

窒素酸化物を直接分解するための複合酸化物触媒

土井泰幸・林 勇治・西田吉秀・羽田政明

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Composite Oxide Catalyst for Direct Decomposition of Nitrogen Oxides

Yasuyuki Doi, Yuji Hayashi, Yoshihide Nishida, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Nitrogen oxides (NO_x) emitted from boiler and engines are harmful for human health and the global environment. In order to reduce air pollution caused by NO_x , the catalytic removal of NO in exhaust gases is the most important technology. Of all the catalytic methods to remove NO_x from exhaust gases, direct decomposition of NO ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$), which is a thermodynamically favorable reaction, is the most desirable but also the most challenging NOx abatement process. In this article, the catalytic performance of composite oxide - based catalysts reported recently for the direct decomposition of NO is reviewed.

Keywords: Composite oxide, catalyst, cobalt oxide, barium oxide, NO decomposition

1. はじめに

燃料を燃焼することによりエネルギー（駆動力）が生成するエンジンからは、様々な有害物質が発生する。中でも窒素酸化物 (NO_x) は、酸性雨や光化学スモッグの原因物質であり、光化学オキシダントによる環境基準達成率が1%未満の現状において^[1]、これまで以上の NO_x の低減が求められている。 NO_x はCOや H_2 、炭化水素、アンモニアや尿素などの還元剤との反応により、無害な N_2 へと浄化できるが、燃料由来の還元剤を用いる場合は、燃費悪化を引き起こし、またディーゼル自動車で実装されている尿素水を利用する場合は、尿素水の外部供給が必要になる。これらの方法は接触還元法に分類されるが、理想的な NO_x 浄化方法ではなく、次善策として検討されている。

一方で、 NO_x を直接 N_2 と O_2 へと分解する直接分解法は、還元剤が不要で、全ての NO_x 排出源に適用できる最も理想的な NO_x 除去方法である。 NO_x の直接分解反応は、熱力学的には 1000°C 以下の温度で十分に進行する反応であるが、N-O間の結合エネルギーは極めて大きいため、速度論的に安定な NO_x を分解するためには、触媒の利用が必須である。これまでに様々な触媒が NO_x の直接分解に活性を示すことが報告されているが^[2-6]、中でも金属酸化物が広い温度域で高い触媒活性を示すことが知られている。

本稿では我々がこれまでに検討してきた、触媒表面の塩基点を制御することによる NO_x の直接分解触媒の高

活性化に関する成果を紹介する。特にアルカリやアルカリ土類を活性成分とする複合酸化物の触媒性能を詳述する^[7-14]。なお、燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物の一次生成物はNOであることから、本研究ではNO直接分解反応について検討した。

2. アルカリ担持酸化コバルト触媒^[7]

NO直接分解活性を示す種々の金属酸化物の中で、酸化コバルト (Co_3O_4) が最も有効であることは、多くの研究者によって報告されている。これは、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ の混合原子価化合物のため、 O_2 脱離が比較的低温で起こることに由来する。そこで、我々も酸化コバルトの効果を改めて確認し、NO直接分解に対する触媒作用の本質を解明することで、高活性な触媒を設計・開発するための検討を行った。まず比表面積や粒子径などの物理的特性の影響について検討するため、異なる沈殿剤（アンモニア、尿素、炭酸アンモニウム、シュウ酸、炭酸ナトリウム）を使用して、沈殿法により酸化コバルトを調製した。その結果、炭酸ナトリウムを沈殿剤とした場合にのみ高いNO直接分解活性を示し、他の沈殿剤を使用した場合には全く活性を示さなかった (Fig.1)。BET比表面積は炭酸ナトリウム沈殿剤の場合に最も高くなったが ($26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、尿素沈殿剤の場合もほぼ同程度であり ($24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、比表面積による影響ではないと推察された。そこで沈殿剤である炭酸ナトリウムの影響を調べるため、沈殿物の洗浄回数を変えて酸化コバルト触媒を調製し、NO直接分解

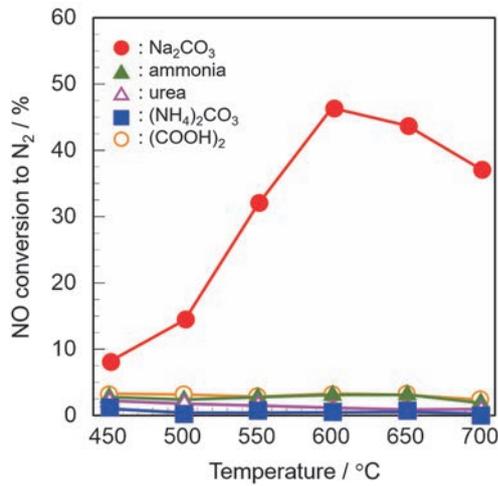


Fig. 1. Catalytic activity of Co_3O_4 prepared using different precipitation reagent for NO decomposition. Reaction conditions: NO = 1000 ppm, gas flow rate = $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, W/F = 0.5 gscm^{-3} .

