(日本化学会誌, 1979, (7), p. 811~816)

含水酸化鉄類に吸着した一酸化窒素の昇温脱着

(1979年3月26日受理)

服部高明・金子克美・石川達雄・井上勝也*

α -, β -, および γ -FeOOH に吸着した NO の昇温脱着 (TPD) スペクトルを温度範囲 80~460°C に おいて測定した。化学分析の結果, 脱着成分は NO であることがわかった。吸着圧の低いとき, スペクトルには 100°C のピークが現われ, 50~100 Torr で大きさの増加が止まるのに対し, この圧から現われ始める 200°C 付近のピークは, 吸着圧の増加とともに増加しつづける。このスペクトルの圧変化は, NO の吸着にともなって吸着サイトが電子供与性から電子求引性に変化することに対応すると推定した。TPDの結果からも, 既報(本誌, 1979, 423)で述べた吸着サイト(α -および β -FeOOH では O^{2-} , γ -FeOOH では OH^-) は妥当である。

α -FeOOH を 500°C で真空処理した試料 (α -Fe₂O₃) の高い NO 吸着活性は, H₂O 吸着により失われるのに対し, O₂ はこれにまったく影響しないことがわかった。この試料に吸着した NO の TPD スペクトルから, 吸着 NO の結合の強さは FeOOH 類と変わらないことが明らかになり, NO は表面酸素に吸着すると考えた。

1 緒 言

含水酸化鉄類 (FeOOH) は, その結晶の表面構造に特徴があり, 気体分子の吸着機構の研究試料として適した物質である。また, SO₂ に対する吸着能力が相当大きく, SO₂ 吸着剤としての可能性をもつ¹⁾²⁾。NO の吸着に関しても, 研究の一部をすでに報告したり。しかし, 既報では, 吸着等温線のみから NO の吸着状態を推定したので, 現実起こっている複雑な吸着機構の解明には十分とはいえない。もし, 固体表面上に異なる吸着状態があると, 昇温脱着法 (Temperature Programmed Desorption, 以下 TPD と呼ぶ) によってそれぞれ異なるピークを与えるはずである。

また, 吸着 NO が脱着するときの脱着成分は, 条件によって N₂ から NO₂ まで変わり, TPD に成分分析を併用すれば吸着状態の考察に有効な知見となる。越後谷らは, NO を吸着した CoO 触媒に TPD 法を適用し, NO, N₂O および N₂ を検出し, IR スペクトルの結果と対比して吸着状態を推定した³⁾。NO の吸着状態や吸脱着の過程の研究には, IR や ESR が有効な手段として広く用いられており⁴⁾⁵⁾, TPD を用いた例は少ない。NO の TPD による研究としては, 超高真空中での金属フィラメントからの NO 脱着が報告されている⁶⁾⁷⁾。本報では, あらかじめ NO を吸着した含水酸化鉄を昇温するとき脱着する気体を TPD によ

て検出し, 吸着の結果と対比することを試みた結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

吸着および TPD 測定に用いた試料は, 以下の方法で調製した。

α -FeOOH: 0.6 mol/l 硫酸鉄(III)水溶液を, 1 N NaOH 水溶液で pH 13.6 としたのち, 50°C で 30 時間かきまぜる。

β -FeOOH: 0.1 mol/l 塩化鉄(III)水溶液に尿素を加え, 1°C/min で 95°C まで昇温し, 5 時間保持する。

γ -FeOOH: 0.2 mol/l 塩化鉄(II)水溶液に, ウロトロピン ((CH₂)₆N₄), HCl および亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて, 60°C に昇温し 1.5 時間保持する。試料は, 多量の蒸留水で洗浄したのち, 60°C または 80°C で乾燥した。

α -Fe₂O₃: 上記の α -FeOOH を, NO 吸着の直前に 10⁻⁵ Torr, 500°C で 5 時間処理して調製する。NO は市販 (高千穂化学) のボンベ入りのガスをを用い, 含まれる不純物のうち, N₂ は液体窒素トラップで NO を凝縮させてから排気して取り除き, また NO₂ は, ドライアイス-エタノールトラップ中で凝縮している部分として除去した。

