

平成23年 3月 8日現在

機関番号：14301

研究種目：研究基盤（B）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19310050

研究課題名（和文） 亜酸化窒素の直接分解用高性能コバルト系複合酸化物触媒の開発

研究課題名（英文） Development of Highly Efficient Cobalt-based Catalyst for Direct Decomposition of Nitrous Oxide

研究代表者

井上 正志（INOUE MASASHI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30151624

研究成果の概要（和文）：一酸化二窒素の直接分解に高活性を示すアルカリ修飾四酸化三コバルト触媒を開発した。本触媒は沈殿法で合成できるが沈殿法で生成する前駆体の構造により活性は大きく異なり、前駆体構造の違いにより吸蔵されるアルカリ量に違いがあるため前駆体を焼成して得られる四酸化三コバルト触媒の活性に違いが生じることを見出した。さらに、この触媒の活性要因を検討し、アルカリ成分がコバルトの還元を促進し、一酸化二窒素の分解により生成する酸素の脱離を促進することを明らかにした。さらに、医療現場で麻酔薬として利用される一酸化二窒素の除去を目指して、反応ガス中に共存する二酸化炭素の影響を調べたところ、二酸化炭素は触媒上に強く吸着され反応を著しく阻害することを見出した。

研究成果の概要（英文）：Alkali-doped Co_3O_4 catalysts were developed for direct decomposition of N_2O in the presence of O_2 . The catalysts can be prepared by the precipitation method; however, activity of the catalyst strongly depended on the crystal structure of the precipitate. It was found that the amount of alkali adsorbed on or occluded in the precursor determines the activity of the catalyst formed by calcination of the precursor. Effects of the alkali component on the catalyst activity was also examined and it was found that the alkali component facilitates the reduction of Co(III) species and thus facilitates the desorption of oxygen atoms formed by decomposition of N_2O . The effect of carbon dioxide in the feed gas upon the catalyst activity was examined, and it was found that CO_2 is strongly adsorbed on the catalyst and disturbs the activity of the catalyst.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
20年度	2,800,000	840,000	3,640,000
21年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境保全技術・一酸化二窒素・触媒分解

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化が懸念されている。一酸化二窒素 (N_2O) は、二酸化炭素の310倍も大きい地球温暖化係数を持つとされ、また、オゾン層破壊の要因物質ともなると指摘されている。二酸化炭素の排出量のほうが圧倒的に多いため、地球温暖化に対する一酸化二窒素の寄与は、二酸化炭素に比べると低いとされているが、二酸化炭素はエネルギー消費の最終生成物であり、これを化学的に処理しても二酸化炭素の排出量を削減することはできない。従って、化学者が地球温暖化問題に対して、最も現実的に対応できる手段は、一酸化二窒素の排出量削減であると考えられる。

一酸化二窒素の発生源としては家畜の呼吸などの生物活動や、雷鳴などの自然現象などの自然発生源があり、人工発生源として、自動車エンジン内での燃焼に伴う副生や、アジピン酸合成や硝酸合成に伴う副生があり、さらに、麻酔剤 (笑気ガス) としての医療現場から放出されるものがある。現状ではこれらはいずれも大気中に放出されている。自然発生源からの一酸化二窒素の濃度は極めて低く、これらの除去を目的とする研究は実際的でない。また人工発生源としてアジピン酸合成の排ガス中に含まれる一酸化二窒素の濃度は極めて高く、これを窒素と酸素に分解するのは経済的な方法とは思えず、この排ガス中に含まれる一酸化二窒素は一酸化窒素に変換後、硝酸に変換してアジピン酸合成の原料である硝酸としてリサイクルすべきと考えられる。従って、研究対象となるのは比較的一酸化二窒素の濃度の低い硝酸合成プロセスからの排ガスであり、また医療現場から放出される一酸化二窒素であると考えられる。

一酸化二窒素の除去法として、プロピレンなどを還元剤とする触媒還元法が広く研究されているが、還元剤を必要とするため、経済的でない。一方、一酸化二窒素を酸素と窒素に直接分解する反応 (式1) は熱力学的には可能な反応であるが、分解により生成する酸素が触媒上に残留し、このため、貴金属系触媒などは高い活性を持つことが知られているものの、触媒上に酸素が蓄積し、飽和するとともに急激に活性の低下が起こることが知られている。したがって、触媒に供給するガス中に酸素が存在すると触媒作用が阻害されることも知られていた。



