換による化学強化ガラス。

② 光可変色ガラスの化学強化におけるガラス中の Ag^+ イオン $\leftrightarrow$ 塩中の K^+ イオンの交換による改質層。

③ フロート法板ガラスのガス接触面で成形工程中の Na^+ イオン蒸散により生ずる表面変質層⁵⁾、等で、これらは表面応力の測定ができない。ただし③の場合には、変質層内に一つの屈折率極大があつて光ウェーブガイド効果を示すことが多く、これを使って熱強化品の表面応力を測れるが、測定操作はやや困難である⁵⁾。

上記①～③のような理由で表面伝ば光が存在しないときには、この表面での全反射臨界角の観察も難しく、したがって全反射光を使った屈折計法¹²⁾ (示差表面屈折計 DSR®) も適用できず現状では表面応力の非破壊測定法がない。このような測定法の開発が今後の問題である。

文 献

- 1) 岸井 貫, 窯協, **87**, 119-26 (1979).
- 2) 岸井 貫, 窯協, **86**, 336-37 (1978).
- 3) 岸井 貫, 窯協 大阪支部秋季研究発表会 (1978); *Opt. Laser Tech.*, **11**, 259-61 (1979).
- 4) 岸井 貫, 窯協, **89**, 56-58 (1981).
- 5) 岸井 貫, 昭和 52 年窯業協会年会講演予稿集, p. 68; *Opt. Laser Tech.*, **11**, 197-202 (1979).
- 6) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, **12**, 99-102 (1980).
- 7) 岸井 貫, 昭和 56 年窯業協会年会講演予稿集, p. 40; *Opt. Laser Tech.*, **13**, 261-264 (1981).
- 8) 岸井 貫, 窯協東北・北海道支部研究発表会 (1981); *Opt. Laser Tech.*, Oct. (1982) 掲載予定.
- 9) A. ヤリフ, サイエンス, 102-111 (1980).
- 10) P.K. Tien, US Pat. No. 3,584,230; W.W. Rigrod, US Pat. No. 3,883,221.
- 11) S. Sheem, *Wave Electronics*, **1**, 105-116 (1974), *Applied Opt.*, **14**, 1854-59 (1975); A. Miller, US Pat. No. 4,207,000.
- 12) R.W. Ansewin, *Instr. Soc. Am. Trans.*, **4**, 339 (1965).
- 13) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, **14**, 75-80 (1982).

ノート・Note

Co-Al₂O₃ 触媒の磨砕物理的製法

山 口 成 人

(理研計器株式会社)

(1982 年 1 月 6 日受付)

Tribophysical Preparation of a Co-Al₂O₃ Catalyst

Shigeto YAMAGUCHI

(Riken Fine Instrument Co.
2-72, Kotake-cho, Nerima-ku, Tokyo 176)

[Received January 6, 1982]

Key-words : Catalyst, Cobalt, Alumina, Tribophysics, Beilby layer, Thénard's blue, Sintering, Sillimanite

ま え お き

Sabatier 及び Fischer によって創製されたコバルト微粉体触媒は、CO と H₂ とから炭化水素類を合成することに応用される¹⁾。この場合のコバルト触媒は、酸化コバルトから出発した水素還元粉体である。それに対して、本報におけるコバルト触媒は、コバルトインゴットの表面を坦体アルミナ粉体の懸濁液で研磨することによって製造された研ぎ汁エマルジョンである。調製された Co-Al₂O₃ エマルジョンの触媒能試験は、炭化水素類蒸気の接触低温酸化の観測によって行われた。

触媒の磨砕物理的製法は既に Pt, Pd, Rh 及びこれらの金属の合金に対して行われ²⁾、そのうちの幾つかの研ぎ汁エマルジョンは可燃性ガスセンサー用触媒として実用化されている。これらの触媒中の金属はいずれもコスト高の貴金属であるので、これに代わる廉価な遷移金属の探索が本研究の目的の一つである。

1. 触 媒 の 製 法

図 1 の電子回折模様を与える白色ガンマ型アルミナ (*Fd* 3 *m*, 欠陥スピネル型構造, $a_0=7.90 \text{ \AA}$) の粉体の

Fig. 1. HEED pattern from the powder of γ - Al_2O_3 employed for polishing a surface of cobalt ingot. $Fd\ 3m$. Cell edge: $7.90\ \text{\AA}$; Wavelength of the electrons λ : $0.0349\ \text{\AA}$; Object-film distance: $50\ \text{cm}$; Positive enlarged 2.3 times.

