

溶液法により作製したAg-Ni-Co-O系粉末の粒 成長と黒鉛酸化触媒特性

中村, 航平 / NAKAMURA, Kohei

(発行年 / Year)

2013-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2013-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2012 年度 修士論文

溶液法により作製した **Ag-Ni-Co-O** 系粉末の
粒成長と黒鉛酸化触媒特性

Grain growth and graphite oxidation catalyst characteristic of the Ag-Ni-Co-O
system powder prepared by a solution method

法政大学大学院 工学研究科 物質化学専攻
明石研究室 無機固体研究室
中村 航平

目次

第 1 章．緒言	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 三元触媒	1
1-3 貴金属	2
1-4 粒成長機構	3
1-5 溶液法	5
1-6 自動車排ガス物質(PM)の触媒評価	5
1-7 TG-DTA	6
1-8 活性化エネルギー	6
1-9 本研究の目的	8
第 2 章．実験	13
2-1 粉末の作製	13
2-2 煅焼	13
2-3 熱処理	13
2-4 試料の評価	13
2-4-1 試料の同定	13
2-4-2 微細構造観察	14
2-5 黒鉛酸化作用の評価	14
2-5-1 熱重量測定	14
2-5-2 非等温化における活性化エネルギー	14
2-5-2.1 Flynn-Wall-Ozawa method	14
2-5-2.2 Friedman method	14

第 3 章．結果と考察 16

～ Ag-Ni-Co-O 系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

3-1 黒鉛粉末のみ酸化作用 16

3-2 Pt 粉末の影響 16

3-2-1 Pt 粉末の作製 16

3-2-2 Pt 粉末の評価 16

3-2-3 Pt 粉末の黒鉛酸化作用の評価 17

3-3 NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末の作製方法による影響 17

3-3-1 粉末の作製 17

3-3-1.1 固体相熱分解 17

3-3-1.2 溶液法 18

3-3-2 試料の同定と粒成長の評価 18

3-3-3 黒鉛酸化作用 20

3-4 Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末の影響 22

3-4-1 粉末の作製 22

3-4-2 試料の同定と粒成長の評価 23

3-4-3 黒鉛酸化作用 23

第 4 章．結果と考察 48

～ α -Al₂O₃ に担持した Ag-Ni-Co-O 系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

4-1 α -Al₂O₃ のみの黒鉛酸化作用 48

4-2 α -Al₂O₃ 担持 Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末の影響 49

4-2-1 粉末の作製 49

4-2-2 試料の同定と粒成長の評価 49

4-2-3 黒鉛酸化作用評価 52

4-2-4 非等温下における活性化エネルギー評価	53
第 5 章. 総括	77
参考文献	79
謝辞	80

第 1 章. 緒言

1-1 本研究の背景 ¹⁾

「エコカー」と聞くとハイブリット車や電気自動車を思い浮かべるが、ハイブリット車を除けば、日本の自動車保有台数に占める電動車の割合はわずかである。乗用車の多くがガソリン車とディーゼル車が占めている。トラックなどの大型者でも、電力とのハイブリット化が進んでいるものの、大きな動力が必要なため完全に電動化することはあにとされる。さらに、経済発展にともない新車販売台数が増えると予測されている中国などでも、価格の安いガソリン車が主に出まわると見られている。当分の間、自動車の主流はあくまで、燃料を燃やして走る「エンジン車」なのである。

ガソリンを燃やすと、二酸化炭素などの温室効果ガスをはじめ、一酸化炭素(CO)、粒子状物質(CH)および窒素酸化物(NOx)などの大気汚染物質が必ず発生する。これらの排出量を減らす工夫が不可欠だ。ガソリン車より燃費がよく、温室効果ガスの排出量も比較的少ないディーゼル車では、排出される大気汚染物質を減らすことが特に重要である。近年、新車に適用される排気ガスの基準は、段階的に厳しくなっている。日本では、ディーゼル車にも最近のガソリン車とほとんど変わらない基準を適用した「ポスト新長期規制」が 2009 年に施行されている。ヨーロッパでは、同水準の排ガス規制「Euro6」が、2014 年に施行予定である。いずれの規制もこれまで以上に厳しい排出規制値となっており、排出量を未規制時の 1/100 以下に低減しなければならない(Fig.1-1)。これらの規制に対応するために、CO および NOx、CH の 3 成分を同時除去可能な三元触媒システムが用いられている。

1-2 三元触媒 ²⁾³⁾

三元触媒とは、ガソリン車の排ガス中の有害成分を還元・酸化によって浄化する装置である。排気管の途中に設けられている。3 種類の物質を同時に浄化することからこの名称が付けられた。ガソリンを燃料とする自動車の排ガス中に含まれる三種の有害物質、炭化

水素（HC）、一酸化炭素（CO）また窒素酸化物（NO_x）は三元触媒作用を持った(Ce,Zr)O₂担持 Pt、Rh、Pd 含有排ガス除去フィルターを通すことによって次のような反応がおき、除去される。



つまり、一酸化炭素は二酸化炭素に(1)、窒素酸化物は窒素に(2)、炭化水素は水と二酸化炭素に(3)、それぞれ酸化もしくは還元される。

1-3 貴金属

三元触媒は、基本的に、貴金属(Precious metal)、担体(Support material)、および助触媒(Catalytic promoter)から構成される。三元触媒に主に用いられる貴金属は、白金(Platinum Pt)、パラジウム(Palladium: Pd)、およびロジウム(Rhodium: Rh)であり、これらの貴金属は各々触媒活性点として作用するが、個々の貴金属の特性に違いがある。例えば、Pt や Pd は、CO あるいは THC の酸化活性優れ、中でも Pt は難燃性のパラフィンの酸化[3]、Pd はオレフィンや芳香族等に対しての特性が優れており、特にコールドスタート時の燃焼に必須であるとされる[3]。一方で Rh は、他の 2 種の貴金属に比べ、NO_x の還元の高い性能を発揮するため、特に重要とされる貴金属である[4]。そしてこれらの貴金属を安定かつ高効率に活用するために、触媒用担体を用いられる。触媒作用を向上させるには、貴金属を微粒子として高分散担持することが重要である。このためには、担体の比表面積が大きく、細孔容積も大きな担体が好ましいとされる。しかし、別の見方をすれば、より大量の貴金属を担体上に導入して活性点数を稼ぐことが可能であれば、微粒子担持と同様の効果が得られる。現在、三元触媒に用いる貴金属の大半は、南アフリカ、あるいはロシアに埋蔵されており、これ

らを採掘、生成した後に供給されている。この内、Pt と Rh はその 70%以上が南アフリカから、Pd はロシアからの供給されている。しかし、いずれの貴金属も極めて希少であり、その年間生産量は、白金族金属の中で生産量が跳び抜けて多い Pt、Pd ですら、それぞれ 238、275 トン、Rh に至ってはわずか 31 トンである[22]。これらは他の希少金属である Ag: 30,086 トン、Au: 3,097 トンに比べても桁違いに小さい[22]。また生産、供給される貴金属の内、Pt で 55%、Pd で 54%、Rh に至ってはその 86%が自動車用触媒に用いられている。こうした状況下で、貴金属の増量による低温活性向上を狙うことは、供給量の限界から不可能であり、現状と同等、もしくはそれ以下の量の貴金属を使用し、その利用効率を更に向上させる必要がある。

1-4 粒成長機構

理想的な触媒は、反応中に自身は変化しても必ず元の状態に戻り、繰り返し化学反応を促進するものである、しかし現実には、反応系内におかれると、様々な理由によって変化を起こし、その機能が低下してしまう。このような現象を触媒の劣化(deactivation)という。劣化の原因は多岐にわたるが、典型的なものの一つがシンタリング(sintering)によるものである。

・シンタリング

固体微粒子を加熱した場合、融点より低温で物質移動が起こり、その結果、粒界の減少、粒子成長、緻密化や細孔閉鎖などが起こる焼結(半融)のことである。触媒の場合には、より広い意味で、高温で表面積が減少することをシンタリングと呼んでいる。触媒に用いる材料は、できるだけ表面積の大きい、非結晶質ないし微結晶の集合体のものが多い。このような材料は表面エネルギーが大きく、いわゆる活性が高いので、高温にさらされると結晶成長し表面積が減少する傾向がある。表面積が減少すれば、反応の場が減り、有効な活性点の数も減少するため全体の触媒活性は低下する。

シンタリングによる劣化は、高温反応に使われる触媒でしばしば深刻な影響を与える。

また水蒸気中などの雰囲気や、アルカリ金属などの触媒成分によっても化学的にシンタリングが促進されることも多い。シンタリングの速度は物質の融点と温度との関係で決まるので、シンタリングを抑制するには、触媒成分中から融点を低下させる成分を極力除去することが求められる。

触媒全体がシンタリングを起こすほかに、担持金属触媒の場合は触媒活性を担う、金属粒子のシンタリングも問題である。担体上に分散された金属の微粒子が粒成長するのは、担体上の物質移動が関係している。

この移動メカニズムとして2種類あることが知られている、その一つは金属粒子から金属原子が飛び出し、気相(蒸発-凝縮)経由で移動、または担体上を表面移動してより大きな金属粒子に取り込まれる機構で、「原子移動機構」と呼ばれる(Fig.1-2(b))。もう一つは、粒子自体が担体上を移動して粒子同士が合体して、より大きな粒子になる「粒子移動機構」である(Fig.1-2(a))。同じ触媒でも低温側では粒子移動機構が、高温側では原子移動機構が起きやすい傾向がある。Pt/Al₂O₃触媒が高温さらされ、Al₂O₃がα-Al₂O₃に結晶化し始めると、Pt粒子急速に成長することが知られている。Pt粒子の下地の変化によって、その上に乗っている粒子が動き出すため、”earthquake effect”と呼ばれる。

原子移動機構には二つパターンがあり、1つ目が、金属原子が空気中のO₂と反応し、酸化物になり、他の粒子に結合し粒成長するパターンと、もう一つが金属原子がそのままガス相となり、他の金属に結合し、粒成長するパターンがあります。これは、ガス相となる物質のギブズエネルギーから金属の蒸気圧を算出することができます。一つ目のパターンは(1)式より算出し、二つ目のパターンは(2)式より算出した。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{PMO_y(g)}{aM * PO_2} \quad (1-1)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{PM(g)}{aM} \quad (1-2)$$

算出した金属、金属酸化物の蒸気圧を Fig.1-3 に示す。Fig.1-3 より、Pt 粒子が酸素と反応した

PtO₂は高い蒸気圧を示した。これより、Ptは空気中の酸素と反応すると、粒成長しやすいと考えられる。

1-5 溶液法

溶液中に溶解している溶質の濃度を溶媒に対して過飽和にすると沈殿が生成する。沈殿としては水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などがあり、これらの熱分解によって酸化物粒子が得られる。生成する酸化物粒子の性質は沈殿の生成過程および加水分解過程によって決まる。沈殿法による粒子の生成過程を分類すると、共沈法、均一沈殿法、加水分解法、クエン酸塩法などとなる。

・共沈法

共沈法は、目的とする金属イオン数種類を含む溶液に沈殿剤を添加し、溶液中のイオン濃度を溶解度積よりも高くなる過飽和の状態にすることにより、複数の金属イオンを難溶性塩(水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩など)として析出・沈殿させる方法である。この沈殿物を高温での熱処理を行うことで、多元系の酸化物粒子を得ることができる。この方法では、沈殿が生じる pH が金属イオンによって異なるため、沈殿物の均質性が問題となる場合がある。これを回避するためには、(1)構成金属イオンの pH の差を 3 以下になるような原料の選択を行う、(2)過剰の沈殿剤を加えて各成分の沈殿速度を近づける、(3)溶液を激しく攪拌する、などの工夫がなされている。

1-6 自動車排ガス物質(PM)の触媒評価

自動車エンジンから排出される粒子状物質(PM)の触媒酸化性能評価は、一定の昇温速度で熱分析する際に 50 %の PM が酸化するときの温度($T_{50\%}$)の低下によって、あるいは発熱ピークの最大値を示す温度($T_{\max}$)によって評価するのが一般的である。しかし触媒は原理的には反応温度を低下させるものであり、熱力学的な平衡条件を変えるものではなく、反応を早めるものである。 $T_{50\%}$ や $T_{\max}$ の低下は、活性化エネルギーが下がり反応が早く進行した結果としておこったものであり、反応サイトの増加等、他の要因によっても起こる可能

性がある。したがって、 $T_{50\%}$ や $T_{\max}$ の低下の低下による触媒性能の評価は、直観的で簡便で効率的なために探索研究においては極めて有効な手段ではあるものの、触媒としての特性を正しく把握できないという問題がある。そのため、触媒を用いた場合のPMの酸化に対する触媒性能を活性化エネルギーによって評価することが一部で行われている。

1-7 TG-DTA

熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)とは熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)とを組み合わせ、単一の装置で同時に測定する方法であり、より精密な熱分析が行える。

・TG

熱重量測定(thermogravimetry ; TG)とは、ある物質を、調節された速度で加熱または冷却しながらその重量を、時間または温度の関数として記録する技法である。得られた記録を熱重量曲線またはTG曲線と呼び、重量は縦軸上に減少量を下向きにとり、時間 t または温度 T を横軸上に左から右へ増加するようにとる。またTG装置を用いて、一定温度で試料の質量変化と時間の関係を求める等温熱重量(等温法)や、連続的に温度を変えて測定する非等温法などがある。本研究では、非等温法を用いて活性化エネルギーを算出した。

・DTA

示差熱分析(differential thermal analysis ; DTA)とは、物質及び基準物質を、調節された速度で加熱または冷却する環境中で温度条件においたとき、2つの試料の間の温度差を時間または温度に対して記録する技法である。記録は示差熱分析曲線またはDTA曲線と呼ばれる。温度差 ΔT を縦軸上で吸熱反応を下向きにとり、時間 t または T を横軸上に左から右へ増加するようにとる。

吸熱か発熱かは測定系によりことなるが、それをまとめるとTable.1-1のようになる。

1-8 活性化エネルギー

熱測定を用いた非等温下での活性化エネルギーの評価は、1956年に発表された Kissinger

の論文にさかのぼる。Kissinger は一次反応および n 次反応に従う鉱物の熱分解に対する活性化エネルギーは、

$$\Delta \frac{d(\ln \frac{\beta}{T_m^2})}{d(\ln \frac{1}{T_m})} = -\frac{E}{R} \quad (1-3)$$

で与えられることを示した。ここで、 β は昇温速度、 T_m は最大の転化速度のときの温度である。その後、転化速度はアレニウスの式に従うことから、

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1-4)$$

で与えられ、この式からの数学的な近似を行うことにより、反応モデルに依らず、ある昇温速度 β_l で加熱するときに転化率 α に達する温度 T_α と活性化エネルギー E_α の関係は、

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha l}^2} = -\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} - \text{constant} \quad (1-5)$$

が成り立つことが明らかにされた。したがって、横軸 $1/T_{\alpha l}$ 、縦軸 $\ln(\beta_l/T_\alpha^2)$ のグラフを作成すると、プロットの傾き活性化エネルギーが求められる。この方法は Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法と呼ばれる。

また、昇温速度 $\beta = dT/dt$ を用いると、(2)式から

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\beta\right) = -\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} - \ln f(\alpha) \quad (1-6)$$

が得られる。この式は Friedman の式として知られる。また、横軸 $1/T_\alpha$ 、縦軸 $(d\alpha/dT \cdot \beta)$ のグラフを作成すると、プロットの傾きから活性化エネルギーが求められる。この方法は Friedman 法と呼ばれる。

さらに、(2)式から Doyle による近似を行うと、(2)式は、

$$\log \beta = -0.4567 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} - \text{constant} \quad (1-7)$$

となる。よって、横軸 $1/T_\alpha$ 、縦軸 $\log \beta$ のグラフを作成すると、プロットの傾きから活性化エネルギーが求められる。この方法は Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法(あるいは小沢法)と呼ばれ

る。

その他、任意の温度変化を受ける時の反応速度解析として、コンピュータを用いて Vyazovikin 法などによっても、活性化エネルギーを求めることができる。

本研究では、すす酸化に対する触媒特性評価にしばしば用いられる $T_{50\%}$ の値から、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法による活性化エネルギー評価を主に行う。

1-9 本研究の目的

本研究では、蒸気圧が低く、触媒性能が期待される Ag と、安価で実用性の高い Co、Ni を用いて、Pt の代替材料を作製することを目的に行った。

規制値グラフ（大型ディーゼル車）

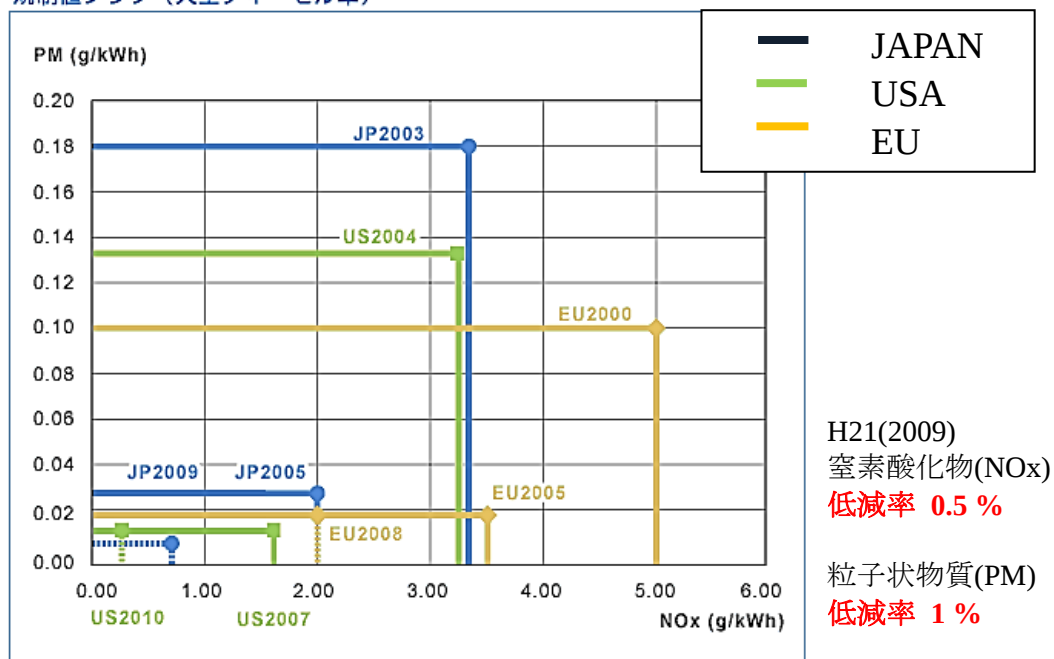
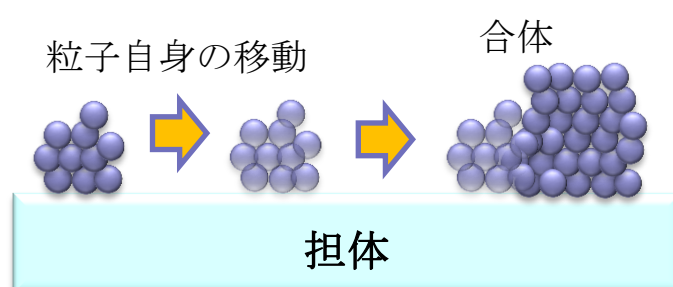


Fig.1-1. 規制値グラフ

(a) 粒子移動機構



(b) 原子移動機構

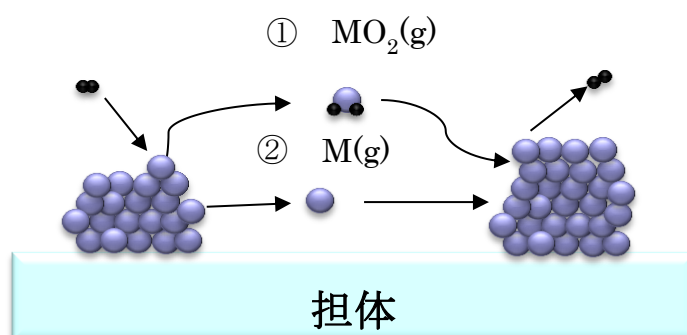


Fig.1-2. 金属粒子成長のメカニズム
(a) 粒子移動機構 (b) 原子移動機構

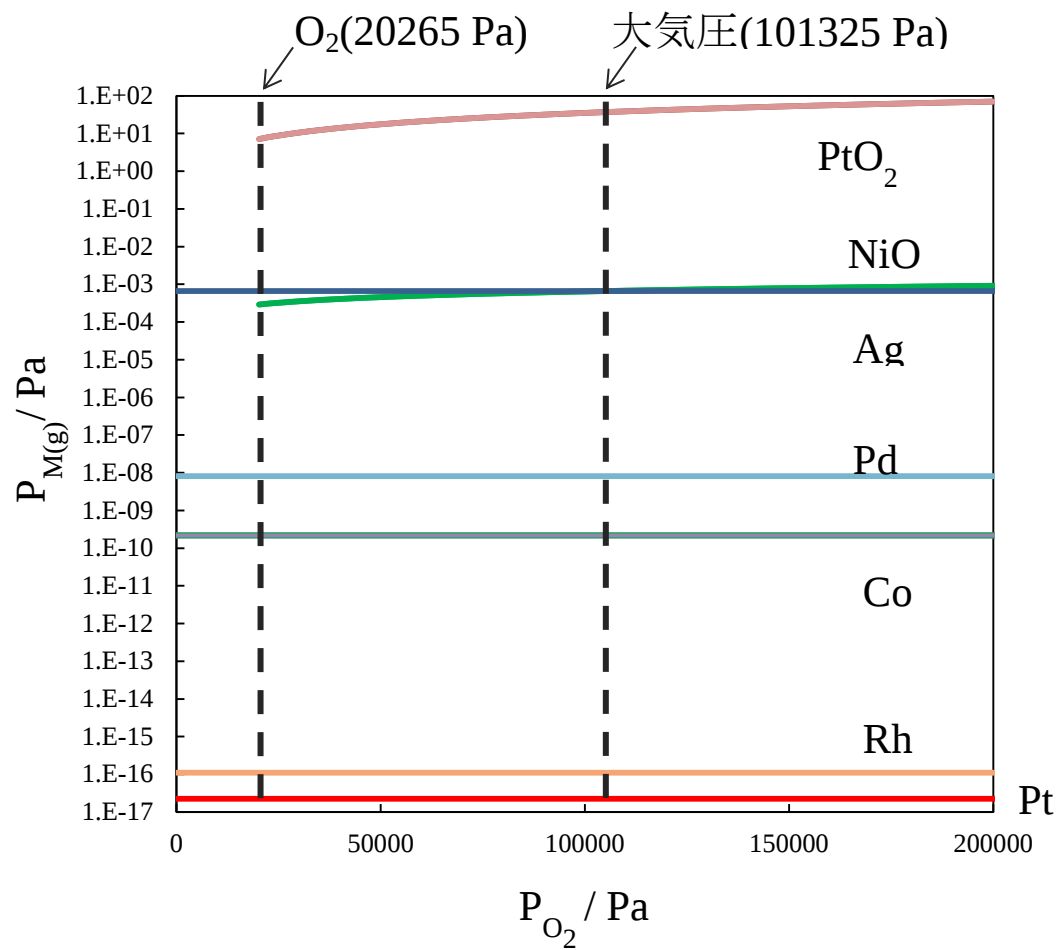
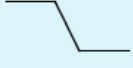
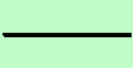
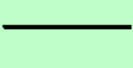
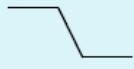
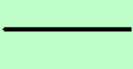
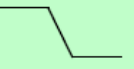


Fig.1-3. 金属、金属酸化物の蒸気圧(1000 K)(対数グラフ)

Table.1-1. DTA の発熱、吸熱の測定系

熱挙動	TG	DTA	熱挙動	TG	DTA
熱分解			昇華 蒸発		
燃 焼			転移 融 解		
酸 化			結晶化		
還 元			ガラス 転移		

第 2 章．実験

2-1 粉末の作製

作製した試料に関しては、各章ごとに作製方法、組成等がことなるため、各章毎に記載する。

2-2 煅焼

煅焼は箱型電気炉を用いて大気中で昇温速度、冷却速度共に 400 °C/ h で 1 h 煅焼した。この煅焼プログラムは熱重量・示差熱同時測定(TG-DTA2000、マックサイエンス)による重量変化、発熱・吸熱ピークにより決定した。

2-3 熱処理

煅焼後の粉末は箱型電気炉を用いて大気中で昇温速度、冷却速度ともに 400 °C/ h 、800 °C で保持する。保持時間は各章ごとに記載する。

2-4 試料の評価

2-4-1 試料の同定

作製した試料の生成相の同定には X 線回折法(X-ray diffraction:XRD)を用いた。測定条件は、管電圧 40 kV、管電流 20 mA、測定範囲 $2\theta=20-80^\circ$ 、ターゲット CuK α で連続走査した。スリット幅は発散スリット=0.3 mm または解放とした。固定角は 1°とした。

また、Debye-Scherrer の式(1)より結晶子サイズを算出した。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2-1) \quad \left[\begin{array}{l} K=0.9(\text{for CuK}\alpha) \\ \lambda=0.15418\text{nm} \\ \beta=\text{半価幅(rad)} \\ \theta=\text{ピークのアングル}(\circ) \\ D=\text{crystal size} \end{array} \right]$$

2-4-2 微細構造観察

試料の微細構造を、観察用試料に金蒸着を施してから、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy: SEM)により観察した。組成分析は TEM に付随しているエネルギー分散型 X 線分光(energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS)にて行った。

また、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy: TEM)でも微細構造の観察を行った。組成分析は TEM に付随している EDS にて行った。

2-5 黒鉛酸化作用の評価

2-5-1 熱重量測定

試料を熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)により測定した。試料と黒鉛(関東化学)をモル比で 1:4 の割合でめのう乳鉢で混合し、測定した。雰囲気は擬似大気である N₂80 %-O₂ 20 %混合ガス気流中(流量 100 ml/ min)、昇温速度は 10 °C / min とした。

2-5-2 非等温下における活性化エネルギー

2-5-1 と同様な手順で TG-DTA により測定し、昇温速度を 2.5 °C /min、5 °C /min、10 °C /min、20 °C /min、40 °C /min で行い、Flynn-Wall-Ozawa 法 (FWO) により、黒鉛酸化に対する活性化エネルギーを評価した。

2-5-2.1 Flynn-Wall-Ozawa method

FWO 法の式を(1)に示す。

$$\log \beta = -0.4567 \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} - constant \quad (2-2)$$

式を用いて横軸 $1/T_{\alpha}$ 、縦軸 $\log \beta$ のグラフを作製し、プロットの傾きから活性化エネルギーを求めた。

2-5-2.1 Friedman method

Friedman の式を(2)に示す。

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT}) = -\frac{E}{RT} + \ln[Af(\alpha)] \quad (2-3)$$

式を用いて横軸 $1/T_\alpha$ 、縦軸 $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ のグラフを作製し、プロットの傾きから活性化エネルギーを求めた。

第3章．結果と考察

～(Ag-Ni-Co-O)系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

3-1 黒鉛粉末のみ酸化作用

まず黒鉛粉末(関東化学)のみの黒鉛粉末酸化作用を評価した。TG-DTA 曲線を Fig.3-1 に示す。fig.3-1 の TG 曲線から黒鉛粉末のみの $T_{50\%}$ を算出したところ $T_{50\%}$ は $706\text{ }^{\circ}\text{C}$ だった。また DTA 曲線より鋭いピークが一つ確認され、 $694\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最も高い DTA を示した。

