



Title	金属ハライド觸媒の電子顕微鏡的觀察
Author(s)	鈴木, 彰
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 136-141
Issue Date	1955-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22490">https://hdl.handle.net/2115/22490</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P136-141.pdf



# 金属ハライド触媒の電子顕微鏡的観察

鈴木 彰

(東工試)

## 緒言

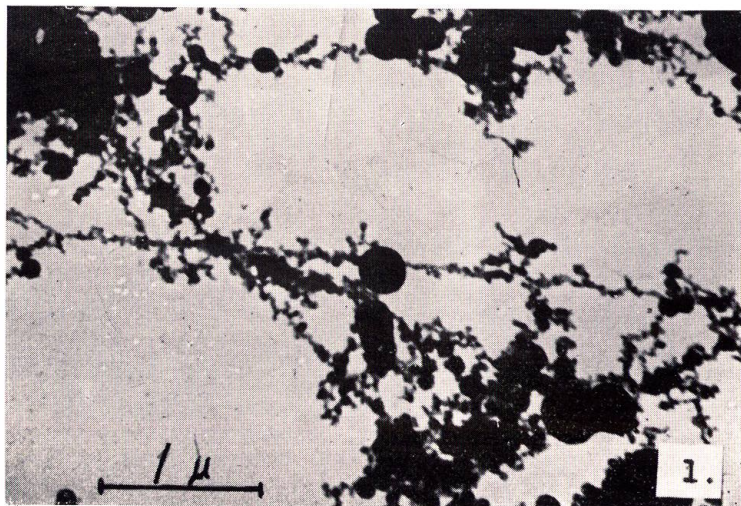
触媒体構造研究<sup>1)</sup>という立場から、二三の金属ハライド触媒について、電子顕微鏡に依る観察を行つた。若干の金属ハライドは煙を生成する性質があり、それが電子顕微鏡に適当な試料を形成すると考えられたからである。ここでは、塩化アルミニウム、カドミウムハライドについて得られた電子顕微鏡観察結果を報告する。

### 1) 塩化アルミニウム

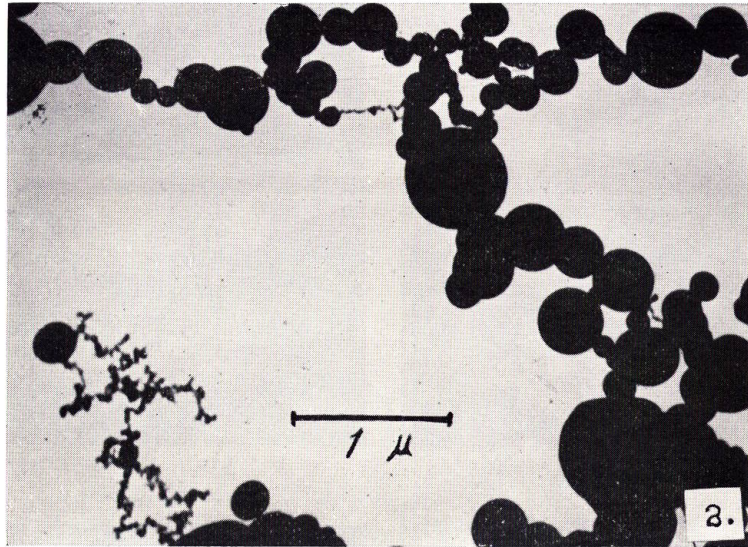
電子顕微鏡用試料は次のようにして作られた。99.9%のアルミニウム箔を、石英管の中で加熱しながら、乾燥された塩素ガスを通ずると、塩化アルミニウム煙が得られる。この塩化アルミニウム煙を、五酸化燐の入つたデシケーター中でメッシュの上に落し、それをす早く電子顕微鏡で観察した。

