

PM2.5の燃焼触媒としての酸化タリウムの反応機構に関する考察

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

馬越 千晶 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401405@niihama.kosen-ac.jp)

相原 恵 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401201@niihama.kosen-ac.jp)

秋月 祐璃 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401301@niihama.kosen-ac.jp)

Consideration on the reaction mechanism of thallium oxide as a combustion catalyst of PM2.5

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

Chiaki Umakoshi (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Megumi Aibara (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Yuri Akizuki (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

優れた炭素燃焼特性を有する Tl_2O_3 に7種類の酸化物イオン伝導セラミックス (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}、(CeO_2)_{0.8}(Gd_2O_3)_{0.2}、 $La_2Zr_2O_7$ 、(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}、(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}、 $La_{9.7}Si_6O_{26.55}$ 、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O_3$ を複合化し、炭素燃焼特性への影響を調べた。酸化物イオン伝導セラミックスとの複合化による Tl_2O_3 の炭素燃焼特性の向上は認められなかったが、 x wt% - Tl_2O_3 + (Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25} ($x = 5, 10, 20$) 複合体では Tl_2O_3 単独の炭素燃焼特性を維持していた。 Tl_2O_3 + 酸化物イオン伝導セラミックス複合体の炭素燃焼特性は、イオン伝導以外の機構が示唆された。

Abstract

Seven types of oxide ion conductive ceramics (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}, (CeO_2)_{0.8}(Gd_2O_3)_{0.2}, $La_2Zr_2O_7$, (Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}, (ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}, $La_{9.7}Si_6O_{26.55}$, and $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O_3$ were composited with Tl_2O_3 , which has excellent carbon combustion characteristics, and their effects on carbon combustion characteristics were investigated. Although no improvement in the carbon combustion characteristics with Tl_2O_3 only was observed due to the composite with oxide ion conductive ceramics, the carbon combustion characteristics with Tl_2O_3 only were maintained at x wt% - Tl_2O_3 + (Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25} ($x = 5, 10, 20$). A mechanism other than ionic conduction was suggested for the carbon combustion characteristics of the Tl_2O_3 + oxide ion conductive ceramics composite.

キーワード

酸化触媒, PM, 示差走査熱量分析, X線回折, 結晶系

1. はじめに

製鉄所や火力発電所が発生源であるPM2.5 (Fine particulate matter less than 2.5 micrometers in diameter、直径が2.5 μm 以下の粒子状物質) およびディーゼル車から排出されるDPM (Diesel particulate matter、ディーゼル排気微粒子) による環境汚染が、社会問題になっている。著者らは、これらPM (Particulate matter、粒子状物質) の主成分である炭素をより低温で燃焼させることができる炭素燃焼触媒の探索を目的とした取り組みを進めて来た (Nakayama et al., 2011; 2013; 2017)。例えば、示差走査熱量DSC測定では炭素 (C、カーボンブラック、炭素原子の集合体で分子をつくらない) のみの燃焼に伴うDSCピークは660 $^{\circ}C$ 付近に観測されるが、図1に示すように Tl_2O_3 を炭素燃焼触媒 (酸化触媒) として用いた場合、炭素燃焼温度が飛躍的に下がり、320 $^{\circ}C$ 付近で炭素燃焼が可能である (Nakayama and Sakamoto, 2017)。(※ $Tl^{III}O_3$ は Tl_2SO_4 や $TlNO_3$ など異なり毒劇物ではない。) このような Tl_2O_3 の高い炭素酸化活性は、 Tl_2O_3 の1酸素原子当たりの比較的大きな生成エンタルピー (-131 $kJ \cdot mol^{-1}$)、すなわち酸化物からの酸素脱離が容易に起こることに起因するものと思われる。しかしながら、Tlは希少元素であり Tl_2O_3 単独での利用は

現実的でないため、他の金属酸化物との複合化の検討が重要である。そこで、いくつかの金属酸化物と複合化した Tl_2O_3 の炭素燃焼触媒特性について調べた結果、 Tl_2O_3 + Bi_2O_3 複合体の炭素燃焼温度が優れていることが分かった (Nakayama, 2021)。