3-2 Pt 粉末の影響

三元触媒として一般的に使われる Pt 粒子の触媒作用を調査するため、固相熱分解により Pt 粉末を作製し黒鉛酸化作用を調査した結果を以下に示す。

3-2-1 Pt 粉末の作製

PtCl_2 粉末(添川理化学 Assay= 73%)を TG-DTA により煅焼温度を決定した。Fig.3-2 に TG-DTA 曲線を示す。Fig.3-2 より TG 曲線は $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近まで減少が見られ、約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで一定になり、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以降では質量は再び減少した。DTA 曲線より $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で吸熱反応が確認できることから非晶質の Pt が結晶化したと考えられる。よって煅焼温度は結晶化が完了したと思われる $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ に決定した。

3-2-2 Pt 粉末の評価

煅焼して得られた粉末の X 線回折パターンを Fig.3-3 に示す。Fig.3-3 より立方晶の Pt が検出された。得られた粉末を SEM により観察した。SEM 像を Fig.3-4 に示す。粒径は約 $0.8\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ だった。また粒子間で焼結が確認された。

3-2-3 Pt 粉末の黒鉛酸化作用の評価

Pt 粉末の黒鉛酸化触媒評価の TG-DTA を Fig.3-5 に示す。Fig.の TG 曲線から算出した T50%は 704 °C であり、黒鉛粉末のみの T50%が 706 °C だった。また DTA 曲線より、688 °C で最も高いピークを示した。これは黒鉛粉末のみ(706 °C)とほとんど変わらなかったことから触媒性能はほとんど持たない事がわかった。

3-3 NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末の作製方による影響

3-3-1 粉末の作製

3-3-1.1 固体相熱分解

固相熱分解による Ag 粉末、NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末の作製までの結果を示す。

NiCl · 6H₂O 粉末(和光純薬)を TG-DTA により煅焼温度を決定した。Fig.3-6(a)に TG-DTA 曲線を示す。DTA 曲線より 720 °C で吸熱反応が確認され、TG 曲線より急激な質量減少が止まっている。よって煅焼温度は NiO の結晶化が完了したと思われる 750 °C に決定した。決定した煅焼温度 750 °C、1 h 煅焼した。

CoCl · 6H₂O 粉末(99.5%、和光純薬)を TG-DTA により煅焼温度を決定した。Fig.3-6(b)に TG-DTA 曲線を示す。DTA 曲線より 600 °C で吸熱反応が確認され、TG 曲線より急激な質量減少が止まっている。よって煅焼温度は Co₃O₄ の結晶化が完了したと思われる 620 °C に決定した。また 900 °C 付近で DTA 曲線より吸熱反応が確認され、TG 曲線より質量減少も確認された。これは Co₃O₄ が CoO に還元されたためだと考えられる。決定した煅焼温度 620 °C、1 h 煅焼した。

固相熱分解により、AgNO₃ 粉末(99.9 %以上、小島化学薬品)を TG-DTA により煅焼温度を決定した。Fig.3-6(c)に TG-DTA 曲線を示す。DTA 曲線より 500 °C 付近で吸熱反応がみられ、TG 曲線より同じ温度で急激な質量減少が止まっている。よって煅焼温度は Ag の結晶化が完了したと思われる 550 °C に決定した。決定した煅焼温度 550 °C、1 h

煅焼した。

3-3-2.2 溶液法

溶液法による各粉末の作製までの結果を示す。

NiCl・6H₂O 粉末を 5 g を蒸留水 20 ml に溶解し、アンモニア水を少量滴下しただけ沈殿物が生じた。これは $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ という反応により水酸化物が生じたと考えられる。ろ別によって回収された粉末をそれぞれ 750 °C で煅焼した。これは固相熱分解により作製した試料と比較するために同じ煅焼温度で煅焼した。

CoCl・6H₂O 粉末 5 g を蒸留水 20 ml に溶解し、アンモニア水を少量滴下しただけ沈殿物が生じた。これは $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$ という反応により水酸化物が生じたと考えられる。ろ別によって回収された粉末を 620 °C で煅焼した。これは固相熱分解により作製した試料と同じ煅焼温度で煅焼した。

AgNO₃ 粉末 5 g を蒸留水 20 ml に溶解し、アンモニア水を少量滴下しただけ沈殿物が生じた。これは $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ という反応により酸化物が生じたと考えられる。ろ別によって回収された粉末を 550 °C で煅焼した。これは固相熱分解により作製した試料と同じ煅焼温度で煅焼した。

3-4-2 試料の同定と粒成長の評価

次に作製した粉末を同定し、固相熱分解により作製した NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末と溶液法により作製した NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末を比較しながら粒成長挙動の観察を行った。

固相熱分解、溶液法により作製した粉末の熱処理ごとの X 線回折パターンをそれぞれ Fig.3-7、Fig.3-8 に示す。固相熱分解、溶液法ともに立方晶の NiO が検出された。固相熱分解により作製した粉末の方がピークは鋭く表れた。これは固相熱分解により作製

した粉末は結晶性が高い事を示す。

固相熱分解、溶液法により作製した粉末の熱処理ごとの X 線回折パターンをそれぞれ Fig.3-9、Fig.3-10 に示す。固相熱分解、溶液法ともに立方晶の Co_3O_4 が検出された。固相熱分解により作製した粉末の方がピークは鋭く表れた。これは固相熱分解により作製した粉末は結晶性が高い事を示す。

固相熱分解、溶液法により作製した粉末の熱処理ごとの X 線回折パターンをそれぞれ Fig.3-11、Fig.3-12 に示す。固相熱分解、溶液法ともに立方晶の Ag が検出された。固相熱分解により作製した粉末の方がピークは鋭く表れた。これは固相熱分解により作製した粉末は結晶性が高い事を示す。

固相熱分解、及び溶液法により作製した粉末を SEM による微細構造の観察を行った。固相熱分解、及び溶液法により作製した NiO 粉末の熱処理ごとの SEM 像を Fig.3-13 に示す。熱処理 0 h では溶液法により作製した NiO 粒子の粒径は約 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ であり、固相熱分解により作製した粒子の粒径($5\sim 20\ \mu\text{m}$)より小さかった。粒子の形状は固相熱分解により作製した NiO 粒子は角張っており、溶液法により作製した NiO 粒子は球状だった。また、固相熱分解、溶液法により作製した NiO 粒子ともに、熱処理による影響は見られなかった。

固相熱分解、及び溶液法により作製した Co_3O_4 粉末の熱処理ごとの SEM 像を Fig.3-14 に示す。熱処理 0 h では溶液法により作製した Co_3O_4 粒子の粒径は $0.05\sim 0.50\ \mu\text{m}$ であり、固相熱分解により作製した粒子の粒径($5\sim 20\ \mu\text{m}$)より小さかった。粒子の形状は固相熱分解により作製した Co_3O_4 粒子は角張っており、溶液法により作製した Co_3O_4 粒子は球状だった。溶液法により作製した NiO 粒子は熱処理時間に比例して粒径が大きくなり粒成長を起こしている。また、固相熱分解により作製した NiO 粒子は熱処理時間 0 h より粒子間での焼結が確認された。

固相熱分解、及び溶液法により作製した Ag 粉末の熱処理ごとの SEM 像を Fig.3-15 に示す。熱処理 0 h では固相熱分解により作製した Ag 粒子の粒径は 30~50 μm だった。また、熱処理時間に比例して焼結が進行していく。溶液法により作製した Ag 粉末は焼結が著しく粒子が確認できず、熱処理時間が長くなるにつれて焼結は著しく進行した。

3-4-3 黒鉛酸化作用

固相熱分解、及び溶液法により作製した NiO 粉末、 Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化触媒特性を評価するために試料粉末と黒鉛粉末をモル比で 1:4 の割合でめのう乳鉢で混合し、熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)を行った。

固相熱分解、及び溶液法により作製した熱処理前後の NiO 粉末の黒鉛酸化に対する TG 曲線をそれぞれ Fig.3-16(a-1)、Fig.3-16(b-1)、DTA 曲線をそれぞれ Fig.3-16(a-2)、Fig.3-16(b-2)に示す。ここで、重量変化率を $\Delta W/\Delta W_{\text{total}}$ とする。また比較のため黒鉛のみの TG 曲線も示す。TG 曲線より熱処理時間 0 h では固相熱分解、及び溶液法により作製した粉末の、黒鉛を 50 %分解する温度 $T_{50\%}$ はそれぞれ 695 $^{\circ}\text{C}$ 、693 $^{\circ}\text{C}$ であり、作製方法による違いは見られなかった。また黒鉛粉末のみの $T_{50\%}$ は 706 $^{\circ}\text{C}$ であり、NiO 粉末では多少の触媒作用があると考えられる。DTA 曲線では固相熱分解により作製した熱処理 0 h の NiO 粉末は発熱ピークが 683 $^{\circ}\text{C}$ で確認でき、黒鉛粉末の DTA 曲線では鋭い発熱ピークが 698 $^{\circ}\text{C}$ だったので、NiO 粒子には黒鉛酸化を多少促進させると考えられる。溶液法により作製した NiO 粉末では熱処理時間が長くなるにつれ発熱ピークは鋭くなったが、発熱ピークの温度(685 $^{\circ}\text{C}$)は変わらなかった。またこれは固相熱分解により作製した NiO 粉末のピーク温度とほとんど変わらなかった。

固相熱分解、及び溶液法により作製した熱処理前後の Co_3O_4 粉末の黒鉛酸化に対する TG 曲線をそれぞれ Fig.3-17(a-1)、Fig.3-17(b-1)、DTA 曲線をそれぞれ Fig.3-17(a-2)、Fig.3-17(b-2)に示す。TG 曲線より、900 $^{\circ}\text{C}$ 付近で質量減少が見られる。これは Co_3O_4

が CoO へ相転移したためだと考えられるので、黒鉛酸化を完全に酸化させる温度は 850 °C としてグラフを作製した。固相熱分解により作製した Co_3O_4 粉末の T50%(約 670 °C) は熱処理時間による影響が見られないが、溶液法により作製した Co_3O_4 粉末は熱処理時間 0 h の T50%は 620 °C、熱処理時間 3 h の T50%では 679 °C となり、熱処理を行うと T50%は高くなる。これは、SEM 像より Co_3O_4 粉末が粒成長していたことに起因すると考えられる。また DTA 曲線より溶液法により作製した Co_3O_4 粉末の発熱ピークは熱処理時間 0 h では低温側にブロードになっている。これは黒鉛酸化が低い温度で反応していると考えられる。

固相熱分解、及び溶液法により作製した熱処理前後の Co_3O_4 粉末の黒鉛酸化に対する TG 曲線をそれぞれ Fig.3-18(a-1)、Fig.3-18(b-1)、DTA 曲線をそれぞれ Fig.3-18(a-2)、Fig.3-18(b-2)に示す。TG 曲線、DTA 曲線より、固相熱分解、溶液法共に熱処理 0 h 以降では T50%が高くなっている。これは熱処理による影響が大きいことを意味する。

次に Fig.3-19 に固相熱分解、溶液法により作製した NiO 粉末、 Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の熱処理ごとの T50%を示す。固相熱分解、溶液法共に T50%が低い順に Ag 粒子、 Co_3O_4 粉末、NiO 粉末となった。

3-4 Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末の影響

3-4-1 粉末の作製

溶液法による各粉末の作製までの結果を示す。

AgNO₃ 粉末と NiCl・6H₂O 粉末をモル比 1:1 の割合で合計 5 g を蒸留水 20 ml に溶解させると、アンモニア水を滴下する前に沈殿物が生じた。これは $\text{AgNO}_3 + \text{NiCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{XNO}_3$ という反応に塩化銀が生じたと考えられる。そのため、塩化物の NiCl・6H₂O 粉末から硝酸物 Ni(NO₃)₂・6H₂O 粉末に変更した。AgNO₃ 粉末と Ni(NO₃)₂・6H₂O 粉末(99.9 %、和光純薬)をモル比 1:1 の割合で合計 5 g を蒸留水に溶解させると、沈殿物が生じる事なく溶解した。その後、アンモニア水を滴下し、沈殿物が生じた。ろ別によって回収された粉末を TG-DTA により煅焼温度を 500 °C と決定し、1 h 煅焼した。

蒸留水に AgNO₃ 粉末と CoCl・6H₂O 粉末を添加すると、Ag-NiO 系と同様、アンモニア水を滴下する前に沈殿物が生じた。そのため、塩化物の CoCl・6H₂O 粉末から硝酸物の Co(NO₃)₂・6H₂O 粉末(和光純薬)に変更して実験を行った。AgNO₃ 粉末と Co(NO₃)₂・6H₂O 粉末をモル比 1:1 の割合で合計 5 g を蒸留水に溶解させた。その後、アンモニア水を滴下し、沈殿物が生じた。ろ別によって回収された粉末を TG-DTA により煅焼温度を 680 °C と決定し、1 h 煅焼した。

3-4-2 試料の同定と粒成長の評価

作製した粉末を同定し、粒成長挙動の観察を行った。Ag-NiO 粉末と Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理時間ごとの X 線回折パターンをそれぞれ Fig 3-20(a)、Fig.3-20(b)に示す。Ag-NiO 粒子では熱処理時間 0 h では立方晶の NiO のみ検出され、Ag は熱処理 3 h 以降で立方晶の Ag ピークが検出された。Ag-Co₃O₄ 粒子は熱処理時間 0 h で立方晶の Ag と Co₃O₄ のピークが検出されたが、Co₃O₄ のピークは小さく、指数によってはピークが確認できなかった。

作製した Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末の SEM により微細構造の観察を行った。Fig.3-21 に Ag-NiO 粉末と Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理ごと SEM 像を示す。Ag-NiO 粉末は熱処理時間 0 h の SEM 像から粒径が約 0.2~0.8 μm であり、熱処理による影響が見られなかった。Ag-Co₃O₄ 粉末ではさまざま大きさの粒子が存在し、熱処理時間 6 h の SEM 像では大きな粒子(4~7 μm)と小さな粒子(0.8~1.2 μm)が確認できた。

熱処理時間 6 h の Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末の SEM に付随しているエネルギー分散型 X 線分光(EDS)によるマッピングを Fig.3-33 に示す。Ag-NiO 粉末では Ag と Ni の分布は一致しているが、Ag-Co₃O₄ 粉末では Ag と Co の分布は一致しておらず、SEM 像で確認された大きな粒子が Ag 粒子であり、小さな粒子が Co₃O₄ 粒子だと分かった。

3-4-3 黒鉛酸化作用

Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線をそれぞれ Fig.3-23(a-1)、Fig.3-23(b-1)、DTA 曲線をそれぞれ Fig.3-23(a-2)、Fig.3-23(b-2)に示す。また黒鉛粉末のみの TG 曲線、DTA 曲線を比較のため示す。Ag-Co₃O₄ 粉末では、TG 曲線より 900 $^{\circ}\text{C}$ 付近で質量減少が見られた。これは Co₃O₄ が CoO へ相転移したためだと考えられるので、黒鉛酸化を完全に酸化させる温度は 850 $^{\circ}\text{C}$ としてグラフを作製した。黒鉛を 50 %酸化する温度 $T_{50\%}$ は、熱処理時間が長くなるにつれ高くなった。DTA 曲線より熱処理時間 0 h では発熱ピークが 436 $^{\circ}\text{C}$ に表れ、熱処理時間 3-6 h では約 533 $^{\circ}\text{C}$

になり、熱処理の影響が大きいことが分かった。

Ag-NiO 粉末では、TG 曲線より 950 °C 付近で僅かな質量減少が見られた。DTA 曲線では 950 °C 付近ではなにも変化が見られないので要因は分からないが、黒鉛酸化を完全に酸化させる温度は 850 °C としてグラフを作製した。T50%は熱処理時間 0 h では 663 °C で、熱処理時間 3 h の T50%は 605 °C と低くなる。これは Fig.3-20 の X 線回折パターンより Ag が熱処理 3 h より検出されたことから Ag の析出に起因すると考えられる。また熱処理 6 h の T50%は 591 °C となり、熱処理時間が長くなるほど、T50%が低くなる傾向になった。DTA 曲線より、熱処理時間 0 h では 662 °C で発熱ピーク観察され、熱処理時間が長くなるにつれ低温側にシフトした。

次に Fig.3-24 に Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末、の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する T50%を示す。また溶液法により作製された NiO 粉末、Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末の T50%も比較のため示す。2 元型粉末である Ag-Co₃O₄ 粉末と Ag-NiO 粉末は 1 元型粉末に比べて熱処理による影響が小さい事が分かった。また、どの 1 元型粉末より 2 元型粉末の方が T50%は低くなった。

最も黒鉛酸化作用が高かった熱処理 0 h の Ag-Co₃O₄ 粉末と黒鉛のみの試料の非等温下における活性化エネルギー $E\alpha$ について評価した。

熱重量測定を様々な昇温速度で行い Flynn-Wall-Ozawa(FWO)プロットを行った結果を Fig.3-25 に示す。ここで $\alpha=50\%$ とする。2 つの試料は、昇温速度が高くなる T50%が高くなる FWO のQ式に従う直線関係が得られた。熱処理 0 h の Ag-Co₃O₄ 粉末の活性化エネルギー $E\alpha$ は 150 kJ/ mol、黒鉛のみの活性化エネルギー $E\alpha$ は 138 kJ/ mol となり、黒鉛のみの活性化エネルギー $E\alpha$ の方が小さいという結果となった。考えられる理由としては黒鉛の発熱反応により試料台の温度が上昇し、酸化を促進させたのではないかと考えている。

また、熱重量測定を様々な昇温速度で行い Friedman method のプロットを行った。結果を示す前に、Friedman method の縦軸である $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ の $d\alpha/dT$ の算出方について説明する。10 °C/ min での昇温速度での熱処理 0 h の Ag-Co₃O₄ 粉末の TG 曲線を Fig.3-27 に示す。 $d\alpha/dT$ は黒鉛が酸化反応を起こして、質量減少を起こしている TG 曲線の傾きを算出し、その傾きを $d\alpha/dT$ として Friedman method のプロットを行う。

各昇温速度での Friedman method のプロットの結果を Fig.3-28 に示す。昇温速度 10 °C/ min の黒鉛粉末のみのプロットが傾向から逸脱しているのでこれは除外して計算を行った。熱処理 0 h の Ag-Co₃O₄ 粉末の活性化エネルギー E_a は 171 kJ/ mol、黒鉛のみの活性化エネルギー E_a は 108 kJ/ mol となり、FWO 法と同様、黒鉛のみの活性化エネルギー E_a の方が小さいという結果となった。

なお、FWO 法によって得られた黒鉛粉末酸化に対する活性化エネルギーの値(138 kJ/ mol)は、H.N. Sharama らによる空気中におけるディーゼルすすの燃焼に対する活性化エネルギー133~155 kJ/ mol、空気中における非晶質炭素の燃焼に対する活性化エネルギー135~153 kJ/ mol²²⁾と一致するので、今後の研究では FWO 法を用いる。