得られた像は二つの顕著に異つた形態を示した。一つは金属酸化物煙、例えば ZnO に似た<sup>2)</sup>所謂煙状である ( $200 \text{ \AA} \sim 0.2 \mu$ )、(第1図)。他の一つは球状である ( $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu$ )、(第2図)。この球状の物質は試料を、空気に曝すと増加するので、水加物であると考えられた。湿気をおびた塩化アルミニウムが触媒活性を失う事は周知の事実であるが、この場合球状の物質は活性を有せず、煙状の物質は、活性を有するものと考えられる。

市販の塩化アルミニウムを昇華しても、同じ結果が得られた。



第1図 塩化アルミニウム煙  $\times 20000$



第2圖 塩化アルミニウム ×20000

## 2) カドミウムハライド

### a) 塩化カドミウム, 臭化カドミウム

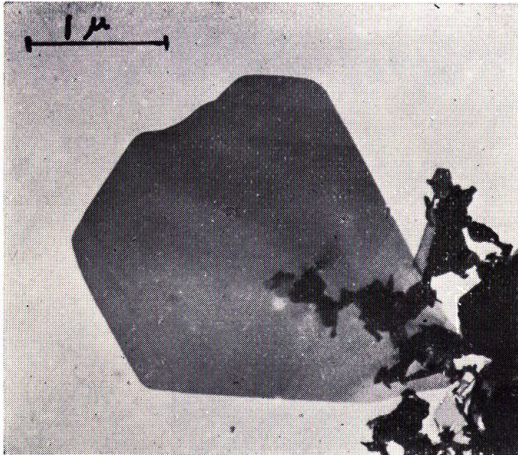
塩化カドミウム, 臭化カドミウム (国産化学 K.K. 製) の粉末を坩堝に入れて加熱すると熔融しやがて白煙を出し始める。その白煙をメッシュにとつて, 電子顕微鏡で観察した。

得られた電子顕微鏡像は, 板状薄片結晶であることを示す。大部分は六角板状である。時には円形又は六角板状と円状との中間形を示す。この薄片形成は, カドミウムハライドの層格子 (Schichten Gitter)<sup>3)</sup> を考えると理解せられる。

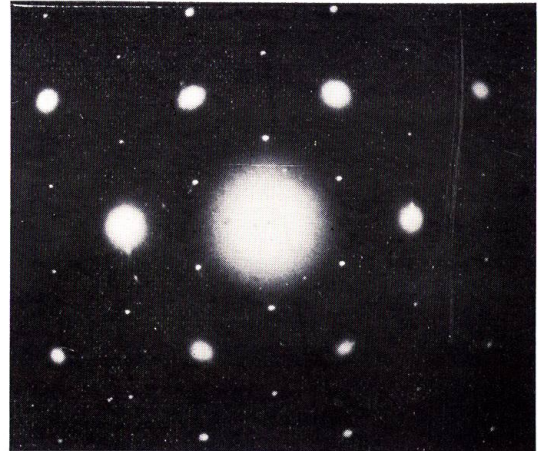
カドミウムハライドは曲形的な層格子を有し, 各層はカドミウムを中心に上下にハロゲンイオンが並び層を形成し, 各層は van-der-Waals 力で結合している。従つてここに観察される結晶は, 属の方向に沿つて, 二次元的に成長したものである。この事を確かめるために, 結晶の表面に垂直に電子線を投射しマイクロディフラクションに依る回折像を求めた (第3図 a, b, 第4図 a, b)。この回折像は, 六回対称の N-模様を示し, この面が (111) 一面であり劈開面である事を示し, 結晶が層に沿つて, 生長している事が実証された。これ等の結晶を電子顕微鏡内で観察していると, 電子線の照射に依つて, 変化する事が認められた。

この電子線に依る変化について,  $\text{CdBr}_2$  について, 詳細な実験を行つた。今一片の  $\text{CdBr}_2$  の結晶を取り (第5図 a, b), 電子線の強度を増して照射すると, 透明な物体となる (第6図 a, b)。

