

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289287

研究課題名(和文) 高速NO_x流通条件下で駆動する光アンモニア脱硝システムの開発研究課題名(英文) Development of photocatalysts for photo-SCR of NH₃ at high NO_x flow rate

研究代表者

田中 庸裕 (Tanaka, Tsunehiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70201621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：高温で燃料やゴミなどを焼成する焼成炉からは多量のNO_xが排出される。このNO_xはNH₃を還元剤として用いた脱硝反応(アンモニア脱硝, $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$)により無害なN₂へ還元除去される。これまでに、我々はTiO₂光触媒上でアンモニア脱硝が常温常圧の温和な条件下で進行することを報告した。しかし、TiO₂は可視光(>400 nm)を吸収することができないため、これ以上の活性の向上は難しいと考えられる。本研究において見出したN3色素修飾TiO₂光触媒は、可視光照射下で、実用的な排ガス浄化触媒を上回るNO_x分解活性を示した。

研究成果の概要(英文)：NO_x, which is present in the exhaust gas of stationary emission sources, is removed by selective catalytic reduction with NH₃ (NH₃-SCR) over vanadium oxide-based catalysts according to the following equation: $(4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O)$. We have reported the photo-assisted selective catalytic reduction (photo-SCR) of NO with NH₃ in the presence of O₂ over TiO₂ photocatalysts under UV-light irradiation. It was expected that various dye-modified photocatalyst work efficiently as a visible-light response photocatalyst in the gas phase. we investigated photo-SCR under visible-light irradiation using TiO₂ photocatalysts modified with N3-dye to improve the activity of this photocatalytic system.

研究分野：触媒化学

キーワード：光アンモニア脱硝 TiO₂ N3色素 NO_x NH₃

1. 研究開始当初の背景

窒素酸化物(NO_x)は酸性雨・光化学スモッグなどの原因物質であり、高温で空気を焼成する場所においては必ず発生するため、様々な除去技術の開発が行われている。 NO_x の発生源は自動車に代表される移動発生源と発電用ボイラー・ディーゼル機関・焼却炉などに代表される固定発生源に大別される。

前者の自動車の燃費向上および、自動車からの窒素酸化物(NO_x)の排出量の低減は、ともに持続可能な社会を構築する上で重要であり、近年その技術改善が強く求められている。一般に、自動車エンジンの駆動条件として燃料に対して酸素が多い条件(リーン条件)では燃費は向上するが、現在自動車に搭載されている三元触媒はリーン条件で NO_x を分解することができない。リーン条件において高効率な NO_x 分解が可能になれば、高燃費かつ低 NO_x 排出を達成できる。これまでに、アンモニア(尿素)を還元剤として用いた選択接触還元法(Selective Catalytic Reduction with Ammonia, 以下 NH_3 -SCRと略記する)や NO_x 吸蔵還元などの技術が開発されてきたが、これらの手法では473 K以下の低温条件では NO_x の除去効率は十分ではない。

一方、後者から排出される NO_x の除去にも NH_3 -SCRが用いられている。一般的に $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ または $\text{MO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ が触媒として用いられており、その駆動温度は350度以上と比較的高温である。排ガスの浄化過程には脱ハロゲンや脱硫など脱硝以外のプロセスが含まれており、触媒床を再加熱する必要がある。そのため、設備が大規模化し、エネルギー効率の悪いシステムとなっている。さらに最近になって、船舶等から排出される NO_x にも厳しい規制がかかることになった。船舶はディーゼル機関を動力としているため、 NH_3 -SCRによる除去が検討されている。しかし、装置の設置場所・コスト増加・負荷変動への対応などいくつかの問題を抱えている。また、排ガス温度が低い始動時・停泊時・出港時には触媒が有効に働かないために港周辺の NO_x 濃度が高くなるという点も指摘されている。

