ISSN 1342-5129

チタン酸塩関連セラミックスの触媒機能に関する研究

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

2000

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第114号

目　　次

Abstract

第１章　研究概要及び構成…… 1
　１．１　はじめに…… 1
　１．２　研究概要…… 1
　１．３　研究体制…… 2
　１．４　執筆担当…… 2

第２章　ホーランダイト型触媒材料の合成と属性評価…… 3
　２．１　ホーランダイト型化合物の組成と構造…… 3
　２．２　ホーランダイト型触媒の高比表面積粉末…… 3
　２．２．１　高比表面積粉末の合成方法 …… 3
　２．２．２　高比表面積粉末の粒子特性 …… 5
　２．３　ホーランダイト型触媒の薄膜…… 7
　２．３．１　薄膜の作製方法 …… 7
　２．３．２　薄膜の表面性状 …… 8

第３章　ホーランダイト型触媒材料の窒素酸化物選択還元…… 11
　３．１　窒素酸化物の吸着…… 11
　３．１．１　窒素酸化物の吸着量 …… 11
　３．１．２　窒素酸化物の吸着化学種 …… 13
　３．２　窒素酸化物の選択還元反応…… 14
　３．２．１　粉末焼成法粉末による NO の転化挙動 …… 15
　３．２．２　高比表面積粉末による NO の転化挙動 …… 15
　３．３　酸素処理効果 …… 16
　３．４　期待される反応機構…… 18

第４章　今後に残された課題…… 19

第５章　研究成果…… 21
　５．１　オリジナル…… 21
　５．２　レビュー…… 21
　５．３　口頭発表…… 22
　５．４　特許…… 23
　５．５　受賞・表彰…… 23
　５．６　新聞発表等…… 23

Abstract

Selective reduction is one of catalytic reactions. In the selective reduction of nitrogen monoxide, nitrogen monoxide is preferentially reacted with a reductant such as hydrocarbons even in the presence of oxygen to be reduced to nitrogen or nitrous oxide. It was firstly discovered in 1990 that ZSM-5 showed such a catalysis using hydrocarbons as a reductant. As for hollandite-type catalysts, it was found one year before the starting of this special research that they made similar catalysis in preliminary experiments. The experiments were done under the following conditions; SV=2500h^{-1}, NO=1200ppm, C_3H_6=800ppm, and O_2=4% using a powder of a hollandite-type compound with only less than 1 m^2/g in specific surface area. Although the catalyst had only a small contact area with the reaction gas phase, it showed a considerably large value of the maximum NO conversion rate, 40 - 60 % at 823K. Hollandite -type compounds are better than ZSM-5 in stability at high temperatures, and they do not easily change in quality due to no need of any additives such as metals. On the other hand, we had known little fundamental properties of hollandite-type compounds as catalysts as well as the preparation processes of their powder with high specific surface area and thin films suitable for catalytic reactions. This research has been performed to overcome those problems and make further improvement of their catalytic function, and this report gives the outline of the contents.

In Chapter 2, the preparation process of fine powders and thin films of a hollandite-type compound is summarized including characterization of basic properties of those materials. In Chapter 3, we characterize the adsorption amount and adsorption species of nitrogen oxides on a hollandite-type catalyst in powder and thin film. In addition, we summarize the feature of the selective reduction of nitrogen monoxide on the catalyst and its improvements made by a fine powder and a thin film of the catalyst. The following section gives a description of a newly developed pretreatment method by which the adsorption amount of nitrogen monoxide on the catalyst can be largely increased in the temperature range concerning to the selective reduction. In the last section of the Chapter, we describe a speculated reaction mechanism of the selective reaction. In Chapter 4 is given a few interesting problems remained and a prospect of the hollandite-type catalyst, and the outputs are listed in Chapter 5.

1章　研究概要及び構成

1．1　はじめに

大気汚染の主要な元凶物質の一つは窒素酸化物である。この物質による汚染形態は光化学スモッグ，酸性雨，オゾン層の破壊などである。数種の窒素酸化物のうち一酸化窒素が特に問題となる。一酸化窒素は本来，自然界に僅かしか存在せず，そのほとんどはボイラー等での高温燃焼の際に燃焼中の窒素化合物と酸素が反応して形成され，大気中に放出される。発生源は工場等の固定的なものと自動車等の移動体的なものに大別され，それに対応して窒素酸化物の除去法も異なるが，いずれも触媒が重要な役割を演じている。前者では，V_2O_5/TiO_2系の触媒を用いたアンモニア脱硝法[1]が効果をあげている。一方，移動体発生源のうち，理論空燃比近傍で作動する自動車ガソリンエンジンでは HC, CO, NO_Xを同時に浄化できる3元触媒法が実用化している。後者については，省エネルギーと環境保全の視点から，消費燃料の抑制のため希薄燃焼エンジンへの移行が強く求められている。希薄燃焼条件の排気ガスは理論空燃料比の場合に比べ多量の酸素（数%）を含む。高濃度の酸素が共存すると3元触媒は被毒するため既存の触媒系は希薄燃焼エンジンでは使用できない。90年初頭に ZSM-5ゼオライトや金属酸化物による選択還元触媒活性[2][3]が報告され，斬新な触媒材料の開発が強く求められてきた。

そのような状況を踏まえ，新たな視点から我々は，熱的安定性などゼオライトにはない特徴を有するホーランダイト型化合物に関して選択還元触媒性を検討し，その特性が潜在することを見出した。それまでホーランダイト型化合物は一次元性という特徴を活かし，イオン伝導性を理論と実験の両面から密接に連携して精査できるモデル物質として著名であったが，触媒作用についてはほとんど何も知られていなかった。本特別研究は，その潜在する特性の本質を解明し，斬新な特性を有する選択還元触媒を開発するために始めたものである。開発にあたり，我々は対象とする系をできるだけ単純にし，反応の本質に直接的に迫るため，触媒に金属や金属酸化物などの微量成分の担持を行わず，材料そのものの表面を触媒反応に活用することで研究を進めてきた。

1．2　研究概要

一酸化窒素の選択還元分解は，酸素の共存下において一酸化窒素が酸化剤として優先的に還元剤と反応し，窒素に分解されることを意味し，この環境を創出できる触媒が選択還元触媒である。前項でも記したように，一酸化窒素に関しては90年代始めに ZSM-5で初めてこの種の触媒作用が見出された。ホーランダイト型複合酸化物については，本特別研究開始の約1年前に，予備的な実験によって類似の触媒特性を有することが見出された。予備実験は，固相焼成法で得られた小比表面積（$1\ m^2g^{-1}$以下）の粉末試料を用い，$SV=2500h^{-1}$，一酸化窒素（NO，1200ppm），プロピレン（C_3H_6，800 ppm），酸素（4％）の条件下で行われたが，それでも823K において約40～60％の NO 最大転化率を示した。ホーランダイト型化合物は，ZSM-5と異なり高温でも結晶構造が安定であり，さらに無担持触媒であるため，担体と担持物質の反応の心配がないことや触媒反応の解析を行いやすいなどの長所があった。しかし一方で，従来の触媒に比べて基本的性質がほとんど何も知られていないうえに，触媒用途に適した高比表面積粉末や薄膜の合成方法も未知の状況であった。本報告書には，これらの問題点を克服し，ホーランダイト型化合物の触媒特性の本質の解明と触媒特性の向上を図るため，実施した実験とその結果，及び考察の概要をまとめた。以下では，各章の内容を概説する。

第2章では，ホーランダイト型触媒材料のゾルゲル法による高比表面積粉末の合成方法やスピンコーティング法による薄膜の合成方法，及び高比表面積粉末の粒子特性や薄膜の表面性状などの基本的属性の解析結果を概説した。第3章には，ホーランダイト型化合物による一酸化窒素の吸着量や吸着種の測定とその解析結果を高比表面積粉末と薄膜について概説するとともに，ホーランダイト型触媒による選択還元反応の特徴の解析と，高比表面積化や薄膜化による機能向上及び高性能化に向けた新たな発見について概説する。また同章の最後では，未だ実験的に補足しなければならない部分があるが，ホーランダイト型触媒による一酸化窒素の選択還元分解の反応機構について期待されるモデルを説明する。第4章では残された課題及び将来展望を記述し，第5章には本研究による成果をリストに

してまとめた。

1．3　研究体制

課題責任者：総合研究官　渡辺　遵
課題担当者：主任研究官　佐々木高義
　　同　　森　利之（第１グループ）
重点研究支援協力員：鈴木　潤
外来研究員：連携大学院　藤本憲次郎
　　（東京理科大学大学院理工学研究科）

1．4　執筆担当

第１章～５章　渡辺　遵，図面は連携大学院生藤本憲次郎氏の協力による。

2章　ホーランダイト型触媒材料の合成と属性評価

2．1　ホーランダイト型化合物の組成と構造

新触媒はチタンあるいはスズを主成分とするホーランダイト型複合酸化物である。一般化学式は $A_xM_yN_{8-x}O_{16}$（以下 AMNO と略記）で表され，x，y≦2である。Aはアルカリ金属，Mは2価または3価金属，Nは4価金属で代表される。この物質は図2.1のトンネル構造を有する。その骨格構造は，通常，正方対称をもち，（M，N）O_6八面体からなる。単位胞のa，c軸長はそれぞれ約1.02nmと0.3nmである。トンネルは4回軸に沿い，単位胞に2本含まれ，内部をアルカリイオンが占める。一連の組成のうち，$K_xGa_yTi_{8-y}O_{16}$（以下KGTO）および $K_xGa_ySn_{8-y}O_{16}$（KGSO）などが優れた触媒特性を示す。

2．2　高比表面積ホーランダイト型触媒材料

ホーランダイト型複合酸化物の中でも $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$（KGSO）は窒素酸化物の選択還元触媒として優れた特性を有することが期待される。この触媒性能をさらに向上する方策の一つとして材料の高比表面積化をはかり，活性サイトを増やすことが考えられる。ホーランダイト型複合酸化物の合成は，これまで約1400K以上の高温で原料粉末（酸化物や炭酸塩等）の混合物を熱処理する粉末焼成法で行われていた。この方法で得られる粉末は高温熱処理のため粒成長等により比表面積が1 m^2g^{-1}以下となり，触媒反応に必要な接触面積は非常に小さかった。そこで本研究では，KGSOの高比表面積粉末の合成プロセスの構築を目指した。

粒成長抑制の視点から合成温度を下げるため，本研究では，金属アルコキシドを原料としたゾル-ゲル法による合成プロセスを開発した。一般的には当該物質のように最終目標物質の成分が二成分以上の複成分系になると，原料の各金属アルコキシドの加水分解速度が異なるため，原料や溶媒の選択が目的物質の合成に大きく影響する。またアルカリ金属を含んだ化合物の場合，加水分解後にアルカリ金属を的確にゲル中に留める対策をとる必要がある。主に原料選択，有機溶媒の選択，加水分解条件に注意を払い，最適な合成条件を探索した。

2．2．1　高比表面積粉末の合成方法

効率的な，試料作製と混合ゾルの安定化を図るため，各原料の溶解に同種の溶媒を用いることを目指した。その結果，2-メトキシエタノール（$CH_3OC_2H_4OH$）が各金属アルコキシドに適することを突き止めた。以下では当該溶媒を用いたKGSO粉末の作製法を概説する。

金属アルコキシド原料には，$K(n\text{-}OC_3H_7)$，$Ga(n\text{-}OC_4H_9)_3$，及び $Sn(t\text{-}OC_4H_9)_4$ を用いた。$K(n\text{-}OC_3H_7)$ 1.6560g，$Ga(n\text{-}OC_4H_9)_3$ 4.8750g，$Sn(t\text{-}OC_4H_9)_4$

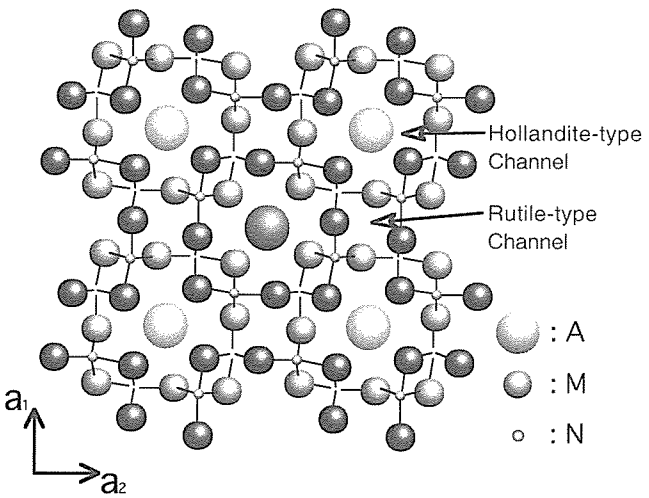

図2.1　　ホーランダイト型結晶構造

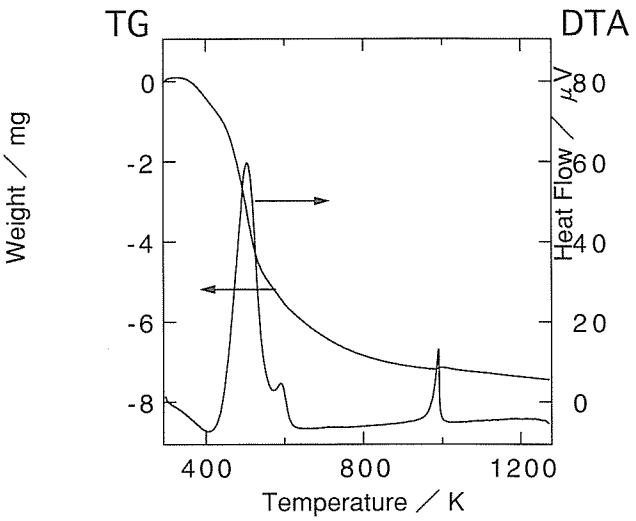

図2.2　　ゾル-ゲル法乾燥ゲルの熱重量-示差熱分析曲線

20.803g を，それぞれ $CH_3OC_2H_4OH$20ml に溶解させた。$CH_3OC_2H_4OH$ は，予めモレキュラシーブス３Ａにより脱水処理を行ない，上澄みを使用した。３種の金属アルコキシド溶液を混合し，室温で５時間以上攪拌を行い，前駆体溶液とした。以上の操作は，大気中の水分等による金属アルコキシドの分解を防止するため，グローブボックス中（アルゴン雰囲気下，H_2O 濃度４ppm 以下）で行なった。攪拌した前駆体溶液に，加水分解に必要な理論当量の蒸留水約4.9ml を含んだエタノール溶液120ml を，10ml min^{-1}以下の速度で滴下した〈注〉。水をエタノールで希釈したのは，特定な金属アルコキシドが優先的に加水分解することを抑制するためである。前駆体溶液は，このエタノール溶液を全て加え終えた直後に白色ゲル化した。その後30分間放置し，得られた湿潤ゲルを383K で蒸発乾固させた。乾燥後，ゲルを粉砕し，さらに383K で乾燥させた。乾燥ゲルを白金ルツボに移し，電気炉で３時間熱処理を行ない，目的試料を得た。ゲルの結晶化温度等を明らかにするため，乾燥ゲルの熱重量分析測定（TG）及び示差熱分析（DTA）を行なった。図2.2にはメトキシエタノール溶媒により作製した乾燥ゲルの熱重量-示差熱分析の測定結果を示す。400K 付近では乾燥ゲルに吸着している水分の蒸発によると思われる吸熱反応および重量減少が，500～700K 付近ではアルコール等の溶媒および残存有機物の燃焼によると思われる発熱反応および重量減少がみられた。1000K 付近の発熱反応は，この発熱ピークの前後の温度で熱処理した試料の粉末Ｘ線回折測定を行なった結果，発熱反応の前では非晶質，発熱反応の後では結晶質であった。このことから，この発熱は結晶化に伴うものと考えられる。