水懸濁液を研磨材として、ペレット状のコバルトの表面を硬い砥石の上で研磨することによって製造された研ぎ汁 (rubbing sludge) は灰黒色を呈した。この研ぎ汁は、湿ったアルミナ中に約 $20\ \text{\AA}$ サイズの Co 微粒子の均一分散しているエマルジョンであって、この場合の Co 粒子の界面動電位すなわちゼータポテンシャルは正で、アルミナ粒子のそれは負である⁹⁾。このことが当該エマルジョンの均一化を促進していると考えられる。ゼータポテンシャルはコロイド粒子の半径に逆比例するので、この場合それが大きいことも注目値する。

上述の研磨の場合コバルトの表面は、その下部にビールビー (Beilby) 層をもつ光沢鏡面となった⁴⁾。この鏡面から図 2 に示される反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) 模様を観測された。図 2 にはガンマ型アルミナからの反射と非晶性状態に相当する高いバックグラウンドとが現れている。すなわち、研磨によって生成したコバルト試片表面の非晶性ビールビー層中にはアルミナ粒子 (クリスタリットサイズ、約 $50\ \text{\AA}$) が埋め込まれている (図 3 参照)。非晶性コバルトとアルミナ粒子とからなるこのビールビー層が研磨物理的に破壊されることによって、所要の Co- Al_2O_3 エマルジョンが製造される。事実、このエマルジョンは図 1 と同じ電子回折模様を与えた。

ビールビー層の機械的破壊によって生じたエマルジョンは、研磨によって試片面に再度埋め込まれ、その後繰り返し破壊されることが、エマルジョン生成の機構として指摘される。本研究におけるエマルジョン触媒の製造法は、金属表面ビールビー層の応用であることが強調される⁹⁾。

エマルジョン中の Co の含有量は、一定量のアルミナを用いて研磨時間のコントロールによって処方され得

Fig. 2. RHEED pattern from the mirror-like surface of cobalt ingot that has been polished with an aqueous suspension of γ - Al_2O_3 . This pattern demonstrates that in the surface Beilby layer there are embedded γ - Al_2O_3 particles; λ : $0.0322\ \text{\AA}$.

Fig. 3. Profile of the surface Beilby layer inferred from Fig. 2. A sludgy emulsion consisting of Co and Al_2O_3 is produced when the amorphous Beilby layer is decomposed tribophytically.

た。この場合の金属の定量は電子回折強度の測定によって行われた。この定量法については Pt-Pd- Al_2O_3 系研ぎ汁触媒の場合に既に既告されている²⁾。エマルジョン中の Co 粒子のサイズは、電子回折半減値幅から約 $20\ \text{\AA}$ であることが概算された。また、この Co 粒子は超常磁性 (superparamagnetism) を示すことが観測され⁹⁾、したがって、表式⁷⁾

$$v = 4\pi r^3/3 \approx kT/2K_u$$

を用いることによって $r \approx 20\ \text{\AA}$ が得られる。ここで、 v は Co 粒子の体積、 r は粒子を球とみなしたときの半径、 k はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-16}\ \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T は定温度 ($293\ \text{K}$)、 K_u は一軸異方定数 ($10^6\ \text{erg/cm}^3$) を表している。

本報における研磨法によって製造された Co 微粒子は、文献⁹⁾でも知られているように、空間群 $P6_3/mmc$ ではなく $m3m$ に属することが観測された電子回折模様からも推論された。

2. 触媒能試験

製造された研ぎ汁エマルジョンの触媒能試験を図 4 に示されるデバイスによって行った。図 4 において、P は白金線コイルであって抵抗温度計における抵抗体素子及び触媒に対する着火器としての役割を果す。白金線コイ

