

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350068

研究課題名（和文）窒素酸化物の吸着サイトおよび反応場を精密制御した直接分解触媒の創生

研究課題名（英文）Innovation of NO direct decomposition catalyst with designed NO adsorption and reaction sites

研究代表者

羽田 政明 (HANEDA MASAOKI)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70344140

研究成果の概要（和文）：吸着 NOx 種の生成を促進するための触媒活性種として塩基性物質であるバリウムに着目し、分散性、構造と触媒活性との相関性について詳細に検討した。その結果、担体酸化物表面に高分散したバリウムが触媒活性点であること、高分散バリウムが吸着 NO₂ 種の生成を促進すること、担体酸化物の塩基性を制御することでバリウムの分散性が向上できることを明らかにした。NOx 吸着サイトと反応場を制御した高活性な NO 直接分解触媒の創成につながる触媒設計指針を提案することができた。

研究成果の概要（英文）：Effect of Ba dispersion and crystal structure on the catalytic performance of supported Ba catalyst, which shows surface basicity, for direct decomposition of NO was investigated. It was found that highly dispersed Ba species are catalytically active sites for NO decomposition reaction. Highly dispersed Ba species were also found to promote effectively the formation of NO₂ species as intermediate. We proposed the importance of surface basicity of support oxide to obtain highly dispersed Ba species, leading to development of highly active NO decomposition catalyst consisting suitable NOx adsorption and reaction sites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒

1. 研究開始当初の背景

人体に有害で酸性雨の原因物質となる燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物 (NOx: NO、NO₂) は、現在、アンモニアや炭化水素等の還元剤を使用する還元法により無害化されている。一方、NO の直接分解 (2NO→N₂+O₂)

は還元剤を使用しない最も理想的な反応で、全ての NOx 排出源に適用でき、現行の NOx 処理技術を根本的に変革する画期的技術となりうる。しかし、NOx は最終生成物でエネルギー的に非常に安定であるため、窒素へ変換させることは熱力学には 900℃以下の温度

で可能であるが、実際には容易ではない。したがって触媒の利用が有効と考えられるが、20世紀の初頭から触媒の探索研究が行われてきているにも関わらず、実使用条件下でも高い活性を示す触媒は未だに開発されていない。その要因として反応で生成する酸素や共存酸素により触媒活性点が被覆され、反応が大きく阻害されることによる。この問題を解決するために、「酸素の迅速な脱離」という観点から1980年代にはNO直接分解に関する研究が盛んに実施され、1980年代後半に画期的なCuイオン交換ゼオライト触媒が見出された。しかし、高濃度酸素（～10%）や水蒸気が共存する実使用相当条件ではほとんど活性を示さないため、現在ではほとんど研究されていない。また「酸素の迅速な脱離」が期待される材料として、酸素欠損を多く有するペロブスカイト型複合酸化物の有効性が見出された。A、Bサイトに置換する元素を選択することにより触媒活性が顕著に変化することから、主に活性点構造や反応機構の解明を目的とした研究が現在も実施されているが、高活性触媒の開発には至っていない。そのため、実使用相当条件でも高い活性を示す触媒の開発およびそのための触媒設計手法の確立が求められている。

2. 研究の目的

アルカリ金属を微量添加した酸化コバルト触媒上では、NOはNO₂種として吸着し、吸着NO₂種が吸着NO種と反応するメカニズムでNO直接分解反応が進行することを研究代表者らは見出している。本反応において、吸着NO₂種の生成が最も重要なステップであるが、NO₂種の生成は触媒表面でのNO酸化を経て生成するため、酸素共存下では比較的可利に進行することが考えられる。本研究では、これまでに蓄積したNOの反応特性に関する知見を基に、反応中間体となる吸着NO₂種と吸着NO種を酸素共存下においても効率的に生成できる吸着サイトと引き起こるNO分解のための反応場を設計・構築し、高活性なNO直接分解触媒の創成を目指した。

