



Title	ZUR TRIBOPHYSIKALISCHEN DARSTELLUNG VON LEGIERUNGSKATALYSATOR
Author(s)	YAMAGUCHI, Shigeto
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 28(3), 381-387
Issue Date	1981-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/25107
Type	departmental bulletin paper
File Information	28(3)_P381-387.pdf



ZUR TRIBOPHYSIKALISCHEN DARSTELLUNG VON LEGIERUNGSKATALYSATOR

Von

Shigeto YAMAGUCHI^{*})

(Received September 15, 1980)

Zusammenfassung

Schleifflauge, die dann entstand, wenn man die Oberfläche von Pt (90)-Rh(10)-Legierung mit einer wäßrigen Suspension von Tonerde mechanisch abschliff, war imstande, als Katalysator für Petrochemie tätig zu arbeiten. In dieser Schleifflauge zerstreuten sich gleichmäßig die feinen Legierungsteilchen, deren mittlere Abmessung sich auf etwa 50 Å belief. Die katalytische Leistung der Schleifflauge war nachzuprüfen, indem sie sich zur langsamen dauernden Oxydation von Petroleumbenzindampf bei *ca.* 400°C anwenden ließ.

Einleitung

Noch heute bleibt schwierig die Vorbereitung von Legierungskatalysator. Dies ist z. B. bei der Darstellung des Cu-Ni-Berührungskatalysators der Fall. Dabei hat man fürs nächste eine wäßrige, aus Cu- und Ni(NO₃)₂ bestehende Lösung getrocknet. Das erhaltene Gemisch beider Salze ließ sich kalzinieren, und darauf mit Wasserstoffgas reduzieren, um einen Cu-Ni-Katalysator zu gewinnen. Der Interferenzprüfung gemäß bewährte er sich als mechanisches Gemenge von Cu und Ni, obwohl es in ihm eine kleine Menge von Cu-Ni-Festlösung mit Konzentrationsgefälle gab.¹⁾

Von dieser chemischen Prozedur unterscheidet sich durchaus die physikalische Darstellungsweise für Legierungskatalysator, mit der sich die vorliegende Forschungsarbeit auseinandersetzt.

Darstellungsweise

Als Ausgangsmaterial zur Katalysatordarstellung diente die handelsübliche Pt (90)-Rh (10)-Legierung, die man gewöhnlich zum Thermoelement benutzt. Sie kennzeichnete sich durch eine unterbrochen homogene feste Lösung.²⁾ Mit einer wäßrigen Suspension von Tonerde hat man die glatte Oberfläche dieser Legierungsplatte zur Spiegelfläche mechanisch abgeschliffen. Während

^{*}) 2-72 Kotake-cho, Nerima-ku, Tokyo, 176 Japan.

S. YAMAGUCHI

der Reibungsdurchführung wurde die kolloidale Schleifflauge deshalb graugefärbt, weil in ihr sich die feinen Legierungsteilchen gleichmäßig zerstreuten. Die auf diese Weise produzierte Pt-Rh- Al_2O_3 -Emulsion ließ sich ohne weiteres zum Kontaktkatalysator verwenden.

Tonerde, die zum Schleifmittel nützlich war, zeichnete sich durch die fehlerhafte Spinellgitterstruktur (Fd 3 m, $a_0=7,90 \text{ \AA}$), d. i., durch den Gamma-Typ unter den Aluminiumoxyden aus. Gamma- Al_2O_3 spielte in der vorliegenden Arbeit beide Rollen zugleich, und zwar sowohl als Reibungsmittel wie auch als Träger.

Gehalt der Legierungsteilchen in der Emulsion war dadurch vorzuschreiben, daß man die Reibungsdauer zur Herstellung der Schleifflauge mit einer bestimmten Quantität von Tonerde kontrollierte.