ルの抵抗値：2 オーム（室温測定値）。白金線径：0.03 mm。V の容器内にベンゼンでぬらした脱脂綿が置かれている。Co の含有量約 0.5 wt% の研ぎ汁をコイル P に塗布する。図 4 に示されるように、触媒はベンゼン蒸気と空気との混合気体に常に接触している。バッテリー E による通電によっていったん着火された触媒ではベンゼン蒸気の連続酸化が約 400°C で起こり、その活性寿命は長く、約 1 か月連続使用後も活性低下を示さなかつ

Fig. 4. Device for testing the catalytic activity of the sludgy emulsion prepared.

- P : Platinum wire coil smeared with the catalyst paste,
M : Resistance thermometer for measuring the temperature of P,
E : Battery for igniting the catalyst,
V : Container holding cotton wool soaked in benzene,
S : Syringe for replenishing the container with liquid fuel

Fig. 5. Results of the activity tests. Combustion temperatures $T(^{\circ}\text{C})$ measured at the emulsion catalysts are plotted against time lapse t (h). The Co- Al_2O_3 emulsion is superior in catalytic performance to that of the Fe- Al_2O_3 .

た。触媒能の連続試験を行うために、図 4 に示される注射器を用いることによって燃料を適時補給した。

Co- Al_2O_3 研ぎ汁触媒の性能を他の金属-アルミナ系エマルジョンのそれと比較するために、Ni, Mn, Fe, V, Ti 及び W のインゴット表面をアルミナ懸濁流で研磨することによってそれぞれの研ぎ汁触媒を製造した。これらの触媒の活性テストは図 4 の方法によって行われた。Ni 及び Mn の研ぎ汁は Co のそれに近似な活性能を与えたが、他の金属エマルジョンは、Co- Al_2O_3 研ぎ汁解媒の活性能の 1/5~1/10 あるいはそれ以下の活性能を示したに留まった。Co-及び Fe- Al_2O_3 触媒の活性能試験の代表的結果が、すなわち、触媒上でのベンゼン蒸気の燃焼温度 $T(^{\circ}\text{C})$ の時間 t (h) 依存が図 5 にプロットされている。触媒能の実効値 $\bar{P}$ は

$$\bar{P} = k_0 \int_0^t T dt \quad (1)$$

によって表現されうる。ここで、 k_0 は定数。図 5 における Co- 及び Fe 曲線について

$$\bar{P}_{\text{Co}} \gg \bar{P}_{\text{Fe}}$$

が観測されている。図 4 の実験は一定の大気圧下で行われているので、ベンゼンの酸化反応

におけるエンタルピー変化 ΔH が実測されている。すなわち、(1) 式における $\bar{P}$ は ΔH と用いたベンゼンの量との積で与えられる。 $k_0 T$ は示強変数に、 t は示量変数に相当する。

ガンマ型アルミナ粉体に硝酸コバルトの水溶液を滴下し、それを約 300°C で数分間仮焼することによって得られたコバルト-アルミナ系粉体は、図 4 の触媒能試験法ではほとんど活性を示さなかつた。この実験結果は本報の研ぎ汁触媒がこのような粉体とは区別されることを示唆している。

Fig. 6. HEED pattern from the Co- Al_2O_3 catalyst being active at work. The (333) reflection appears much more intense than that in Fig. 1. This evinces the formation of Thénard's blue. $\lambda : 0.0347 \text{ \AA}$

図6は良好に作動しているときのコバルト-アルミナ系研ぎ汁触媒からの電子回折模様である。図6と図1とを比較するとき、 $Fd\ 3m$ に特有な反射の中で(333)反射が図6では図1におけるよりも強く現れている。この知見は、活性触媒では $\text{Al}(\square_{1/3}\text{Al}_{2/3})\text{O}_4$ における格子欠陥が Co^{2+} によって部分的に充てんされていることを意味する⁹⁾。