3. 研究の方法

本研究において、吸着NO₂種の生成を促進するための触媒表面構造の設計・構築が最も重要な課題である。NO_xは酸性を示すことから、NO_x種は固体塩基性を有する表面に選択的に吸着する。しかしながら、NO直接分解における塩基点の関与については明らかになっていない。本研究では、塩基性を示す触媒成分としてバリウムを選択し、まずはNO直接分解におけるバリウムの効果と役割を明らかにし、さらにバリウムの触媒作用を最適化するための触媒改良について検討を行

った。具体的には下記の検討を行った。

(1) 希土類酸化物に担持したバリウム触媒のNO直接分解

種々の希土類酸化物にバリウムを担持した触媒を共沈法により調製し、CO₂-TPD測定から塩基特性を評価するとともに、NO直接分解活性との比較から、塩基性と活性との相関性を検討した。

(2) 酸化イットリウムにバリウムを添加した触媒のNO直接分解と活性点構造の解明

(1)の検討において、酸化イットリウムにバリウムを添加した触媒(Ba-Y₂O₃)が最も高いNO分解活性を示したことから、最適なバリウム添加量、バリウムの分散性、活性点構造を解明するための検討を行った。

(3) Ba-Y₂O₃触媒上でのNO直接分解の反応機構解明

in situ FT-IRによる吸着NO_x種の観察および安定同位体(¹⁵NO)を用いたNO直接分解の生成物の同位体分布測定から、反応機構を提案した。

(4) Ba-Y₂O₃触媒の改良：酸化セリウムの添加効果の検討

(1)、(2)の検討から、触媒活性種であるバリウムの分散性と担体酸化物の塩基性との間に相関性が見られたことから、酸化イットリウムの塩基性を制御するために酸化セリウムの添加効果を検討した。

4. 研究成果

(1) 希土類酸化物に担持したバリウム触媒のNO直接分解

バリウム添加量が8 mol%の希土類酸化物担持バリウム触媒を共沈法により調製した。NO分解反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒0.5gに反応ガス1000 ppm NO/Heを30 ml/min (W/F=1.0g s ml⁻¹)で流通させて行った。表1に希土類酸化物担体および希土類酸化物担持バリウム触媒のNO分解活性を900℃からの降温条件で測定した結果を示す。希土類酸化物単独でもNO分解反応は進行し、Sm₂O₃、Y₂O₃、Gd₂O₃、Dy₂O₃、Nd₂O₃、La₂O₃の順に活性が低下した。一方、表1から明らかなように、Ba(8mol%)を添加することでNO分解活性の顕著な向上が見られた。いずれの触媒でもN₂Oの生成はほとんど見られず、また生成物であるN₂/O₂比は約1となり、反応は触媒的に進行した。検討した触媒の中でBa-Y₂O₃が最大のNO分解活性を示し、Ba-Dy₂O₃、Ba-Sm₂O₃、Ba-Gd₂O₃、Ba-Nd₂O₃、Ba-La₂O₃の順に活性が低下した。希土類酸化物単独との活性序列とも比較的良好に一致しており、希土類酸化物もNO分解

反応に関与していることが推察される。

表 1 希土類酸化物担体および希土類酸化物担持バリウム触媒の NO 分解活性

	NO conversion to N ₂ (%)			
	600°C	700°C	800°C	900°C
La ₂ O ₃	0	1.1	1.9	2.6
Nd ₂ O ₃	0.7	1.7	2.1	2.8
Gd ₂ O ₃	0.5	2.6	6.6	11.2
Sm ₂ O ₃	0.9	3.5	9.2	14.6
Dy ₂ O ₃	0.7	3.3	6.9	10.5
Y ₂ O ₃	3.0	8.1	11.8	14.5
Ba-La ₂ O ₃	0.7	10.4	29.6	43.5
Ba-Nd ₂ O ₃	1.4	14.4	35.9	48.9
Ba-Gd ₂ O ₃	1.5	13.0	38.2	51.2
Ba-Sm ₂ O ₃	2.1	17.5	42.8	54.0
Ba-Dy ₂ O ₃	3.6	19.0	45.1	56.5
Ba-Y ₂ O ₃	2.8	25.2	58.9	70.0