〈注〉エタノール溶液の滴下速度が速すぎたり，蒸留水を理論当量の３倍以上に値する量を用いて加水分解を行なうと，ホーランダイト相の他にルチル相の SnO_2が生成する。蒸留水を過剰に使用すると，加水分解で余った水が加水分解で生成された KOH の一部を溶解し，ゲルの組成にズレを起こす。

熱処理は，所定の温度に設定した電気炉へ乾燥ゲルを挿入する方法（以下，急加熱法）と，室温の電気炉に乾燥ゲルを挿入し300Khr^{-1}の速度で昇温，目標温度で３時間保持する方法（昇温法）の２通りを行った。図2.3に，メトキシエタノール系溶媒により作製した乾燥ゲルを昇温法により大気中各温度で3時間加熱処理した粉末Ｘ線回折図を示す。873K までは非晶質で，973K で結晶化した。この結果は，熱重量-示差熱分析結果

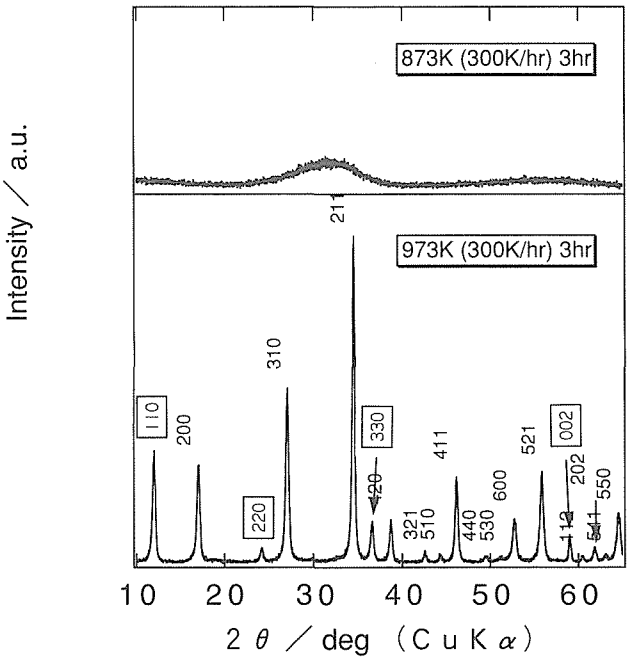

図 2.3　昇温法乾燥ゲルの熱処理後の粉末X線回折図

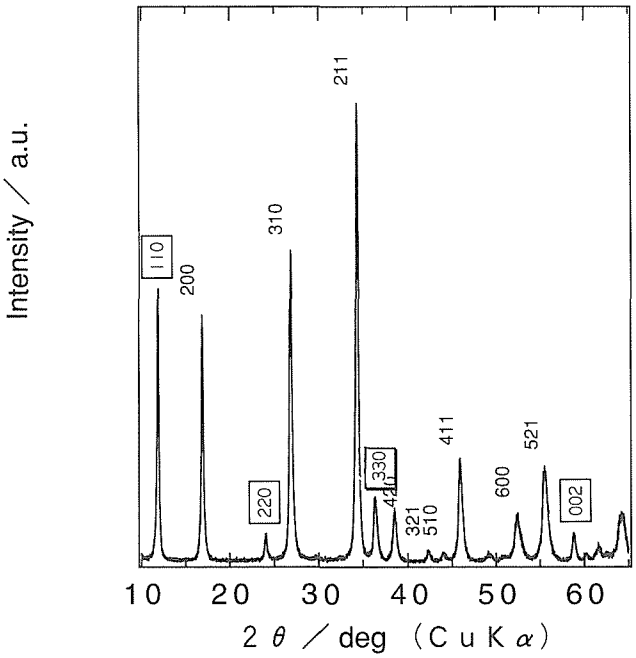

図 2.4　急加熱法乾燥ゲルの熱処理後の粉末X線回折図

と一致する。一方，急加熱法の場合，図2.4の粉末Ｘ線回折図にみられるように処理温度が773K のときにすでに結晶化していた。両方法で得られた粉末Ｘ線回折図は，ホーランダイト型構造の単一相であることが指数づけ[3]により確認された。急加熱法による粉末試料は，極薄く灰色がかった白色を呈しており，急激な有機物の燃焼により試料への酸素の供給が間に合わず不完全

燃焼を起こしたことが原因と考えられる。一方，昇温法による試料は全て白色を呈していた。

ホーランダイト単一相で得られた試料に関して，GaとSnはICP発光分光分析法により，Kは原子吸光分析法により化学分析を行った。化学組成は$K_{1.85}Ga_{1.85}Sn_{6.15}O_{16}$であった。

なお，溶媒にはベンゼンとエタノール系を用いることもできた。ただ，この場合には乾燥ゲルの熱処理時に最終生成物がコーキングを起こしすいことが分かったので，実質的には利用しなかった。

2．2．2　高比表面積粉末の粒子特性

ホーランダイト単一相で得られた試料に関しては，Scherrer法[4]により粉末X線回折図の002反射の積分強度幅からトンネル方向に沿った結晶子サイズの解析を，またHall法[4]により110-220-330反射の積分強度幅からトンネルに垂直方向の結晶子サイズの解析を行った。さらに，走査型電子顕微鏡S-5000(SEM，日立製作所）を用い，オスミウム蒸着（約4 nm）した試料により，結晶子および粒子形状の観察を行った。高精度全自動ガス吸着装置BELSORP28SA（日本ベル）を用い，77.4Kにおける窒素の吸脱着等温線を測定し，B.E.T.法[5]により比表面積の解析，及びDollimore-Heal法[6]により細孔径分布の解析を行なった。

(1)　結晶子サイズの熱処理温度依存性

乾燥ゲルの熱処理温度を上げていくに連れ，得られる粉末X線回折反射は鋭くなった。メトキシエタノール溶媒により得られた試料のHall法及びScherrer法による結晶子サイズの解析結果を図2.5及び図2.6に示す。この解析結果と比較するため，乾燥ゲルを973Kで3時間熱処理した試料の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果を図2.7（急加熱法）及び図2.8（昇温法）に示す。SEM像で見られる試料の結晶子サイズは，急加熱法そして昇温法のどちらの場合も，粉末X線回折法によって解析された結果と近似的に一致する。さらに，急加熱法の試料は結晶子の大きさに多少バラツキが生じたが，それに比べて昇温法による試料は均一な

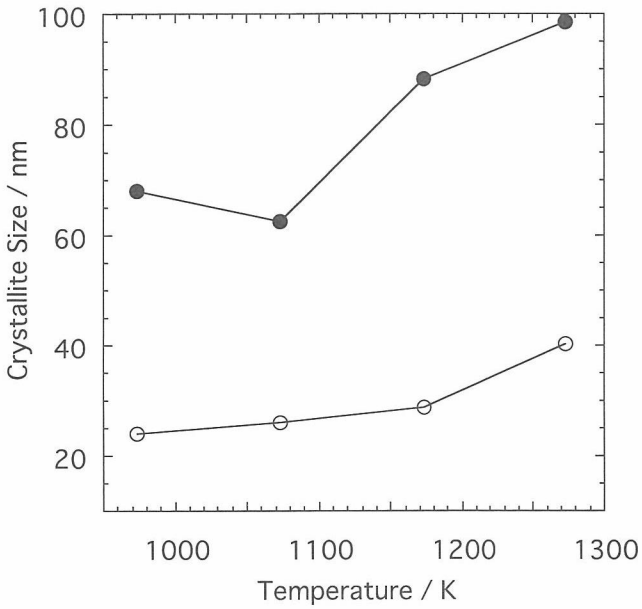

図2.6　結晶子サイズの熱処理温度依存性（Scherrer法：002反射）

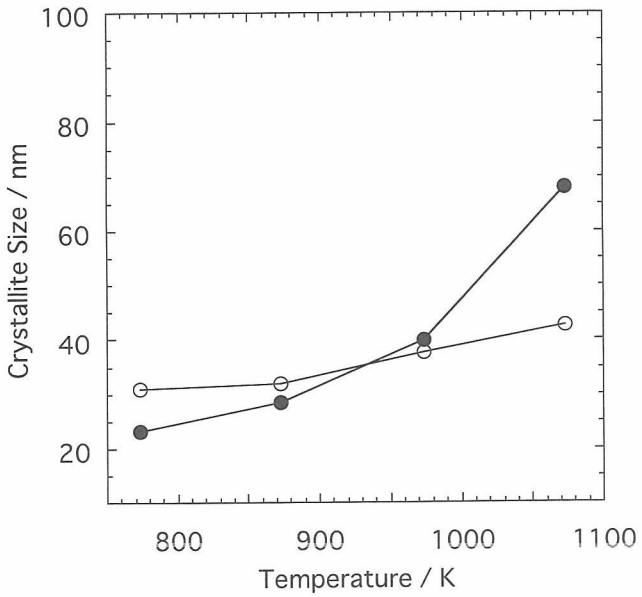

図2.5　結晶子サイズの熱処理温度依存性（Hall法：110-220-330反射）

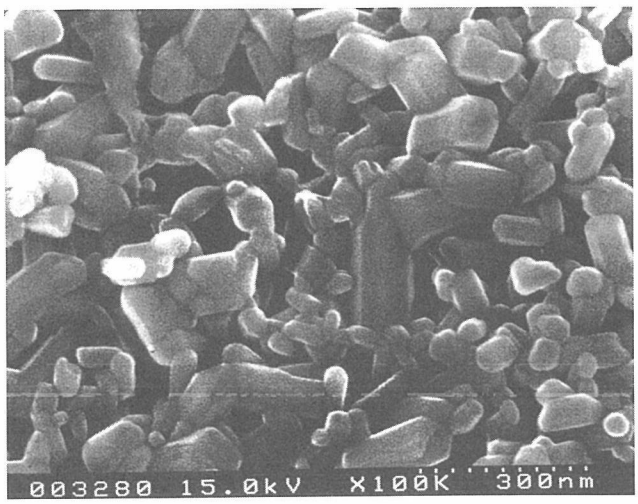

図2.7　急加熱法粉末の走査型電子顕微鏡像（973 K）

大きさの結晶微粒子である。急加熱法と昇温法，各々の結晶子サイズの熱処理温度依存性を比較した。いずれの熱処理方法による結晶子も hh0反射に関して顕著な変化は見られなかったが，002反射すなわちトンネル方向の長さに関しては熱処理温度が高くなるとともに大きくなる傾向がみられた。なお，ベンゼン－エタノール系を溶媒に用いた場合には粒成長の状況が明らかに異なり，溶媒の選択により結晶子の形態制御の可能性が期待されたが，現状では明確な結論に至っていないので本報告では触れない。

(2)　比表面積の熱処理温度依存性と細孔特性

様々な熱処理条件で得られた粉末試料に関して，窒素ガス吸脱着等温線（77.4K）を測定し，BET 法により比表面積の解析を行なった。熱処理温度との相関関係は図2.9，図2.10のようになった。酸化物等粉末を原料として高温焼成法により合成した試料（$0.8m^2g^{-1}$）に比べ，ゾル-ゲル法を用いて急加熱法により673K で3時間熱処理を行って得られた試料（$35.5m^2g^{-1}$）及び昇温法により973K で3時間熱処理を行って得られた試料（$27.8m^2g^{-1}$）では比表面積が40～50倍増大した。これはゾル-ゲル法を用い，結晶化温度を従来の高温焼成法より約500K ほど低温化でき，粒成長を抑制できたことによる。

