

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20484

研究課題名（和文）電場アシスト触媒による低温での亜酸化窒素直接分解プロセス

研究課題名（英文）Catalytic N₂O decomposition in an electric field at low temperatures

研究代表者

重本 彩香（Shigemoto, Ayaka）

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号：30961148

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：過剰な酸素・水蒸気雰囲気下かつ低温で亜酸化窒素(N₂O)を分解するための高性能触媒プロセスを検討した。N₂O直接分解に対して電場をアシストすることで、従来の触媒反応では反応が進まない低温域でN₂O分解反応が進行することを見出した。種々の反応速度論解析や過渡応答試験より、従来の外部加熱による反応では吸着酸素や共存酸素によってN₂O分解反応が阻害されるが、電場アシスト時にはN₂Oが吸着酸素と触媒表面上で反応するため、酸素過剰雰囲気下においても低温でN₂O直接分解サイクルが成立することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

N₂OはCO₂の約300倍の強い温室効果を示すため、排出量の低減化が求められている。しかしながら、過剰な共存酸素や水蒸気によって触媒作用が阻害されるため、共存ガス下かつ低温でのN₂O直接分解反応は極めて困難であった。本研究では、過剰酸素雰囲気下のN₂O直接分解に対して電場をアシストすることで、従来課題とされていた共存酸素や吸着酸素を能動的に制御し、著しく反応を低温化できることを示した。さらに本研究のメカニズム解明を通じて、電場アシスト効果を明確にし、より優れた触媒の設計開発や、その他の電場アシストを利用した反応系への応用・展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：Nitrous oxide (N₂O) has significant impacts on global warming and environmental degradation. Various catalytic methods have been explored for reducing N₂O. We studied a catalytic system in an electric field, discovering that N₂O can be decomposed efficiently, even at low temperatures and with excess oxygen and water vapor present. We examined reaction mechanisms with and without an electric field using kinetics and various operando analyses, revealing that the decomposition of N₂O is expedited by the transfer of oxygen from the Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ support. Specifically, N₂O reacts with the oxygen adsorbed onto the Rh oxide surface when an electric field is applied.

研究分野：触媒化学

キーワード：亜酸化窒素 触媒分解 電場触媒反応 環境触媒 一酸化二窒素

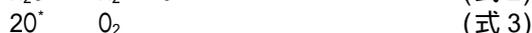
様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

亜酸化窒素(N_2O)は、 CO_2 の約300倍の強い温室効果を有することに加え、オゾン層破壊の要因物質ともなる。さらに N_2O は大気中で長く滞留するため、 N_2O の排出量を低減することが急務である[1]。 N_2O の除去法として、選択的触媒還元法や直接分解法などが知られている。選択的触媒還元法は、アンモニアやプロピレン、水素などの還元剤で N_2O を分解する手法であるが、継続的に還元剤を供給する必要や有害な還元剤がスリップして排出される恐れがある。一方、直接分解法は還元剤を用いずに触媒との接触のみで N_2O を分解する(式1)。



直接分解反応は簡便かつ高効率に N_2O を分解できるため、固定発生源(ボイラーなど)や自動車、船舶の排気中の N_2O 低減のために有望かつ理想的な手法である。一般に、 N_2O 直接分解反応のメカニズムは、Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構で進行すると提唱されている[2]。まず、(式2)の N_2O 解離吸着により N_2 と吸着酸素(O^*)が生成する。その後、(式3)の吸着酸素の脱離・再結合により O_2 が生成する。



しかし(式3)の吸着酸素の脱離・再結合が低温では起こりにくいため、触媒上に残留した吸着酸素によって活性点が被覆される。さらに実用化を考えると、酸素を含めたガスを触媒に供給する必要があるが、共存酸素によって触媒作用が阻害されるため、酸素共存下での N_2O 直接分解反応の研究はほとんど進んでいない。

研究代表者はこれまでに、自動車排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を浄化する三元触媒に微弱な電流を印加(電場アシスト)することで、従来の触媒反応では反応の進まない低温領域で三元触媒反応が進行することを見出した[3]。この電場アシストプロセスを N_2O 分解反応に適用することで、従来課題とされていた共存酸素や吸着酸素を能動的に制御して、 N_2O 直接分解サイクルを低温で成立できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、電場アシストによって触媒表面に吸着した酸素を能動的に制御し、従来の触媒反応では駆動できない低温領域かつ過剰酸素共存下での反応が期待できることから、(1)電場アシストによる低温 N_2O 直接分解触媒プロセスの達成と(2)活性制御因子及びメカニズムの解明を目的とした。

