解 説 (2)

Y-Ba-Cu-O 酸化物の触媒作用

—NO の接触分解反応と捕集—

島 田 広 道

新技術開発事業団黒田固体表面プロジェクト 〒300-26 つくば市東光台 5-9-9*

(1988年6月17日 受理)

Catalytic Functions of Y-Ba-Cu-O Oxides

—Catalytic Decomposition and Uptake of Nitric Oxide—

Hiromichi SHIMADA

Kuroda Solid Surface Project, Research Development Corporation of Japan
5-9-9, Tokodai, Tsukuba, Ibaraki 305*

(Received June 17, 1988)

A study has been made to utilize the oxygen vacancies of perovskite-like Y-Ba-Cu-O compounds as the catalytically active sites. Y-Ba-Cu-O compounds were found to have catalytic activity for NO decomposition, but they were deactivated at 800°C by sintering. Subsequently, MgO supported Y-Ba-Cu-O catalysts were prepared in order to increase the catalytic activity and to suppress sintering. The Y-Ba-Cu-O supported catalysts have a higher activity for NO decomposition than a commercial Pt supported catalyst at 800°C. XPS analysis suggests that the decomposition of NO is facilitated by the redox cycle of Cu ($\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$). It is also reported that a large quantity (2.5~3 in molar ratio) of NO was taken up at 573 K and desorbed at 773 K by $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. The uptake ratio of NO increased with increasing number of oxygen vacancies which were introduced by annealing in N_2 . The characteristic features of Y-Ba-Cu-O compounds shown above are ascribed to two-dimensional Cu-O plane with oxygen deficiency. The oxygen deficient Cu-O plane is stabilized by the lattice framework containing Ba^{2+} and Y^{3+} .

1. はじめに

Goodenough ら¹⁾は1973年に3価の Cu を含む K_2NiF_4 型の $\text{LaSrCu}_2\text{O}_4$ ペロブスカイト** を合成し、電気伝導度が金属的であることなどの特徴を報告している。そして、3価の Cu を含むこのペロブスカイトに興味を持ったカーン大学の触媒グループの研究を Bednorz と Müller²⁾ が知ったことが今回の高温超伝導酸化物発見のきっかけになったと言われている。“超伝導”と“触媒作用”との間には直接の関係はないが、この事実が示すよ

うに固体化学的に特徴ある物質が“超伝導”と“触媒”の共通の研究対象となったとしても何の不思議もない。このような観点から、筆者らは 90 K 級の超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ペロブスカイトの触媒作用に関心を持ち一酸化窒素 (NO) の接触分解反応に用いたところ、興味ある結果が得られた。本稿では筆者らの研究³⁾を中心に、最近報告された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ⁴⁾ の NO 捕集挙動についてもあわせて紹介する。

2. NO の接触分解反応とペロブスカイトの触媒作用

NO の接触分解反応は触媒上で NO を窒素と酸素に直接分解する反応 ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) であり、大気汚染源である NO_x の除去法として酸化剤、還元剤を用いないなどの点で最もクリーンな方法の1つと考えられる。この反応は発熱反応であり平衡的には分解側が有利である

* 現在：工業技術院化学技術研究所 〒305 つくば市東1-1.

Present address: National Chemical Laboratory for Industry; 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305.

** 狭義には、ペロブスカイトは ABO_3 型化合物を示し、 K_2NiF_4 型化合物などはペロブスカイト類似化合物と称される。しかし、本稿では類似化合物を含めてペロブスカイトとした。

ものの、N-O 間 (2.5 重結合) の結合エネルギーはきわめて大きい。しかも分解によって生成した酸素が触媒表面を覆って金属の酸化数が高い状態では、NO は触媒に NO⁺ となって吸着するため N-O 間の結合は逆に強められる⁵⁾。したがって、NO の接触分解には一般に高温を必要とすることになり、例えば、従来から最も活性が高いことが知られている Pt/Al₂O₃ 触媒を用いた場合でも、600°C ではガス空間速度を著しく下げない限り高い分解率は期待できない。このような背景のもとに、NO の直接分解法は NO₂ 除去法として実用のものとはならず、固定発生源に対してはアンモニア還元法が用いられるようになった。しかし、逆に困難が故に、触媒設計の格好のテーマであるということができよう。