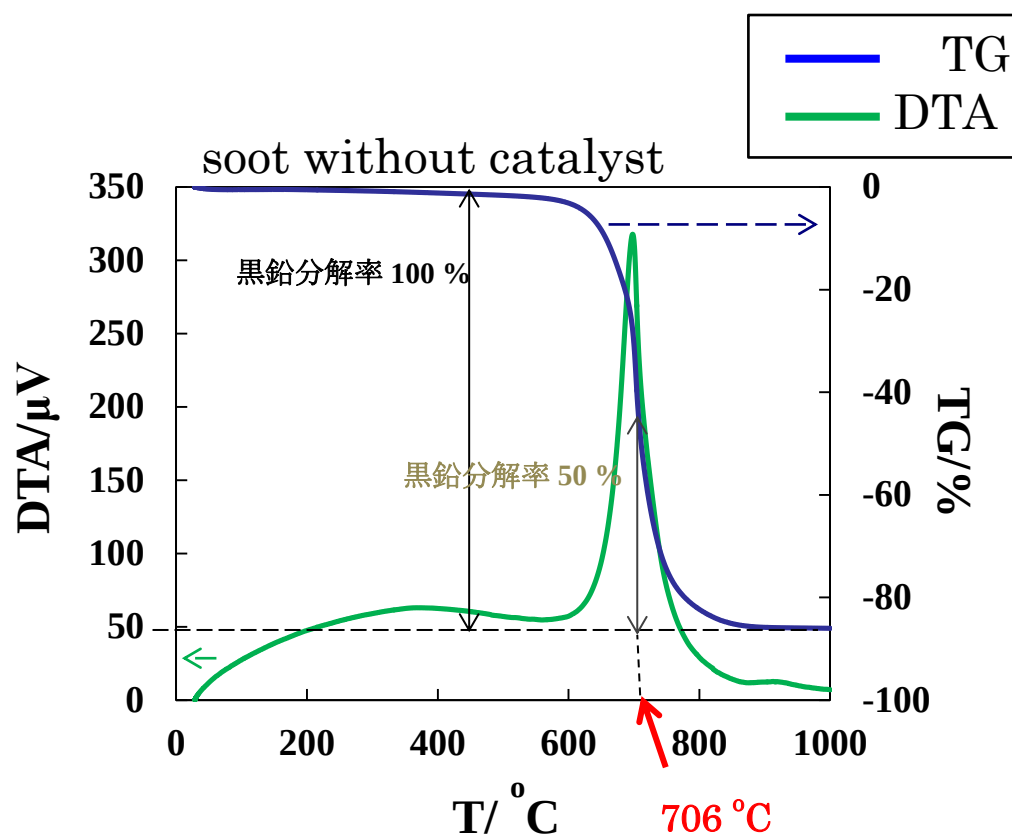


Fig.1-1. 黒鉛粉末のみの TG-DTA

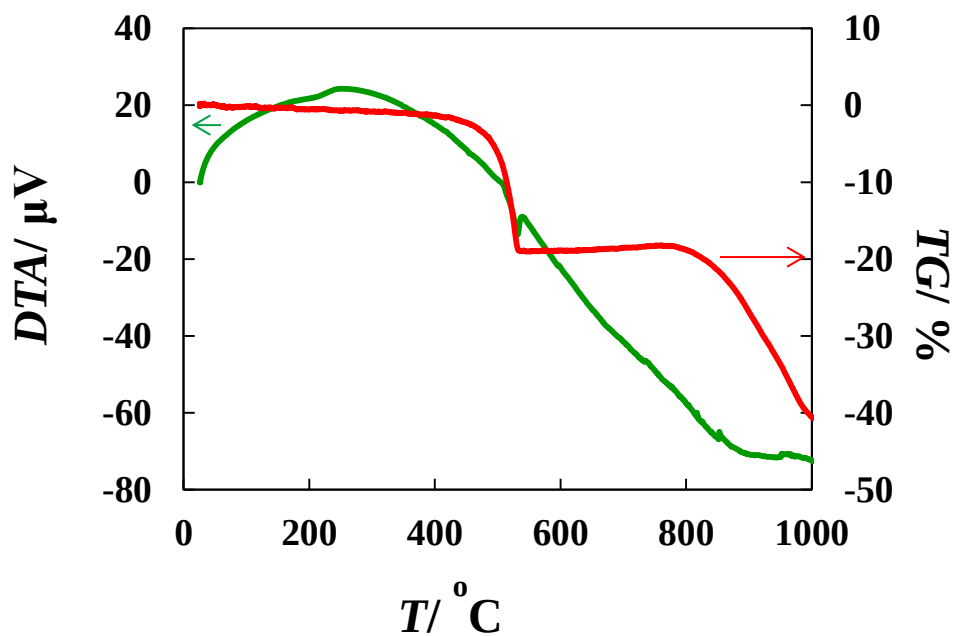


Fig.1-2. PtCl_2 粉末の TG-DTA

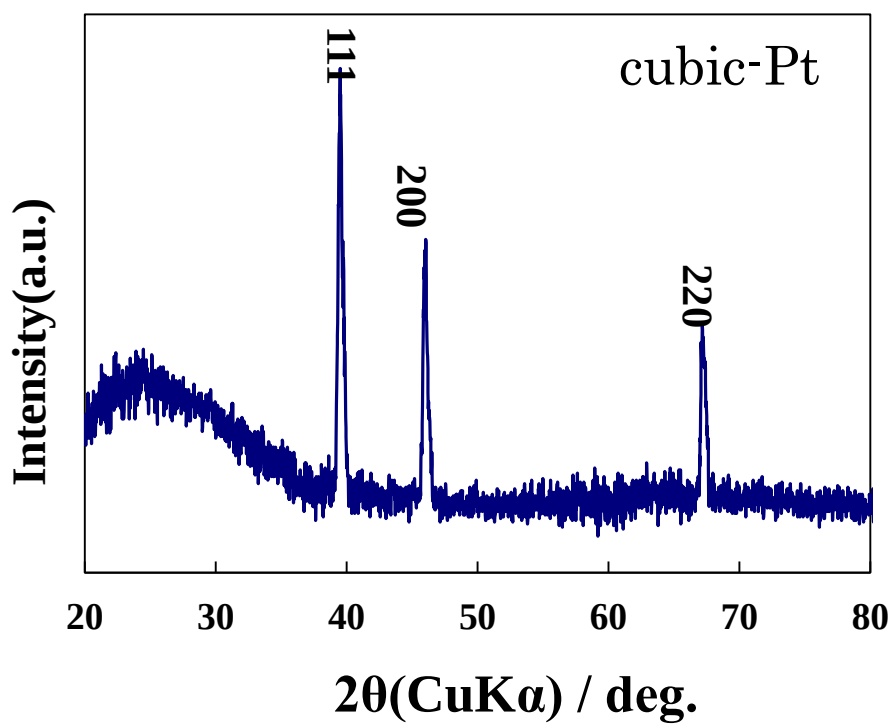


Fig.1-3. PtCl_2 粉末を仮称して得られた煅焼の X 線回折パターン

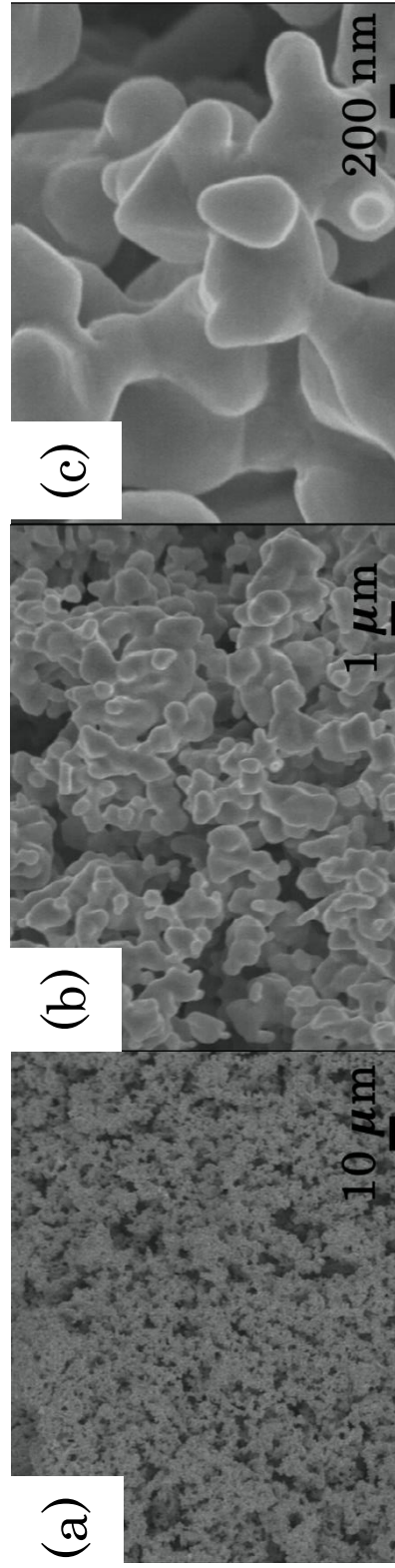


Fig.1-4. Pt 粉末の SEM 像
(a)10000 倍 (b)100000 倍 (c)500000 倍

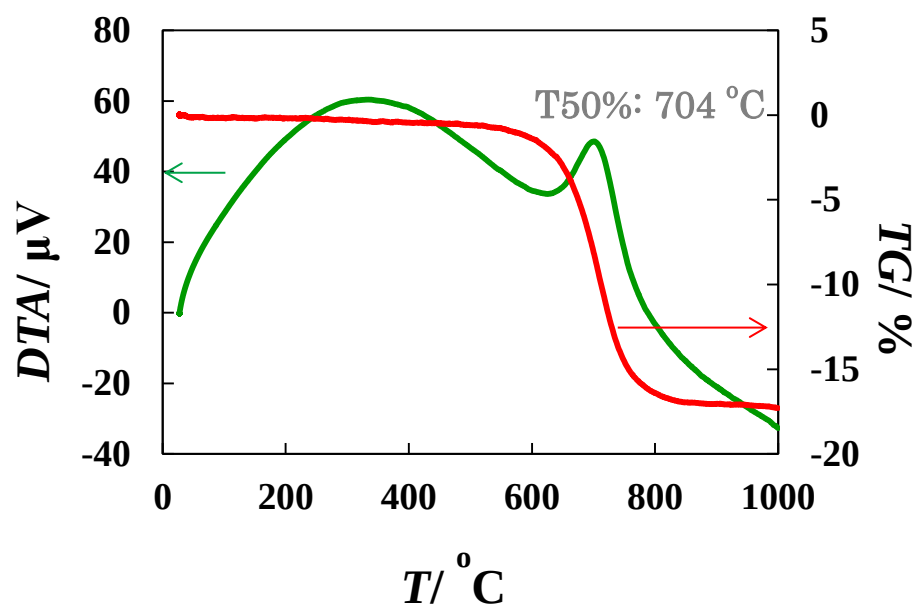


Fig.1-4. Pt 粉末と黒鉛をモル比 1:4 の割合で混合した粉末の TG-DTA

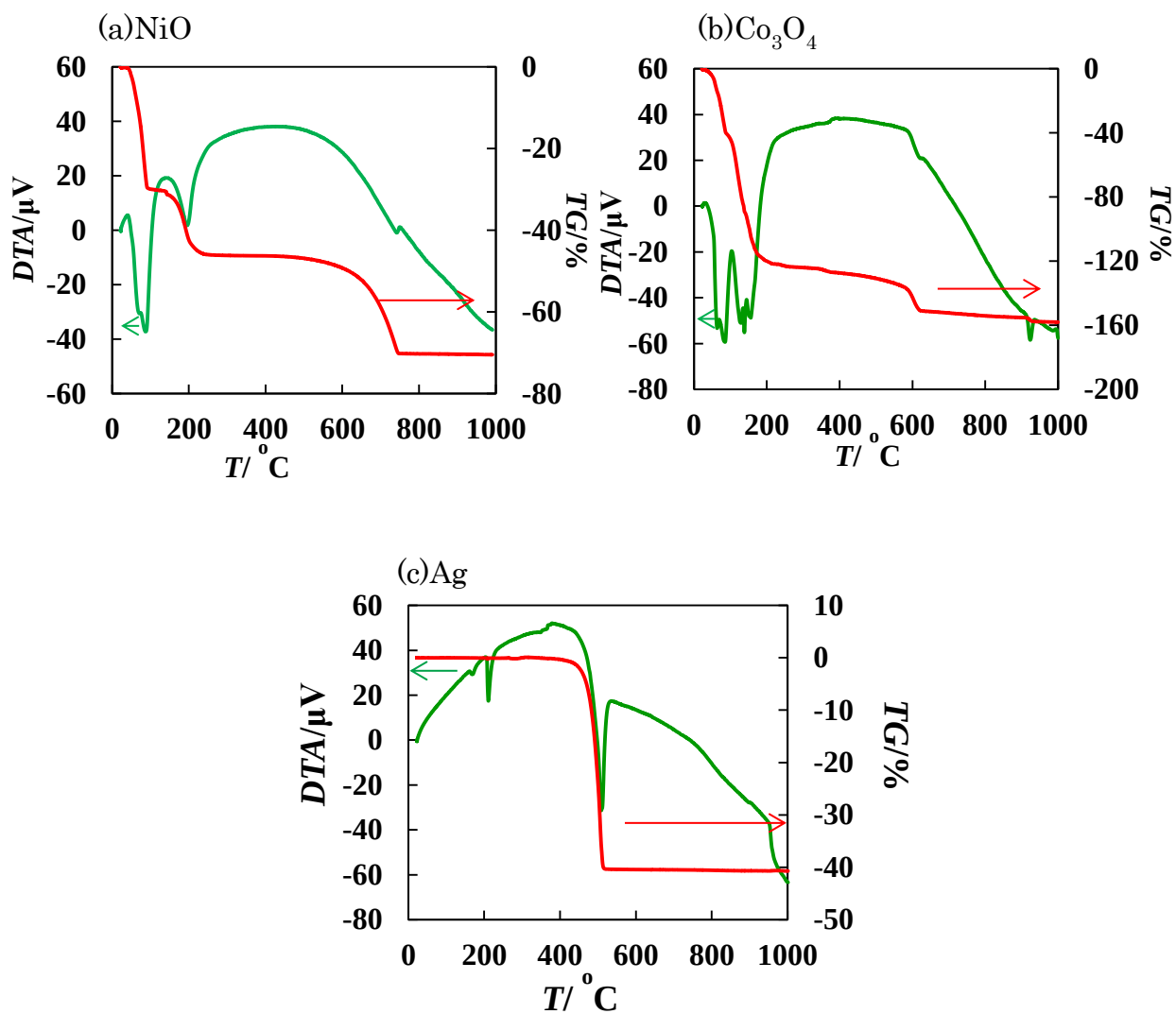


Fig.3-6. $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 AgNO_3 粉末の TG-DTA 曲線

(a) $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末 (b) $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末 (c) AgNO_3 粉末

