces.

は側鎖の構造で異なった。エーテル類の吸着は酸素の不對電子を介して行われるとされている⁹⁾。また、低温におけるエーテルやアルコールの吸着に際して、アルキル基と表面との相互作用があることが報告されている¹⁰⁾。しかし、ここでは室温で吸着実験を行っていること、さらに飽和炭化水素である η -ヘキサンやシクロヘキサンがニッケル新生面には吸着しなかったことから、ここでのエーテルの吸着は主として酸素の不對電子を介して起こると結論される。したがって Fig. 6 の結果は、エーテルのアルキル基の構造が不對電子の電子状態に影響し、吸着活性が変化したことを示唆している。一般に、反応に対するアルキル基の効果は、その電子供与性と立体因子に分けられる。ジ-n-ブチルエーテルよりもジ-sec-ブチルエーテルの方がかさ高いにもかかわらず、吸着活性が高かったことから、ここでは立体因子よりも電子供

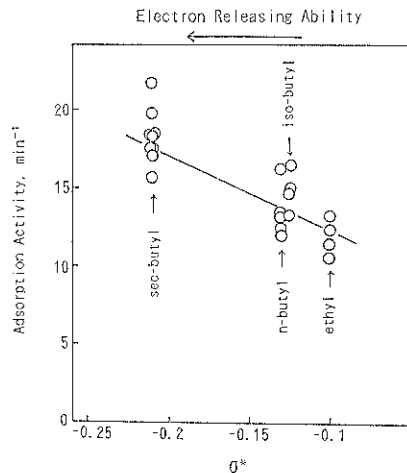


Fig. 6 Relationship between adsorption activity of ethers on fresh nickel surfaces and electron releasing ability of the ethers.

与性の方が優先したものと思われる。アルキル基の電子供与性のパラメーターとして、ここではタフト (Taft) の置換基定数 (σ^*)¹¹⁾ を用いて吸着活性を整理した (Fig. 6)。ばらつきはあるが、全体の傾向として、アルキル基の電子供与性が高いほど吸着活性も高くなった。この結果は、アルキル基の電子供与により不對電子の電子密度が増加したためと解釈される。これに関し、Ru(001) 面に対するパーフルオロエーテル化合物を用いた吸着実験から、フッ素の電子吸引性により脱離エネルギーが低下することが報告されている¹²⁾。切削によって作った金属新生面は芳香族化合物が分解する程の高い活性を持つが⁴⁾、エーテルの吸着に際しては官能基の電子状態が重要な因子になっていることがわかった。

切削した鉄およびクロム新生面に対するエーテルの吸着活性を Fig. 7 に示した。用いたエーテルは2種類であるが、いずれも電子供与性の大きなsec-ブチル基を持つエーテルの方が、高い吸着活性を示した。すなわち、本研究で用いた3種の遷移金属新生面に対するエーテルの吸着活性は、不對電子の電子状態に依存することが明らかにになった。

続いて、テトラヒドロフラン (THF) および2-メチルテトラヒドロフラン (2-methyl THF) を用いて、吸着活性に対するエーテル分子構造の影響を調べた (Fig. 8)。THF の吸着活性に比べて、電子供与基 (CH_3) のついた2-methyl THF の方が吸着活性が小さかった。これはメチル基の電子供与性よりも立体障害の効果が優先したためと考えられる。すなわち、酸素原子に隣接するメチル基が、不對電子の金属への配位を妨害したためと説明できる。

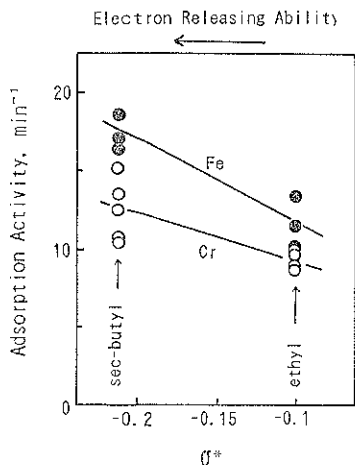


Fig. 7 Adsorption activities of ethers on fresh iron and chromium surfaces.

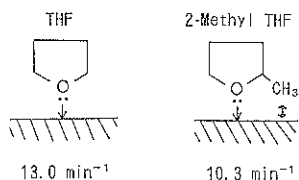


Fig. 8 Steric effect of methyl group on adsorption activities of 2-methyl tetrahydrofuran (2-methyl THF).

4. 結 論

トライボロジーにおける表面反応を基礎的立場から理解するため、高真空中で切削した金属新生面に対するエーテル類の吸着活性を調べ、以下のような結論を得た。

- 1) ニッケル、鉄およびクロム新生面に対し、エーテル類は室温で化学吸着した。

- 2) 試料気体分圧が十分であれば、吸着は表面反応律速となり、吸着による圧力低下の経時変化から吸着活性を求めることができた。吸着活性は切削条件に依存しなかった。

- 3) ニッケル新生面に対するエーテルの吸着活性は、アルキル基の電子供与性が大きいほど高かった。すなわち、吸着活性はエーテルの不対電子の電子状態に依存することが明らかになった。

- 4) テトラヒドロフランに比べ、2-メチルテトラヒドロフランの吸着活性が低く、これはメチル基の立体障害によるものである。

文 献

- 1) 市川禎宏：表面科学 **10**, 659(1989). (ほか同誌 10 巻 10 号の特集記事を参照.)
- 2) G. Ertl: Catalysis (ed. J. R. Anderson and M. Boudart) **4**, 210 (1983).
- 3) 森 誠之：潤滑 **33**, 585 (1988).
- 4) S. Mori and M. Yoshida: STLE Trans. **31**, 128 (1988).
- 5) 森 誠之, 杉本正明, 晴山 昭：表面科学 **5**, 23 (1984).
- 6) S. Mori and Y. Imaizumi: STLE Trans. **31**, 449 (1988).
- 7) S. Mori, M. Sugino and Y. Tamai: ASLE Trans. **25**, 261 (1982).
- 8) S. Mori: Appl. Surf. Sci. **27**, 401 (1987).
- 9) B. A. Sexton and A. E. Hughes: Surf. Sci. **140**, 227 (1984).
- 10) K. D. Rendulic and B. A. Sexton: J. Catal. **78**, 126 (1982).
- 11) 大撓 茂, 古川尚三：“物理有機化学”(三共出版, 1981) p. 84.
- 12) M. M. Walczak, P. K. Leavitt and P. A. Thiel: J. Am. Chem. Soc. **109**, 5621 (1987).