まず、 Tl_2O_3 による炭素燃焼の機構は、次のように考えている。 Tl_2O_3 は炭素燃焼の酸化触媒と働く時、 Tl_2O_3 自体は Tl_2O に変化しながら格子間酸素Oを供給し、320 $^{\circ}C$ 付近で炭素Cを一酸化炭素COに変化させ、その生成したCOは速やかに周りにOと反応して二酸化炭素 CO_2 になる。 Tl_2O は200 $^{\circ}C$ 以上のO存在下では速やかに安定な Tl_2O_3 に変化することがわかっており、320 $^{\circ}C$ 付近での炭素燃焼で生成した Tl_2O は直ちに Tl_2O_3 に戻り、酸化触媒 Tl_2O_3 は常に一定量存在することになる。炭素燃焼において Tl_2O_3 中の格子間酸素Oの関与は、次の実験から説明できる (Nakayama and Sakamoto, 2017)。重酸素 ^{18}O により格子内酸素Oに予め印を付けた Tl_2O_3 単独を昇温しながら格子内酸素Oの放出挙動をモニターしたところ300 $^{\circ}C$ 付近から $^{16}O^{18}O$ 放出が観測された。さらに、 Tl_2O_3 に2 wt%の炭素Cを混合したものについては重酸素 ^{18}O で印を付けた Tl_2O_3 中の格子内酸素Oと炭素Cから生成したと考えられる $^{12}C^{18}O$ 及び $^{12}C^{18}O_2$ の放出が200 $^{\circ}C$ 付近から確認できた。しかしながら、 Tl_2O_3 による炭素燃焼には、 Tl_2O_3 中の格子間酸素Oの他に、 Tl_2O_3 表面に付着した炭素Cとの三相界面に吸着した活性

化した酸素も関わっていると思われる。このような現象は、酸化タリウムは典型的な不定比化合物であり(酒井・関根, 1985)、タリウムが不活性電子対効果を示す元素の一つである(Nakayama and Asahi, 2016) ことなどが起因しているものと推測される。

さらに、 Bi_2O_3 との複合化によって図1に示すように Ti_2O_3 単独より炭素燃焼特性が向上した要因としては、炭素燃焼で生成した Ti_2O を直ちに Ti_2O_3 に戻すために Bi_2O_3 の高い酸素供給特性が関わっていると考えられる。そこで、本研究では高い酸素供給特性が期待できる酸化物イオン伝導セラミックスを Bi_2O_3 の代わりに用いて、 Ti_2O_3 との複合化により、その炭素燃焼触媒特性について調べた。酸化物イオン伝導セラミックスとして、 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ 、 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ の7種類を選んだ。

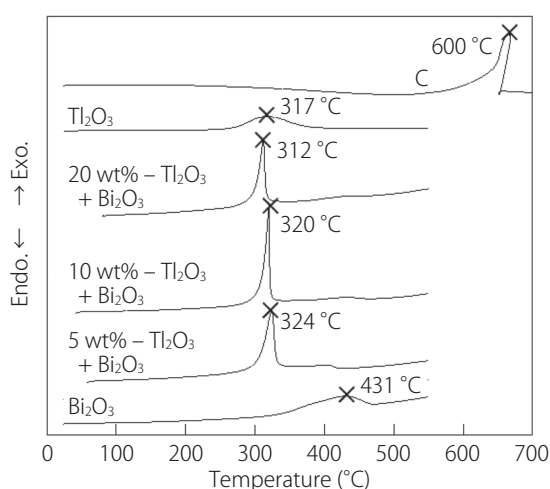


図1：2 wt%炭素/ Ti_2O_3 、2 wt%炭素/ x wt% $-\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 複合体および2 wt%炭素/ Bi_2O_3 のDSC結果

2. 実験

2.1 原料および器具

株式会社高純度化学研究所の酸化タリウム (Ti_2O_3 、純度：3N)、酸化ビスマス (Bi_2O_3 、純度：4N)、酸化ガリウム (Ga_2O_3 、純度：4N)、信越化学株式会社の水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$ 、純度：3N)、酸化イットリウム (Y_2O_3 、純度：3N)、キシダ化学株式会社の二酸化ケイ素 (SiO_2 、特級試薬)、富士フィルム和光純薬株式会社の炭酸ストロンチウム (Sr_2CO_3 、99.9%品)、酸化マグネシウム (MgO 、99.9%品)、酸化コバルト (CoO 、99.9%品)を用いた。 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ の酸化物イオン伝導セラミックス原料は、それぞれ第一稀元素化学工業株式会社のHSY-8、GDC、LZO、10ScSZを用いた。アルミナ坩堝は株式会社ニツカトーのSSA-H/B1を、遊星ボールミルはフリッチュ・ジャパン株式会社のP-6を用いた。