一酸化二窒素の触媒分解には環境保全という目的とは全く異なった観点がある。一酸化二窒素は小型の人工衛星の推進薬として

使用可能であり、液体の一酸化二窒素を分解して窒素と酸素にして放出することより、宇宙空間における人工衛星の姿勢制御などに利用しようとするものである。ただし、環境保全の目的と、人工衛星の推進用に用いる触媒では使用環境が全く異なり、環境保全の目的では、排気ガス中の一酸化二窒素の濃度が低く、さらに反応を阻害すると考えられる種々の物質が排気ガス中に含まれる可能性がある。また、環境保全という観点から触媒の作動温度はできるだけ低くすることが求められる。これに対して、人工衛星の推進用の目的では、一酸化二窒素の中に含まれる不純物は考慮する必要がない代わりに、純粋な一酸化二窒素を用いるため、その分解により発生する熱により触媒が極めて高温にさらされることになり、高温での耐久性が要求される。このように、両者の用途で触媒に要求される性質は全く異なるものとなる。

コバルト系触媒が一酸化二窒素の分解に対して比較的高活性であることは古くから知られていた。初期の研究ではコバルト酸化物を水素還元して得られる一酸化コバルト (CoO) が触媒として使用されていたが、この触媒は一酸化二窒素の分解により発生する酸素により酸化されるため触媒寿命が短いことが知られている。この時期の研究はほぼ例外なく理学的なもので、環境保全を目的としたものは見当たらない、次に研究者の注目を集めたのは沈殿法で得られるハイドロタルサイトから得られるスピネル系の触媒であった。ハイドロタルサイト中に種々の異種元素を取り込むことが可能で、これから種々の、コバルト系複合酸化物が合成可能であり、こうして得られるコバルト系複合酸化物触媒が一酸化二窒素の触媒分解に比較的高い活性を示すことから、 Co-Al 、 Co-Mg 、 Co-Ni 、 Co-Zn 、 Co-Mn 触媒など、多くの触媒がハイドロタルサイトを經由して合成され、その一酸化二窒素分解活性が広く検討された。このような研究の中に、ハイドロタルサイトを原料とするコバルト系複合酸化物の活性が、残留するアルカリカチオンに依存するという特許論文が存在するが、研究者の注目するところとはならなかった。このような中で、当報告者らはスピネルの一種である四酸化三コバルト (Co_3O_4) 自体をアルカリ修飾した触媒が酸素共存下でも一酸化二窒素の直接分解に対して極めて高い活性を示すことを見出した。

2. 研究の目的

本研究の目的は硝酸製造プロセスから排出される排ガス中に含まれる一酸化二窒素を炭化水素化合物などの還元剤を用いずに、

効率よく酸素と窒素に分解できる触媒を開発することである。この目的のために、触媒調製過程を最適化し、触媒物性と触媒性能の関連を明らかにし、また硝酸プラント排ガス中に含まれる水の影響を明らかにするとともに、耐水性の高い触媒を開発する。さらに、触媒の作動機構を明確にする。

一酸化二窒素は医療現場で笑気ガスとして麻酔剤（あるいは麻酔の補助剤）として使用されており、患者の呼気を経由して最終的に大気中に放出されているため、地球温暖化の問題だけでなく医療従事者が一酸化二窒素に曝されるという問題を抱えている。従って医療現場から排出される一酸化二窒素の除去は硝酸プラント排ガスの次に考えなければならない問題と考えられる。この用途のためには触媒に対する二酸化炭素の影響を明らかにする必要がある。なお、硝酸製造プラントの排ガス中には二酸化炭素は含まれていない。

3. 研究の方法

触媒の調製には沈殿法や含浸法などを用いる。触媒反応は固定床常圧流通反応装置を用い、触媒に供給するガス中に2%の酸素を共存させる。この酸素濃度は、某硝酸製造プラント排ガスの分析値に基づくものである。触媒物性の評価にはX線回折により触媒の結晶性を評価し、結晶構造の検討にはリートベルト法を用いる。触媒中に含まれるコバルトやアルカリイオンの電子状態はX線光電子分光法で評価、触媒の一次粒子の形状は透過型電子顕微鏡で二次粒子の形状は走査型電子顕微鏡で観察、さらに、細孔構造は窒素の吸着挙動から評価、コバルトイオンの酸化還元挙動は水素による昇温還元法および吸着酸素の昇温脱離法により評価する。この研究の過程で、過渡応答法と昇温脱離法を組み合わせる方法が反応機構の解析に極めて有効であることを見出した。

