Cu を含む K_2NiF_4 型複合酸化物 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ 触媒 による一酸化窒素の直接分解

(1990 年 9 月 25 日 受理)

安田 弘之・似鳥 泰平[†]・水野 哲孝^{††}・御園生 誠*

Cu を含む $K_2NiF_4(A_2BO_4)$ 型複合酸化物 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ を触媒として一酸化窒素の接触分解反応を反応ガス: He 希釈した NO (3.17%), 反応温度: 500~800 °C で行い, とくに A サイトを Sr で置換した触媒について, Cu の原子価制御の効果を中心に検討した。 La_2CuO_4 の A サイトにアルカリ土類金属 (Sr, Ba) を置換固溶させると活性が向上し, Sr の場合, 置換量 0.5 で活性が最大になった。この活性は, 表面積当りで La_2CuO_4 の 10 倍, また高活性とされる $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ の約 3 倍であった。さらに $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ では, 800 °C, 24 時間の反応を行っても活性低下は見られなかった。一方, C_3H_8 酸化反応では Sr 置換による活性向上は見られなかった。また Cu の平均酸化数と NO 分解活性との間にはよい相関が見いだされ, 活性は Cu の平均酸化数とともに増大し, とくに酸化数が 2 を超える触媒が一酸化窒素の接触分解反応に高活性であることがわかった。

1 緒 言

窒素酸化物による大気汚染が世界的に深刻化しており, 中でも反応性の低い一酸化窒素 (NO) の除去が問題となっている。NO を触媒上で直接 N_2 と O_2 に分解する接触分解反応は排ガスから NO を除去するための最も簡単で安価なプロセスである。最近, 岩本¹⁾はこの反応に Cu-ZSM-5 ゼオライトが有効であることを見だし, にわかに実用化への期待が高まっている。

ペロブスカイト関連 K_2NiF_4 型複合酸化物 (A_2BO_4) は, 図 1 に示すようにペロブスカイト構造 ABO_3 と岩塩型構造 AO が交互に積み重なった積層構造からなり, ペロブスカイト同様その基本構造を保持したまま A, B サイトイオンの一部を異原子価イオンで置換することができる。その結果 B サイトイオンの原子価や酸素欠陥量を制御でき, 固体化学的特性と触媒特性 (NO 接触分解活性) との関連を考える上で適した素材²⁾であるとともにそれによる活性の向上が期待される。実際, La_2CuO_4 が NO-CO 反応に高活性であること³⁾, La_2BO_4 (B=Co, Ni) の La の一部を Sr

置換すると, C_3H_8 酸化反応の活性が向上すること⁴⁾⁵⁾, La_2CuO_4 の Cu の一部を Ni や Zr で置換すると N_2O 分解や NO 接触還元反応活性が大きく変化すること⁶⁾⁷⁾が報告されている。

本研究では, NO の直接分解反応に Cu が有効である点¹⁾に注目し, Cu を含む K_2NiF_4 型複合酸化物 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ を用いた NO 接触分解反応に対する触媒特性について検討し, 主として A サイト置換金属種の効果, および Cu の原子価制御の効果について考察した。

Fig. 1 Structure of K_2NiF_4 -type mixed oxide (A_2BO_4).

●; A site, ●; B site, ○; O^{2-} .

- 東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷
[†] 現在 日本たばこ産業株式会社 営業本部商品開発部, 105 東京都港区虎ノ門
^{††} 現在 北海道大学触媒化学研究センター, 060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目
- 1) M. Iwamoto, "Future Opportunities in Catalytic Industry", Elsevier, Amsterdam (1990) p.121.
 - 2) R. J. H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York (1977), p.129.
 - 3) N. Mizuno, M. Yamato, M. Tanaka, M. Misono, *Chem. Mater.*, **1**, 232(1989).
 - 4) T. Nitadori, M. Muramatsu, M. Misono, *ibid.*, **1**, 215 (1989).

- 5) T. Nitadori, M. Muramatsu, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3831(1988).
- 6) T. Kudo, T. Gejo, K. Yoshida, *Environ. Sci. & Tech.*, **12**, 185(1978).
- 7) K. V. Ramanujachary, C. S. Swamy, *J. Catal.*, **93**, 279 (1985).