反応条件：NO=1000ppm,W/F=1.0 g s ml⁻¹

次に希土類酸化物担体について CO₂-TPD 測定を行った (図 1)。CO₂ 脱離ピークは La₂O₃ が最大の温度を示し、400°C 付近にピークが確認された。脱離ピークは La₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Dy₂O₃ の順に低温側にシフトし、Dy₂O₃ では 200°C 付近にピークが確認された。脱離ピーク温度は塩基性の強さを示しており、NO 分解活性とは反対の傾向を示した。以上の結果から、高い NO 分解活性のためには希土類酸化物の比較的弱い塩基点とバリウムの相互作用が重要であることが推察された。

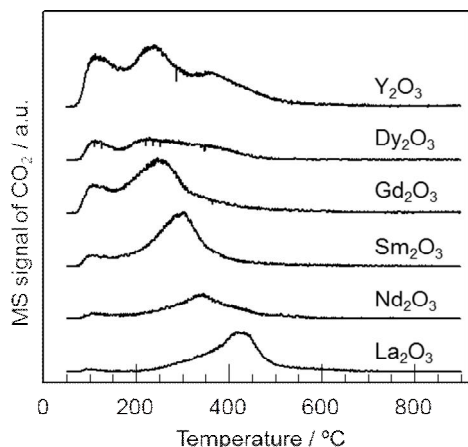


図 1 希土類酸化物の CO₂-TPD プロファイル

NO 吸着におけるバリウムの効果を調べるため、NO-TPD 測定を行った。その結果、検討した全ての触媒について NO の脱離ピークが観察され、NO 脱離量と NO 分解活性は比較的良好に一致することがわかった。また高い NO 分解活性を示した Ba-Dy₂O₃ は高温域まで NO を吸着できることがわかった。さらに

NO-TPD における O₂ 生成量の序列も NO 分解活性と一致しており、NO の吸着サイトが NO 分解反応の活性点として作用していると考えられる。希土類酸化物担体単独の結果と比較して、バリウムを添加することで NO 脱離量が増大し、さらに NO 脱離温度も高温側にシフトしたことから、バリウムが NO の吸着サイトとして作用していることが推察された。

(2) 酸化イットリウムにバリウムを添加した触媒の NO 直接分解と活性点構造の解明

(1) の検討において酸化イットリウムにバリウムを添加した触媒 (Ba-Y₂O₃) が最も高い NO 分解活性を示したことから、活性点構造に関する知見を得るため、バリウム担持量の異なる触媒を共沈法により調製し、NO 分解活性の評価および種々のキャラクターゼーションを行った。

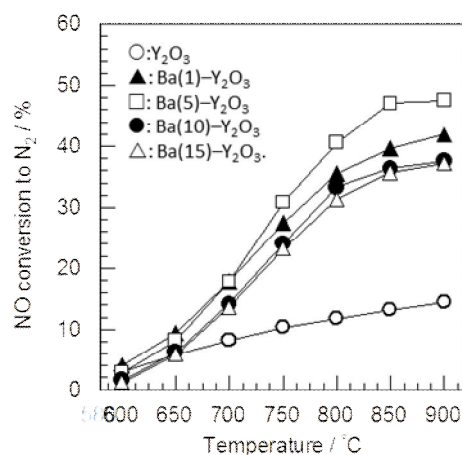


図 2 バリウム担持量の異なる Ba-Y₂O₃ 触媒の NO 分解活性 (反応条件：NO=1000ppm,W/F=1.0 g s ml⁻¹)

図 2 にバリウム担持量が 0~15wt% の Ba-Y₂O₃ について、600°C から 50°C 間隔で昇温させた条件で測定した NO 分解活性を示す。NO 分解活性はバリウム担持量によって異なるが、全ての触媒について反応温度ともに NO 転化率は向上し、900°C で最も高い NO 転化率が得られた。バリウムを添加しない触媒と比較して、バリウムを少量 (1wt%) 添加することで NO 分解活性が向上し、バリウム担持量が 5wt% (8mol%) で最大の NO 分解活性を示した。さらに添加量を高くすると NO 分解活性は低下した。