4. 研究成果

(1) 沈殿法で得られる前駆体と触媒活性との関連：硝酸コバルトを原料とし種々の沈殿剤を用いて沈殿を調製し、それを焼成して得られる四酸化三コバルトの活性を検討したところ、炭酸ナトリウムを沈殿剤として用いたときに特異的に高活性を示す触媒が得られることを見出した(論文⑥)。このとき沈殿の構造は、沈殿時の温度を上げる・熟成時間を長くする、のいずれでも、ハイドロタルサイトから炭酸コバルトに変化し、さらにコバルトカンバルダイトへ変化する。最後の化

合物は $M_2Co_6(CO_3)_6(OH)_6 \cdot 6H_2O$ の理論組成をもち、硝酸コバルトを水熱処理して合成される硝酸水酸化コバルト一水和物 ($Co(OH)NO_3 \cdot H_2O$) を炭酸水素ナトリウムで処理して生成するとの報告があるのみで、沈殿法で直接生成したという報告はないため、本研究でその構造を詳細に検討した。この構造は六配位のコバルトが連なって一次元のトンネル状構造をつくり、トンネル内に水和したアルカリ金属イオンが、入っている(論文③)。一方、最初に生成する、ハイドロタルサイトは六配位のコバルトが層状構造を作り、層に発生する正電荷を中和するため層間に炭酸イオンが入っている。このため、ハイドロタルサイトには正電荷を持つアルカリイオンは吸着されにくく、コバルトカンバルダイトはトンネル内に過剰のアルカリイオンを含んでいる。これに対して、炭酸コバルトはアルカリ性溶液中で沈殿を調製することを反映して粒子表面が負に帯電しており、従ってアルカリイオンを比較的多量に吸着する。これらの前駆体を焼成するといずれも四酸化三コバルトの結晶構造を持つ触媒が得られるが、触媒中に含まれるアルカリイオンの濃度は異なり、図1に示すように、横軸に触媒中のNa/Co比、縦軸に触媒活性をプロットすると、両者は明瞭な相関関係を示し、Na/Co比が0.004の触媒が最も高い活性を示し、これよりアルカリ濃度が低くなっても高くなっても触媒活性が低下することを見出した(論文⑥)。

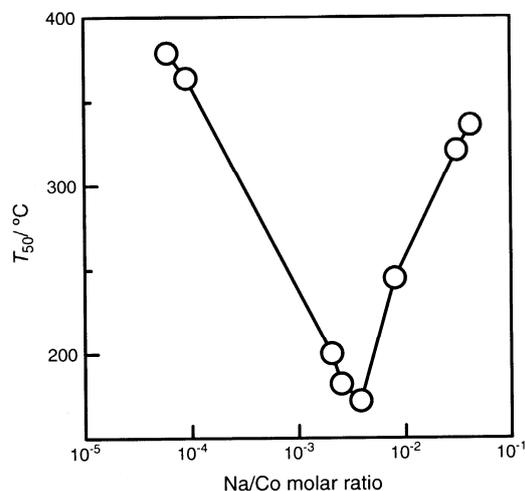


図1 四酸化三コバルトの活性に対するアルカリ濃度の影響：縦軸は一酸化二窒素の転化率が50%になる温度で、この値が低いほど高活性(論文⑥)

(2) 触媒調製法の検討：水熱法、均一沈殿法、燃焼法など種々の方法を駆使して四酸化三コバルトを調製し触媒活性を比較した。触媒中に残留する塩化物イオンなどの不純物が著しく活性を低下させることを見出すと