このような背景により、現在 NH_3 -SCRにおける触媒駆動温度の低温化および小型化が求められており、各種の方法によって触媒の改良が行われている。

2. 研究の目的

すでにMnやFeを含む材料が低温で駆動することが報告されているが、触媒の耐久性などの問題点があり実用化には至っていない。一方、これまでに当研究室においては、光触媒を用いたSCR(以下、photo-SCRと略記する)の開発を行ってきた。光触媒反応の特徴としては、常温・常圧の温和な条件で進行する、光照射の

on-offによる反応のレスポンスに優れているため、反応が暴走する可能性が低く安全性が高い、大がかりな触媒加熱装置の必要がないため設置面積が小さいなどがあげられる。これらの特徴は先に述べた現行のSCRの問題点をすべて解決する可能性がある。これまでに、我々は光触媒として最も汎用的かつ安価である TiO_2 が高い活性を示すことを見出した。さらに電子スピン共鳴法や赤外分光法などの分光学的手法を用いて、その反応機構を提唱した(Figure 1)。この光触媒系においては、 $\text{GHSV} = 25,000 \text{ h}^{-1}$ の条件では NO の転化率:92%、 N_2 への選択率:96%と非常に高い活性を示しているにもかかわらず、 GHSV を大きくすると(つまり、流量を速くすると)急激に活性が低下するという問題点があった。本研究においては高速photo-SCRを達成することを目的とする。この目的を達成するために、活性点の数のコントロールする TiO_2 合成法の確立、反応中間体である NH_2NO の脱離の促進、可視光応答型光触媒の開発の3点を検討する。

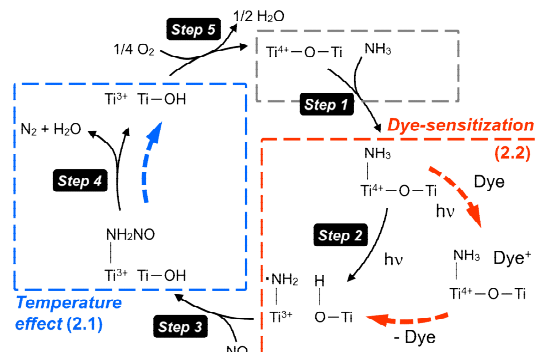


Figure 1 Proposed reaction mechanism of the photo-SCR over a TiO_2 photocatalyst under UV-light irradiation (solid arrows), and our approaches for the activity improvement (dashed arrows).

3. 研究の方法

に関しては、 TiO_2 の合成方法を再検討することにより、還元剤である NH_3 の吸着点となりうる TiO_2 上の酸点の数・強度をコントロールし、これら2つのファクターからphoto-SCRの活性を整理できるようにする。に関しては律速段階が NH_2NO の脱離であるため、加熱による効果の検討を行う。に関してはポルフィリンなどの色素を修飾した TiO_2 が可視光応答型光触媒として働くかの検証を行う。どのような色素が高い活性を示し、その反応機構はこれまで提唱している反応機構と相違がないのかそれとも異なっているのかを各種分光法を用いて明らかにする。

4. 研究成果

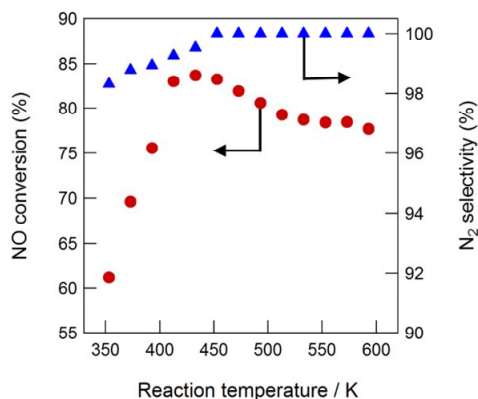


Figure 2 Effect of the reaction temperature on the activity of the photo-SCR. Catalyst: TiO₂ (ST01, 110 mg), reaction gas: NO(1000ppm) / NH₃(1000ppm) / O₂(2%) / He(balance), GHSV: 100,000 h⁻¹, flow rate: 200 mL min⁻¹, Light source: 300 W Xe lamp.