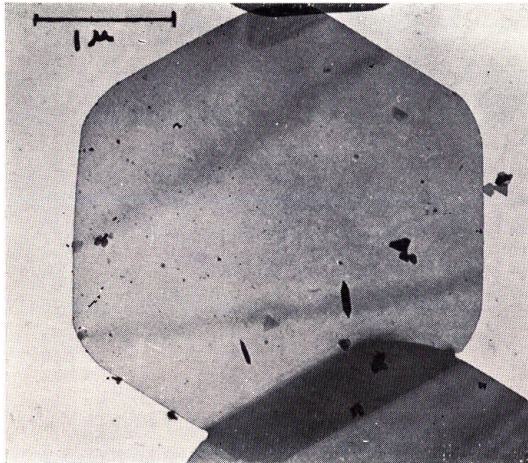
この透明物質のマイクロディフラクションに依る回折像は, 第6図 b に示されるように, ハロー像を示す。このハロー像からだけではこの物質を決定する事はできないが, この変化は恐らく電子線に依り  $\text{CdBr}_2 \rightarrow \text{Cd}$  の変化が起り, この透明な物質はカドミウムであろうと思われる。この事を証明するために, 電子線回折法に依る方法を用いた。まず  $\text{CdBr}_2$  煙を電子顕微鏡試料と同じ方法でメッシュに取り, それを 50 KV, 電子回折法に依つて, 観察した (第7図 a)。この試料に強く電子線照射を続けると N-模様が消えてハロー像が得られる (第7図 b)。