一方、ペロブスカイト型複合酸化物は、電極触媒、酸化、水素化分解触媒などとして、1970 年頃より幅広く触媒としての利用が検討されてきた。特に Co を B サイトに含む ABO₃ 型のペロブスカイトは、電極触媒⁶⁾、排ガス浄化触媒⁷⁾として用いた場合、貴金属系触媒に匹敵する高い活性を示すことが知られている。また、低、中温型の炭化水素酸化触媒としても高活性を示し、多くの詳細な研究⁸⁾が進められている。このような高い触媒活性は、ペロブスカイトの B サイト金属イオンの酸化還元挙動、表面吸着酸素と金属の結合性、格子酸素の空孔の形成などと関連して論じられているが、上記諸性質は NO の接触分解触媒としても適当と考えられる。

事実、Voorhoeve ら⁹⁾は多くのペロブスカイト化合物を用いて還元雰囲気下での NO 分解反応を検討した結果、① 遷移金属イオンの混合原子価状態、② 格子酸素の結合性、③ ペロブスカイト表面と N-成分との結合、などが NO 分解活性を支配する因子であると指摘している。内島ら¹⁰⁾は、酸素欠陥の生成しやすい物質が NO 接触分解触媒として適当であるとの考え方に基づき、多数の 3 成分ペロブスカイトについて検討した。その結果、単位表面積基準の活性では Pt 触媒を上回るペロブスカイトも見いだされたが、重量基準では最も高い活性を示した La_{1-x}Sr_xCoO₃ でも、なお Pt/Al₂O₃ 触媒には劣ると報告している。ペロブスカイトの酸素欠陥が直接 NO の分解に作用するとの考え方もあり、事実ブラウンミラーライト型の SrFeO_{3-y} は高温域では高い活性を示すと報告¹¹⁾されている。このように、NO の接触分解反応に関しては特にペロブスカイトの格子酸素の欠陥が重要な役割を果たしていると考えられる。

高温超伝導を示す YBa₂Cu₃O_{7-y} ペロブスカイトでは、c 軸に垂直な Y 面内、および Ba-Ba 間の Cu-O 面内の 2 種類の酸素欠陥がある¹²⁾。Y 面内の酸素欠陥は Y が酸素 8 配位構造で安定していることを考慮すれば、触

媒活性点になることは考えにくい。一方、Cu-O 面内の酸素占有率 (Occupancy) は酸素欠陥の もっとも少ない試料では a 軸方向で 60~90%、b 軸方向では 10% 以下であり¹³⁾、低温域でも欠陥率は変化しやすい¹⁴⁾。さらに、欠陥に隣接する Cu イオンは Cu⁺ ⇌ Cu²⁺ の酸化還元サイクルの速度がきわめて大きく、酸素欠陥が触媒活性点として高い機能を持つことが予想される。筆者らは、以上のような考察に基づき、YBa₂Cu₃O_{7-y} ペロブスカイトの NO 接触分解触媒としての利用を試みた。

3. Y-Ba-Cu-O セラミックスを用いた NO の分解反応

触媒の調製は、Y₂O₃、Ba₂CO₃、CuO の粉末を混合、粉碎後、焼成 (950°C) する通常の固相法その他、金属酢酸塩、硝酸塩の混合水溶液をロータリーエバポレータを用いて蒸発乾固し、分解、焼成する方法を検討した。しかし、いずれの場合も得られた結晶粒子は粒子径が大きく触媒としては適当でないため、ボールミルを用いてエタノール中で粉碎した。得られた粉末は電子顕微鏡による観察では 0.2~1.0 μm (表面積: 数 m² に相当) 程度の大きさであったが、X線回折では YBa₂Cu₃O_{7-y} ペロブスカイトの回折線は認められず、3 重層構造は崩壊したと考えられる。

NO の分解反応は石英製の反応管を用い通常の気相流通法により行った。標準的反応条件は温度: 500~800°C、触媒量: 2.5 g、原料ガス: 20 cc/m. (3% NO/He) とした。NO の分解反応では、下式のように生成した O₂ が原料 NO と反応する。(2) 式の反応は無触媒下でも進行し、平衡的には低温で NO₂ 生成に有利になるため、反応器出口部で未反応の NO の一部が消費される。したがって、NO 分解率を NO 減少量から求めることは触媒活性を評価する上で適当でなく、すべて N₂ の生成量から計算した。

Fig. 1 に YBa₂Cu₃O_{7-y} 触媒を用いて行った NO 分解反応の結果を示す。600°C でも反応はある程度進行し、700°C に昇温した場合は 30% 程度の分解率を示した。しかし、さらに 800°C に昇温した場合 700°C からの活性の向上はわずかであり、反応時間の経過とともに活性は低下する傾向が認められている。GdBa₂Cu₃O_{7-y} についても同様の実験を行ったが、活性は YBa₂Cu₃O_{7-y} とほとんど同じであった。BaCuO₂、Cu₂Y₂O₅ などを触媒として用いた場合には NO の分解反応はほとんど認められなかった。

以上の実験結果は、Ln (Ln=Y, Gd など)、Ba, Cu

Fig. 1 NO decomposition over Y-Ba-Cu-O perovskite catalyst.