図2.11および図2.12にメトキシエタノール系溶媒において急加熱法および昇温法により973K で3時間熱処

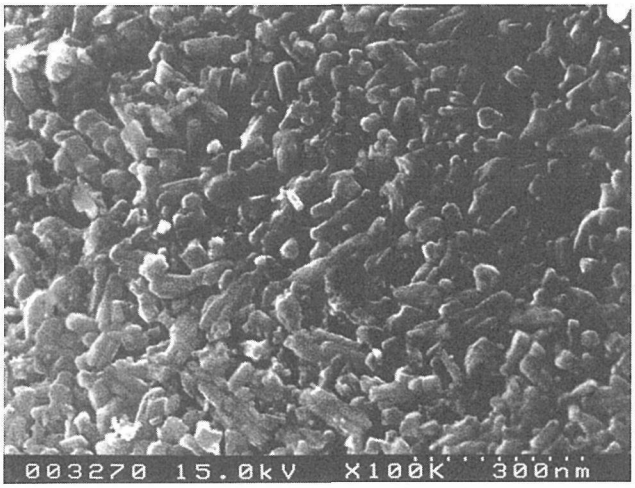

図 2.8　昇温法粉末の走査型電子顕微鏡像（973 K）

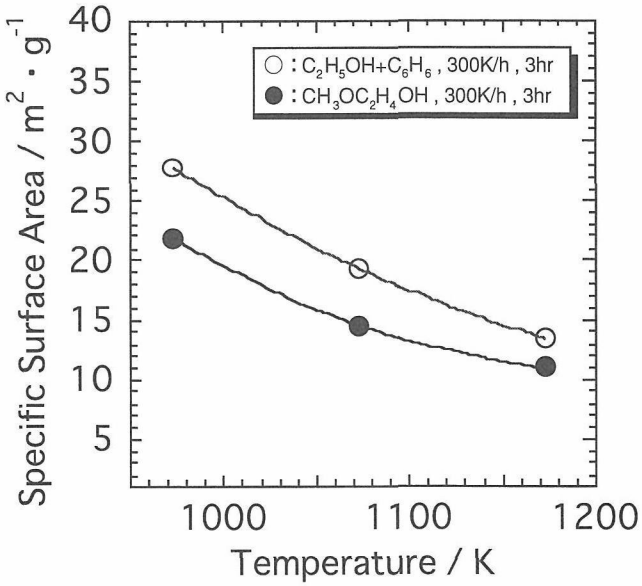

図 2.10　昇温法粉末の比表面積の熱処理温度依存性

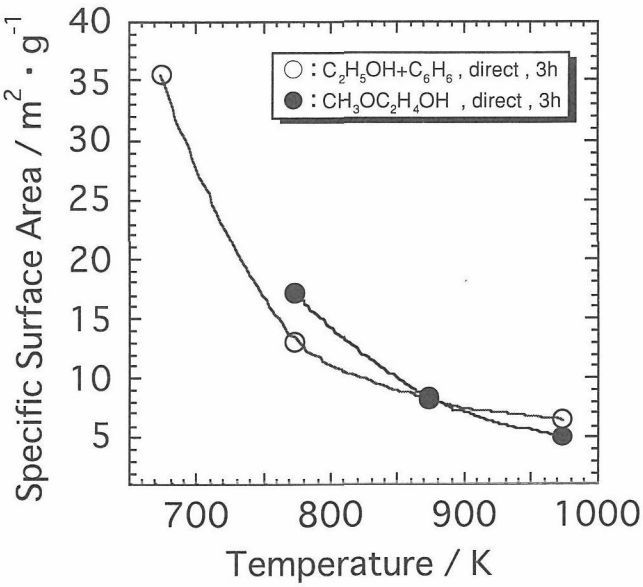

図 2.9　急加熱法粉末の比表面積の熱処理温度依存性

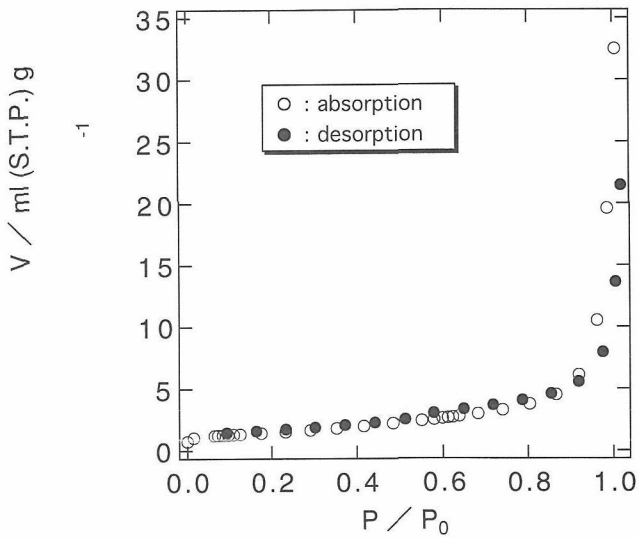

図 2.11　急加熱法粉末の窒素吸脱着等温線

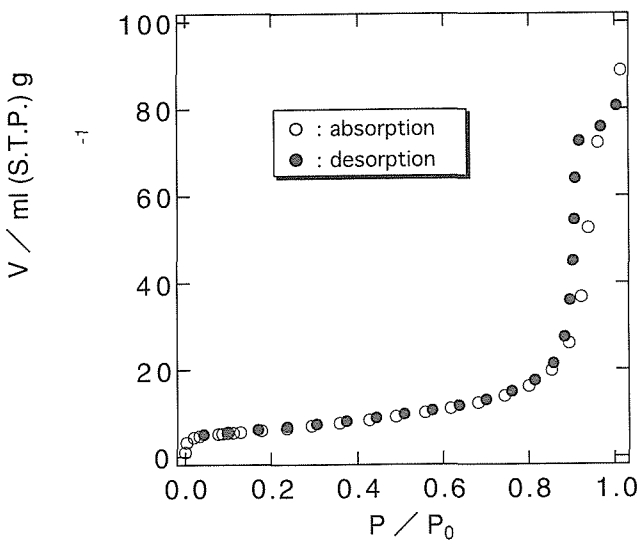

図 2.12　昇温法粉末の窒素吸脱着等温線

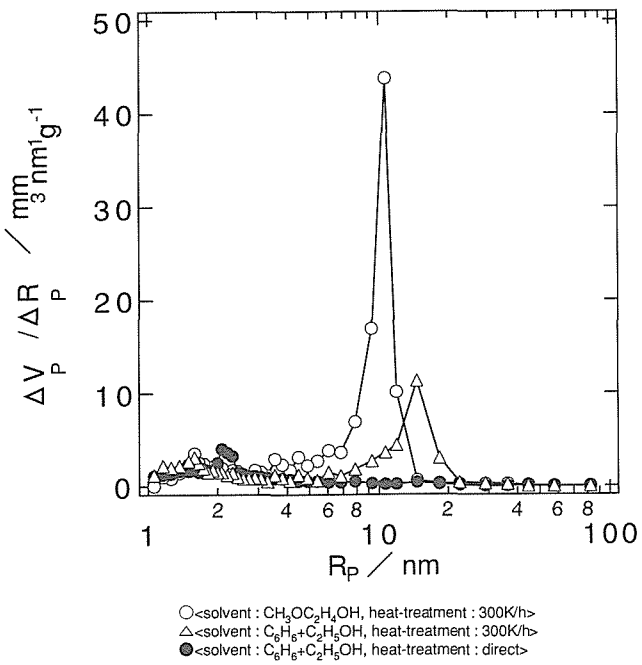

図 2.13　973 K熱処理粉末の細孔径分布曲線

理して得られた試料の，77.4K における窒素の吸脱着等温線を示す。Brunauer らの分類によると，急加熱法の試料は非多孔性の固体上で多分子層吸着が起こるときに得られるII型の線形に，昇温法の試料についてはメソ孔をもつ固体への吸着でみられるIV型の線形に属した。さらに昇温法試料の等温線には bottle-neck 型の毛細管凝縮機構による吸着履歴現象がみられた。Dollimore-Heal 法による解析で得られた細孔半径分布曲線を図2.13に示す。急加熱法試料は細孔特性がみられないが，昇温法試料では10～30nm の領域に鋭い細孔径分布を呈した。SEM 像と比較した結果，この細孔径は結晶子集合体の隙間の大きさにほぼ匹敵する。

2．3　ホーランダイト型触媒材料の薄膜

ゾル-ゲル法により作製した微粒子粉末は，従来の固相合成法よりも40～50倍に高比表面積化したが，単位面積当りの一酸化窒素吸着量は次章で説明するように1/7程度以下に低下した。粉末の一次粒子は平均粒径20～30nm でありながら，μm オーダーの二次粒子を形成し，単位面積あたりの吸着量の低下を招くものと考えられる。実際，室温で測定した一酸化窒素の吸着等温線から得られた比表面積は 2 m^2/g 程度であり，N_2の吸着等温線から求められた比表面積の10～15分の 1 程度であった。従って二次粒子の形成を抑制し，薄膜化等により一次粒子表面の利用率を高めることが重要と考えられる。また，当該物質は後述する熱励起を利用した窒素酸化物の選択還元触媒作用に加えて，光励起による窒素酸化物の還元分解，水中に含まれる有機塩素化合物や硝酸イオンの光分解触媒，さらに芳香環を開裂して鎖状有機酸に分解する光触媒作用なども明らかになってきており[7)~13)]，さらなる機能の向上に向けて薄膜化技術の開発が必要な段階に至っている。

これまで報告されてきたホーランダイト系化合物の試料薄膜化に関しては，ホーランダイトのペレットをスパッタリングターゲットとし，高周波マグネトロンスパッタ法により薄膜を作製する方法[14)]がとられてきたが，この場合得られる薄膜は非晶質となり，ホーランダイト組成の維持も明確ではなかった。以下では本研究により開発した100nm オーダーで膜厚を制御でき，ホーランダイト型結晶構造を有する薄膜の作製方法及びその表面性状について報告する。

2．3．1　薄膜の作製方法

成膜の前駆体溶液には，高比表面積粉末作製時と同様の混合ゾルを用いた。即ち，$K(n\text{-}OC_3H_7)$，$Ga(n\text{-}OC_4H_9)_3$および$Sn(t\text{-}OC_4H_9)_4$を脱水2-メトキシエタノール（モレキュラシーブス3A で脱水）に溶解した混合ゾル溶液である。前駆体溶液をグローブボックスから取り出したのち，基板に約0.5ml 滴下し，5000rpm で20秒間スピンコーティング処理を行うことにより成膜した。基板は予めアセトン中，15分程度超音波処理により脱脂，洗浄された。成膜処理した基板は大気中，毎時300 K の昇温速度で973K まで加熱され，3 時間保持された後，室温まで放冷された。

スピンコーティング法による成膜では，基板の回転

速度や溶液の粘性が膜厚に大きな影響を及ぼすが，本研究の前駆体溶液では，回転速度が約5000rpm の場合，10mm×10mm の基板に対して約0.5ml の滴下で約100 nm の膜厚を得ることができた。4000rpm 以下の場合には，熱処理後の薄膜にムラが生じたり，薄膜に肉眼で観察できる亀裂を生じる場合がある。一般的にスピンコーティング法は2500～3000rpm で成膜される場合が多いが，ホーランダイト型 KGSO の成膜ではそれよりも速い回転速度が必要であった。また，一般に前駆体溶液の安定化剤としてアルコールアミン類やグリコール類が用いられることがあるが，ホーランダイト型化合物の薄膜ではそのような安定化剤を用いなくても，非常に均質で平滑な薄膜を得ることができた。

薄膜の製造には基板の種類が大きく影響を及ぼすが，上記前駆体溶液を用いたホーランダイト型化合物薄膜の作製には，YSZ 基板を用いることが必須であった。また YSZ 基板については（001）及び（110）の単結晶基板及び多結晶体基板を用いたが，前者についてはそれらの面方位に関係なく平滑な薄膜を得ることができた。また後者に関しても，前者と同様に平滑な薄膜を得ることができた。これに対し，Si，石英ガラス，TiO_2，Al_2O_3の基板では，今回の条件ではホーランダイト型化合物薄膜を得ることはできず，SnO_2あるいは SnO_2とホーランダイトの混合状態の薄膜になった。原因としては前駆体溶液中のカリウム成分が基板に取られ膜全体の組成に偏りが生じたか，あるいは基板の結晶構造に影響されて SnO_2が優先的に結晶化したことが考えられる。

2．3．2　薄膜の表面性状

薄膜の X 線回折図を図2.14に示す。基板に YSZ（Yttrium Stabilized Zirconia）の単結晶基板（100あるいは110配向）または多結晶基板を用い，前項の方法で得られた薄膜は指数付けの結果，ホーランダイト型結晶構造を有する $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$単一相であった。

$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$単一相の薄膜は透明であった。SEM により破断面および表面の微細構造を観察した結果を，図2.15および図2.16に示す。薄膜は膜厚100～120nm を有し，結晶子サイズ20～30nm の一次粒子がランダムに配向した多結晶体から成る。結晶子サイズは，薄膜 X 線回折パターンから Hall 法および Scherrer 法により解析した結果とほぼ一致した。

膜面の SEM 観察によれば，単結晶基板では図2.17のように亀裂発生のない平坦な薄膜が得られるが，多結晶基板では図2.18のように 3 ～10μm 程度の細長い無数の亀裂が発生した。多結晶基板上の薄膜における亀裂

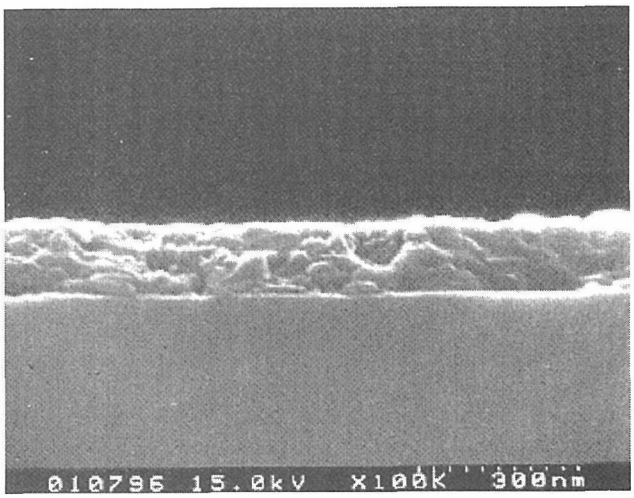

図 2.15　薄膜断面の走査型電子顕微鏡像

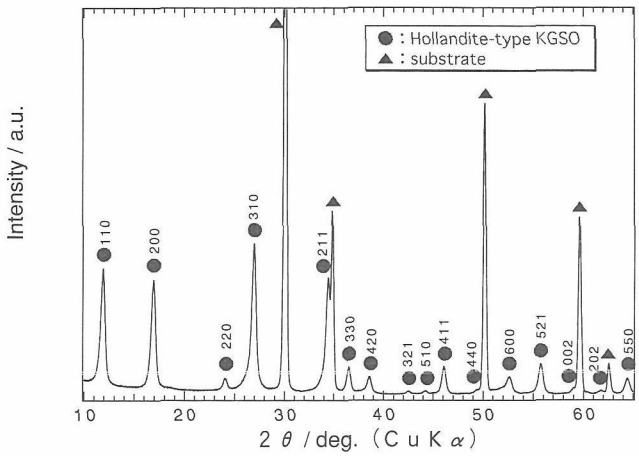

図 2.14　スピンコーティング法薄膜のX線回折図

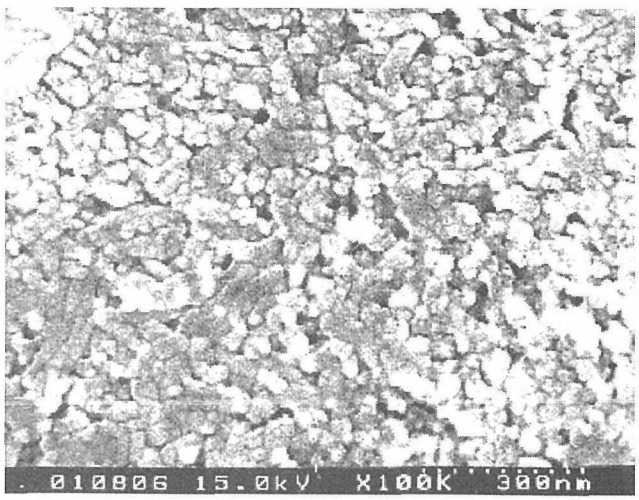

図 2.16　薄膜表面の走査型電子顕微鏡像

は，成膜後の熱処理による結晶化の際に，YSZ 多結晶子の粒界により誘発されることが考えられる。しかし多結晶基板に関しても，コーティング回数の増加（3回程度）により亀裂が消滅し図2.17のようになる。平面観察では，1回コーティングと比較して大きな変化はない。3回コーティングの破断面観察では図2.19のように膜厚は約500nm を有しており，コーティング回数に依存した。この結果から，本手法において前駆体溶液の濃度やコーティング回数により，膜厚を制御できることが分かった。