* 千葉大学理学部化学教室, 260 千葉市弥生町

1) 石川達雄, 井上勝也, 日化, 91, 935(1970)。

2) T. Ishikawa, K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 2350(1972)。3) T. Ishikawa, K. Inouye, *ibid.*, 48, 1580(1975)。

4) 服部高明, 金子克美, 石川達雄, 井上勝也, 日化, 1979, 423。

5) H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Catal.*, 38, 238(1975)。6) M. Niwa, T. Minami, H. Kodama, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Catal.*, 41, 72(1976)。7) E. L. Kugler, A. B. Kadet, J. W. Gryder, *ibid.*, 41, 72(1976)。8) L. Cerruti, E. Modone, E. Guglielminotti, E. Borello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 70, 729(1974)。9) J. T. Yates, T. E. Madey, *J. Chem. Phys.*, 45, 1623(1966)。10) T. Tamura, T. Hamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1780(1976)。

Fig. 1 TPD measurement apparatus

2.2 測定

TPD 測定装置の主要部は、既報¹¹⁾のものと同一である(図1)。石英製二重管の内側の管に、石英製ポートに入れた 100 mg の試料を置き、110°C、 10^{-5} Torr で 16 時間前処理したのち、NO を導入し、30°C で 24 時間吸着させる。ついで、室温で 1 時間 NO を排気 (10^{-5} Torr) したのち、TPD 測定を開始する。昇温速度は 20°C/min、キャリアガスには N_2 を用い、流速は 75 ml/min とした。注射筒により、脱着成分を含むガスを 1 分ごと (20°C おきに相当) に採取し、 NO_2 および NO_x を分析した。また、30, 40, 50°C の吸着等温線から、次式にしたがい等量微分吸着熱を計算した。

$$\ln p_1 - \ln p_2 = -\frac{q_{180}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ここで、 q_{180} は等量微分吸着熱、 T_1 , T_2 は吸着温度、 p_1 , p_2 は T_1 , T_2 において同吸着量となる平衡圧である。

加熱処理試料(α - Fe_2O_3)の吸着活性の検討のためには、後に表 1 に示す 4 種の条件で 500°C 処理を行ない、吸着量を比較した。吸着量は石英スプリングによる重量法で測定した。

2.3 分析法

窒素酸化物の分析は、JIS-K 0104 の方法にしたがった。窒素酸化物の含量 (NO_x) を求めるために、採取したガスをオゾン ($O_3/O_2 > 1\%$) により酸化したのち、水に溶かして硝酸とし、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法で定量した。 NO_2 の量を求めるためには、ガラス透過器により、ザルツマン吸収液中に脱着ガスを気泡にして溶かしたのち、545 nm の吸光度を測定した。この前後に、吸収液には N_2 を流して、NO の酸化による誤差を防いだ。

3 結果および考察

3.1 昇温脱着スペクトル

TPD スペクトルを図 2 (α - $FeOOH$)、図 3 (β - $FeOOH$)、および図 4 (γ - $FeOOH$) に示した。図の横軸は温度を、縦軸は各温度で採取した気体中の窒素酸化物の濃度を、試料 1 g あたりに換算した値を示している。グラフの面積は脱着量に比例する。図には、 NO_x のグラフと、いくつかの圧で測定した NO_2 のグラフを合わ

Fig. 2 TPD spectra of NO-adsorbed α - $FeOOH$ ○: NO_x , ●: NO_2 Fig. 3 TPD spectra of NO-adsorbed β - $FeOOH$ ○: NO_x , ●: NO_2

せて示してあるが、いずれの場合も NO_2 の含有割合は非常に小さい。図中のピークは、A, B, C および D で表わす。

図 5 には α - $FeOOH$ の脱着量の吸着圧による変化を各ピーク別に示した。図 2 からわかるように、25~50 Torr を境に新しい B ピークが現われ、圧が高まるにつれて顕著になる。なお、10 Torr のスペクトル中の 180°C のピークは、吸着圧にともなう大きさの変化(図 5) から C ピークとした。圧変化の特徴は、(1) A ピークが 50 Torr で極大を示したのち急速に減少して、以後一定となること、(2) B ピークは圧の増加とともに単調に増加すること、および、(3) C ピークは A ピークとまったく逆の変化を示すことである。D ピークの大きさはほとんど変わらない。

β - $FeOOH$ の脱着ピークは、 α - $FeOOH$ にくらべて幅広である(図 3)。 β - $FeOOH$ の吸着サイトは、 α - $FeOOH$ と同じく O^{2-} と

11) T. Ishikawa, K. Inouye, *J. Therm. Anal.*, 10, 399(1976).