3% NO/He=20 cc/m, Cat=2.5 g

からなる複合酸化物が NO の分解反応に有効な活性点を形成していることを示している。一方、X線回折の結果から、触媒活性には超伝導に要求されるような長距離秩序、3重層状構造は必要でないことが推察される。むしろ、結晶化の進行は比表面積の減少をもたらす点で触媒活性の低下を引き起こすと考えられ、事実、Fig. 1 中にみられるように、反応温度 800°C では結晶成長にともなうと考えられる活性低下が進行している。YBa₂Cu₃O_{7-y} は固相法によって合成する場合でも 950°C で焼結する事実が示すようにきわめて結晶成長しやすく、この性質が触媒活性の観点からはマイナスに作用したと考えられる。

4. 担持 Y-Ba-Cu-O 触媒を用いた NO の触媒分解反応

次に、焼結防止対策と表面積向上を計って酸化物担体への担持を試みた。YBa₂Cu₃O_{7-y} の薄膜化については、電子デバイスへの応用を目的として蒸着法を中心に数多くの研究がなされている。その結果、アルミナ、シリカなどの基板では、蒸着後の焼成中にペロブスカイト成分と基板とが反応するため適当ではなく、SrTiO₃、安定化 ZrO₂、MgO などが適当な基板であることが明らかとなった¹⁵⁾。そこで、これらの物質のうち触媒担体として適当と考えられる MgO (和光純薬製：重質品) を担体として選択した。Y-Ba-Cu-O の担持に当たっては、MgO と各成分との反応を極力抑制するため有機酸塩を用い、Fig. 2 に示したような調製法を採用した。焼成後の触媒の組成分析 (ICP 発光分光法) を行った結果、CuO=2.75%, BaO=1.62%, Y₂O₃=1.40% (MgO=balance; モル比では Cu:Ba:Y=35:11:12) であっ

Fig. 2 Preparation of Y-Ba-Cu-O supported catalysts.

Fig. 3 NO decomposition over Y-Ba-Cu-O/MgO catalysts.

3% NO/He=20 cc/m, Cat=2.5 g

た。原料金属塩は Cu:Ba:Y=3:2:1 として混合したが、バリウムナフテン酸塩の有機溶媒への溶解度が小さいこと、水酸化バリウムの水層への溶解度が大きいことなどにより担持された Ba 量が少なくなったと考えられる。

この触媒 (以下、YBaCu/MgO) を用いて NO の分解反応を行った結果を、Fig. 3(a) に示す。反応温度 700°C では分解率約 35% であり、未担持の YBa₂Cu₃O_{7-y} 触媒とはほぼ同程度に過ぎないが、反応温度を 800°C にした場合、分解率は著しく向上し、かつ反応時間の経過による活性低下もほとんど認められなかった。活性種と考えられる Cu の量が 3% であることを考慮すれば、この結果は Cu を含む複合酸化物が MgO 担体上に分散担持されていて、800°C でも焼結が進行しないことを示している。担持触媒の比表面積は反応前後ともに約 4~5 m² であった。一方、軽質の MgO (比表面積約 30 m²) を担体として用いた結果を Fig. 3(b) に併せて示した。重質品の MgO 担持触媒と比べて初期活性は低く、また時間変

化とともに活性は低下している。軽質 MgO では、活性な表面水酸基と触媒成分との反応により Y-Ba-Cu-O 構造が生成しにくいと考えられる。

YBaCu/MgO 触媒の NO 分解活性を他の触媒と比較した結果を Table 1 に示す。触媒量 0.5 g のときの 600~800°C で NO 分解活性の序列は以下の通りである。