ともに、市販の炭酸コバルトに硝酸アルカリを含浸担持したのち熱分解する方法が最も簡便で、しかも再現性良く高活性触媒を与えることを見出した（論文①）。

（３）速度論的な検討と共存ガスの影響：アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒による一酸化二窒素の分解反応を微分反応条件（すなわち一酸化二窒素の転化率をあえて小さくする条件）で検討した。反応の見かけの活性化エネルギーは 50 kJ/mol 程度で他の触媒系と比較するときわめて小さく、これが本触媒系が高活性を示す一つの要因であることを明らかにした。また、反応速度の一酸化二窒素分圧に対する依存性は 1 次であり、一酸化二窒素の触媒上への吸着が反応速度を支配していると考えられる。また、酸素に対する分圧依存性は -0.1 次程度であり、酸素の阻害効果は比較的小さいことを明らかにした（学会発表⑨）。

反応に対する水の影響は大きく、反応を低温で行うと、ppmレベルの極微量の水が反応ガスに含まれても水が触媒上に蓄積して徐々に活性を低下させるが、触媒表面への水の吸着平衡が成り立つほどの過剰の水が存在する場合には、反応速度は水の分圧にほぼ依存しなくなることを見出した。また、反応を高温で行うと、水が触媒表面から脱離するため、水の影響を比較的受けにくくなることも見出した（学会発表⑩）。さらに、二酸化炭素も水と同様な挙動を示し、二酸化炭素の触媒からの脱離温度が水の脱離温度より高いため触媒の活性低下が著しいことを見出した。

（４）アルカリの添加効果：アルカリの添加により四酸化三コバルトの結晶構造には影響は見られなかったが、X線光電子分光法ではアルカリ添加によりコバルトの 2p 結合エネルギーが低エネルギー側にシフトすることが認められ、アルカリ添加はコバルトイオンを低原子価にしていると考えられる。また、水素による昇温還元挙動から、アルカリの添加はコバルトの低温での還元を容易にすること、また、酸素吸着後および一酸化二窒素吸着後の酸素の昇温脱離挙動から、アルカリ添加により触媒からの酸素の脱離が促進されることが認められた。

これらの結果を基に、アルカリの添加はアルカリイオン近傍の酸素の塩基性を増加させ、この酸素からコバルトに電子が供給されてコバルトの還元が容易になるとともに、コバルト上に吸着されている酸素の脱離も容易になることを明らかにした。このような検討を基に図 2 に示すような反応機構を提案した（論文④）。

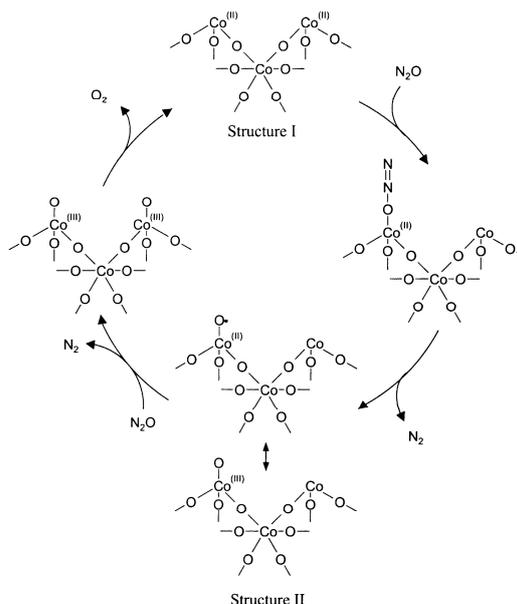


図 2 アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒による一酸化二窒素の転化機構（論文④）

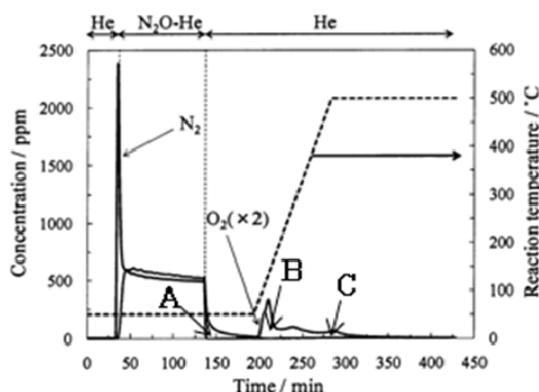


図 3 アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒による一酸化二窒素の分解反応の過渡応答法一昇温脱離法による検討（学会発表④）