図4の実験において研ぎ汁触媒の最初の着火(ignition)が困難な場合があった。研ぎ汁触媒中にppmオーダーのPdをパラジウム板を用いて研ぎ込んだ触媒の着火は良好であった。

3. 触媒の焼結

製造されたCo-Pd- Al_2O_3 研ぎ汁触媒は良好な活性能を示したが、機械的にもろかった。本触媒に機械的強度を付与するために以下のような操作を行った。Co-Pd- Al_2O_3 研ぎ汁にコランダム粉(粒サイズ; 約 $0.3\ \mu\text{m}$)を約10% (重量)添加した泥状体を作製し、それを研

Fig. 7. HEED pattern from the sludgy paste produced by polishing a surface of silicon with the Co-Pd- Al_2O_3 emulsion blended with corundum. The Miller indices are assigned to hexagonal corundum and cubic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\lambda: 0.0365\ \text{\AA}$

Fig. 8. HEED pattern from the Co-Pd- Al_2O_3 - SiO_2 catalyst being active at work. This catalyst behaved itself quakeproof. $\lambda: 0.0365\ \text{\AA}$

Table 1. Result of the analysis of Fig. 8.

$d(\text{\AA})$	I	Substance	Miller indices
3.51	8	A ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	10,2
3.40	3	S ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$)	120-210
2.90	2	S	121
2.79	1	G ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	220
2.68	5	S	220
2.67	1	P (PdO_{1-x})	002-101
2.61	9	A	10,4
2.50	6	S	112
2.38	3	G	311
2.34	10	A	11,0
2.20	3	S	122
2.11	3	S	230
2.08	10	A	11,3
1.98	3	G	400
1.74	5	A	20,4
1.69	4	S	420
1.63	6	A	11,6
1.59	3	S	042
1.53	2	A	10,8
1.52	3	S	332
1.405	10	A	21,4
1.40	4	G	440
1.32	10	A	30,0

$d(\text{\AA})$: Interplanar spacings measured at the reflections.

I : Reflection intensities in arbitrary unit.

磨材としてシリコンの塊の表面を研磨することによってSiを泥状体中に研ぎ込んだ。この場合にも、シリコンの表面はコバルトを研磨したときと同様に鏡面となった。研磨によって得られたエマルジョンは、研磨の進行とともに茶褐色を呈し、Siの微粒子がCo-Pd- Al_2O_3 エマルジョン中に分散して行った。図7の電子回折模様はCo-Pd-Si- Al_2O_3 系エマルジョンから観測された。図7においてガンマ及びアルファ型 Al_2O_3 に対応する反射が指数づけされている。塊状シリコンの硬度が高いので、その表面を研磨するためにコランダムがCo-Pd- Al_2O_3 研磨材に更に加えられた。図7に相当する研ぎ汁の触媒能テストを図4の装置で行った。

図8は、約 400°C で数週間良好に連続作動し(図5参照)、比較的強固で壊れにくかった含Si研ぎ汁触媒からの電子回折模様である。図7を照合模様として行われた図8の解析の結果が表1に掲示されている。表1に従って、問題の触媒中には $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (sillimanite, $P6_{3}/mm$, $a_0=7.47\ \text{\AA}$, $b_0=7.66\ \text{\AA}$, $C_0=5.76\ \text{\AA}$)が生成していることが認められる¹⁰⁾。このケイ酸塩の形成が触媒に焼結凝固を、したがって、耐震性を与えていると解釈される。また、アルミノケイ酸塩は触媒毒として行動しないこともこの場合有利である。図8中にパラジウム研ぎ汁活性触媒に特有な不定比酸化物 PdO_{1-x} ¹¹⁾からの反射が弱く現れている。

4. 総括

(1) ペレット状コバルトの表面をガンマ型アルミナ

の水懸濁液で研磨することによって研ぎ汁としての Co-Al₂O₃ 系泥状エマルジョンを製造した。研磨の進行につれてコバルトペレット表面はアルミナ粒子の埋め込まれた非晶質ビール層鏡面となり、このビール層の磨砕物理的破壊が繰り返されることによって目的のエマルジョンが生成した。この場合のアルミナは研磨材及び触媒担体としての二役を同時に果たした。エマルジョンを構成する Al₂O₃ 及び Co 粒子のサイズは電子線反射の半減値幅及び超常磁性の観測からそれぞれ約 50 Å 及び 20 Å が概算された。