600°C Pt/Al₂O₃ ≫ LaSrCo ~ YBaCu/MgO

700°C Pt/Al₂O₃ > YBaCu/MgO > LaSrCo

800°C YBaCu/MgO > Pt/Al₂O₃ > LaSrCo

触媒量を 0.5 g から 2.5 g に増加 (SV を減少) させた場合も活性の序列に変化は認められず (Table 1), 転化率の大小に係わらず, 800°C では YBaCu/MgO 触媒の活性が最も高い。また, YBaCu/MgO, La_{0.85}Sr_{0.15}CoO₃ 両触媒では反応時間の経過にともなう活性の変化はほとんど認められないのに対し, Pt 担持触媒では反応温度 800°C の場合, 焼結によると考えられる緩やかな活性低下がみられた。酸化物触媒の作用は, Pt 触媒と比べて“高温活性型”となっており, 特に, YBaCu/MgO 触媒では LaSrCo 触媒と比較しても, 反応温度を 700°C から 800°C に上昇した際の活性向上の程度が大きい。これは, この温度範囲で, より高活性な NO 分解活性点が発現したことを示唆している。

そこで, 分解活性点についての知見を得るために X 線光電子分光法 (XPS) を用いて, Cu イオンの原子価について検討した。800°C で分解反応終了後そのまま反応ガスを流し続けながら降温した試料 (a), および 800°C で反応ガスを He に切り替えてから降温した試料 (b) の Cu 2p スペクトルを Fig. 4 に示す。Cu 2p ピーク位置から判断しても, またシェーク・アップサテライトピーク*の強度から判断しても, 主として試料 (a) では Cu⁺ が, 試料 (b) では Cu²⁺ が存在していることがわかる。この結果は, NO が表面に吸着している状態では Cu が

Fig. 4 Cu 2p XPS spectra of Y-Ba-Cu-O/MgO catalysts.

(a) Cooled under NO/He flow, (b) Cooled under He flow, ★: shake-up satellite peaks

Fig. 5 Catalytically active sites for NO decomposition.

1.価になっている (試料 (a)) が, He によって NO が取り除かれた試料 (b) では反応管から取り出した後空气中の酸素によって Cu が酸化され 2 価になったためと解釈される。

以上の結果から, NO の吸着サイトは Cu であり, NO の分解反応の進行に際して Cu イオンの酸化還元 (Cu²⁺→Cu⁺) が起こっていることが考察される。Y-Ba-Cu-O からなる酸化物の構造は明らかではないが, 前項でも述べたように, 活性点の発現には必ずしも 3 重層状構造は必要でないであろう。一方, Y, Ba のいずれかが欠けた場合も高い NO 分解活性は得られないこと, また活性点となる Cu イオンが容易に酸化されることなどから, 局所的には酸素欠陥を有する複合酸化物構造が形成され, 酸素欠陥に隣接する Cu イオンが触媒活性点に

Table 1 Catalytic activity for NO decomposition.

Catalyst weight/g	0.5 g				2.5 g	
	500	600	700	800	700	800
YBaCuO/MgO	3.7	6.3	16.9	40.3	35.3	73.1
0.5 wt. % Pt/Al ₂ O ₃	7.8	21.8	31.1	36.4	53.0	60.7
La _{0.85} Sr _{0.15} CoO _{3-y}	2.6	5.5	16.7	26.0	41.0	55.5

(1) Numbers show the per cent conversion of NO to N₂ and O₂.

(2) 3% NO/He=20 cc/m.

* Cu 3d 軌道に空孔がある場合にあらわれる。Cu⁰, Cu⁺ は d¹⁰ でありサテライトピークは生じないが, Cu²⁺ は d⁹ になるためピークがあらわれる。

なったと思われる (Fig. 5)。

5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ による NO の捕集 (Uptake)

前項では Y-Ba-Cu-O 酸化物が高温域で NO 分解活性を有することを示した。本項では、田畑ら⁴⁾が行った、低温域 (300~500°C) における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ セラミックス (室温で $y=0.12$, 表面積 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$) の NO の可逆的捕集挙動の検討結果について紹介する。

Fig. 6 に、NO と酸素を含む混合ガス (balance: N_2) を試料 1 g を含む反応管を通過させたときの反応管出口部の NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$) 濃度を示す。温度の上昇にともなって NO 捕集量は増加し、573 K 付近で反応管出口部の NO_x 濃度は最小となる。しかし、さらに 773 K に昇温した場合、673 K 以下の温度で捕集されていた NO_x は試料から放出される。放出されたガスは主に NO であった。

次に、閉鎖循環系を用いて O_2 非共存下での NO 捕集量を定量した結果、573 K, 200 Torr では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 1 mol 当たり 2.5~3.5 mol であった。この量は NO の捕集が表面への吸着のみによるものではなく、試料内部に吸収されていることを示している。また、NO の捕集

Fig. 6 Concentration of NO at the exit of the reactor, when the temperature was increased stepwise⁴⁾.

