HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Hydrargillit並びに水酸化アルミニウムゲルの熟成の電子顕微鏡に依る観察
Author(s)	鈴木, 彰; 山崎, 英一
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 142-148
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22491
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P142-148.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Hydrargillit 並びに水酸化アルミニウムゲルの熟成の電子顕微鏡に依る観察

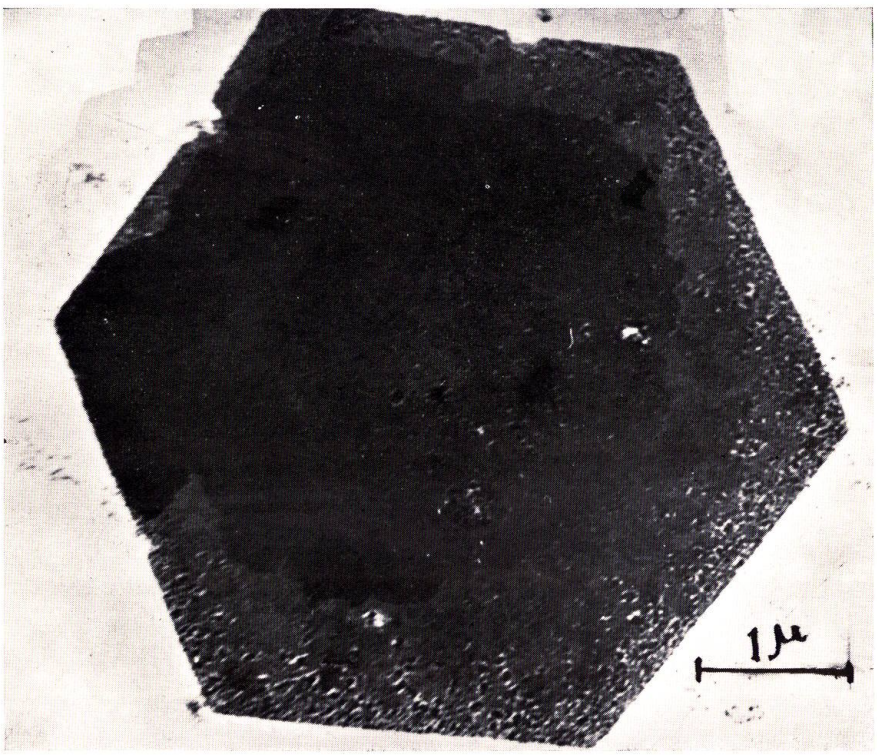
鈴木　彰・山崎英一
(東工試)

緒　言

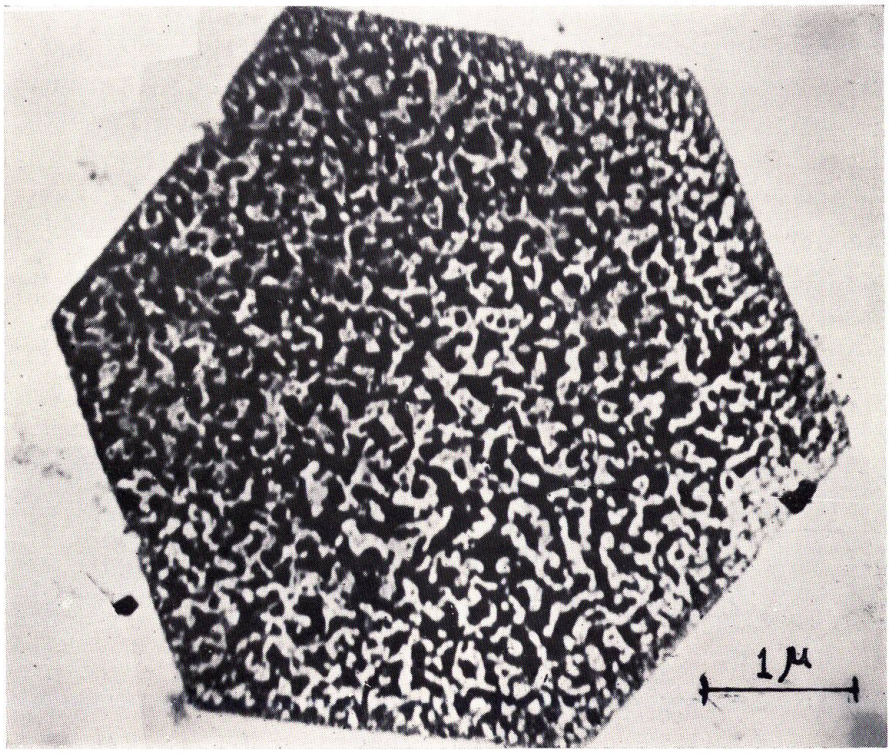
電子顕微鏡に依れば，アルミナ触媒はその形態が焼成以前の水酸化アルミニウムの性状に依つて異る事が見出された。従つてアルミナ触媒として用いられる水酸化アルミニウムの形態並びに構造変化を知る事は意味のある事と考えられる。この報告では，結晶性水酸化アルミニウム並びに無定形水酸化アルミニウムについて，電子顕微鏡，マイクロディフラクションに依る電子回折に依つて得られた観察結果を報告する。

