

二次元酸素空孔へ大量に取り込んだ窒素酸化物の 解離的脱離反応に関する研究

A Study on Dissociative Desorption of Nitric Oxide Intercalated into Two-Dimensional Oxygen Defects

代表研究者 宮崎大学工学部助教授 町田 正人
Assoc. Prof., Faculty of Engineering, Miyazaki University
Masato MACHIDA

Intercalation and dissociative desorption of NO over double layered cuprates, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$, have been studied by using HREM, ED, FT-IR, XPS, and TPD. The intercalation is brought about by the insertion NO species into an interlayers between bottom planes of CuO_5 pyramid-sheets. Pretreatment with water vapor expanding interlayers is effective in promoting NO intercalation. Part of intercalated NO, occupying oxygen vacancies, as a result of exchange with lattice oxygens, is dissociatively desorbed as N_2 when heated above 900°C , whereas the oxygen remains in the lattice.

研究目的

酸素欠陥が二次元的配列した層状構造を有する $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$ 系酸化物はインターカレーションによってNOを大量かつ高速に吸収し、昇温時には一部 O_2/N_2 として解離的に放出する。Ba成分を含む他の複合酸化物がその硝酸塩形成に起因するNO吸収性を示すのに対して、本反応は基本構造を保持したままNO分子を格子内に収容する点において特徴的である。さらに、吸収NOの解離的脱離は O_2 が N_2 より低温で放出される独特の挙動を示し、NOと格子との相互作用が重要な役割を果たすと考えられる。本研究ではNOインターカレーションに伴う結晶構造変化を解析し、構造と反応性との関連を調べるとともに、酸素同位体を利用した昇温脱離法によりNO解離的脱離機構の解明を試みた。

研究経過

粉末原料を空气中、 1050°C で10h焼成して得られる $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$ 試料を 60°C 、 20kPa の水蒸気中で48h処理した。定容真空系装置を用いて 250°C で試料にNOを吸収させた。NO吸収速度はBa置換量に強く依存し、 $x=0.5$ 付近で急激に増加した。また、このときの最大NO吸収量は約 1mol/mol-Ba に達した。反応に伴う結晶構造の変化をXRD, ED, HREM, 化学状態の変化をFT-IR, XPSによって分析した。吸収NOの脱離挙動はTPD法で調べた。試料 ($x=0.5$)に 250°C で $1.6 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4\text{Pa}$ のNO (N^{16}O または $\text{N}^{18}\text{O}/\text{N}^{16}\text{O}$ 混合物)を導入し、1時間吸収させた。また、試料を 950°C で排気後、 $^{18}\text{O}_2$ を導入することに

よって格子酸素の一部を予め ^{18}O に交換した後、同様にして N^{16}O を吸収させた。TPD測定はHe気流中、 10deg/min で行ない、脱離ガスを四重極質量分析器およびガスクロで検出した。

研究成果

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$ の欠陥構造

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$ は CuO_5 -pyramid多面体が ab 面内でシート状に連結した二次元性の強い二重層状構造 (Fig.1)をとる。NO吸収能は $x=0$ では認められず、 $x=0.5$ 付近で発現するため、その結晶構造との関係性をEDで調べた。 $x=0$ では理想的な二重層状構造の空間群 ($I4/mmm$) に対応するパターンを示すのに対して、 $x=0.5$ では $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ および $3a \times 3a$ の2種類の付加的な超格子反射が観察され、それぞれBaおよび酸素欠陥の規則配列に起因すると推定される。このうち前者はイオン半径がほぼ等しいLa/Srが不規則的に分布するのに対して、より大きなBaはCu面に挟まれた層間サイトを優先的に占め、Fig.1に示す規則配列を生じることに対応する。一方、後者は La^{3+} の Ba^{2+} による置換に伴う電荷補償に基づいてCu面上に形成する酸素欠陥の規則配列によると考えられる。高いNO吸収特性を示す試料の結晶構造は以上の超格子構造によって特徴付けられることが明らかになった。

