

補助事業番号 2024M-356

補助事業名 2024年度アンモニア発電排ガス浄化のための高性能触媒の開発補助事業

補助事業者名 大友亮一

1 研究の概要

アンモニアは、二酸化炭素を排出しない次世代火力発電の燃料として注目されている。ただし、アンモニアの燃焼によって生成する亜酸化窒素 N_2O は二酸化炭素の300倍以上の温暖化係数をもつ。このため、排ガス中の亜酸化窒素の濃度を低減しなければアンモニア火力発電は地球温暖化の抑制につながらない。アンモニア発電によって地球温暖化を抑制しながら持続可能な電源を確保するためには、排ガス中の亜酸化窒素を効率的に除去する技術の開発が不可欠である。

亜酸化窒素を除去する方法として、無害な窒素分子に変える直接分解($2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$)が有効である。この反応を促進するためには高活性な触媒が必要とされ、ロジウムなど白金族元素の触媒が高い活性を示す。しかし、白金族元素は極めて高価であること、高温では構造変化によって失活しやすいことなどの問題がある。本研究では、酸素吸蔵/放出能を有する金属酸化物の担体と担持金属の協働作用を利用して、白金族元素フリーな高性能触媒を開発し、排ガス中の亜酸化窒素を除去する方法を構築した。

2 研究の目的と背景

ロジウムなどの高活性な白金族元素触媒を用いた場合、反応中にこれらの金属が亜酸化窒素から酸素原子を受け取り、窒素分子が生成する。金属自体は一時的に酸化されるが、自己分解によって酸素を放出して元の金属の状態に再還元される。これらの過程が速やかに進行するために、白金族元素は高い活性を示す。白金族元素以外の金属では、再還元が進行しにくいいため反応サイクル全体が遅くなり、高い活性が得られない。酸化された状態の金属から酸素を受け取るレセプターが金属近傍に存在すれば再還元が速やかに進み、白金族元素以外の金属でも亜酸化窒素の直接分解に対して高活性を示すと予想される。本研究では、このような酸素レセプターとして酸素吸蔵/放出能を有する金属酸化物を用い、これに白金族元素以外の金属を担持することで高性能触媒を開発することを目的とした。

3 研究内容

(1) 酸素吸蔵/放出能を有したペロブスカイト型酸化物の開発

非白金族元素の担体として、酸素吸蔵/放出能を有したペロブスカイト型酸化物の選定、高性能化を行った。基本となるペロブスカイト型酸化物のとして、 SrMnO_3 、 SrFeO_3 、 SrCoO_3 、 BaFeO_3 を比較した。これらのペロブスカイト型酸化物は高温で自発的に酸素を放出し、それによって生成する格子酸素欠陥が N_2O 分解の活性点となる。この特性に着目して、これらのペロブスカイト型酸化物の N_2O 分解に対する触媒活性を評価することで酸素吸蔵/放出能を推定した。触媒活性および構造耐久性に基づいて SrFeO_3 が最適な材料であると結論付けた。

次に、 SrFeO_3 の酸素吸蔵/放出能を向上するため、異種金属によるFeの置換に取り組んだ。Feの10 mol%を異種金属 M (M = Ti, Co, Ge, Zr, Sn, Hf) で置換した $\text{SrFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ では、異種金属置換によって格子酸素の放出量は減少したが、いずれの試料においても放出開始温度が低温化した。特に、Co, Zr, Sn, Hfでは50 °C以上低温化した。これらの結果から、異種金属置換によって SrFeO_3 の格子酸素の放出が容易になることが確かめられた。Zr, Sn, HfはFeより難還元性の金属であることから、Feの還元を伴った酸素放出が容易になったと考えられる。これらの異種金属イオンは Fe^{4+} よりイオン半径が大きく結晶格子が拡張されたため、格子内のFe–O結合が伸長され酸素が放出されやすくなったと推察した (図1)。

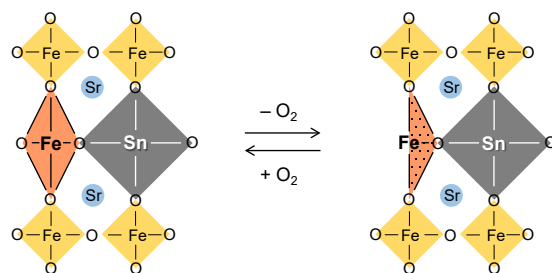


図1 $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ の酸素吸蔵/放出挙動。

(2) ペロブスカイト型酸化物に担持された非白金族元素触媒の開発

$\text{SrFe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ (以降、Sn10と表記する) を担体として、非白金族元素であるNi, Cu, Agを5%担持した触媒を開発した。N₂O分解において担体のみのSn10では、650 °CにおいてN₂O転化率は40%に満たなかったが、これらの金属の担持によって活性が大きく上昇した。Cu/Sn10が最も高い活性を示し、N₂O転化率50%となる反応温度 T_{50} は510 °Cであり、600 °Cにおいて転化率100%に達した。Cu/Sn10は、白金族元素である担持Pd触媒に匹敵する活性を示した。Cuに続いてNi, Agの順に活性が上昇した (図2)。

Agの担体をSn10から Al_2O_3 に変えると、活性が低下した。この結果から、Sn10のもつ酸素放出・吸蔵特性がN₂O分解反応において重要な役割を果たしていることが確かめられた。

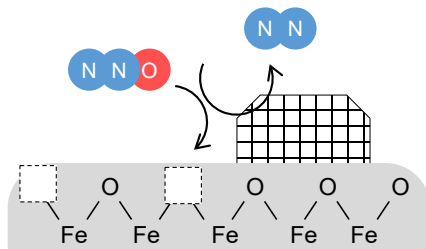


図2 ペロブスカイト型酸化物に担持した金属上でのN₂Oの分解。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

アンモニアを発電用の燃料として用いることが計画されているが、大規模な発電所だけでなく、既存の小～中型産業用発電機をアンモニア発電に利用する場合には、化石燃料にアンモニアを混ぜて燃焼させる混焼が想定される。しかし、この場合は特に亜酸化窒素が生成しやすく、排ガス中の亜酸化窒素を除去するための設備を追加設置する必要がある。工場やホテル、病院など自家発電を行うさまざまな施設において安価で高性能な亜酸化窒素除去設備が必要とされることが見込まれ、本研究で開発した固体触媒やその設計指針がこのような亜酸化窒素除去設備の実用化への重要な技術となることが期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者はこれまで、環境汚染、環境破壊の原因となる化学物質を除去する化学反応を効率的に促進する固体触媒の開発を行ってきた。現在、CO₂をはじめとした温室効果ガスの問題が深刻化している。特に亜酸化窒素の大気中濃度は増加を続けているため、亜酸化窒素がおよぼす悪影響が強く懸念されている。亜酸化窒素の濃度の上昇を抑制するには、亜酸化窒素を人為排出源で適切に分解することが必要であると考え、本研究を計画した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

該当なし

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：北海道大学大学院地球環境科学研究院（ホッカイドウダイガクダイガクインチ
キュウカンキョウカガクケンキュウイン）

住 所：〒060-0810

札幌市北区北10条西5丁目

担 当 者：准教授 大友亮一（オオトモリヨウイチ）

担 当 部 署：物質機能科学部門（ブッシツキノウカガクブモン）

E - m a i l: otomo@ees.hokudai.ac.jp

U R L: <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/staff/kamiya/>