活性を評価した。結果を Fig.2 に示すが、非定量的ではあるが、洗浄回数とともに 600°C での NO 直接分解活性は向上し、3 回洗浄で最も高くなった。これは残存する Na^+ イオンが NO 直接分解活性発現に重要であり、かつその量には最適値があることを示唆している。

Na^+ イオンの効果を検証するため、炭酸アンモニウム沈殿剤により調製した酸化コバルトに種々のアルカリ (Li, Na, K, Rb, Cs: 3.5 atom%) を含浸法により担持した触媒を調製し、NO 直接分解活性を測定した。結果を Fig.3 に示すように、酸化コバルトへのアルカリの添加により NO 直接分解活性は大きく向上し、中でもカリウムの添加が最も効果的であった。いずれのアルカリについても最適な添加量は 3.5 ~ 5.0 atom% であった。なお Al_2O_3 や MgO にカリウムを担持 (1 wt%) した触媒では NO 直接分解活性を全く示さなかったことから、添加したアルカリは酸化コバルトの触媒作用を高める助触媒として作用していることが推察された。

3. アルカリ土類系触媒^[10, 11]

アルカリは塩基性触媒として作用することが知られており、NO 直接分解反応において、酸化コバルトと塩基点の協奏的な作用が重要であることが考えられる。そこで塩基性を示すアルカリ以外の元素としてアルカリ土類に着目し、まずは酸化コバルトへのアルカリ土類 (Mg, Ca, Sr, Ba) の添加を検討した。その結果、Fig.4 に示すように Mg の添加は効果が見られなかったが、Ca や Sr, Ba を添加することにより NO 直接分解活性の向上が認められた。 CO_2 -TPD による評価より、塩基点の数、つまり添加したアルカリ土類の分散性が NO 直接分解反応に重要であることが明らかとなった。

アルカリ土類の単独酸化物について活性評価を試みたところ、調製した酸化物の比表面積が小さく、十分な触

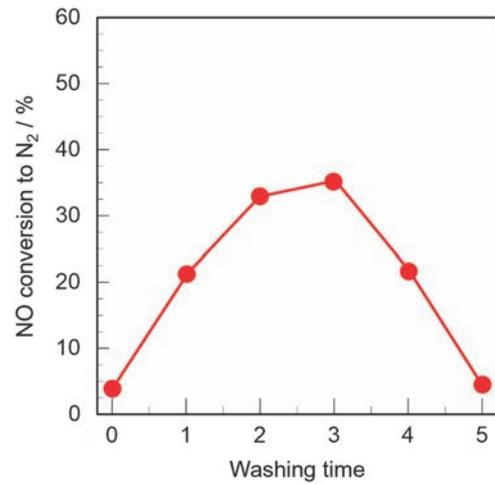


Fig. 2. Effect of washing time of precipitate on the catalytic activity of Co_3O_4 for NO decomposition at 600°C . The reaction conditions are the same as for Fig.1.

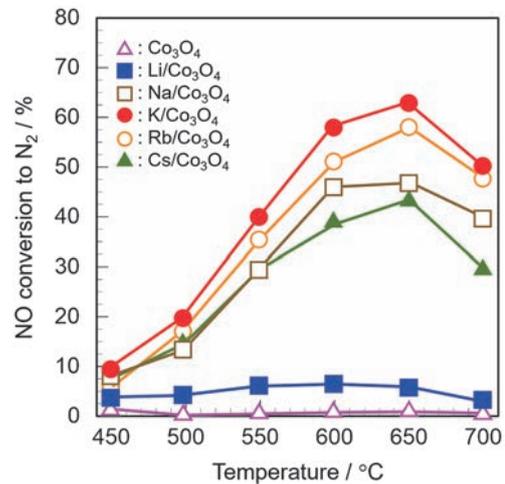


Fig. 3. Catalytic activity of alkali metal-doped Co_3O_4 with a M/Co atomic ratio of 0.035 for NO decomposition. The reaction conditions are the same as for Fig.1.