薄膜重量が微量で，窒素吸脱着等温線の測定が難しいため，Hall 法および Scherrer 法により解析した結晶子サイズおよび当該物質の計算比重から比表面積を推定して整理した結果を表2.1に示す。同じ熱処理条件で作製した粉末の数値も比較として示した。粉末において実測値と計算値に倍近い開きが見られるのは，図2.20および図2.21に示したように試料粉末が数 μm の凝集した二次粒子から構成され，窒素の吸着面積が減少したためと思われる。解析結果を比較すると，粉末の一次粒子のアスペクト比が2：3程度の柱状であったのに対し，基板上に成膜された薄膜の多結晶体一次粒子はサイコロのような形状を示し，比表面積も粉末の実測値に比べ2～3倍向上している可能性が示された。この結果から，薄膜化により粉末よりも高比表面積な試料が得られ，一酸化窒素吸着量の向上及び最終的には窒素酸化物選択還元処理能力の向上を期待できる。

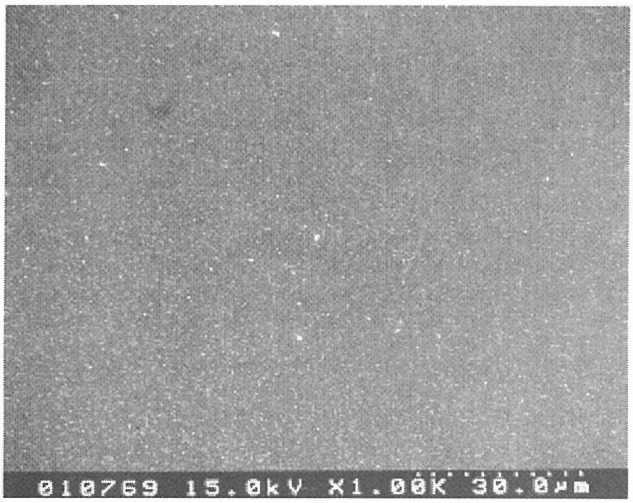

図 2.17　YSZ単結晶基板上薄膜表面の走査型電子顕微鏡像

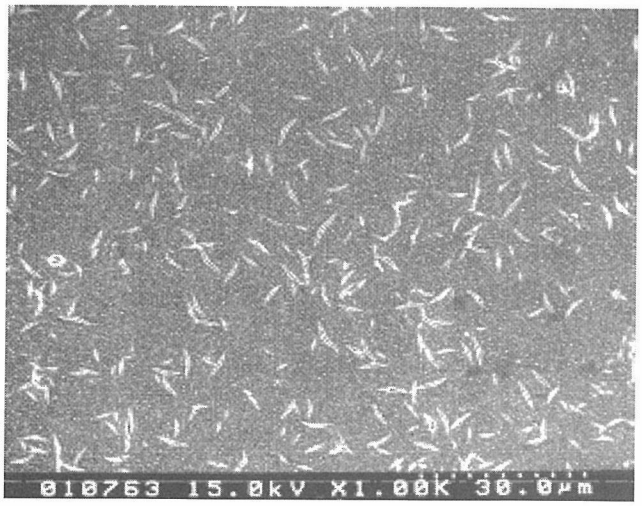

図 2.18　YSZ多結晶基板上薄膜表面の走査型電子顕微鏡像

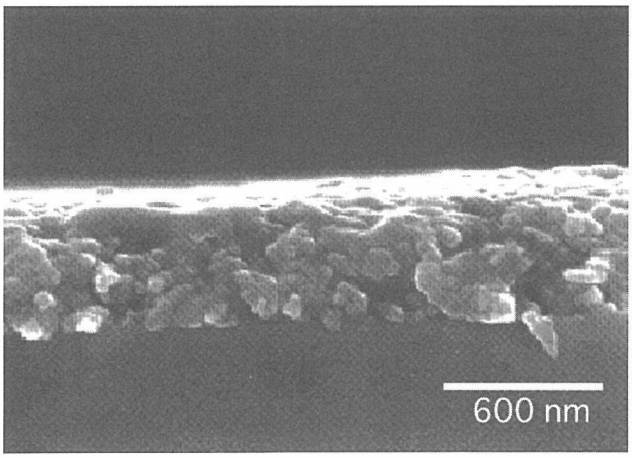

図 2.19　YSZ多結晶基板上に3回製膜した薄膜表面の走査型電子顕微鏡像

表 2.1　薄膜および粉末の結晶子サイズおよび比表面積解析結果

Sample	Crystallite Size / nm	Specific Surface Area / $m^2 g^{-1}$
KGSO (poly) / YSZ (poly)	19 × 19 × -	-
KGSO (poly) / YSZ (100)	17 × 17 × 19	58 (calc.)
KGSO (Poly) / YSZ (110)	22 × 22 × 20	48 (calc.)
KGSO powder	23 × 23 × 37	39 (calc.) 22 (obs. < BET value >)

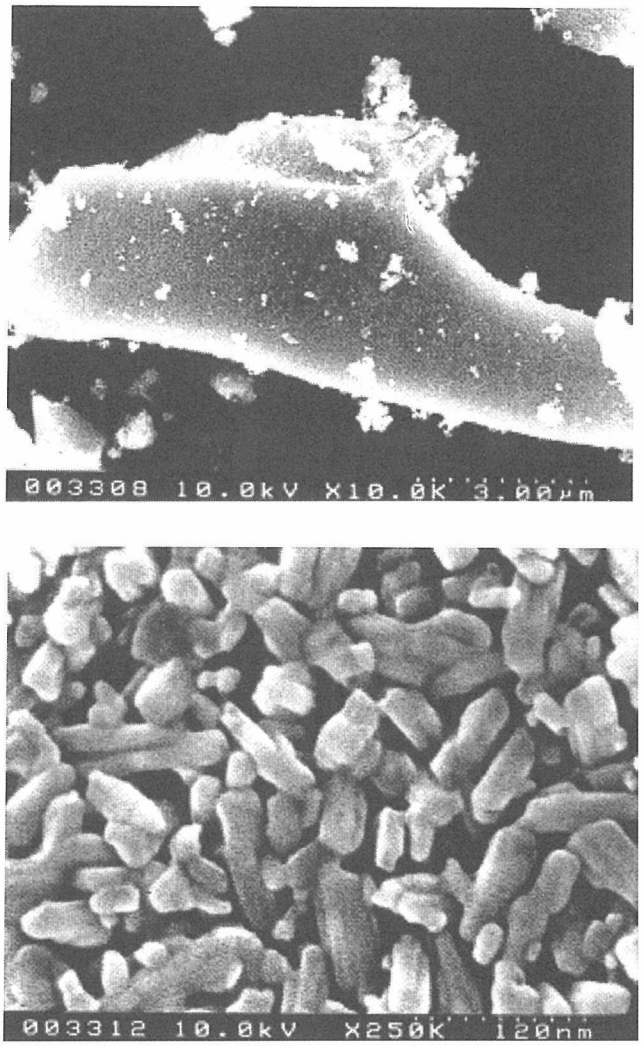

図 2.20　973 K熱処理粉末の走査型電子顕微鏡像

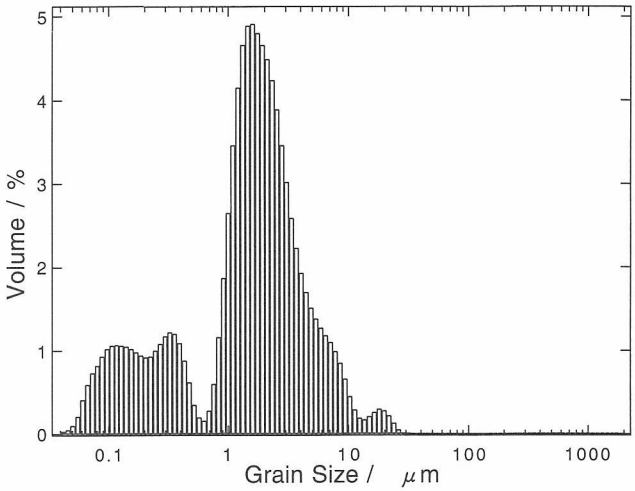

図 2.21　973 K熱処理粉末の粒度分布

3章　ホーランダイト型触媒材料の窒素酸化物選択還元

3．1　窒素酸化物の吸着

KGSO粉末表面への一酸化窒素吸着特性に関しては，拡散反射赤外分光法(DRIFTS)，および昇温脱離法（TPD）を用いて詳細な検討を行った。

3．1．1　窒素酸化物の吸着量

ホーランダイト型化合物に関する一酸化窒素の吸着量については，チタン系及びスズ系ホーランダイト型化合物の固相焼成法試料（比表面積約1 m^2/g 以下）を用いてTPD測定によりすでに大凡の値が求められている。それによれば，$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$など一部のホーランダイト型化合物については，NO吸着量が約30μmol/m^2におよぶ。しかし，それらの比表面積は非常に小さいため，重量当たりの吸着量は小さい。そこで本項では，粉末試料の高比表面積化と吸着量の関係を調べた。

TPD測定には自動昇温脱離スペクトル装置（BELSORP28）を使用した。約50mgの粉末試料を用い，1.33×10^{-4}Pa以下の真空下，923Kで3時間処理することで試料表面の前処理とした。323Kまで試料を冷却後，Heで約8000ppmに希釈した一酸化窒素を50ml min^{-1}の流量で1時間流して，試料にNOを吸着させた。吸着後，5 $Kmin^{-1}$の割合で昇温し，Heをキャリヤーガスとして昇温過程における脱離ガスを四重極質量分析計により検出した。検出対象はN (m/z=14)，O (m/z=16)，N_2 (m/z=28)，NO (m/z=30)，O_2 (m/z=32)，N_2O(m/z=44)，NO_2(m/z=46)，及びNO_3(m/z=64)とした。図3.1に一酸化窒素の昇温脱離(TPD)曲線を示す。脱離ガスの大半は一酸化窒素(m/z=30)として検出され，340～880Kにかけて4段階の脱離ステージを示した。そのうち420～640K，640～770K，770～880Kの3つの段階は化学吸着したNOの脱離によると思われる。また770～880Kの範囲では酸素に相当するm/z=32の脱離が認められた。

ゾル-ゲル法による粉末の一酸化窒素脱離量を解析した結果，46μmol g^{-1}となり，固相合成した試料と比較して3～4倍大きい。しかし，比表面積を考慮して単位面積の脱離量に換算すると約1/10程度に低下している（固相合成試料：21μmol m^{-2}，ゾル-ゲル法合成試料：2 μmol m^{-2})。この原因については以下のことが考えられる。ゾル-ゲル法により973Kで熱処理した試料の平均的な二次粒子像（図2.20）より一次粒子は平均20～30nmであるため大きな比表面積が期待できる。しかし，粒度分布図（図2.21）で明らかなように，それらはμmオーダーの二次粒子として凝集しており，そ

