

研究課題名 表面科学を活用する新規触媒設計手法の構築

所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所

研究者氏名 中村 功

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

自動車や火力発電所などからの燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) は、人体に有害であるだけでなく、酸性雨や地球温暖化といった環境破壊の原因になっている。火力発電所から発生する燃焼排ガス中の NO_x の処理は、現行ではアンモニアを還元剤として用いる選択還元法により行われているが、世界的に NO_x の排出量は増加傾向にあり、それに伴うアンモニア使用量の増加が懸念されている。そのため、現行の処理技術では将来にわたり安定、かつ経済的に NO_x の処理を行うことは難しく、早急に新規 NO_x 処理法を開発する必要がある。

還元剤を使用することなく NO_x を窒素と酸素に分解する直接分解法が最も理想的な処理法であり、現行の NO_x 処理技術を根本的に変革する画期的技術となりうる。しかしながら、排ガスに含まれる共存酸素による触媒活性の低下という問題点が克服できず触媒開発には至っていない。したがって、このまま従来の試行錯誤的な要素の強い触媒開発手法で研究を続けても有効な触媒が開発できる可能性は低く、開発できたとしても多大な時間と労力がかかるものと考えられる。これを克服するためには、これまでになく新たな触媒開発手法を取り入れて研究を行い、問題点を解決する必要がある。

当該研究では、表面反応を詳細に調べることができる表面科学的手法を触媒開発研究に取り入れて、NO 分解特性に関する基本原理をナノレベルで解明し、高効率に NO を直接分解できる反応場の表面構造を明らかにすることを目的とする。さらに、ナノレベルでの表面反応解析から明らかにされた知見を基に、精密かつ効率的な触媒設計へとつなげる一連の研究を展開することで、表面科学的手法を用いた新たな触媒設計手法の構築を目指す。

研究計画の概要

(1) NO 分解に対する有効金属種の抽出に関する研究

種々の金属単結晶表面上での NO の吸着・解離および N₂、O₂ の脱離挙動を表面反応の詳細な観察が可能な表面科学的手法を用いて調べる。これにより、NO 直接分解反応 (NO → N₂ + O₂) に対して有効な金属種の探索を行うとともに、金属表面構造の影響を検討し、反応場に関する知見を得る。さらに、共存酸素や解離酸素の挙動を調べ、酸素による被毒効果を明らかにする。

(2) 解離酸素脱離促進表面の組成と構造の解明

NO 解離により生成した酸素を触媒表面から容易に脱離させることが可能な表面を見いだすため、(1) の「有効金属種の抽出」において見いだされた NO 解離に効果的な金属単結晶上に酸素引き抜き効果を有する金属種を添加した表面上での酸素脱離促進効果を調べる。これにより、NO 解離に高活性を示しつつ、酸素による被毒を受けにくい表面の組成および構造を明らかにする。

(3) モデル触媒表面上での NO 直接分解反応の研究

金属酸化物薄膜上に金属を蒸着した触媒モデル表面上で、NO 分解反応特性を調べ、実触媒における活性点の形成機構、表面構造および電子状態等を検討する。さらに、ナノレベルで精密に制御された反応場の設計手法を検討し、酸素の被毒を受けにくい高効率な実触媒の調製手法を明らかにする。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費					
	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度	合計
1. NO 分解に対する有効金属種の抽出に関する研究	12.0	1.3				13.3
(1)有効金属種抽出の実験	7.8	0.7				8.5
(2)酸素による被毒作用の解明	4.2	0.6				4.8
2. 解離酸素脱離促進表面の組成と構造の解明		6.4	6.3			12.7
(1)基礎データの取得		2.6				2.6
(2)酸素脱離促進表面の解明		3.8	6.3			10.1
3. モデル触媒表面上での NO 直接分解反応の研究		16.3	3.7			20.0
(1)触媒表面反応解析装置購入		16.3				16.3
(2)モデル触媒表面の作製			2.5			2.5
(3)モデル表面上でのNO分解			1.2			1.2
所要経費(合計) (間接経費を含む)	12	24	10			46

研究成果の概要

研究成果の概要

種々の金属単結晶表面上でNOの直接分解反応を行い、有効な金属種の探索、表面構造の影響および解離酸素の脱離挙動について調べた。その結果、種々の金属に対してNO分解の反応機構や活性点に関する基礎的知見を得た。特にPdに関しては、NO解離活性が表面構造に強く依存することを見いだした。具体的には、平らな面であるPd(111)およびPd(100)単結晶表面上に吸着したNOは、加熱してもそのまま脱離しNO解離能を全く示さなかったが、ステップ面であるPd(311)単結晶表面上に吸着したNOは解離後N₂で脱離することが示された。したがって、PdのステップサイトがNO解離の活性点となることが明らかとなった。しかしながら、NO解離により生成した酸素の脱離は認められなかった。表面に残った解離酸素は、ステップサイトからPd内部に潜り込み、Pd原子を酸化することによりNO解離活性を低下させることがわかった。