2.2 各種酸化物イオン伝導セラミックスの調製

$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ は、第一稀元素化学工業株式会社から供

給されたものをアルミナ坩堝中で大気中1000℃にて2時間熱処理した。 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ は、所定量の Bi_2O_3 と Y_2O_3 を溶媒にイオン交換水を用いて遊星ボールミルにて2時間湿式混練し、100℃で乾燥後、大気中700℃にて2時間熱処理した。 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ は、所定量の $\text{La}(\text{OH})_3$ と SiO_2 を溶媒にイオン交換水を用いて遊星ボールミルにて2時間湿式混練し、100℃で乾燥後、大気中1400℃にて2時間熱処理した。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ は、所定量の $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SrCO_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 CoO を溶媒にイオン交換水を用いて遊星ボールミルにて2時間湿式混練し、100℃で乾燥後、大気中1400℃にて2時間熱処理した。各熱処理品は、溶媒にイオン交換水を用いて遊星ボールミルにて2時間湿式粉碎し、100℃で乾燥後、酸化物イオン伝導セラミックスとした。

2.3 x wt% $-\text{Ti}_2\text{O}_3 +$ 酸化物イオン伝導セラミックス複合体の調製

重量%組成にて5、10、20 wt% $-\text{Ti}_2\text{O}_3 +$ 各種酸化物イオン伝導セラミックス複合体を作製した。 Ti_2O_3 粉末と各種酸化物イオン伝導セラミックス粉末の総量を5gとして、溶媒にイオン交換水を用いて遊星ボールミルにて2時間湿式混練し、100℃で乾燥後、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 +$ 酸化物イオン伝導セラミックス複合体とした。

2.4 評価方法

2.2で調製した7種類の酸化物イオン伝導セラミックスは、X線回折装置(XRD、リガク、MiniFlex II)により、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用いて $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲で室温にてX線回折測定を行った。

炭素燃焼特性測定は、以下のように行った。炭素(C、カーボンブラック)は、東海カーボン株式会社のトーカブラック#8500/F(平均粒子径：14nm、 N_2 吸着比表面積：290 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)を用いた。 Ti_2O_3 、2.2で調製した酸化物イオン伝導セラミックス、および2.3で調製した x wt% $-\text{Ti}_2\text{O}_3 +$ 酸化物イオン伝導セラミックス複合体に対し、2 wt%の炭素を添加してメノウ乳鉢で2分間十分に混合した後、白金パンに10mg詰め、20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の空気気流中にて室温 $\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲(昇温速度10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)で示差走査熱量分析(DSC、リガク、DSC8230)測定を行った。DSC発熱ピークの頂点を炭素燃焼温度とした。

3. 結果

3.1 各種酸化物イオン伝導セラミックス

2.2で調製した酸化物イオン伝導セラミックスについて、立方晶系の $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ のX線回折パターンを図2に、菱面晶系の $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ 、六方晶系の $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 、斜方晶系の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ のX線回折パターンを図3に示す。7種類の酸化物イオン伝導セラミックスに観測されるX線回折ピークは、すべて目的物質のX線回折ピークと一致していた。

本研究で用いた7種類の酸化物イオン伝導セラミックス $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (Takahashi, 1987)、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (Kudo