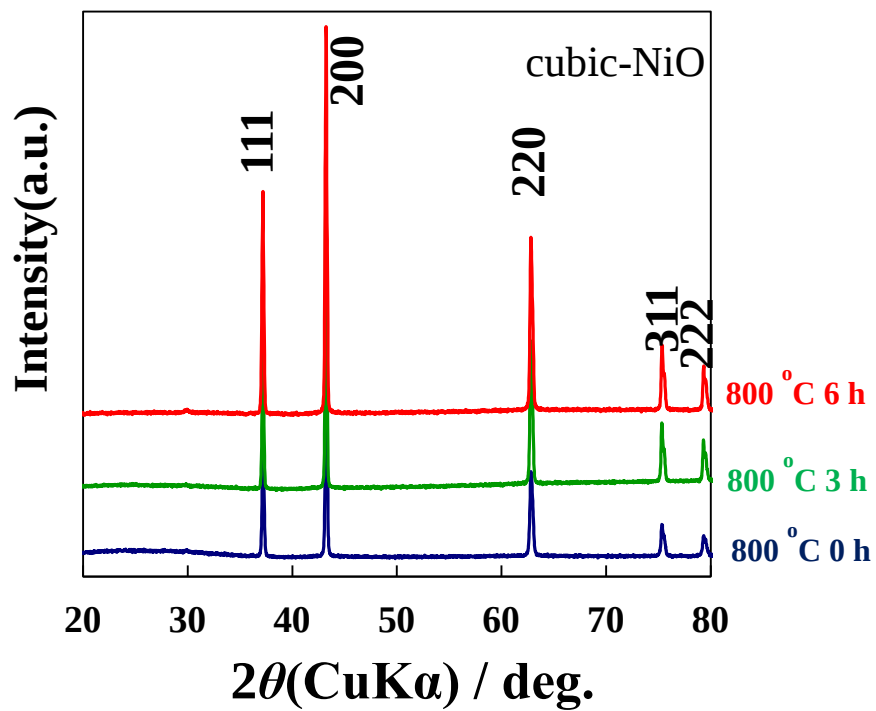


Fig.3-7. 固相熱分解により作製した NiO 粉末の X 線回折パターン

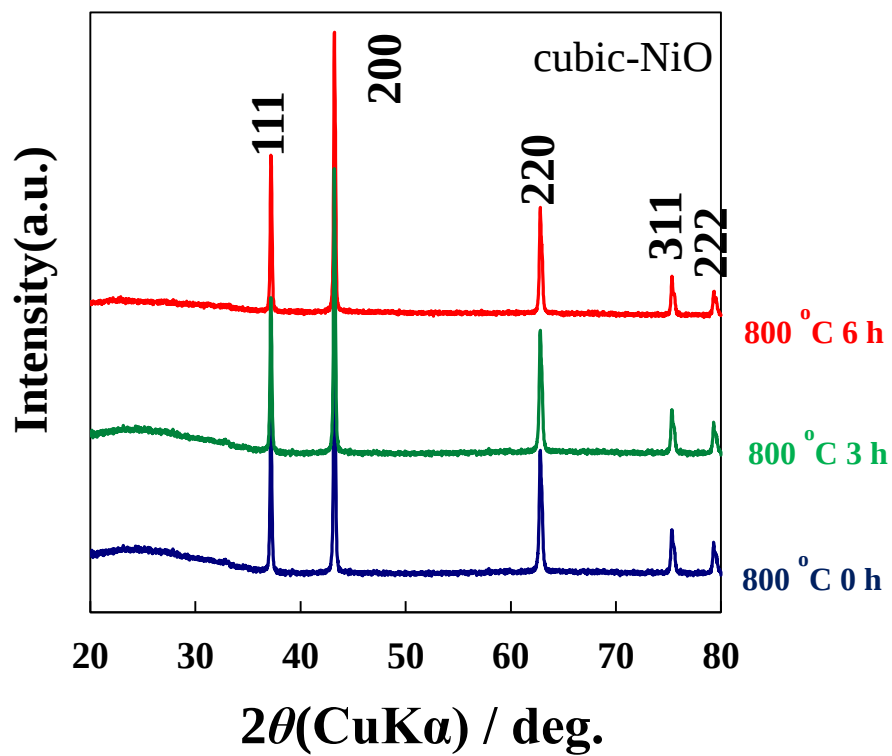


Fig.3-8. 溶液法により作製した NiO 粉末の X 線回折パターン

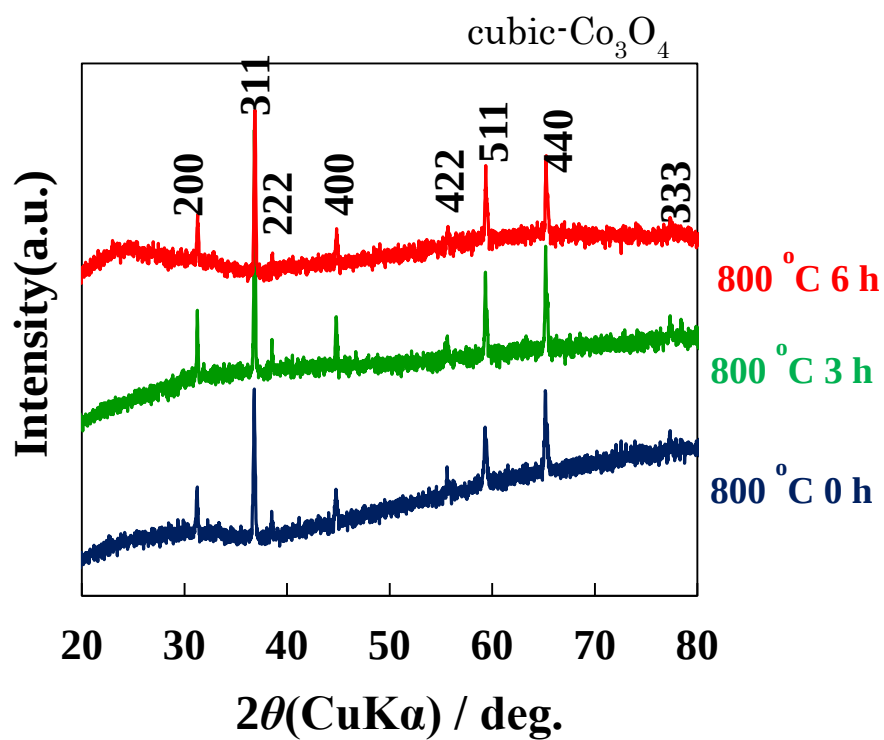


Fig.3-9. 固相熱分解により作製した Co_3O_4 粉末の X 線回折パタ

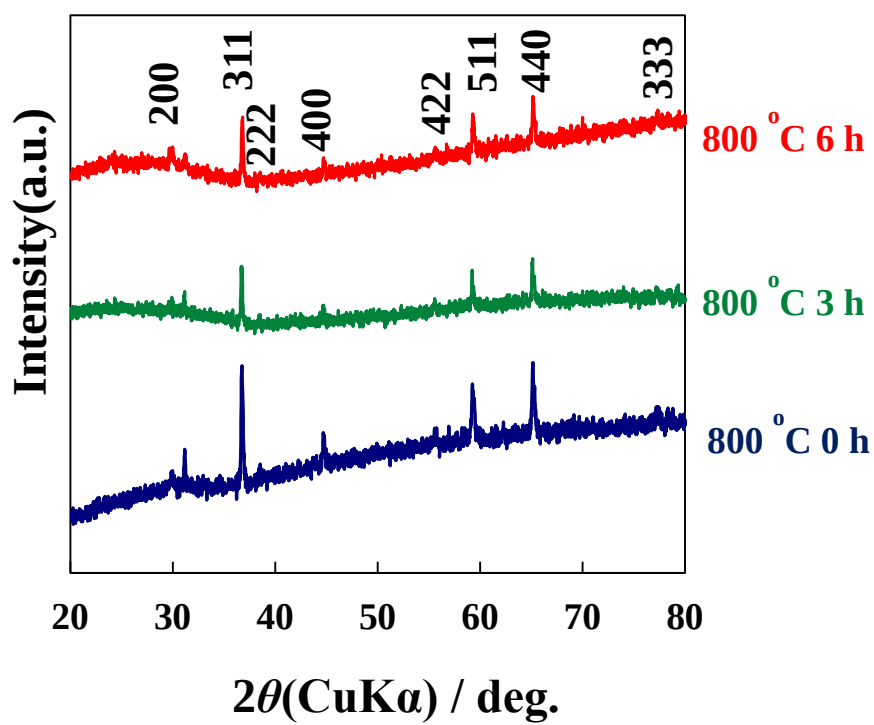


Fig.3-10. 溶液法より作製した Co_3O_4 粉末の X 線回折パターン

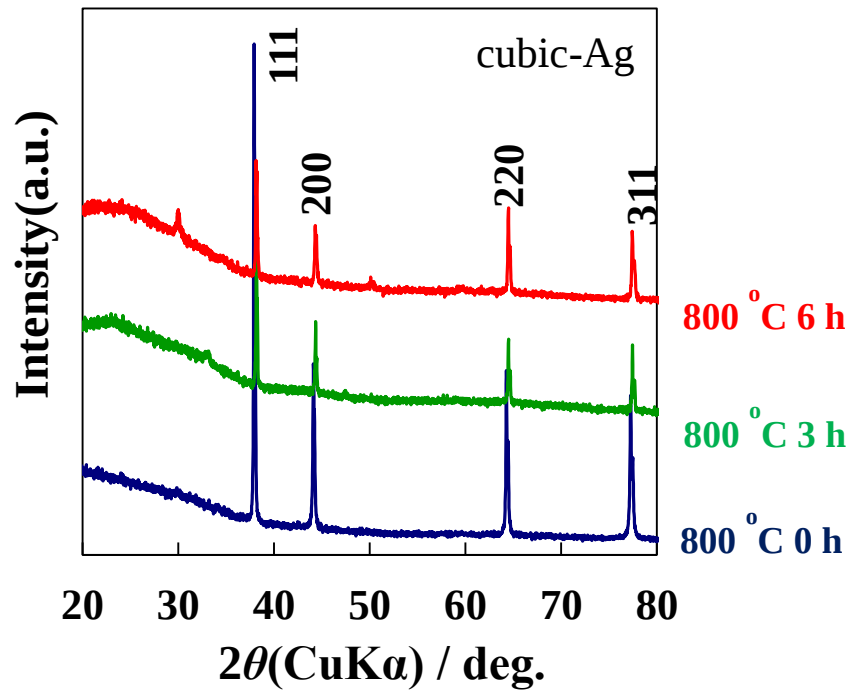


Fig.3-11. 固相熱分解により作製した Ag 粉末の X 線回折

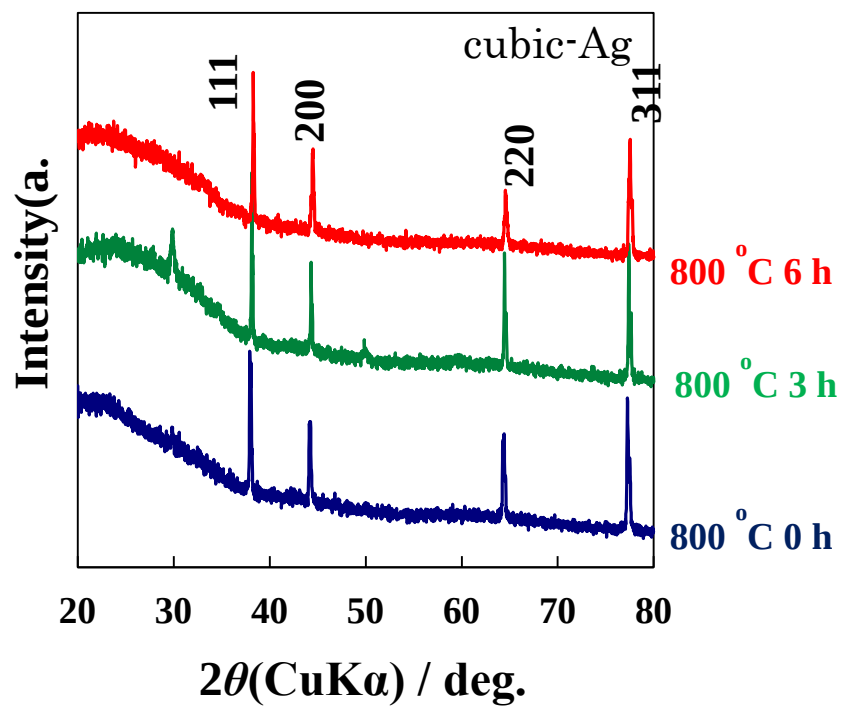


Fig.3-12. 溶液法により作製した Ag 粉末の X 線回折パターン

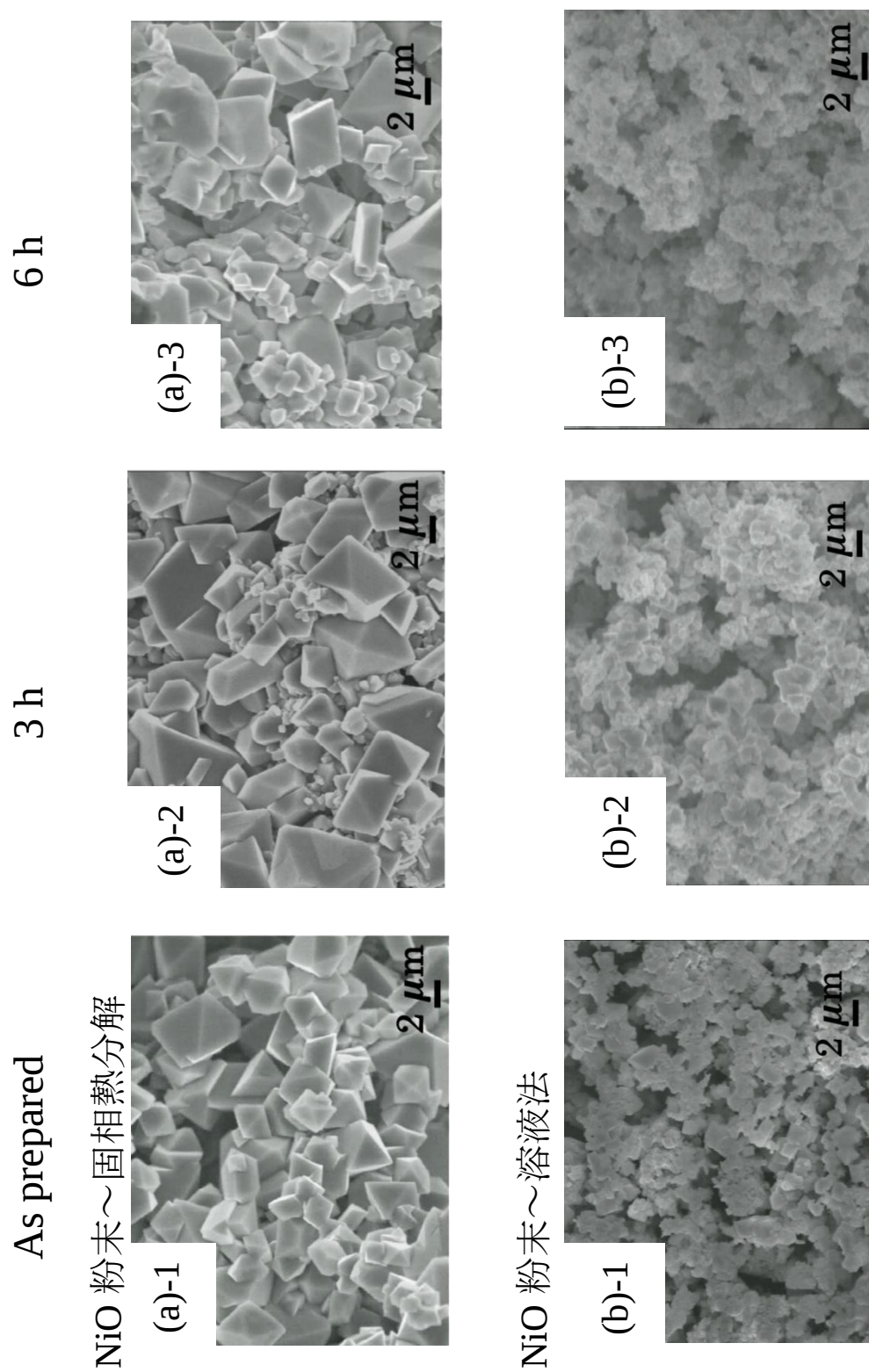


Fig.3-13. NiO 粉末の熱処理に熱処理ごとの SEM 像(a)固相熱分解 (b)溶液法により作製した粉末

1 – as prepared、2 – 熱処理 3 h、3 – 熱処理 6 h

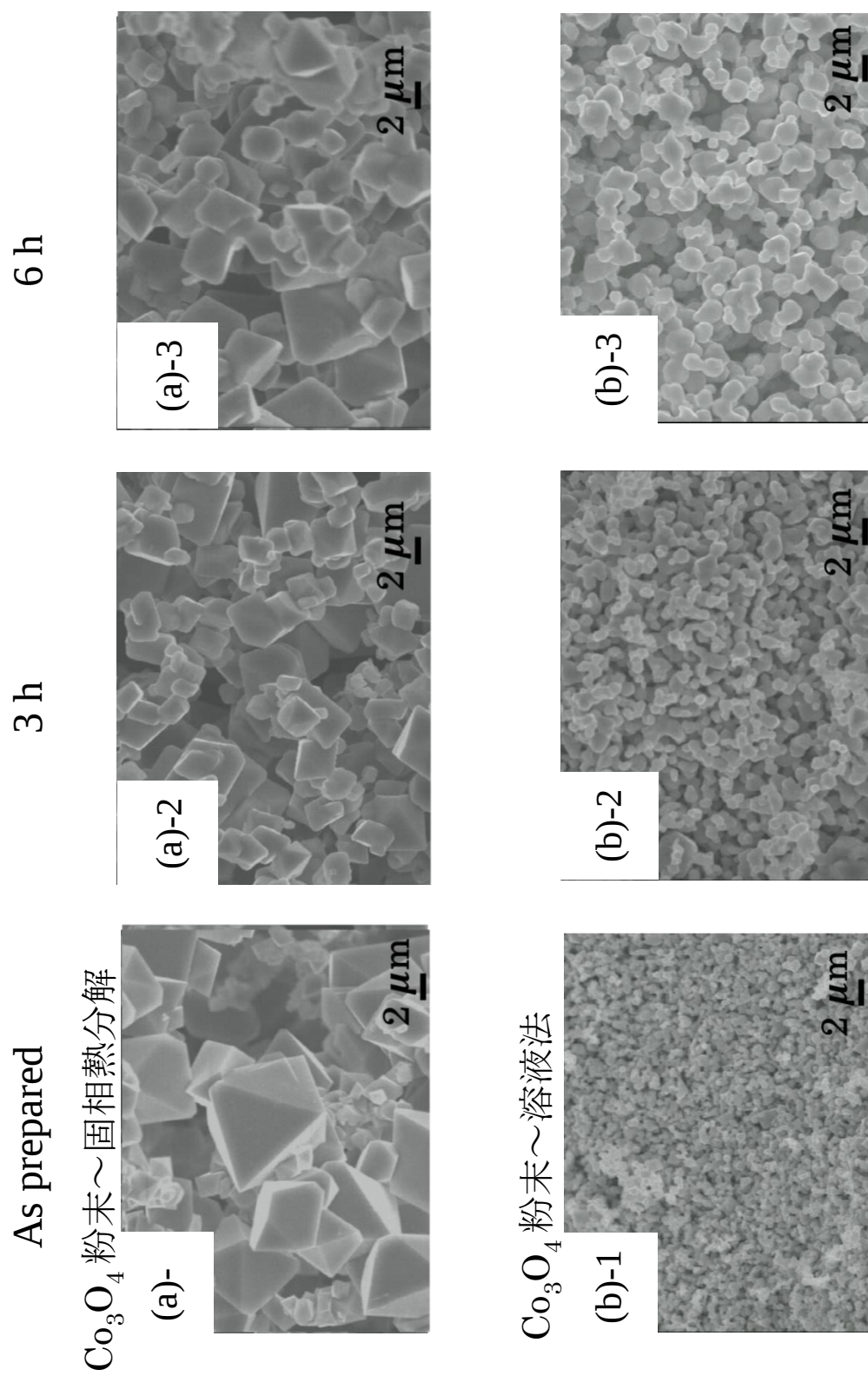


Fig.3-14. Co_3O_4 粉末の熱処理に熱処理ごとの SEM 像(a)固相熱分解 (b)溶液法により作製した粉末

1 – as prepared, 2 – 熱処理 3 h, 3 – 熱処理 6 h

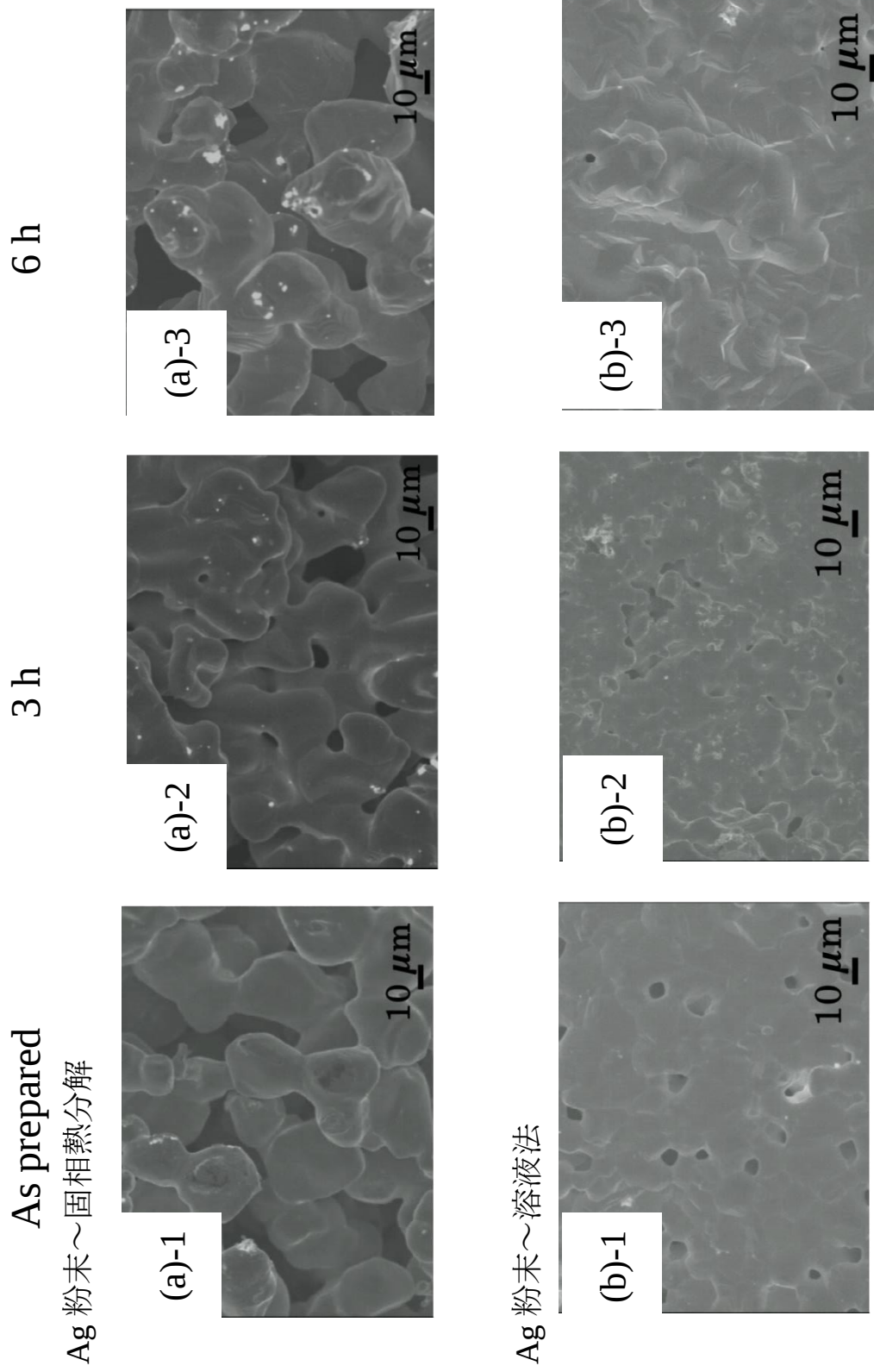
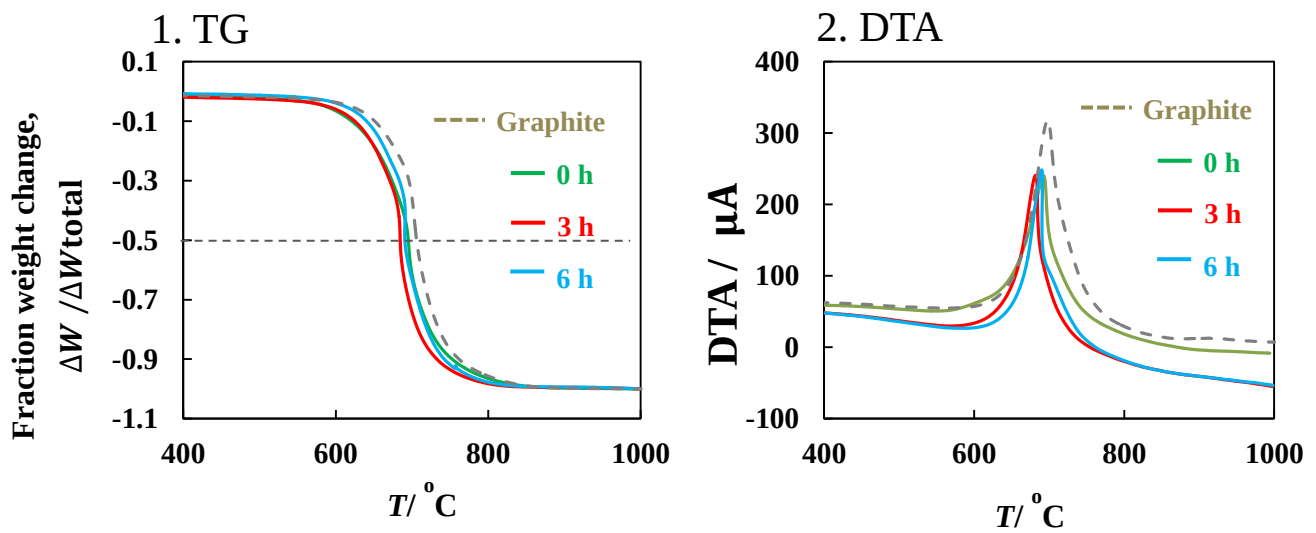


Fig.3-15. Ag 粉末の熱処理に熱処理ごとの SEM 像(a)固相熱分解 (b)溶液法により作製した粉末

1 – as prepared、2 – 熱処理 3 h、3 – 熱処理 6 h

(a)固相熱分解



(b)溶液法

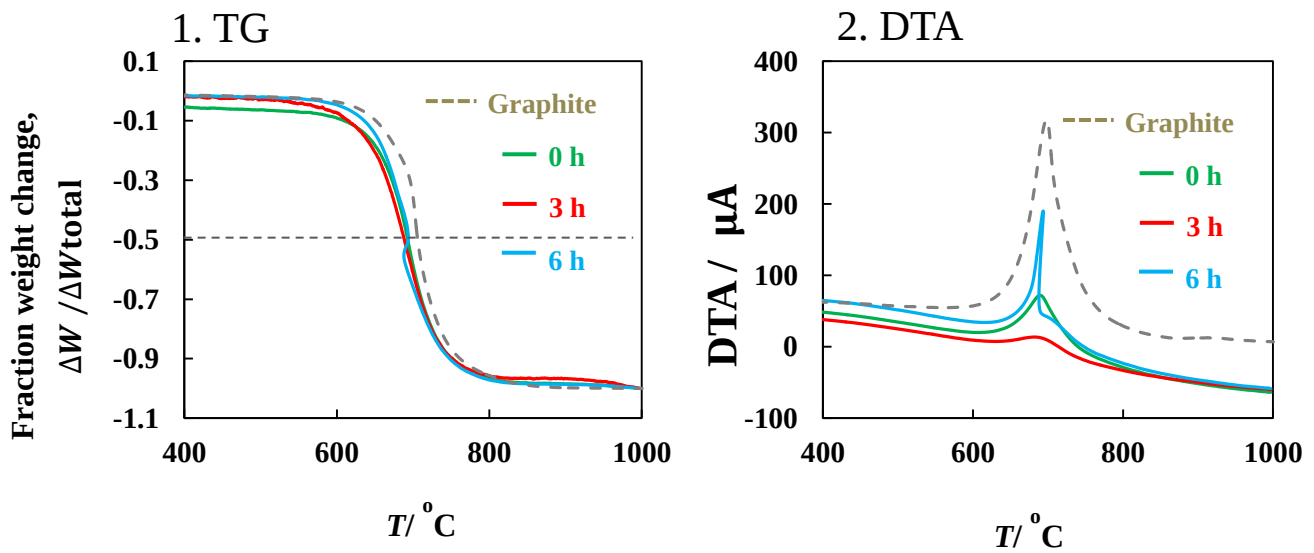
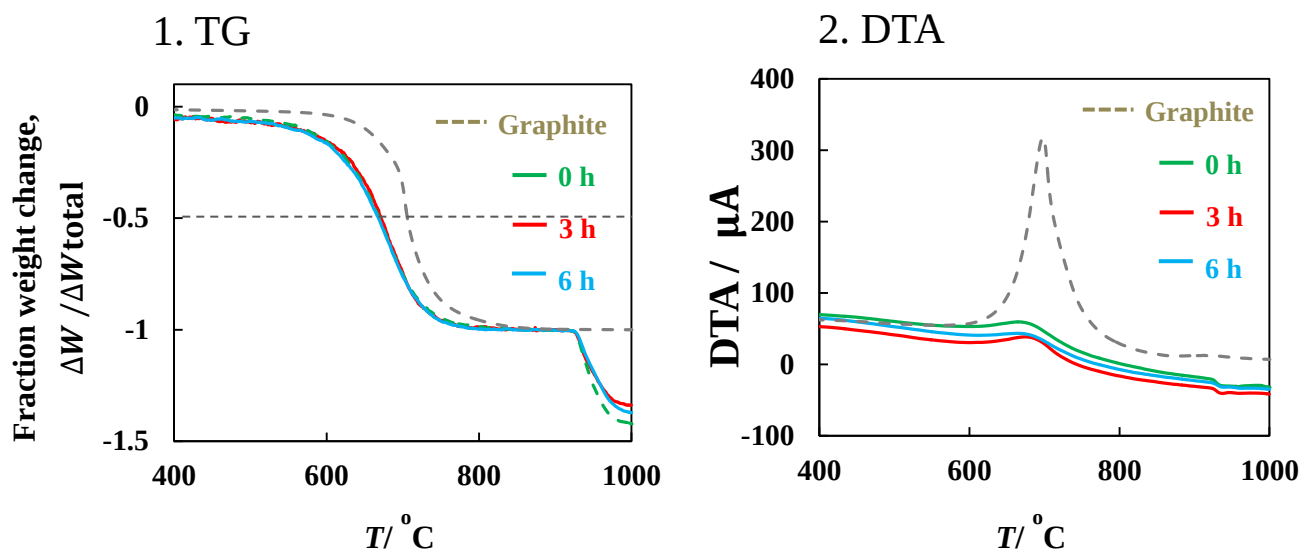


Fig.3-16. NiO 粉末の熱処理に熱処理ごとの黒鉛酸化にたいする TG-DTA 曲線
(a)固相熱分解 により作製した粉末 (b)溶液法により作製した粉末の -1. TG, 2. DTA

(a)固相熱分解



(b)溶液法

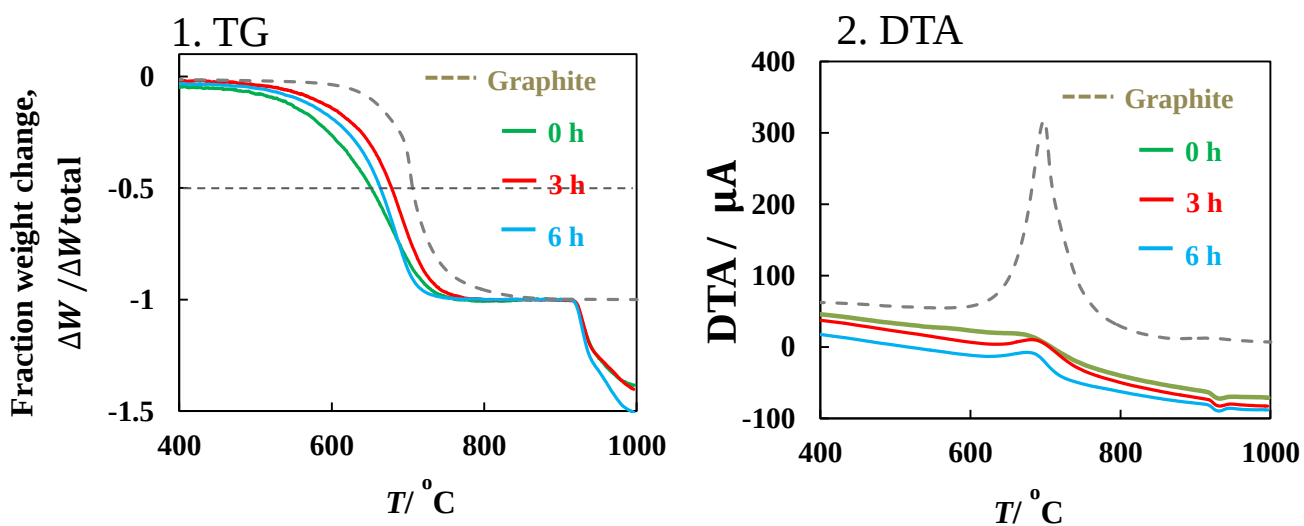
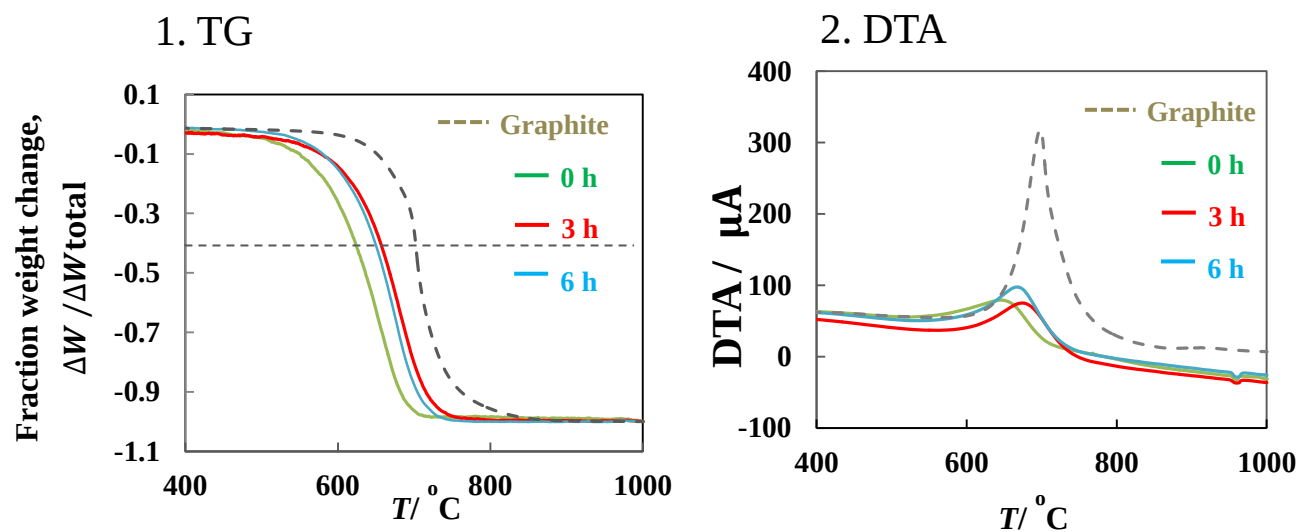


Fig.3-17. Co_3O_4 粉末の熱処理に熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG-DTA 曲線

(a)固相熱分解 により作製した粉末(b)溶液法により作製した粉末の -1. TG , 2. DTA

(a) 固相熱分解



(b) 溶液法

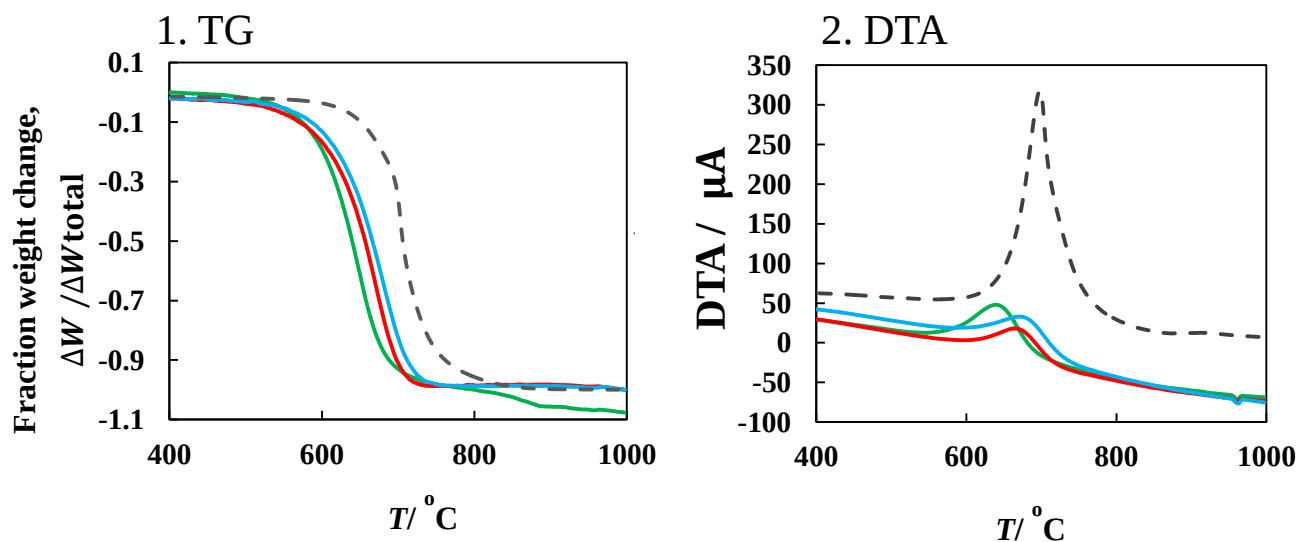


Fig.3-18. Ag 粉末の熱処理に熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG-DTA 曲線
(a)固相熱分解 により作製した粉末(b)溶液法により作製した粉末の -1. TG , 2. DTA

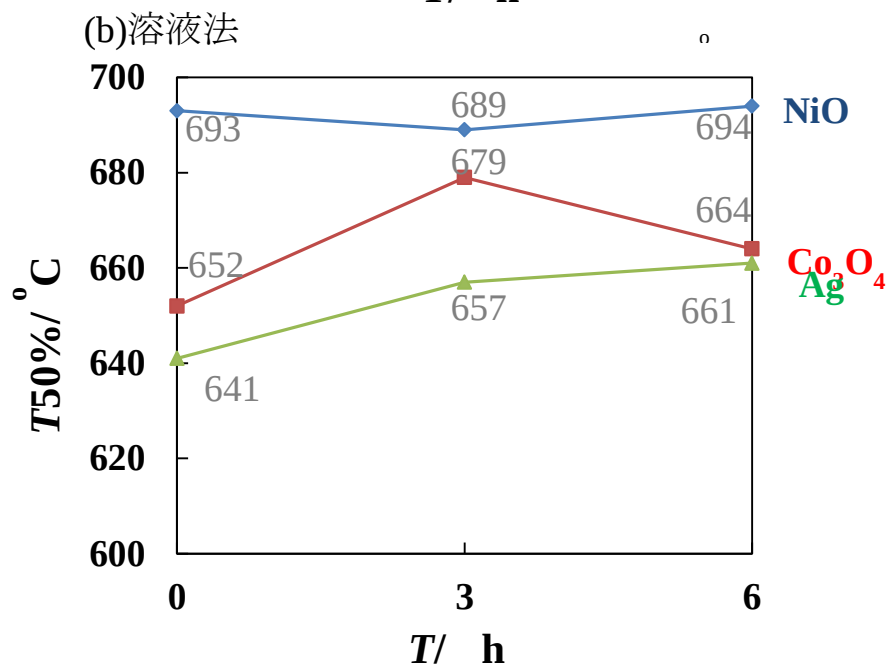
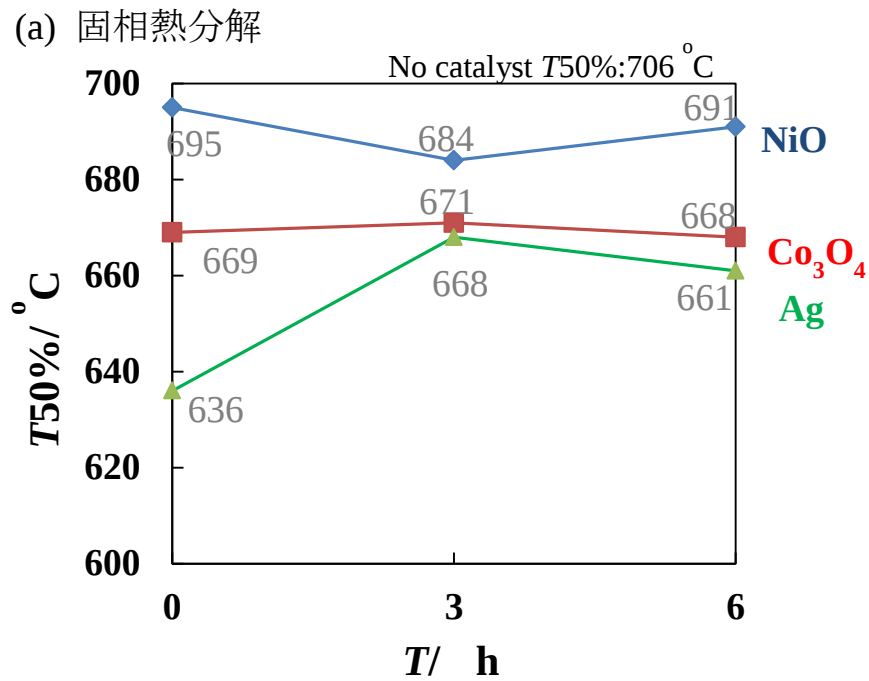
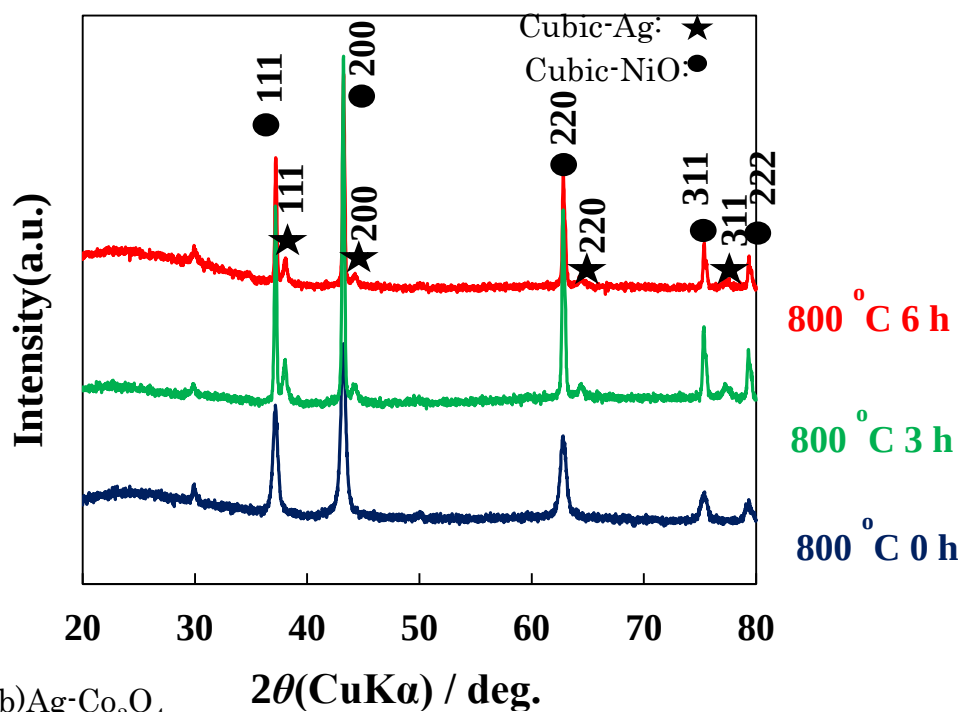


Fig.3-19. NiO 粉末、 Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の熱処理時間ごとの黒鉛酸化に対する $T_{50\%}$
(a) 固相熱分解 (b) 溶液法

(a)Ag-NiO



(b)Ag-Co₃O₄

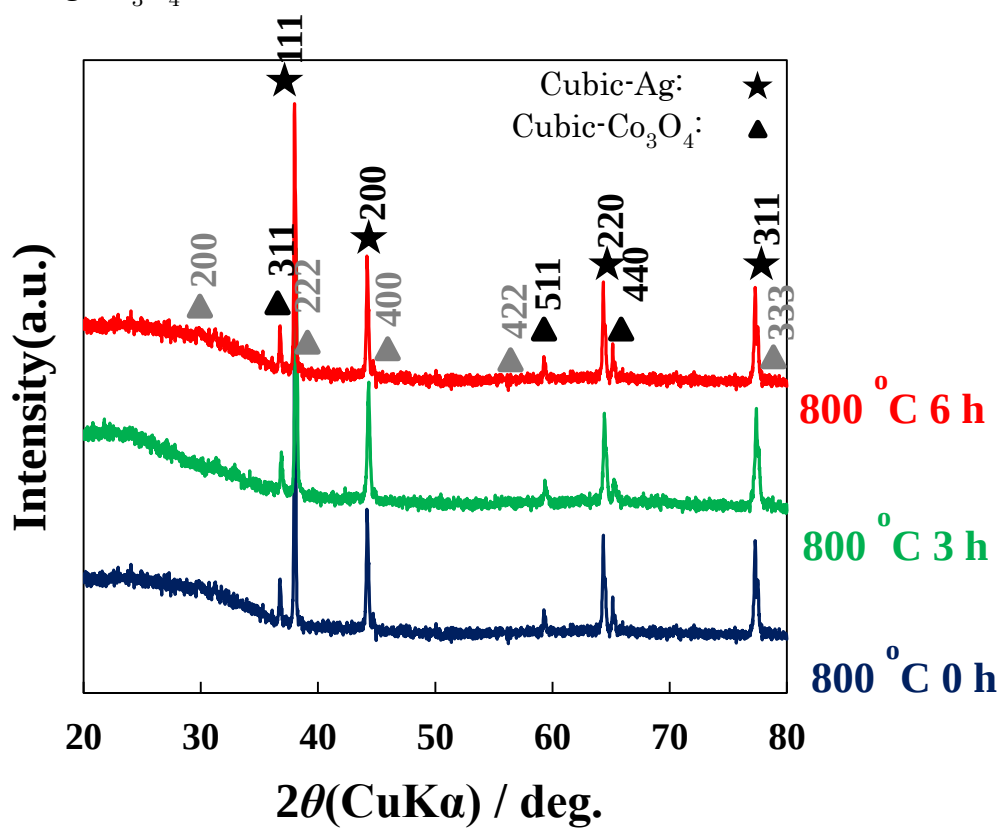


Fig. 3-20. 2 元型粉末の熱処理ごとの X 線回折パターン

(a)Ag-NiO (b)Ag-Co₃O₄

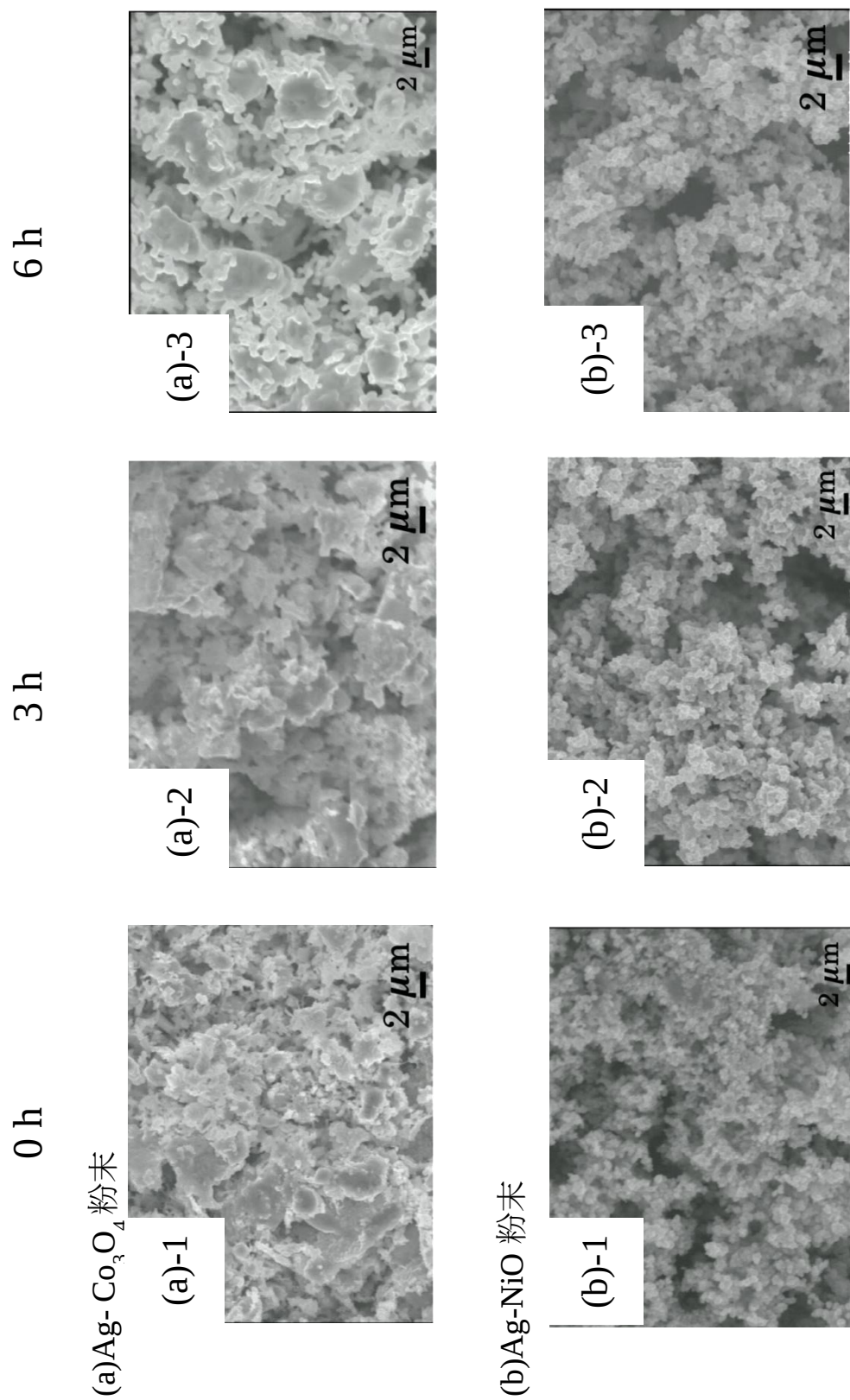
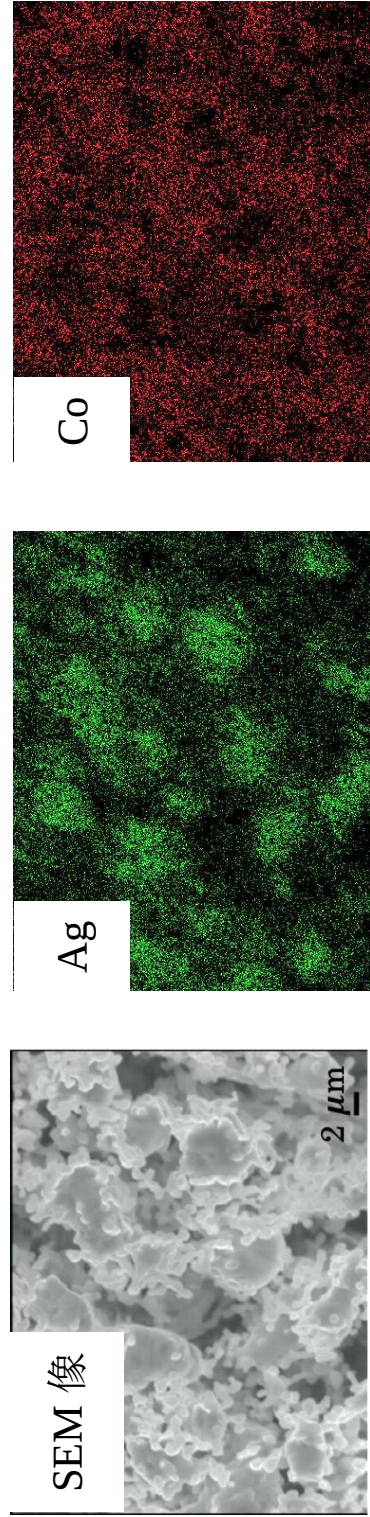


