

NO_x 分解反応に及ぼす酸素欠陥の秩序-無秩序転移の影響

森 利之・山村 博・荻野博幸*・小林秀彦*・三田村 孝*

東ソー(株)筑波研究所, 305 茨城県つくば市御幸が丘 43

*埼玉大学工学部, 338 埼玉県浦和市下大久保 255

Influence of Order-Disorder Transition of Oxygen Vacancies on the Decomposition Reaction of NO_x

Toshiyuki MORI, Hiroshi YAMAMURA, Hiroyuki OGINO*,
Hidehiko KOBAYASHI* and Takashi MITAMURA*

Tosoh Corporation, Tsukuba Research Laboratory, 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

*Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi, Saitama 338

[Received April 22, 1994; Accepted August 30, 1994]

Compounds having oxygen vacancies were synthesized, and the influence of order-disorder transition of oxygen vacancies on the reduction of NO_x to N₂ was investigated. Brownmillerite-related compounds Ba₂In₂O₅, Ba₃Y₄O₉ and BaLa₂O₄ having oxygen vacancies were synthesized. Ionic conductivity and the catalytic activity for the reduction of NO_x to N₂ increased at the temperature of order-disorder transition of the oxygen vacancies of Ba₂In₂O₅, Ba₃Y₄O₉ and BaLa₂O₄. And it was found that the catalytic activity by order-disorder transition of oxygen vacancies is hardly influenced by the coexistence with oxygen or propylene (C₃H₆). From these results, it was clarified that the catalytic activity for the NO_x decomposition reaction appears at a lower temperature by controlling the order-disorder transition temperature of oxygen vacancies. Moreover, it was suggested that the oxygen vacancy is an important factor in the reduction of NO_x to N₂, and the diffusion of oxygen vacancy appeared at the order-disorder transition temperature.

Key-words : Brownmillerite, Reduction of NO_x, Oxygen vacancy, Order-disorder transition

1. 緒 言

ブラウンミラライト (A₂B₂O₅) 化合物は、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示す化合物である。この転移温度を境に A₂B₂O₅ 型化合物の結晶相は斜方晶からペロブスカイト型の立方晶へ相転移するが、この変化に伴い無秩序化した酸素欠陥によってイオン伝導性が著しく向上することが知られている^{1)~3)}。著者らはこれまで、上述したような酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示す化合物について検討し、B サイトのイオン半径を大きくすることにより酸素欠陥の秩序-無秩序転移温度が低温側に移行すること⁴⁾、B サイトにランタノイド系の元素を用いた AB₂O₄ 型化合物の場合には、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を制御することが可能であることを報告した⁵⁾。

本研究では、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を利用したイオン伝導性の向上と窒素酸化物 (NO_x) の分解作用との間

に密接な関係がある⁶⁾ことに着目して、結晶構造内部に酸素欠陥を導入した化合物の NO_x 分解作用について検討し、酸素欠陥の秩序-無秩序転移及びイオン伝導性として現れる酸素欠陥の拡散現象などの因子が NO_x 分解作用にどのように関与しているかについて検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

酸素欠陥の秩序-無秩序転移を利用してイオン伝導性が向上する試料として、Ba₂In₂O₅、Ba₃Y₄O₉ 及び BaLa₂O₄ を用いた。これらの試料の調製法は既報に示した方法^{3),4)}と同様である。BaCO₃ 粉末 (高純度化学研究所製, 純度 99.9%), In₂O₃ 粉末 (高純度化学研究所製, 純度 99.9%), Y₂O₃ 粉末 (高純度化学研究所製, 純度 99.9%) 及び La₂O₃ 粉末 (ミシガン化学製) を原料に用いてボールミルにより湿式混合した後乾燥した。この混合粉末を一軸加圧下で成形 (98 MPa) し、1673 K, 4h 空気中又は Ar 雰囲気中において各組成の焼結体を焼成する反応焼結法により作製した。特に、Ba₃Y₄O₉ 及び BaLa₂O₄ は吸湿性が高いため Ar 雰囲気中において合成を行った。

また、こうして得られた生成物の同定は X 線回折試験により行った。

2.2 イオン伝導度と NO_x 分解率測定法

イオン伝導度は、Ba₂In₂O₅、Ba₃Y₄O₉ 及び BaLa₂O₄ (直径 11 mm × 厚さ 1 mm) について測定した。白金電極を試料の両面に密着させ、1123 K で焼き付け処理した後、インピーダンスアナライザーを用いて、交流 2 端子法により 473~1173 K の温度範囲で、降温過程におけるインピーダンスを測定してイオン伝導度を算出した。本研究においては、昇温過程においては、正確なインピーダンスの温度変化を測定できず、転移温度における伝導度の変化も緩慢なものとなり逆 S 字型を示したため、正確なインピーダンスの温度変化が測定可能な降温過程における変化のみを議論の対象とした。