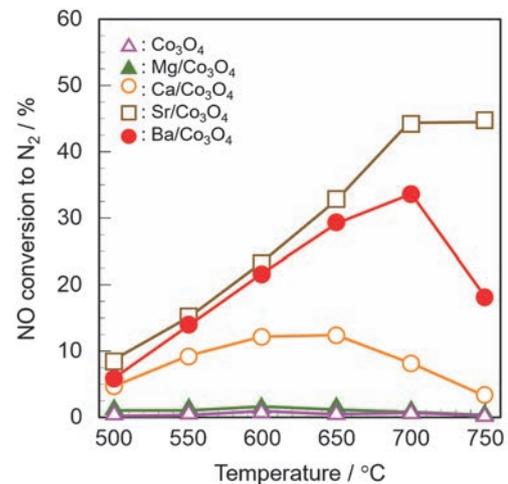


Fig. 4. Catalytic activity of alkaline earth-doped Co_3O_4 with a M/Co atomic ratio of 0.017 for NO decomposition. The reaction conditions are the same as for Fig.1.

媒活性が得られなかった。そこで酸化コバルト以外の酸化物 (Y_2O_3 , MgO , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) に、Ba (10.9 wt%) を含浸法により担持した触媒を調製し、NO 直接分解活性を評価した。Table 1 より、Ba/ Y_2O_3 や Ba/ MgO 、Ba/ Sm_2O_3 が広い温度域で高い NO 直接分解活性を示すことと、前述したアルカリの場合と同様に、 Al_2O_3 や SiO_2 への担持による NO 直接分解活性の発現は見られないことがわかった。 Y_2O_3 や MgO 、 Sm_2O_3 は酸化コバルトとは異なり、混合原子価化合物ではないこと、またこれら酸化物も塩基性を示すことから、アルカリ土類との協奏作用により発現する塩基特性が、NO 直接分解に重要な役割を担うことが推察された。ここで得られた結果は、塩基性を示す成分を適切に複合化することで、更なる高活性化の可能性を示唆しており、継続的な検討により高活性な NO 直接分解触媒の開発が期待できる。

4. Ba/ Y_2O_3 触媒の改良^[13, 14]

酸化物の塩基性の適切な制御が、NO 直接分解活性の向上に重要であることから、Ba/ Y_2O_3 触媒の改良を目指し、第3成分の添加を検討した。第3成分としては塩基性が異なる希土類酸化物に着目し^[15]、その中でも比較的塩基性が弱い CeO_2 の添加による Y_2O_3 の塩基性制御について検証した。

まず、 Y_2O_3 への CeO_2 添加による塩基性への影響を、 CO_2 -TPD 法により調べたところ、強い塩基点に吸着した CO_2 種の脱離に帰属される 240 ~ 380 °C 付近のピークが大きく減少し、 CeO_2 添加により Y_2O_3 の塩基性が弱められることが分かった。そこで共沈法により CeO_2 添加量の異なる Ba/Ce/ Y_2O_3 触媒を調製し、NO 直接分解活性を評価した。その結果、Fig.5 に示すように Ba/ Y_2O_3 への CeO_2 添加により NO 直接分解活性は向上し、10mol% CeO_2 を添加することで最も高い NO 直接分解活性が得られた。触媒設計指針として、触媒の塩基性を制御することで、NO 直接分解活性の向上につながることを検証することができた。なお、Ce/ Y_2O_3 の NO 直接分解活性は低いことから、Ce/ Y_2O_3 表面に高分散したバリウム種の存在が、高い NO 直接分解活性の発現に重要であることが明らかとなった。

5. 反応機構解析^[8, 9, 12]

酸化物触媒を用いる NO 直接分解反応では、触媒表面において隣接する1対の酸素欠損サイトが活性点として作用する反応機構が提案されている^[16, 17]。この場合、NO 分子は酸素欠損サイトに O 原子が取り込まれる形で吸着し、2分子目の NO が隣接する酸素欠陥サイトに吸着すると、吸着 NO 間の反応により N_2 が気相に素早く放出される。一方、 O_2 の脱離は気相と吸脱着平衡にある。ペロプスカイトや酸化コバルトなどの混合原子価化合物で理解されている反応機構であるが、我々が見出したアルカリ土類系触媒上での NO 直接分解反応を説明することができない。そこで、 CeO_2 を添加した Ba/ Y_2O_3 触媒上での NO 直接分解の反応機構を解明するため、速度論的な検討を行った。