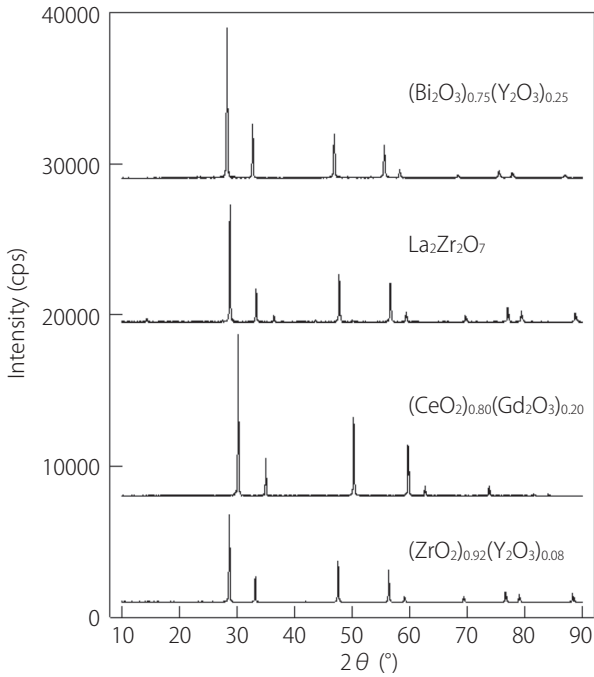


図2：立方晶系の酸化物イオン伝導性セラミックスのX線回折パターン

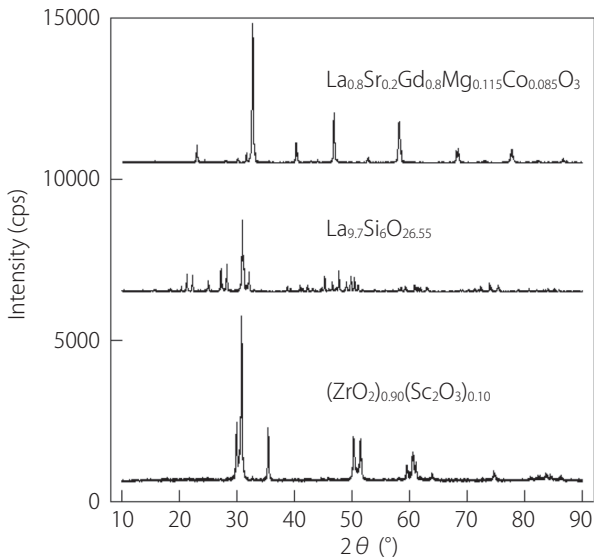


図3：立方晶系以外の酸化物イオン伝導性セラミックスのX線回折パターン

and Obayashi, 1976)、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Matsumura et al., 1997)、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ (Takahashi et al., 1975)、 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ (Nakayama et al., 2021)、 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ (Nakayama and Sakamoto, 1998)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (Ishihara et al., 1999) に加えて、 Bi_2O_3 (Takahashi et al., 1975) の酸化物イオン伝導に関するアレニウスプロットを図4に示す。500℃以下のデータは高温域のデータを外挿したものである。 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ は550℃辺りにおいて高温域で安定な立方晶系から低温域で安定な菱面晶系へ相転移があり、その相転移に伴う2桁程度の急激に酸化物イオン伝導の低下があ

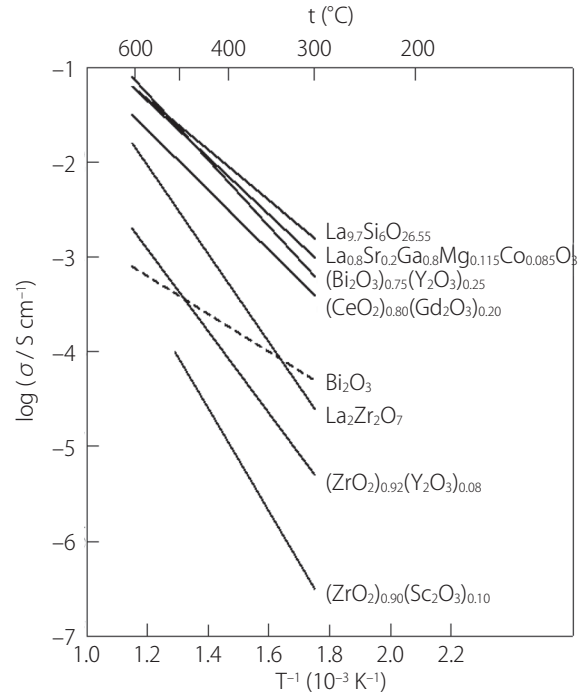


図4：酸化物イオン伝導セラミックスのイオン伝導度の比較

る。また、 Bi_2O_3 も同じく800℃辺りにおいて高温域で安定な立方晶系から低温域で安定な単斜晶系へ相転移があり、その相転移に伴う3桁程度の急激に酸化物イオン伝導の低下がある。図4に示す $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ および Bi_2O_3 の酸化物イオン伝導は、それぞれ低温域で安定な菱面晶系および単斜晶系のものである。 Ti_2O_3 単独の炭素燃焼温度320℃付近の酸化物イオン伝導は、 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55} > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3 > (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25} > (\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.2} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > (\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08} > (\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ の順に低くなっている。

