

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ (M: 金属元素) セラミックス粉末と密着状態の炭素の燃焼温度と M^{n+} イオン半径および M-O 生成エンタルピーとの関係

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)

柴田 蘭奈 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1402021@niihama.kosen-ac.jp)

田鶴谷 有美 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, c1401917@niihama.kosen-ac.jp)

岡本 梨沙 (新居浜工業高等専門学校 専攻科 生物応用化学専攻, c1401608@niihama.kosen-ac.jp)

朝日 太郎 (新居浜工業高等専門学校 数理科, t.asahi@niihama-nct.ac.jp)

Relationship between combustion temperature of carbon in tight contact with $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ (M: metal elements) ceramic powder and the M^{n+} ionic radius and the enthalpy of formation of M-O

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

Rana Shibata (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Yumi Taduya (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, KOSEN, Niihama College, Japan)

Risa Okamoto (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, KOSEN, Niihama College, Japan)

Taro Asahi (Faculty of Fundamental Science, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

700 °Cで熱処理した後に微粉碎した Bi_2O_3 粉末を炭素と重量比98/2にて密着状態で共存させることによって、炭素単独での燃焼温度660 °Cが414 °Cに下がった。その Bi_2O_3 に、16種類の希土類元素とCa、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ga、In、Si、Ge、Ti、Zr、Hf、Sn、Nb、Ta、Mo、Wからなる39種類の金属元素Mを700 °Cでの熱処理にて固溶させた $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ を調製した。それらを微粉碎した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ セラミックス粉末を炭素と重量比98/2にて密着状態で共存させた場合の炭素燃焼温度を測定した。すべての $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ で Bi_2O_3 単体より炭素燃焼温度が下がり、最も低い炭素燃焼温度354 °CはCoで観測された。SrとBaを除くと、 M^{n+} のイオン半径が大きくなるに従い炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。また、金属元素と1酸素原子当たりの生成エンタルピーが大きくなるに従い炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。

Abstract

In this study, the Bi_2O_3 powder, which was heat-treated at 700 °C and then finely ground, was placed in tight contact with carbon in a weight ratio of 98/2. In this case, the combustion temperature of carbon alone was lowered from 660 °C to 414 °C. 39 types of metal elements M, consisting of 17 rare earth elements and Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, Mo, and W, were dissolved in the Bi_2O_3 to prepare $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$. The carbon combustion temperature was measured when the finely ground $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ ceramic powder was with carbon in a weight ratio of 98/2 in tight contact. The carbon combustion temperature was lower for all $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ compared to Bi_2O_3 alone, with the lowest carbon combustion temperature of 354 °C observed for Co. Except for Sr and Ba, the carbon combustion temperature tended to decrease as the ionic radius of M^{n+} increased. In addition, the carbon combustion temperature tended to decrease as the enthalpy of formation per oxygen atom increased.

キーワード

酸化触媒, PM, 示差走査熱量分析, X線回折, 単斜晶

1. はじめに

石炭を大量に消費する製鉄所や火力発電所が発生源であるカーボンが主成分のPM2.5 (Fine particulate matter less than 2.5 micrometers in diameter) による環境汚染が、大きな社会問題になっている。また、高いエネルギー効率、二酸化炭素排出量の抑制などの優れた点があるディーゼルエンジンからは粒子状物質であるDPM (Diesel particulate matter) が排出される。筆者らは、これらPM (Particulate matter) 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; Nakayama et al., 2013; Nakayama et al., 2017)。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 °C付近に観測される。例えば、 Ti_2O_3 を炭素燃焼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 °C付近で炭素燃焼が可能である (Nakayama and Sakamoto, 2017; 中山他, 2021)。このような Ti_2O_3 の高い炭素酸化活性は、 Ti_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 ($-131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、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 (日本化学会, 1993)。しかしながら、Tiは希少元素であり Ti_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 Ti_2O_3 の炭素燃焼触媒特性について調べた結果、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 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)。