まず NO 濃度に対する反応次数を評価したところ、1.0 ~ 1.2 次となり、2分子の NO が触媒表面での分解反応に関与していることが示唆された。また O_2 濃度に対しては -0.3 次と負の次数が得られたことから、酸素による NO 直接分解反応の阻害効果が示唆される。なお、ここで検討した Ba (8) /Ce (10) / Y_2O_3 で得られた酸素に対する負の次数は、これまでに報告されているペロプスカイト触媒と比較して小さい値であり、酸素による

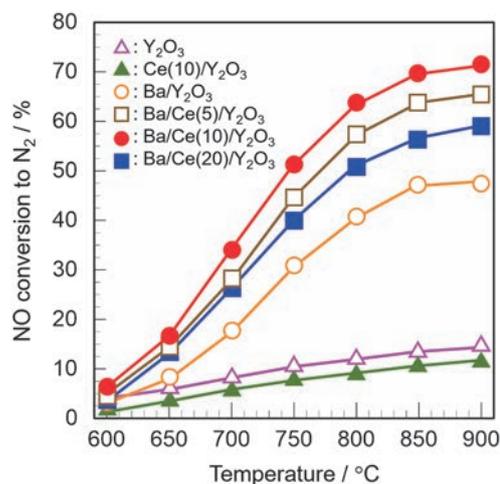


Fig. 5. Effect of CeO_2 addition on the catalytic activity of Ba/ Y_2O_3 for NO decomposition, where Ba loading was fixed at 8.0 mol%. The Ce content was changed from 5 to 20 mol% as oxide. The reaction conditions are the same as for Fig.1.

Table 1. NO conversion on supported alkaline earth metal oxide (10.9 wt%) catalysts for NO decomposition.

Catalyst	NO conversion to N_2 (%)				
	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
Ba/ Y_2O_3	4.4	7.6	15.7	21.1	41.0
Ba/ MgO	8.4	11.0	12.2	13.0	35.5
Ba/ La_2O_3	≤ 1	≤ 1	≤ 1	1.7	21.5
Ba/ Sm_2O_3	5.6	7.1	14.5	13.6	36.1
Ba/ Al_2O_3	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Ba/ SiO_2	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1

The reaction conditions are the same as for Fig.1.

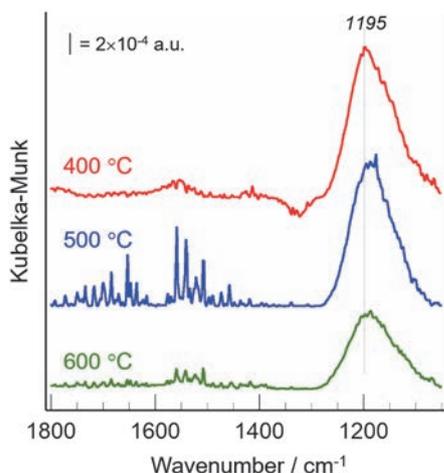


Fig. 6. Diffuse reflectance FT-IR spectra recorded in flowing 1000 ppm NO/He on Ba (8) /Ce (10) /Y₂O₃ at 400, 500 and 600 °C for 30 min.

反応阻害が小さいといえる。NO に対する反応回数から触媒表面に吸着している NO の関与が示唆されたことから、*in situ* FT-IR により 400、500、600 °C で触媒表面に生成する吸着種を観察した。Fig.6 に示すように、1195 cm⁻¹ に主に Ba サイトに吸着した NO₂ 種に帰属^[18]されるピークが観察された。またピーク強度は反応温度とともに徐々に低下したが、600 °C でも NO₂ 種が残存することがわかった。

さらに吸着 NO₂ 種が反応中間体として作用することを検証するため、¹⁵NO を用いる同位体トレーサー法による評価を実施した。ここでは、反応温度を 900 °C の一定条件で、まず ¹⁴NO/He のみを約 20 分間導入し、生成物 (¹⁴N₂) を質量分析計により測定する。続いて ¹⁵NO/He に切り替えた際に生成する窒素の同位体分布 (¹⁴N¹⁵N、¹⁵N₂、¹⁴N₂) を測定した。結果を Fig.7 に示すが、¹⁴NO/He から ¹⁵NO/He に切り替えた直後には ¹⁴N¹⁵N の生成を確認することができた。また ¹⁴N¹⁵N の生成量は時間とともに減少・消失したことから、¹⁴NO/He 導入中に触媒表面の吸着した ¹⁴NO₂ と ¹⁵NO が反応していることを示唆している。

