LaNi₅ 触媒の酸化調製過程における結晶成長の測定[†]

尾上 薫・井上勝博・城塚 正

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

LaNi₅の固相酸化反応を利用した触媒調製法は、高活性なNi触媒を簡便かつ再現性良く作製する手法として注目されている。そこで、前報²⁾では、高温酸化領域(673 K以上)において、Niの酸化の進行と共に粉化現象を伴う調製法に関し検討を加えた結果、比表面積の増加は図れるが、Niの平均結晶子径も増大することを明らかにした。しかし、粉化を伴う場合の結晶成長に関しては過去に報告例がなく、結晶子径の増大過程での比表面積の変化を把握することが触媒調製の鍵となっている。そこで本研究では、NiおよびNiOの結晶成長速度を測定することにより、Ni酸化過程における結晶子径の増大に及ぼす操作因子の影響を明確にするとともに、結晶子径の増大と比表面積の増加との相関性について知見を得たので報告する。

実験装置および方法

LaNi₅(100/170 mesh) 500 mgを、623 K、酸素分圧 P_{O_2} = 14.5 kPa (希釈ガスは高純度窒素)の下でLaのみ酸化した試料(R_{cNi} = 7.0 nm)を出発物質として用い、以下の実験を行った。ここで、Ni、NiOの平均結晶子径を R_{cNi} 、 R_{cNiO} と表す。

酸化反応を伴わない R_{cNi} の熱成長測定 R_{cNi} の熱成長速度に関する実験として、窒素雰囲気下での測定を行った。すなわち、熱成長温度 T_H を673~923 Kと設定し、 R_{cNi} の熱成長速度に対する温度依存性の検討および熱成長過程でのBET比表面積 S_H [$m^2 \cdot kg^{-1}$]の変化を測定した。

Niの酸化過程における酸化温度の R_{cNiO} および比表面積に及ぼす影響 実験方法は前報²⁾とほぼ同様であるが、本研究では、出発物質に対し操作因子としてNi酸化温度 T_H [K]に着目し、酸化の進行に伴う R_{cNiO} およびNi酸化過程での初期重量基準のBET比表面積 S_H [$m^2 \cdot kg^{-1}$]の変化を測定した。

酸化反応を伴わない R_{cNiO} の熱成長測定 R_{cNiO} の熱成長速度に関する実験として、Ni酸化後の試料に対し

i) 窒素雰囲気下、ii) 酸素雰囲気下の二通りの測定を行った。すなわち、i)の場合はNiの酸化が終了した時点(重量測定で確認)を $t_H = 0$ とし、温度を一定に保ちながら酸素の供給を止め R_{cNiO} および S_H の経時変化を測定した。また、ii)の場合は、 $t_H = 0$ 以降もNi酸化時と同じ混合ガスを供給し続け、 R_{cNiO} および S_H の測定を行った。

X線回折による結晶子径の測定 R_{cNi} の算出にはNi(111)を用い、 R_{cNiO} はNiO(200)から算出した。また、測定試料中にNiとNiOの両者が存在している場合は、Ni(111)とNiO(200)が重なり明瞭な判別が得られないため、Ni(200)とNiO(111)を利用して R_{cNi} 、 R_{cNiO} を算出した*。

実験結果および考察

a) 窒素雰囲気下での R_{cNi} の熱成長速度 出発物質を用いた場合の窒素雰囲気下における R_{cNi} の経時変化の温度依存性をFig. 1に示す。これより、 T_H の増加に伴い初期成長速度が増大するが、 T_H が一定の下では熱成長速度は経時的に減少傾向を示すことが明らかとなった。また、 T_H が623 K以下では30時間経過後も R_{cNi} の変化はほとんど認められなかった。そこで、熱成長に関する速度論的取り扱いとして、金属の表面自由エネルギーの減少が推進力となる結晶子表面積基準の成長速度式^{4,5)}の適用を試みた。