NO_x 分解率の測定では、反応焼結により得られた試料を 20 メッシュに粉碎して測定試料とした。また、この試

料を石英製反応管に充填した後、常圧固定床流通装置に取り付け、反応ガス流通下、所定の温度において NO_x 転化率を測定した。NO_x 転化率の温度変化は、イオン伝導度の変化と対応して議論できるように、各試料において測定温度の上限となる温度において、30分間保持した後、降温過程の変化を検討した。反応ガスとしては、NO (1300 ppm), O₂ (40000 ppm) 及び C₃H₆ (800 ppm) をそれぞれ He で希釈して調製したものを用いた。所定の組み合わせの反応ガスを混合した後、SV (space velocity) 2500 (h⁻¹) の流速で反応管に流通させた。反応後のガス濃度は、NO 及び NO₂ については NO_x として NO_x 計 (Best Sokki 社製, ECL-511AS 型) を用いて測定した。また、すべての試料について、N₂O の生成は確認されなかったことから、NO 及び NO₂ を NO_x として NO_x 転化率を算出した。C₃H₆ の燃焼による転化は Porapak Q をカラムに用いたガスクロマトグラフ装置 (日立製作所製, 163-5052 型) により反応ガス濃度を定量し、NO_x 分解作用は以下の(1)式による NO_x 転化率をもって評価した。また、C₃H₆ の転化率は(2)式により算出した。

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{(\text{NO}_{x \text{ in}} - \text{NO}_{x \text{ out}}) / \text{NO}_{x \text{ in}}}{\times 100} \quad (1)$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{(\text{C}_3\text{H}_{6 \text{ in}} - \text{C}_3\text{H}_{6 \text{ out}}) / \text{C}_3\text{H}_{6 \text{ in}}}{\times 100} \quad (2)$$

ここで、NO_{x in} は固定床反応管入口における NO_x 濃度を、NO_{x out} は固定床反応管出口における NO_x 濃度を、C₃H_{6 in} は固定床反応管入口における C₃H₆ 濃度及び C₃H_{6 out} は固定床反応管出口における C₃H₆ 濃度をそれぞれ表す。

3. 結果及び考察

3.1 酸素欠陥の秩序-無秩序転移と NO_x 分解作用の関係

図 1 には本研究において合成した Ba₂In₂O₅, Ba₃Y₄O₉ 及び BaLa₂O₄ 焼結体のイオン伝導度の温度変化を示す。本研究において合成した試料は、いずれも単一相であり、Ba₂In₂O₅ は 1073 K, Ba₃Y₄O₉ は 598 K, BaLa₂O₄ は 548 K でそれぞれイオン伝導度の急激な向上を示した。このうち、Ba₂In₂O₅ 及び Ba₃Y₄O₉ は DTA-TG の測定結果から、昇温及び降温時にそれぞれ重量変化を伴わず、図 2 に示すように DTA のピークが、昇温時には吸熱ピークとして、降温時には発熱ピークとして現れた。イオン伝導度測定時には、昇温過程では、DTA の発熱ピークが現れる温度において、イオン伝導度の変化が確認され、降温過程では図 1 に示すように、吸熱ピークが現れる温度においてイオン伝導度の急激な変化が確認されたことから、この急激なイオン伝導度の変化は、酸素欠陥の秩序-無秩序転移に由来するものであると考えられる。また、BaLa₂O₄ の場合には、明瞭な DTA の変化は確認されなかったが、伝導度の変化の挙動が同様であることと、既報⁵⁾に示した構造解析のデータやイオン伝導度測定結果から活性化エネルギーが Ba₂In₂O₅ に等しいなどの理由から、これも酸素欠陥の秩

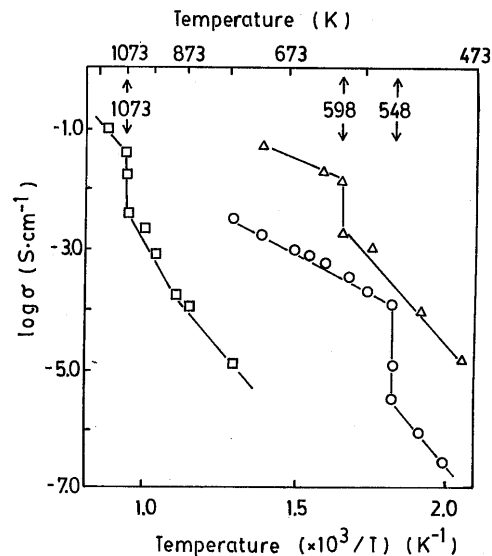


Fig. 1. Temperature-dependence of conductivity. □: Ba₂In₂O₅, △: Ba₃Y₄O₉, ○: BaLa₂O₄.