2 実 験

2.1 触 媒

$La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ および $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ は、既報⁸⁾の方法にしたがい、各種成分金属酢酸塩を所定量の水に溶解させたのち、ロータリーエバポレーター中 (30~50 °C) で蒸発乾固させ、残留物を 300 °C で分解後、空气中で焼成することにより調製した。 $LaB_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ (B=Fe, Co) は、クエン酸錯体法⁹⁾により調製した。すなわち、成分金属硝酸塩とクエン酸を所定の割合で水に溶かし、ロータリーエバポレーター中 (60~70 °C) で蒸発乾固する。その後 60~70 °C で真空乾燥し、得られたクエン酸錯体前駆体を 300 °C で分解、空气中 850 °C で 2 時間焼成して得た。 $LaMn_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ は、凍結乾燥法により調製した¹⁰⁾。3.8 wt% La_2CuO_4/ZrO_2 および 5.1 wt% $LaCoO_3/ZrO_2$ は、硝酸ジルコニルを 850 °C で 5 時間焼成して得た ZrO_2 担体上に各組成の酢酸塩混合水溶液を所定量含浸したのち、850 °C で空气中 5 時間焼成して調製した。 $YBa_2Cu_3O_y$ は三菱油化(株)から提供を受けた (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO を所定の割合で混合粉碎したのち、920 °C で空气中 10 時間一次焼成し、さらに粉碎後、900 °C で 10 時間二次焼成)。

$La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ の Cu の平均酸化数は、ヨウ素滴定法により測定した¹¹⁾。よく粉碎した試料を適量の KI 水溶液に加え、さらに濃塩酸を加えて溶解させ、遊離した I_2 を $Na_2S_2O_3$ 溶液により滴定した。試料の酸素のノンストイキオメトリーは、Cu については Cu^+ と Cu^{2+} 、または Cu^{2+} と Cu^{3+} の混合原子価で存在するとして、また他の元素についてはそれぞれ La^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} と仮定して計算した。

触媒の構造は、X線回折 (XRD) (理学電機社製ロータフレックス RU-200, 線源は $CuK\alpha$) で確認した。比表面積は、BET 法 (N_2 吸着) により求めた。

2.2 反 応

反応はステンレススチール製常圧固定床流通反応装置、石英製反応管を用いて行った。標準的な NO 接触分解反応は、触媒 (1 g) を He 気流中 ($30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) 800 °C で 2 時間予備処理後、同気流中で 500 °C まで降温し、コックの切り換えにより反応ガスとして 3.17% NO (He バランス) ガスを触媒層へ導入して行った。反応ガス流速は $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ とした (接触時間: $2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$)。反応は 500 °C から 800 °C まで 100 °C 間隔で行い、各温度で活性、選択性が一定となったのち (1~2 時間) 昇温あるいは降温した。分解生成物は、ガスクロマトグラフ (N_2 , O_2 , NO はモレキュラーシーブ 5A カラム, 1.5 m, N_2O はポラパック Q カラム, 3 m, ともに 55 °C) で分析した。未反応の NO と生成した O_2 との間の反応管出口以降での副反応により NO_2 が生

成するため¹²⁾, NO 接触分解活性の評価は、NO の N_2 への転化率で行った。

C_3H_8 酸化反応は、反応前に触媒 (300 mg) を酸素気流中 ($60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) 300 °C で 1 時間処理してから行った。反応には 0.83% C_3H_8 , 33.3% O_2 (N_2 バランス) からなる混合ガス (流速 $60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) を用いた。生成物はガスクロマトグラフ (シリカゲルカラム, 1 m, 84 °C) で分析した。

3 結 果

3.1 触媒の構造、比表面積、 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ の Cu の平均酸化数および酸素のノンストイキオメトリー