3.2 Ti_2O_3 と立方晶系の各種酸化物イオン伝導セラミックス複合体の炭素燃焼特性

Ti_2O_3 、各種酸化物イオン伝導セラミックス、 $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3$ + 各種酸化物イオン伝導セラミックス複合体に、それぞれ2 wt%の炭素を混合したもののDSC結果を図5、7にまとめた。図5からわかるように、2 wt%の炭素を混合した立方晶系の酸化物イオン伝導セラミックス $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 、 $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ に観測される炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度は400℃以上であった。図5(a)に示す $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3 + (\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 複合体では、 $x = 5, 10, 20$ 共に炭素燃焼によるDSC発熱ピークは Ti_2O_3 の場合より70℃以上高温側に観測された。図5(b)に示す $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3 + (\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 複合体では、 $x = 5, 10, 20$ 共にDSC発熱ピークは Ti_2O_3 より50℃以上高温側に観測された。図5(c)に示す $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 複合体では、 $x = 5, 10, 20$ 共にDSC発熱ピークは Ti_2O_3 の場合より60℃以上高温側に観測された。図5(d)に示す $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3 + (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ 複合体では、 $x = 5$ のDSC発熱ピークは Ti_2O_3 より20℃程度高温側に観測されたが、 $x = 10, 20$ のDSC発熱ピーク温度は Ti_2O_3 とほぼ同じであった。また、すべての $x \text{ wt}\% - \text{Ti}_2\text{O}_3$ + 各

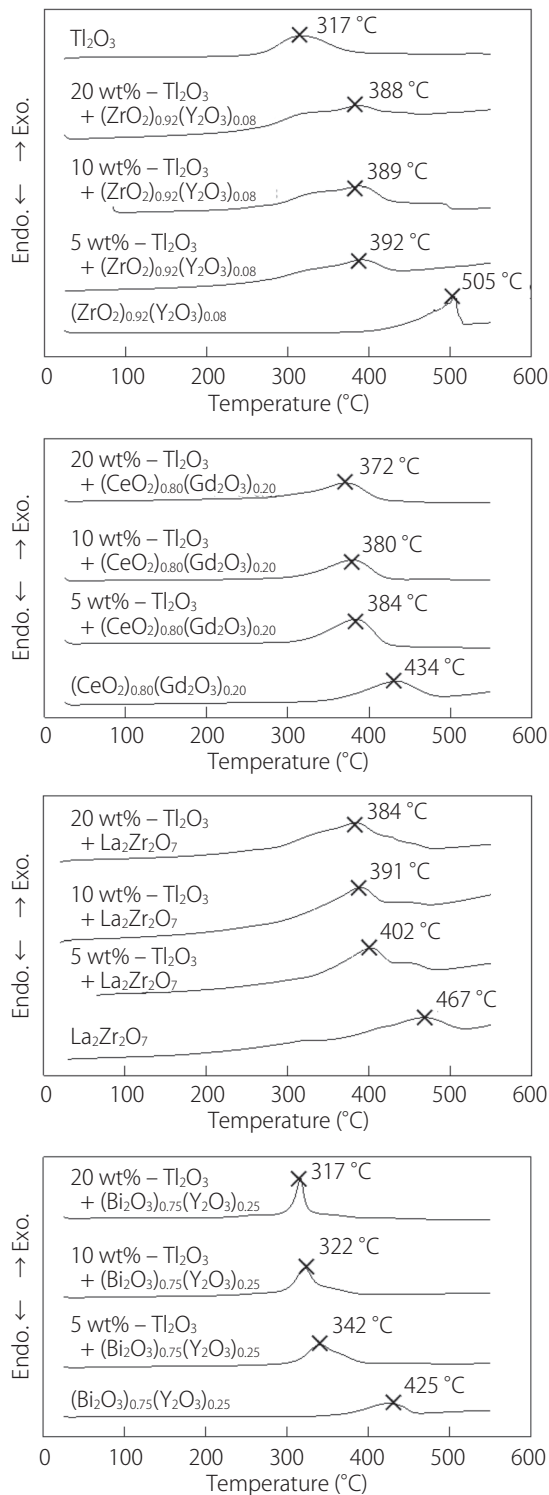


図5：2 wt%炭素/Ti₂O₃、2 wt%炭素/x wt% - Ti₂O₃ + 各種酸化物イオン伝導セラミックス複合体および2 wt%炭素/各種酸化物イオン伝導セラミックスのDSC結果
 注：(a) (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}、(b) (CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20}、(c) La₂Zr₂O₇、(d) (Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}