図 3 に調製した Ba-Y₂O₃ の XRD パターンを示す。バリウム担持量が 1wt% では Y₂O₃ のピークの低角度側へのシフトが見られたが、バリウム担持量が 5wt% ではそれ以上のシフトは見られなかった。また Ba(5)-Y₂O₃ 触媒では BaCO₃ の弱いピークが出現し、バ

リウム担持量が 10、15wt%と高くなるとともに BaCO₃ のピークは強くなった。これはバリウム担持率が 1wt%ではバリウムが Y₂O₃ に固溶した状態で存在し、5wt%以上では炭酸塩として担持されることを示唆している。

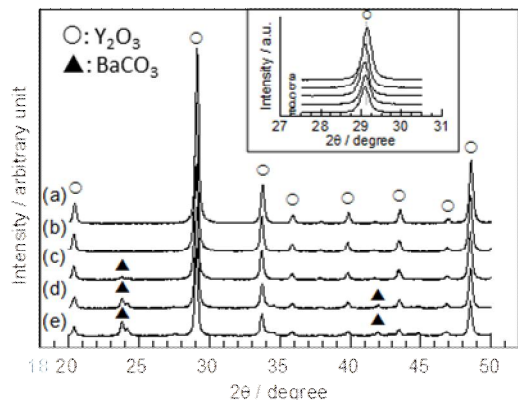


図3 Ba-Y₂O₃ 触媒の XRD パターン (a) Y₂O₃, (b) Ba(1)-Y₂O₃, (c) Ba(5)-Y₂O₃, (d) Ba(10)-Y₂O₃, (e) Ba(15)-Y₂O₃.

バリウムの分散状態に関する知見を得るために、CO₂-TPD 測定を行った。結果を図4に示すが、Y₂O₃ および Ba(1)-Y₂O₃ 触媒では 89°C と 250°C に CO₂ の脱離ピークが観察された。一方、バリウム担持量を 5wt%とした場合、250°C のピークは高温側にシフトし、さらに CO₂ 脱離量が増大した。低温ピークに変化が見られなかったことから、300°C のピークはバリウム上に吸着した CO₂ の脱離によりものと推察される。バリウム担持量を 10wt% としても脱離ピーク温度に変化は見られなかったが、脱離量は大きく低下した。

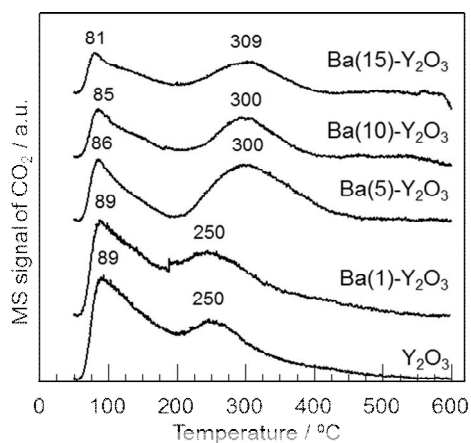


図4 Ba-Y₂O₃ の CO₂-TPD プロファイル

そこで触媒表面に分散担持されたバリウムが NO 分解反応の活性点として作用するかどうかを明らかにするため、CO₂-TPD で観

察された 300°C 付近のピーク面積と 800°C での NO 分解反応速度の比較を行った。バリウム担持量に対してプロットした結果を図5に示すが、両者は非常によく相関していることがわかった。以上の結果より、Y₂O₃ 表面に高分散担持されたバリウム種が NO 直接分解反応の活性点として作用することが明らかとなった。