調製した触媒の構造と比表面積を表 1 に示す。触媒の構造は ASTM カードと対照して確認した。 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ ($A' = \text{Sr, Ba, Ca}$; $B' = \text{Zr, Al}$; $x=0\sim 1.0$; $y=0, 0.2$) では、 $B' = \text{Zr, Al}$ のもので、 K_2NiF_4 型構造のほか少量の ZrO_2 相, $La_2Zr_2O_7$ 相, $LaAlO_3$ 相が観測された (最大ピーク強度の比較で 8% 以下)。A サイトを Sr, Ba, Ca 置換したものも基本的に K_2NiF_4 型構造が得られた。Sr 置換の場合、 $x=0.6\sim 1.0$ で文献¹³⁾に報告されている K_2NiF_4 型構造に由来する subcell が観測された。また Ba 置換では $x=0.4$ と 0.5 で、Ca 置換では $x=0.5$ で未同定相があらわれた。晶系は La_2CuO_4 および Zr 置換のもので斜方晶となった。またそれ以外は正方晶であった。 $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ は立方晶ペロブスカイト単一相が得られた。 $LaB_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ (B=Fe, Co, Mn) では若干の La_2CuO_4 相が観測 (B=Fe で 25%) されたものの、ペロブスカイト構造が大部分であった。 $YBa_2Cu_3O_y$ は斜方晶で文献¹⁴⁾と一致した。比表面積は、 $La_{2-x}A'_xCuO_4$ ($A' = \text{Sr, Ba, Ca}$) の場合、高温 (900 °C 以上) 焼成のため比較的小さく、Zr 置換触媒および担持触媒を除いて $0.6\sim 5.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の間であった。

$La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ の Cu の平均酸化数は、 La_2CuO_4 で 2.00 で、Sr, Ba, Ca 置換により増加し、Sr 置換の場合 $x=0.5$ で最大になった。このときの Cu の平均酸化数は 2.30 であった。なお、 Cu^{3+} は Cu^{2+} と酸素上の正孔の対である可能性も考えられる¹⁵⁾。一方、Al, Zr 置換により Cu の酸化数は減少した。 Cu^{2+} の平均酸化数から計算した酸素のノンストイキオメトリーは、Zr, Al 置換で酸素過剰型、Sr, Ba, Ca 置換で酸素欠陥型になった。

3.2 NO 接触分解反応

図 2(a) に $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$ の 800 °C における N_2 への転化率の接触時間依存性を示した。転化率は上に凸の曲線を描いた。触媒量を変化させると、触媒量が 1 g と 2 g の結果は一致したが、触媒量 0.5 g では転化率が小さくなった。図 2(b) は、図 2(a) の接触時間 $2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ の結果を横軸に反応ガス流速を

- 8) H. Ohbayashi, T. Kudo, T. Gejo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1(1974).
- 9) H.-M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 665.
- 10) N. Mizuno, Y. Fujiwara, M. Misono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 316.
- 11) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1228(1987); D. C. Harris, T. A. Hewston, *J. Solid State Chem.*, **69**, 182(1987).

- 12) Y. Li, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **94**, 16(1990).
- 13) N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **39**, 120(1981).
- 14) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono, F. P. Okamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L611(1987).
- 15) T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato, *Phys. Rev.*, **B36**, 5686(1987).

Table 1 Structure, surface area, and average oxidation number of copper of catalysts

Catalyst	Calcination		Structure ^{a)}	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	ox. no. of Cu ^{b)}
	Temp (°C)	Time (h)			
La ₂ Cu _{0.8} Zr _{0.2} O ₄	850	5	K ^{c)} (O ^{d)} +ZrO ₂ (8%)+La ₂ Zr ₂ O ₇ (trace)	10.5	1.60
La ₂ Cu _{0.8} Al _{0.2} O ₄	850	5	K(T ^{d)} +LaAlO ₃ (trace)	2.2	1.88
La ₂ CuO ₄	850	5	K(O)	1.6	2.00
La _{1.8} Sr _{0.2} CuO ₄	900	20	K(T)	1.3	2.20
La _{1.6} Sr _{0.4} CuO ₄	900	20	K(T)	1.2	2.22
La _{1.5} Sr _{0.5} CuO ₄	1000	5	K(T)	0.9	2.30
La _{1.4} Sr _{0.6} CuO ₄	900	20	K(T)	1.2	2.10
La _{1.0} Sr _{1.0} CuO ₄	900	20	K(T)	1.1	1.96
La _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₄	900	20	K(T)	0.8	2.20
La _{1.7} Ba _{0.3} CuO ₄	900	20	K(T)	0.6	2.15
La _{1.6} Ba _{0.4} CuO ₄	900	20	K(T)+unknown phase (7%)	0.7	2.18
La _{1.5} Ba _{0.5} CuO ₄	900	20	K(T)+unknown phase (12%)	0.9	
La _{1.8} Ca _{0.2} CuO ₄	900	20	K(T)	0.6	2.10
La _{1.5} Ca _{0.5} CuO ₄	900	20	K(T)+unknown phase (32%)	0.8	
3.8 wt% La ₂ CuO ₄ /ZrO ₂	850	5		12.7	
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	850	5	P ^{c)} (C ^{d)})	2.8	
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	850	2	P(C)+La ₂ CuO ₄ (25%)	4.9	
LaCo _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	850	2	P(R ^{d)} +La ₂ CuO ₄ (5%)	5.0	
LaMn _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	850	10	P(C)+La ₂ CuO ₄ (trace)	2.4	
5.1 wt% LaCoO ₃ /ZrO ₂	850	5		7.6	
YBa ₂ Cu ₃ O _y	920	10	YBa ₂ Cu ₃ O _y (O)	0.8	
	and				
	900	10			