Fig.3-21. 溶液法により作製した(a) Ag- Co₃O₄ 粉末、(b) Ag-NiO 粉末の熱処理に熱処理ごとの SEM 像

1 – 熱処理 0 h、2 – 熱処理 3 h、3 – 熱処理 6 h

(a) Ag- Co_3O_4 粉末(熱処理 6 h)



(b) Ag-NiO 粉末(熱処理 6 h)

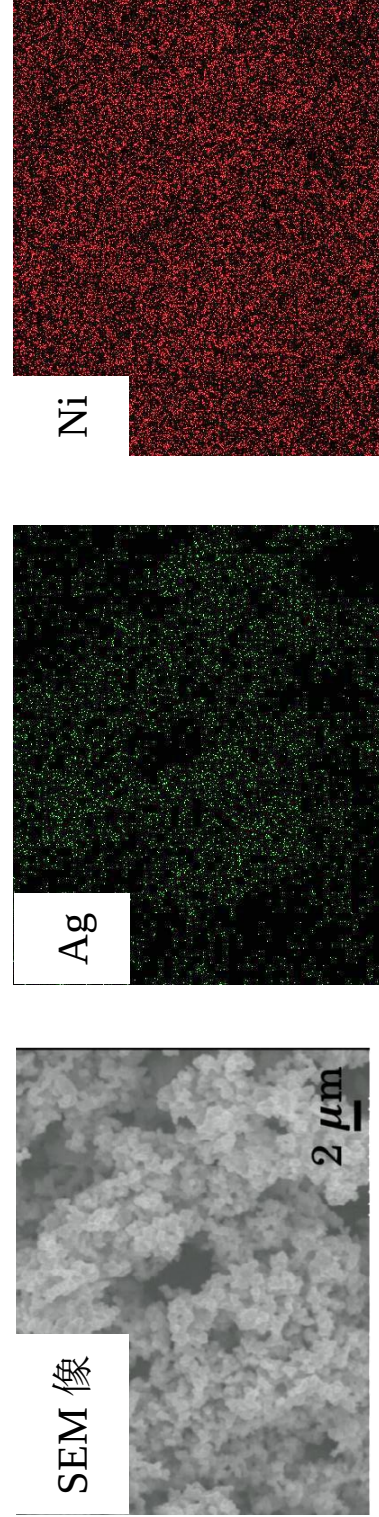
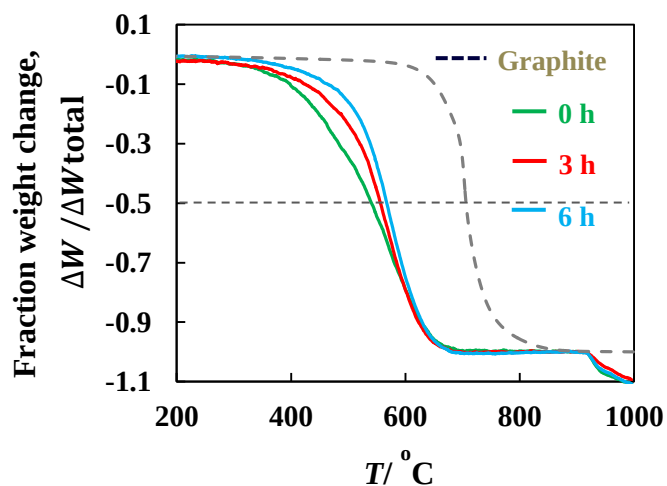


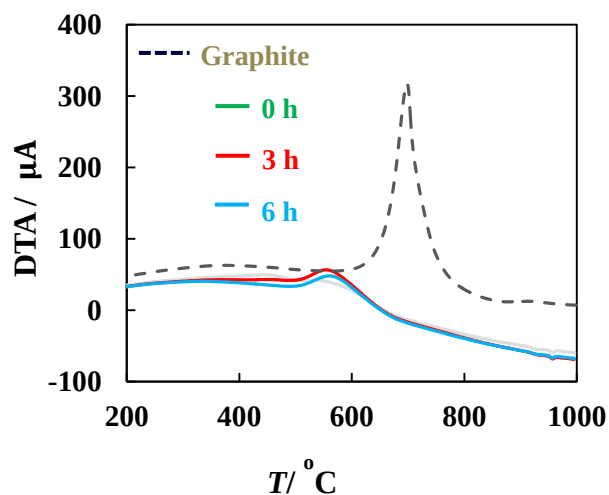
Fig.3-22. 溶液法により作製した(a) Ag- Co_3O_4 粉末、(b) Ag-NiO 粉末の熱処理 6 h マッピング

(a) Ag- Co₃O₄ 粉末

1. TG

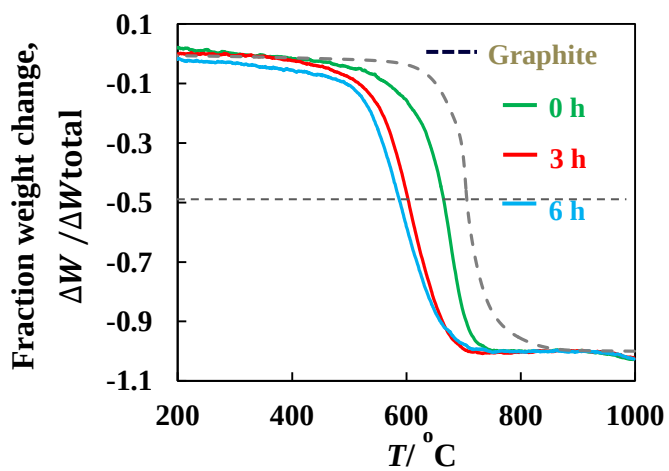


2. DTA



(b) Ag-NiO 粉末

1. TG



2. DTA

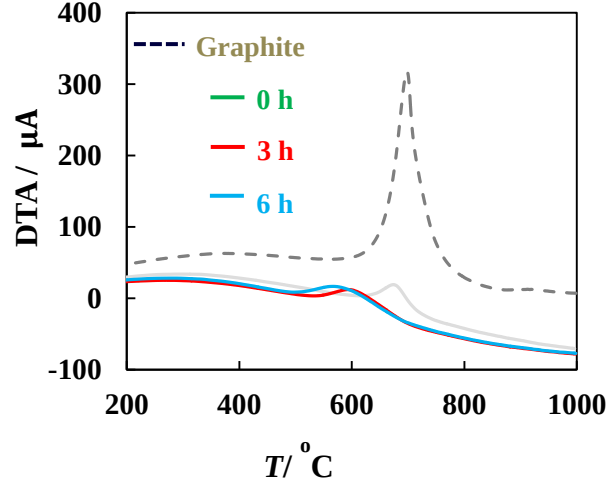


Fig.3-23. Ag-Co₃O₄ 粉末、Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG-DTA 曲線

(a) . Ag-Co₃O₄ 粉末 (b) Ag-NiO 粉末の -1. TG , 2. DTA

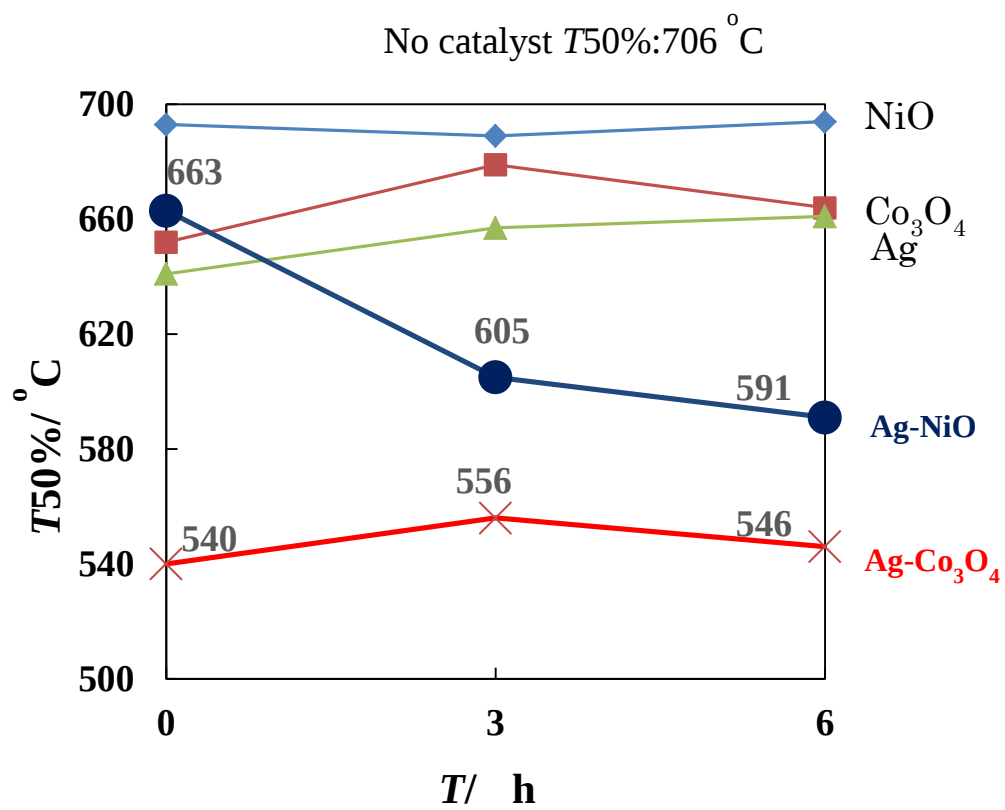


Fig.3-24. Ag- Co_3O_4 粉末、Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する $T_{50\%}$

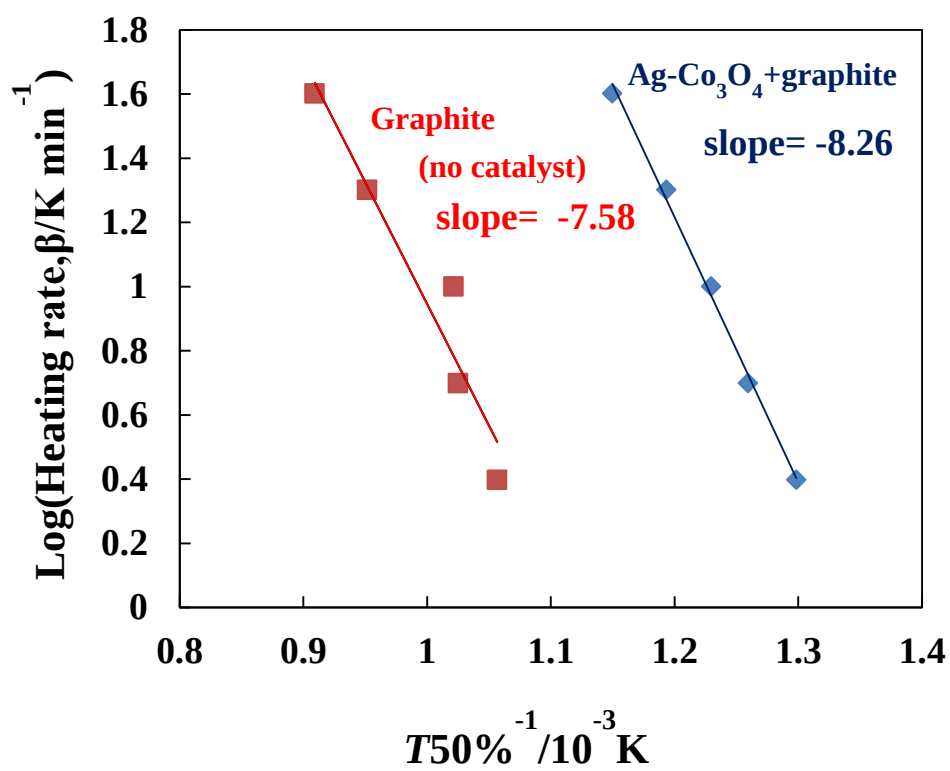


Fig.3-26. 熱処理 0 h の Ag-Co₃O₄ 粉末と黒鉛粉末のみの FWO プロット

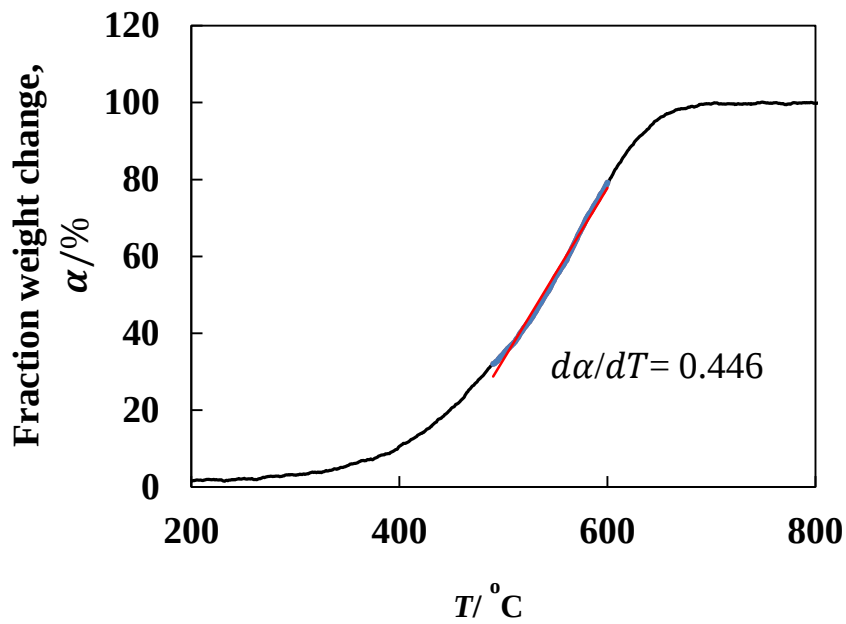


Fig.3-27. 熱処理 0 h の $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の TG 曲線

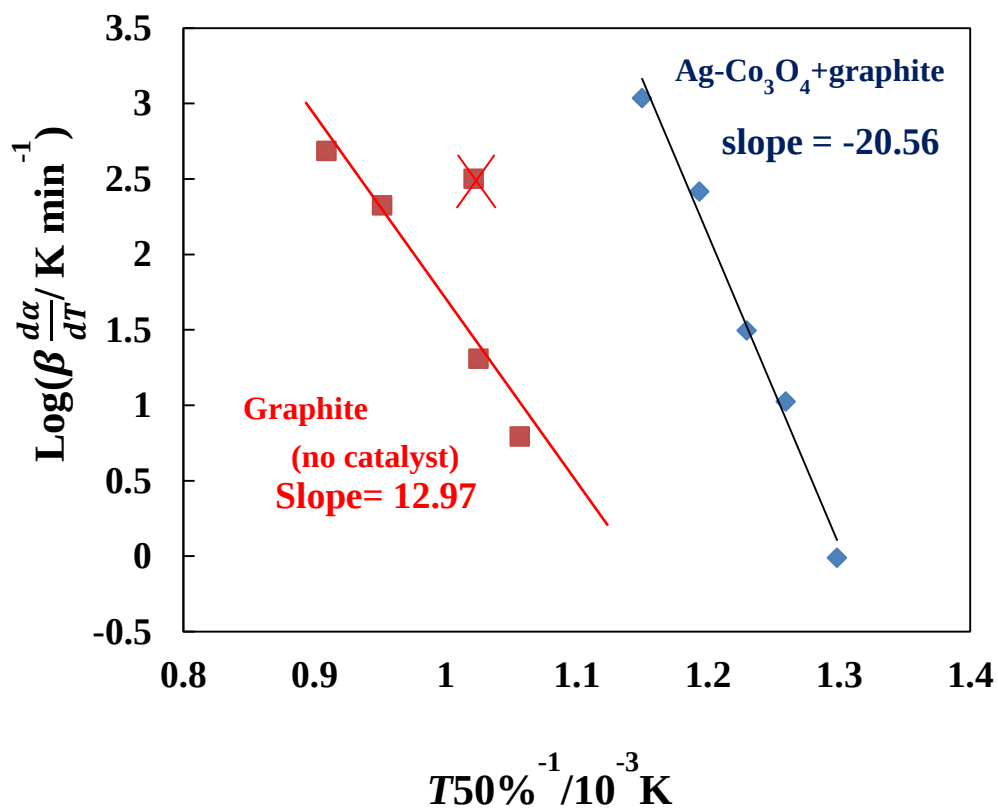


Fig.3-28. 熱処理 0 h の $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末と黒鉛粉末のみの Friedman method のプロット

第4章．結果と考察

～ α - Al_2O_3 に担持した Ag-Ni-Co-O 系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

4-1 α - Al_2O_3 の黒鉛酸化作用

まず α - Al_2O_3 粉末(99.9 %、高純度化学研究所)と黒鉛粉末の黒鉛粉末酸化作用を評価した。 α - Al_2O_3 粉末は○を使用し、X 線回折パターンを Fig.4-1 に示す。 α - Al_2O_3 粉末と黒鉛粉末をモル比で 1:4 の割合でめのう乳鉢で混合し、熱重量-示差熱分析同時測定 (TG-DTA)により評価した。結果を Fig.4-2(a)に TG 曲線を示し、Fig.4-2(b)に DTA 曲線を示した。また比較のため黒鉛粉末のみの結果も示す。TG 曲線より、黒鉛が 50%酸化する温度 $T_{50\%}$ は α - Al_2O_3 粉末では 704 °C と、黒鉛粉末のみ(706 °C)と変わらなかった。g.3-1 の TG 曲線から黒鉛粉末のみの $T_{50\%}$ を算出したところ $T_{50\%}$ は 706 °C だった。また DTA 曲線より α - Al_2O_3 粉末では、黒鉛粉末のみと比較すると、発熱ピークが最大になった温度は 713 °C であり、黒鉛粉末のみ(694 °C)より僅かに高くなった。

次に黒鉛粉末に対する α - Al_2O_3 粉末の非等温下における活性化エネルギーについて評価した。熱重量測定を様々な昇温速度で行い Flynn-Wall-Ozawa(FWO)プロットを行った結果を Fig.4-3 に示す。比較のため黒鉛粉末のみの活性化エネルギーも示す。

α - Al_2O_3 粉末は、昇温速度が高くなる $T_{50\%}$ が高くなる FWO の○式に従う直線関係が得られた。 α - Al_2O_3 粉末の活性化エネルギー E_a は 190 kJ/ mol だった。これは黒鉛のみの活性化エネルギー138 kJ/ mol よりも高い結果となった。これは Fig.4-2(b)の DTA 曲線より、黒鉛粉末のみでは発熱ピークが著しく高いことから、発熱により試料台の温度が上がり、昇温速度による依存性が高くなったのではないかと考えられる。

4-2 α - Al_2O_3 担持 Ag-NiO 粉末、Ag- Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の影響

4-2-1 粉末の作製

α - Al_2O_3 に担持 Ag 粉末、Ag-NiO 粉末、Ag- Co_3O_4 粉末を作製するため溶液法を用いて作製した。

AgNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の試薬をそれぞれモル比で 1:0:0、1:0:1、1:1:0 の割合で 5 g を蒸留水 20 ml に溶解させ、アンモニア水により pH=8~10 に調整して沈殿物が生じた後に α - Al_2O_3 粉末を添加した試料とのモル比 1:1 の割合で加えた。その後、沈殿物をろ別し、大気中で一晚乾燥させ、1 h 煅焼した。煅焼温度は、 α - Al_2O_3 粉末に担持した Ag-Ni 系粉末、Ag-Co 系粉末、Ag 系粉末それぞれ 500 °C、500 °C、680 °C で煅焼した。これは溶液法による Ag-NiO 粉末、Ag- Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の作製の際の煅焼温度と同じとした。

4-2-2 試料の同定と粒成長の評価

つぎに α - Al_2O_3 担持、Ag 粉末、 Co_3O_4 粉末、NiO 粉末の熱処理時間ごとの TEM、XRD による粒成長評価の結果を示す。

α - Al_2O_3 -Ag 粉末の熱処理時間ごとの TEM 像を Fig 4-4 に示す。Ag 粒子は α - Al_2O_3 粒子にあまり担持されていなかった。また、熱処理時間 3 h の TEM 像より、Ag 粒子の粒成長が確認され、熱処理時間 6 h、12 h の TEM 像より Ag 粒子の凝集が観察された。

次に α - Al_2O_3 -Ag 粉末の熱処理時間ごとの X 線回折パターンを Fig.4-5 に示す。X 線回折パターンより立方晶の Ag が析出された。

Table.4-1 には、TEM 像から測定した α - Al_2O_3 -Ag 粉末の Ag 粒子の粒径と、Debye-Scherrer の式を用いて算出した α - Al_2O_3 -Ag 粉末の Ag 粒子の結晶子サイズを示す。Debye-Scherrer の式より算出した結晶子サイズは TEM 像で観察された粒径より大きい値を示した。これは TEM で観察したところ以外に粒径の大きな Ag 粒子が存在してい

るためだと思われる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理時間ごとの TEM 像を Fig 4-6 に示す。熱処理 0 h から 3 h にかけて Ag ナノ粒子が減少している事が分かった。熱処理 24 h- より、単体で存在している Ag 粒子が著しく粒成長している。一方で熱処理 24-1-の TEM 像より、 Co_3O_4 粒子に担持している Ag 粒子は粒径が約 5~7 nm であり、粒成長が抑制できている事がわかった。

次に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理時間ごとの X 線回折パターンを Fig.4-7 に示す。XRD より立方晶の Ag と Co_3O_4 が検出された。Table.4-2 には、TEM 像から測定した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の Ag 粒子と Co_3O_4 粒子の粒径と、Debye-Scherrer の式を用いて算出した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の Ag 粒子と Co_3O_4 粒子の結晶子サイズを示す。 Co_3O_4 粒子は TEM による粒径と Debye-Scherrer の式による結晶子サイズがほぼ一致しているが、Ag 粒子では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 粉末の結果と同様に、Debye-Scherrer の式による結晶子サイズが TEM により観察された粒径より大きい。よって、TEM 像で観察した以外のところで粒径の大きな Ag 粒子の存在の要因が大きいと思われる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の熱処理時間ごとの TEM 像を Fig 4-8 に示す。全体的に NiO 粒子の解像度が低いのは、NiO 粒子が磁性を持っているためである。熱処理 24 h の TEM 像より、単体で存在している Ag 粒子は粒成長が著しく、NiO 粒子に担持されている Ag 粒子は粒成長が抑えられていることが確認できた。

次に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の熱処理時間ごとの X 線回折パターンを Fig.4-9 に示す。熱処理 0 h で立方晶の NiO は検出されたが Ag は検出されなかった。しかし、その後の 3~24 h の熱処理によって立方晶の Ag と NiO が検出された。この結果を解明するため Fig.4-10 に 2θ の範囲を $34.5\sim 38.5$ にした X 線回折パターンを示す。Fig.4-10 より熱処理 0 h では

NiO(1 1 1)回折ピークが低角度側にシフトしていた。このことから、熱処理 0 h では Ag 原子は NiO 粒子中に固溶しており、熱処理 3 h 以降では熱を加えた事により Ag が析出したため、Ag が検出されたと考えられる。

Table.4-3 には、TEM 像から測定した α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の Ag 粒子と NiO 粒子の粒径と、Debye-Scherrer の式を用いて算出した α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の Ag 粒子と NiO 粒子の結晶子サイズを示す。Debye-Scherrer の式より算出した Ag 粒子の結晶子サイズは 30~40 nm であり、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、 α -Al₂O₃-Ag 粉末では共に Ag の結晶子サイズは 50~70 nm であったので、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末は他の試料粉末より Ag 粒子の粒成長が抑制できたと考えられる。

次に α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理 24 h における TEM に付随しているエネルギー分散型 X 線分光(EDS)によるマッピングを Fig.4-11 に示す。マッピングより、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末では、Co₃O₄ 粒子と Ag 粒子は別々に凝集している。一方で、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末では NiO 粒子上に Ag 粒子が分散していることが確認された。これは、Ag ナノ粒子の原子移動機構に起因していると考え、概略図を Fig.4-12(a) に α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、Fig.4-12(b)に Fig.4-12(a)のパターンを示す。Fig.4-12(a)より、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末では、Co₃O₄ 粒子と Ag 粒子の担持が弱く、Ag 粒子が Co₃O₄ 粒子上を移動し、他の Ag 粒子にくっつき、粒成長する。一方で、Fig.4-12(a)の α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末では、NiO 粒子と Ag 粒子の担持が強く、Ag 粒子が NiO 粒子上を移動せず、粒成長が抑制されると考察した