3. 研究の方法

触媒の担体は硝酸塩を前駆体とし、Zrをドーブした CeO_2 を錯体重合で調製した。合成した酸化物に対して、蒸発乾固法によりRh、Fe、Co、Ni、Cuといった活性金属を担持した。活性試験は固定床常圧流通式反応装置を用いて、電場あり・なしの条件で N_2O 直接分解試験を行い評価した。触媒は0.5 or 5wt%Rh、Fe、Co、Ni、Cu/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 触媒を整粒し、反応管に100または200 mg 詰めた。電場は、触媒層の上下端から電極を挿し直流電流を印加することで形成した。Ar流通による前処理を773 Kで実施後、室温から773 Kまで触媒層温度を上昇させ、各温度にて定常時の N_2O 転化率を測定した。印加電流値は6 mAとし、応答電圧はオシロスコープで観測した。反応ガスは実用化を考え、1000ppm N_2O + 10% O_2 + 0 or 10%H $_2O$ を供給し、生成物はQ-Mass(四重極質量分析計)でon-lineにて分析した。さらに電場印加時と非印加時の N_2O 直接分解の反応メカニズムを解明するために、TOF(ターンオーバー数)変化試験、分圧変化試験、過渡応答試験、 $^{18}O_2$ を用いた同位体試験を行った。触媒の評価はXRD、XAFS、 N_2 吸着測定、COパルス吸着により行った。

4. 研究成果

(1)電場アシストによる低温 N_2O 直接分解プロセスの達成

まず低温における電場印加時の反応活性を評価するため、触媒活性試験を行った。図1に0.5wt%Rh/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 触媒と5wt%Fe、Co、Ni、Cu/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 触媒の473 Kにおける N_2O 転化率を示す。反応雰囲気は1000ppm N_2O + 10% O_2 とした。その結果、過剰酸素共存下の N_2O 直接分解に対して電場をアシストすることで、従来の外部加熱による触媒反応ではほとんど反応が進行しない473 Kという低温で N_2O 直接分解反応が進行した。さらにFe、Co、Ni、Cuといった安価な卑金属を用いても、電場アシスト時には反応が

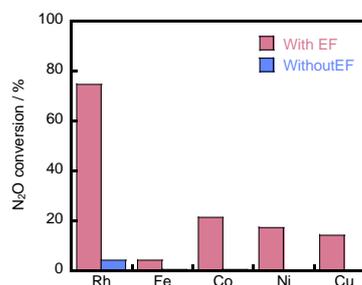


図1 電場印加時/非印加時の473 Kにおける N_2O 転化率の結果

促進されることが分かった。また消費電力は0.6 W程度で、極めて小さな消費エネルギーで反応を駆動出来ることが分かった。実際の排ガスを想定して過剰酸素だけでなく過剰な水蒸気(10% H_2O)も共存した雰囲気中で活性試験を行ったが、電場印加時の N_2O 転化率は574 Kで40%以上だった一方、電場非印加時に同じ温度で反応は進行しなかった。

次に、 N_2O 分解反応の活性点を検討するために、TOFと粒子径の関係を求めた。TOFはRh表面積(TOF-s)とRh-担体の界面長(TOF-p)によって算出した。Rh粒子径はCOパルス吸着法により測定した。その結果、電場印加の有無に関わらずRh粒子径はTOF-sに依存しないことが明らかになり、これは N_2O 分解反応がRh表面で進行していることを意味する。*Operando*-XAFS測定により、 N_2O 直接分解中の電場印加時と非印加時のRhの電子状態を調べたところ、電場印加の有無に関わらず $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 上の担持Rh種は Rh_2O_3 であることが分かった。したがって、電場印加時・非印加時ともに N_2O 直接分解反応の活性点は $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 担体に担持された Rh_2O_3 表面であることが明らかになった。

(2)活性制御因子及びメカニズムの解明

N_2O 直接分解のメカニズムを解明するため、分圧変化試験を行った。図2に N_2O 及び O_2 分圧に対する N_2O 転化速度の結果を示す。まず N_2O 分圧変化試験(500-2000ppm)では、電場印加時、非印加時ともに N_2O 転化速度は N_2O 分圧に正に依存した。続いて O_2 分圧変化試験(500-2000ppm, 5-15% O_2)では、電場印加時と非印加時で異なる挙動を示した。電場非印加時では O_2 分圧の増加に伴い N_2O 分解速度は減少した。これは、吸着酸素や共存酸素によって N_2O 分解反応が阻害されていることを意味する。一方電場印加時には、 O_2 分圧に対する N_2O 分解速度の依存性はほぼゼロで、 N_2O 分解速度は酸素濃度に依存しないことが分かった。この結果から、電場アシストによって、共存酸素による反応阻害が抑制されていることが明らかになった。

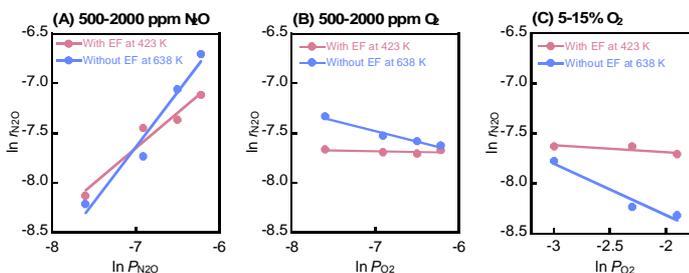
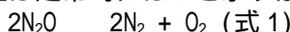
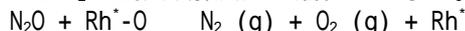