1)　結晶性水酸化アルミニウム

バイヤー法に依つて生成せられた Hydrargillit は主として，六角板状，又は面角が 120°，90°，60° はこれに近い角度を有する結晶である事が認められた。ここでは，NaOH 濃度，



第 1 圖　　×20000



第 2 圖 ×20000

140 g/ℓ, $Na_2O/Al_2O_3=1.6$ の条件で生成した Hydrargillit[1] が六角板状薄片結晶に発達した電子顕微鏡像を示す（第1図）。Hydrargillit は pseudo-hexagonal であり，($\beta=85.26°$) カドミウムハライドと同様に層格子をなす。その形状からこの像に表われた結晶面は (0001)—面の投影面であると考えられる。

次に結晶表面が電子線照射に依つて変化する事が認められた（第2図）。この変化は一見熔融現象のように見えた。しかし，α-アルミナの融点は 2050°C[2] であり，電子線照射に依る物質の温度上昇は，2000°C 以上になるとは考えられない[3]。従つてこの現象は，従来報告せられている加熱に依つて生ずるアルミナの変態[4] の一つであろうと思われる。最近 Fisher も，アルミナの電子線照射に依る変化をマイクロディフクションに依る方法で調べたが，その構造を決定する事はできなかつた[5]。

2) 無定形水酸化アルミニウム

アルミニウム塩とアルカリより生成した水酸化アルミニュームは，その濃度，pH，沈澱方法に依つて，その性質を異にする故，従来その研究者の名前を附して呼ばれる。これらの水酸化アルミニウムについての電子顕微鏡に依る研究は最近，沢村，Souza Santos，Watson[6] に依つて報告せられた。これらの水酸化アルミニウムゲルは製法が可成面倒である。従つてこの報告では，触媒製法に適する普通の方法で生成した水酸化アルミニウムの温水 (98°C) 中に於ける熟成過程を電子顕微鏡並びにマイクロディフラクションに依つて形態並びに構造変化を追

求した。

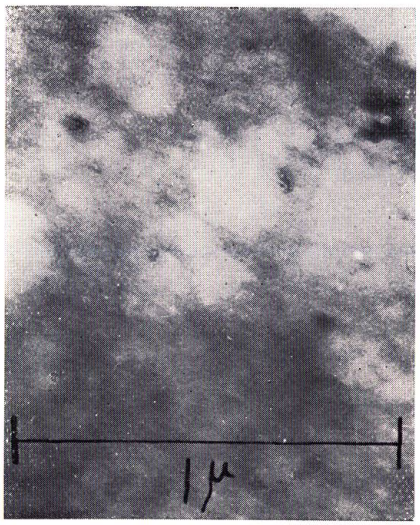
水酸化アルミニウムゲルは次のようにして生成された。1/10 N-$Al(NO_3)_3$ 溶液と 1/10 N-NaOH 溶液を同時に加え (pH 6.98～7.03, 室温), 10 分間攪拌し, 充分水洗した後に, 懸濁液を湯煎上で加熱し, 次の時間毎に試料を取り, 電子顕微鏡で観察し, 且つ電子回折並びにマイクロディフラクションに依る回折像を得た。採取した試料は,