平成 25 年度においては、光アンモニア脱硝における反応温度の効果について検討を行い、NO の転化率が反応温度に強く依存することを明らかにした。光アンモニア脱硝における反応温度の効果を検討したところ⁵、反応温度の上昇に伴い活性は向上し、433 K で最大の活性が得られた (Figure 2, NO 転化率: 84%, N₂ 選択率 > 99%)。しかしながら、更に反応温度を上げると活性低下が認められた。この活性低下は触媒が熱により失活したわけではないことを確認した。373, 433, 553 K の各温度における反応次数と、定常状態近似を用いた速度論解析より、いずれの温度においても律速段階はニトロソアミド種の分解過程であることがわかった。低温域における温度上昇に伴う活性の向上は、律速段階であるニトロソアミドの分解が促進されたためと解釈できる。一方で、アンモニアガスの吸着実験より高温域では、アンモニアの飽和吸着量および吸着の強さが減少することを確認した。したがって、律速段階前段のアンモニア吸着過程が反応温

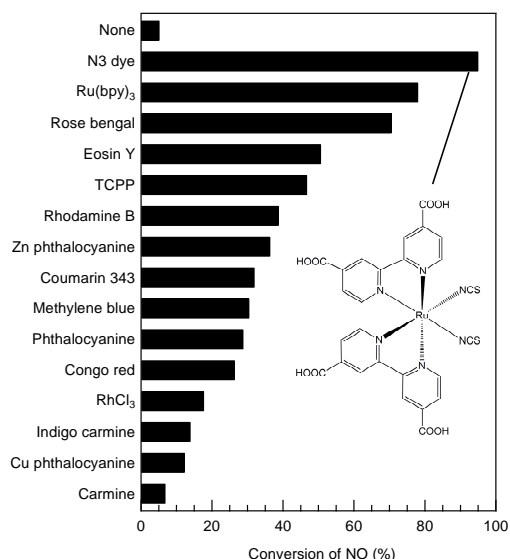


Figure 3 Conversion of NO in the photo-SCR over various dye-modified TiO₂ photocatalysts and structure of N3 dye. Reaction time: 3 h.

度の上昇にともない不利になったため(すなわち平衡定数が減少したため)、反応速度が低下したものと考えられる。以上より、光アンモニア脱硝では、反応温度の上昇に伴い活性は向上することが分かった。この知見は、排熱の利用という観点でも有用なものである。しかしながら、反応温度を上げ過ぎるとアンモニアの吸着が不利になるため、最適な反応温度が存在すると考えられる。

平成 26 年度における検討の結果、我々は可視光を吸収するポルフィリン色素と TiO₂ を複合化することにより、アンモニア脱硝の可視光応答化に成功した。また、修飾に用いるポルフィリンの構造が光触媒活性に大きく影響することを報告した。さらに、種々の色素で修飾した TiO₂ 触媒を用いた可視光照射下でのアンモニア脱硝を検討した。Figure 3 に各種の色素修飾 TiO₂ を用いた可視光アンモニア脱硝における NO 転化率を示す。非修飾の TiO₂ では、転化率は 5% 程度であったが、色素修飾によって転化率は大幅に向上した。特に、N3 色素 (Ru(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)₂ (NCS)₂, N3 色素) で修飾した TiO₂ 触媒 (N3-TiO₂) が最大の活性を示し、高 GHSV 条件 (100,000 h⁻¹) において、NO 転化率 > 99%, N₂ 選択率 > 99% を達成した。

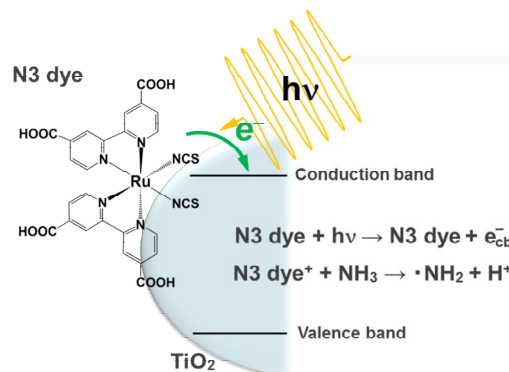


Figure 4 Molecular structure of N3 dye, and proposed reaction mechanism of the photo-SCR over dye-modified TiO₂ photocatalysts.