種酸化物イオン伝導セラミックス複合体において、Ti₂O₃量が多くなるに従い炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度は低くなった。この要因は、1.で記述したようにTi₂O₃による炭素燃焼にはTi₂O₃中の格子間酸素およびTi₂O₃表面に付着した炭素

との三相界面に吸着した活性化酸素が関わっていると思われるため、Ti₂O₃量が多くなることで炭素燃焼に供給される格子間酸素や三相界面に吸着した活性化酸素が増えたことによるものと考えられる。

DSC発熱ピーク温度は、炭素/触媒混合物中の炭素と触媒の分散・接触状態にも大きく影響を受ける。固体粒子同士(炭素/触媒)の接触性を測定することは難しいため、炭素と触媒の分散・接触状態とDSC発熱ピークとの関係を定量的に表現することは難しいが、炭素と触媒の乳鉢中での混合時間と観測されるDSC発熱ピークとの関係から推測した概念図を図6に示す。炭素(カーボンブラック)粒子は、二次粒子化を含めると数十～数百nmの大きさと考えられる。図6中の一番右側の分散・接触状態においては、炭素と触媒との間に距離があり低温での炭素燃焼が難しいと思われる。本研究では、DSC発熱ピークが最も低温で観測される再現性のある炭素と触媒の乳鉢中での混合条件を決めて実験を進めた。

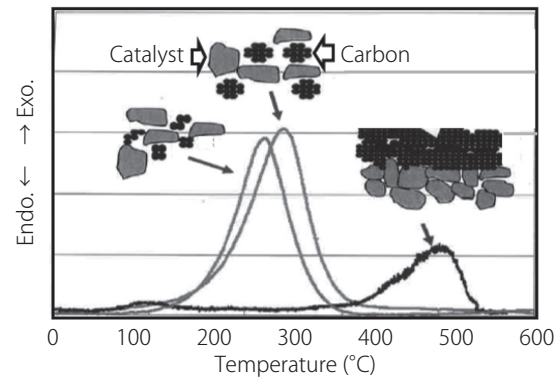


図6：炭素/触媒混合物中の炭素と触媒の分散・接触状態と炭素燃焼温度との関係についての概念図

3.3 Ti₂O₃と立方晶系以外の各種酸化物イオン伝導セラミックス複体の炭素燃焼特性

図7からわかるように、2 wt%の炭素を混合した立方晶系以外の酸化物イオン伝導セラミックス(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}、La_{9.7}Si₆O_{26.55}、La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₃に観測される炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度も400 °C以上であった。図7(a)に示すx wt% - Ti₂O₃ + (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}複合体では、x = 5、10、20共にDSC発熱ピークはTi₂O₃より30 °C以上高温側に観測された。図7(b)に示すx wt% - Ti₂O₃ + La_{9.7}Si₆O_{26.55}複合体では、x = 5のDSC発熱ピークはTi₂O₃より50 °C以上高温側に観測され、x = 10および20のDSC発熱ピークはTi₂O₃よりそれぞれ29 °Cおよび26 °C高温側に観測された。図7(c)に示すTi₂O₃ + x wt% - La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₃複合体では、x = 5、10のDSC発熱ピークはTi₂O₃より30 °C以上、x = 20のDSC発熱ピークはTi₂O₃より25 °C高温側に観測された。3.2と同じく、すべてのx wt% - Ti₂O₃ + 各種酸化物イオン伝導セラミックス複合体において観測される炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度は、Ti₂O₃量が多くなるに従い低くなった。

3.2および3.3の結果から、それぞれ2 wt%の炭素を混合したx wt% - Ti₂O₃ + 酸化物イオン伝導セラミックス複体に観測される炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度は、Ti₂O₃単独