Fig. 4 TPD spectra of NO-adsorbed γ -FeOOH○ : NO_x, ● : NO₂ Fig. 5 Variation of the amount of NO_x desorbed corresponding to each TPD peak with NO pressure : α -FeOOH

○ : A, △ : B, ● : C, □ : D, × : A+C

考えられるので⁴⁾, この差は, 両者の吸着サイトの幾何学的な配置の違いや, 吸着 NO 分子間の相互作用が違ふことによると考えられる。 β -FeOOH のピークごとの脱着量の吸着圧変化を図 6 に示す。A ピークの大きさは 100 Torr ですでに一定になっており, B ピークは 200 Torr でようやくはっきり現われる。 γ -FeOOH の TPD スペクトルでは, A および B ピークの吸着圧に対する変化が異なっている (図 7)。100°C に現われる A ピークは 100 Torr 付近で大きさが一定となるのに対し, B ピークは約 50 Torr を越えると現われ始め, 吸着圧の増加とともに大きくな

Fig. 6 Variation of the amount of NO_x desorbed corresponding to each TPD peak with NO pressure : β -FeOOH

○ : A, ● : B

Fig. 7 Variation of the amount of NO_x desorbed corresponding to each TPD peak with NO pressure : γ -FeOOH

○ : A, ● : B

る。

TPD スペクトルに現われるピーク数は, 吸着サイトの種類あるいは吸着分子間相互作用の有無を反映している。 α -FeOOH はもっとも複雑なスペクトルを示すが, これは, α -FeOOH の表面構造に起因する。吸着サイトと考えられている O^{2-} は c 軸方向にならんで, NO 分子径と同程度 (約 3 Å) の幅の溝となっている (図 8)。NO 吸着には, 溝の外側で O^{2-} と結合する型と, 溝にはまって底にある OH^- と結合する型の二通りが考えられる。NO はまず溝の外側で O^{2-} に吸着し, しだいに溝の内部にはまって強い結合をつくと推定される。溝の幅と分子径が近いため, この変化は立体的な障害を受け, 速度は小さい。また, 溝の内部は空間的に制約されるので, はっきりした飽和量をもつ。脱着ピーク A と C がこの両者に対応する。NO は α -FeOOH 表面から電子を求引して吸着するので, 残った吸着サイトは電子不足になる¹²⁾。ここに吸着する NO は, 電子をサイトに供与して逆に NO^{+} の形をとると予想される。B 状態がこれに対応し, B 状態

12) 金子克美, 井上勝也, 日本化学会第 37 春季年会講演予稿集, 4028(1978)。

Fig. 8 Surface structure of α -FeOOH Fig. 9 Surface structure of β -FeOOH

が 25 Torr 以後に現われるのは、この程度の NO 圧から電子不足サイトがつくられることを意味するものと考えられる。D ピークは 300°C 付近に現われるが、この温度で α -FeOOH は脱水して α -Fe₂O₃ になるので、これにともなって残っていた NO が脱着するためである。

以上の考察は、ピークごとの脱着量の吸着圧による変化 (図 5) にも適用される。一番はじめに起こるのは A 状態吸着なので、50 Torr までは増加する。この A の増加に引きつづいて C の増加が始まる。A が 50 Torr 以上の圧で急に減少するのは、前に述べたように NO が溝の中に移って C 状態に変わるためである。A および C 状態の合計量をとると、100 Torr で約 1.2×10^{-3} mmol/m² となったのちは、圧の増加に対して変化がない。この吸着量では吸着サイトの約 1/4 が占められているだけで、空いたサイトの方が多い。B 状態吸着は、この残りの空いたサイトで起こる。溝の内部はすでに C 状態分子によって占められているので、B 状態吸着は圧の増加とともに増加しつづける。C ピークが 50 Torr でいったん減少するのは、25 Torr で現われ始める B 状態 NO が 50 Torr 付近では障害になるためと推定される。