Bildungsmechanismus der Schleifflauge

Bei der Gewinnung der Schleifflauge wurde die Oberfläche der Legie-

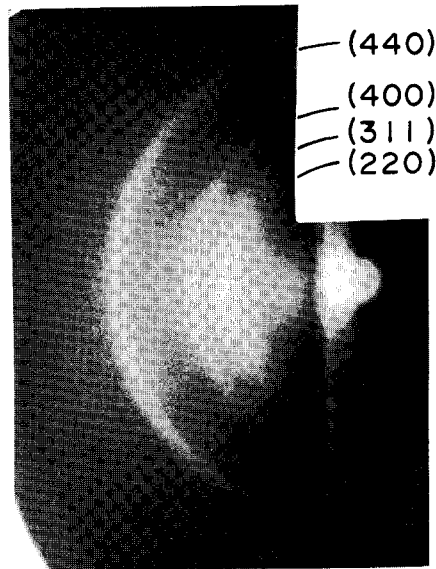


Abb. 1. Elektronenreflexionsbild von der Spiegelfläche der Pt-Rh-Legierung, die man durch mechanische Reibung mit einer wäßrigen Al_2O_3 -Suspension fertiggemacht hat. An der Raumgruppe Fd3m sind die Reflexe indiziert. Eingebettet sind die Al_2O_3 -Teilchen (Gitterabmessung $a=7,90 \text{ \AA}$) in die bei der Abschleifung gebildete Beilby-Schicht. Wellenlänge der angewandten Elektronen $\lambda: 0,0403 \text{ \AA}$. Abstand zwischen dem Objekte und der Registrierebene: 50 cm. Positiv in 2,3facher Nachvergrößerung.

Zur Tribophysikalischen Darstellung von Legierungskatalysator

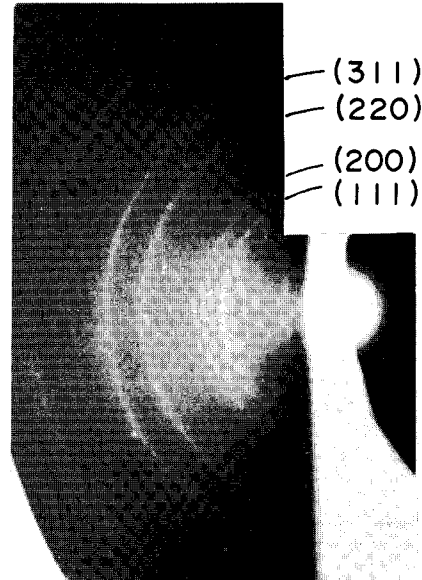


Abb. 2. Elektronenreflexionsbild von der im trockenen Zustand gefeilten Oberfläche der Pt-Rh-Legierung ($a=3,92 \text{ \AA}$). Reflexe sind an Fm3m indiziert. Vgl. dieses Bild mit Abb. 1. $\lambda=0,0328 \text{ \AA}$.

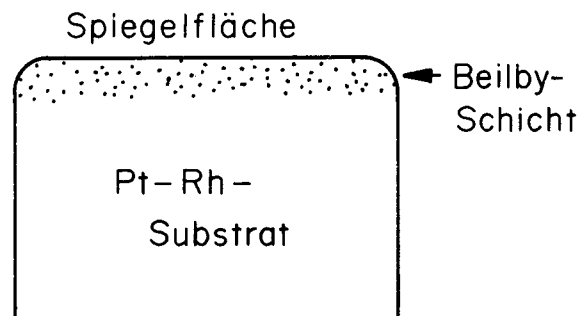


Abb. 3. Umstände der Oberfläche, die sich aus Abb. 1 entnehmen lassen. Die amorphe Beilby-Schicht setzt sich aus den Al_2O_3 - und den Pt-Rh-Legierungsteilchen zusammen.

rungsplatte glänzend spiegelglatt. Von dieser Spiegelfläche rührte das in Abb. 1 wiedergegebene Elektronenreflexionsbild her. Abb. 2 kam von der im trockenen Zustand gefeilten Oberfläche der Legierung her. Abb. 2 ist charakteristisch für die Raumgruppe Fm3m der Pt-Rh-Festlösung, deren Gitterabmessung $3,92 \text{ \AA}$ beträgt. Es handelt sich darum, daß Abb. 1 ver-

schieden von Abb. 2 ist. Abb. 1 spricht nämlich dafür, daß in der amorphen Beilby-Schicht³⁾ die Al_2O_3 -Teilchen eingebettet sind, wie das in Abb. 3 veranschaulicht ist. Diese Oberflächenschicht, welche aus den feinen Al_2O_3 - und den Legierungsteilchen zusammensetzte, zersetzte sich tribophysikalisch, um die Schleiflage zweckdienlich zu ergeben. Darüber hinaus wurde sie wieder in die Spiegelfläche des Substrates eingegraben. Diese Vorgänge, und zwar die Zersetzung und die Eingrabung derselben holten sich vielfach wieder. Diese erlaubten, die ungemein feinen, die Emulsion aufbauenden Teilchen hervorzubringen.