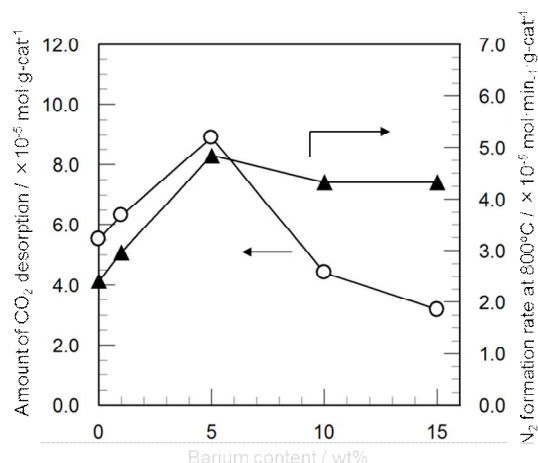


図5 バリウム担持量に対する CO₂-TPD (図5) で観察された 300°C 付近のピーク面積と 800°C での NO 分解反応速度

(3) Ba-Y₂O₃ 触媒上での NO 直接分解の反応機構解明

NO 分解反応中に Ba-Y₂O₃ 触媒表面に生成する吸着種を観察するため、in situ FT-IR スペクトルの測定を行った。Y₂O₃、Ba(5)-Y₂O₃、Ba(15)-Y₂O₃ 触媒に 400~600°C の温度で 0.1% NO/He を流通させて IR スペクトルを測定した。Y₂O₃ では 400~500°C において 1408、1307、1212、1307cm⁻¹ に NO₂ 種に帰属できるピークが観察されたが、600°C では NO₂ 種の IR ピークは完全に消失した。一方、Ba(5)-Y₂O₃ では測定した全温度範囲において NO₂ 種の IR ピーク (1194cm⁻¹) が観察され、バリウムを 5wt% 担持することで NO₂ 種が安定に生成できることがわかった。しかしながら、バリウム担持量を 15wt% とした場合、吸着 NO_x 種の酸化が進行した NO₃ 種 (1220cm⁻¹) に帰属できるピークのみが観察された。このようにバリウム担持量により吸着 NO_x 種の生成挙動が異なることがわかった。最も高い NO 分解活性を示した Ba(5)-Y₂O₃ において、安定な NO₂ 種の生成が認められたことから、吸着 NO₂ 種が反応中間体として作用していることが推察される。

そこで、吸着 NO₂ 種が反応中間体として作用するかどうかを明らかにするため、反応ガスを ¹⁴NO/He から ¹⁵NO/He に切り替えた場合の反応生成物中の同位体分布 (¹⁴N₂、

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$) を測定した。Ba(5)- Y_2O_3 について 900°C で測定した結果を図 6 に示す。 $^{14}\text{NO}/\text{He}$ を導入した際には、 $^{14}\text{N}_2$ が生成物であったが、 $^{15}\text{NO}/\text{He}$ に切り替えた直後には $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ の生成が見られ、その生成量は反応時間とともに減少した。その後、 $^{15}\text{N}_2$ の生成が見られた。 $^{15}\text{NO}/\text{He}$ に切り替えた際に $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ が生成したことから、吸着 NO_x 種が NO と反応する機構で NO 分解反応が進行していることが推察される。前述した FT-IR の結果から、 Y_2O_3 上に高分散したバリウム上に吸着した NO_2 種が反応中間体であり、気相から触媒表面に吸着した NO 種と反応する機構で NO 直接分解反応が進行していると考えられる。

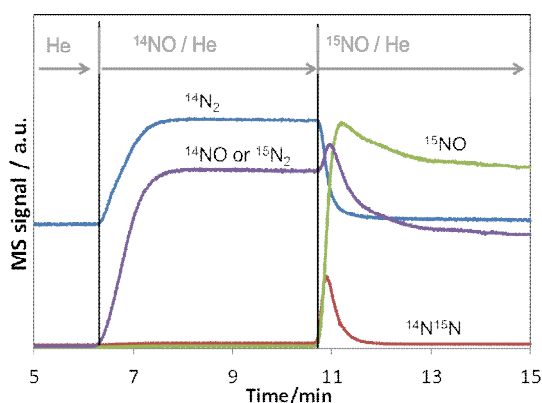


図 6 Ba(5)- Y_2O_3 上での NO 直接分解反応において ^{14}NO から ^{15}NO に切り替えた場合の反応生成物中の同位体分布 (900°C)