NOインターカレーションに伴う構造変化

これまで報告したように $x=0.5$ の試料においても乾燥状態ではNOとの反応は僅かであり、 60°C の飽和水蒸気 (ca. 20kPa) で48時間処理することによって

初めて高いNO吸収量(250°C)が達せられた。そこで水蒸気処理およびその後のNO吸収に伴う構造変化をHREMで追跡した(Fig.2)。La_{1.5}Ba_{0.5}SrCu₂O₆試料の場合、層間方向の周期性は乾燥試料のd₀₀₂=1.0 nmに比べて、水蒸気処理後は1.2nmへと拡張した。さらに、NO吸収試料(1.0mol/mol-Ba)では積層構造が著しく湾曲し、その周期は最大1.4nmにまで広がった。同様の格子膨張はXRD測定によっても確認されており、バルク全体で段階的なインターカレーションが進行することが明らかになった。HREM像において1.0nmの間隔でa方向に伸びた白いコントラストの列(矢印)はCu面で挟まれた層間に相当し、これは前述のように規則配列したBaを含む。c軸方向への格子膨張はこの層空間の幅の増加に対応しており、Baを含む層間へのH₂OおよびNOのインターカレーションを支持している。Fig.1から明らかなように、この層間は理想的には完全な酸素欠陥層と見なすことができ、ゲスト分子の拡散経路となるとともに、Baの規則配列が硝酸塩(亜硝酸塩)としての凝集を防ぐ特異的な反応場を形成している。その結果、BaCuO₂等の他の酸化物のNO吸収によってBa(NO₂)₂、もしくはBa(NO₃)₂相が析出する現象とは対照的に、母構造を保持したまま大量のNO分子の収容を可能にしていると考えられる。

インターカレーションに伴う化学構造変化を*in situ* FT-IR測定により追跡した(Fig.3)。水蒸気処理試料(x=0.5)では明確なピークは認められないが、250°Cで加熱したところ、3680、3640cm⁻¹のν_{OH}に加えてBaOH種に帰属される吸収ピーク(1445cm⁻¹)が出現した。水蒸気処理試料は250°Cにおいて直ちにNOと反応し、NO₂⁻のν_{NO}(1385, 1270cm⁻¹)に対応する2種類の強い吸収ピークを示した。逆に乾燥試料

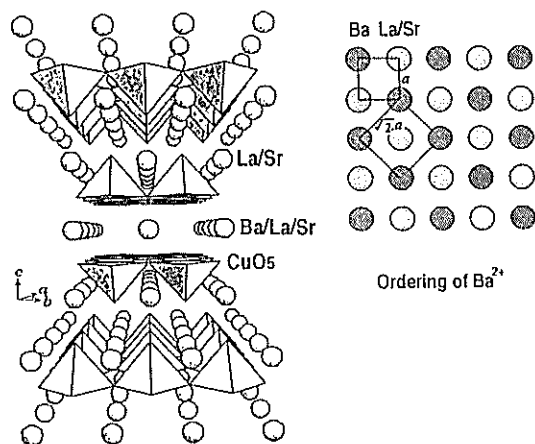


Fig.1. Perspective view of ideal crystal structure of double layered cuprate and $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ arrangement of Ba in the *ab* plane (oxygen-defective interlayer).