a) Figures in parenthesis are the ratios of main peak intensities of the impurities to those of the main phases.

Trace is less than 3%.

b) Average oxidation number of copper without pretreatment.

c) K; K₂NiF₄-type and P; perovskite-type.

d) O; Orthorhombic, T; Tetragonal, C; Cubic, and R; Rhombohedral.

Fig. 2 Contact time (a) and flow rate of reactant gas (b) dependence of the conversions of NO into N₂.

Catalyst: La_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄. 3.17% NO/He. ○, □, and △ in Fig. 2a correspond to the conversions at 800 °C using the catalysts of 1 g, 2 g, and 0.5 g, respectively. ○ and □ in Fig. 2b correspond to the conversions at 800 °C and 700 °C, respectively. W/F=2.0 g·s·cm⁻³.

としてプロットしなおしたものである。流速 30 cm³·min⁻¹ 以上で転化率が一定であることがわかる。以上の結果から、本反応条件、すなわち触媒量 1 g、反応ガス流速 30 cm³·min⁻¹ では、境界拡散律速の影響は小さいものと考えられる。

図 3 (a) に、NO 分解反応の経時変化を La_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄ 触媒

の場合について示す。反応開始（この実験では 500 °C）後 1 時間程度は時間とともに転化率が減少したのち定常活性を示した。500 °C では反応管出口ガス中に酸素は観測されなかった。また 600 °C 以下では触媒により N₂O の生成が見られ、とくに La_{2-x}A'_xCuO₄ (A'=Sr, Ba) で顕著であった。600~800 °C では転化率

Fig. 3 Temperature dependence of the conversion of NO into N_2 (a) and time course of the direct decomposition of NO at 800 °C (b).

Catalyst: $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$. $\circ$, $\square$, and $\triangle$ in Fig. 3 b correspond to the conversions of NO and into N_2 and O_2 , respectively. 3.17% NO/He. $W/F=2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Fig. 4 Arrhenius plots of the rate of the conversion into N_2 over $LaB_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ ($B=Fe, Co, Mn$) and $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$. $\circ$, $\square$, $\triangle$, and $\bullet$ correspond to the rates of $LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O_3$, $LaCo_{0.6}Cu_{0.4}O_3$, $LaMn_{0.6}Cu_{0.4}O_3$, and $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$, respectively. 3.17% NO/He. $W/F=2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Fig. 6 O_2 pressure dependence of the conversion of NO into N_2 .

Catalyst: $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$. Reactions were carried out at 800 °C. 1.04% NO/He. $W/F=2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Fig. 5 NO pressure dependence of the conversion of NO into N_2 .

Catalyst: $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$. Reactions were carried out at 700 °C ($\square$) and 800 °C ($\circ$). $W/F=2.0\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$.