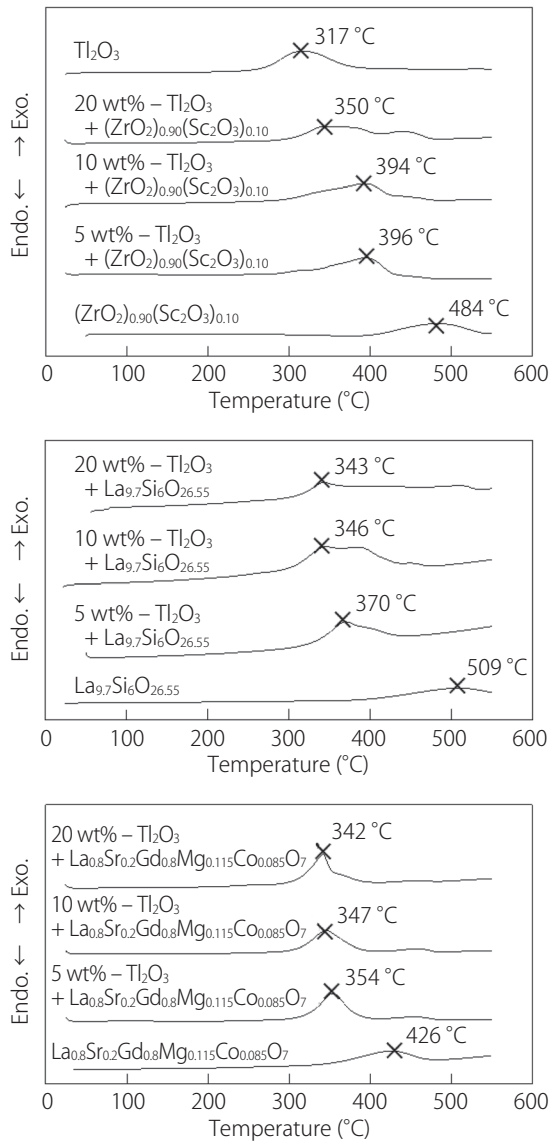


図7：2 wt%炭素/Ti₂O₃、2 wt%炭素/x wt% - Ti₂O₃ + 各種酸化物イオン伝導セラミックス混合物および2 wt%炭素/各種酸化物イオン伝導セラミックスのDSC結果

注：(a) (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}、(b) La_{9.7}Si₆O_{26.55}、(c) La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇

およびx wt% - Ti₂O₃ + Bi₂O₃ 複合体のDSC発熱ピーク温度より低くなることはなかった。また、DSC発熱ピーク温度は、(Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25} < La_{9.7}Si₆O_{26.55} < La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇ < (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10} < (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} < (CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20} < La₂Zr₂O₇の順に高くなり、3.1に記述したTi₂O₃単独の炭素燃焼温度320 °C付近の酸化物イオン伝導 (La_{9.7}Si₆O_{26.55} > La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇ > (Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25} > (CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20} > Bi₂O₃ > La₂Zr₂O₇ > (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} > (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}の順に低くなる) との相関関係がなく、Ti₂O₃ + 酸化物イオン伝導セラミックス複合体の炭素燃焼特性はイオン伝導以外の機構が示唆された。x wt% - Ti₂O₃ + 酸化物イオン伝導セラミックス複合体において、本研究で最も低い炭素燃焼によるDSC発熱ピーク温度が観測された(Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}を除くと、結晶系が立方晶系以外の酸化物

イオン伝導セラミックスのDSC発熱ピーク温度が低い傾向にあった。

4. まとめ

Ti₂O₃は炭素燃焼温度660 °Cを320 °Cまで下げることができる優れた炭素燃焼触媒である。さらに、前報でBi₂O₃との複合化でTi₂O₃単独より炭素燃焼特性が向上すること示し、その要因を炭素燃焼時に生成したTi₂Oを直ちにTi₂O₃に戻すBi₂O₃の高い酸素供給特性が関わっていると考えた。本研究では、その酸素供給特性(酸素移動度、酸化物イオン伝導)に注目して、高い酸化物イオン伝導を有するセラミックス(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}、(CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20}、La₂Zr₂O₇、(Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}、(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}、La_{9.7}Si₆O_{26.55}、La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇との複合化を検討した。