洗滌後　1 時間, 2 時間, 15 時間, 70 時間, 500 時間

各加熱後のものである。電子顕微鏡用試料としては, 懸濁液を適当な濃度にうすめ, その一滴をコロジオン膜上にのせ, 五酸化燐の入つたデシケーター中で吸引しながら乾燥した。

1) 洗 滌 後

顕微鏡像は, 50 Å 以下の繊維状と考えられる粒子の凝集である。マイクロディフラクションに依る回折像は diffuse である (第 3 図 a, b)。



第 3 圖 a　×50000

第 3 圖 b

2) 加熱 1 時間

顕微鏡像では 100 Å 前後, 長さ不定の棒状乃至繊維状と考えられる粒子が観察される。回折像は Böhmit の 1.85 Å, 1.42 Å, 1.13 Å の線が表われている (第 4 図 a, b)。

3) 加熱 2 時間

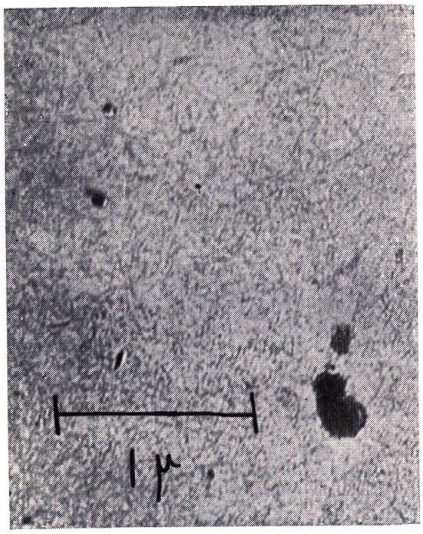
顕微鏡像では 100～200 Å 程度の繊維状物質の網状組織が観察された。この場合の回折像は, 上の 3 本の線の外に 3.23 Å, 2.38 Å が強く表われ, 方位性を示す。これらの線は何れも Böhmit である事を示している。

4) 加熱 15 時間

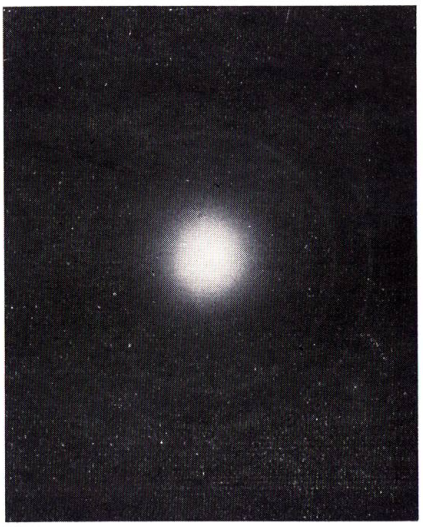
100～200 Å 程度の繊維状粒子と, これらの凝集したと考えられる物質が観察される。回折像は前と同じ Böhmit を示す。

5) 加熱 70 時間

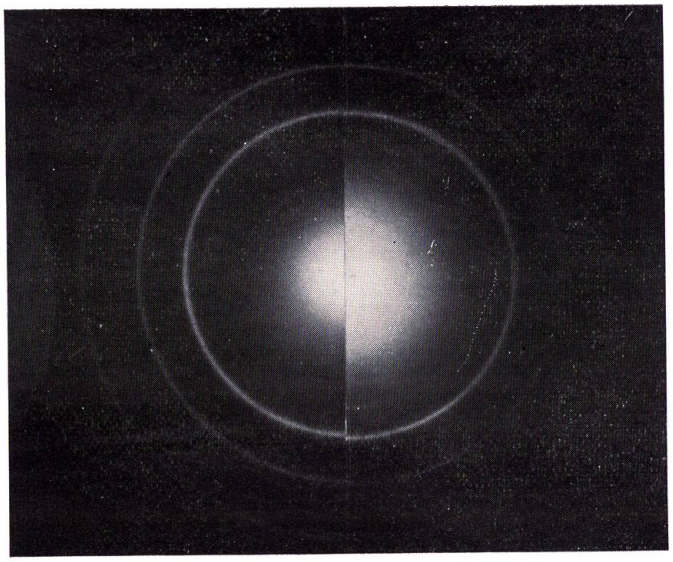
ここでは, 2 種類の回折像が観察された。共に Böhmit の 1.85 Å, 1.474 Å, 1.147 Å は存在するが, 他の線の表われ方が異る。一つは 5.20 Å, 2.74 Å で Bayerit と考えられ (第 5 図a),