Struktur des Katalysators

Die in Frage stehende Pt-Rh- Al_2O_3 -Schleiflage lieferte Elektronenbeugungsbild, wie es sich mit Abb. 1 identifizierte. Dies belegt, daß die Struktur der präparierten Schleiflage der auf dem Substrat gebildeten Beilby-Schicht gleich ist. Nach der Halbwertsbreite der Reflexe macht die Teilchengröße der Bestandteile der Schleiflage macht ungefähr 50 Å aus.

Wie schon berichtet worden ist, erscheint die Struktur der in der Schleiflage befindlichen Metallteilchen immer unabhängig von Sorten der Metalle, und zwar stellt sich ihre Raumgruppe als Pm3m heraus.⁴⁾ Dies ist der Fall auch bei der betreffenden Legierungsschleiflage.

Bemerkt soll werden, daß die Gitterabmessung der sich in der Schleiflage findenden Metallteilchen etwa der von Gamma- Al_2O_3 gleicht.⁵⁾ In der Tat liegen die allen Reflexe von diesen beiden Substanzen in Abb. 1 übereinander. Dies weist darauf hin, daß sich zwischen diesen beiden die Gitteranpassung zuträgt, wie das in Abb. 4 illustriert ist. Diese Erscheinung beruht darauf, daß das Sauerstoffion in Al_2O_3 und das Platinatom in Pt an Radius einander etwa gleich sind, wobei sie 1,40 bzw. 1,39 Å sind.

Eine geringe Abweichung Δa zwischen den Gitterabmessungen beider gekoppelter Substanzen hat zur Folge die Gitterverzerrung δ , wie man sie in der Regel durch

$$\delta = \frac{1-\nu}{E} \cdot \frac{\Delta a}{\bar{a}} \quad (1)$$

ausdrücken kann, worin E : Young-scher Elastizitätsmodul, ν : Poissonsche Zahl und \bar{a} : die mittlere Gitterabmessung beider Gitter.⁶⁾ Diese δ führt zur Gitterdislokation, und damit wird sie insofern entspannt, als in Gl. (1) $\Delta a/\bar{a} \leq 0,03$. Dies wäre der Fall bei dem Al_2O_3 - und dem Pt-Rh-Gitter in der Schleiflage.

Das tribophysikalische Verfahren zur Darstellung der Schleiflage be-

Zur Tribophysikalischen Darstellung von Legierungskatalysator

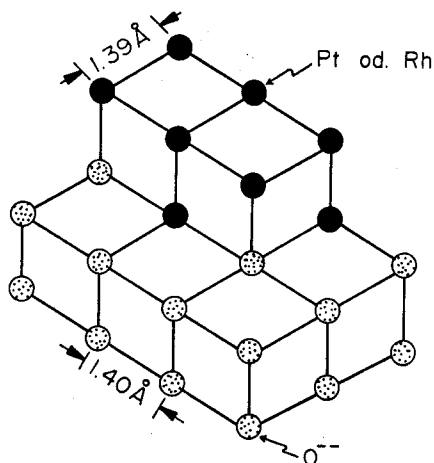


Abb. 4. Zur heteroepitaxialen Gitteranpassung zwischen den Al₂O₃- und den Pt-Rh-Teilchen, die sich durch das tribophysikalischen Verfahren zu trägt.

fördert die Gitteranpassung, und damit die Homogenisierung beider Bestandteile.

Prüfung der katalytischen Leistungsfähigkeit

An der dargestellten Schleiflage, die die Pt-Rh-Legierungsteilchen um *ca.* zwei Gew.-% enthielt, war eine langsame katalytische Verbrennung von Petroleumbenzin in der Luft wahrzunehmen. Zu diesem Experimente war brauchbar das Gerät, das in Abb. 5 erläutert ist. Hierbei ist ein Stückchen von Filtrierpapier, das man mit der zubereiteten Schleiflage geschmiert hat, in eine Platinspule P eingeschoben. Sie spielt beide Rollen, und zwar als Zünder für den Katalysator und als Widerstandthermometer M. In Abb. 5 ist der Katalysator immer der Benzindampf enthaltenden Luft ausgesetzt. Nachdem sich der Katalysator mit Hilfe von Batterie B einmal entzündet hatte, dann ereignete sich an demselben eine ununterbrochene Verbrennung von Benzindampf bei *ca.* 400°C.