以上の結果より、本研究のコンセプトである吸着 NO_2 種の生成と続いて起こる NO との反応を効率的に進行できる最適な反応場を持った NO 直接分解触媒の創成を実現できた。

(4) Ba- Y_2O_3 触媒の改良：酸化セリウムの添加効果の検討

(1)~(3)の検討により、共沈法で調製した Ba- Y_2O_3 触媒が高い NO 分解活性を示すこと、高分散したバリウムが活性点として作用すること、バリウム上に吸着した NO_2 種が反応中間体として作用することを明らかにした。また、担体酸化物の塩基性がバリウムの分散性に影響を及ぼすことも見出している。そこで、Ba- Y_2O_3 触媒の更なる活性向上を目指し、 Y_2O_3 担体の表面塩基性を制御するため酸化セリウム(CeO_2)を添加した触媒を調製し、その添加効果を検討した。

共沈法で調製した CeO_2 添加 Ba- Y_2O_3 触媒の結晶構造を調べるため XRD 測定を行った。図 7 に示すように、Ba- Y_2O_3 では Y_2O_3 に帰属されるピークに加え、 BaCO_3 によるピークが観察された。 CeO_2 添加触媒においても同様のピークが観察されたが、 CeO_2 添加量と

ともに BaCO_3 のピーク強度が低下し、 $10\text{mol}\%$ 以上ではほぼ完全に消失した。一方、 Y_2O_3 に帰属されるピークは CeO_2 添加量とともに低角度側にシフトする現象が見られたが、これは CeO_2 の回折ピークとの重なりによるものと考えられ、 CeO_2 と Y_2O_3 は別々の粒子で存在していると推察される。次に CeO_2 添加による Ba- Y_2O_3 の表面塩基性への影響を調べるため CO_2 -TPD 測定を行った。Ba- Y_2O_3 では 110 , 580 , 900°C に脱離ピークが観察されたが、 $1\text{mol}\%$ CeO_2 の添加により BaCO_3 の分解に帰属される 900°C のピークが消失した。さらに高分散したバリウム種上に吸着した CO_2 の脱離によるピークの低温側へのシフトが見られた ($580^\circ\text{C} \rightarrow 330^\circ\text{C}$)。XRD の結果と合わせると、 CeO_2 添加によりバリウム種がより高分散した状態になることが推察される。

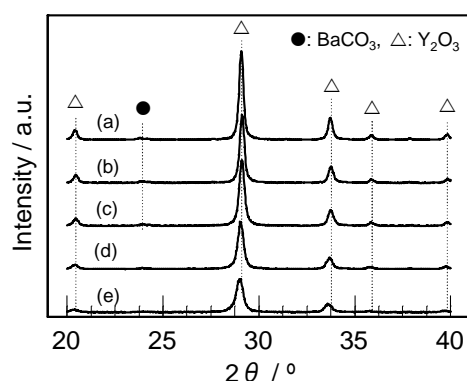


図 7 酸化セリウム添加 Ba- Y_2O_3 触媒の XRD パターン

酸化セリウム添加量：(a) $0\text{mol}\%$, (b) $1\text{mol}\%$, (c) $5\text{mol}\%$, (d) $10\text{mol}\%$, (e) $20\text{mol}\%$ 。

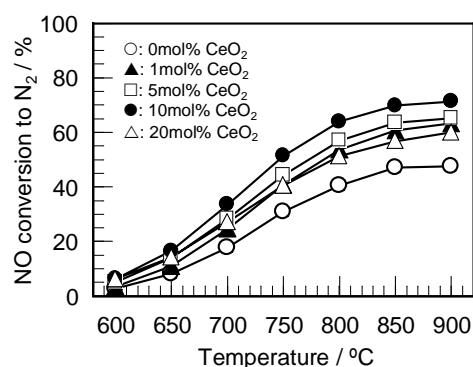


図 8 酸化セリウム添加 Ba- Y_2O_3 触媒の NO 分解活性 (反応条件: $\text{NO}=1000\text{ppm}$, $\text{W/F}=1.0\text{ g s ml}^{-1}$)