図2 N_2O 分解速度に対する N_2O 及び O_2 分圧変化の検討

さらに詳細なメカニズムを解明するため、触媒に N_2O ガスを供給した直後の窒素と酸素の生成量の比(N_2/O_2)を観察した(図3)。 N_2/O_2 値は定常時には2を示すが(式1)、



電場非印加時では反応初期に2を上回る結果が得られた。つまり N_2O によって触媒表面が酸化され、活性サイトに酸素が取り込まれていることが分かる。一方電場印加時では、反応初期に N_2/O_2 値が2を下回る結果が得られた。 N_2/O_2 値が2を下回るとは、 N_2O が直接分解反応によって生成した酸素の量よりも、多くの酸素が出口ガスとして検出されていることを意味する。つまり電場印加時には、 N_2O が吸着酸素と触媒表面で反応して N_2 と O_2 が1:1で生成していること(Eley-Rideal機構(式5))を経由して N_2O 直接分解が進行していることが示唆される。(式5)で Rh^+-O は電場印加時における N_2O 直接分解反応の活性点を示す。



続いて電場アシストの効果を検討するため、 $^{18}O_2$ を用いた同位体交換試験を行った。図4に0.5wt%Rh/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}^{18}O_2$ 触媒に、 $N_2^{16}O + ^{16}O_2$ を供給した際の過渡応答試験の結果を示す。触媒に電流を印加すると、 N_2O に対応する $m/z = 44$ が減少し、 N_2 に対応する $m/z = 28$ が継続的に観測された。この結果から N_2O が電場印加によって分解され、 N_2 が生成していることがわかる。さらに、電場印加直後に $^{16}O^{18}O$ ($m/z = 34$)と $^{18}O_2$ ($m/z = 36$)が観測された。 ^{18}O を含むフラグメントが観測されたことから、電流印加によって触媒担体の表面格子酸素のマイグレーションが促進されていることが分かった。この電場アシスト効果でマイグレーションされた担体の表面格子酸素は、担持金属と担体の強い相互作用[4]により Rh_2O_3 上に移動すると考えられ、電場アシスト時の N_2O 直接分解反応の活性サイト((式5)中の Rh^+-O)を新たに生成する。その結果、酸素過剰雰囲気かつ低温領域においても電場アシストにより高い N_2O 分解活性が発現すると考えられる。

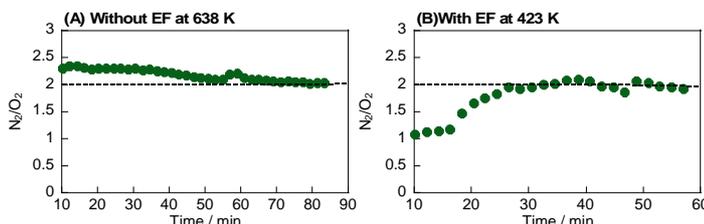


図3 N_2O ガス供給直後の窒素と酸素の生成量の比(N_2/O_2)

(式5)

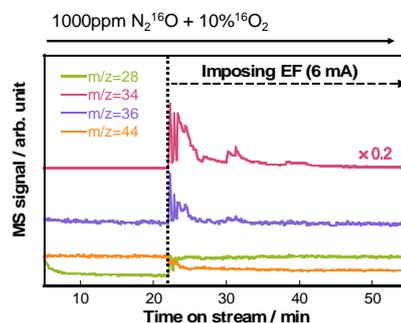


図4 同位体交換試験の結果

以上の結果より、従来の外部加熱による N_2O 直接分解反応では吸着酸素や共存酸素によって反応が阻害されるが、電場アシスト時には Rh_2O_3 上で Eley-Rideal 機構を経由した反応が進行するため、酸素過剰雰囲気下においても低温で N_2O 直接分解サイクルが成立すると結論付けた。

参考文献

- [1] Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change
- [2] M. Konsolakis, *ACS Catal.* 2015, **5**, 6397-6421.
- [3] A. Shigemoto, T. Higo, Y. Narita, S. Yamazoe, T. Uenishi and Y. Sekine, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450-4455.
- [4] S. Parres-Esclapez, I. Such-Basañez, M. J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea and A. Bueno-López, *J. Catal.*, 2010, **276**, 390-401.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 重本彩香
2. 発表標題 電場アシスト触媒による低温でのN2O直接分解プロセス
3. 学会等名 第134回触媒討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鶴飼千尋
2. 発表標題 電場触媒プロセスを適用した酸素過剰下におけるN2O直接分解
3. 学会等名 第54回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鶴飼千尋
2. 発表標題 電場触媒プロセスを適用した酸素過剰下におけるN2O直接分解
3. 学会等名 第14回CSJ化学フェスタ2024
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------