の経時変化はほとんど見られなかった。また昇温時と降温時の定常活性はほぼ一致していた。最も活性の高い $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ を用いて長時間反応を行ったときの活性変化の様子を図 3 (b) に示した。24 時間後も活性低下はまったく見られなかった。NO の転化率と N_2 への転化率の差が NO_2 の生成によるもの¹²⁾と仮定して計算した窒素(酸素)バランスは $100\pm 5\%$ の間となり、この仮定の妥当性を示唆した。また XRD で見るかぎり、反応前後での触媒の構造に変化はなかった。

$La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ および $LaB_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ ($B=Fe, Co, Mn$) の Arrhenius プロットを図 4 に示す。 $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ は直線によくのっており、反応の見かけの活性化エネルギーは $107\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。また $LaB_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ ($B=Fe, Co, Mn$) の場合、それぞれ 43, 14, $4.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。このように同じペロブスカイト類似構造をとるものでも、金属種によって活性化エネルギーが大きく異なっていた。

$La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$ の NO 分解反応速度の NO 分圧依存性を調べた(図 5)。NO 分圧 1.09~3.17% の範囲では、NO 分圧の増加

とともに転化率はわずかに上昇しただけだった。これから反応速度の NO 分圧に対する次数は 1.1~1.2 次となり, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ペロブスカイト¹⁶⁾や, Cu-ZSM-5 ¹⁷⁾の結果ともほぼ一致していた。また, 同じ触媒を用いて活性の O_2 分圧依存性を検討した(図 6)。 O_2 共存により活性は低下し, とくに低 O_2 濃度域においてその効果は顕著であった。NO 分解速度の O_2 分圧に対する次数は, 濃度範囲 (1.10~5.13%) により若干異なるものの -0.2~-0.8 次の間であった。

3.3 ペロブスカイト関連複合酸化物の NO 分解活性の比較

K_2NiF_4 型触媒の 800 °C における NO 分解活性を, ペロブスカイト型触媒, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ などと比較した(表 2)。 K_2NiF_4 型触媒の中では $\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{CuO}_4$ ($\text{A}'=\text{Sr}, \text{Ba}; x=0.2\sim0.5$) が高活性であった。ペロブスカイト系では寺岡ら¹⁷⁾と同様, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ が最も高活性であった。また, CO 酸化反応に対して $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を上回る活性を有する $\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ¹⁸⁾は, NO 接触分解に対してこの条件ではほとんど活性を示さなかった。島田ら¹⁸⁾は NO 接触分解に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が高活性であり, MgO に担持した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は, 3% NO (He バランス), 接触時間 $7.5\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$, 反応温度 800 °C の条件で, N_2 への転化率が 73% に達することを報告している。本研究では寺岡ら¹⁷⁾の結果と同様, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の活性はいちじるしく低かった。 LaCoO_3 を ZrO_2 に担持すると, 担持量 5 wt% 付近で C_3H_8 酸化反応活性が最大になり, 触媒全

Table 2 Catalytic activities of various mixed oxides with perovskite and its related structures

Catalyst	Conversion of NO into $\text{N}_2^a/\%$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_4$	2.9
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$	6.6
La_2CuO_2	8.9
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$	23.5
$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$	30.9
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$	39.6
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_4$	10.2
$\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CuO}_4$	14.4
$\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$	35.3
$\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CuO}_4$	26.0
$\text{La}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CuO}_4$	29.7
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CuO}_4$	33.8
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CuO}_4$	6.0
$\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_4$	7.6
3.8 wt% $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{ZrO}_2$	4.4
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	41.1
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	9.6
$\text{LaCo}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	3.8
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	2.6
5.1 wt% $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$	10.4
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	4.1

a) Reaction was carried out under standard conditions. Reaction temperature; 800 °C.

重量当りで比較すると $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ とほぼ同程度になるが¹⁹⁾, NO 分解活性は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の 4 分の 1 であった。

本研究で用いた $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$ は高温焼成のため比表面積が小さく, 重量当りの活性は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ におよばないが, 比表面積当りの活性は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の約 3 倍であった。

3.4 La_2CuO_4 の A サイト置換効果

La_2CuO_4 の A サイトを Sr, Ba で置換すると, NO 分解活性が上昇した。これらアルカリ土類金属の置換量を変化させたときの NO 分解活性 (800 °C) および C_3H_8 酸化活性 (400 °C) を図 7 に示す。NO 接触分解反応においては, Sr と Ba で A サイト置換効果が見られた。Sr の場合, 置換量 x とともに活性が増大し $x=0.5$ で最大になったのち減少した。Ba 置換では $x=0.2$ で最大となり, $x=0.3$ 以上では x とともに徐々に活性が低下した。また, Ca 置換の場合には大きな活性上昇は見られなかった。以上の結果から, NO 接触分解反応に対する置換効果が置換するアルカリ土類金属の種類によって異なることが明らかとなった。

