

# アルミニウム表面の酸化における白金添加の効果

服部将朋・羽田政明

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Effect of Pt Addition on Oxidation of Al Surface

Masatomo Hattori, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

### Abstract

The oxidation behavior of aluminum (Al) metal surface by platinum (Pt) has been investigated. The XRD patterns of Pt-Al composite powder heated at 900 °C for 1 to 3 h have shown peaks attributed to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the case of Al metal powder, these peaks were observed in the result of sample heated at 900 °C for 3 h. In the results of Raman spectroscopy, only Pt added samples have shown the crystalline phase transition from  $\theta$  to  $\alpha$  in the samples heated from 800 to 900 °C. This result indicates that the oxidation of Al surface is promoted by addition of Pt. The Pt-Al composites were still powdery after the heat treatments, while agglomeration was observed in undoped Al metal powder after similar treatments. It is likely that the addition of Pt promotes the oxidation of Al surface, and rapid formation of top-most alumina layer prevents agglomeration even over the melting point 660 °C of Al metal. The effect of Pt-promoted oxidation has also been detected in the Ar atmosphere with 0.2 ppm of O<sub>2</sub>.

**Key-words:** Platinum, Aluminum, oxidation, XRD, Raman spectroscopy

### 1. 緒言

アルミニウム (Al) は耐火セラミック、触媒や保護コーティングなど、広い分野において用いられている。その酸化物であるアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はいくつかの結晶相を有し、それぞれ物理的、化学的性質が異なるため、様々な用途で用いられる<sup>1,2)</sup>。例えば、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はその高い比表面積及び制御された細孔分布構造を有することから触媒担体や吸着剤として用いられている。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は均一粒子から構成されており、その硬度を生かして研磨剤、高融点を生かして耐火物として用いられる。

金属としての Al は、例えば、高温ガスタービンに用いられる熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC)

において、酸化物系セラミックス (トップコート) と Ni 基超合金などの耐熱材料の接合部分である金属層 (ボンドコート) に、NiAl や PtAl などの Al 含有量が多いアルミナイドとして用いられる<sup>3-6)</sup>。熱遮蔽コーティングにおける問題の一つとして、トップコートとボンドコートの間に生成する熱成長酸化層 (Thermally Grown Oxide: TGO) が<sup>3-5)</sup>、その対策として、ボンドコートの耐酸化性向上を目的とし、トップコートとの界面へ酸素バリア層 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層) を付与して界面制御する方法が検討されている<sup>5)</sup>。しかし、酸化過程で  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相転移する際、体積の収縮により応力の変化が起これ、これがボンドコートとの剥離を引き起こす原因となる<sup>6)</sup> ため、より低温、短時間で  $\alpha$

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成させるなど、Al の酸化挙動を制御する方法が検討されている<sup>7)</sup>。一方、ボンドコートにも用いられる Pt は、自動車排ガス浄化触媒などの環境浄化触媒や固体高分子形燃料電池の電極触媒をはじめ、様々な触媒に用いられており、高い酸化力を有する。例えば、Fe を添加した Pt 触媒が氷点下においても一酸化炭素 (CO) の酸化活性を示すという報告例もある<sup>8)</sup>。したがって、Pt の添加が Al の酸化挙動に対して影響する可能性があると考えられる。

本研究では、Al 金属粉末に Pt を添加した Pt-Al 混合粉末を温度や酸素濃度を変化させて熱処理を行い、生成する結晶相を評価することにより、Pt が Al の酸化挙動に与える影響を調べた。

## 2. 実験

### 試料粉末調製

評価する Pt-Al 混合粉末は、Al 金属粉末 (ニラコ (株)) にジニトロジアミン Pt 硝酸水溶液 (田中貴金属工業 (株)) を含浸させ、Pt の 1.0wt.% 相当量を添加し、120 °C で混合、乾燥を行うことによって得た。また、Pt-Al 混合粉末と Al 金属粉末の熱処理による結晶相の変化を観察するために、反応管に試料粉末を石英ウールとともに充填し、電気炉を用いて加熱した。熱処理には固定床流通式反応装置を使用し、純アルゴンガス (O<sub>2</sub> 濃度: 0.2 ppm)、もしくは O<sub>2</sub> = 0.15、0.2、0.4%、N<sub>2</sub> 希釈の混合ガス (100ml/min) を流通下、室温から 800 °C まで 10 °C/min の昇温速度で昇温したのち、さらに温度、保持時間を変化させて熱処理の異なる試料の作製を行った。熱処理条件は、800°C もしくは 900 °C まで昇温後、保持なしか、または 1、2、3 時間保持したのち室温まで降温した。調製した粉末は、XRD