SV = 12000 h^{-1} , NO = 50 ppm, $\text{O}_2 = 8\%$, $\text{N}_2 = \text{balance}$

Table 2 Relationship between nonstoichiometry (y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$) and NO uptake ratio of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ⁴⁾.

	N ₂ annealing temperature/K			
	—	673 K	873 K	1073 K
Crystal system	ortho.	ortho.	tetra.	tetra.
y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	0.12	0.38	0.70	0.90
$\text{NO}_{\text{in}}-\text{NO}_{\text{out}}/\text{NO}_{\text{in}}^*$	0.23	0.25	0.28	0.45

* NO_{in} and NO_{out} represent NO concentrations at the inlet and the exit of the furnace, respectively.

量は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の前処理条件によって大きく異なり、 O_2 雰囲気下で処理した試料では捕集量が著しく少なく、 N_2 雰囲気高温下で処理した試料では NO の捕集速度は大きいこと (Table 2) がわかった。以上の結果は、NO 捕集には試料表面のみでなくバルクの酸素欠陥も深く関与していることを示している。また、このような NO の捕集挙動は BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 , BaY_2CuO_5 などでは認められず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸素欠陥構造が不可欠であることが確認されている。

6. おわりに

以上、NO と Y-Ba-Cu-O について筆者らの研究と田畑らの研究を紹介した。田畑らの研究は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸素欠陥構造が NO に対して特異的捕集挙動を示すことを示した。一方、筆者らの研究は、構造的には未解決の点が残っているものの、Y-Ba-Cu-O 酸化物が高温域では極めて高い NO 分解活性を有することを示した。いずれの研究でも NO の化学吸着点は酸素欠陥に隣接する Cu であり、Y と Ba は Cu と O からなる酸素欠陥構造を支持するために不可欠な存在となっているものと考えられる。これは、超伝導に関して Cu-O の 1 次元 (あるいは 2 次元) 鎖を電流が流れ、Y, Ba はこの Cu-O 構造を安定化させるための“フレーム”になっているという状況と共通していると言えよう。

一方、Y-Ba-Cu-O 酸化物上で NO を分解するためには少なくとも 600°C 以上の高温を要する。これは、最初に述べた通り、NO の接触分解には吸着サイトが Cu^+ になって $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の酸化還元がサイクルすることが必要であるのに対し、Y-Ba-Cu-O 酸化物では $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の変化に 700°C 程度を要することによると思われる。したがって、上記研究の結果を外挿すれば、より低い温度で Cu の酸化還元サイクルを可能にする“フレーム”を見いだすことが高活性 NO 接触分解触媒の合成に結び付くと考えられる。

文 献

- 1) M.M. J.B. Goodenough, G. Demazeu, M. Pouchard and P. Hagenmüller: J. Solid State Chem. 8, 325 (1973).
- 2) J.G. Bednorz and K.A. Müller: Z. Physik B 64, 189 (1986).
- 3) H. Shimada, S. Miyama, K. Shima, S. Yamamoto and H. Kuroda: Proc. Int. Conf. 6th Colloid and Surface Sci., Hakone (1988); H. Shimada, S. Miyama and H. Kuroda, Chem. Lett. 投稿中.
- 4) K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno and M. Misono: Chem. Lett. 1988, 799 (1988).
- 5) 荒井弘通: 表面 14, 427 (1976).

- 6) D. B. Meadowcroft: *Nature* **226**, 847 (1970).
- 7) W. F. Libby: *Science* **171**, 499 (1971).
- 8) a) T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda: *J. Catal.* **83**, 151 (1983).
b) 寺岡靖剛, 古川祥一, 山添 昇, 清水哲郎: *日本化学会誌* **1985**, 1529.
- 9) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika and L. E. Trimble: "Nitric Oxide and Perovskite-Type Catalysts: Solid State and Catalytic Chemistry", in "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides" (Plenum, New York, 1975) p. 215.
- 10) 内島俊雄: *表面* **18**, 132 (1980).
- 11) S. Shin, Y. Hatakeyama, K. Ogawa and K. Shimomura: *Mat. Res. Bull.* **14**, 133 (1979).
- 12) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono, and F. P. Okamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 611 (1987).
- 13) 例えば, F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe, and T. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 649 (1987).
- 14) O. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 869 (1987).
- 15) 中尾昌夫, 寺門伸悟, 根本雅昭, 湯浅良寛, 水上敦夫: *超伝導物質化学シンポジウム予稿集* p. 48 (1987).