HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 電子廻折高温カメラの一方法と其の結果：(第二報：粉體酸化鐵の表面に就て) |
| Author(s) | 山口, 成人 |
| Citation | 觸媒, 4, 25-27 |
| Issue Date | 1948-12 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/22393 |
| Type | bulletin (article) |
| Note | 原報; Original Papers |
| File Information | 4_P25-27.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 電子廻折高溫カメラの一方法と其の結果*)

## (第二報：粉體酸化鐵の表面に就て)

A Method for Electron Diffraction Camera at High Temperature.
Part II. On the Surface of Powdered Iron Oxide.

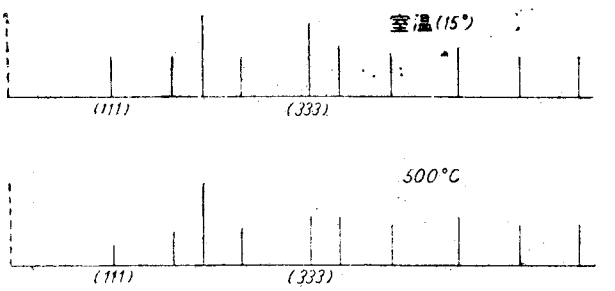
山口成人
Shigeto Yamaguchi

(昭和 22 年 3 月 20 日受理)

**緒言**. 著者は前報告[1]に於て，電子廻折高溫カメラの一方法を報告した．本報告では此の方法に依つて磁性酸化鐵 ($Fe_3O_4$) を取扱つた結果を述べる．

**實驗**. 試料の調製は，前報告に於けるニッケルの場合と殆んど同様である．即ち，試料保持臺線電氣爐のフイラメント (タングステン線#24) に，硝酸鐵の濃溶液を附着，乾燥，煅燒することに依つて，電子廻折用薄膜を作つた．

電子廻折圖形の觀測は，室溫 (15°C) 及び 500° ～ 600°C に於て行つた．其の結果は，第一表，第一圖に示される，即ち，眞空中 ($10^{-5}$ mm Hg 程度)，500°C 近傍では，硝酸鐵の溶液から磁性酸化鐵が安定に得られることが知れる．$Fe_3O_4$ の結晶は，稍々粒子 (grain) の大きいものが存在する如きデバイーシェラー環を與へた．溫度を變化させての觀測に於て物質の變化は認められたかつた．然し或る特定の廻折環の廻折強度の變化は，明瞭に認められた (第一表，第一圖參照)




第　一　圖

第　一　表

| d obs | dx | $h_1h_2h_3$ | I obs (15°) | I obs (500°) |
|---|---|---|---|---|
| 4.8 A | 4.85 | 111 | w | f |
| 3.0 | 2.97 | 220 | w | w |
| 2.53 | 2.53 | 311 | v.s | v.s |
| 2.10 | 2.10 | 400 | w | w |
| 1.63 | 1·61 | 333 | s | m |
| 1.48 | 1.48 | 440 | m | m |
| 1.28 | 1.28 | 533 | w | w |
| 1.10 | 1.09 | 553 | m | m |
| 0.970 | 0.970 | 751 | w | w |
| 0.858 | 0.858 | 844 | w | w |

*) 觸媒研究所報告第 29 號

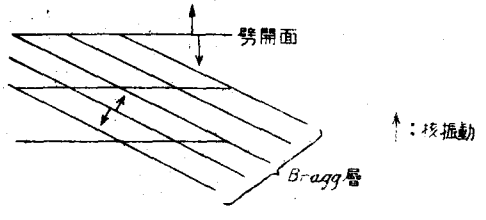
1) 著者：日本化學會誌，68 帙 7 號　發表豫定

d obs: $Fe_3O_4$ から本報告で觀測された面間隔
d x: X 線データ (1938, Hanawalt)
$h_1h_2h_3$: ミラー指數
I obs(15°): 室溫に於ける電子廻折强度
I obs(500°): 500°C に於ける電子廻折强度
$Fe_3O_4$ 結晶: cubic, a = 8.37 A

**考察.** 溫度の變化に伴う或る特定の廻折環の强度に就いて考察する. 第一報でも述べた様に, 結晶に依る X 線の廻折の强度の溫度變化は, Debye, Waller 等に依り, 理論的に表式されてゐる. それに依れば, 廻折强度は溫度上昇に伴ふ核振動のために, 溫度上昇と共に弱くなる.