ではNOインターカレーションは進行せず、NOに起因する赤外吸収も認められない。また、x<0.4では水蒸気処理による層間拡張は認められず、NO吸収がきわめて遅い。以上の結果より、水蒸気処理後、層間水酸基の形成によって層間を押し広げた結果、NOの取込みが促進されると推定される。

Fig.4には水蒸気処理およびNO吸収に伴うCu2p_{3/2}XPSスペクトルの変化を示す。未処理試料のシグナルはCu₂O、CuOに加え約936eVを極大とする高BE成分を考慮して3種類にピーク分離できた。ピークは水蒸気処理にはほとんど影響を受けないが、NO吸収後、高BE成分が大幅に増加した。すなわち、NOインターカレーションはCuの酸化状態を高める効果を示すものと推定される。

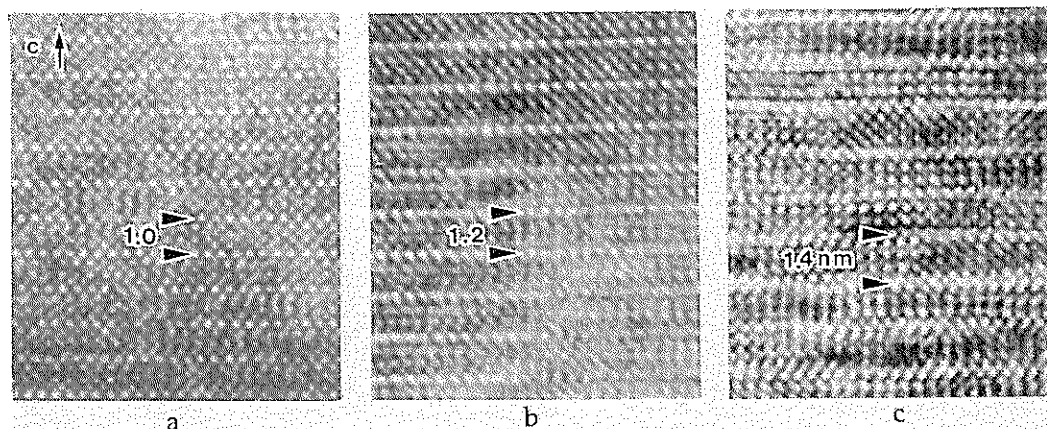


Fig.2. HREM images of a) dried (x=0), b) H₂O treated (x=0.5), and c) NO treated sample (x=0.5). Arrows indicate interlayers between Cu planes.

吸収NOの解離的脱離機構

層状銅酸化物にインターカレートされたNOの昇温脱離特性を調べた(Fig.5a)。NO吸収試料は取り込まれたNOの一部を300~650°Cにおいて放出するが、同時に700°Cおよび940°CにそれぞれO₂、N₂脱離ピークを生じた。これら2種類の脱離ピークはNOを吸収していない試料(Fig.5b)には認められず、また、NO吸収・脱離量との量論関係が成立したため、吸収NOの解離的脱離反応が進行することが確認された。

本反応の機構を解明する上で脱離酸素の生成経路を明らかにすることが重要となる。そこでN¹⁸Oを40%含むNOガスを吸収後のTPD測定を試みた。この場合¹⁶O¹⁸Oおよび¹⁶O₂の2種類の酸素脱離が考えられるが、実際は¹⁶O¹⁸Oの脱離量は¹⁶O₂の1/30~1/50に過ぎない(Fig.6a)。しかしながら、昇温脱離測定後の試料を¹⁶O₂/He気流中で再度昇温したところ、Fig.6aに示すおよそ10倍の¹⁶O¹⁸O脱離を生じた。これに対して、格子酸素の一部を予め¹⁸Oで交換した試料にN¹⁶Oを吸収させた後のTPD測定を試みたところ、Fig.6aに比べて圧倒的に多量の¹⁶O¹⁸O脱離が生じ、そのプロファイルはNO吸収試料と一致した(Fig.6b)。以上の結果は、吸収NOの解離的脱離によって生じるO₂脱離ピーク(650°C)は大部分が格子酸素で、逆にN₂脱離を生じるNO種の酸素は銅酸化物格子中に残存することを示唆している。

