(日本化学会誌, 1977, (12), p. 1917~1919)

摩砕法によって製造された白金アルミナ触媒

(1977 年 7 月 2 日 受理)

山 口 成 人*

石油化学用の白金アルミナ触媒は白金粒子とアルミナ粒子とからなる均質な親媒型エマルジョンに近いことが報告されている¹⁾。本報はこのような白金-アルミナ分散系の製法、製造されたエマルジョンを触媒能のテストおよびその構造解析の結果を報告する。

剃刀の刃を砥石の上で水を加えながら研ぐときに研ぎ汁が次第に灰黒色になるのは、その中に鉄の微粒子が分散してくるからである。この観察事実をアルミナ粒子と白金粒子とからなるエマルジョンを得るための実験に応用した。ここでアルミナは砥石に、白金板は剃刀の刃にそれぞれ対応した。

触媒合成のための出発物質は γ -型アルミナ²⁾、水および白金板であった。アルミナの水懸濁液 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} \approx 7 : 3$ 重量) を研磨材として白金板の表面を機械的に研磨することによって灰黄色の研ぎ汁 (Rubbing sludge) を製造した。研ぎ汁中の白金の含有量は一定量のアルミナを用い、研磨の継続時間をコントロールすることによって処方された。白金板を砥石の上でアルミナ懸濁液でもって研磨しても所要の研ぎ汁が得られたが、砥石からの不純物の侵入を避けるためには 2 枚の白金板の間にアルミナ懸濁液を挿入し白金板の共磨りが行なわれた。このようにして調製された白金アルミナエマルジョンはただちに石油化学用触媒として役立った。

白金含有量約 20% 重量のエマルジョンの触媒能の定性的テストは以下のようにして行なわれた。石綿の細い繊維の表面に白金アルミナエマルジョンを塗りつけたものを炭化水素ガスの緩慢酸化用触媒として用いた。この場合の実験装置は図 1 に示されている。ここで触媒はベンジンガスを含んだ空気中につねに浸漬している。図 1 で脱脂綿にソークされているベンジンの沸点は 30~150°C であった。触媒が一度着火されたのちは、その表面で約 400°C でベンジンガスの連続緩慢燃焼が継続した。触媒のライフは十分に長く、4 箇月間の連続使用後でもその活性の低下は認められなかった。

問題のエマルジョンの触媒能の定量的テストはホイートストン・ブリッジによって行なわれた。図 2 に示されるような白金線抵抗体素子が 2 個用意された。白金線の径は 0.03 mm、コイルの巻き数は 12 回、電気抵抗値は 2 Ω (室温)。各コイルとも泥状のエマルジョンで被覆された。これら 2 個の素子が、図 3 に示されるブリッジ回路における抵抗体として組み込まれ、両者とも通

電による加熱によって約 400°C にたもたれた。

図 3 におけるミリボルトメーター M の上でブリッジの相殺が確認されたところで一方の素子にイソブタンガスを 0.6% (重量) 含む空気が送り込まれた。このときイソブタンの燃焼が触媒表面で起こり、抵抗体素子の温度が上昇し、その抵抗値の上昇とともにブリッジの相殺がくずれ、その結果、メーター M の上で電位差が記録された。測定結果が図 4 に示されている。

図 4 において、アルミナに吸収させた塩化白金酸カリウム溶液の熱分解によって製造された従来型のアルミナ白金触媒のライフが、本報の触媒のそれと比較されている。反応開始から約 1 週間までは前者が後者よりもよい活性であったが、70 日間の連続使用の後では従来型触媒の活性は半分近くまで低下した。それに対して、物理的摩砕法によって製造された新型触媒はその期間では活性の衰えをみせなかった。図 4 の M によるミリボルト単位の電位差の測定値は、化学反応

によって与えられるエンタルピー差 ΔH に直接比例する。

本報の白金アルミナ触媒の構造を電子回折によって解明することを試みた。図 5 の回折模様は白金含有量約 80% の試料から観

Fig. 1 Device for testing the catalyst

Brass container, 5 cm $\times$ 5 cm $\times$ 1 cm, holds cotton wool soaked in benzene.

Asbestos fibres smeared with the catalyst paste are placed at the top of the vessel.

Fig. 2 Resistance element made from 0.03 mm diameter platinum wire and covered with aluminum platinum emulsion

* 科学技術庁 無機材質研究所, 300-31 茨城県新治郡桜村

1) S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1114 (1957); *Kolloid-Z.*, **157**, 59 (1958); R. A. van Nordstrand et al., *Anal. Chem.*, **36**, 819 (1964).

2) S. Yamaguchi, *Z. Anal. Chem., Fresenius*, **270**, 191 (1974).

Fig. 3 Wheatstone's Bridge for testing the catalyst
The two elements illustrated in Fig. 2 serve as the resistors.
One of them is surrounded with an atmosphere of air and isobutane.
Batteries applied : 3 V

Fig. 4 Life test of the catalyst

Change in potential shown on the millivolt meter *M* in Fig. 3 is plotted vs. time during the test for the catalytic activity.

The sample produced by the tribophysical method (solid line) is compared with that of conventionally produced material (broken line).

Except for the initial period, the tribophysical sample is superior to a conventional one.