Fig. 10 Surface structure of γ -FeOOH Fig. 11 Variation of isosteric heat of adsorption (q_{180}) with NO adsorption for γ -FeOOH

300°C 付近の D ピークは、それより低温度で脱着した NO の残りに対応するから、脱着量の NO 圧による変化は小さい。

β -FeOOH は、 α -FeOOH と同様に O^{2-} を吸着サイトとするが、 α -FeOOH の C ピークに対応するピークが観測されない。 β -FeOOH のこの特徴は、図 9 の表面構造に見られるように吸着サイトの溝の幅が狭く、NO が溝にはまり込むことがないことによる。 β -FeOOH の B ピークは、 α -FeOOH の B ピークと同様に電子不足サイトへの吸着に対応すると考えられるが、B 状態の出現する圧は 200 Torr で、 α -FeOOH の場合よりもかなり高い。

γ -FeOOH の表面は、図 10 に示すように等価な OH^- がならんでいることを特徴とし、 α -FeOOH のように NO がはまる溝もない。NO はまず γ -FeOOH 表面の OH^- に吸着すると考えられ、このとき NO は電子を求引して A 状態として吸着するが、その量は吸着圧 50 Torr でも全表面の約 1 割しかおっていないと計算されるので、吸着 NO 間の立体的な相互作用は起こらない。この圧から出現する B 状態吸着は、A 状態 NO に電子が移行したために電子不足となった表面への吸着であると考えられる¹³⁾。A にくらべて B が強い吸着状態であることは、吸着等温線

13) 服部高明, 金子克美, 石川達雄, 井上勝也, 第 31 回ポロイドおよび界面化学討論会予稿集, p.146(1978).

Table 1 Pretreatment condition for α -FeOOH and amount of NO adsorption

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Pretreatment conditions for α -FeOOH	(1) { in air 500°C 5 hr (2) { in vacuo (10^{-5} Torr) 110°C 5 hr	{ in vacuo (10^{-5} Torr) 500°C 5 hr	(1) { in vacuo (10^{-5} Torr) 500°C 5 hr (2) { O_2 (0.2 atm) adsorption (3) { Evacuation at room temperature	(1) { in vacuo (10^{-5} Torr) 500°C 5 hr (2) { Exposure to air (3) { in vacuo (10^{-5} Torr) 110°C 5 hr
NO adsorbed (mmol/m ²)	3.3×10^{-3} a)	8.7×10^{-3} a)	8.6×10^{-3} b)	3.2×10^{-3} a)

a) Saturated amount of adsorption at 30°C, constant b in the Langmuir equation.

b) Equilibrium amount of adsorption at 10 Torr and 30°C.

から計算した等量微分吸着熱の変化から知ることができる。図 11 には吸着量 1.5×10^{-3} mmol/m² に極大があるが、これは B 状態の現われ始める NO 圧に対応する。すなわち、このとき A 状態が飽和に近づき、一方、B 状態吸着が現われ始める。

以上、3 種類の FeOOH の TPD スペクトルを考察したが、いずれの場合も、ピークの出現する温度が 100°C 付近および 200°C 付近 (FeOOH の構造転移にともなう D ピークを除く) であり、脱着成分は分析の結果ほとんどが NO である点で共通している。既報で、吸着等温線に Langmuir 式を適用して求めた飽和吸着量から化学吸着サイトを推定したが⁴⁾、本報の脱着実験の結果は、吸着 NO の結合が弱いことを示すものと思われる。脱着した気体分子が気相で NO になる可能性が考えられるが、NO₂ の分解反応 (NO₂ → NO + 1/2 O₂) は、逆反応の方が速度が大きく、気相での分解は考慮する必要が少ない。