一方, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0\sim1.0$) の C_3H_8 酸化活性は全般に低く, La_2O_3 と同程度であり, CuO の活性を大きく下回った。また NO 接触分解反応の場合とは異なり, 顕著な Sr 置換効果は見られなかった。

3.5 $\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_4$ における Cu の原子価制御の効果

$\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_4$ の 800 °C における NO 分解活性を, Cu の平均酸化数に対して図 8 にプロットした。この図から Cu の平均酸化数と相対活性との間にはよい相関があり, Cu の平均酸化数の増加とともに活性が増加し, とくに形式的な平均酸化数が 2 を超えると活性が急激に増大することがわかった²⁰⁾。触媒重量当

Fig. 7 Effect of Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, and Ba^{2+} -substitutions on the catalytic activities for the direct decomposition of NO at 800 °C and the oxidation of propane at 400 °C.

Relative activity; % conversion divided by specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

○, □, and △ correspond to the activities of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, and $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ for the direct decomposition of NO, respectively.

● shows the activity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ for the oxidation of propane.

16) 寺岡靖剛, 福田 尚, 鹿川修一, 窒素酸化物低減のための触媒技術 (1990) p.37.

17) Y. Teraoka, H. Fukuda, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1990, 1.

18) H. Shimada, S. Miyama, H. Kuroda, *ibid.*, 1988, 1797.

19) H. Fujii, N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Lett.*, 1987, 2147.

Fig. 8 Correlation between catalytic activity for the direct decomposition of NO at 800 °C and average oxidation number of copper without pretreatment of the catalyst.

Relative activity; % conversion divided by specific surface area ($m^2 \cdot g^{-1}$).

Zr_{0.2}, Al_{0.2}, Sr_{0.2}, Sr_{0.4}, Sr_{0.5}, Sr_{0.6}, Sr_{1.0}, Ba_{0.2}, Ba_{0.3}, Ba_{0.4}, Ca_{0.2}, represent the activities of $La_{2-x}Cu_{0.8}Zr_{0.2}O_4$, $La_2Cu_{0.8}Al_{0.2}O_4$, $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$, $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$, $La_{1.4}Sr_{0.6}CuO_4$, $La_{1.0}Sr_{1.0}CuO_4$, $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$, $La_{1.7}Ba_{0.3}CuO_4$, $La_{1.6}Ba_{0.4}CuO_4$, $La_{1.8}Ca_{0.2}CuO_4$, respectively.

X; activity of La_2CuO_4 .

りの活性を平均酸化数に対しプロットしても同様な傾向が見られた。

4 考 察

4.1 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ の構造と組成

Nguyen ら¹³⁾は, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の構造をX線および電子線回折により詳細に検討し, $x=0 \sim 0.08$ で斜方晶 K_2NiF_4 型, $0.1 \sim 0.88$ で正方晶 K_2NiF_4 型, また $x=1.0 \sim 1.34$ では, この正方晶に由来するいくつかの subcell を含む K_2NiF_4 型構造であることを報告している。本研究では $x=0 \sim 0.5$ の範囲で K_2NiF_4 型単一相が得られた。 $x=0.6$ 以上ではこれに加えて Nguyen らの報告にある subcell が混入した。晶系に関しては, $x=0$ で斜方晶, $x=0.2$ 以上では正方晶で上記の報告と一致した。本研究での K_2NiF_4 型単一相の生成範囲が前記の報告にくらべ狭いのは, 焼成温度が比較的低い (900~1000 °C) ためと考えられる。 $La_2Cu_{0.8}B'_yO_4$ ($B'=Zr, Al$) では, XRD により不純物相が観測されたが, これらの相にもとづくメインピークの強度は 8% 以下であり, 大部分の Al, 半分以上の Zr は B サイトに置換固溶しているものと考えられる。

$La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ の Cu の平均酸化数は, La_2CuO_4 で 2.00 であり, A サイトを Sr, Ba, Ca 置換すると 2 以上となる。これは $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ペロブスカイトにおいて既に報告されている以下の式²¹⁾により理解される。

20) H. Yasuda, N. Mizuno, M. Misono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1094.