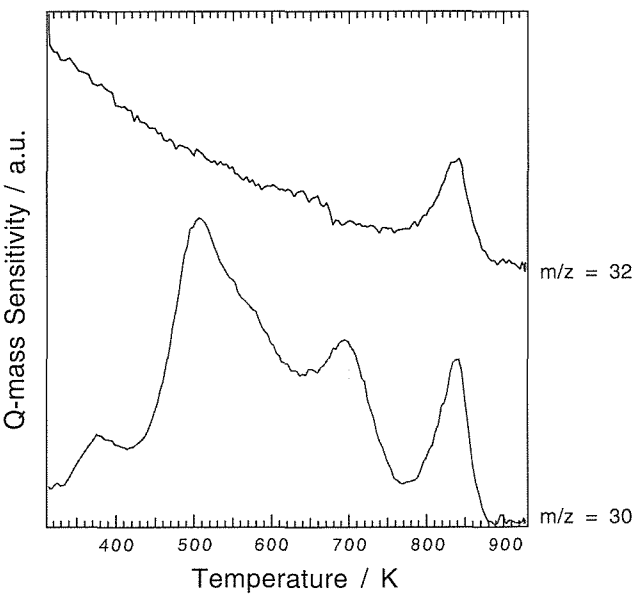

図3.1　一酸化窒素吸着後の昇温脱離曲線

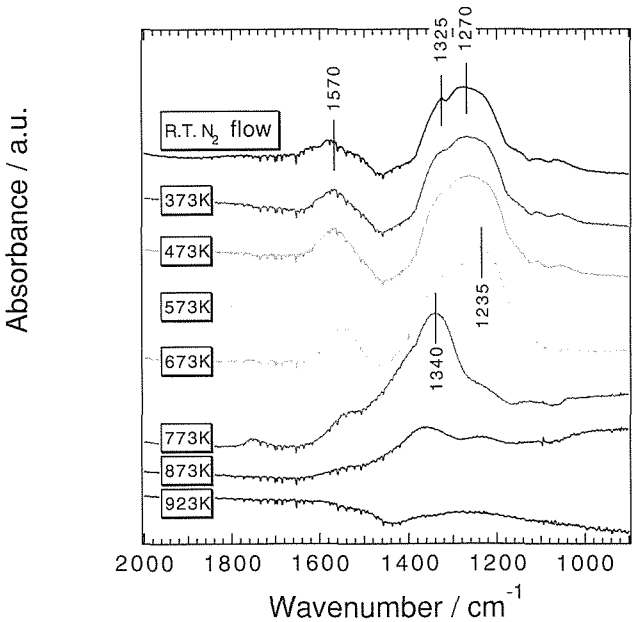

図3.2　一酸化窒素吸着後の昇温過程での拡散反射赤外分光スペクトル

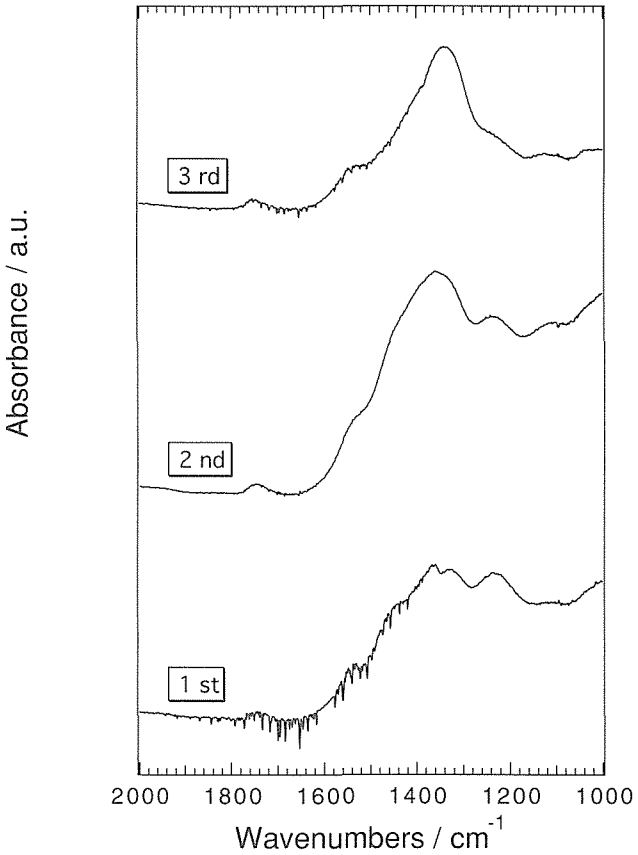

図 3.3　赤外吸収スペクトルによる吸着挙動の再現性観察

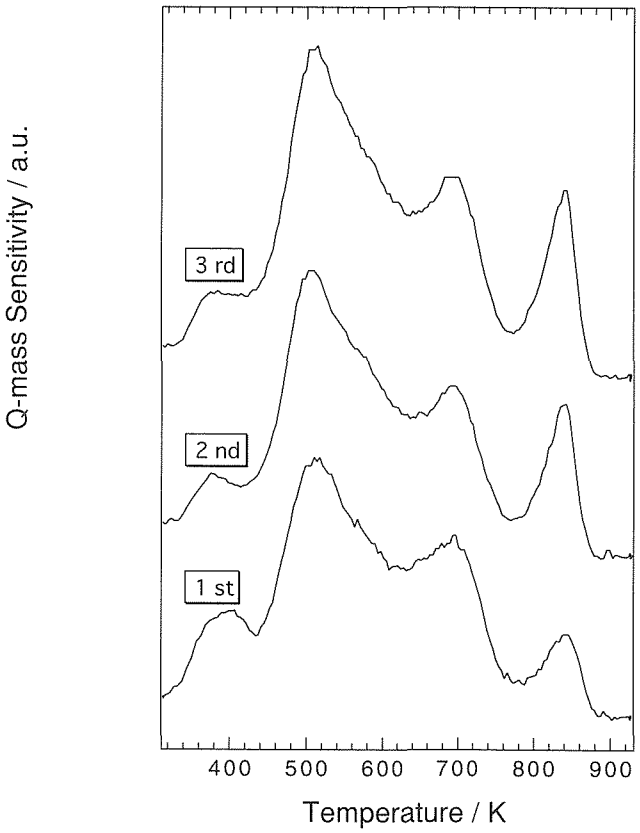

図 3.4　昇温脱離法によるNO脱離挙動の再現性観察

れが単位面積あたりの吸着量の低下を引き起こすと考えられる〈注〉。また，当該試料の結晶性は固相合成試料より劣っており，それも活性点の減少要因の一つと考えられる。

〈注〉二次粒子の形成が単位面積あたりの吸着量を減少させる可能性が高いことが推定されたため，水中での超音波処理により一次粒子の分散をはかり，得られた粉末の一酸化窒素吸着特性について検討した。その結果，比表面積は35%程度増加し，脱離ステージに大きな変化がみられた。しかし，一酸化窒素吸着量は12μmol g^{-1} (0.4 μmol m^{-2}) 程度であり，分散前の試料と比較して吸着量の改善は見られなかった。

窒素気流中で前処理後，室温において一酸化窒素を吸着させた後の $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面の DRIFT スペクトルとそれを773K まで昇温しながら測定した結果を図3.2に示す。室温での一酸化窒素の吸着後，数種の吸収帯が1000～1700cm^{-1}の範囲に観測された。高比表面積粉末試料の TPD 曲線は，m/z＝30，32に相当する化学種を呈した〈注〉。再現性および耐久性の観点から繰り返し測定の影響を調べた。773K における赤外スペクトルの結果を図3.3に，また TPD の結果を図3.4に示す。測定回数が増えるにつれて，TPD 曲線は全体的に Q-mass の感度が強くなり，その中でも770～880K の範囲で感度が顕著に強くなる傾向が見られた。また赤外ペクトルにおいても繰り返し測定を行うにつれて1340cm^{-1}の吸収強度が増加した。以上のことは，770～880K の範囲での一酸化窒素吸着量が増加することを示唆するが，これは繰り返し測定による昇温で $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面の結晶性が向上し，吸着活性点が増加したためと考えられる。これらのことは，触媒粉末として一次粒子のサイズを維持して結晶性を向上し，さらに分散性を向上することが重要であることを示唆する。

〈注〉一方水による分散処理後の粉末試料は m/z＝30 に相当する一酸化窒素しか検出されず，高温部770K 以上での脱離は，分散処理後の試料では確認されなかった。分散処理を行い試料を回収する際，遠心分離により試料と分散に用いた水を分離回収した。回収した水を pH メータにより酸塩基性を確認した結果，弱アルカリ性を示した。このことから，水を用いて試料の分散処理を行うことで，$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$のトンネル端面部分の

カリウムが溶出してしまうことにより，高温部の一酸化窒素の吸着に必要な活性点が失われた可能性が高いと考えられる。

3．1．2　窒素酸化物の吸着化学種

(1)　高比表面積粉末への吸着

KGSO 表面への一酸化窒素吸着化学種の評価は拡散反射赤外分光法（DRIFTS）により行った。赤外分光装置にはバイオラッド社製 FTS-45RD を用い，当該装置に図3.5に図解した拡散反射セルを組み込み，測定を行った。試料皿部分（11mm$^{\phi}$× 2 mm^{h}）に粉末試料を充塡し，KBr 窓材（30mm$^{\phi}$× 5 mm^{t}）によりセル内部を外気から遮断した。セル内に試料を設置後，約50ml min^{-1}で窒素ガスを導入し，923K において 1 時間熱処理して，試料の前処理を行った。室温まで試料を冷却後，He で約8000ppm に希釈した一酸化窒素を約50ml min^{-1}で 1 時間流通し，NO の吸着を行った。吸着後は再び窒素ガスを流通させながら昇温し，約100K ごと赤外吸収スペクトルのその場測定を行った。

比表面積約22m^{2}g^{-1}のゾル-ゲル法 $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$微粒子粉末を窒素気流中，923K で前処理後，室温において一酸化窒素を吸着させたのち，923K まで昇温する過程で100K 毎に測定した DRIFT スペクトルを図3.2に示す。室温において一酸化窒素吸着後，数種の吸収帯が1000～1700cm^{-1}の範囲に渡って観測された。その後923K までの昇温過程における脱離ステージは 3 段階に要約された。第 1 段階では R.T.～673K の範囲で1270cm^{-1}の吸収帯の減少が見られ，第2段階では673～773K の範囲で1235cm^{-1}および1570cm^{-1}の吸収帯の減少が，そして第 3 段階では773～923K の範囲で1340cm^{-1}の吸収帯の減少が見られた。これらの吸収帯の変化は TPD 曲線の一酸化窒素（m/x＝30）に関する脱離ステージの変化とよく対応している。

1999年以降に報告された酸化物 La_2O_3表面上への一酸化窒素吸着の研究例[15),16)]を参考にして各吸収帯の帰属を行った結果，1235cm^{-1}，1270cm^{-1}，1570cm^{-1}は図3.6に図説した Unidenntate または Bridging 状態の NO_3，770K 以降でも確認された1340cm^{-1}は Chelating または Nitrito 状態の NO_2が $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面上に形成したものと推定された。

(2)　薄膜への吸着

KGSO 薄膜表面への一酸化窒素吸着化学種の評価は，前項と同様の装置及び拡散反射セルを用いて行った。試料皿部分（11mm$^{\phi}$× 2 mm^{h}）に薄膜基板を載せ，KBr 窓材（30mm$^{\phi}$× 5 mm^{t}）によりセル内部を外気から遮断した。セル内に試料を設置後，試料の前処理のため約50ml min-1の流量で窒素あるいは窒素-酸素混合ガスを導入し，923～973K において15～60分熱処理した。室温まで試料を冷却後，He で約8000ppm に希釈した一酸化窒素を約50ml min^{-1}で15～60分間流通し，NO の吸着を行った。吸着後，再び窒素あるいは窒素-酸素混合ガスを流通させながら昇温し，約100K ごとに赤外

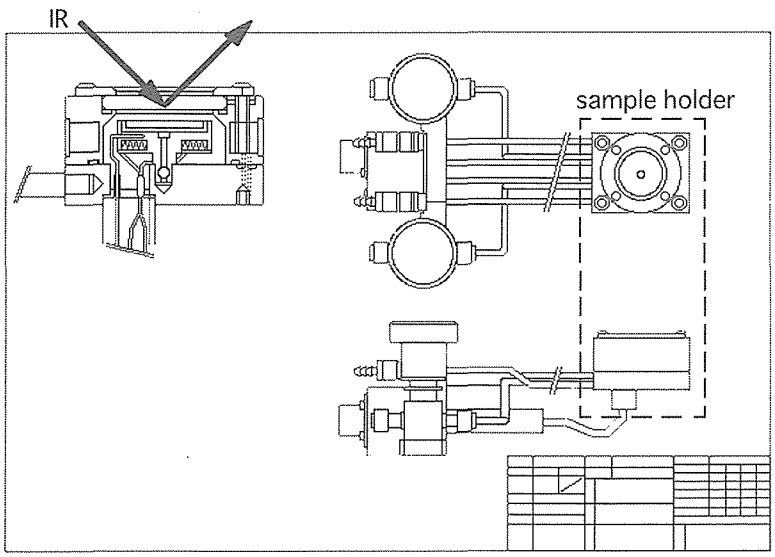

図 3.5　　赤外分光用拡散反射セル

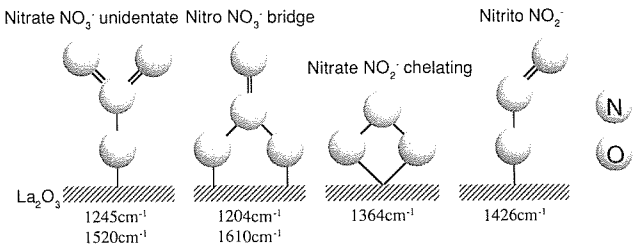

図 3.6　　一酸化窒素の吸着モデル

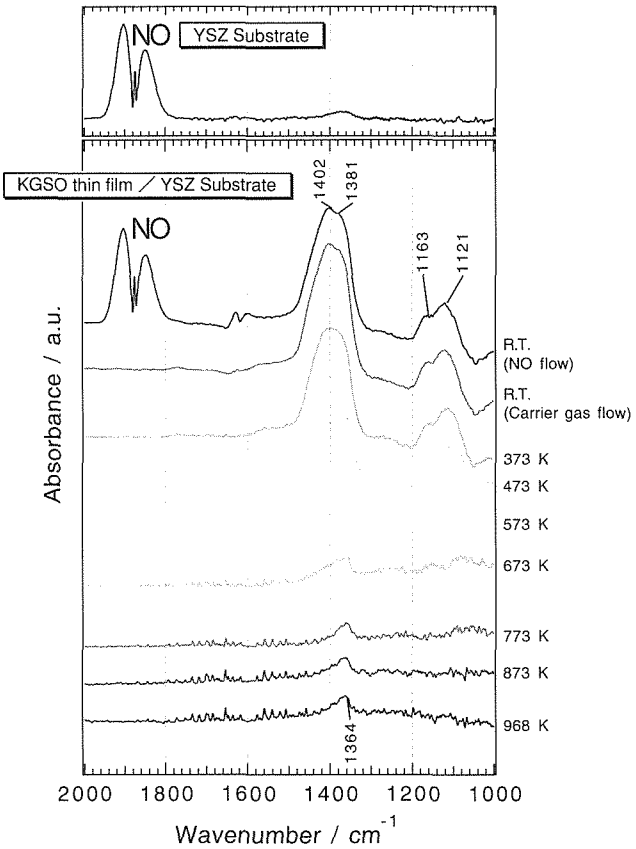

図 3.7　　NO吸着後の赤外吸収スペクトルの加熱変化

吸収スペクトルのその場測定を行った。

前処理を前項と同様に窒素ガスのみで行った場合には，前処理後の室温での一酸化窒素の吸着は明瞭ではなかった。一方，窒素：酸素＝60：40の混合ガス中で前処理後，室温において一酸化窒素を吸着させたときの $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$薄膜表面の DRIFT スペクトルと，それを968K まで加熱し，昇温過程の幾つかの温度でその場観察した結果を合わせて図3.7に示す。なお，薄膜の基板に用いた YSZ に対する一酸化窒素の吸着はみとめられなかった。