以上、本研究の結果をもとに吸収NOの解離的脱離反応機構について考察する。NOはCu面に挟まれた塩基性Baとの親和性が駆動力となって層間に取り込まれる。このうちNO₂⁻に変換された層間NOは昇温時に主にNOとして放出されるであろう。一方、EDから明らかなように本層状銅酸化物はCu₂O層中で酸素欠陥が規則配列した構造をとる(Fig.7(i))。層間に取り込まれたNOの一部は酸素欠陥サイトを占有、Cuに配位し(ii)、高酸化状態のCu種を生成する。高酸化状態のCuは昇温過程では不安定化し、格子酸素を放出する(iii)。最終的にCuに配位したN-O結合が解離、N₂のみ脱離し、NO由来の酸素は格子中に取り残される(iv)。すなわち、インターカレートされたNOと格子酸素との交換反応を経由して見かけ上、解離的脱離反応が進行すると考えられる。

従来報告例のあるBa-Y-Cu-O、Ba-Cu-O、MnO-ZrO₂などのNO_x吸収性酸化物は基本的には硝酸塩生成を利用するため、脱離過程(硝酸塩の分解)ではNO_xが可逆的に放出される。これに対して、本研究で見出した二重層状銅酸化物はインターカレートされた

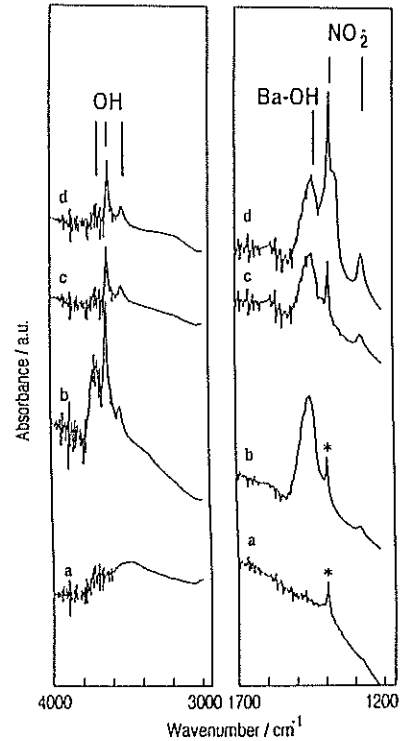


Fig.3. FT-IR spectra of $x=0.5$ sample treated with 20 kPa water vapor for 48 h. a) as treated, b) after evacuation at 250°C, c) after exposing to NO (6.5 kPa, 250°C, 60min) and d) after exposing to NO (13 kPa, 250°C, 60min)

* NO₃⁻ contamination of KBr

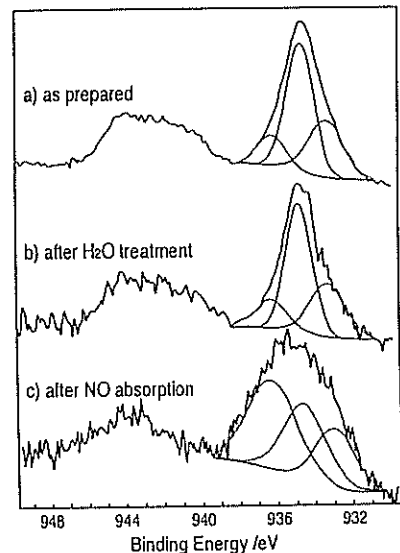


Fig.4. Cu_{2p_{3/2}} XPS spectra of $x=0.5$ sample. a) as prepared, b) as treated with 20kPa water vapor, and c) after absorbing 1mol/mol-Ba of NO at 250°C.