図 8 には CeO_2 添加 Ba- Y_2O_3 触媒の NO 分解活性を示す。図から明らかなように $1\text{mol}\%$ CeO_2 の添加により NO 分解活性は大きく向上し、最大 NO 分解活性は $10\text{mol}\%$ の CeO_2

を添加した場合に達成された。XRD および CO₂-TPD の結果より、CeO₂ 添加による NO 分解活性の向上は触媒活性種であるバリウムの分散性向上によるものと推察される。

以上の結果より、① 担体酸化物の塩基性制御、② バリウムの分散性向上、③ ①と②による反応中間体である吸着 NO₂種の生成促進と反応性向上、を実現することで高活性な NO 直接分解触媒の開発につながる触媒設計指針を得ることができた。

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 2 件)

- ① 羽田政明、土井泰幸、小澤正邦、Direct decomposition of NO over Ba-Y₂O₃ catalyst prepared by co-precipitation method、Bulletin of the Chemical Society of Japan、Vol.84、No.12、2011、pp.1383-1389
DOI: 10.1246/bcsj.20110258
- ② 羽田政明、渡邊徳也、小澤正邦、Surface characterization of platinum nano-particles supported on alumina: behavior of hydrogen adspecies、Vol.55、No.3、2012、pp.191-196
DOI: 10.1627/jpi.55.191

[学会発表] (計 10 件)

- ① 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、Crystal structure and surface basic properties of Ba-Y₂O₃ catalyst for direct decomposition of NO、4th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04)、2010 年 12 月 11 日 (名古屋工業大学)
- ② 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、共沈法で調製した Ba-Y₂O₃ 触媒上での NO 直接分解反応、第 107 回触媒討論会、2011 年 3 月 29 日 (首都大学東京)
- ③ 土井泰幸、加藤亮二、羽田政明、小澤正邦、Direct Decomposition of NO over Ba-Y₂O₃ Catalyst Prepared by Co-Precipitation Method、The 13th Korea - Japan Symposium on Catalysis、2011 年 5 月 23 日 (Jeju Island, Korea)
- ④ 渡邊徳也、藤本 啓、加藤亮二、羽田政明、小澤正邦、Spillover Phenomenon of Hydrogen and Its Reactivity on Pt Nano-Particles Supported on Al₂O₃、The 13th Korea - Japan Symposium on

Catalysis、2011 年 5 月 23 日 (Jeju Island, Korea)

- ⑤ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、Ba-Y₂O₃ 触媒の NO 直接分解活性、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 21 日 (北見工業大学)
- ⑥ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、共沈法で調製した金属酸化物担持バリウム触媒の NO 直接分解活性、第 109 回触媒討論会、2012 年 3 月 28 日 (東京工業大学)
- ⑦ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、Direct decomposition of NO over Ba-doped rare earth oxide、7th International Conference on Environmental Catalysis、2012 年 9 月 4 日 (Lyon, France)
- ⑧ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、希土類酸化物に担持したバリウム触媒による NO 直接分解、第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日 (九州大学)
- ⑨ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、Ba-Y₂O₃ 触媒上での NO 直接分解における酸化セリウムの添加効果、第 42 回石油・石油化学討論会、2012 年 10 月 11 日 (秋田)
- ⑩ 土井泰幸、羽田政明、小澤正邦、酸化セリウムを添加した Ba-Y₂O₃ 触媒上での NO 直接分解反応、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日 (立命館大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.crl.nitech.ac.jp/env/reserach.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽田 政明 (HANEDA MASAOKI)
名古屋工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70344140

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

小澤 正邦 (OZAWA MASAKUNI)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号：30252315