$A'=Sr$ の場合, $x=0.2$ までは x の増加とともに Cu^{2+} の一部が Cu^{3+} へと酸化される (1) 式による原子価制御が進行する。さらに x を増加させると (2) 式の寄与により酸素欠陥が生成するものの, $x=0.5$ まで Cu の平均酸化数は増加する。 $x=0.6$ では (2) 式により Cu の平均酸化数は減少し, $x=1.0$ では電気的中性を酸素の欠陥のみで補償していると考えられる ((2) 式において $\delta=x/2$)。

先に報告したように³⁾, $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ ($A'=Sr$; $B'=Zr, Al$; $x, y=0, 0.2$) について, バルクと表面での Cu の平均酸化数および組成がほぼ一致することから, 本研究においても触媒表面の特性はバルク特性を反映しているものと推測される。

4.2 $La_{2-x}A'_xCuO_4$ 触媒による NO 分解反応の特徴

図 3 (a) に示したように 500 °C で反応を開始したのち 1 時間程度は時間とともに転化率の減少が見られた。低転化率では, 分解によって生成した酸素が未反応の NO によりすべて NO_2 として消費されうが, 反応開始直後の高転化率のときでも酸素の生成はまったく見られなかった。このことから, 初期の活性低下は NO 分解により生成した酸素による触媒表面の酸化のためと推定される。800 °C で He 予備処理を行わずに 500 °C で反応を開始すると初期から一定の活性を示し, その活性が図 3 (a) の定常活性に一致したことはこの推論を支持している。

岩本ら¹⁾は, Cu イオン交換 ZSM-5 が NO 接触分解反応に高い活性を示すこと, 分解活性は 500 °C 付近で最大となりそれ以上高温では活性が低下することを報告している。一方, $La_{2-x}A'_xCuO_4$ の場合, 500 °C 以上でも反応温度とともに活性が単調に上昇した。また, 800 °C での活性は反応開始後 24 時間を経過しても維持された。このことは, 本触媒が高温での NO の直接分解に有効であることを示している。

$La_{2-x}A'_xCuO$ は, NO 接触分解反応に対して A サイト置換効果が見られ, またその効果は完全固溶している $x \leq 0.2$ について, Cu の酸化数は大差ないにもかかわらず $Ba > Sr > Ca$ の序列となった。Voorhoeve ら²²⁾は, ペロブスカイト型酸化物による NO 接触分解において, A サイトイオンと酸素との結合エネルギーが小さいものほど, 活性が高くなることを報告している。CaO, SrO, BaO の標準生成熱はそれぞれ -635, -592, -554 kJ $\cdot$ mol⁻¹ であり, 本触媒系に見られた A サイト置換アルカリ土類金属種による活性の違いは, 酸素と A サイト金属との結合強度の違い, すなわち格子酸素の脱離しやすさが反映されたものと推定されるが, 構造の安定性も含めさらに検討中である。

図 5 から, $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$ の NO 分解反応速度は NO 分圧に対してほぼ一次となることがわかった。しかし図 2 (a) の結果をもとに 1 次プロットをとってみると直線性はよくない。この反

21) 中村 錦二, 御園生 誠, 内島 俊雄, 米田 幸夫, 日化, 1980, 1679; T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 394 (1982); T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.*, 83, 151 (1983),
22) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides," Plenum Press, New York (1975), p. 215.

応速度の減少は、分解により生成した O_2 による触媒の被毒効果によるためであると考えられる。また、転化率の接触時間依存性から反応速度の酸素分圧依存性を推定すると約 -0.8 次となり、図 6 から求めた $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$ の酸素分圧に対する反応次数とも概ね一致した。