$$\frac{dS_P}{dt_H} = -C \cdot S_P^n \quad (1)$$

ここで、 S_P [$m^2 \cdot kg^{-1}$]はNi結晶子の比表面積、 C は速度定数である。また、重量基準のNi結晶子の全体積を V [$m^3 \cdot kg^{-1}$]とすると、Wynblattらにより R_{cNi} はEq. (2)で示される⁶⁾。

$$R_{cNi} = \frac{a \cdot V}{S_P} \quad (2)$$

ここで、 a は結晶子の形状係数を示し、半球形仮定の場合は3、立方体仮定の場合は5である。Eq. (2)をEq. (1)に代入し、初期条件 $t_H = 0$ で $R_{cNi} = R_{0Ni}$ の下に解くと、Eq. (3)が求まる。

$$\left[\begin{aligned} (R_{cNi}/R_{0Ni})^{n-1} &= 1 + K_H \cdot t_H \\ K_H &= C \cdot (n-1) \cdot (aV)^{n-1} / R_{0Ni}^{n-1} \end{aligned} \right] \quad (3)$$

Fig. 1に立方体仮定でのEq. (3)を適用し、Marquardt法

[†] 1986年9月6日受理

^{††} 〒160 新宿区大久保3-4-1

* 予備実験の結果、Ni酸化後の試料に関しNiO(111)と、NiO(200)から算出した R_{cNiO} の値はほぼ一致したが、出発物質に関しNi(111)とNi(200)から算出した R_{cNi} は、Ni(111)を用いた場合の方が大きい値となった。

Fig. 1 Time course of R_{cNi} change under N_2 atmosphere

Table 1 The values of n and K_H described in Eq.(3)

T_H [K]	n [-]	K_H [h ⁻¹]
673	10	0.042
773	10	0.63
823	10	3.1
873	10	12.0

を用いて n および K_H を算出した結果を Table 1 に示したが、 T_H によらず $n=10$ と求まった。一方、 K_H のアレニウスプロットを Fig. 2 に示したが、これより活性化エネルギー E_a は $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求まった。ここで、 n の値は Richardson ら³⁾ が 17 wt% Ni/SiO₂ を用いて 723 ~ 873 K の温度範囲で得た結果とほぼ一致した。さらに、Ruckenstein と Pulvermacher^{4,5)} の報告では、 $n > 4$ の場合表面拡散律速となることから、本実験の温度範囲における熱成長速度は、Ni 結晶子の表面拡散が律速段階であり、この点に関しては従来の Ni 担持触媒と同一であると考えられる。

b) 酸化反応で生成した R_{cNiO} の酸素および窒素雰囲気下での結晶成長 出発物質を $T_H=673 \sim 873 \text{ K}$ 、 $P_{O_2}=14.5 \text{ kPa}$ の条件下で酸化した場合の R_{cNiO} と Ni の NiO に対する転化率 X_{Ni} [-] との相関性を Fig. 3 に示した。ここで、 R_{cNiO} は NiO(111) の X 線回折から求めたものである。これより、 T_H が一定の下では R_{cNiO} は酸化の進行によらず一定の値を示し、経時的な変化は認められなかったが、 T_H の増加に伴い R_{cNiO} の一定値が増大することが明らかとなった。また、Ni 酸化後 30 時間までの R_{cNiO} の熱成長測定の結果では、窒素雰囲気下においても T_H に対し Fig. 3 と同じ一定値を示し、経時変化は認められなかった。本研究と同様な実験範囲における酸素雰囲気下での NiO の結晶成長に関する報告例としては、中山ら¹⁾