Bi₂O₃も1酸素原子当たりの生成エンタルピーが-191 kJ・mol⁻¹と比較的大きく、酸化物中からの酸素脱離が容易に起こると思われる(日本化学会, 1993)。その他、Bi₂O₃を含む炭素燃焼触媒としては、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ (Imanaka et al., 2005)、CeO₂-Pr_{4.8}Bi_{1.2}O₁₁ (Harada et al., 2014)、Co₃O₄-Bi₂O₃ (Shang et al., 2017) が優れた炭素燃焼特性を示すことが報告されている。Shangらが報告しているCo₃O₄-Bi₂O₃系では、高い酸化物イオン伝導性を有するBi₂O₃とCo₃O₄の組み合わせにより格子間酸素の移動が加速されることなど詳細な炭素燃焼機構について調べられている。最近、筆者らは(Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE: Dy, Y, Ho, Er, Yb) の高い酸素供給能力(酸素移動度、酸化物イオン伝導)に注目した(Nakayama, 2002)。そこで、(Bi₂O₃)_{1-x}(RE₂O₃)_x (x = 0.01 ~ 0.25) 組成の希土類元素固溶体(RE: 希土類元素)の炭素燃焼特性について検討した(Nakayama, 2024)。(Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x および(Bi₂O₃)_{1-x}(La₂O₃)_x ではx = 0.03付近の組成で優れた炭素燃焼特性が観察された。すべての(Bi₂O₃)_{0.97}(RE₂O₃)_{0.03}の炭素燃焼温度が、Bi₂O₃単体の炭素燃焼温度(414℃)よりも低下した。また、表1から分かるように(Bi₂O₃)_{0.97}(RE₂O₃)_{0.03}の炭素燃焼温度はRE³⁺のイオン半径が大きくなるに従い低下する傾向が観測できた(Shannon and Prewitt, 1969)。さらに、RE₂O₃の1酸素原子当たり(RE-O)の生成エンタルピーが大きくなると炭素燃焼温度が低下する傾向も認められた(日本化学会, 1993)。

本報告ではBi₂O₃の固溶元素を3価の希土類元素REから2、3、4、5、6価の金属元素Mに変更し、(Bi₂O₃)_{0.97}(RE₂O₃)_{0.03}組成のBi/RE比と同じBi/M比となる(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}組成の各種金属元素固溶体を調製し、固溶元素の価数、イオン半径、

表1: 2 wt%炭素 / (Bi₂O₃)_{0.97}(RE₂O₃)_{0.03} (RE: 希土類元素) のDSCピーク頂点温度(炭素燃焼温度): CCT, RE³⁺のイオン半径(6配位): r_{RE3+} (Shannon and Prewitt, 1969)、RE₂O₃の1酸素原子当たり(RE-O)の生成エンタルピー: E_{RE-O} (日本化学会, 1993)

	CCT / °C	r _{RE3+} / nm	E _{RE-O} / kJ・mol ⁻¹
Sc	397	0.073	-636
Lu	379	0.0848	-626
Yb	388	0.0858	-605
Tm	381	0.0869	-630
Er	387	0.0881	-633
Y	382	0.0892	-635
Ho	389	0.0894	-627
Dy	389	0.0908	-621
Tb	387	0.0923	-622
Gd	381	0.0938	-
Eu	377	0.095	-554
Sm	381	0.0964	-
Nd	379	0.0995	-603
Pr	379	0.1013	-603
Ce	387	0.1034	-599
La	383	0.1061	-598