図3.7において，室温で一酸化窒素吸着中に現れる1850および1904cm^{-1}の吸収帯は，拡散反射セル中に残存している気相の一酸化窒素である。1121, 1163, 1381, 1402cm^{-1}の吸収帯は，$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面に吸着した窒素酸化物化学種による。室温から968K への昇温過程で，全体的に吸収強度の減少がみられるが，1364cm^{-1}に相当する吸着種は強度も含め最後まで消滅しなかった。La_2O_3表面上での一酸化窒素吸着に関する研究例を参考にして，それらの吸収帯を帰属した結果，Chelating または Nitrito 状態の NO_2が $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面に吸着していることが示唆された。この吸着状態は前項のゾル-ゲル法粉末に比べて各吸収帯の線幅が有意に鋭く，前者でみられた Unidenntate または Bridging 状態の NO_3が見られなくなったことが特徴である。

3．2　窒素酸化物の選択還元反応

高濃度酸素共存下での窒素酸化物に関する選択還元法の代表例は70年代に確立されたアンモニア脱硝法である。アンモニア脱硝法では，触媒の介在により酸素共存下でも NH_3と NO が選択的に反応し，NO が N_2に還元される。アンモニアの代わりに炭化水素を還元剤に用いる選択還元法がある。自動車等の排気ガス中の一酸化窒素を浄化する場合には，この方法により排気ガス中の未燃の炭化水素を還元剤に用いることができるため有効である。

これまで各種ゼオライト(特にイオン交換 ZSM-5)[17]，活性金属担持アルミナ[18]やチタニア[19]などが検討されてきた。ZSM-5の各種金属イオン交換体は総じて NO_x転化率に関して40%以上の高活性を示す。アルミナ等の酸化物触媒はゼオライト系より低活性であるが，高酸素濃度の共存下でも活性を維持し，微量の金属担持で最高活性の向上や低温での活性が増すため実用的に関心がもたれている。多くの既知触媒材料が優れた活性を呈する一方，類似の問題点が指摘されている。ゼオライト系では高温水蒸気による不可逆的失活が指摘され，その原因は交換金属イオンの酸化状態等の変化やゼオライト自身の分解といわれている。活性点の酸化状態の変質等が失活の原因であるとすれば，金属等の担持により活性化された酸化物触媒についても同様の劣化が起こりうるため，実用においては同様の問題点に収斂することが予想される。そのため，我々は全く新たな視点から選択還元触媒の検討を行ってきた。以下では先ずホーランダイト型触媒の一酸化窒素に対する選択還元反応の特徴を概説する。チタンやスズを主成分とするホーランダイト型化合物が選択還元触媒作用を明確に示したが，以下では集中的かつ系統的に研究を行ったスズ系 $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$(以下 KGSO と略す)を中心に概要を説明する。

3．2．1　粉末焼成法粉末による NO の転化挙動

NO 転化率の測定は，KGSO の固相焼成法粉末（比表面積約0.8m²/g）約 3 g を2500h⁻¹の流通速度の下に置き，炭化水素に C_3H_6を用いて，(a) NO のみ，(b) NO (1200ppm) + C_3H_6 (800ppm)，(c) NO (1200ppm) + C_3H_6 (800ppm) + O_2 (4％) の 3 種の雰囲気下において室温から約1000K の範囲で行った。NO の最高転化率は，823K で40％強である。以下に結果を要約する。触媒上に NO のみを流通しただけでは，転化は起きない。すなわち触媒による NO の直接分解はない。しかしプロピレンが共存すると NO の転化が650～700K 程度から始まり，高濃度（4％）の酸素が共存しても，KGSO は NO を40％以上の割合で転化した。すなわち KGSO の存在により，炭化水素は共存酸素を差し置いて NO から酸素を奪い，NO を選択的に還元する。この活性は極低比表面積かつ金属等の無担持状態においても顕著に発現しており，従来型触媒には見られない特徴である。

NO と C_3H_6の転化速度に着目し，本触媒系による反応を考察する。NO の直接分解を無視できるので NO + C_3H_6雰囲気中の NO と C_3H_6転化速度は相関するはずである。他方，NO + C_3H_6 + O_2中ではプロピレンの酸素による燃焼が並行して起こるため事情はやや複雑であるが，燃焼反応が無視できる。初期の段階では相関性を期待できる。一連のホーランダイト型化合物による両雰囲気中の NO と C_3H_6の転化速度を調べた結果，ホーランダイト型化合物の触媒挙動は速度比 α (NO/C_3H_6) で分類されることが分かった。NO + C_3H_6雰囲気では高活性触媒は $\alpha = 3$，低活性なものは 9 である。この α 値から次式の還元反応が示唆される。

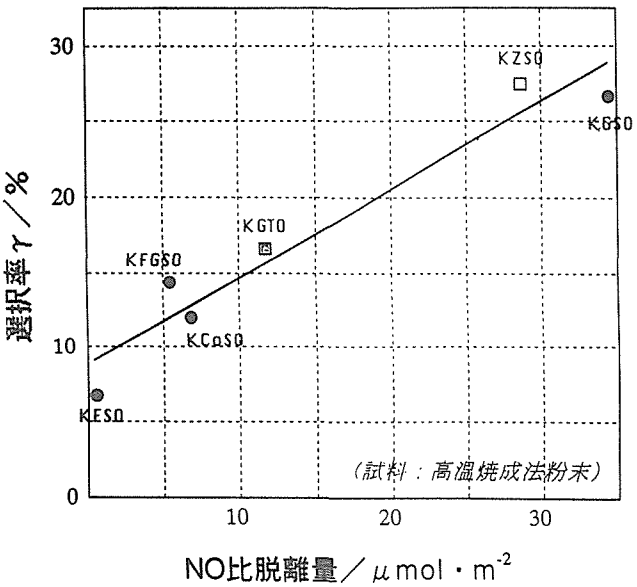

図 3.8　　プロピレンの利用効率とNO脱離量の相関

$$3NO + C_3H_6 \rightarrow 3/2N_2 + 3CO + 3H_2$$

類似の相関性は酸素共存下でも成立する。しかし，非共存の場合と異なり，高活性触媒のうち Ti 系と Sn 系はそれぞれ α=0.5と0.8に分かれる。プロピレンの燃焼反応も考慮に入れると，前者については次の還元反応が期待される。

$$2NO + 4C_3H_6 + 17O \rightarrow N_2 + 12CO_2 + 12H_2O$$

酸素共存下では C_3H_6は還元反応と燃焼反応の両方によって消費されるため，酸素非共存の場合に比べ α は顕著に減少する。反応初期段階では選択還元が優勢であるが，昇温とともにプロピレンの燃焼反応が主体となるため，NO の転化挙動に極大が生ずる。NO の選択還元反応が優先し，C_3H_6が理想的に消費される場合を想定すると，理想反応は次のように書ける。

$$18NO + 4C_3H_3 + 9O_2 \rightarrow 9N_2 + 12CO_2 + 12H_2O$$

この反応の α 値は4.5（$=\alpha_0$）である。C_3H_6が選択還元に有効に利用されるとすれば，転化速度比 α はこの値に近づくはずである。そこで実反応におけるプロピレンの利用率を α/α_0で定義し，相互に比較する。酸素共存下で高活性を示す KGSO と KGTO の利用効率はそれぞれ約18％と11％になる。さらに各種ホーランダイト型触媒について調べた結果，それらのプロピレン利用効率と NO 脱離量の間には図3.8の関係が成立することが分かった。

3．2．2　高比表面積粉末による NO の転化挙動

以下では，ホーランダイト型触媒の高比表面積試料による一酸化窒素の転化挙動にについて概説する。前節までに記したように，ゾルゲル合成により試料の比表面積は大幅に向上し，20～30m²/g になった。触媒単位重量当たりの一酸化窒素吸着量は 3 ～ 4 倍に増加しており，一酸化窒素の選択還元分解についても改善が期待できた。この高比表面積触媒材料（比表面積約30 m²/g）を用いて前節 (c) の条件で選択還元反応を行った。その際の一酸化窒素の最大転化率の SV 依存性を図3.9に示した。図中には，比表面積約 1 m²/g の固相焼成粉末及びゾルゲル法による比表面積約20m²/g の粉末

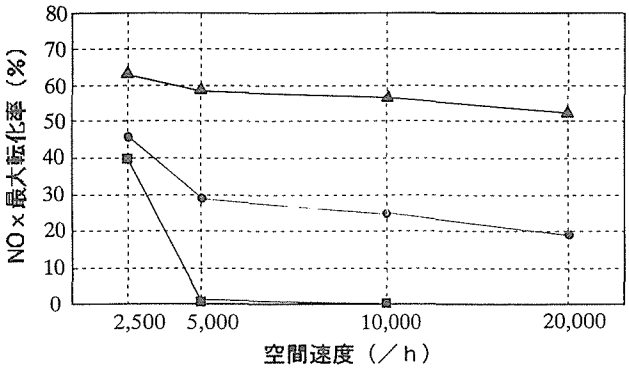

図 3.9　NO最大転化率のSV依存

による結果を比較して示してある。固相焼成触媒は前節で解析に用いたものと同等である。即ち，固相焼成法による触媒は比表面積が非常に小さく反応ガスとの接触時間が短いため，SV が増加すると途端に触媒活性が低下し，SV＝5千 h^{-1}ではすでに一酸化窒素の転化が観測できない。一方，最大転化率の SV 依存性は試料の高比表面積化に伴い大幅に改善され，30m²/g を有する試料では SV＝2万 h^{-1}でも60%近い転化率を維持することが分かった（自動車排気ガスの浄化用としては，先ず SV＝10万 h^{-1}で50%程度を実現できることが基準になる）。3．1．1でも記したように，ゾルゲル法による試料は，グラム当たりの一酸化窒素吸着量は増すものの，単位面積当たりでは一酸化窒素の吸着量が約7分の1以下に減少することが分かっており，この改善により選択還元特性は更に向上できるものと考えている。これについては今後の展望の項で，十分に期待できる今後の可能性として紹介したい。

3．3　酸素処理効果

薄膜試料を用い，一酸化窒素吸着の前処理の段階でキャリヤーガスの窒素?酸素混合比率を変化させた実験を行なった。室温で一酸化窒素を吸着させた後のDRIFT スペクトルを図3.10に示す。窒素：酸素＝100：0のとき，気相の一酸化窒素による吸収帯以外はほとんど認められなかったが，酸素ガスの割合が増えるに連れて，薄膜表面への一酸化窒素の吸着による吸収帯が顕著に増加し，酸素の比率が30%で吸収強度が最大に到達し，その後は横這いの傾向を示した。この結果から，薄膜表面への一酸化窒素ガスの吸着促進には酸素の存在が非常に重要であり，酸素が過剰にあることで活性点を有効に活用できることが示された。

図3.11は，室温において前処理に用いた窒素-酸素混合ガスを一酸化窒素ガスに切り替えて(a)約10～15秒

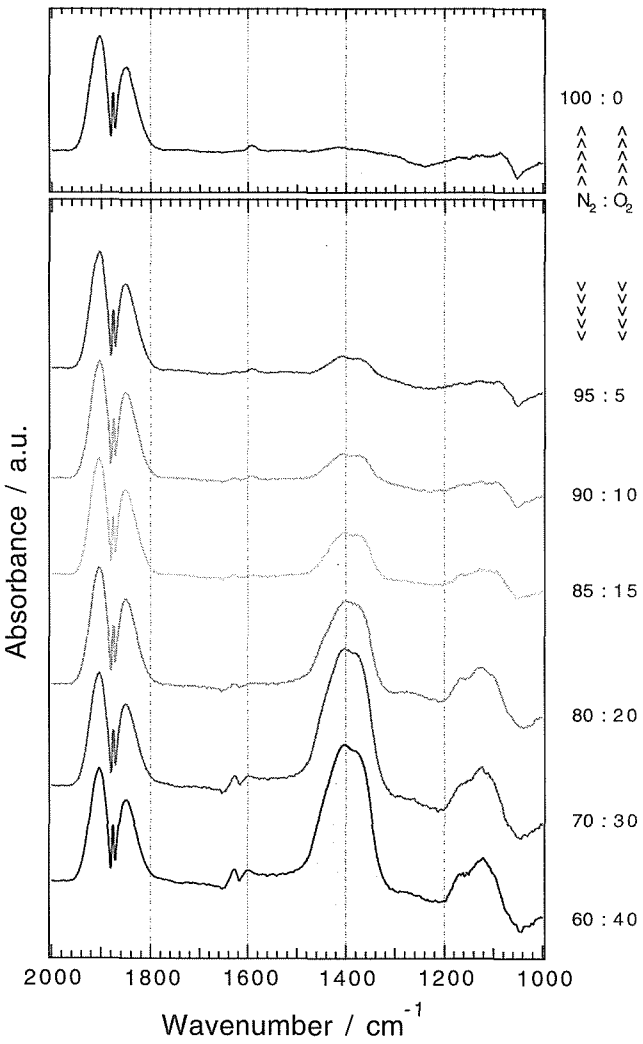

図 3.10　赤外吸収スペクトル観察によるNO吸着の酸素分率依存：薄膜

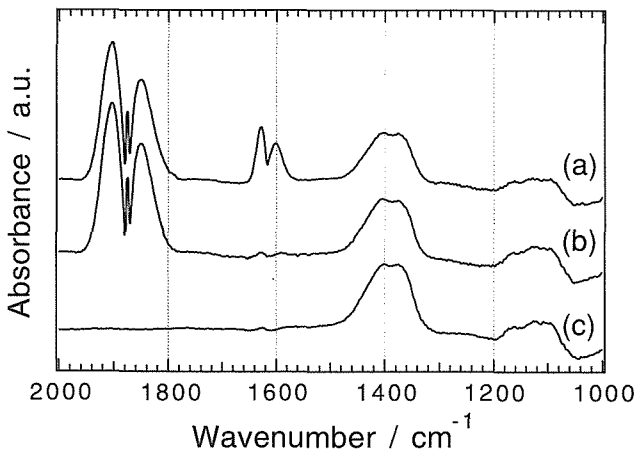

図 3.11　NO吸着直後の赤外吸収スペクトル変化：薄膜

後，(b)約１分後，そして(c)一酸化窒素吸着処理後，再び窒素-酸素混合ガスに戻して測定したDRIFTスペクトルである。(a)の段階で1600cm^{-1}付近に吸収帯が出現するが，数秒後，この吸収帯の強度は次第に減少した。それと同時に1900cm^{-1}付近の気相中の一酸化窒素，及び$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面に吸着した一酸化窒素の吸収帯が1381，1402cm^{-1}に出現し，最終的に(b)になった。なお，ブランク実験によりYSZ基板に対する一酸化窒素の吸着は無視できた。また，1600cm^{-1}付近に出現する吸収帯は気相の二酸化窒素によるものであることを明らかにした。