平成 27 年度における検討の結果、N3 色素修飾 TiO₂ を用いた photo-SCR の反応メカニズムを明らかにした。TiO₂ ではなく SiO₂ を用いた場合には反応が全く進行しなかったため、N3 色素は単独で機能するのではなく、光励起された N3 色素から TiO₂ への電子注入を介して反応が進行すると考えられる。また、吸着種の反応性の検討によって、本反応では触媒上に吸着した NO_x 種と NH₃ 種が Langmuir-Hinshelwood 型で反応し、N₂ が生成すると結論した。In situ DRIFT による検討の結果、本触媒上では、NO/O₂ 流通下で、NO₂ 種が生成し、さらに O₂ 流通下で可視光照射すると、生成した NO₂ 種が酸化され、NO₃⁻ 種が生成することがわかった。さらに NO₂⁻ 種と NO₃⁻ 種の反応性を詳しく解析し、本反応の反応中間体は NO₂⁻ 種であると結論した。さらに紫外

可視分光法による検討から, Figure 4 に示すように光励起した色素から二酸化チタンの伝導帯への電子注入が起こり, さらに色素の酸化体がアンモニア分子を活性化するというメカニズムを提案した. 400 nm 以下の波長の光を用いた二酸化チタンのバンドギャップ励起によりアンモニアが活性化される反応経路に加えて, 色素の光吸収を利用する反応経路ができたために, 高い活性が得られたものと結論した.

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4件)

Effects of reaction temperature on the photocatalytic activity of photo-SCR of NO with NH₃ over a TiO₂ photocatalyst
Yamamoto, Akira; Mizuno, Yuto; Teramura, Kentaro; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro
Catalysis Science & Technology (2013), 3(7), 1771-1775.
DOI:10.1039/c3cy00022b

Visible-light-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ on porphyrin derivative-modified TiO₂ photocatalysts
Yamamoto, Akira; Mizuno, Yuto; Teramura, Kentaro; Hosokawa, Saburo; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro
Catalysis Science & Technology (2015), 5(1), 556-561.
DOI:10.1039/C4CY00598H

Effects of SO₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a TiO₂ photocatalyst
Yamamoto, Akira; Teramura, Kentaro; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro
Science and Technology of Advanced Materials (2015), 16(2), 1-9.
DOI:10.1088/1468-6996/16/2/024901

Visible-Light-Assisted Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over Dye-Modified Titania Photocatalysts
Yamamoto, Akira; Teramura, Kentaro; Hosokawa, Saburo; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro
ChemCatChem (2015), 7(12), 1818-1825.
Selected as a front cover
DOI:10.1002/cctc.201500207

[学会発表] (計9件)

Heat-Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over a TiO₂ photocatalyst

Yamamoto, Y. Mizuno, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka
The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis

光触媒を用いたアンモニア脱硝の高活性化
山本旭, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕
第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム

固体表面での分子の光活性化
寺村 謙太郎
第 248 応用セラミックス研究所講演会(第 18 回先端無機材料講演会)

固体表面での分子の光活性化
寺村 謙太郎
平成 25 年度・第 1 回キャタリストクラブ例会

色素修飾 TiO₂ 触媒上での可視光アンモニア脱硝
山本 旭, 寺村 謙太郎, 細川 三郎, 田中庸裕
第 115 回触媒討論会

色素増感型光触媒を用いた可視光照射下でのアンモニア脱硝
山本 旭, 寺村 謙太郎, 細川 三郎, 田中庸裕
第 33 回固体・表面光化学討論会

ポルフィリン修飾 TiO₂ を用いた可視光アンモニア脱硝の高活性化
水野 由克, 山本 旭, 寺村 謙太郎, 細川 三郎, 田中 庸裕
第 7 回触媒表面化学研究発表会

可視光応答型ポルフィリン修飾 TiO₂ を用いたアンモニア脱硝
水野 由克, 山本 旭, 寺村 謙太郎, 細川 三郎, 田中 庸裕
第 114 回触媒討論会

色素修飾 TiO₂ 上でのアンモニア脱硝における色素の役割
山本旭, 寺村 謙太郎, 細川 三郎, 田中庸裕
第 33 回光がかかわる触媒化学シンポジウム

[その他]

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 庸裕(TANAKA, Tsunehiro)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号:70201621

(2)研究分担者

寺村 謙太郎(TERAMURA, Kentaro)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80401131