1酸素原子当たり(M-O)の生成エンタルピーと炭素燃焼特性の関係を調べた。

2. 実験

2.1 試料調製

(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}組成の複合酸化物を以下のように調製した。ビスマス原料にはBi₂O₃ (99.99%, キシダ化学)を用いた。固溶元素の原料には、Ca(NO₃)₂・4H₂O (特級、富士フィルム和光純薬)、Sr(NO₃)₂ (特級、富士フィルム和光純薬)、Ba(NO₃)₂ (特級、富士フィルム和光純薬)、NiO (99%, 富士フィルム和光純薬)、CuO (99.9%, 高純度化学研究所)、ZnO (99.9%, 富士フィルム和光純薬)、Al₂O₃ (AKP-3000、住友化学)、Cr₂O₃ (一級、富士フィルム和光純薬)、MnCO₃ (99.9%, 高純度化学研究所)、Fe₂O₃ (99.99%, 高純度化学研究所)、CoO (99.7%, 高純度化学研究所)、Ga₂O₃ (99.995%, シグマアルドリッチ)、In₂O₃ (99.9%, 関東化学)、SiO₂ (特級、キシダ化学)、GeO₂ (99.99%, 住友金属鉱山)、TiO₂ (99.99%, 高純度化学研究所)、ZrO₂ (EP、第一稀元素化学工業)、HfO₂ (98%, シグマアルドリッチ)、SnO₂ (95%, 富士フィルム和光純薬)、Nb₂O₅ (99.9%, 高純度化学研究所)、Ta₂O₅ (99.9%, 高純度化学研究所)、MoO₃ (99.98%, 高純度化学研究所)、WO₃ (特級、関東化学)を用いた。所定量の出発原料および脱イオン水を、イットリア安定化ジルコニア製粉碎ボールの入リイットリア安定化ジルコニア製容器内に入れて、遊星ボールミル(P-6、フリッチュ)を用いて3時間混合した。120℃で乾燥し、アルミナルツボ(SSA-5、ニッカトー)中にて700℃で2時間熱処理した。熱処理物は、ジルコニア製乳鉢にて粗粉碎した後、遊星ボールミルを用いて2時間微粉碎した。

2.2 各種測定

X線回折測定は、線源にCuKαを用いて2θ = 20 ~ 50°で室温にてX線回折装置(株式会社リガク、MiniFlex II)により行った。また、炭素燃焼特性測定は以下のように行った。2.1で調製した23種類の(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}組成の複合酸化物の粉末に対し、2 wt%の炭素(東海カーボン株式会社、トーカブラック #8500/F、平均粒子径: 14 nm、N₂吸着比表面積: 290 m²・g⁻¹)を添加してメノウ乳鉢中で10分間十分に混合した。調製した2 wt%炭素 / (Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}は1日以上放置した後、白金パンに10 mg 詰め、20 ml・min⁻¹の空気気流中にて室温~600℃の温度範囲(昇温速度10℃・min⁻¹)で示差走査熱量分析(DSC、リガク、DSC8230)測定を行った。

3. 結果

3.1 X線回折

700℃で熱処理したBi₂O₃および(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M: Sr, Y, Zr, Nb, Mo)のX線回折パターンを図1に示す。Sr, Zr, Nb, Moは、Yと同じ第5周期の元素であり、³⁸Sr(II)、³⁹Y(III)、⁴⁰Zr(IV)、⁴¹Nb(V)、⁴²Mo(VI)の順に安定な価数が2価から6価へと連続的に変化する。Bi₂O₃のX線回折パターンに印した●が単斜晶系(Bi₂O₃、ICDD No.14-699)に帰属する回折ピークであり、単斜晶系の単一相であることがわかる。(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M: Sr, Y, Zr, Nb, Mo)もほぼ単斜晶系の単一相であると