測された。図6は出発物質の γ -型アルミナの回折模様である。図5と図6とを照合することによって前者ではアルミナからの (220) および (311) 反射が弱いことが確かめられる。このようにして試料中の白金含有量を反射強度からも近似的に推定することができた。

図5における反射の半値幅から触媒体構成粒子のサイズが 20 ~ 50 Å であることが算定される。この粒子サイズは接触固体触媒用として適切である。

図5の回折模様の解析結果が表1に揭示されている。この表で注目されることはアルミナ結晶(空間群: $Fd\bar{3}m$, 格子定数: 7.90 Å)の面間隔が白金のそれと一致していることである。このような格子整合 (Lattice fit) が白金粒子とアルミナ粒子との間の均一分散を誘起するように思われる¹⁾。

図5および表1から了解されるように、白金結晶からの (111) 反射が試料の回折模様において欠如している。このことは摩砕物理的方法でつくられた触媒中の白金の結晶格子が不完全である

Fig. 5 Electron diffraction pattern obtained from the paste produced when a platinum plate was mechanically polished with γ -alumina abrasive

This pattern shows the coexistence of platinum and alumina particles of uniform size, estimated to be 20~50 Å

Wavelength of the electron beam used : 0.0312 Å

Distance between the object and the photographic plate : 50 cm

Fig. 6 γ -Alumina employed as the abrasive Compare this pattern with Fig. 5

Table 1 Result of the analysis of Fig. 5

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

The cell edge of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (space group : $Fd\bar{3}m$) : 7.90 Å.

The reflections from platinum refer to $Fm\bar{3}m$.

$d(\text{Å})$	Al_2O_3	Pt
4.56	111	—
2.80	220	—
2.39	311	—
2.28	222	—
1.97	400	200
1.52	333	—
1.40	440	220

ことを意味する。図5における反射の系列は、白金結晶の空間群が $Im\bar{3}m$ か $Pm\bar{3}m$ かに属することを示唆している³⁾。前者の空間群は $Fm\bar{3}m$ 白金結晶の摩砕反応によるマルテンサイト変態によって現われるものである⁴⁾。図5における反射の相対的強度は問題の白金結晶の空間群は $Pm\bar{3}m$ であることを支持する。

図7は塩化白金酸カリウムを熱分解することによって得られた

3) G. C. Bond, *Platinum Metals Rev.*, 19, 126(1975).

4) 山口成人, 鉄と鋼, 63, 668(1977).

5) S. Yamaguchi, T. Katsurai, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 68, 106(1974).

Fig. 7 Platinum black produced by decomposing potassium tetrachloroplatinate(II) solution chemically

Compare this pattern characteristic of $Fm\bar{3}m$ with Fig. 5.

触媒白金黒からの電子回折模様である⁵⁾。この模様は $Fm\bar{3}m$ を表現し、反射の半値幅から白金粒子のサイズ 100~500 Å が算定される。図5の白金と図7のそれとは構造ならびに粒子サイズに関してまったく区別される。図4に示される従来型触媒における白金は図7に示される白金に対応する。

白金アルミナ触媒はメタンガスの緩慢燃焼用としては無力であって、普通はパラジウムアルミナ触媒が用いられる。しかし、後

者のライフはパラジウムが酸化されやすく揮発性となるために短い。これらの欠点を避けるために、白金パラジウム合金-アルミナ系触媒を摩砕物理学的方法によって製造することを試みた。パラジウムを 10%(重量) 含有する Pt-Pd 系合金のインゴットを鋳造し、その表面をアルミナ懸濁液で研磨することによって合金微粒子の様に分散した灰黒色の研ぎ汁を得た。合金インゴットは主として金属間化合物 Pt_3Pd からなっていたが、それから製造された研ぎ汁は図5と相似な電子回折模様を与えた。合金粒子約 20% を含むアルミナ触媒は、図1におけるテスト法によれば、パラジウムアルミナ触媒よりも長いライフを示した。このように摩砕物理学の触媒製造法は種々の担体酸化物および金属合金に対して応用される。

従来の白金アルミナ触媒は塩化白金酸塩を化学的に熱分解することによって製造されるので、触媒中へ塩素、アルカリ金属などの触媒毒の介在するのが避けられないばかりでなく、高温加熱のために触媒粒子の粗大化が起こる。それに対して、本報の方法では高純度の白金板が発物質であって、触媒の製造は室温で行なわれている。この場合のアルミナは白金板に対する研磨材の役割と白金微粒子に対する担体の役割とを同時に果たしている。

本報における触媒能のテストは理研計器株式会社社長大島秀男博士の好意のもとで行なわれた。

Platinum-Alumina Catalyst Produced by a Tribophysical Process

Shigeto YAMAGUCHI

National Institute for Researches in Inorganic Materials;
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 300-31 Japan

A tribophysical process for producing extremely small particles of platinum uniformly dispersed on alumina is described in this Note. The platinum-alumina catalyst has been tested with a slow combustion of gaseous hydrocarbons over it. The test showed that this catalyst performed well and exhibited a long life span when compared with the platinum-alumina catalyst manufactured by ordinary chemical means. Platinum particles in this catalyst differed from platinum bulk in structure.