第 4 圖 a ×25000

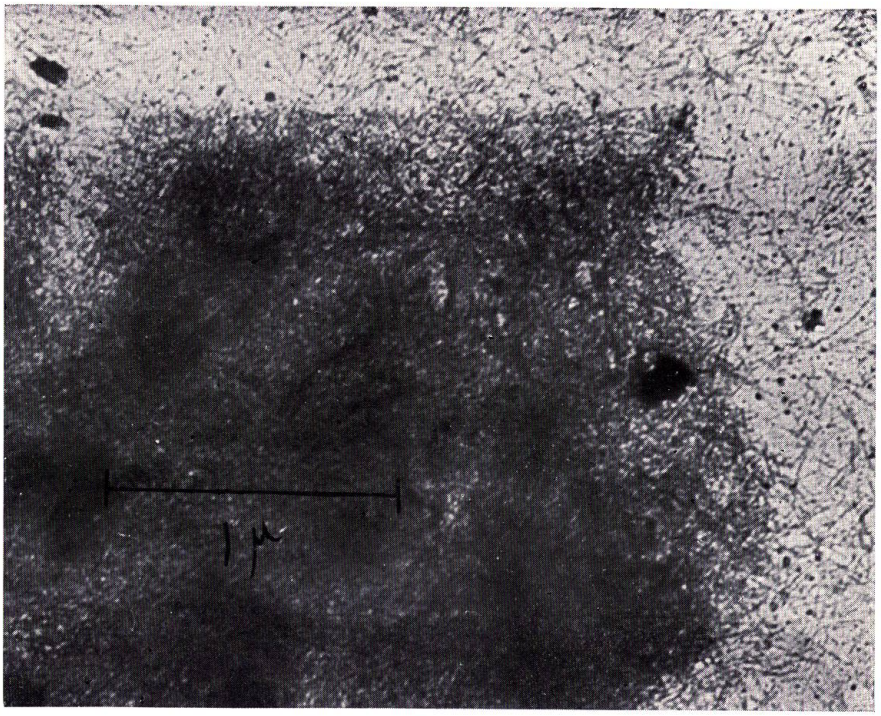


第 4 圖 b

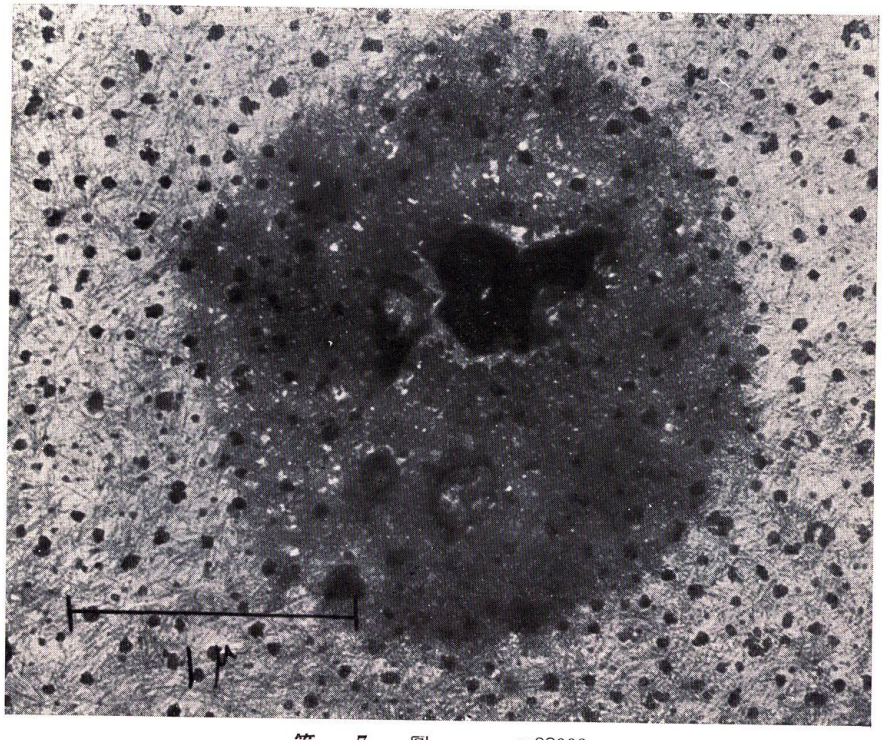


第 5 圖 a

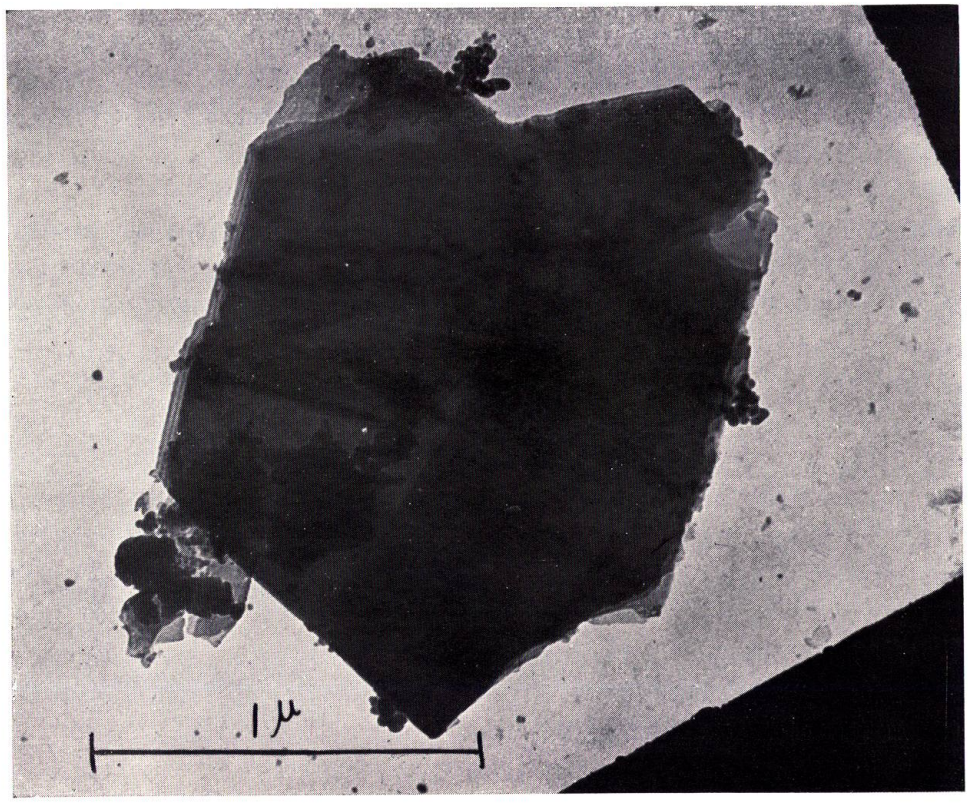
第 5 圖 b



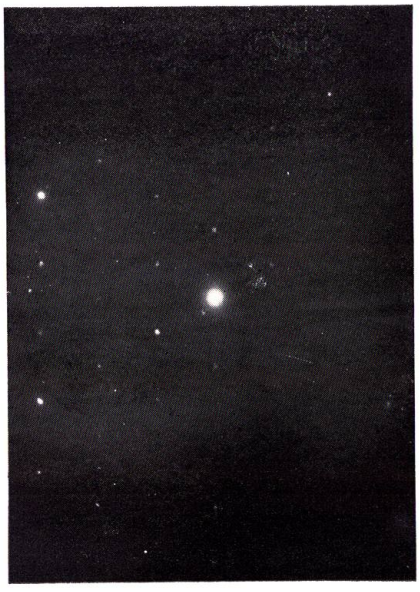
第 6 圖 ×38000



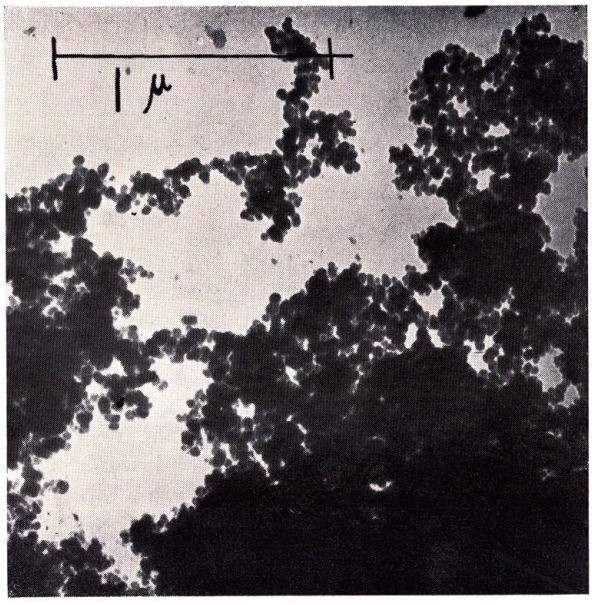
第 7 圖 ×38000



第 8 圖 a ×50000



第 8 圖 b



第 9 圖 ×30000

3.60 Å, 3.12 Å は Hydrargillit と考えられる (第5図 b)。次に各々の回折像に相当する顕微鏡像は第6図 (Hydrargillit に相当する部分), 第7図 (Bayerit に相当する部分) である。この像から観察される事は径 150 Å 程度の繊維状粒子がある一定の形に凝集し次の物質えの移行を示している事である。第6図では, 120° の面角形成に第7図では Somatoid を中心に円形を形造つて繊維状粒子は配列している。

6) 加熱 500 時間

繊維状粒子は全く消失し, 径 200～500 Å の粒子の凝集したものと (第9図), 90～120° の面角を有する薄片のみが見出された (第8図)。この薄片は数層に重なつて生長しているのが認められる。この回折像は六回対称の N 模様を示している (第8図 b)。この物質が Hydrargillit か Bayerit であるかは, まだはつきり結論ずける事はできない。第9図の粒子の部分は回折像を示さなかつた