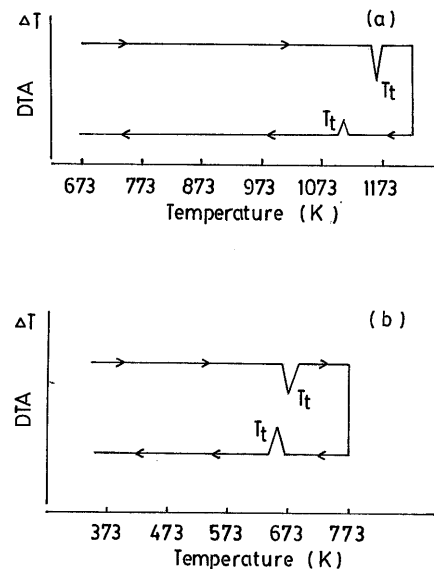


Fig. 2. Measurement of order-disorder transition temperature by DTA analysis. (a): Ba₂In₂O₅, (b): Ba₃Y₄O₉. T_t: Order-disorder transition temperature.

序-無秩序転移に由来するものであると考えられる。

酸素欠陥の秩序-無秩序転移と NO_x 分解作用との関係性を評価するために、Ba₂In₂O₅, Ba₃Y₄O₉ 及び BaLa₂O₄ について反応ガスとして、NO のみを流通させ、NO_x 転化率について検討した結果を図 3 に示す。Ba₂In₂O₅ 及び BaLa₂O₄ の NO_x 転化率は、転移前の酸素欠陥が秩序状態では確認できなかったが、転移後の酸素欠陥が無秩序化した状態では、NO_x 転化率が大きくなった。また、Ba₃Y₄O₉ では転移前に NO_x 転化率が確認されたが、この場合においても、イオン伝導度の変化に対応する転移温度の 623 K を境に、NO_x 転化率の著しい向上が確認された。以上のことから、NO_x 分解作用が酸素欠陥の秩序-無秩序転移と密接な関係にあることが分かり、かつ酸素欠陥の秩序-無秩序転

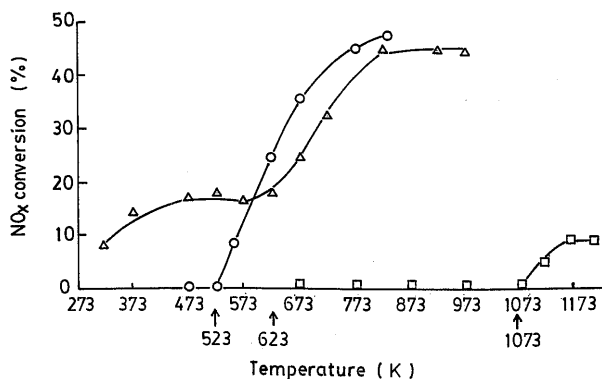


Fig. 3. NO_x conversion as a function of temperature.
 \square : $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, \triangle : $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, \circ : BaLa_2O_4 , $\text{SV}=2500\text{h}^{-1}$.

移温度を低下させることで NO_x 分解作用を発現させる温度も低下させることが可能であることが分かった。

3.2 NO_x 分解作用の共存ガスによる影響

次に、前述した酸素欠陥の秩序-無秩序転移により発現する NO_x 分解作用が、共存するガス成分によってどのような影響を受けるかを検討した。これまで報告されている NO_x 分解作用を有する化合物では、 NO_x ガスに酸素ガスが共存するとその機能は著しく低下することが知られている^{7),8)}。

図4 (a), (b) 及び (c) にはそれぞれ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ 及び BaLa_2O_4 の NO のみの雰囲気、実際のリーンバーンエンジンにおける排ガス組成を想定して、 NO に 4% O_2 を混合した雰囲気及び NO に 4% O_2 と 800 ppm の C_3H_6 を