4-2-3 黒鉛酸化作用評価

α - Al_2O_3 -Ag 粉末、 α - Al_2O_3 -Ag- Co_3O_4 粉末、 α - Al_2O_3 -Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG-DTA 曲線を示す。結果を示す際、(a)に熱処理 0 h、3 h、6 h の結果を、Fig.4-15(b)に熱処理 12 h、24 h の結果を示す。また、 α - Al_2O_3 と黒鉛を混合した試料の結果も比較のため示す。

α - Al_2O_3 -Ag- Co_3O_4 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線を Fig.4-13 に、DTA 曲線を Fig.4-14 に示す。TG 曲線より、熱処理による影響は見られなかった。DTA 曲線では、すべての試料で発熱ピークが二つ確認でき、低温側が 570 °C 付近、高温側が 630 °C 付近に確認できる。熱処理 0 h では、低温側の発熱ピークが最大だったが、熱処理時間につれて低温側の発熱ピークが弱くなり、熱処理 12-24 h では高温側の発熱ピークが最大になった。

α - Al_2O_3 -Ag- Co_3O_4 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線を Fig.4-15 に、DTA 曲線を Fig.4-16 に示す。TG 曲線より、熱処理 0 h の T50%、577 °C から熱処理時間が長くなるにつれて T50%は上がっていった。また DTA 曲線では、発熱の最大ピークの温度が熱処理 0 h の 538 °C から熱処理時間に比例して温度が上昇し、熱処理 24 h では発熱の最大ピークは 560 °C となった。また、すべての試料で発熱ピークが二つ確認された。これは、第 3 章より、 Co_3O_4 粒子より Ag 粒子の方が T50%が低かったことから、低温側の比較的鋭いピークが Ag 粒子の黒鉛酸化の発熱ピークで、高温側のピークが Co_3O_4 粒子の黒鉛酸化の発熱ピークであると考えられる。

α - Al_2O_3 -Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線を Fig.4-17 に、DTA 曲線を Fig.4-18 に示す。TG 曲線より、熱処理 0 h の T50%は 648 °C であり、熱処理 3 h の T50%は 618 °C となり、T50%は減少した。これは、Fig.4-9 の X 線回折パターンより、

Ag が熱処理 3 h より検出された事に起因すると考えられる。DTA 曲線より、熱処理 0 h では発熱ピークが 1 つだが、熱処理 3 h 以降では発熱ピークが確認できる。また、熱処理 0 h の最大の発熱ピークの温度は 630 °C 付近であり、熱処理 3 h 以降の高温側の発熱ピークの温度と一致している。これより、高温側の発熱ピークは NiO 粒子の黒鉛酸化の発熱ピークであり、550 °C 付近の低温側の発熱ピークは Ag 粒子の黒鉛酸化の発熱ピークだと考えられる。熱処理 3 h 以降では、熱処理による影響が見られなかった。

次に α -Al₂O₃-Ag 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の熱処理ごと黒鉛酸化に対する T50%のグラフと表にしたものをそれぞれ Fig.4-19、Table.4-4 に示す。 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末は熱処理 0-3 h にかけて T50%が下がったこと。また、熱処理 3 h 以降では、熱処理の影響が小さいことが分かった。 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末では、熱処理 0 h では T50%が 577 °C と、全試料中最も高い値を示したが、熱処理により T50%は高くなった。また、熱処理 0-3 h にかけて急激な T50%の上昇が確認された。

4-2-4 非等温下における活性化エネルギー評価

α -Al₂O₃-Ag 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する非等温下における活性化エネルギー E_a について評価した。

α -Al₂O₃-Ag 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の熱重量測定を様々な昇温速度で行い Flynn-Wall-Ozawa(FWO)プロットを行った結果をそれぞれ Fig.4-20、Fig.4-21、Fig.4-22 に示す。 α -Al₂O₃-Ag 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉では、すべての熱処理時間において FWO の式に従う直線関係が得られた。Fig.4-22 の α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末の FWO プロットの結果より、熱処理 0 h では FWO の式に従う直線関係が得られず、昇温速度が遅くなるほど T50%は低くなった。これは、昇温速度が遅くなることによって、昇温時間が長くなり、Ag が析出してくるためだと考えられる。熱処理 3~24 h では

FWO の式に従う直線関係が得られた。

FWO プロットより、直線の傾きから FWO の式を用いて活性化エネルギー E_a を求めた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 粉末、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の熱処理時間に対する活性化エネルギー E_a を Fig.4.23 に示す。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の黒鉛酸化の活性化エネルギーは熱処理 0 h から 3 h にかけて 482 kJ/mol から 228 kJ/mol へと減少しているが、これは Fig.4-19 の T50%の傾向と一致する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末では、熱処理 0 h から 3 h にかけて活性化エネルギーが上昇しているが、これも Fig.4-19 の T50%の傾向と一致する。活性化エネルギーは比表面積の影響を反映しないので、触媒活性の影響に起因すると考えられる。

以上のことを踏まえて、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかけての活性化エネルギーの減少、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかけての上昇について考察した。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかけての活性化エネルギーの減少についての考察を Fig.4-24 に示す。Fig.4-24 より熱処理 0 h では NiO 粒子中に Ag 原子が過飽和状態で溶け込んでおり、Ag が析出していないため T50%が高くなった。熱処理中に Ag 原子が徐々に NiO 粒子表面に移動し、また、NiO 粒子中で核生成を行い、熱処理 3 h では Ag が NiO 粒子表面、また NiO 粒子中に析出し、Ag 粒子による触媒作用により T50%が減少した考察した。また、Fig4-11 の TEM 像のマッピングで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$ 粉末では Ag 粒子と NiO 粒子が同じ所に分布していたが、この要因として NiO 粒子中で Ag が核生成している事に起因するのではないかと考えている。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかけての活性化エネルギーの上昇についての考察を Fig.4-25 に示す。Fig.4-6 の TEM 像より、熱処理 0 h から 3h かけて Ag ナ

ノ粒子が減少していることを確認した。このことから熱処理 0 h では Co_3O_4 粉末上の Ag ナノ粒子に依存した触媒作用だったが、熱処理 3h では Ag ナノ粒子が減少している
ので Co_3O_4 粉末の触媒効果が支配的になるため活性化エネルギーも上昇したと考えて
いる。

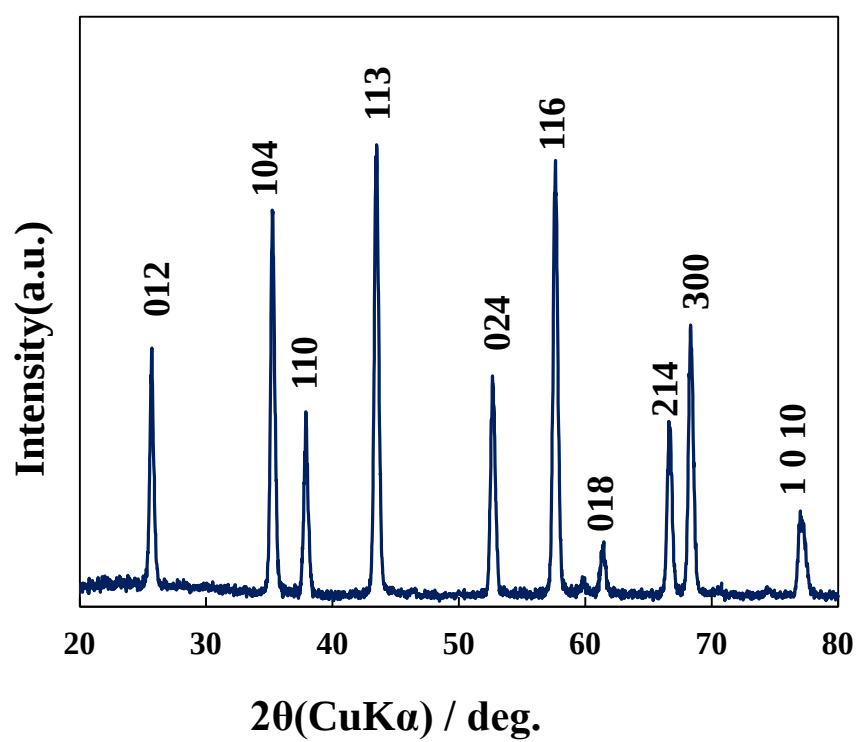
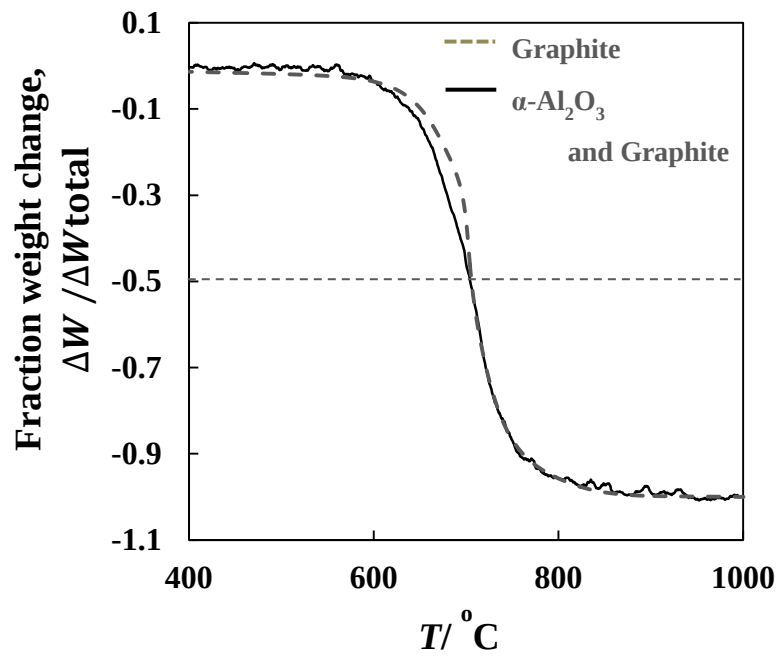


Fig.4-1. α - Al_2O_3 粉末の X 線回折パターン

(a). TG



(b). DTA

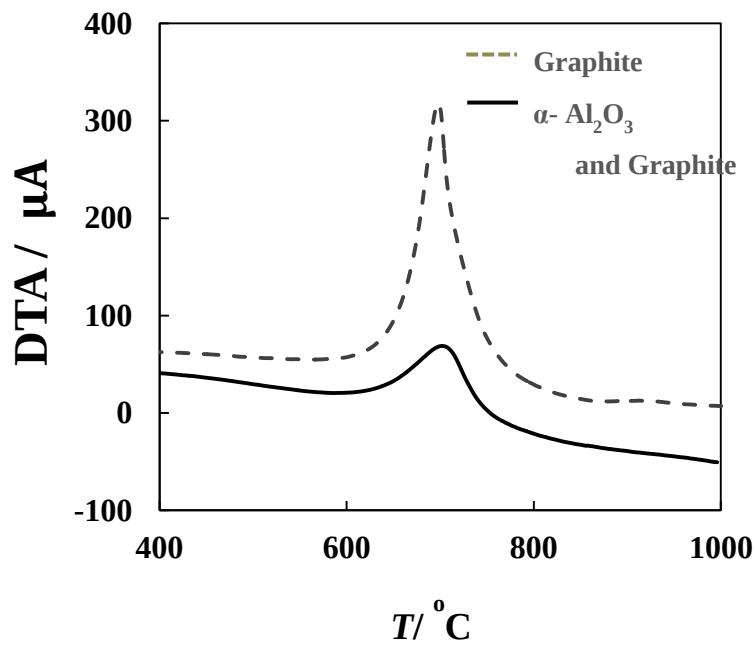


Fig.4-2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の黒鉛酸化に対する TG-DTA 曲線

(a) TG (b)DTA 曲線

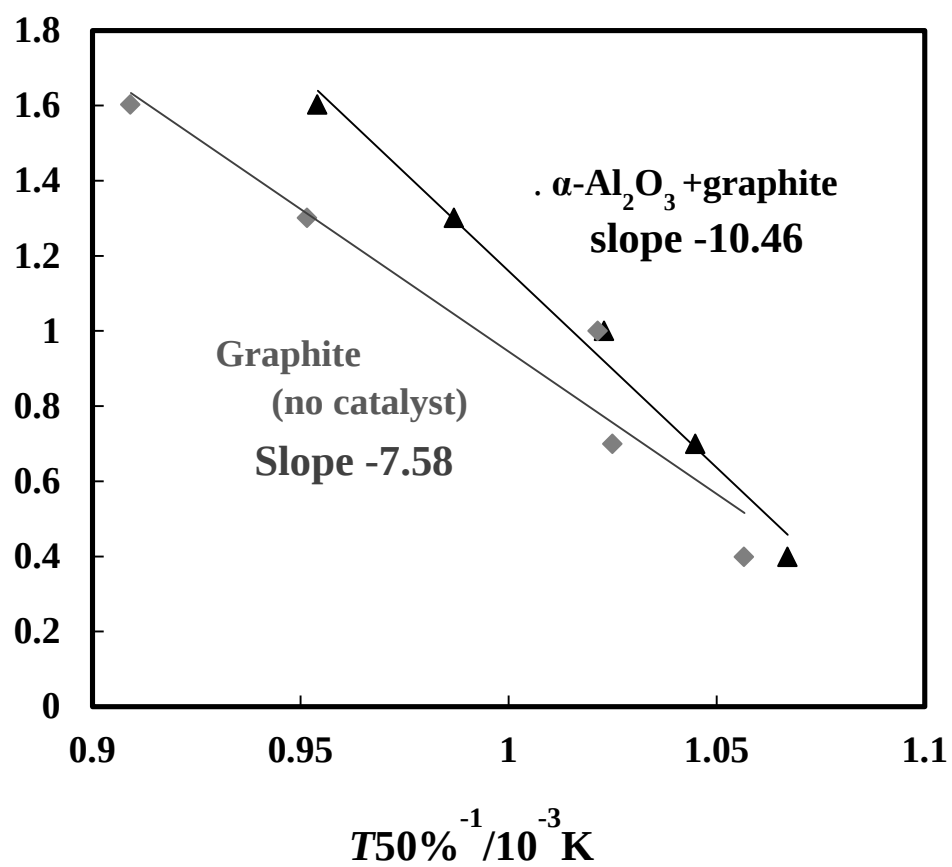


Fig.4-3. 黒鉛粉末のみと、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ +黒鉛粉末の FWO プロット

α -Al₂O₃ 担持 Ag

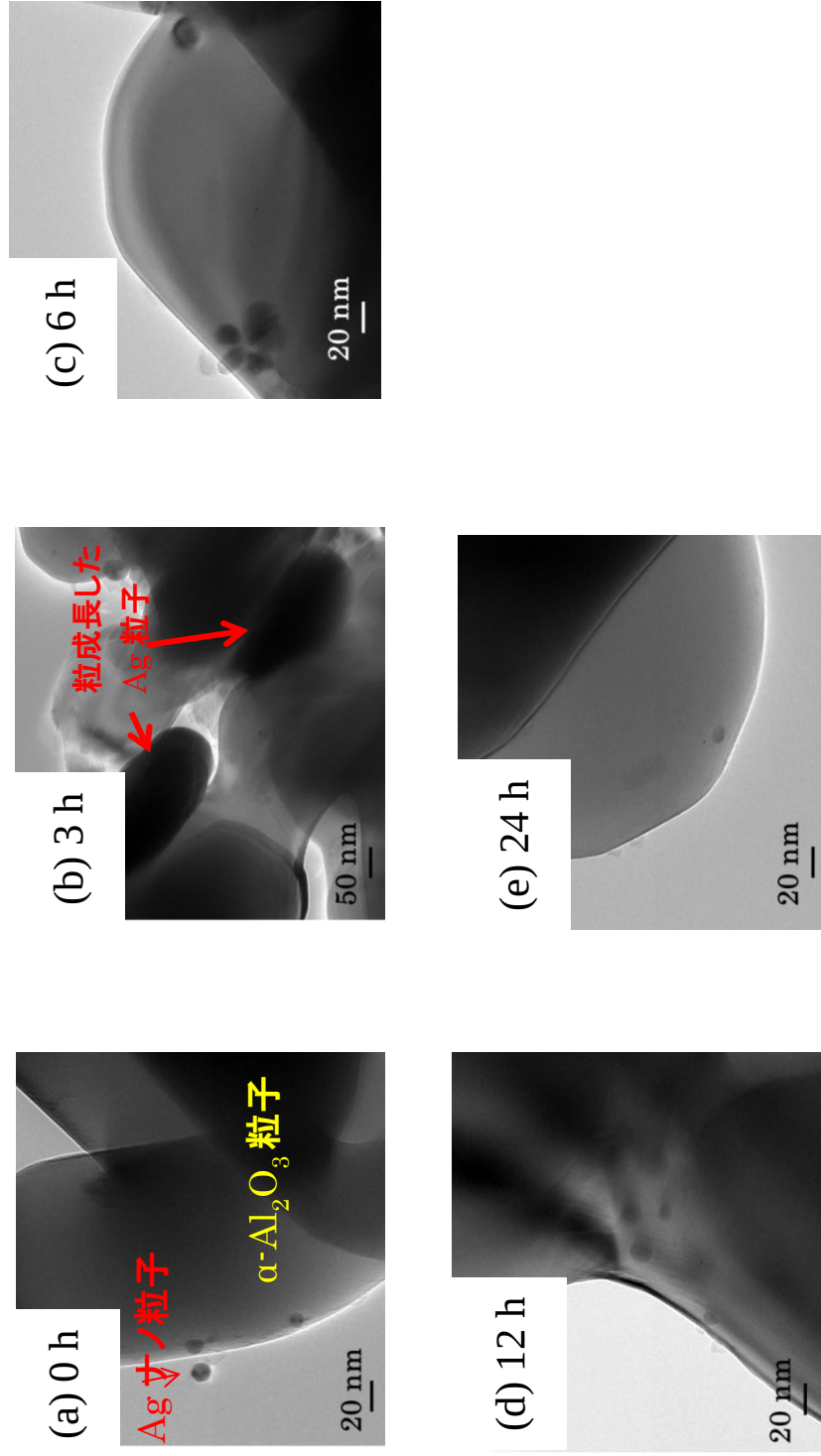


Fig.4-4. α -Al₂O₃ 担持 Ag 粉末の熱処理ごとの TEM 像
熱処理時間 (a) 0 h (b) 3 h (c) 6 h (d) 12 h (e) 24 h

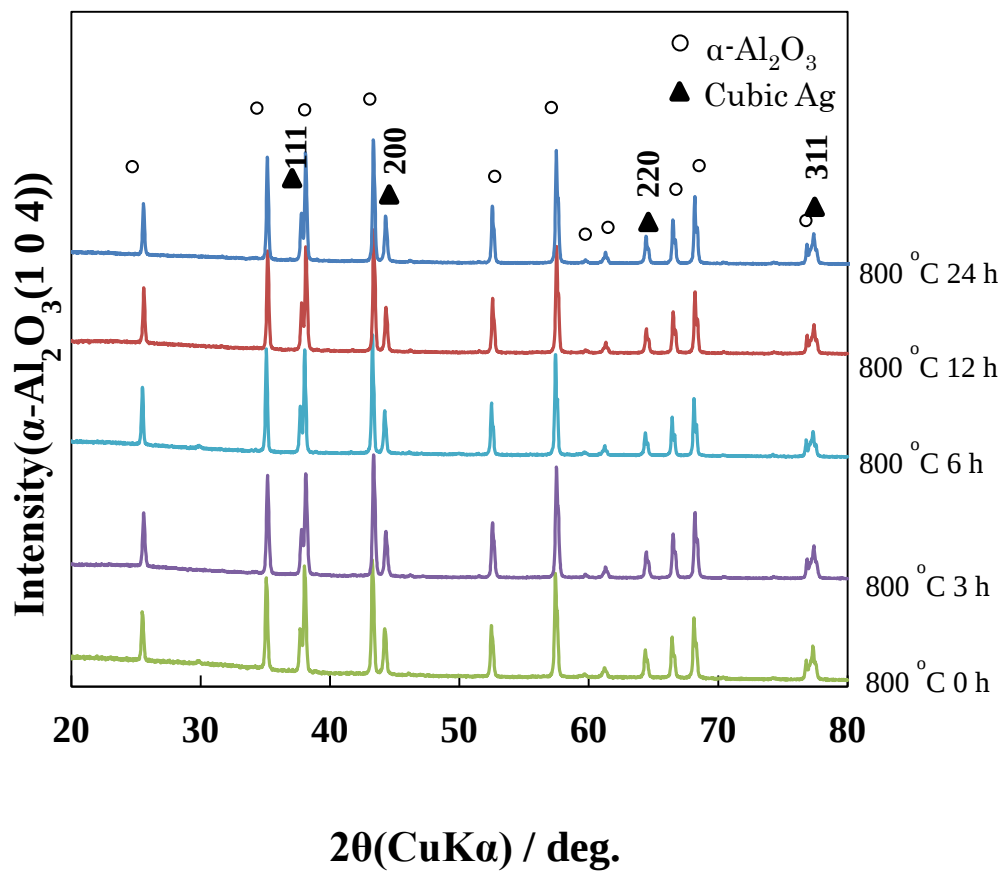


Fig.4-5. α - Al_2O_3 担持 Ag 粉末の熱処理ごとの X 線回折パターン

Table.4-1. α - Al_2O_3 -Ag 粉末の結晶子サイズ

熱処理 (heat treatment)	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h
Particle size (TEM)/ nm	5~15	5~20	5~20	5~20	5~20
Crystallite size (XRD)/ nm	56	46	63	55	58

α -Al₂O₃ 担持 Ag-Co₃O₄

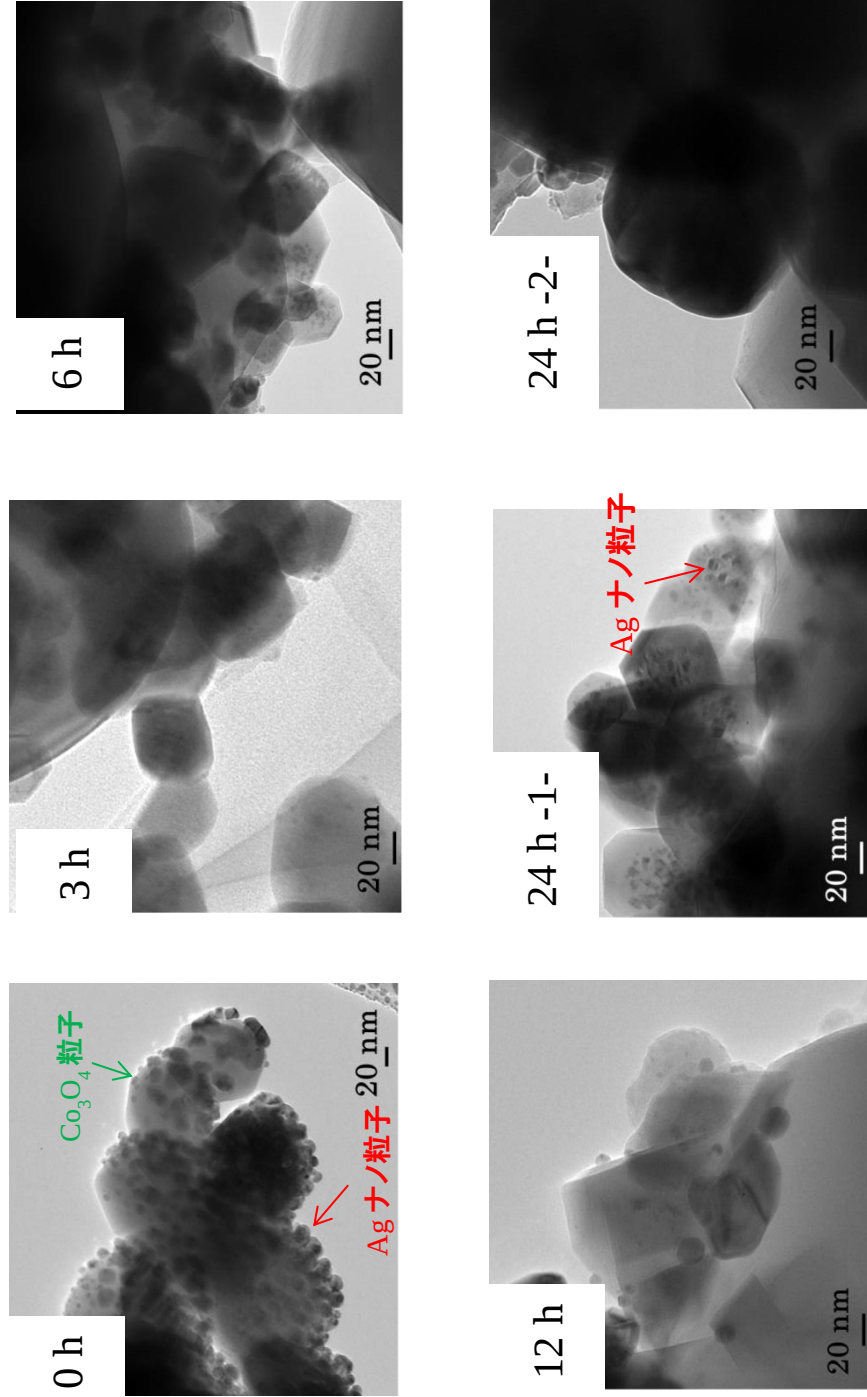


Fig.4-6. α -Al₂O₃ 担持 Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理ごとの TEM 像
熱処理時間 (a) 0 h (b) 3 h (c) 6 h (d) 12 h (e) 24 h 1,2

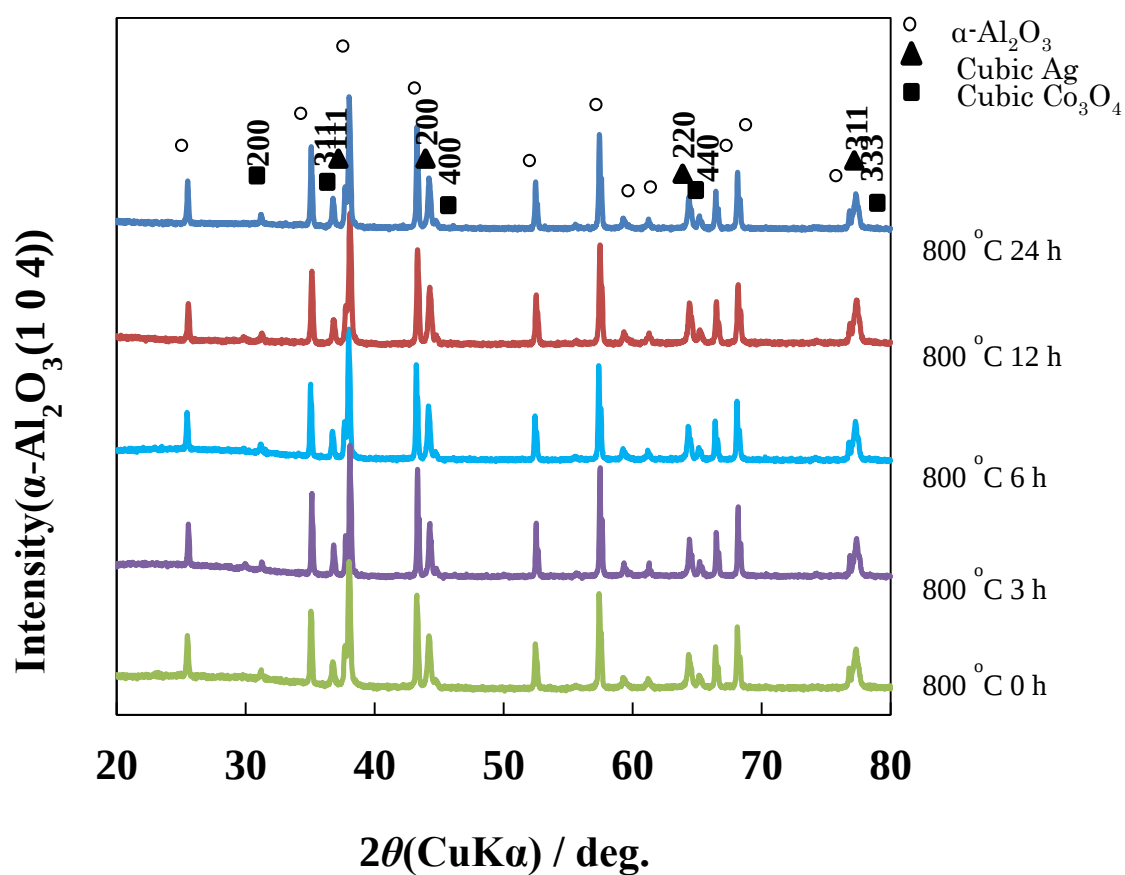


Fig.4-7. α -Al₂O₃ 担持 Ag-Co₃O₄ 粉末の熱処理ごとの X 線回折パターン

Table.4-2. α -Al₂O₃ –Ag-Co₃O₄ 粉末の結晶子サイズ

熱処理 (heat treatment)		0 h	3 h	6 h	12 h	24 h
Particle size (TEM)/ nm		5~15	5~20	5~20	5~20	5~20
Crystallite size (XRD)/ nm		53	74	65	49	63
Particle size (TEM)/ nm		35~50	40~60	30~60	30~60	30~70
Crystallite size (XRD)/ nm		38	63	53	42	49