Fig. 2 Arrhenius plots of K_H

Fig. 3 Relation between R_{cNiO} and X_{Ni}

が担持型触媒を用いて行ったものがある。中山らによれば、 R_{cNiO} の経時的な成長は 873 K で認められず、この点では本実験の結果と一致しているが、 T_H の増加に伴い、 R_{cNiO} の値が増大する傾向については研究報告例が見あたらない。ここで、Fig. 3 の $T_H=823 \text{ K}$ の場合において $X_{Ni}=1$ に達するまでの Ni 酸化時間は 40 分であり、Fig. 1 に示した R_{cNi} の熱成長の影響はほとんど無視できる範囲である。Fig. 3 の他の温度条件下に関しても Ni 酸化時間内での R_{cNi} の熱成長は無視可能であり、生成した NiO は熱成長を示さないことから、 R_{cNiO} の増大現象は Ni の酸化時に生じるものと考えられる。また、酸化温度の違いにより R_{cNiO} が異なる理由としては、酸化過程における Ni イオンの外方拡散が高温になるほど顕著となるために、NiO の結晶子の外部成長が促進され、その結果 T_H の増大に伴い R_{cNiO} が増加したものと思われる。

Fig. 4 Effect of R_{cNi} on S_H

c) R_{cNi} および R_{cNi0} の熱成長が比表面積変化に及ぼす影響 Fig. 1 の $T_H = 873\text{K}$ において、 N_2 雰囲気下での熱成長過程における BET 比表面積 S_H の変化を R_{cNi} に対して整理したものが Fig. 4 である。Fig. 4 より R_{cNi} が增大するにつれて S_H の増加が確認された。 R_{cNi} の増大により S_H の増加が生じる理由の一つとして、結晶子径の増大に伴い発生する応力により Ni 結晶子の移動で生じる間隙に亀裂が生じることが考えられる。また、NiO の場合についても b) の熱成長測定の際 S_H の測定を行ったが、 R_{cNi0} と同様に経時の変化は認められなかった。

d) Ni の酸化過程における比表面積の増大要因 出発物質を用い、 $T_H = 723, 823\text{K}$ において X_{Ni} に対する Ni 酸化過程での $(S_H - S_{H0})$ の変化を示したのが Fig. 5 である。ここで、 S_{H0} は $X_{Ni} = 0$ における比表面積である。これより、 T_H によらず S_H は X_{Ni} に対して直線的に増加することが明らかとなった。 S_H が直線的に増加する理由としては、Ni の酸化過程がシュリンキング・コア・モデルで進行し、Ni から NiO への体積膨張により生じる応力が反応界面において一定に働くためであると考えられる²⁾。一方、Fig. 3 の結果も考慮すると、 T_H が高いほど反応後の R_{cNi0} の値は増大しており、このために c) の R_{cNi} の場合と同様に応力割れが増し、Fig. 5 において X_{Ni} に対する S_H の傾きが大きくなったものと考えられる。以上をまとめると次のとおりである。すなわち、 $LaNi_5$ の Ni 酸化過程においては、結晶子径の増大は酸化反応時において顕著に認められ、未反応 Ni および生成 NiO の熱成長の影響は無視可能である。さらに、Ni 酸化過程での比表面積の増加は、熱成長による結晶子径の増大による影響は少なく、Ni から NiO への比容積の増大による応力割れの影響によるものと考えられる。

Nomenclature

a = coefficient of crystallite shape [-]
 C = rate constant of crystallite growth

Fig. 5 Effect of X_{Ni} on $(S_H - S_{H0})$

in Eq. (1) [h⁻¹]
 E_a = activation energy [J·mol⁻¹]
 F_T = total molal feed rate [mol·s⁻¹]
 K = rate constant of crystallite growth [h⁻¹]
 n = exponent in Eq. (1) [-]
 P = partial pressure [Pa]
 R_c = average crystallite size [nm]
 S = specific surface area [m²·kg⁻¹]
 S_P = specific surface area of exposed metal [m²·kg⁻¹]
 T = temperature [K]
 t = time [h]
 V = specific volume of exposed metal [m³·kg⁻¹]
 X_{Ni} = conversion of Ni to NiO [-]
 < Subscripts >
 0 = initial
 II = Ni oxidation region
 H = crystallite growth during thermal treatment
 Ni = Ni
 NiO = NiO
 N_2 = nitrogen
 O_2 = oxygen