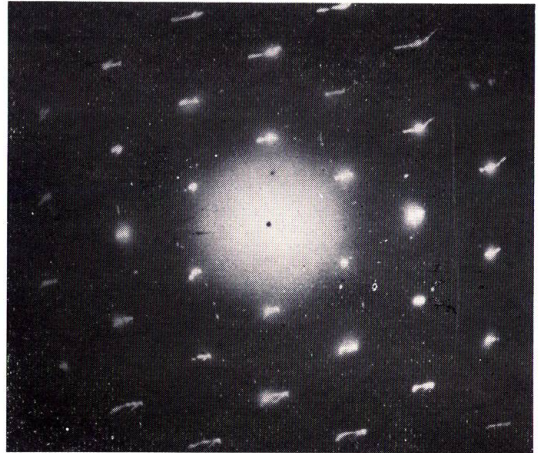
第3圖(a) 塩化カドミウム ×18000



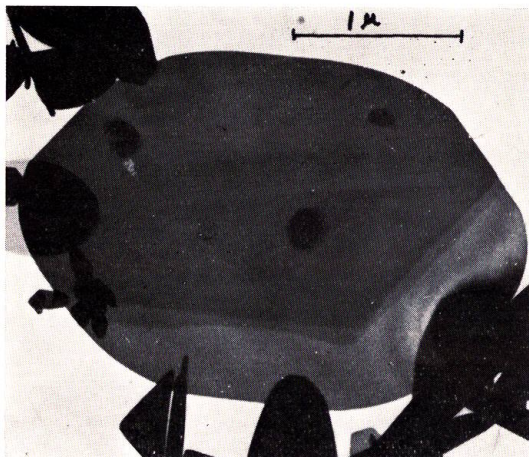
第3圖(b) (a)図の結晶面に垂直電子線に依る回折像



第4圖(a) 臭化カドミウム ×18000



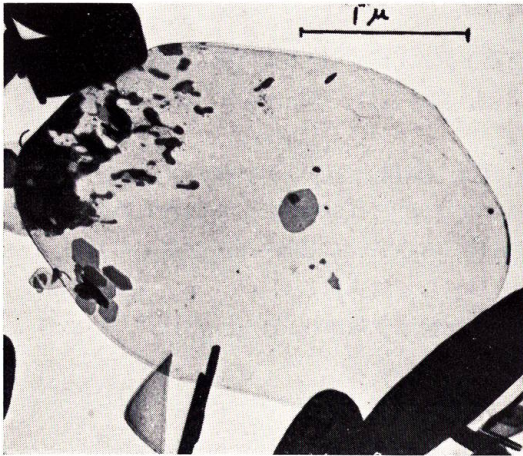
第4圖(b) (a)図の結晶面に垂直電子線に依る回折像



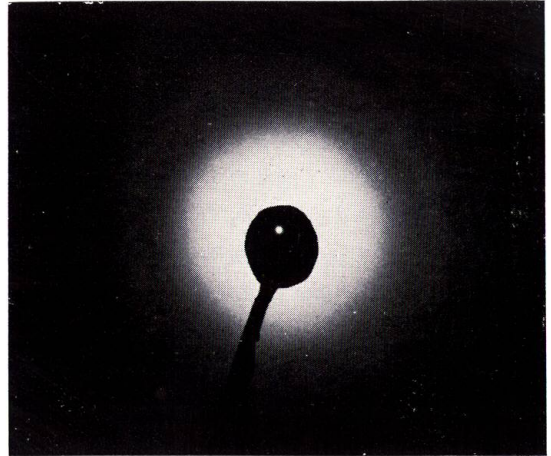
第5圖(a) 臭化カドミウム ×22000



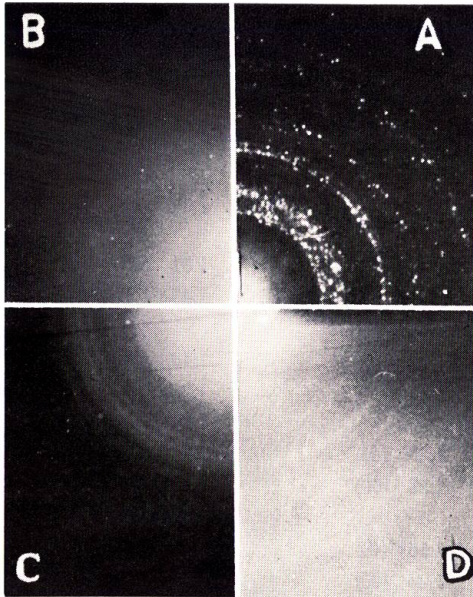
第5圖(b) その回折像



第6圖 (a) 第5図(a)の結晶が電子線に依り変化したもの

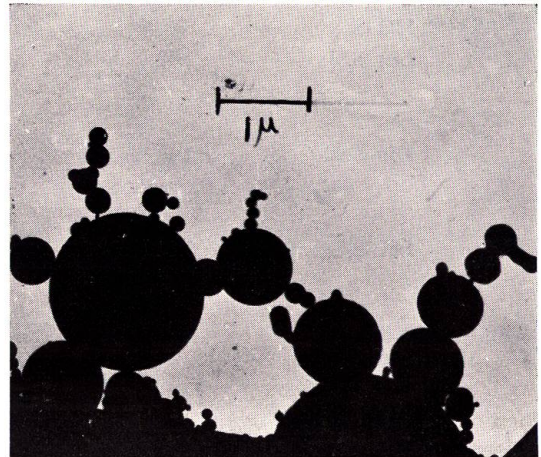


第6圖 (b) その回折像



第7圖

- (a) 臭化カドミウム煙の回折像 50 KV
- (b) 50 KV 電子線に照射したもの
- (c) bの試料の170KV電子線に依る解折像
- (d) 金属カドミウム面の(Beilby層)電子回折反射像 170 KV



第8圖 沃化カドミウム煙 ×12000

更にこの物質を 170 KV 電子回折に依つて観察すると、Debye-Scherrer 環が得られた (第 7 図 c)。次に金属カドミウム研磨面の Beilby 層を作りその面を 170 KV 電子回折にて観察した (第 7 図 d)。