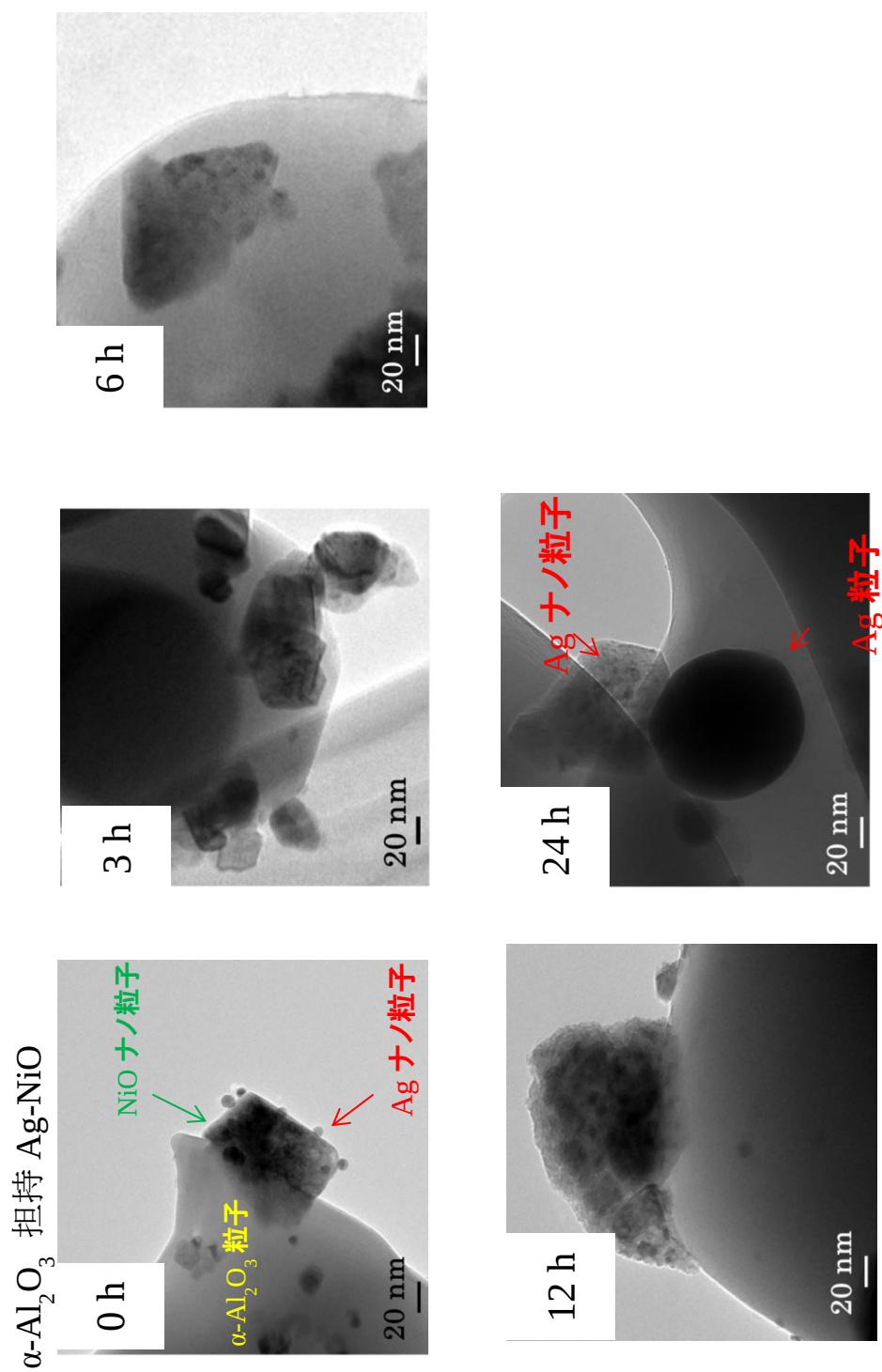


Fig.4-8. α -Al₂O₃ 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの TEM 像
熱処理時間(a) 0 h (b) 3 h (c) 6 h (d) 12 h (e) 24 h

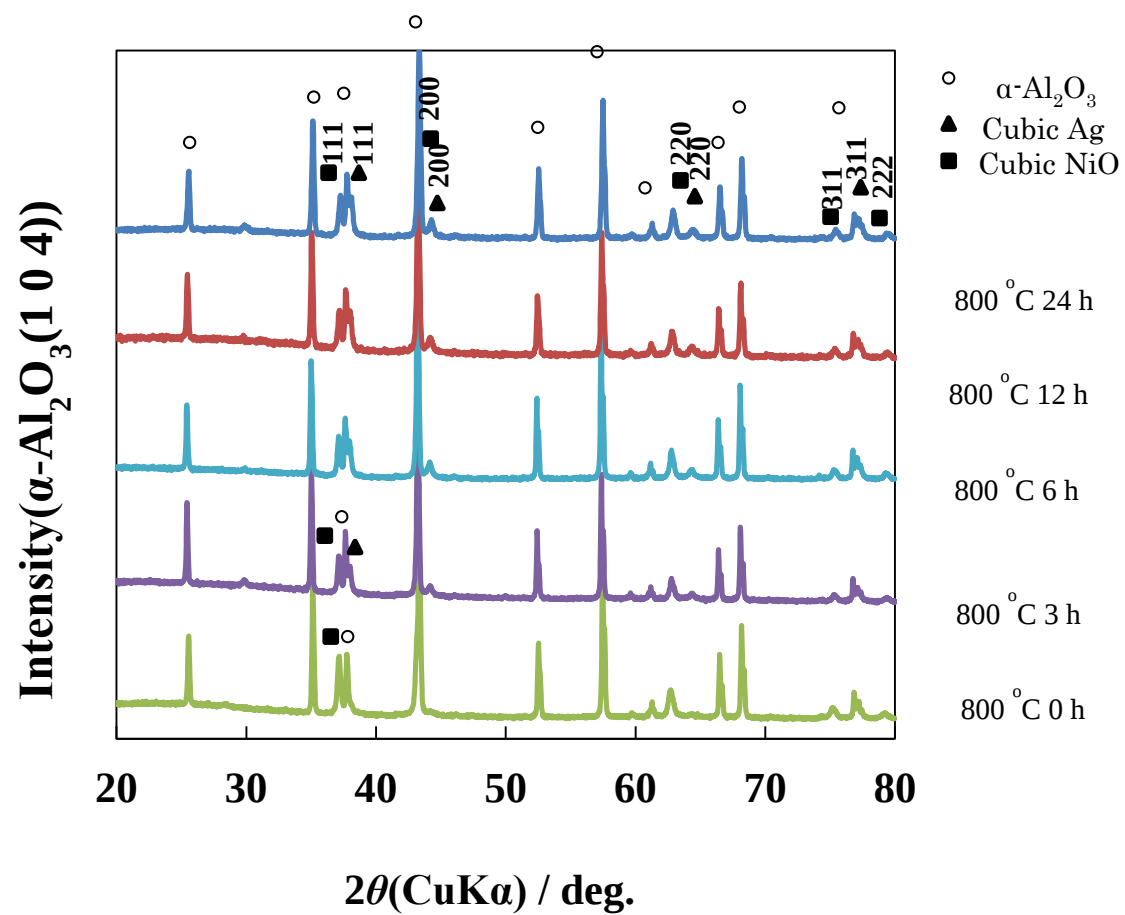


Fig.4-9. α -Al₂O₃ 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの X 線回折パターン

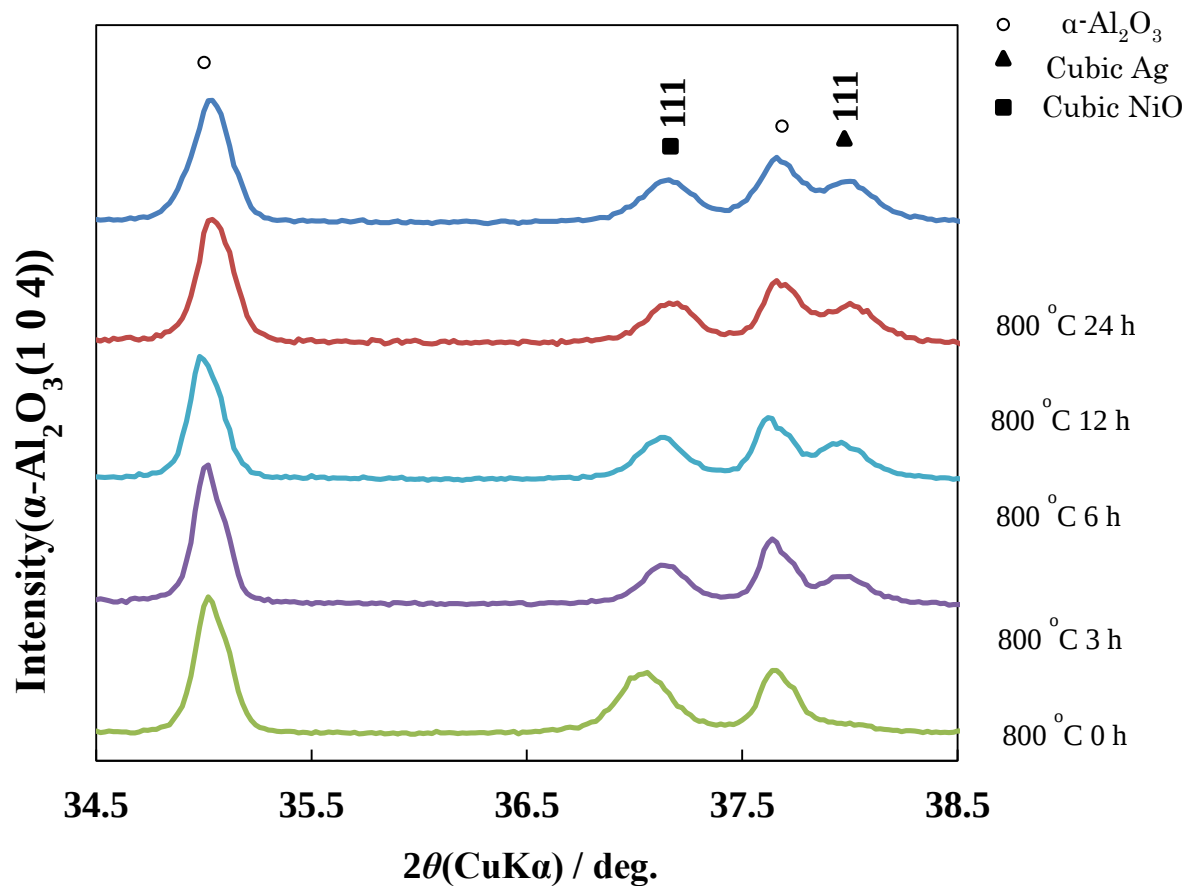
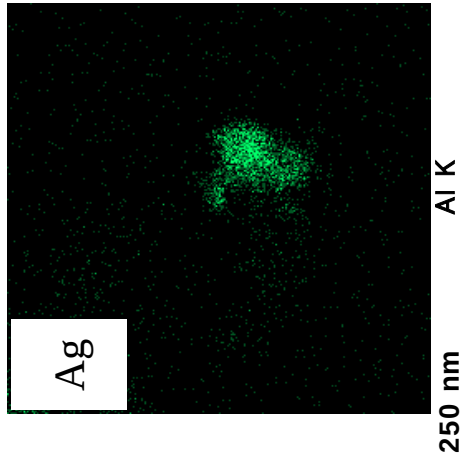
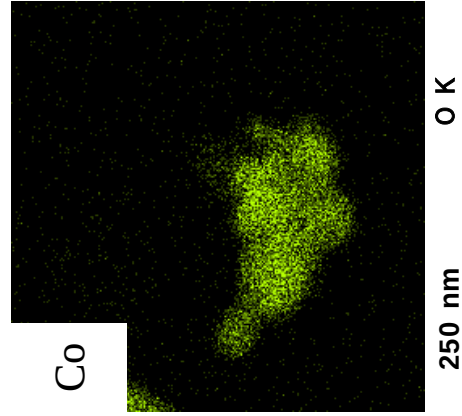
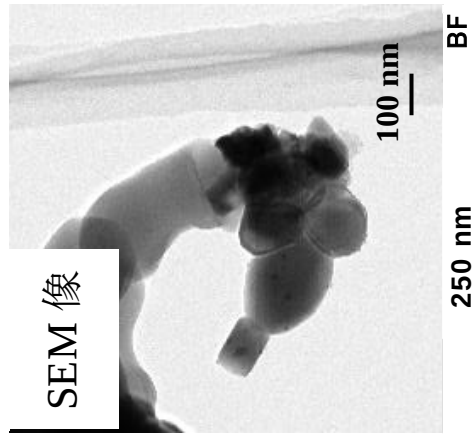


Fig.4-10. α - Al_2O_3 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの X 線回折パターン
($\theta = 34.5 \sim 38.5$ deg)

Table.4-3. α - Al_2O_3 -Ag-NiO 粉末の結晶子サイズ

熱処理 (heat treatment)		0 h	3 h	6 h	12 h	24 h
Ag	Particle size (TEM)/ nm	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20
	Crystallite size (XRD)/ nm		44	43	31	40
NiO	Particle size (TEM)/ nm	50~70	40~60	40~60	30~70	40~70
	Crystallite size (XRD)/ nm	71	63	57	50	42

(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-Co}_3\text{O}_4$



(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$

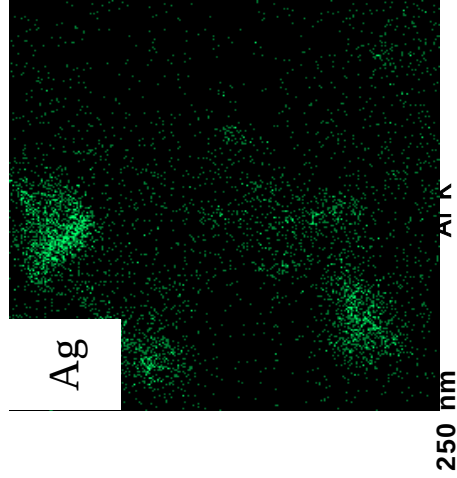
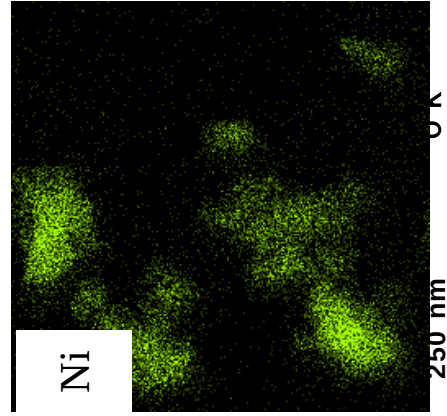
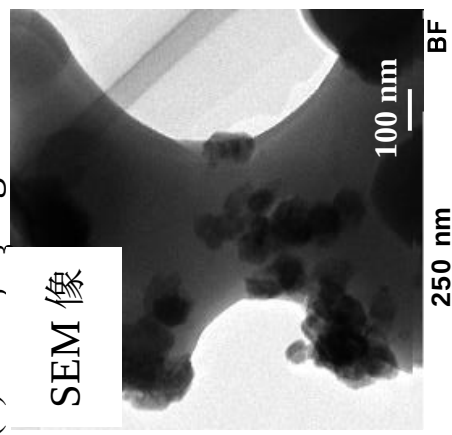


Fig.4-11. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag- Co_3O_4 粉末の熱処理 24 h における TEM のマッピング

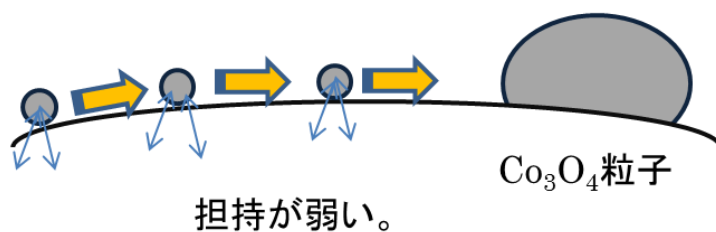
(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-}\text{Co}_3\text{O}_4$ (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag-NiO}$

Ag ナノ粒子の粒子移動機構

(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag- Co}_3\text{O}_4$

● : Agナノ粒子(s)

担持が弱く粒子が移動する。



(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag- NiO}$

担持が強く粒子が移動しにくい。



Fig.4-12. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag- Co_3O_4 粉末の粒子移動機構の模式図

(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag- Co}_3\text{O}_4$ (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag- NiO}$

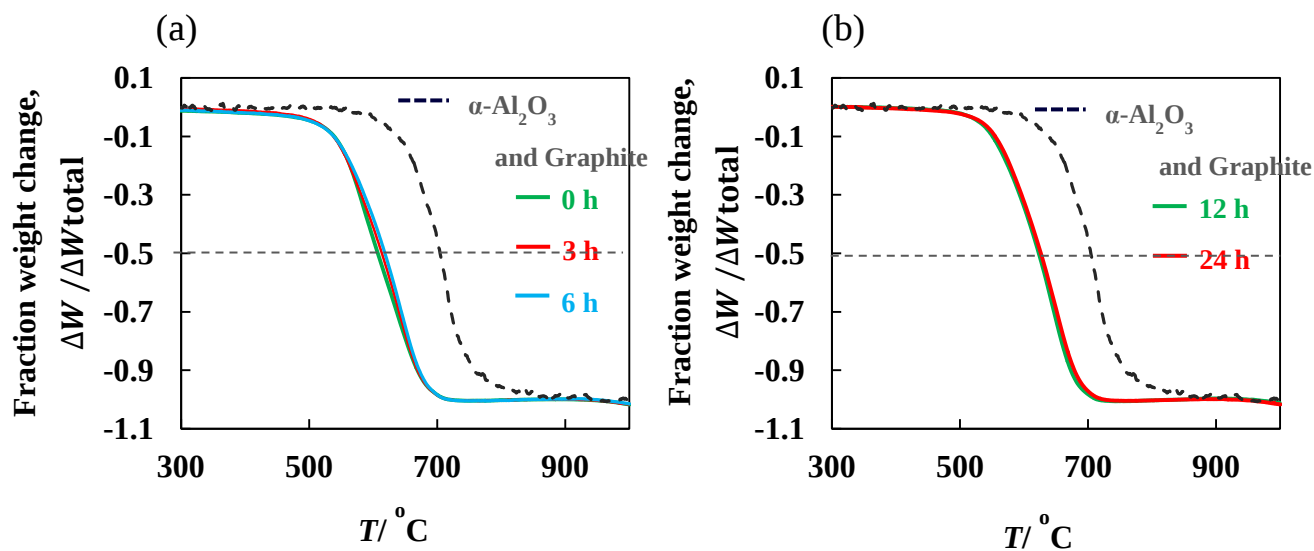


Fig.4-13. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

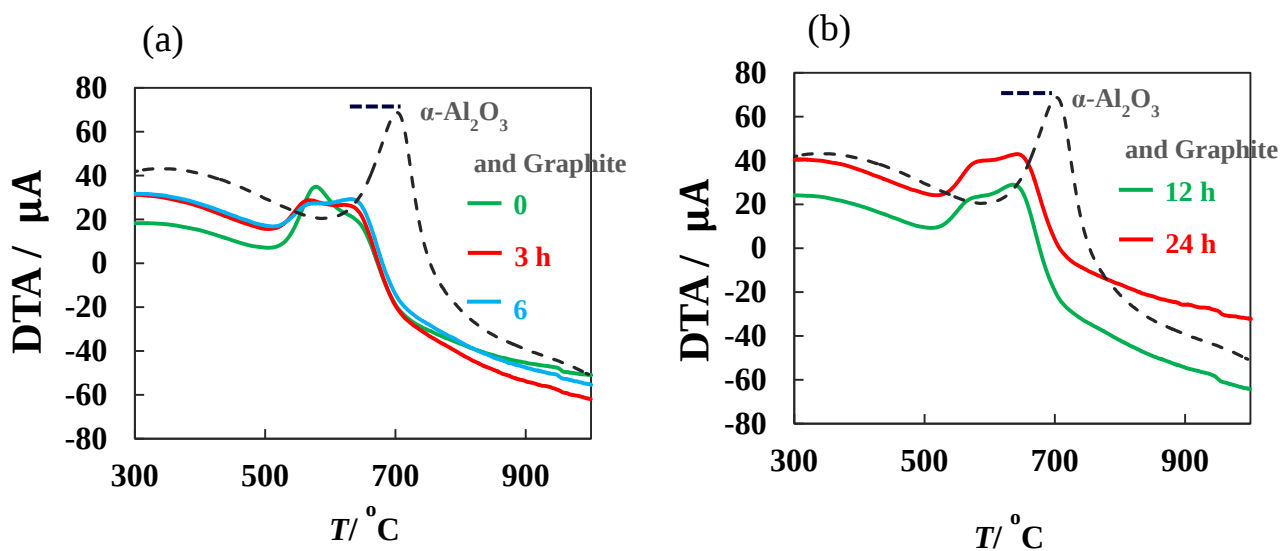


Fig.4-14. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する DTA 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

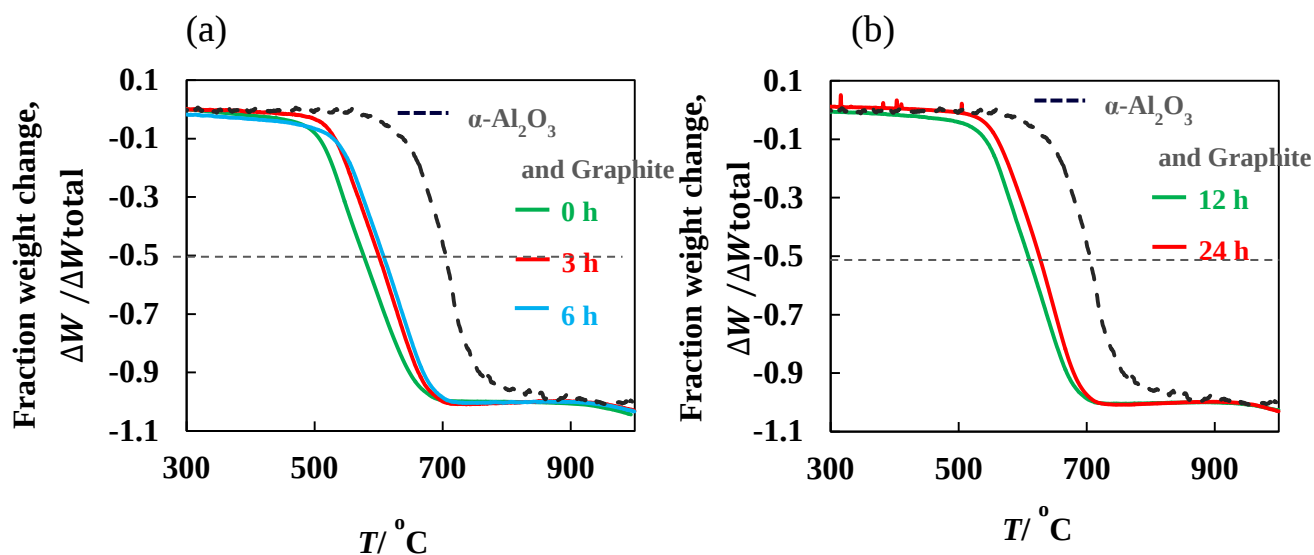


Fig.4-15. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

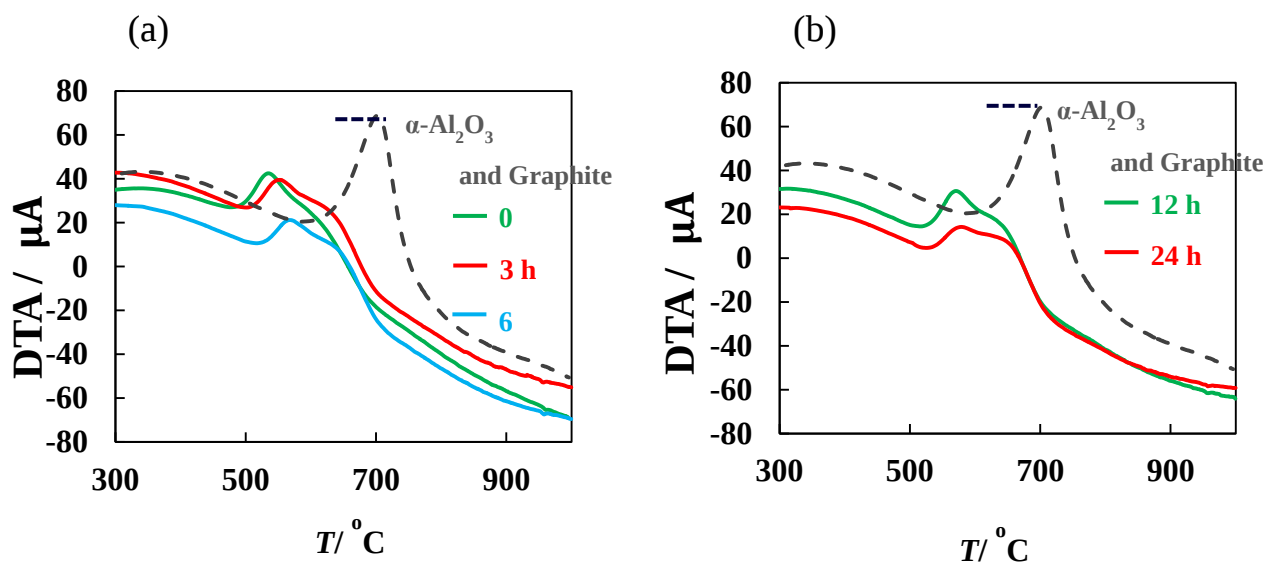


Fig.4-16. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する DTA 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