測定 (リガク (株) MiniFlex II)、およびラマン分光測定 (レニショー (株) inVia) により結晶相の評価を行った。

## 3. 結果と考察

Fig.1 に Pt-Al 混合粉末の XRD 測定の結果を示す。Pt を添加した試料では、Al に起因するピークに加え、どの熱処理条件においても、合金である AlPt に起因するピークが確認された。また、熱処理温度が 900 °C の試料においては、熱処理時間に関わらず  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピークが観察された。Pt を添加していない Al 金属粉末においては、900 °C、3h 熱処理を行ったものにおいてわずかに  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピークが観察されたのみであった。また、Fig.2 に 900 °C、3 時間熱処理した Pt-Al の混合粉末と Al 金属粉末の XRD 測定の結果の比較を示す。異なる結晶相が形成されている様子がうかがえるが、 $\gamma$  や  $\theta$  などの中間相は結晶性が悪く同定が難しい。したがって、より詳細な生成相の評価を行うために、ラマン分光法を用いて評価を行った。Fig.3 に Pt-Al 混合粉末を用いたラマン分光測定の結果を示す。800 °C で熱処理を行った試料の結果から、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピーク<sup>9)</sup>が観察された。また、熱処理温度が上昇するに従って結晶相の変化が起こり、900 °C、3 時間の熱処理を行った試料では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピーク<sup>9)</sup>のみ観察された。この結果から、Pt を添加した試料において、800 °C までの熱処理により  $\theta$  相を形成するが、900 °C から  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移が始まることが示唆された。また、Al 金属粉末についても同様の測定を行ったが、900 °C、3 時間の熱処理を行った試料のみ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピークがわずかに観察されたのみで、熱処理による結晶相の変化の確認は出来なかった。これは、Al 金

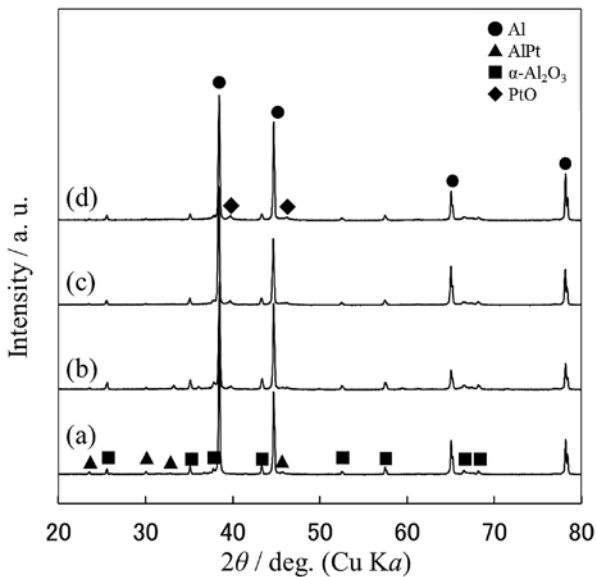


Fig.1 XRD pattern of Pt-Al composite powder heated at (a) 800 °C (only temperature rising), (b) 900 °C (only temperature rising), (c) 900 °C for 1 h, (d) 900 °C for 2 h, and (e) 900 °C for 3 h.

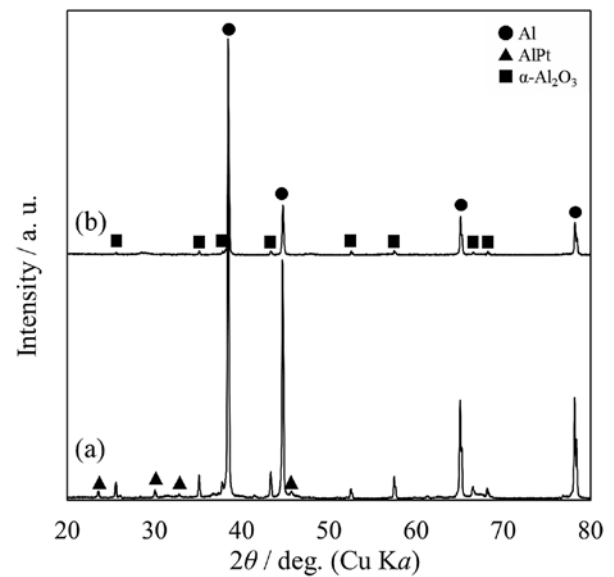


Fig.2 XRD pattern of (a) Pt-Al composite powder and (b) Al metal powder heated at 900 °C for 3 h.