(2) Co 研ぎ汁触媒の活性の観測は、ベンゼン蒸気の接触酸化反応によって行われ、他の遷移金属 Fe, Ni, Mn などの研ぎ汁のそれと比較された。良好に作動している Co-Al₂O₃ 触媒中にはテナール青 CoAl₂O₄ が電子回折により検出された。

(3) Co-Al₂O₃ エマルジョンに、更にシリコンの微粒子を研ぎ込んだ触媒は良好な活性のみならず、シリマナイトの形成によって良好な耐震性を示した。

謝 辞 本研究は理研計器(株)会長 大島秀男博士の好意によって行われた。本報は、無機材質研究所“酸化アルミニウムに関する研究(昭和 48~53 年)”の続報に相当するもので、山内、田賀井、田中歴代所長並びに梅沢運営委員の好意にも謝意を表したい。

文 献

- 1) Holleman-Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 71-80. Auflage, Walter De Gruyter & Co. Berlin (1971) p. 468-70; Л.В. Писаржевского, "Каталитические Свойства Веществ", Справочник, Академия Наук Украинской ССР, (1968) Стр. 946-90.
- 2) S. Yamaguchi, *J. Catalysis*, **50**, 541-44 (1977); *Platinum Metals Review*, **21**, 25-27 (1977); *Z. physik. Chem. N.F.*, **105**, 109-11 (1977); *J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **28**, 381-87 (1981); *日化*, **12**, 1917-19 (1977); *日化*, **5**, 767-69 (1980); *応用物理*, **50**, 147-48 (1981).
- 3) 桂井富之助, "コロイドの理論", 河出書房 (1947) p. 100-02; 鮫島実三郎, "物理化学実験法", 裳華房 (1970) p. 371-76; 井上勝也, "現代物理化学序説", 培風館 (1974) p. 272-77.
- 4) E. Bauer, "Elektronenbeugung", Verlag Moderne Industrie, München (1958) s. 175-76; З.Г. Пинскер, "Дифракция Электронов", Издательство Академии Наук СССР (1949) Стр. 333-49.
- 5) С. Ямагучи, *Кинетика и Катализа*, **20**, 801-02 (1979); 科学技術庁無機材質研究所報告第 15 号 "酸化アルミニウムに関する研究" (1978) p. 11-17.
- 6) S. Yamaguchi, *Experimentelle Technik der Physik*, **30**, 149-51 (1982).
- 7) 近角聡信, "強磁性体の物理", 裳華房 (1959) p. 185-86, 225-26, 293-97.
- 8) G.P. Thomson and Cochrane, "Theory and Practice of Electron Diffraction", Macmillan Co., London (1939) p. 132-34, 170-73; S. Yamaguchi, *Kristall u. Technik*, **12**, K 34-35 (1977).
- 9) S. Yamaguchi, *Z. Anal. Chem. Fresenius*, **266**, 341-42 (1973); **308**, 31-32 (1981).
- 10) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 3, Interscience Publishers, New York (1965) p. 182-83; ASTM Card, No. 10-372.
- 11) S. Yamaguchi, *Z. Anal. Chem. Fresenius*, **300**, 415 (1980); **303**, 409-11 (1980); *Materials Chemistry*, **5**, 257-66 (1980).

ノート・Note

SiC 超微粉の加圧成形

大河内正人・安藤義則

(名城大学 理工学部 物理学科)

(1982 年 5 月 10 日受付)

The Pressure Molding of the Ultrafine Powder of β -SiC

Masato OHKOHCHI and Yoshinori ANDO

(Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Meijo University
69-49, Yagotourayama, Tempaku-cho, Tempaku-ku, Nagoya-shi 468)

[Received May 10, 1982]

Key-words : SiC ultrafine powder, Pressure molding, Relative density of SiC