- X線回折より、(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}、(CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20}、La₂Zr₂O₇、(Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}は立方晶系、(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}は菱面晶系、La_{9.7}Si₆O_{26.55}は六方晶系、La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇は斜方晶系と確認できた。
- x wt% - Ti₂O₃ + (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}、x wt% - Ti₂O₃ + (CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20}、x wt% - Ti₂O₃ + La₂Zr₂O₇複合体では、x = 5、10、20共に炭素燃焼特性は向上しないことがわかった。一方、x wt% - Ti₂O₃ + (Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}複合体では、x = 10、20でTi₂O₃単独と同等の炭素燃焼特性が見られることがわかった。
- x wt% - Ti₂O₃ + (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}、x wt% - Ti₂O₃ + La_{9.7}Si₆O_{26.55}、x wt% - Ti₂O₃ + La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₇複合体では、x = 5、10、20共に炭素燃焼特性は向上しないことがわかった。

以上のことから、Ti₂O₃ + 酸化物イオン伝導セラミックス複合体の炭素燃焼特性はイオン伝導以外の機構が示唆され、酸化タリウムおよび酸化ビスマスの電子状態が炭素燃焼特性に関与するという新たな仮説などが考えられる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人鉄鋼環境基金2017年度研究助成金により実施したものである。また、本研究で用いた(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}、(CeO₂)_{0.80}(Gd₂O₃)_{0.20}、La₂Zr₂O₇、(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}は第一稀元素化学工業株式会社から供給を受けたものである。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- Ishihara, T., Furutani, H., Honda, M., Yamada, T., Shibayama, T., Akbay, T., Sakai, N., Yokokawa, H., and Takita, Y. (1999). Improved oxide ion conductivity in La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.8}Mg_{0.2}O₃ by doping Co. *Chemistry of Materials*, Vol. 11, 2081-2088.
- Kudo, T. and Obayashi, H. (1976). Mixed electrical conduction in the fluorite-type Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 123, 415-419.
- Matsumura, Y., Yoshinaka, M., Hirota, K., and Yamaguchi, O. (1997). Formation and sintering of La₂Zr₂O₇ by the hydrazine

-
- method. *Solid State Communications*, Vol. 104, 341-345.
- Nakayama, S. (2021). Improvement of low temperature carbon combustion catalyst characteristic caused by mixing Bi_2O_3 with Tl_2O_3 . *Scientific Reports*, Vol. 11, 9574.
- Nakayama, S. and Asahi, T. (2016). Synthesis of thallium silicate glasses from Tl_2O_3 and SiO_2 and their electrical properties. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 124, 1188-1190.
- Nakayama, S. and Sakamoto, M. (1998). Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 1413-1418.
- Nakayama, S. and Sakamoto, M. (2017). High oxidation activity of thallium oxide for carbon combustion. *Thermochimica Acta*, Vol. 647, 81-85.
- Nakayama, S., Kondo, S., Naka, T., and Sakamoto, M. (2011). Carbon oxidation activity of complex oxides (Part 1): RE_2CuO_4 (RE=La-Gd) and $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (RE=Dy-Yb, Y). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 119, 961-964.
- Nakayama, S., Kondo, S., Tokunaga, R., Tsutsumi, C., Miyata, T., Tanaami, K., Isogai, Y., and Naka, T. (2017). Carbon oxidation characteristics of yttrium manganate catalyst prepared via urea decomposition. *Ceramics International*, Vol. 43, 8538-8542.
- Nakayama, S., Tokunaga, R., Shiomi, M., and Naka, T. (2013). Carbon oxidation activity of complex oxides (Part 2): Characteristics of $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{FeO}_x$ synthesized at low temperature using co-precipitation method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 121, 95-99.
- Nakayama, S., Tokunaga, R., Takata, M., Kondo, S., and Nakajima, Y. (2021). Crystal phase, electrical properties, and solid oxide fuel cell electrolyte application of scandia-stabilized zirconia doped with rare earth elements. *Open Ceramics*, Vol. 6, 100136.
- 酒井政則・関根太郎 (1985). Pb-Tl系電析酸化物の結晶構造. *電気化学および工業物理化学*, Vol. 53, No. 12, 964-968.
- Takahashi, T. (1987). High conductivity solid ionic conductors. *World Scientific*, 402-446.
- Takahashi, T., Iwahara, H., Arao, T. (1975). High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 5, 187-95.

(受稿：2021年9月20日 受理：2021年11月8日)