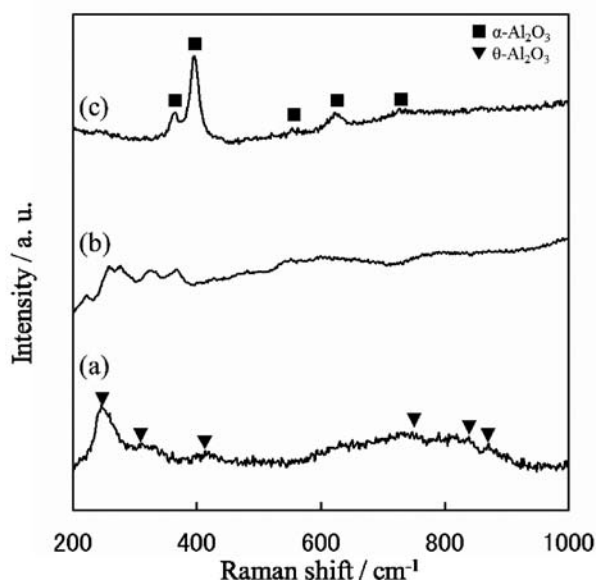


Fig.3 Raman spectrum of Pt-Al composite powder heated at (a) 800 °C (only temperature rising), (b) 900 °C (only temperature rising), (c) 900 °C for 3 h.

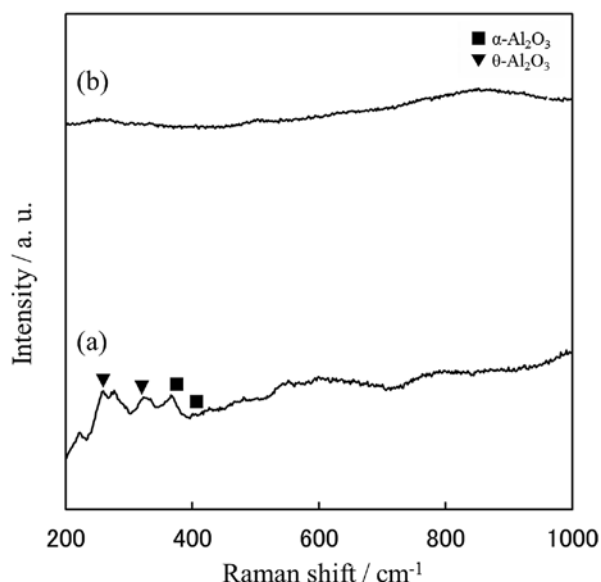


Fig.4 Raman spectrum of (a) Pt-Al composite powder and (b) Al metal powder heated at 800 °C (only temperature rising).

属粉末があまり酸化されずほとんどが金属であるためであると考えられる。PtとAlの合金形成の熱エネルギーは非常に低いため、Ptの添加時にAl-Pt間に強い相互作用が形成し、熱処理中にAlPtが生成したと考えられる。AlPtにおいては合金の表面や界面において $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する<sup>10)</sup>ことから、Ptの添加によるAlPtの形成により、わずかな酸素濃度においても酸化が促進されることが示唆された。

また、Pt-Al混合粉末を熱処理した試料においては粉末の状態を保っていたが、Al金属粉末では粉末の状態のほかに大きく凝集した粒子が観察された。Ptを添加しなかったAl粉末では800°Cと900°Cの熱処理で粒子の凝集が観察されたが、Ptを添加した試料では、同じ条件の熱処