以上の結果より、アルカリ土類系触媒上での NO 直接分解反応は、アルカリ土類サイトに吸着した NO₂ 種が反応中間体として作用し、さらに気相から触媒表面に吸着した NO と反応することで、N₂ へと分解される反応機構で起こっていることが明らかになった。なおアルカリを添加した酸化コバルト触媒上でも、同様の反応機構で NO 直接分解反応が進行していることを見出している^[8]。

6. おわりに

NO 直接分解反応は還元剤を必要とせず、全ての NO_x 排出源に適用可能な最も理想的な NO_x 浄化技術であり、実用に耐えうる高活性な触媒が開発されれば、従来の排

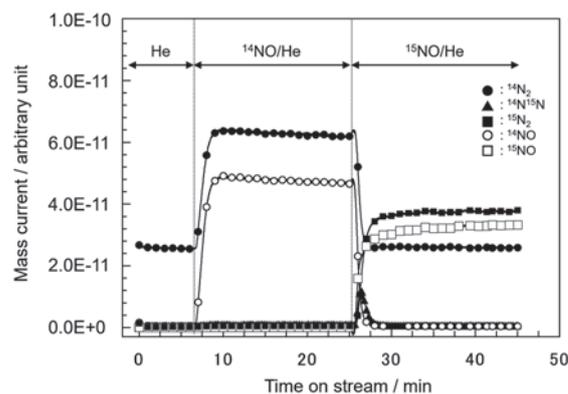


Fig. 7. Product responses following the replacement of ¹⁴NO/He with ¹⁵NO/He in the reaction stream on Ba (8) /Ce (10) /Y₂O₃ at 900 °C. Conditions: NO = 1000 ppm, gas flow rate = 30 cm³·min⁻¹, catalyst weight = 0.5 g.

ガス後処理技術に取って替わることのできるほどの潜在力を秘めている。1995 年に「夢の触媒反応」として NO 直接分解が紹介されたが^[19]、それから 29 年が経過した今になっても実用化が期待できるほどの触媒は開発されていない。しかし、1980 年代に発見された触媒と比較して、本稿で紹介したアルカリやアルカリ土類を活性成分とする酸化物触媒は、10 倍程度以上の反応速度を達成できている。継続的かつ様々な分野と技術融合した複合的な研究を進めることで、実用化に繋がる新たなブレイクスルーに繋がることを期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科学研究費補助金（課題番号 22350068）の助成を受けて行われた。記して感謝の意を表す。

REFERENCES

- [1] 令和 5 年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書より
- [2] K. Jellinek, *Z. Anorg. u. Allgen. Chem.*, **49**, 229-276 (1906).
- [3] J. Hightower, *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum Press, New York, 1975.
- [4] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57-71 (1991).
- [5] N. Imanaka, T. Masui, *Appl. Catal. A*, **431-432**, 1-8 (2012).
- [6] M. Haneda, H. Hamada, *C. R. Chimie*, **19**, 1254-1265 (2016).
- [7] M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **46**, 473-482 (2003).
- [8] M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **55**, 169-175 (2003).
- [9] M. Haneda, I. Nakamura, T. Fujitani, H. Hamada, *Catal. Surv. Asia*, **9**, 207-215 (2005).
- [10] M. Haneda, G. Tsuboi, Y. Nagao, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catal. Lett.*, **97**, 145-150 (2004).
- [11] G. Tsuboi, M. Haneda, Y. Nagao, Y. Kintaichi, H. Hamada,

- J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, 53-59 (2005).
- [12] M. Haneda, Y. Doi, M. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1383-1389 (2011).
- [13] Y. Doi, M. Haneda, M. Ozawa, *J. Mol. Catal. A*, **383-384**, 70-76 (2014).
- [14] Y. Doi, M. Haneda, M. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 117-123 (2015).
- [15] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A*, **356**, 57-63 (2009).
- [16] Y. Teraoka, T. Harada, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1887-1891 (1998).
- [17] 安田弘之, 似鳥泰平, 水野哲孝, 御園生 誠, *日本化学会誌*, 604-611 (1991).
- [18] A. A. Davydov, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides", Wiley, Chichester, 1990.
- [19] 浜田秀昭, *PETROTECH*, **18**, 848-849 (1995).