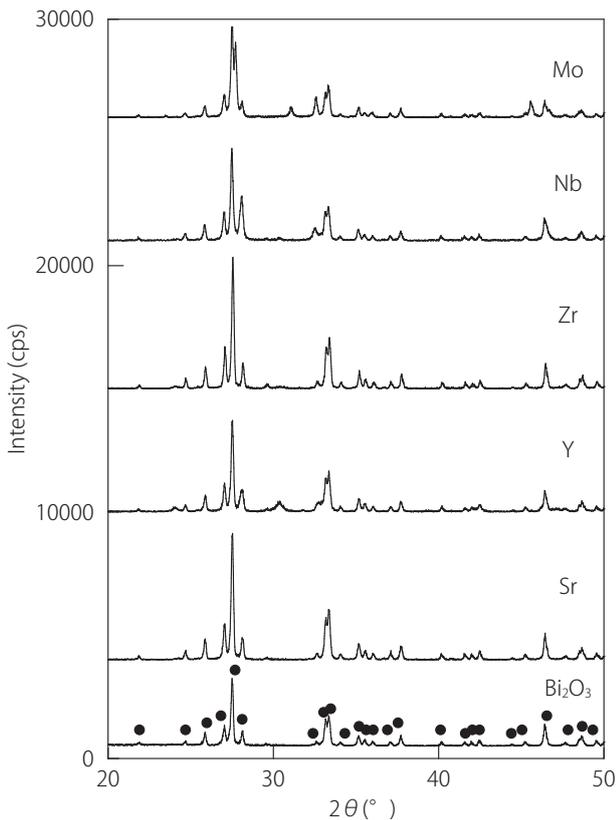


図1：Bi₂O₃ および (Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：Sr、Y、Zr、Nb、Mo)のX線回折パターン

注：●=単斜晶系(Bi₂O₃、ICDD No.14-699)。

考えられる。Bi³⁺ (0.102 nm (6配位))の一部を、イオン半径の異なるSr²⁺ (0.116 nm (6配位)) Y³⁺ (0.0892 nm (6配位))、Zr⁴⁺ (0.0720 nm (6配位))、Nb⁵⁺ (0.064 nm (6配位))、Mo⁶⁺ (0.060 nm (6配位)) で置換したが、Bi₂O₃単体および(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：Sr、Y、Zr、Nb、Mo)で格子定数にはほとんど変化は認められなかった(Shannon and Prewitt, 1969)。

3.2 炭素燃焼特性

700 °Cで熱処理したBi₂O₃および(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：Sr、Y、Zr、Nb、Mo)に、それぞれ2 wt%の炭素を混合したもののDSC結果を図2に示す。DSC曲線の発熱ピーク頂点の温度を炭素燃焼温度として、比較検討した。Bi₂O₃の炭素燃焼温度414 °Cであった。Bi₂O₃に較べてSr、Y、Zr、Nb、Moを固溶させた(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}すべてで炭素燃焼温度の低下が観測された。

先に報告した700 °Cで熱処理した(Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0.01 ~ 0.25)では、以下のことが分かっている。x = 0.10以下ではBi₂O₃単体よりも炭素燃焼温度の低下し、最も低い炭素燃焼温度380 °Cがx = 0.01と0.02で観測された。X線回折結果から、x = 0.10以下では主構成相は単斜晶系であった。700 °Cでの熱処理によって、x = 0.10以下では粉末同士の焼結が進み非常に硬い塊状であったが、x = 0.15 ~ 0.25では柔らかい顆粒状であった。(Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_xのイオン伝導率および比表面積と炭素燃焼温度の間には相関関係が確認できなかった(Nakayama, 2024)。

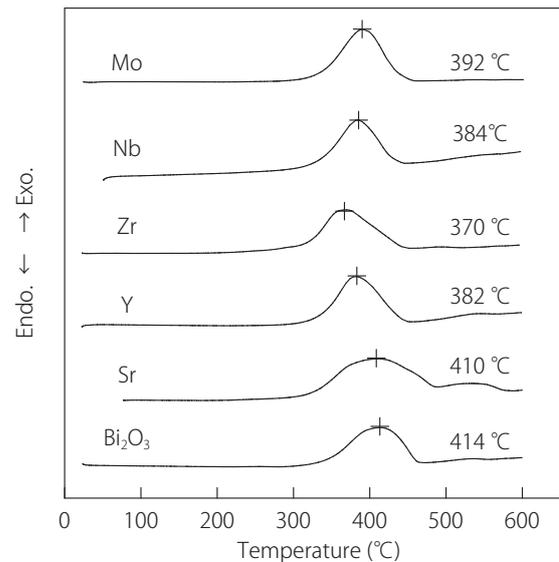


図2：2 wt%炭素 / Bi₂O₃および2 wt%炭素 / (Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：Sr、Y、Zr、Nb、Mo)のDSC結果