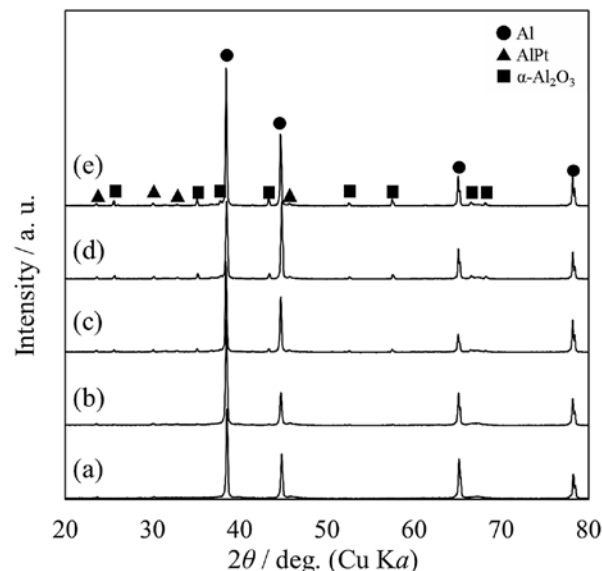


Fig.5 XRD pattern of Pt-Al composite powder heated at 900 °C for 3 h in oxygen concentration of (a) 0.2 ppm (in Ar), (b) 0.15 %, (c) 0.2 %, and (d) 0.4 %

理でも明確な粒子凝集は認められなかった。これは、Ptを添加した試料においてはAl金属粒子の表面酸化が急速に進行し、最表面にアルミナ層が形成されるために、隣接する粒子との融合成長が妨げられたことを意味する。

Fig.5に900 °Cで酸素濃度を異なる条件で3時間熱処理を行った試料に関するXRD測定の結果を示す。酸素濃度の増加に従ってAlPtに起因するピークの強度が減少し、PtOに起因するピークの強度が増大した。これは、酸素濃度の上昇にともなって、AlPtの形成よりPtの酸化が優先的に進行することを意味する。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に起因するピークの強度は、酸素濃度を上昇させても顕著な変化が認められなかった。これは、酸素濃度が0.15%以上の熱処理において、(1)より急速にAl表面に綿密な酸化層が形成され、その結果としてAl粒子内部への進行が抑制されたこと、(2)PtOが成長することにより活性点が減少し、酸化が抑制されたこと、などが影響したと考えられる。

#### 4. 総括

本研究では、Ptの添加がアルミニウムの酸化挙動に及ぼす影響を検討した。Pt-Al混合粉末とAl金属粉末の熱処理後の生成相は異なり、Ptの添加により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に起因するピーク強度が増大する傾向が認められ、Ptの添加がAlの酸化を促進する効果のあることがわかった。また、Ptを添加しなかったAl粉末では800°Cと900°Cの熱処理で粒子の凝集が観察されたが、Ptを添加した試料では、同じ条件の熱処理でも明確な粒子凝集は認められなかった。これはPt添加によりAl粒子最表面の酸化層形成が促進され、隣接する粒子との融合成長が妨げられたことを意味する。また、酸素濃度の異なる条件下で熱処理を行ったPt-Al混合粉末では、XRD測定の結果において、

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因するピーク強度に顕著な変化は認められなかった。Al 表面における急速な綿密な酸化物層の生成や PtO の成長による活性点の減少などが影響していると考えられる。

### 謝辞

本研究は「ぎふ技術革新プログラム推進地域」地域イノベーション戦略支援プログラムの助成を受けたものである。

### REFERENCES

- [1] V. P. Sirotkin, V. F. Shamrai, A. V. Samokhin, N. V. Alekseev, and M. A. Sinaiskii, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 342-349
- [2] 藤原進治、田村泰章、真木一、東紀史、竹内美明、住友化学 2007 (2007) 24-32
- [3] M. Wada, T. Matsudaira, T. Kato, and S. Kitaoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 2322-2329 (2013)
- [4] 松原秀彰、山口哲央、セラミックス、46 (2011) 549-555
- [5] 佐藤彰洋、松永康夫、吉澤廣喜、高橋耕雲、森信儀、石川島播磨技報、47 (2007) 1-6
- [6] T. F. An, H. R. Guan, X. F. Sun, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.*, 54, (2000) 301-316
- [7] 林重成、日本金属学会誌、77(2013) 200-209
- [8] A. Tomita, K. Shimizu, K. Kato, and Y. Tai, *Catal. Commun.*, 17 (2012) 194-199
- [9] G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt, and I. E. Wachs, *Novel Mat. Heterogen., Cat.* 437 (1990) 317-328
- [10] E. J. Felten, F. S. Pettit, *Oxid. Met.*, 10 (1976) 189-223