NOが酸素欠陥との相互作用の結果、分解放出される点において特徴的である。ここで提案するモデルは酸素欠陥との相互作用という点においてSrFeO_{3-δ}上のNO分解反応と類似している。しかし、本系はバルク全体で進行するインターカレーションを経由することから、反応は触媒的には進行しない。NO吸収分解を連続して進行させるためには、反応温度を周期変動させ強制的に酸化還元を繰り返す必要がある。

今後の課題と発展

本研究によって層状銅酸化物のNOインターカレーションおよび解離的脱離反応の全容がほぼ解明できた。今後、希薄NOの分離回収と分解浄化を繰り返す温度スウィング法への展開を図る。また、本反応はNO以外の小型分子についても進行することを確認しており、二次元配列した酸素欠陥中での特異的な物質変換法として興味深い。また、インターカレートされたNO分子はCuイオンと強い電子的相互作用を及ぼすことが明らかになったので、試料の導電性に与える効果についても検討する予定である。

発表論文リスト

- 1) H.Arai, M.Machida, *Catal. Today*, 22, 97 (1994).
- 2) M.Machida, H.Murakami, T.Kijima, *J. Mater. Chem.* 4, 1621 (1994)
- 3) M.Machida, H.Murakami, T.Kitsubayashi, T.Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 485 (1995).
- 4) M.Machida, H.Murakami, T.Kitsubayashi, T.Kijima, *Chem. Mater.*, submitted
- 5) M.Machida, D.Nakamura, T.Kijima, *Solid State Ionics.*, in print

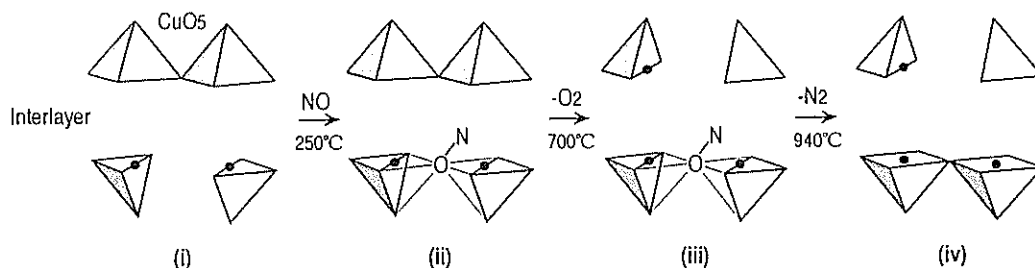


Fig.7. Reaction scheme of dissociative desorption of NO intercalated into double layered cuprate with the oxygen-defective structure.

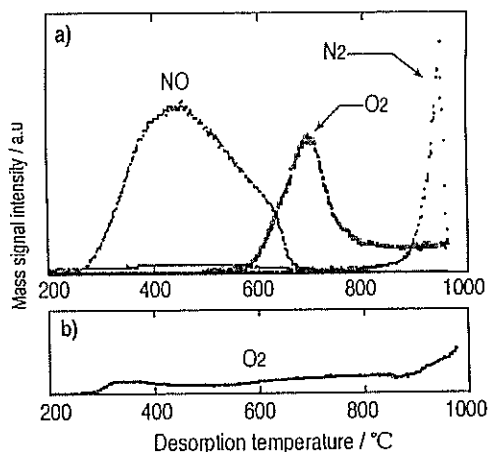


Fig.5. TPD profiles from x=0.5 sample. a) after absorbing 0.5 mol/mol NO at 250°C, b) as prepared, Heating rate: 10 deg/min, Carrier gas: He

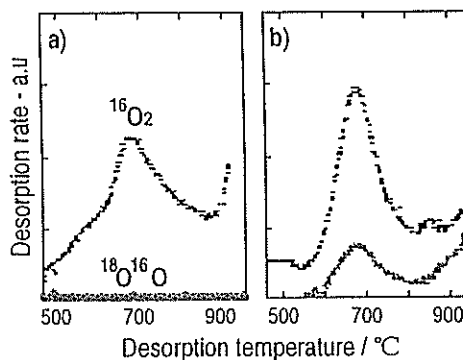


Fig.6. TPD profiles of oxygen from x=0.5 sample. a) after absorption of 40% N¹⁸O (60% N¹⁶O). b) after absorption of N¹⁶O into ¹⁸O-containing cuprate.