固相合成法粉末を用いて，同様の処理方法で一酸化窒素の吸着特性評価を行った。図3.12に見られるように薄膜の場合と類似した吸着特性が観察された。窒素：酸素＝60：40の混合ガス中で前処理後，室温において一酸化窒素を吸着させて973Kまで昇温したときの$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面のDRIFTスペクトルである。室温で一酸化窒素吸着中に現れる1850および1904cm^{-1}の吸収帯は，DRIFTセル中に残存している気相の一酸化窒素で，1365，1394cm^{-1}の吸収帯は$K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面に吸着した窒素酸化物分子種による。また室温から973Kまで昇温する過程で吸収強度が減少したが，1377cm^{-1}に相当する吸着種は最後まで消失しなかった。次に一酸化窒素吸着の前処理に使用する窒素-酸素混合比率を変化させて同様の実験を行なった。室温でNOを吸着させたあとのDRIFTスペクトルを図3.13に示す。窒素：酸素＝100：0のとき，気相の一酸化窒素による吸収帯以外は確認されなかったが，酸素ガスの比率が増えるに連れて，1400cm^{-1}付近の吸収帯が顕著に増加し，酸素比率が30～40％で吸収強度が最大に到達した。すなわち固相合成粉末が薄膜と同じような吸着挙動を示すことから，薄膜試料はゾル-ゲル法粉末とは異なり固相合成試料に近い特性を有すると思われる。異なる点は，昇温に伴い1364cm^{-1}の吸収強度が減少することであるが，これは表面の結晶性に密接に関係すると考えられ，当該薄膜に関して現在の比表面積を維持し，か

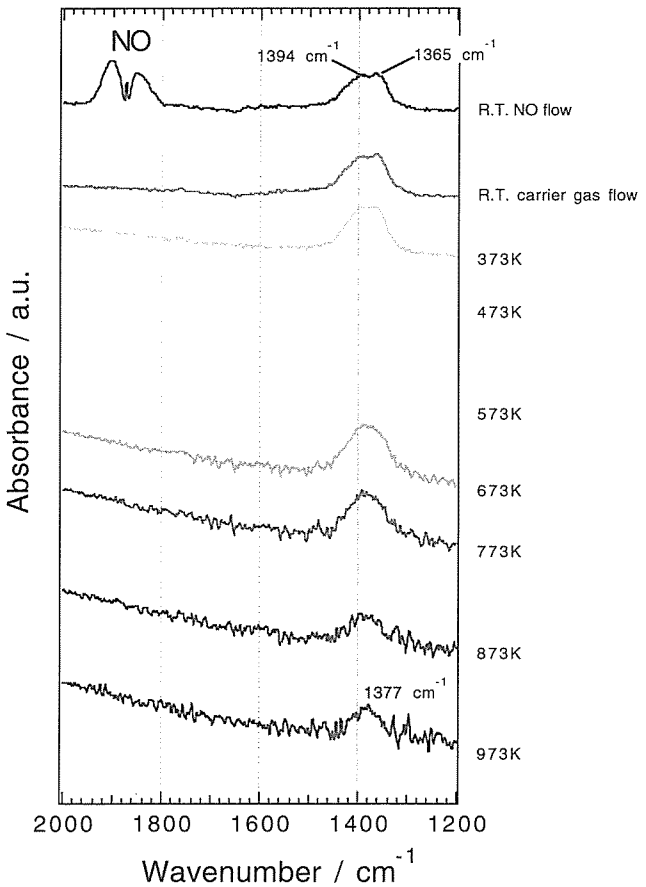

図 3.12　NO吸着後の赤外吸収スペクトルの加熱変化：固相焼成粉末

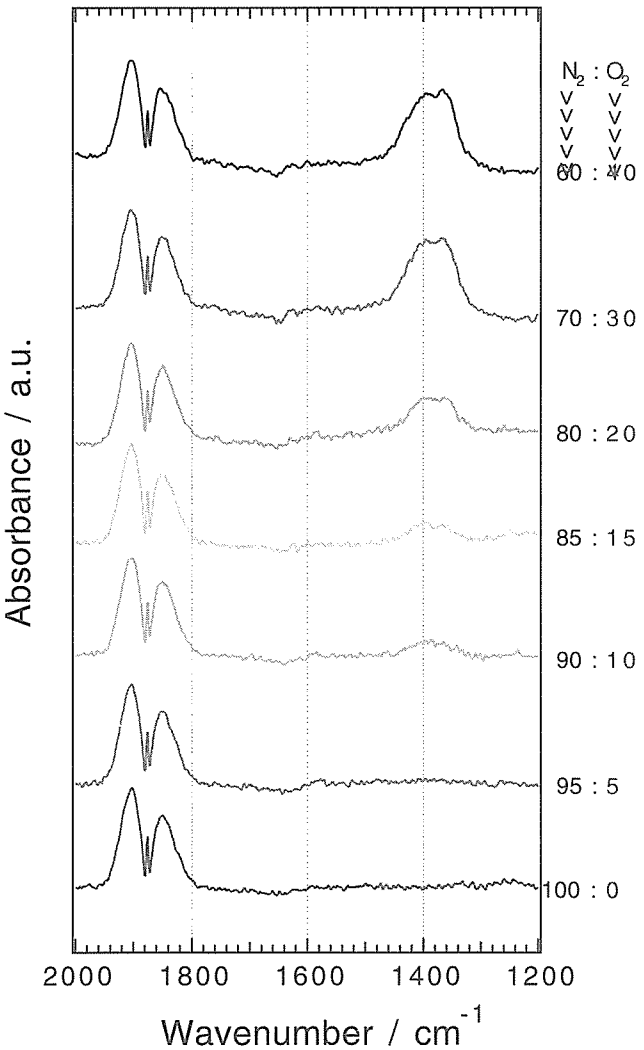

図 3.13　赤外吸収スペクトル観察によるNO吸着の酸素分率依存：固相焼成粉末

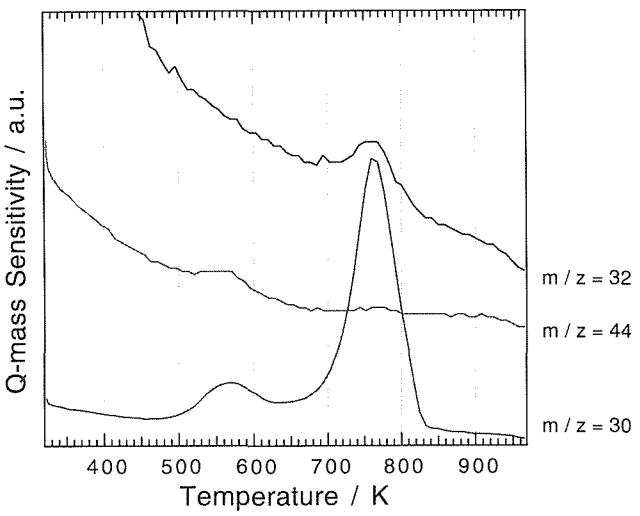

図 3.14　NO吸着後の昇温脱離曲線：固相焼成粉末

つ表面の結晶性を向上させれば，その吸着特性はさらに固相合成粉末のそれに近づくものと思われる。

固相合成粉末の TPD 曲線を図3.14に示す。DRIFTS の場合と同様に窒素：酸素＝60：40の混合ガス中で前処理を行い，323K で $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$表面に一酸化窒素を吸着させた後，973K まで 5 K min^{-1}の速度で昇温し，脱離ガスを Q-mass で検出した結果である。検出対象ガスは，N(m/z＝14)，O(m/z＝16)，N_2(m/z＝28)，NO(m/z＝30)，O_2(m/z＝32)，N_2O(m/z＝44)，NO_2 (m/z＝46)，NO_3 (m/z＝64) であるが，検出されたガスは NO (m/z＝30)，O_2 (m/z＝32)，N_2O (m/z＝44) の 3 種類であった。脱離ガスの大半は一酸化窒素であったが，脱離は 2 段階のステージで構成され，第 1 段階は500～650K の範囲で，微量の一酸化窒素ガスと一酸化二窒素ガスが検出された。第二段階は全脱離量の大半を占め，一酸化窒素ガスと同時に酸素ガスの脱離も認められた。

3．4　期待される反応機構

本触媒は，金属や金属酸化物を無担持で活性を発するため，その活性は素材自身の属性に由来すると考えられる。KGSO による一酸化窒素の選択還元については，これまでの解析で以下のようなことが分かっている。すなわち，それは一酸化窒素を Chelating または Nitrito の NO_2状態で吸着した場合に，それらを選択還元反応の起こりうる高温領域まで表面に留められる。また，KGSO は窒素ガス中で前熱処理された場合に比べ窒素酸素混合ガス中で前熱処理された場合の方が，一酸化窒素に対する吸着能力が強化される。さらに赤外分光による解析では，NO_2の吸着はそれらの酸素原子を介した吸着であり，650～850K の温度領域まで持続する強固な結合を形成している。ホーランダイトの結晶構造に基づいて以上の事実を考察すると，(001) 端面 (参照，図2.1) のアルカリイオンの配列が，その吸着に関して重要な役割を果たすと推定される。すなわち，この端面ではアルカリイオンが規則的に配列するとともに大きく露出しており，空気中で合成された状態では水分子によってカバーされ，安定化されると考えられる。しかし，窒素ガス中で高温熱処理を受けると吸着水は脱離し，アルカリは露出する。その時，酸素原子や酸素分子が共存すると，それらはアルカリイオンに吸着し，相互に安定化すると考えられる。しかし，そのような吸着酸素は電子欠乏にあり，触媒活性サイトを形成し，その後に供給される奇分子 NO の不対電子を求めて，それを吸着し NO2を形成する。NO 分子上の電子はアルカリ方向に流れ，NO の酸素は電子欠乏となる。その際，炭化水素が供給されると，その酸素は炭化水素を酸化し水や炭酸ガスとなって脱離する。一方，酸素を失った窒素は不安定化し，隣接する同種の座席から同様にして生じた窒素と結合して窒素分子を形成して離脱し，触媒活性サイトが再現される。以上が，KGSO 触媒表面における炭化水素を還元剤とした一酸化窒素の選択還元分解のメカニズムではないかと推定される。現段階でこのモデルは推測の域を出ないが，計算科学との連携によって解明は可能であると思える。

4章　今後に残された課題

本研究によって，我々はホーランダイトの触媒機能，とりわけホーランダイト表面における窒素酸化物の選択還元触媒能の基盤となるNO化学種の挙動について，その実態をほぼ明らかにできた。即ち，赤外分光法による吸着種の解明，特に多孔体特性を呈する高比表面積試料と薄膜試料（または固相焼成粉末）の間では，選択還元反応が起きる高温領域で窒素酸化物の吸着種が異なること，及び一酸化窒素の吸着量を選択還元反応の起こる高温領域で顕著に増加できる手法（酸素濃度）を発見できたことは重要である。また，高比表面積粉末や薄膜の合成技術を確立できたことも大きな進歩である。従来は，固相焼成のレベルでしか取り扱われず，さらにはアルカリを含む擬3元の複雑系でゾルゲル合成法の構築，及びその前駆体溶液を用いた薄膜作製プロセスを構築できた意義は大きい。今後，多様な複雑系への応用が期待できる。

選択還元反応については，高比表面積粉末の開発により，SV＝2万h^{-1}で，最大転化率を50％強にまで向上できたことは，大きな進歩である。しかし，自動車用の実用レベル（SV＝10万h^{-1}で50％以上）に比べると未だ一層の改善が必要であるが，この点については，共存酸素濃度の制御により選択還元反応の温度領域でNO吸着量を大幅に増加でき，リーンの条件（酸素濃度4％以上）に適した新たな前処理方法を見つけ出せたと思う。実際，高比表面積粉末試料にこの処置を施したものは，これまでの高比表面積粉末に比べて一酸化窒素の吸着量が選択還元反応の温度領域で10倍近く向上しており，選択還元反応による一酸化窒素の転化率の大きな向上が期待できる。残念ながら，研究計画期間内には実現できなかったが，今後の有望な課題である。前節の反応機構の考察でも述べたが，ホーランダイト上のNOの吸着に関して，(001) が重要な働きをしていると推定される。これを確認するため (001) の発達した薄膜合成や (001) 面の発達した微粒子合成技術の開発を目指したが，結果として今後の課題になった。これは，ホーランダイトの触媒反応の原理を実証する最も直接的かつ有効な方法であるとともに，ホーランダイトの多様な機能性を評価するためにも有効であり，(001) 面の発達した薄膜や大きな単結晶の作製方法の開発，及び計算科学による解析との連携等が今後の興味ある課題と言える。さらに，研究計画期間の中途で，ホーランダイト触媒に光触媒性があることを見出した。この点についてはまだその緒に着いたばかりであるが，酸化チタンとは相補的な特徴を呈することを見出しており，計算科学との連携等も含めて今後の興味ある課題である。

引用文献

1）加藤明他，触媒，31(8)，579 (1989).

2）岩本正和他，触媒，32(6)，430 (1990).

3）H. Hamada, et.al., Applied Catalysis, 64, L1 (1990).