4.3 Cu の原子価制御の効果

K_2NiF_4 型構造の特徴はペロブスカイト同様その安定性と多様性にあり、種々の金属イオンを格子中に取り込むことができる。また、A, B サイトを異原子価イオンで部分的に置換することができ、その結果 B サイト遷移金属イオンの異常原子価や混合原子価が比較的容易に安定化される。 K_2NiF_4 型複合酸化物中に現れる異常原子価としては、 Co^{4+} , Fe^{4+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} などの例が知られている。しかし、これら異常原子価を触媒反応に生かした例はあまり多くはない。本研究では La_2CuO_4 の A, B サイトを異原子価イオンで部分置換し、Cu の原子価を大幅に変化させたときの NO 分解活性を調べた。その結果、図 8 に示したように Cu の酸化数と活性との間にはよい相関があり、Cu の平均酸化数が増加するにしたがい活性が増大することがわかった。とりわけ Cu の平均酸化数が 2 を超える触媒で活性がいちじるしく高かった。なお、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x=0\sim 1.0$) を $800^\circ C$ で酸素処理したのち、室温から He 気流中、 $800^\circ C$ (反応温度) まで昇温させたときに脱離する酸素量から Cu の平均酸化数の減少を見積ると、脱離酸素量が最大となる $x=1.0$ においても酸化数の減少は高々

0.04 であった。したがって、図 8 の Cu の平均酸化数と NO 分解活性との相関は、反応条件下でもほぼ保たれているものと推定できる。

Voorhoeve²³⁾ はペロブスカイト型酸化物上での NO 分解反応は、酸素空孔を活性点として進行することを報告している。また、新ら²³⁾は、比較的安定な酸素欠陥構造を有する $SrFeO_{3-x}$ が NO 分解活性を示すことを報告している。本研究で用いた $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ 触媒の場合、触媒の酸素のノンストイキオメトリーと活性との間の相関は図 8 のように単調ではなく、 $\delta=0.10$ 付近を最大とする山型の相関を示す。

岩本ら¹⁾は、IR, TPD, ESR, りん光スペクトルなどによる研究から、NO の吸着活性点は Cu^+ であり、 Cu^+ を比較的安定に保つことのできるイオン交換率の高い Cu-ZSM-5 で NO 分解活性が高くなることを報告している。これと本研究における Cu^{3+} が NO 接触分解反応に有効であるとの結果は現象論的には異なっている。 La_2CuO_4 系触媒で Cu^{3+} が NO 接触分解反応に有効である理由についてはさらに検討が必要であるが、 $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{3+}$ の酸化還元サイクルで反応が進行していると考えた場合、高原子価のものほど Cu^{3+} の還元、すなわち酸素の脱離が容易になるため高活性を示すものと推定される。

23) S. Shin, H. Arakawa, Y. Hatakeyama, K. Ogawa, K. Shimomura, *Mat. Res. Bull.*, 14, 633(1979).

Special Articles on
Global and Regional Environment and Chemistry

Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide over Cu-containing
 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ Mixed Oxide Catalysts with
 K_2NiF_4 -type Structure

Hiroyuki YASUDA, Taihei NITADORI[†], Noritaka MIZUNO^{††}
and Makoto MISONO*

*Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of
Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

[†] *Present address: Product Planning Department, Japan Tobacco Inc.; Toranomon,
Minato-ku, Tokyo 105 Japan*

^{††} *Present address: Catalysis Research Center, Hokkaido University;
Sapporo-shi 060 Japan*

The direct decomposition of nitrogen monoxide (NO) was carried out over Cu-containing $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ mixed oxide catalysts with K_2NiF_4 -type structure under the following conditions: NO; 3.17% (He balance) and reaction temperature; 500~800 °C. The effect of valency control of copper for Sr^{2+} -substituted catalysts has been mainly investigated.

Sr^{2+} -or Ba^{2+} -substitution for La^{3+} increased the activity and it reached a maximum at $x=0.5$ for $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. The activity of $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ normalized to the surface area was ten and three times higher than those of La_2CuO_4 and active $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, respectively. The activity of $La_{1.5}Sr_{0.5}CuO_4$ was constant at least for 24 h. In contrast, the enhancement of the catalytic activity for the oxidation of propane by the Sr^{2+} substitution was not observed.

It is noted that good correlation was observed between the average oxidation number of copper and the activity for the direct decomposition of NO: The activity increased with the increase of the average oxidation number of copper and, especially the catalysts, of which the oxidation number of copper was above two, showed high catalytic activity for the direct decomposition of NO.

~~~~~