本報告で調製した23種類の(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：金属元素)に2 wt%炭素を混合して測定した炭素燃焼温度(DSCピーク頂点温度)、Mⁿ⁺のイオン半径(6配位)、MO_xの1酸素原子当たり(M-O)の生成エンタルピーを表2にまとめた(Shannon

表2：(Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058} (M：金属元素)の2 wt%炭素 / (Bi₂O₃)_{0.942}(MO_x)_{0.058}のDSCピーク頂点温度(炭素燃焼温度)：CCT、Mⁿ⁺のイオン半径(6配位)：r_{Mⁿ⁺}(Shannon and Prewitt, 1969)、MO_xの1酸素原子当たり(M-O)の生成エンタルピー：E_{M-O}(日本化学会, 1993)

	CCT (°C)	r _{Mⁿ⁺} (nm)	E _{M-O} (kJ·mol ⁻¹)
Ca(II)	369	0.100	-635
Sr(II)	410	0.116	-593
Ba(II)	396	0.136	-548
Ni(II)	374	0.0700	-240
Cu(II)	397	0.073	-157
Zn(II)	392	0.0745	-348
Al(III)	392	0.0530	-559
Cr(III)	388	0.0615	-380
Mn(III)	387	0.058	-320
Fe(III)	384	0.055	-275
Co(III)	354	0.0525	-297
Ga(III)	391	0.0620	-363
In(III)	387	0.0790	-309
Si(IV)	394	0.0400	-455
Ge(IV)	389	0.0540	-290
Ti(IV)	387	0.0605	-472
Zr(IV)	370	0.0720	-550
Hf(IV)	373	0.071	-572
Sn(IV)	383	0.0690	-289
Nb(V)	392	0.064	-380
Ta(V)	390	0.064	-409
Mo(VI)	392	0.060	-248
W(VI)	394	0.058	-281

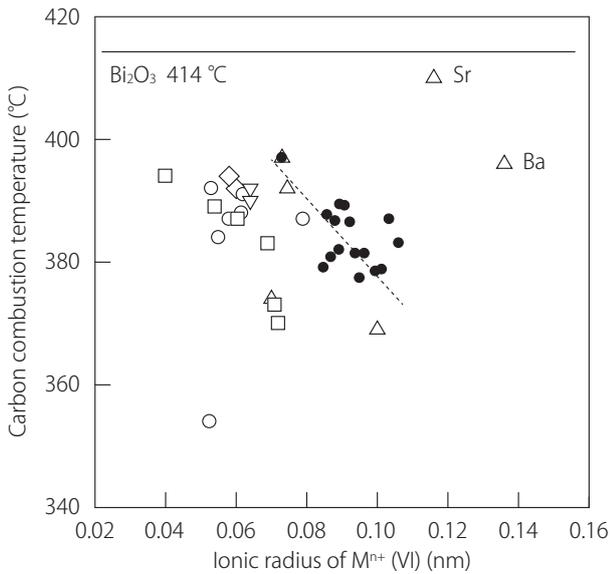


図3: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ (M: 金属元素) の M^{n+} のイオン半径 (6 配位) と 2 wt% 炭素 / $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ の DSC ピーク頂点温度 (炭素燃焼温度) との関係
 注: <表2のデータ> \triangle : M^{2+} , \circ : M^{3+} , \square : M^{4+} , ∇ : M^{5+} , \diamond : M^{6+} , <表1のデータ> \bullet : RE^{3+} (RE: 希土類元素)。