結 論

1) バイヤー法に依つて, 理想的に生成したと思われる Hydrargillit が電子顕微鏡に依り観察せられた。観察された結晶は (0001) 面を示し又結晶表面が電子線に依り変化する事が観察された。

2) 硝酸アルミニウムとアンモニアより生成した水酸化アルミニウムの 98～100°C に於ける熟成過程が, 電子顕微鏡に依りその形態変化が又マイクディフラクションに依りその構造変が化追求された。その得られた結果は,

(1) 加熱前は回折像は diffuse である。

(2) 途中で Hydrargillit と Bayerit の2種類の結晶が生成する。

(3) 繊維状物質 (Böhmit) は消失し, 薄片又は粒子状の物質となる。

本研究を本討論会に発表の機縁を与えられた, 科学研究所山口成人博士に謝意を表す。本研究に使用した電子顕微鏡は SM-IB 型 (島津製作所) 並びに JEM-4 型 (日本電子光学研究所) である。

マイクロディフラクションに依る電子顕微鏡実験は, 日本電子光学渡辺氏の援助に依つて為された。ここに同氏に並びに伊藤一夫氏に謝意を表す。

文 献

1) この試料は当所佐藤太一氏が作つた。佐藤太一, 工化, **55**, 66 (1952).
2) International Critical Tables. 1933, Vol. 4, p. 84.
3) 山口成人, Z. physik, **134**, 618 (1953), O. Glemer u. G. Butenuth, Optik, **10**, 42 (1953). H. König, Z. physik, **130**, 483 (1951), G. Ruess, Kolloid-Z. **109**, 149 (1944).
4) H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome and C. M. Tucker, Ind. Eng. Chem. **42**, 1398 (1950), A. S. Russel, C. N. Cochran, Ind. Eng. Chem., **42**, 1336 (1950), J. N. Gregory, S. Moorbath, Trans. Faraday Soc. **47**, 844 (1951).
5) R. B. Fisher, J. Appl. Phys. **25**, 894 (1948).
6) 沢村浩光, J. Scient. Res. Inst. **46**, 15 (1952), P. Souza Santos, Vallejo-Freire and H. L. Souza Santos, Kolloid-Z. **133**, 101 (1953), Watson et al., Kolloid-Z. **140**, 102 (1955).