3.2 α -FeOOH 500°C 処理試料

FeOOH を高温真空処理した試料が大きな NO 吸着量を示すことは、既報⁴⁾において述べた。その理由を調べるために、 α -FeOOH を表 1 に示した種々の方法で前処理して吸着量を比較した。表 1 には吸着量も示してある。500°C 真空処理で試料は高活性となるが、その後で空気にふれると、110°C で再処理を行っても活性が回復しない (No. 2 および 4)。No. 4 の吸着量は、空气中処理試料 (No. 1) と同程度に小さい。しかし、真空処理に引きつづいて O₂ のみを吸着させた場合は、活性の低下がまったくない (No. 2 および 3)。 α -Fe₂O₃ の表面には H₂O によりヒドロキシル基ができ、いったん生成した OH は、110°C 程度の真空処理では脱離しない¹⁴⁾。No. 2 と No. 3 の比較から O₂ は活性を下げないことがわかるので、H₂O による表面のヒドロキシル化が活性低下の原因である。

また、既報⁴⁾でも述べたように、高活性の原因は真空処理中に還元されてきた Fe(II) への直接吸着ではなく、Fe(II) に吸着した酸素への吸着である可能性がある。No. 2 と No. 3 とで吸着量がほとんど同じであるのは、表面にできた Fe(II) が容易に再酸化されてしまうためであろう。高温処理後に試料を O₂ にふれたとき、Fe(II) を酸化した酸素は α -Fe₂O₃ の格子酸素イオンとは性格が異なる。

たとえば、Poling と Eischens は、金属 Fe と NO との反応 ($2Fe + 2NO \rightarrow 2FeO_{ads} + N_2$) で生成した O_{ads} はさらに

Fig. 12 TPD spectra of NO-adsorbed α -Fe₂O₃○ : NO_x, ● : NO₂

NO を吸着させると述べている¹⁵⁾。また、Halpern ら¹⁶⁾のいうように、脱離しやすい酸素は反応性に富む。本報の実験でも、吸着酸素は NO と反応し、より安定な吸着種 (たとえば NO₂²⁺) を生成すると予想されるが、吸着種はまだ明らかではない。図 12 に 500°C 処理試料の TPD スペクトルを示した。この試料は FeOOH 類より吸着活性が大きいが、FeOOH 類と同じ温度で NO として脱着する。このことは、表面に吸着した酸素にさらに NO が吸着するという考えを支持する。しかし、加熱処理試料の大きな吸着量の原因については、O₂、H₂O の効果を中心にさらに検討する必要がある。

4 結 論

TPD 法を FeOOH-NO 系に適用し、吸着等温線のみからはわからなかったいくつかの吸着状態を見だし、それらが既報⁴⁾で推定した化学吸着サイトへの吸着として説明されることを示した。また、NO は、表面の酸素を奪って NO₂ として脱着するほど強くは吸着していないことも明らかになった。高い NO 吸着能を示す高温処理試料の吸着機構についても、TPD 法から有益な情報が得られた。

本実験の初期段階において黒沢勝登志氏 (科学技術庁金属材料研究所) のはらった努力に対して感謝する。本研究の研究費の一部は、文部省科学研究補助金、環境特別研究 (R-32, 303032) によったことを記して謝意を表わす。

15) G. W. Poling, R. P. Eischens, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 218 (1966).16) B. Halpern, J. E. Germain, *J. Catal.*, **37**, 44 (1975).14) E. McCafferty, A. C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 239 (1971).

Desorption of Nitrogen Monoxide Adsorbed on Iron Oxide Hydroxides

Takaaki HATTORI, Katsumi KANEKO, Tatsuo ISHIKAWA
and Katsuya INOUE

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University;
Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan*

Temperature programmed desorption (TPD) spectra of NO adsorbed on α -, β -, and γ -FeOOH have been determined in the temperature range 80~460°C (Figs. 2, 3, and 4). The chemical analyses showed that the desorbed gas is NO. Spectra showed separate peaks at 100, about 200, and about 300°C for each FeOOH and adsorption states corresponding to each peak for each FeOOH were discussed in view of surface structures of FeOOH crystals and areas of peaks (Figs. 5, 6, and 7). The high NO adsorption value found for the calcinated α -FeOOH at 500°C (*cf.* this Journal, 1979, 423) was explained by the desorption result.