混合した雰囲気下において、 NO_x 転化率を測定した結果を示す。いずれの場合においても、 NO_x 転化率は NO のみの雰囲気下で測定した結果と同様に、酸素欠陥の秩序-無秩序転移温度を境に大きく向上する傾向を示し、その傾向は共存する酸素や C_3H_6 の影響を受けないことが明らかとなった。

以上のことから、無秩序化した酸素欠陥は化合物表面での NO_x 分解作用を発現させる因子となっており、酸素欠陥をデザインし、秩序-無秩序転移温度を低下させることで、 NO_x 分解作用を発現させる温度も低下させることが可能であることが分かった。更に、結晶構造中に存在する酸素欠陥の化合物表面上への拡散は共存ガスによって影響されないために、従来の NO_x 分解作用には認められない共存ガスの影響を受けないという特性が得られたものと考えられる。

3.3 脱硝反応における格子欠陥の役割りについての考察

前節の結果を用いて、導入した酸素欠陥の NO_x 分解作用を発現させる機構のモデルを図5に示す。 NO_x 分解作用に及ぼす酸素欠陥の役割りとして、Shin らはペロブスカイト構造をとる SrFeO_{3-x} において、温度上昇とともに多量の酸素欠陥が生じ⁹⁾、この表面上における酸素欠陥の増加は NO_x 分解活性と関連がある¹⁰⁾と指摘していることから、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示す化合物では、秩序-無秩序転移により無秩序化した酸素欠陥は表面上に拡散し活性な状態となるものと思われる(図5(3)式)。また、荒川らは¹¹⁾IR による SrFeO_{3-x} 表面上での NO の吸

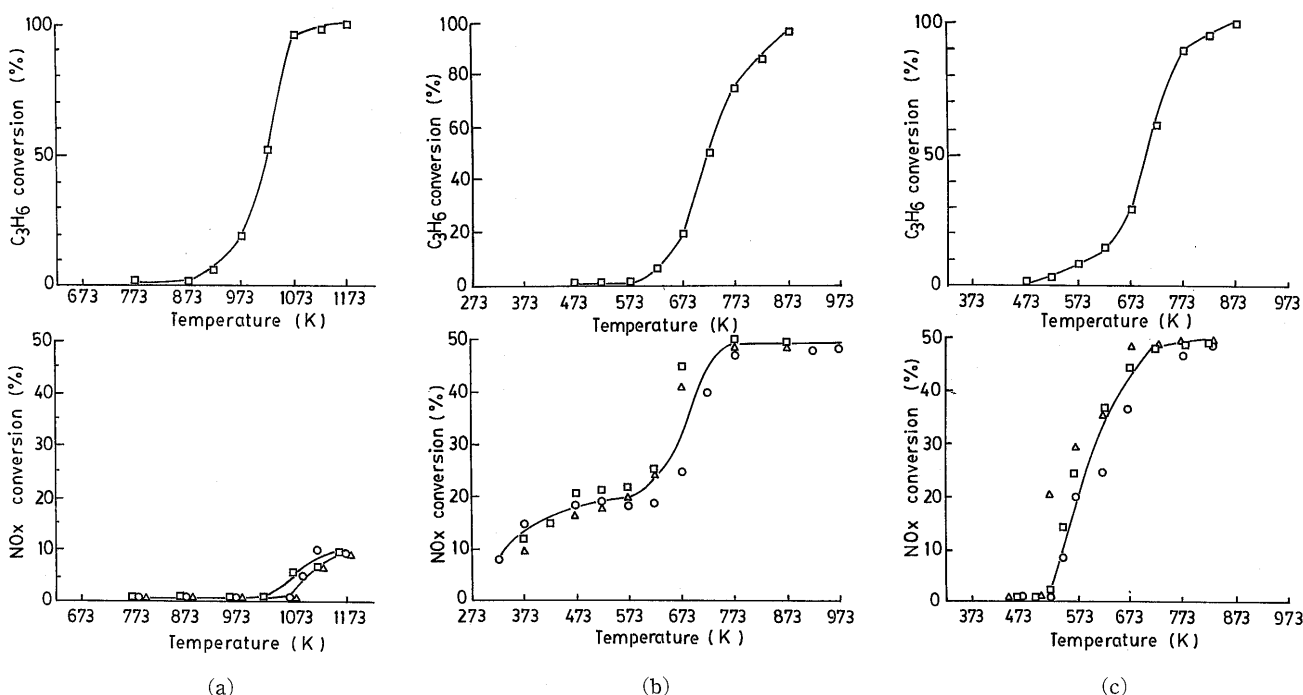


Fig. 4. C_3H_6 conversion, NO_x conversion of (a) $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ and (c) BaLa_2O_4 , as a function of temperature, respectively. $\text{SV}=2500\text{h}^{-1}$
 Model gas composition; \circ : NO , \triangle : $\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$, \square : $\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$.