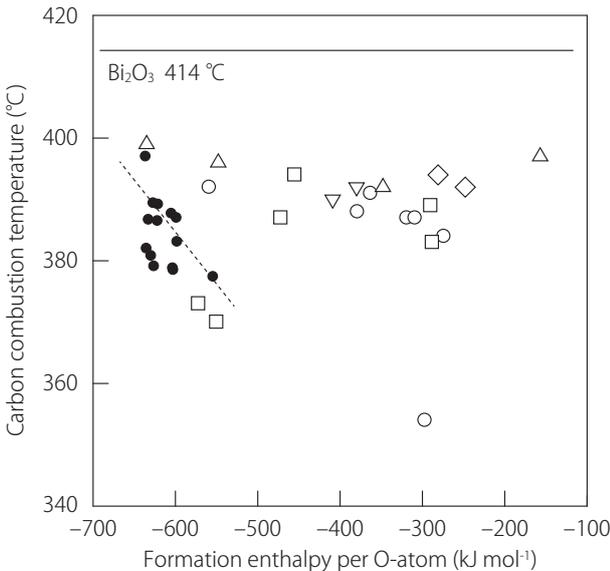


図4: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ (M: 金属元素) の MO_x の 1 酸素原子当たり (M-O) の生成エンタルピーと 2 wt% 炭素 / $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ の DSC ピーク頂点温度 (炭素燃焼温度) との関係
 注: <表2のデータ> \triangle : M^{2+} , \circ : M^{3+} , \square : M^{4+} , ∇ : M^{5+} , \diamond : M^{6+} , <表1のデータ> \bullet : RE^{3+} (RE: 希土類元素)。

and Prewitt, 1969; 日本化学会, 1993)。さらに、 M^{n+} のイオン半径と炭素燃焼温度の関係および M-O の生成エンタルピーと炭素燃焼温度の関係を、それぞれ図3および4に示す。

先に報告した 16 種類の $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.03}$ を含めて、 Bi_2O_3 へ Co を固溶したもので最も低い炭素燃焼温度 354 °C が観測された。この炭素燃焼温度は Shang らが報告している Co_3O_4 - Bi_2O_3 系とも一致する (Shang et al., 2017)。図3中の破線は、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.03}$ におけるイオン半径と炭素燃焼温度との関

係を示しており、イオン半径が大きくなると炭素燃焼温度が低下する傾向が認められる。本報告で調製した 23 種類の $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ を加えた場合でも、Sr と Ba を除くとイオン半径が大きくなると炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。炭素燃焼温度が低下する理由として、格子に歪みが生じて格子間酸素 O が脱離し易くなることが考えられる。 Bi^{3+} のイオン半径 (6 配位) は 0.102 nm であり、 Bi_2O_3 への固溶元素は Ba^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} を除くと、イオン半径は Bi^{3+} より小さい (Shannon and Prewitt, 1969)。格子に歪みが生じることが期待されるイオン半径が小さい固溶元素であったが、イオン半径が小さいほど炭素燃焼温度の低下が小さかった。

図4に示す 1 酸素原子当たりの生成エンタルピーと炭素燃焼温度の関係では、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.03}$ における関係 (破線) と本報告で調製した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ における関係は傾きが異なるものの、1 酸素原子当たりの生成エンタルピーが大きくなるに従い炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。 Bi_2O_3 の 1 酸素原子当たりの生成エンタルピー ($-191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) に較べて、先に報告した RE_2O_3 の 1 酸素原子当たりの生成エンタルピーは $-600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 前後とかなり小さい (日本化学会, 1993)。本報告で用いた固溶元素も CuO 以外は、 Bi_2O_3 の 1 酸素原子当たりの生成エンタルピーより小さい。したがって、 Bi_2O_3 に較べて格子間酸素 O を脱離し難いと考えられる。一方、 Bi_2O_3 への固溶元素の 1 酸素原子当たりの生成エンタルピーが大きくなると炭素燃焼温度が低下する傾向は、格子間酸素 O を脱離し易くなっているものと考えられる。現時点では、そのメカニズムは不明である。 Bi_2O_3 および $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ の炭素燃焼には、格子間酸素 O の他に、表面に付着した炭素 C との三相界面に吸着した活性化酸素 O も関わっていると思われる。このような現象は、Bi が不活性電子対効果を示す元素であることや Bi_2O_3 および $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ の電子伝導およびホール伝導などの影響も考えられる。現在、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ 組成において本報告以外の元素を Bi_2O_3 に固溶した場合の炭素燃焼温度の変化についても調査中である。また、Shang らが報告している Co_3O_4 - Bi_2O_3 系では Co_3O_4 リッチ組成の $(\text{CoO}_{1.33})_{0.833}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.167}$ で最も低い炭素燃焼温度 330 °C が観測されていること (Shang et al., 2017) から、本報告で固溶元素として用いた酸化物 MO_x がリッチ組成となる MO_x - Bi_2O_3 系での炭素燃焼特性を検討する必要があると考えている。

