

## 光触媒を用いた窒素酸化物の分解反応

### Decomposition of nitrogen oxides over photocatalysts

代表研究者 東京工業大学大学院総合理工学研究科助手 工藤 昭彦  
Res. Assoc., The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Inst. of Tech.  
Akihiko Kubo

Photocatalytic decomposition of  $N_2O$  at room temperature was studied.  $N_2O$  can decompose into  $N_2$  and  $O_2$  in stoichiometric ratio (2 : 1) on a Pt (1.5 wt%)/ $TiO_2$  photocatalyst in the presence of water vapor, while it can not do so in the absence of water. It is noteworthy that  $O_2$  evolved even at room temperature. In generally,  $O_2$  is hardly released into a gas phase as a product at low temperatures because of the adsorption on the catalyst surface. Water plays an important role for the stoichiometric decomposition in this system. The photocatalytic activity did not depend on the pressure of water vapor so much, suggesting a small amount of water was enough to be effective. The activity was increased with an increase in the  $N_2O$  pressure (10–126 torr). On the Pt/ $TiO_2$  photocatalyst, platinum works for charge separation of electrons and holes produced in  $TiO_2$  by irradiation and as catalytic sites for dissociation of  $N_2O$ .  $N_2O$  is reduced to  $N_2$  by atomic hydrogen formed on a platinum surface by photoreduction of water.  $O_2$  is evolved by photooxidation of water on a  $TiO_2$  surface. Thus, water is cycled and  $N_2O$  decomposes into  $N_2$  and  $O_2$  as a whole reaction.

#### 研究目的

近年、窒素酸化物による環境問題が深刻になってきている。窒素酸化物の処理法として、特に触媒を用いた NO の分解や還元反応の研究が盛んに行われている。しかし、窒素酸化物の中で  $N_2O$  は温室効果およびオゾン層破壊をもたらす有害なガスであることが知られているにもかかわらず、いままであまり研究の対象となっていなかった。 $N_2O$  ガスは熱力学的には不安定であるが ( $N_2O \rightarrow N_2 + 1/2O_2$   $\Delta G^\circ_{298} = -24.9$  kcal), 速度論的には非常に安定であるため、触媒が存在しても、高温 (>300°C) でないと分解しにくい。また、分解により生成した酸素が触媒表面上に残りやすく気相に脱離しにくいという問題点がある。一般に、この酸素を取り除くために、一酸化炭素や炭化水素などの還元剤を用いた反応系の研究が行われている。このような観点から、還元剤を用いない室温での  $N_2O$  の分解反応を研究することは環境問題および触媒化学の観点から興味あるテーマ

である。

一方、光触媒を用いることにより、温和な条件下 (室温) で酸化還元反応を行うことができる。 $N_2O$  が 1 電子還元されると  $N_2O^-$  が生成する。これは適当な触媒上で容易に分解することから、半導体光触媒中に光照射によって生成した電子をこの反応に利用できることが期待される。

そこで、本研究では光触媒反応を用いることにより、室温で  $N_2O$  を  $N_2$  と  $O_2$  に分解する系を開発することを目的とした。

#### 研究経過

まず、 $N_2O$  分解反応に対する光触媒の探索を行った。光触媒としては、市販の  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZnO$ ,  $PbMoO_4$ ,  $In_2O_3$  粉末およびそれらに白金や銅を担持したものをを用いた。白金を担持した Pt (1.5 wt%)/ $TiO_2$ , Pt (1.5 wt%)/ $SrTiO_3$  および Pt (1.5 wt%)/ $SiO_2$  は、塩化白金酸水溶液から、また、 $CuO$  (2 atm%)/ $TiO_2$  は硝酸銅水溶液からの含浸法により調製した。光照射可能なパイレックス製反応管を備えた閉鎖循環系内で反応を行っ

た。触媒の前処理として、720 K (白金担持触媒) または 550 K (銅担持触媒) での水素還元 (150 torr, 1 時間) を行った後、空気に触れさせずにその場で所定量の  $N_2O$  および  $H_2O$  を導入して反応を行った。光源には 450 W 高圧水銀灯を用いた。 $N_2$ ,  $O_2$  の定量はガスクロマトグラフィー (MS5A カラム, He キャリア, 熱伝導度検出計) を用いて行った。

つぎに、この中で活性を示した Pt/ $TiO_2$  光触媒を用いて、 $N_2O$  分解活性に対する水の添加効果、 $N_2O$  圧の効果、メカニズムの検討を行った。

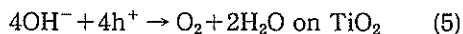
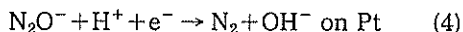
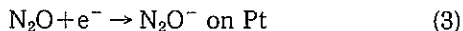
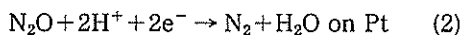
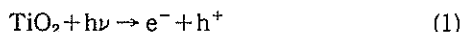
### 研究成果