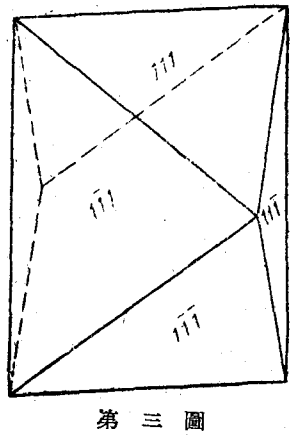
$Fe_3O_4$ 結晶からの 15° 及び 500°C に於ける廻折圖形を比較しながら, ながめてみる時に (第一圖, 第一表參照), (111) 及び (333) 廻折は, 其の强度が溫度上昇と共に弱くなつてゐる. 其の他の廻折の强度は, 大凡そ變化がない. 此の事は, 乾板上の近接した廻折環に注目すれば, 明瞭に認められる.

當然考へられる事は, 結晶の表面の Bragg 層からの廻折强度は, **結晶の內部**からの Bragg 層からの廻折强度よりも, 比較的低溫度で弱くなることである. 何故なれば, 表面に於ける原子は, 內部に在る原子よりも, より容易に**振動する**と考へられるからである*) (第二圖參照) 從つて, 逆に, 500°C 程度で旣に弱くなる様な廻折强度を與へる Bragg 層は, 表に在ると推論される. 結晶內部の Bragg 層からの廻折强度は, 500°C 程度では未だ, 觀測にかかる程, 弱くならない.



第　二　圖

以上の考察から, 本報告に於ける $Fe_3O_4$ 結晶の劈開面は第三圖の如く (111) 面であると結論される. 自然產の鑛物マグネタイトの單結晶は**), 正八面體の結晶形を有つてをり, 其の劈開面は, (111) 面である. 卽ち, マグネタイトは, (111) 面を劈開面として生成される性質をもつてゐる. 此の事と, 本報告の結論とは一致する.

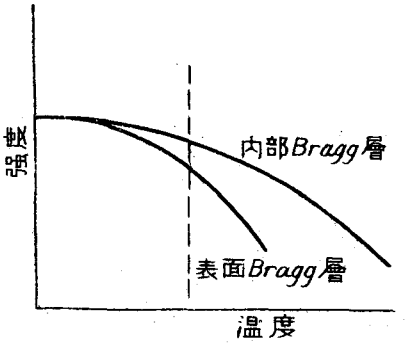


第　三　圖

**結論** 粉體結晶の表面の原子配列を知ることは種々の場合に必要である. 例へば, 粉體觸媒に於て然うである. 本報告に於ける酸化鐵は, アムモニア合成用觸媒である. 觸媒表面の構造を知るための一方法として, 「電子廻折圖形の溫度變化の觀測に

*) 最も簡單な模型の時の振動數 $\nu$ は $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ で與へらる. 此の時の Hooke の恒數 $k$ は, 表面原子に對してより, 結晶內部の原子に就いてが, 大きいと考へられる.
**) 正八面體の一邊約 1 cm のマグネタイトを北海道大學理學部長鈴木醇博士が著者に提供された.

於て，比較的低い溫度で，既に廻折强度が弱くなる様な廻折環に相當する Bragg 層が，表面に存在する」（第四圖參照）と結論する方法を，著者は本報告で提出する．然し，今後の研究に依つて，諸物質に就いて，此の事は，例證されねばならぬ．




第　四　圖

本研究は．觸媒研究所長小熊教授．堀内教授．學振第八十一小委員會委員長（岩瀨教授）．學研（班長水島教授），學研（飯高教授）の御厚意の下で行はれた．