4. まとめ

高い酸素供給特性を有する Bi_2O_3 は、優れた炭素燃焼特性を期待できる。実際に 700 °C で熱処理した Bi_2O_3 に 2wt% の炭素を混合した場合、炭素単独での燃焼温度 660 °C が 414 °C に下がった。 Bi_2O_3 希土類元素固溶体では、さらに炭素燃焼温度を低下できた。本報告では、 Bi_2O_3 への固溶元素 (M) として 2 ~ 6 価の Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, Mo, W を用いて、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ を調製し、それらの炭素燃焼特性について調べたところ、以下ことが分かった。X線回折測定の結果、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.942}(\text{MO}_x)_{0.058}$ は単斜晶系の単一相であり、固溶元素の違いによる格子定数の変化はほとんど認められなかった。すべ

での固溶元素で炭素燃焼温度は414 °C以下であり、Coを固溶したもので最も低い炭素燃焼温度354°Cが観測された。固溶元素のうちSrとBaを除くとイオン半径が大きくなると炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。金属元素と1酸素原子当たりの生成エンタルピーと炭素燃焼温度の関係では、1酸素原子当たりの生成エンタルピーが大きくなるに従い炭素燃焼温度が低下する傾向が認められた。

引用文献

- Harada, K., Oishi, T., Hamamoto, S., and Ishihara, T. (2014). Lattice oxygen activity in Pr- and La-doped CeO₂ for low-temperature soot oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, 559-568.
- Imanaka, N., Masui, T., Minami, K., and Koyabu, K. (2005). Promotion of low-temperature reduction behavior of the CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ solid solution by addition of silver. *Chemistry of Materials*, Vol. 17, 6511-6513.
- Nakayama, S. (2002). Electrical properties of (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} ceramics (RE = Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Ceramics International*, Vol. 28, 907-910.
- Nakayama, S. (2021). Improvement of low temperature carbon combustion catalyst characteristic caused by mixing Bi₂O₃ with Ti₂O₃. *Scientific Reports*, Vol. 11, 9574.
- Nakayama, S. (2024). Carbon oxidation activity of complex oxides (Part 3): Low temperature carbon combustion characteristics of (Bi₂O₃)_{0.97}(RE₂O₃)_{0.03} (RE: rare earth). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 132, 699-704.
- 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., Sakamoto, M. (2011). Carbon oxidation activity of complex oxides (Part 1) RE₂CuO₄ (RE=La-Gd) and RE₂Cu₂O₅ (RE=Dy-Yb, Y). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 119, 961-964.
- Nakayama, S., Kondo, 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 La_{0.9}Ag_{0.1}FeO_x synthesized at low temperature using co-precipitation method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 121, 95-99.
- 中山 享・馬越千晶・相原恵・秋月祐璃 (2021). 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. *科学・技術研究*, Vol. 10, 185-190.
- 日本化学会編(1993). *化学便覧(基礎編)改訂4版*, 285-294.
- Shang, Z., Sun, M., Chang, S., Che, X., Cao, X., Wang, L., Guo, Y., Zhan, W., Guo, Y., and Lu, G. (2017). Activity and stability of Co₃O₄-based catalysts for soot oxidation: The enhanced effect of Bi₂O₃ on activation and transfer of oxygen. *Applied*

Catalysis B: Environmental, Vol. 209, 33-44.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, Vol. 25, 925-946.

受稿日：2024年11月14日

受理日：2024年12月11日

発行日：2024年12月25日

Copyright © 2024 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

[doi https://doi.org/10.11425/sst.13.193](https://doi.org/10.11425/sst.13.193)