今回、 $N_2O$  の分解活性を調べた光触媒 ( $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZnO$ ,  $PbMoO_4$ ,  $In_2O_3$ , Pt (1.5 wt%)/ $TiO_2$ , Pt (1.5 wt%)/ $SrTiO_3$ ,  $CuO$  (2 atm%)/ $TiO_2$ ) の中で、Pt/ $TiO_2$  のみが光触媒的な活性を示した。他のものは、初期にのみ少量の  $N_2$  を生成するか、または、それを全く生成しなかった。そこで、この Pt/ $TiO_2$  光触媒を用いて、詳細な検討を行った。

Pt/ $TiO_2$  光触媒存在下、 $N_2O$  のみの反応では初期に少量の  $N_2$  しか発生せず、触媒的には反応が進行しなかった。これは、初期に触媒表面上で  $N_2O$  が分解して  $N_2$  を放出するが、酸素が表面に残るため失活しているものと考えられる。これは、低温での熱触媒反応においてよく見られる現象である。しかし、室温で 10 torr の水蒸気に触れさせた後にそれを排気した触媒を用いると、 $N_2O$  分解による  $N_2$ ,  $O_2$  生成に活性を示すようになった。この水処理により、吸着水や表面水酸基が触媒表面に生成していると考えられる。このような、微量の水の存在により触媒的な活性が出現することが分かった。さらに、水蒸気が、5, 10 および 25 torr 存在する場合にも活性を示した。この場合、活性は水蒸気圧にほとんど影響されなかった。この光触媒活性は、 $N_2O$  圧 (20–126 torr) の増加とともに向上した。 $N_2O$  光分解活性の一つの例として、 $H_2O$  が 5 torr,  $N_2O$  が 126 torr での条件下における  $N_2$  および  $O_2$  生成速度は、それぞれ  $13.8 \mu\text{mol/h}$ ,  $5.7 \mu\text{mol/h}$  であった。このように、 $N_2$  と  $O_2$  がほぼ量論比で生成してくることが

わかる。上でも述べたように、低温 (<300°C) での熱触媒反応による  $N_2O$  の分解反応では、酸素が触媒表面上に残りやすく、気相に脱離しにくいという問題点がある。これに対して、光触媒反応を用いた水蒸気が存在する系では、室温においても酸素が量論比で生成してくることは興味深い。一方、水の存在下で  $TiO_2$  や Pt/ $SiO_2$  を触媒として用いても活性がなかったことから、Pt と  $TiO_2$  の両方がこの反応に不可欠であることが明らかである。また、Pt/ $SiO_2$  を用いた 520 K での熱触媒反応の活性よりも、室温での光触媒反応による活性のほうが高いことから、光照射による熱的效果は無視できることが分かった。

次に、メカニズムの検討を行うために、 $N_2O$  と  $H_2$  の暗時での反応を行った。その結果、水が存在するしないにかかわらず、 $H_2$  により  $N_2O$  が還元されて  $N_2$  が生成した。これは、白金上に解離吸着した水素原子が、 $N_2O$  の分解により生成した吸着酸素を水として取り除くため、反応が触媒的に進行したものと考えられる。一方、光照射により  $TiO_2$  中に生成した正孔は、水を酸化して酸素を生成することが知られている。これらのことから、Pt/ $TiO_2$  光触媒を用いた水蒸気存在下での  $N_2O$  の分解反応は、次のようなメカニズムで進行していると考えられる。



ここで、 $e^-$ ,  $h^+$  は、それぞれ伝導帯と価電子帯に生成した電子と正孔を表す (1)。水の光分解により Pt 上に生成した水素原子により、 $N_2O$  または  $N_2O^-$  が還元されて  $N_2$  が生成する (2), (3), (4)。一方、 $TiO_2$  上で水の酸化により  $O_2$  が生成する (5)。このように、水はサイクルし、トータルの反応として  $N_2O$  が分解しているというメカニズムが考えられる。

以上をまとめると、本研究の特徴として、Pt/ $TiO_2$  を用いた光触媒反応において、水の光分解を関与させることにより、室温で容易に  $N_2O$  を

$N_2$  と  $O_2$  に量論比で分解することに成功したところにある。今後、本研究が  $N_2O$  分解反応の研究に対する一つの手がかりとなる可能性がある。

#### 今後の課題と発展

$Pt/TiO_2$  はもっともポピュラーな光触媒であるが、それにかわる白金のような貴金属を用いない高活性な光触媒を探索していくことが必要である。実用的観点から考えると、無毒で安定な可視光を利用できる半導体の開発が重要であるが、このことは、 $N_2O$  の分解反応に限らず、光触媒反応

一般的な問題点である。今回は、 $N_2O$  の分解反応を中心に行ってきたが、さらに酸性雨や光化学スモッグの原因となる  $NO$  や  $NO_2$  の分解反応も試みる必要がある。

#### 発表論文リスト

- 1) A. Kudo and T. Sakata: "Photocatalytic Decomposition of  $N_2O$  at Room Temperature", *Chemistry Letter*, 2381 (1992).
- 2) 工藤, 坂田: "光触媒を用いた室温での  $N_2O$  の分解反応", 日本化学会第 64 秋季年会, 新潟, 1992 年 10 月.