Die Lebensdauer der Aktivität dieses Legierungskatalysators bewährte sich als genügend lang. In Abb. 6 sind die Temperaturen *T* des tätig arbeitenden Berührungskatalysators in Abhängigkeit von Zeitlauf *t* aufgetragen. Das Verhalten des konventionellen Pt-Katalysators²⁷ ist in Abb. 6 zum Vergleich mit der Pt-Rh-Schleiflage gegenübergestellt. Den ersteren hat man chemisch vorbereitet, indem man die mit einer wäßrigen H₂PtCl₆-Lösung benetzte Tonerde trocknete und kalzinierte. Wie zu ersehen ist

S. YAMAGUCHI

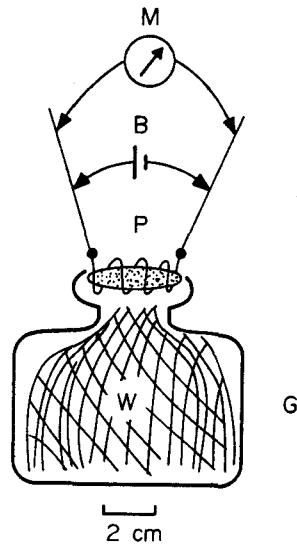


Abb. 5. Anordnung zur Prüfung der katalytischen Leistungsfähigkeit der produzierten Schleifauge. P: Platinspule, in die das mit der Schleifauge geschmierte Papierstückchen eingeschoben ist. B: Batterie zur Entzündung des Katalysators. M: Ohm-Meter zur Temperaturmessung. W: die mit Petroleumbenzin durchnässte Watte (Siedepunkt des Benzins; ca. 50°C). G: Behälter des Brennstoffes.

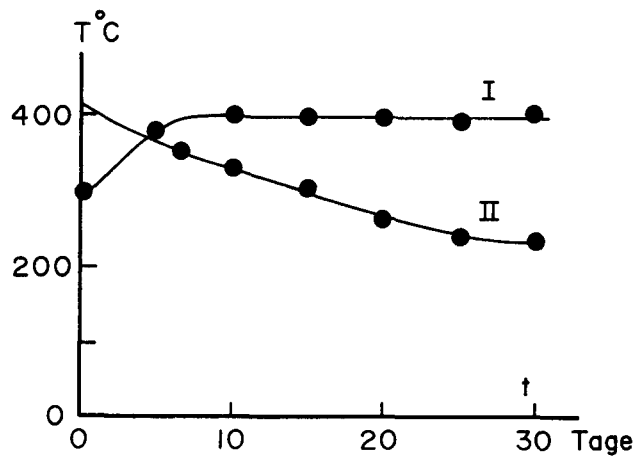


Abb. 6. $T^{\circ}\text{C}$: Temperatur des tätig arbeitenden Katalysators, die man auf M in Abb. 5 mißt. t : Zeitlauf in Tag-Einheit. I: der vorliegende Katalysator. II: der konventionelle Pt-Katalysator.

Zur Tribophysikalischen Darstellung von Legierungskatalysator

aus Abb. 6, benimmt sich der konventionelle Katalysator im anfänglichem Stadium zwar aktiver als der vorliegende, aber nach einigen Tagen steht der erstere an Aktivität dem letzteren nach. Dabei kommt es darauf an, daß Metallteilchen in dem ersteren nach dreißig Tagen grobkörnig wurden, und zwar ihre Abmessung *ca.* 1000 Å betrug. Wiederum blieben sie in dem letzteren noch feinkörnig, und zwar war ihre Teilchengröße *ca.* 50 Å.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. J. Horiuti, der mir Anlaß zur Katalysatorforschung gab, diese Arbeit widmen.

Literatur

- 1) S. Yamaguchi and T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1023 (1957); S. Yamaguchi, *Z. phys. Chem. N.F.*, **10** 340 (1957).
- 2) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., London, 1958, p. 1137.
- 3) ЗГ. Пинскер, *Диффракция Электронов*, Издательство Академии Наук СССР Москва, 1949, стр. 348; E. Bauer, *Elektronenbeugung*, Verlag Moderne Industrie, München, 1958, S. 174.
- 4) S. Yamaguchi, *Kristall u. Technik*, **12**, K 34 (1977).
- 5) С. Ямагучи, *Кинетика и Катализ*, **XX**, 801 (1979); S. Yamaguchi, *Materials Chem.*, **2**, 73 (1977); *Z. Phys. Chem. N. F.*, **105**, 109 (1977); *J. Catalysis*, **50**, 541 (1979).
- 6) М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский, *Кристаллография*, **22**, 431 (1977).
- 7) S. Yamaguchi, *Platinum Metals Rev.*, **21**, 25 (1977).