解離酸素によるPd原子の酸化を防ぐため、Pd単結晶表面上に酸素引き抜き効果を有する金属を蒸着することにより、解離酸素の脱離に対する促進効果を検討した。Zrを蒸着したPd(311)表面上でNO分解反応を行った結果、Pd(311)表面上のZrはNO解離酸素により酸化され、ZrOxを形成することが示された。この結果は、解離酸素をPd内部に潜り込ませることなく、解離サイトから移動させることができることを示している。さらに、ZrOx/Pd(311)表面に対して加熱処理を行うと、全てのZrOxは金属Zrへと分解され、酸素は表面から脱離し、表面は元のZr/Pd(311)に戻ることが示された。したがって、Pd(311)表面上に蒸着したZrの酸化と分解の特性を利用することで、Pd(311)表面上で生成したNO解離酸素の脱離が可能となり、酸素による被毒を受けにくい表面の設計が可能となることを見いだされた。一方、NO解離能を持たないPd(111)表面にカリウムを蒸着することにより、NO解離が進行することが示された。したがって、NOを解離しない金属表面でもカリウムを添加することにより、NO解離に対する新たな活性点が形成することがわかった。さらにカリウムを蒸着したPd(111)表面では、これまでにNO直接分解反応において報告されていないNO+NO₂によるN₂生成の新たな反応機構が見いだされた。

波及効果 発展方向 改善点等

従来の触媒開発研究は、試行錯誤的な要素を占める割合が比較的大きいものであった。これに対して、当該研究の表面科学の手法を用いて見いだされたPd単結晶表面上でのNO分解特性に関する知見は、PdのステップサイトがNO解離に有効であり、粉体触媒の調製においてPd金属粒子の微粒子化によりステップ面を多く表面に露出させることが重要な点であることを明確に示している。この知見を基に、種々の触媒調製を検討しPdの微粒子化を行った結果、比較的高いNO分解活性を有する触媒が調製でき、実触媒の設計に結びつく有益な知見となった。さらに、NO解離酸素の脱離促進効果に対しては、NO解離に有効な金属と酸素引き抜き効果を有する金属を組み合わせることで、耐酸素表面の設計が可能であることを示した。この解離活性点の酸化を防ぐという考え方は、NO解離酸素だけでなく、排ガス中に含まれる共存酸素による被毒に対しても適応できる可能性がある。また、Pd表面上でのZrOxの分解(約800 K)よりも200 K程度低い温度で進行する組み合わせが見いだされれば、ディーゼル自動車の排ガス処理条件(500~600 K)に対しても機能するNO直接分解触媒の設計につながる可能性がある。さらに、これまで主に金属単結晶上での反応に関する情報収集を行ったが、今後は、金属クラスターサイズ、表面構造および組成を精密に制御した実触媒のモデル触媒を作製し、より実触媒に近い表面上でNO分解反応に関する知見を集約し、高性能な触媒を設計するための克服手段を明確にする。

研究成果発表等の状況

(1)研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国 内	0 件	0 件	5 件	5 件
国 際	4 件	0 件	1 件	5 件
合 計	4 件	0 件	6 件	10 件

(2)特許等出願件数

合計 0件 (うち国内 0件、国外 0件)

(3)受賞等

0件

(4)主な原著論文による発表の内訳

国内誌 (国内英文誌を含む)

なし

国外誌

1. 中村 功、浜田 秀昭、藤谷 忠博 : NO decomposition on a Mn-deposited Pd(100) surface , Catalysis Letters, 87, 91-96, (2003)
2. 中村 功、浜田 秀昭、藤谷 忠博 : Adsorption and decomposition of NO on Pd surfaces , Surface Science, 514, 409-413, (2002)
3. 藤谷 忠博、中村 功 : Methanol synthesis from CO and CO₂ hydrogenations over supported palladium catalysts , Bulletin of the Chemical Society of Japan, 75, 1393-1398, (2002)
4. 羽田 政明、金田一 嘉昭、中村 功、藤谷 忠博、浜田 秀昭 : Comprehensive study combining surface science and real catalyst for NO direct decomposition , Chemical Communications, 23, 2816-2817, (2002)

(5)主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Surface Science	2.189
Journal of Catalyst	3.118
Catalysis Letters	1.852
Chemical Communications	3.902
Bulletin of the Chemical Society of Japan	1.376