4）W. H. Hall, J. Inst. Met. 75, 1127 (1950), W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. A62, 741 (1949)

5）S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)

6）D. Dollimore, and G. R. Heal, J. Appl. Chem. **14**, 109 (1964)

7）T. Mori, K. Fujimoto, and M. Watanabe, Proceedings of The Third International Conference on ECOMATERIALS, 206-209 (1997)

8）T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, and M. Watanabe, J. Materials Synthesis and Processing **6**(5), 329-333 (1998)

9）T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, and Y. Hasegawa, Proc. MRS Fall Meeting, **549**, 125-130 (1999)

10）T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, and Y. Hasegawa, Applied Catalysis B: Environmental **23**, 283-289 (1999)

11）T. Mori, J. Suzuki, M. Watanabe, K. Fujimoto, and Y. Hasegawa, J. Sol-Gel Sci. and Tech. **19**, 505-510 (2000)

12）J. Suzuki, K. Fujimoto, T. Mori, M. Watanabe, and Y. Hasegawa, J. Sol-Gel Sci.and Tech. **19**, 777-780 (2000)

13）鈴木潤他，第37回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集，(1999)，p.88-89

14）吉門進三他，電子情報通信学会論文誌　C-II J73-C-II (9)，508 (1990)，吉門進三他，特開平6-56372号，「セラミック湿度センサ」

15）B. Klingenberg, and M. A. Vannice, Applied Catalysis B: Environmental **21**, 19 (1999)

16）S-J. Huang, A. B. Walters, and M. A. Vannice, Applied Catalysis B: Environmental 26, 101 (2000)

17) 由宇喜裕他，触媒，33(2)，61 (1991).
18) Y. Kintaichi, et al., Catal. Lett., 6, 239 (1990).
19) 浜田秀昭他，触媒，34(2)，147 (1992).

5章　研究成果

5．1　オリジナル

M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, and H. Yamamura, "Catalytic Property of the hollandite -type 1-D ion-conductors : Selective reduction of NO", Solid State Ionics, 79, 376 (1995).

M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, and H. Yamamura, "Selective reduction of nitrogen monoxide by hollandite-type compounds", Proc. Internatl. Symp. on Enviromentl. Issu. of Ceram., 161 (1995).

T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, "Surface design for catalytic reduction of nitrgen monoxide by hollandite catalysts", Key Engineering Maters., 111/112, 71 (1995).

T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, "KGa-Priderite and Related Compound for the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propylene", J. Mater. Sci., 31, 1469 (1996).

T. Mori, K. Fujimoto, and M. Watanabe, "Removal of nitic oxide by selective reduction with propylene on some hollandite-type catalysts", Proc. 3rd Internatl. Conf. Ecomater., 206 (1997).

T. Sasaki and M. Watanabe, "Semiconductor Nanosheet Crystallites of Quasi-TiO_2 and Their Optical Properties", J. Phys. Chem. B 101, 10159 (1997).

T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi and M. Watanabe, "Fabrication of Titanium Dioxide Thin Flakes and Their Porous Aggregate", Chem. Mater., 9, 602 (1997).

K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Mori and S. Ito, "Synthesis of hollandite-type $K_xGa_xSn_{-8-x}O_{16}$ fine particles by the sol-gel method", J. Mater. Res., 13, 926-929 (1998).

T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto and M. Watanabe, "Photocatalytic decomposition of trichloroethylene and nitrate ion in water on hollandite-type catalysts", J. Mater. Syn. & Processing, 6, 329 (1998).

M. Iida, T. Sasaki and M. Watanabe, "Titanium dioxide hollow microspheres with an extremely thin shell", Chem. Mater., 10, 3780 (1998).

T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe and Y. Hasegawa, "Photocatalytic reductions of nitric oxide in gas phase and nitrate ion in water with reducing agents on hollandite catalyst", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 549, 125 (1999).

T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst", Applied Catalysis B: Environmental 23, 283 (1999).

T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Photocatalytic reductions of nitric oxide in gas phase and nitrate ion in water with reducing agents on hollandite catalyst", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.549, 125 (1999).

K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe, "Adsorption behavior of nitrogen monoxide on $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$ hollandite", J. Sol-Gel Sci. & Tech., (20000 in press.

J. Suzuki, K. Fujimoto, T. Mori, M. Watanabe, and Y. Hasegawa, "Photocatalytic reduction of NO with C_2H_6 on a hollandite-type catalyst", J. Sol-Gel Sci. & Tech., (2000) in press.

T. Mori, J. Suzuki, M. Watanabe, K. Fujimoto, Y. Hasegawa, "Photocatalytic reduction of nitrate ion water on mesoporous hollandite catalyst —A new pathway on removal of nitrate in water—", J. Sol-Gel Sci. & Tech., (2000) in press.

5．2　レビュー

渡辺　遵，森　利之，山内正一，山村　博，"無機表面における NO_x の選択還元—新材料への展開—"，機能材料，15巻，5号，27 (1995).

渡辺　遵，「No_x 選択還元用新触媒の開発」，日本機会学会誌，メカライフ，41，18 (1995).

渡辺　遵，「NO_x 選択還元用新触媒：ホーランダイト型

化合物」，新素材，8巻，2号，18（1997）.

5．3　口頭発表

渡辺　遵,「NO_X選択還元用新触媒の開発動向と展望」，New Tech. & Sci.セミナー，東京，平成7年5月

渡辺　遵,「ホーランダイト型化合物の光触媒性について」，大気浄化光触媒研究会，産業創造研究所，平成9年10月

M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura, "Selective reduction of nitrogen monoxide by hollandite-type compounds", Internatl. Symp. on Environmental Issues. of Ceram.，札幌，平成6年10月

渡辺　遵，森　利之，山内正一，山村　博,「一次元イオン伝導性ホーランダイト型化合物の触媒機能：NO_X選択還元」，第20回固体イオニクス討論会，東京

T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura, M. Watanabe, "Surface reaction design for catalytic reduction of nitrogen monoxide by priderite catalysts",Internatl. Workshop on Interfaces of Ceram. mater.，長野，平成6年9月

藤本憲次郎，渡辺　遵，伊藤　滋,「高比表面積ホーランダイト型複合酸化物の合成と特性」，日本化学会第71秋季年会，福岡，平成8年10月

T. Mori, K. Fujimoto, M. Watanabe, "Removal of nitric oxide by selective reduction with propylene on some hollandite-type catalysts", 3rd Internatl. Conf. Ecomater.，つくば，平成9年9月

T. Mori, K. Fujimoto, M. Watanabe, J. Suzuki, "Photocatalytic decomposition of 1, 11-trichloroethane or nitrate in water on hollandite catalysts", 4th IUMRS Internatl. Conf. Aisa，幕張，平成9年9月

藤本憲次郎，渡辺　遵，伊藤　滋,「Sn系ホーランダイト型複合酸化物の単結晶育成と結晶構造」，日本セラミックス協会基礎討論会，福岡，平成9年1月

藤本憲次郎，渡辺　遵，伊藤　滋,「高比表面積ホーランダイト型複合酸化物の合成と評価(2)」，日本化学会第72春季年会，東京，平成9年3月

鈴木　潤，藤本憲次郎，森　利之，渡辺　遵,「ホーランダイト系化合物を用いたエタンによる一酸化窒素光触媒反応」，日本化学会第74春季年会，同志社大，平成9年3月

K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Mori, S. Ito, "Synthesis of high performance grains of the hollandite-type catalysts by the sol-gel method", 4th IUMRS Internatl. Conf. Asia.，幕張，平成9年9月

藤本憲次郎，渡辺　遵，森　利之，伊藤　滋,「ホーランダイト構造を有する$K_XGa_XSn_{8-X}O_{16}$メソポア多孔体」，日本化学会第73秋季年会，岩手大学，平成9年9月

M. Watanabe, T. Mori, K. Fujimoto, J. Suzuki, "New preparation process and character of the hollandite-type compound $K_XGa_XSn_{8-X}O_{16}$", CIMTEC'98，平成10年6月

T. Mori, J. Suzuki, K. Hujimoto, M. Watanabe, "A novel hollandite-type photocatalyst; Removal of nitric oxide with ethane on it", 49th Annual Meeting, Internatl. Soc. Electrochem.，平成10年9月

T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Photocatalytic decomposition of trichloroethylene and nitrate ion in water with reducing agents on hollandite catalyst", MRS,'98 Fall Meeting Symp. FF，平成10年11月

藤本憲次郎，鈴木　潤，森　利之，渡辺　遵,「ゾル-ゲル法によるホーランダイト型複合酸化物の粒子特性」，日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム，平成10年10月

鈴木　潤，藤本憲次郎，森　利之，渡辺　遵,"ホーランダイト系化合物を用いたエタンによる一酸化窒素の光触媒還元反応"，日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム，平成10年10月

藤本憲次郎,「Sn系ホーランダイト型複合酸化物の合成と評価」，連携大学院研究交流会，平成10年12月

藤本憲次郎，鈴木　潤，森　利之，渡辺　遵,「K-Ga-Sn系ホーランダイト型複合酸化物微粒子の表面特性」，日本セラミックス協会第37回セラミックス基礎科学討論会，平成11年1月

鈴木　潤，藤本憲次郎，森　利之，渡辺　遵,「ホーランダイト化合物によるフェノールの光触媒分解反応(1)」，日本セラミックス協会第37回セラミックス基礎科学討論会，平成11年1月

鈴木　潤，藤本憲次郎，森　利之，渡辺　遵,「ホーランダイト化合物によるフェノールの光触媒分解反応(2)」，北海道支部1999年冬季研究発表会，平成11年2月

藤本憲次郎，鈴木　潤，森　利之，渡辺　遵,「ゾル-ゲル合成によるホーランダイト型$K_XGa_XSn_{8-X}O_{16}$のNO吸着特性」，日本化学会第76春季年会，平成11年

3月

K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe, "Adsorption behavior of nitrogen monoxide on $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$ hollandite", 10th Internatl. Workshop on Glass, Ceramics, Hybrids & Nanocomposites from Gels, 平成11年9月.

J. Suzuki, K. Fujimoto, T. Mori, M. Watanabe, and Y. Hasegawa, "Photocatalytic reduction of NO with C_2H_6 on a hollandite-type catalyst", 10th Internatl. Workshop on Glass, Ceramics, Hybrids & Nanocomposites from Gels, 平成11年9月.

T. Mori, J. Suzuki, M. Watanabe, K. Fujimoto, Y. Hasegawa, "Photocatlytic reduction of nitrate ion water on mesoporous hollandite catalyst —A new pathway on removal of nitrate in water—", 10th Internatl. Workshop on Glass, Ceramics, Hybrids & Nanocomposites from Gels, 平成11年9月

藤本憲次郎, 鈴木　潤, 森　利之, 渡辺　遵,「ホーランダイト型 $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$薄膜の作製と評価」, 日本化学会第77秋季年会, 平成11年9月

鈴木　潤, 藤本憲次郎, 森　利之, 渡辺　遵, 長谷川良雄,「ホーランダイト系化合物を用いたエタンによる一酸化窒素の光触媒還元反応—反応選択性と NO 吸着特性の関係—」, 日本化学会第77秋季年会, 平成11年9月

鈴木　潤, 藤本憲次郎, 森　利之, 渡辺　遵, 長谷川良雄,「ホーランダイト系化合物を用いたエタンによる一酸化窒素の光触媒還元反応—FT-IR による in-situ での反応選択性の検討」, 日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム, 平成11年10月

藤本憲次郎, 鈴木　潤, 森　利之, 渡辺　遵,「ホーランダイト型構造を有する $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$薄膜の作製と評価」, 第38回セラミックス基礎科学討論会, 平成12年1月

5．4　特許

渡辺　遵, 山村　博, 森　利之,「排気ガス浄化触媒」, 特願平6-164764号 (1994).

渡辺　遵, 藤本憲次郎, 山内正一, 森　利之,「水中有機塩素化合物浄化触媒」, 特願平8-108328号 (1996).

渡辺　遵, 藤本憲次郎, 山内正一, 森　利之,「水中での有機塩素化合物除去用光触媒」, 特願平8-108327号 (1996).

渡辺　遵, 森　利之, 藤本憲次郎,「ホーランダイト型結晶構造を有するメソポア多孔体及びその製造方法」, 特願平9-249836号 (1997).

森　利之, 渡辺　遵, 藤本憲次郎, 鈴木　潤,「気相における一酸化窒素の還元分解・除去用光触媒及び該触媒を使用した浄化方法」, 特願平9-249489号 (1997).

森　利之, 渡辺　遵, 藤本憲次郎, 鈴木　潤,「水中の硝酸イオン分解用光触媒及び硝酸イオン分解除去方法」, 特願平9-268184号(1997).

森　利之, 渡辺　遵, 藤本憲次郎, 鈴木　潤,「気相における一酸化窒素の還元分解・除去用光触媒及び該触媒を使用した浄化方法」, 特願平10-256033号 (1998).

森　利之, 渡辺　遵, 藤本憲次郎, 鈴木　潤,「水中の硝酸イオン分解用光触媒および硝酸イオン分解除去方法」, 特願平10-276657号 (1998).

渡辺　遵, Fathi Kooli, 佐々木高義,「アルミニウム水酸化物架橋型層状チタン酸及びその製造方法」, 特願平10-259528号 (1998).

森　利之, 渡辺　遵, 鈴木　潤, 藤本憲次郎,「ホーランダイト型光触媒および該触媒を用いた水中フェノールの除去方法」, 特願平11-9944号(1999).

藤本憲次郎, 鈴木　潤, 森　利之, 渡辺　遵,「ホーランダイト型化合物の薄膜およびその製造法」, 特願平

5．5　受賞・表彰

研究功績者賞(科学技術庁長官表彰), 渡辺　遵, 平成8年

5．6　新聞発表等

No_x用新触媒材料を開発　H 7．1．27　日経産業新聞他4社

New catalyst for lean-burn engines New Technology Japan, vol.23-1, 38 (1995).

発　行　日　　平成13年３月30日

無機材質研究所研究報告書第114号

チタン酸塩関連セラミックスの触媒機能に関する研究

編集・発行　　科学技術庁　無機材質研究所
〒305-0044　茨城県つくば市並木１丁目１番
電　話　0298－51－3351
ＦＡＸ　0298－52－7449