（５）過渡応答法一昇温脱離法による検討：アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒は酸素の存在しない条件では 50 °C でも一酸化二窒素を分解できる。触媒に一酸化二窒素を流通させると、流通初期に窒素の顕著な生成が認められ、酸素の生成量は徐々に増加し、しばらくすると、量論量の窒素と酸素（2 : 1）を生成する。この状態で一酸化二窒素の供給を停止すると、窒素の脱離は極めて容易に起こり、反応器出口ガス中の窒素濃度はすばやく無視できる程度まで低下するのに対して、酸素の脱離速度は窒素の脱離速度より遅く、さらに速度が徐々に低下する。出口ガス中の酸素濃度がほぼ無視できる程度になった段階で昇温してゆくと、230 °C 程度に酸素の脱離ピークが見られ、さらに高温領域でも酸素

の脱離が見られる。従って触媒上には3種類の酸素が存在し、図3のAにおける酸素の脱離はこの温度で反応に関与できる活性点上に吸着された酸素、Bのピークは、反応温度を上げた場合に反応に関与できる活性点上に吸着された酸素の脱離によるものと考えられる。これに対して、高温における酸素の脱離 C は触媒表面での酸素欠陥の生成に伴う酸素の脱離であり、これは触媒反応には関係しない。反応前に前処理として触媒をヘリウム中で加熱処理する段階でも酸素欠陥は生成し、反応初期における急激な窒素の脱離は、この酸素欠陥と一酸化二窒素が反応して、格子欠陥が解消されるとともに窒素を放出するものと考えられる(学会発表⑤)。

(6) その他の触媒系の検討: 上記触媒系の検討と平行して他の触媒系も検討した。検討した貴金属系触媒の中で、酸素共存条件で最も高活性を示したのはアルミナ担持イリジウム触媒であった。この触媒は低温では酸素の蓄積による活性低下が見られるが、300℃以上の高温で使用すると、酸素の脱離が容易になり、比較的高い活性を示すことを見出した(論文⑤)。

また、セリウム-鉄複合酸化物触媒に担持したバリウム触媒も一酸化二窒素の分解に高い活性を持つことを見出した(論文②)。この触媒系はもともと一酸化窒素(NO)の分解を目指して検討していたものであるが、セリアに鉄イオンを固溶させることによりセリア骨格に酸素欠陥が生成することを見出し、酸素欠陥を評価する目的で一酸化二窒素を供給してこの分解にも高い活性を示すことを見出した。ただし、その後の検討で、この触媒は反応ガス中に二酸化炭素を共存させると著しく転化率が低下することを認めている。

(7) アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒に対する第三成分の添加: アルカリ修飾四酸化三コバルト触媒の活性を向上させることを目的として、この触媒への第三成分の添加を検討した。原料ガス中に水が含まれない条件ではいずれの成分を添加しても、活性の向上は認められなかったが、反応ガス中に水が共存する条件では、ニッケルを添加することにより活性が向上した。ニッケルの添加が触媒からの水の脱離を促進するためと考えられた(学会発表⑥)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Hiroaki Yoshino, Chie H. Ohnishi, Saburo Hosokawa, Kenji Wada, Masashi Inoue, "Optimized Synthesis method for K/Co₃O₄ Catalyst towards Direct Decomposition of N₂O," *J. Mater. Sci.*, 査読有, **46**, 797-805 (2011).
- ② Won-Jong Hong, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Direct Decomposition of NO on Ba Catalysts Supported on Ce-Fe Mixed Oxides," *Catal. Lett.* 査読有, **135**, 190-196 (2010).
- ③ Chie H. Ohnishi, Kimihiro Asano, Hyung-Joon Jeon, Saburo Hosokawa, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Synthesis of Alkali-metal Cobalt Kambaldaite by Precipitation Method," *Polyhedron*, 査読有, **28**, 1295-1300 (2009).
- ④ Kimihiro Asano, Chie Ohnishi, Shinji Iwamoto, Yasushi Shiroya, Masashi Inoue, "Potassium-doped Co₃O₄ Catalyst for Direct Decomposition of N₂O," *Appl. Catal. B: Environmental*, 査読有, **78**, 242-249 (2008).
- ⑤ Chie Ohnishi, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Direct Decomposition of Nitrous Oxide in the Presence of Oxygen over Iridium Catalyst Supported on Alumina," *Chem. Eng. Sci.*, 査読有, **63**, 5076-5082 (2008).
- ⑥ Chie Ohnishi, Kimihiro. Asano, Shinji Iwamoto, K. Chikama, Masashi Inoue, "Alkali-doped Co₃O₄ Catalysts for Direct Decomposition of N₂O in the Presence of Oxygen," *Catal. Today*, 査読有, **12**, 145-150 (2007).