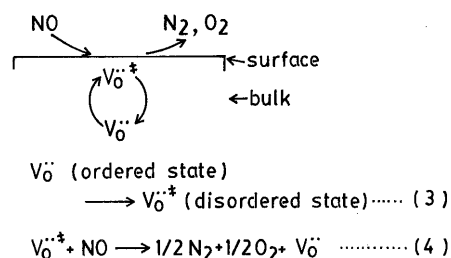


Fig. 5. Schematic model of surface reaction. V_O : Oxygen vacancy, V_O^* : Activated oxygen vacancy.

着状態を解析した結果から、NO は酸素欠陥のサイトに吸着したのち、 $SrFeO_{3-x}$ 中の Fe 原子が 3 価から 4 価に変化する機能により、Fe 原子から電子を供与され、 NO^- (ニトロシルイオン) が生成する。この NO^- は N-O 間の結合が弱いため容易に結合が切れて分解する、と考察している。本研究において着目した化合物は $SrFeO_{3-x}$ の Fe に見られるような異常原子価をとらない化合物であることから、活性化酸素欠陥に吸着した NO の電子は、正電荷を有する酸素欠陥側に引かれ、 NO^+ (ニトロソニウムイオン) に類似した形態となり、 $SrFeO_{3-x}$ の場合と同様に NO^+ の N-O 間の結合が弱いため、N-O 間の結合が切れて NO は N_2 と O_2 に分解して脱離するものと推察される (図 5(4) 式)。すなわち欠陥構造が安定な無秩序転移後の化合物は欠陥構造にもどるため酸素と窒素を放出し、このサイクルを繰り返すことにより、NO_x 分解作用が連続的に発生するものと考えられる。

4. 総 括

格子欠陥をデザインすることにより NO_x 分解作用を発現させることを目的として、酸素欠陥の役割について検討し、以下の知見を得た。

(1) $Ba_2In_2O_5$, $Ba_3Y_4O_9$ 及び $BaLa_2O_4$ の 3 種類の化合物を合成し、酸素欠陥の秩序-無秩序転移と NO_x 分解作用との関係について検討した。その結果、NO 流通下におい

て、酸素欠陥の秩序-無秩序転移温度を境に NO の N_2 及び O_2 への転化率が向上し、NO_x 分解作用が高まることが確認された。

(2) 酸素欠陥をデザインし、秩序-無秩序転移温度を低下させることで、NO_x 分解作用を発現させる温度も低下させることが可能であることが分かった。

(3) 本研究において合成した 3 種類の化合物の有する NO_x 分解作用は、共存する酸素や C_3H_6 の影響を受けずに機能を連続的に発現させることが可能であることが分かった。

(4) 上述の機能は結晶構造内に無秩序化した酸素欠陥が表面上に拡散し、NO 分解の活性点として働くことにより連続的に進行するものと考えられる。

以上の点から、NO_x 分解作用を高める因子としては、酸素欠陥の導入と、この酸素欠陥の秩序-無秩序転移及びこの転移に伴う結晶構造内から表面上への拡散が重要であることが明らかとなった。

文 献

- 1) J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, 21-31 (1990).
- 2) J. B. Goodenough and Y. S. Zhen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **210**, 287-301 (1991).
- 3) J. B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **52**, 105-09 (1992).
- 4) T. Mitamura, H. Ogino, H. Kobayashi, T. Mori and H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2127-28 (1993).
- 5) 小林秀彦, 荻野博幸, 三田村 孝, 森 利之, 山村 博, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 583-86 (1994).
- 6) T. Mori, H. Yamamura, H. Ogino, H. Kobayashi and T. Mitamura, *J. Am. Ceram. Soc.* (投稿中).
- 7) 春田正毅, 上田 厚, 大阪工業技術試験所季報, **43**, 60-71 (1992).
- 8) 安田弘之, 似鳥泰平, 水野哲孝, 御園生 誠, 触媒, **33**, 69-72 (1991).
- 9) S. Shin, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 299-312 (1981).
- 10) S. Shin, K. Ogawa and H. Ikawa, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1017-21 (1978).
- 11) 荒川裕則, 新 重光, 小川 清, 下村欣也, 化学技術研究所報告, **77**, 141-45 (1982).