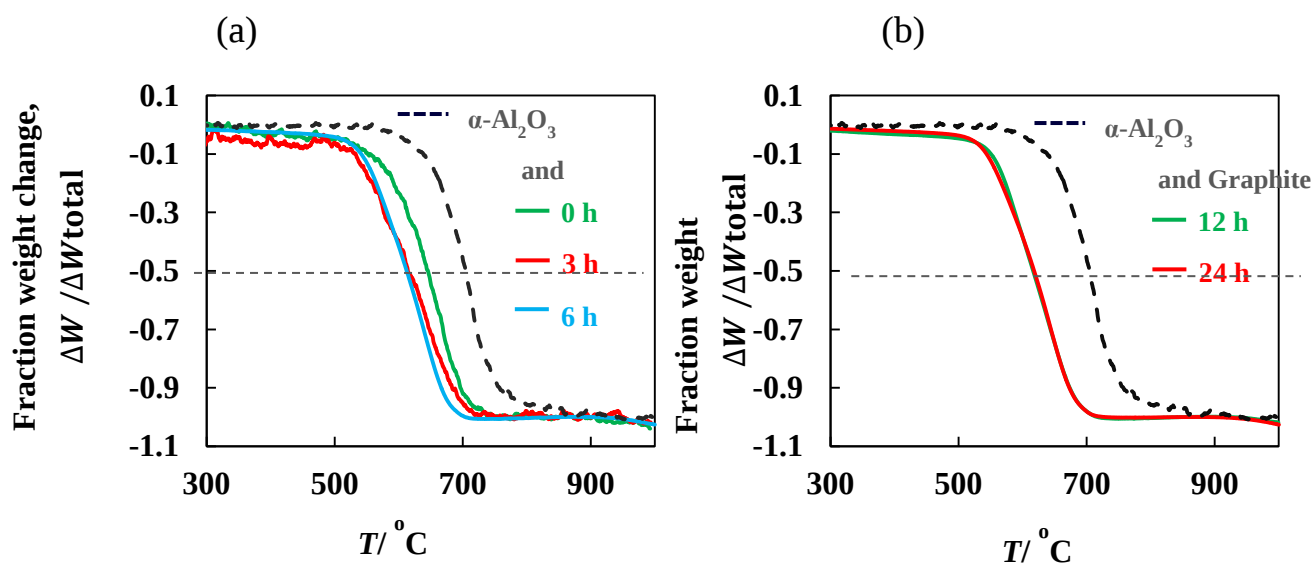


Fig.4-17. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する TG 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

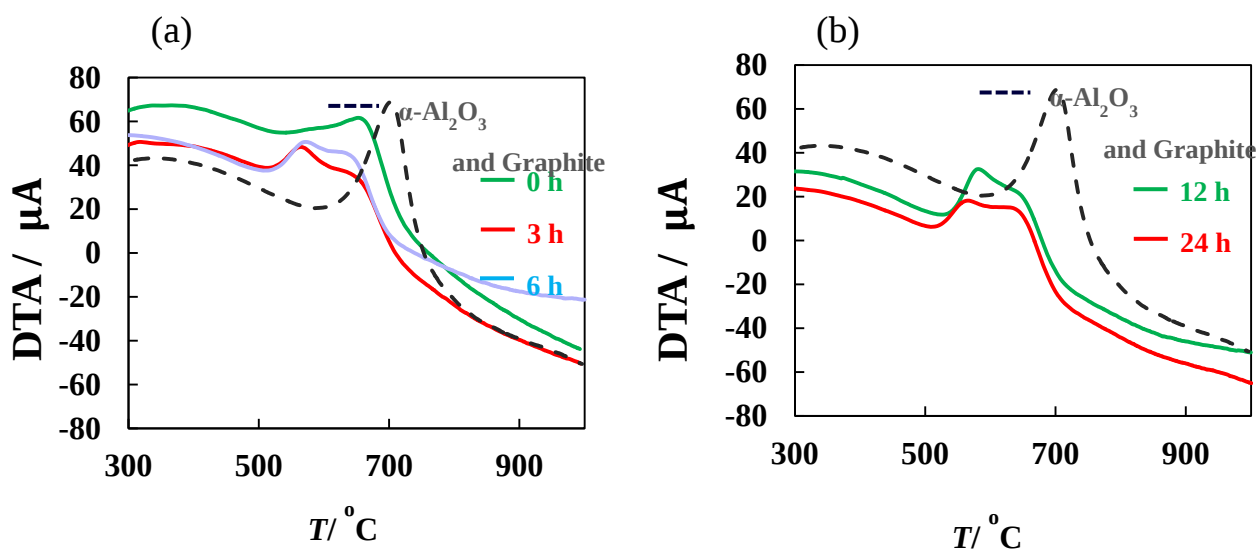


Fig.4-18. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する DTA 曲線

(a)熱処理 0 h, 3 h, 6 h (b) 12 h, 24 h

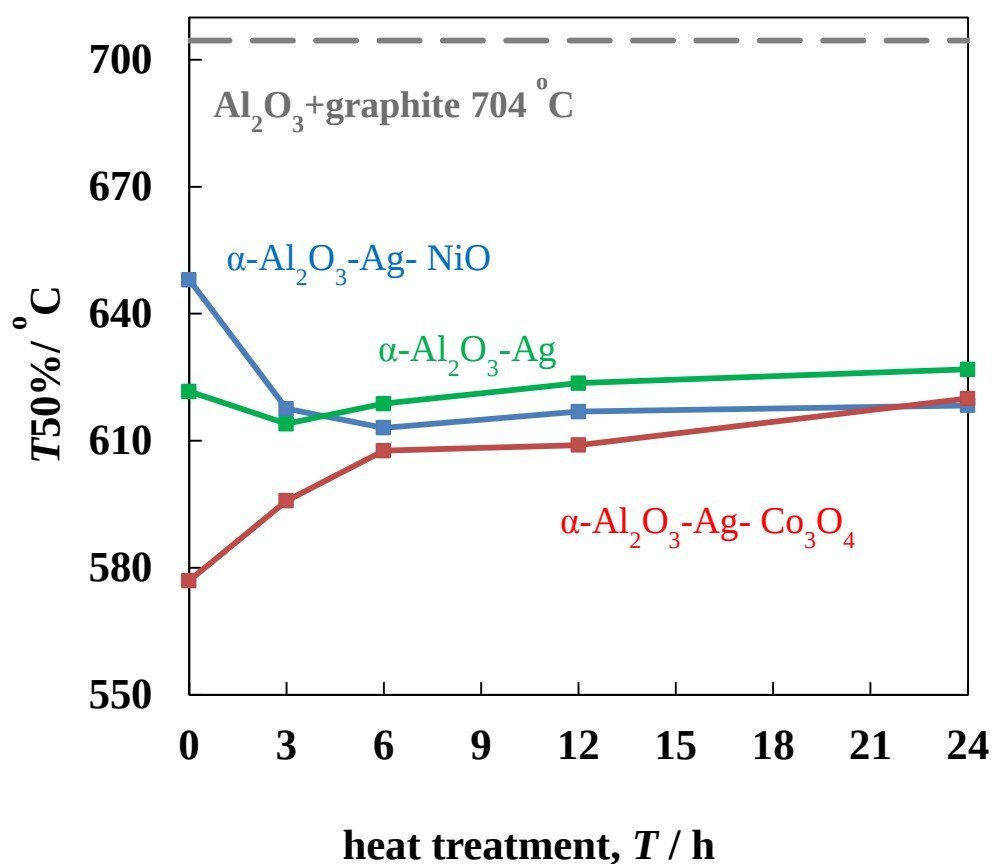


Fig.4-19. α -Al₂O₃ 担持 Ag-NiO 粉末、Ag-Co₃O₄ 粉末、Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する 50%

Table.4-4. α -Al₂O₃-Ag 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 粉末、 α -Al₂O₃-Ag-NiO 粉末
の熱処理ごと黒鉛酸化に対する T50%

		熱処理 (heat treatment)	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h
T50%(°C)	α -Al ₂ O ₃ supported Ag		622	614	619	624	627
	α -Al ₂ O ₃ supported Ag-Co ₃ O ₄		577	596	608	609	621
	α -Al ₂ O ₃ supported Ag-NiO		648	618	613	617	618

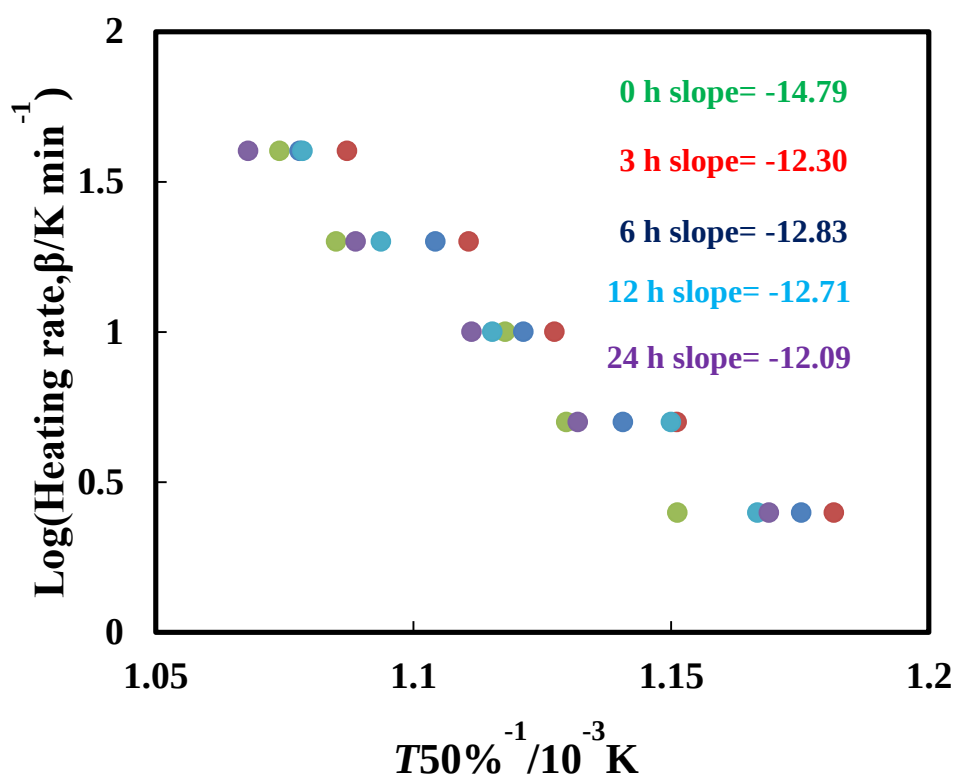


Fig.4-20. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する FWO プロット

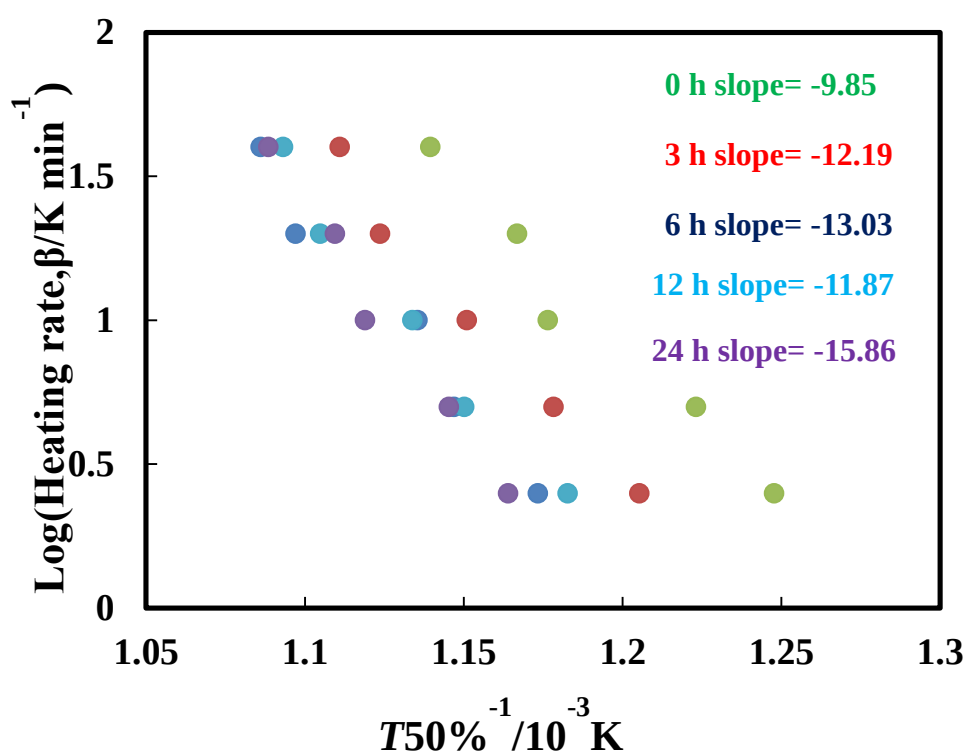


Fig.4-21. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag- Co_3O_4 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する FWO プロット

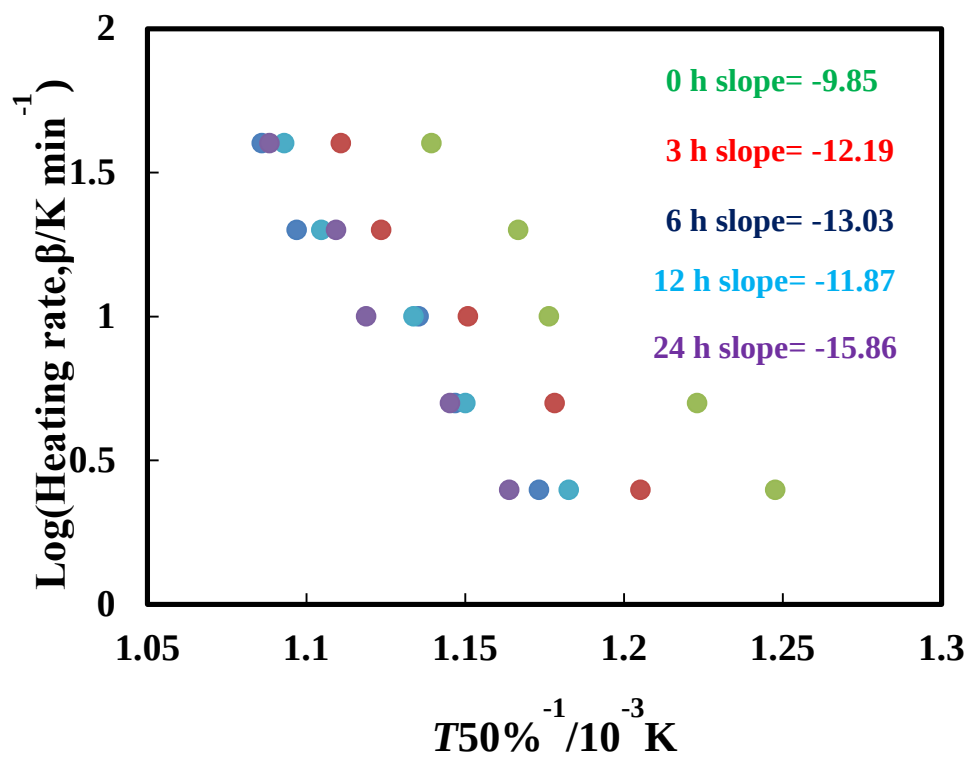


Fig.4-21. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する FWO プロット

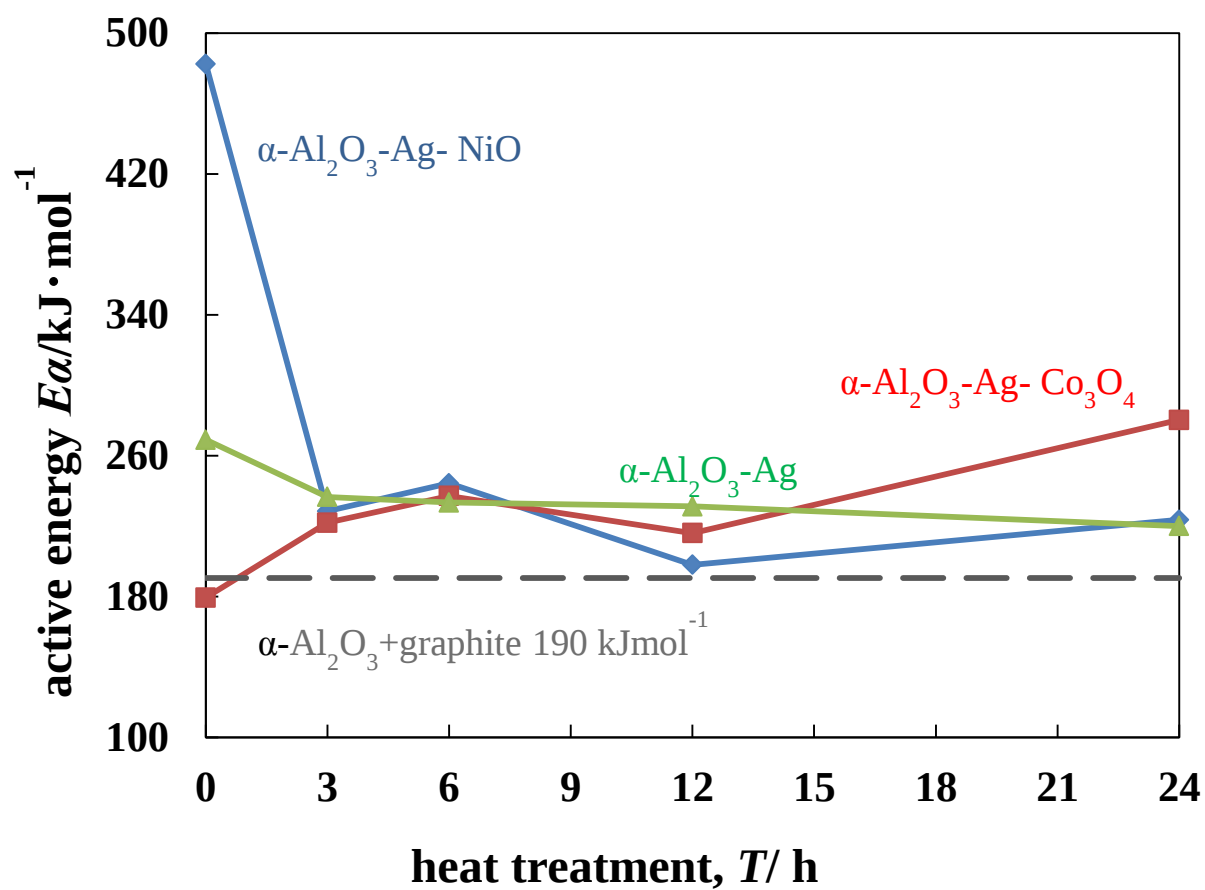


Fig.4-23. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末、Ag- Co_3O_4 粉末、Ag 粉末の熱処理ごとの黒鉛酸化に対する活性化エネルギー

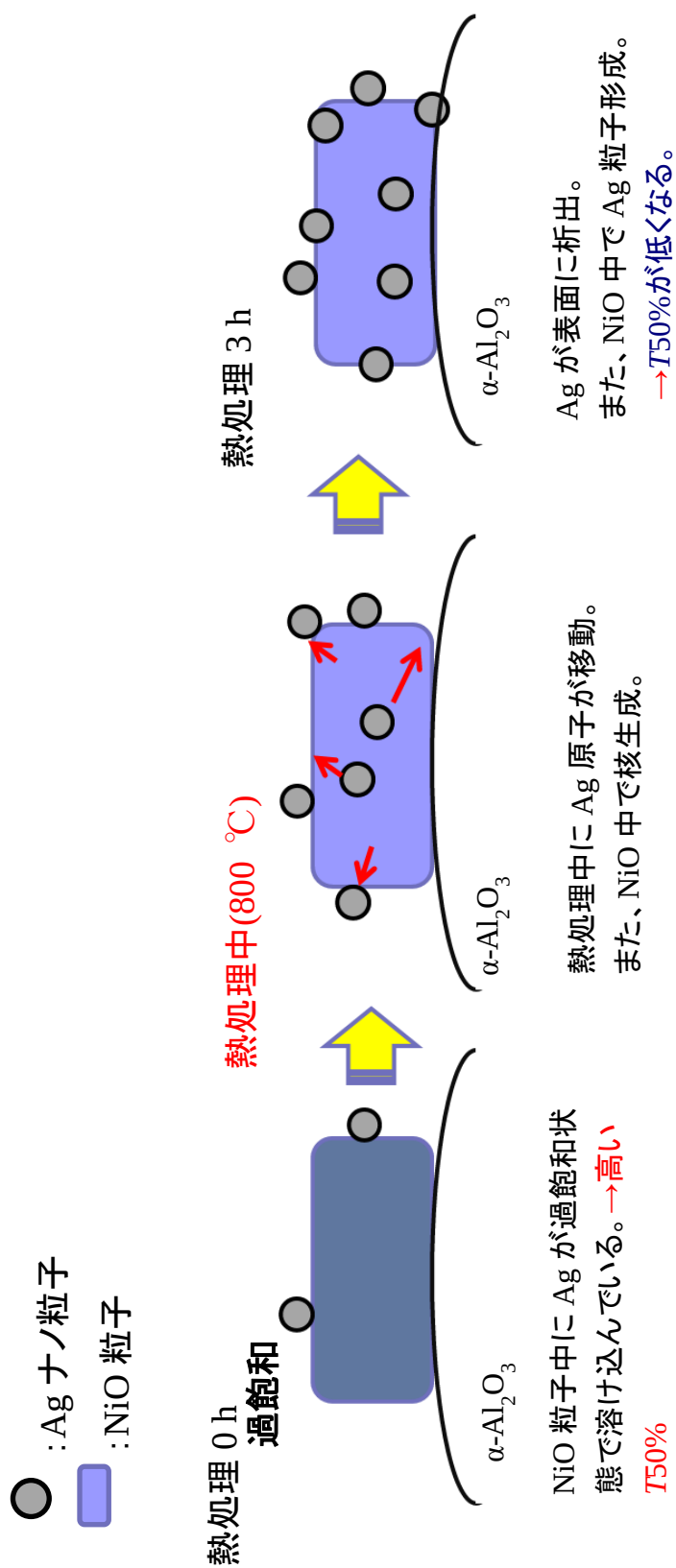


Fig.4-24. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag-NiO 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかえての活性化エネルギーの減少の考察

- : Ag ナノ粒子
- ✱ : Ag 粒子による酸化作用
- ✱ : Co_3O_4 粒子による酸化作用

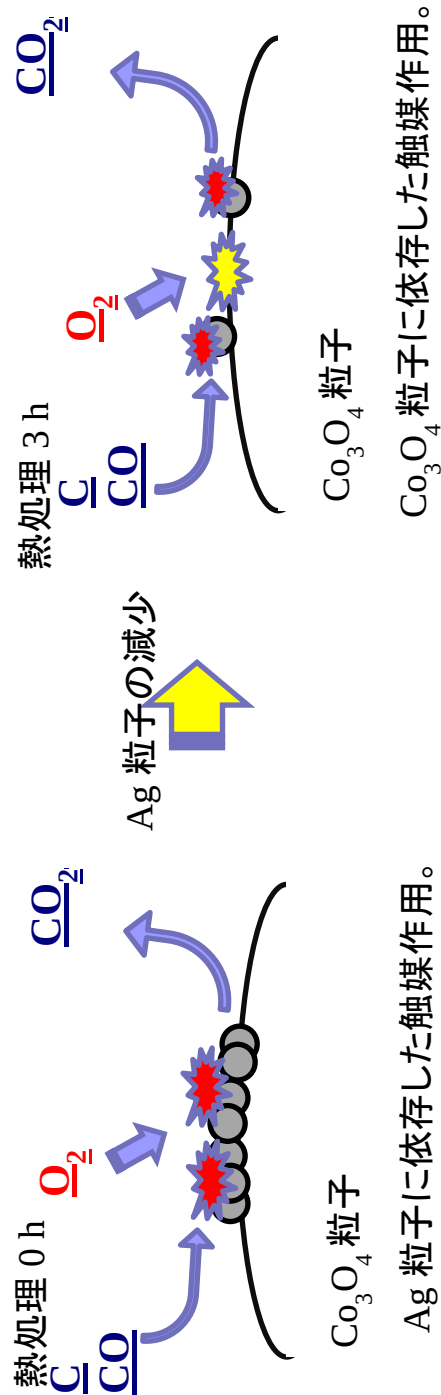


Fig.4-25. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 Ag- Co_3O_4 粉末の熱処理 0 h から 3 h にかえての活性化エネルギーの上昇の考察

第 5 章 総括

～ Ag-Ni-Co-O 系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

固相熱分解及び、溶液法により Ag-Ni-Co-O 系粉末を作製し、高温における粒成長挙動を観察し、黒鉛酸化触媒特性を評価した。

1. 固相熱分解と溶液法により作製した 1 元系粉末

NiO, Co₃O₄ 粉末は溶液法により作製した粉末の方が粒径が小さかった。Ag 粉末では熱処理により焼結を起こし、黒鉛酸化温度も熱処理時間が長くなるにつれ高くなった。Ag 粉末が最も黒鉛酸化温度は低かった。

2. 共沈法により作製した 2 元系粉末

Ag-Co₃O₄ 粉末が熱処理時間に関わらず最も黒鉛酸化温度が低かった。

Ag-NiO 粉末では 800 °C 3 h の熱処理後で酸化作用が現れ、溶液法により作製したものの粉末より黒鉛酸化温度が低かった。

～ α -Al₂O₃ に担持した Ag-Ni-Co-O 系粉末の粒成長挙動の観察、及び黒鉛粉末酸化に及ぼす影響～

溶液法により α -Al₂O₃ に担持した Ag、Ag-NiO、Ag-Co₃O₄ 粉末を作製し、高温における粒成長挙動を観察し、黒鉛酸化触媒特性を評価した。

1. Co₃O₄ 粒子、NiO 粒子に担持することにより Ag ナノ粒子の成長が抑えられた。

2. α -Al₂O₃-Ag-Co₃O₄ 系では、熱処理 3 h で Ag および Co₃O₄ の粒成長が観察され、黒鉛酸化の活性エネルギーと T50% は共に上昇した。その後の熱処理によって粒径と活性化エネルギーと T50% に有意な変化は見られなかった。

3. α -Al₂O₃-Ag-NiO 系では、熱処理 3 h で立方晶の Ag が析出し、黒鉛酸化の活性化エ

エネルギーは 482 kJ/mol から 228 kJ/mol へと減少した。その後の熱処理による Ag の粒成長は抑制され、 $T_{50\%}$ はほぼ一定だった。

参考文献

- 1) Newton 2010 年 3 月号
- 2) I. Atribak et al., Journal of Catalysis 259(2008)123-132
- 3) http://www.jmj.co.jp/car/3_origins.html Johnson Matthey 自動車触媒部門
- 4) 安達久男：炭化珪素，日曹製鋼(株) (1964).
- 5) N. S. Jacobson : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[1], 3-28 (1993).
- 6) G. L. Boyd and D. M. Kreiner : pp.275-80 in *Proceedings of the Twenty-Sixth Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting*, P-219. Society of Automotive Engineers (1989).
- 7) G. H. Callum and Y. E. Schmid : AIAA Paper No.91-1892. American Institute of Aeronautics and Astronautics (1991).
- 8) A. Bennett : *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 895-99 (1986).
- 9) A. F. McLean : pp.1023-34 in *Ceramic Materials and Components for Engines*, Proceedings of the Second International Symposium (1986).
- 10) J. I. Federer et al. : Rept. No. ORNL/TM-9677, Oak Ridge National Laboratory (1985).
- 11) ファインセラミックス事典編集委員会：ファインセラミックス事典, 136-153, 440-446, 580-611 (1987).
- 12) 作花済夫：ゾル-ゲル法の科学，アグネ承風社 (1988).
- 13) 作花済夫：ゾル-ゲル法応用の展開，シーエムシー出版 (2007)
- 14) G. A. Nicolai and S. J. Teichner , *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1906 (1968)
- 15) M. Rubin and C. N. Lampert, *Solar Energy Materials*, **7**, 393 (1983)
- 16) G. Poelz, "Aerogels" edited by J. Fricke, Springer-Verlag-Berlin (1985)

謝辞

本研究を終えるにあたり、御指導ならびに御教示を賜りました法政大学大学院工学研究科無機固体化学研究室 明石孝也教授に厚く御礼申し上げます。

最後に研究室での日常生活を送るにあたり、お世話になりました固体反応化学研究室の皆様、また、学会やセミナーで有益な数知れないアドバイスやコメントをくださいました全ての方々に感謝いたします。

2013 年 2 月

法政大学大学院工学研究科

物質化学専攻

無機化学研究室

中村 航平