[学会発表] (計14件)

- ① 西山友基・吉野広晃・細川三郎・和田健司・井上正志「K-Co₃O₄触媒によるN₂O分解における窒素と酸素の脱離過程と水の影響」第3回触媒表面化学研究発表会、平成22年10月15日、大阪市。
- ② Won-Jong Hong, Mao Ueda, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Direct NO decomposition over BaO-CeO₂-FeOx catalyst prepared by solvothermal method," ISHA 2010, 2010. 7. 27-29, Beijing.
- ③ Won-Jong Hong, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Direct NO decomposition over Ce-Mn mixed oxides modified with various metal species (alkali, alkaline earth, and noble metals) and their CO₂-TPD behavior," TOCAT6/APCAT5, 2010. 7.

- 18-23, Sapporo.
- ④ 西山友基・吉野宏晃・細川三郎・和田健司・井上正志「N₂O 直接分解用 K-ドーブ Co₃O₄ 触媒の修飾」日本化学会第 90 回年会、平成 22 年 3 月 28 日、横浜市。
- ⑤ 吉野宏晃・西山友基・原田千絵・細川三郎・和田健司・井上正志「N₂O 直接分解用 K 修飾 Co₃O₄ 触媒からの酸素の脱離挙動」第 105 回触媒討論会、平成 22 年 3 月 24 日、京都市。
- ⑥ 吉野宏晃・大西千絵・細川三郎・和田健司・井上正志「K 修飾 Co-Ni 触媒による N₂O 直接分解」第 18 回日本エネルギー学会大会、平成 21 年 7 月 30~31 日、札幌市。
- ⑦ 吉野宏晃・大西千絵・細川三郎・和田健司・井上正志「K 修飾 Co₃O₄ 触媒による N₂O 直接分解」日本化学会第 89 回春季年会、平成 21 年 3 月 28 日、船橋市。
- ⑧ 原田千絵・吉野宏晃・岩本伸司・井上正志「アルカリ修飾 Co₃O₄ 触媒を用いた一酸化二窒素直接分解」日本エネルギー学会関西支部第 53 回研究発表会・石油学会関西支部第 17 回研究発表会、平成 20 年 12 月 5 日、京都市。
- ⑨ Chie Ohnishi, Hiroaki Yoshino, Seiichiro Imamura, Shinji Iwamoto and Masashi Inoue, "Direct Decomposition of Nitrous Oxide over a K-doped Co₃O₄ Catalyst in the Presence of Oxygen," CHEMREACTOR-18, 2008. 9. 29-10.3, Malta.
- ⑩ 大西千絵・吉野弘明・岩本信二・井上正志「K 就職 Co₃O₄触媒による N₂O 直接分解」第 102 回触媒討論会、平成 20 年 9 月 23~26 日、名古屋市。
- ⑪ 大西千絵・吉野宏晃・岩本伸司・井上正志「K 修飾 Co₃O₄ 触媒を用いた N₂O 直接分解」石油学会 第 57 回研究発表会、平成 20 年 5 月 15 日~16 日、東京都。
- ⑫ Chie Ohnishi, Kimihiro. Asano, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue, "Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-doped Co₃O₄ Catalysts in Presence of Oxygen and Water," The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2007. 5. 21-23, Seoul.
- ⑬ 吉野宏晃・大西千絵・岩本伸司・井上正志「N₂O 直接分解用 K 修飾 Co₃O₄ 触媒の調製法の検討」日本化学会第 88 春季年会、平成 20 年 3 月 26 日、船橋市。
- ⑭ 大西千絵・浅野公洋・岩本伸司・井上正志「アルカリ修飾 Co₃O₄ 触媒による水共存下における N₂O の直接分解」第 100 回触媒討論会、平成 19 年 9 月 17~20 日、札幌市。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 正志 (INOUE MASASHI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30151624

(2) 研究分担者

岩本 伸司 (IWAMOTO SHINJI)
群馬大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50252482

今村 成一郎 (IMAMURA SEIICHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号：00027898

金井 宏俣 (KANAI HIROYOSHI)
京都大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号：40026050

(3) 連携研究者

なし