Literature cited

- 1) Nakayama, T., M. Arai and Y. Nishiyama : *J. Catal.*, **87**, 108 (1984)
- 2) Shiotsuka, T., K. Onoe and A. Yokoyama : *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 519 (1986)
- 3) Richardson, J.T. and J.G. Crump : *J. Catal.*, **57**, 417 (1979)
- 4) Richardson, E. and B. Pulvermacher : *AIChE J.*, **19**, 356 (1973)
- 5) idem : *J. Catal.*, **29**, 224 (1973)
- 6) Wynblatt, P. and N.A. Gjostein : *Prog. Solid State Chem.*, **9**, 21 (1975)

Measurement of Crystallite Growth in Preparation by Oxidation of LaNi_5 Catalyst

Kaoru Onoe, Katsuhiko Inoue and Tadashi Shiotsuka

Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

Key Words : Chemical Reaction, Catalyst, Lanthanum Nickel Alloy, Intermetallic Compound, Crystallite Growth, Oxidation

In the previous paper, it was made clear that high-temperature oxidation of LaNi_5 could produce catalysts with large surface area. However, the increase in surface area was accompanied by an increase in crystallite size, which suffered a lowering of dispersion.

In this study, the rates of Ni and NiO crystallite growth during thermal treatment were measured and the relation between increase in surface area and crystallite growth was examined.

It was found that neither crystallite size of unoxidized Ni nor NiO was changed in preparation of the catalysts, and the increase in surface area was caused by stress due to volume expansion from Ni to NiO.

木の葉および農業廃棄物の急速熱分解[†]

安西 晟・多田 豊*

鳥取大学工学部 資源循環化学科^{††}

森林中の落葉の一部は樹木の養分になっているが、一部は腐るにまかされており、伐採された樹木の葉は、枝条とともに森林内に放置されている。公園内の樹木、街路樹等の落葉は、ほとんど集められて焼却されている。また、農業廃棄物であるモミガラやワラは、一部の地域でそのまま燃料等として利用されているが、大部分は田畑で焼却されている。

本研究では、これらの廃棄物あるいは放置されている農林産バイオマスを熱分解ガス化して、使用しやすい形態にし、エネルギー資源あるいは化学工業用原料として回収することを目的として、木の葉および農業廃棄物を不活性気体中で急速熱分解し、生成するガス、留出液およびチャーの各収率とガスの組成を求め、コナラの辺材の結果と比較した。

実験

実験条件 木の葉の試料は、コナラ（落葉広葉樹）、クスノキ（常緑広葉樹）およびスギとアカマツ（常緑針葉樹）であり、農業廃棄物の試料はイネのモミガラとワラである。コナラとクスノキの葉は一辺 10mm の正方形に成型したものを、スギの葉とワラは長さ 10mm に切ったものを、アカマツの葉はそのまま丸めたものを、モミガラはそのままのものを、それぞれ熱分解した。比較のために用いたコナラの辺材は、約 $1 \times 1 \times 4$ mm の針状にしたものである。各試料の重量と含有水分を Table 1 に示す。熱分解温度は 873~1173 K である。

実験装置および方法 実験装置および方法は前報^{1,2)}とほとんど同じである。反応器はステンレス鋼 (SUS304) 製であり、反応部は内径 30 mm、長さ 120 mm である。系内をアルゴンガスで置換し、反応部内が設定熱分解温度で安定した後、試料を反応部に挿入して、これを急速熱分解した。試料の昇温速度は熱分解温度 873~1173 K に応じて約 $600 \sim 1700 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。

[†] 1986年11月29日受理

^{††} 〒680 鳥取市湖山町南4-101

* 名古屋工業大学 応用化学科