上に得られた廻折像より、計算された面間隔を第 1 表に示す。第 1 列は第 7 図 c より、第 2 列は第 7 図 d より計算された面間隔を示す。第 3 列、第 4 列は、Cd, CdBr<sub>2</sub> の A.S.T.M. 標準面間隔<sup>4)</sup>を示す。

この表から第 7 図 c の Debye-Scherrer 環には、Cd, CdBr<sub>2</sub> の共存する事が知られる。ここに現われる Cd は CdBr<sub>2</sub> の電子線に依る分解に依つて生成し、CdBr<sub>2</sub> は未分解のものと考えられる。従つて電子顕微鏡に観察された変化は (第 5 図, 第 6 図), CdBr<sub>2</sub> → Cd と考えられる。

この変化は AgBr の光並びに電子線に依る変化と比較して興味ある対象を示す。又 Hedvall は紫外線に依つて、CdBr<sub>2</sub> が着色する事を認めたが Cd を検知する事はできなかつた<sup>5)</sup>。ここでは、電子線に依つて、CdBr<sub>2</sub> が Cd に分解する事が証明せられた。

第 1 表

Substanz. <i>d</i> (beob.)	Cd Metall. <i>d</i> (beob.)	<i>d</i> (CdBr <sub>2</sub> )	<i>d</i> (Cd Metall)
		5.91 (100)	
3.37 (S)		3.12 (40)	
2.80 (S)			2.80 (40)
2.58 (Sch)			2.58 (30)
2.34 (Sch)	2.34 (Sch)		2.34 (100)
2.08 (S)		2.08 (80)	
1.98 (S)		1.98 (80)	
1.89 (S.S)	1.89 (Sch)	1.38 (40)	1.89 (20)
		1.56 (100)	
			1.51 (25)
1.49 (Sch)	1.49 (S)		1.49 (18)
		1.44 (40)	
			1.40 (3)
1.31 (S)	1.31 (Sch)		1.31 (27)
			1.29 (2)
		1.25 (40)	1.25 (20)
		1.23 (100)	1.23 (2)
			1.17 (3)
		1.15 (40)	
		1.06 (60)	1.06 (5)
1.02 (S)	1.02 (Sch)		1.02 (4)
		0.994 (40)	
		0.980 (20)	
			0.96 (10a)
	0.92 (Sch)	0.927(100)	0.92 (2a)
			0.86 (4a)
		0.848 (20)	
			0.82 (2a)

## b) 沃先カドミウム

沃化カドミウム煙は、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdBr}_2$  と異り、 $(0.1\sim 2\mu)$  の球形を示した (第8図)。

## 結 論

1) 塩化アルミウム煙の電子顕微鏡像を示し、その形態と触媒活性との関係について、簡単な考察を加えた。

2) 塩化カドミウム、臭化カドミウム煙は板状薄片を形成し、その面は(111)面劈開面である事が証明せられた。又電子線に依つて  $\text{CdBr}_2 \rightarrow \text{Cd}$  の分解の起る事が証明せられた。 $\text{CdI}_2$  は球状 ( $0.1\sim 2\mu$ ) を示す。

本研究は、科学研究所山口成人博士の示唆と、御鞭撻のもとに為された。ここに深く謝意を表す。本研究に使用した電子顕微鏡は、SM-IB, U-6型 (島津製作所)、JEM-4型 (日本電子光学研究所) である。起高压による電子回折は、科学研究所山口研究室に於いて遂行せられた。

## 文 献

- 1) 山口成人, 触媒, 第1輯 (昭和21年), 83頁.
- 2) C. E. Hall, Introduction to Electron Microscopy (New York, 1953), p. 377.
- 3) 山口成人, 触媒, 第1輯 (昭和21年), 86頁.
- 4) American Society for Testing Materials, X-Ray Diffraction Data Cards Published by the Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods (Philadelphia, 1952).
- 5) J. A. Hedvall, Wallgren, Månsson, Kolloid-Z. 95, 33 (1941), Trans. Faraday Soc. 35, 697 (1940).