

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14834

研究課題名（和文）浮遊粒子状物質のリアルタイムモニタリングが可能なバイファンクショナルPMセンサ

研究課題名（英文）Bifunctional PM sensor for real-time monitoring of particulate matter

研究代表者

長尾 征洋（Nagao, Masahiro）

名古屋大学・環境学研究科・講師

研究者番号：40432223

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、大気汚染物質への関心の高まりを受けて、ディーゼル排ガス中の粒子状物質（PM）濃度の測定技術や浄化技術の確立をめざし、これを可能にする二機能性センサを開発するための基礎研究を行った。排気ガスに含まれる水蒸気を電気分解する際に発生する活性酸素を用いてPMに含まれる炭素成分を燃焼させた。これにより、センサに流れる電流を検知することで、PMの濃度を推定するコンセプトを実証した。また、電流により炭素成分が燃焼することを明らかにした。さらに、触媒活性を高めることにより、より高感度な電極触媒の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で開発を進めたPMセンサ素子は、PMの濃度と自己浄化機能を併せ持つセンサである。このセンサの動作原理は、排気ガスに含まれる水蒸気の電気分解により生成した活性酸素を用いて炭素成分を燃焼させるという新しいコンセプトに基づいている。検知と自己浄化の二機能を併せ持つため、センサ素子の構造をシンプル・コンパクトにできるだけでなく、リアルタイム性にも優れたセンサの開発に寄与すると考えられる。これにより、ディーゼル排気ガスに含まれるPMを適切に管理し、大気汚染物質の排出抑制につながると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, a bifunctional sensor to measure and purify particulate matter (PM) in diesel exhaust gas was developed in response to the growing interest in air pollutants. The carbon in the PM was burned by using the active oxygen generated during the electrolysis of water vapor in the exhaust gas. PM concentration can be estimated by detecting the current flowing through the sensor. It was also found that the carbon is burned by the electric current, which proves its self-purification potential. Furthermore, sensitivity of the proposed sensor was improved by developing a highly active electrocatalyst.

研究分野：電気化学

キーワード：PMセンサ イオン導電体 活性酸素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、大気汚染物質への関心が高まっていることから、ディーゼル排ガス中の粒子状物質(PM)濃度の測定技術や浄化技術の確立が急務となっている。一般にディーゼル排気の問題点は、窒素酸化物(Nitrogen oxides: NO_x)とPMが同時に排出されることであるが、これらの比率はエンジン制御によりコントロール可能である。(一酸化炭素や炭化水素も規制対象物質であるが、これらの低減化技術は確立されているため、問題にはならない。)例えば、空気よりも燃料が豊富な状態(リッチ)で燃焼させれば、NO_xの生成を抑制することができるが、不完全燃焼が起こりやすく未燃成分を多く含むPMが生成される傾向にある。逆に、空気よりも燃料が希薄な状態(リーン)で燃焼させれば、不完全燃焼は起こりにくい、窒素成分が参加されNO_xが生成される傾向にある。つまり、PMとNO_xの発生メカニズムにはトレードオフの関係が成立しているため、エンジン制御を困難にしている。このエンジン制御の正確性を高めるためには、ディーゼル排気ガス中のPM濃度を正確に検知・把握し、エンジン制御系に正確にフィードバックする必要がある。排出されたPMはディーゼルパティキュレートフィルタ(Diesel particulate filter: DPF)により捕集され大気放出を防いでいるが、一定時間後にはこのフィルタ上に堆積したPMを燃焼させて除去しなければならない。この堆積したPMを燃焼させる適切なタイミングを知るために正確なPM濃度を検知する技術が必要である。さらに固体で浮遊するPMはセンサ素子に堆積することが考えられるため、センサ素子自体に自己再生能力としてPM燃焼能力があることは望ましいといえる。

現在、国内外で基礎レベルも含めて進められているPMセンサは、素子の電極表面にPMが付着し、その際の電氣的な変化(電圧もしくは抵抗)を信号化することに基づいたセンサ、PMによる電磁波の吸収を利用した光学式センサ、フィルタの目詰まりによる圧力変化(差圧)を利用したセンサ、のいずれかに立脚したものがほとんどである。従って、これらのセンサにはPMが検知極上に堆積し易く、この堆積PMがセンサ信号に影響を与え続けるため、濃度検出のリアルタイム性に欠けるという問題がある。つまり、現状では排ガス中のPMを連続モニタ可能なセンサは実用化に至っていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、ディーゼル排ガス中のPMを新開発の全固体(All-solid-state)センサを用いて濃度測定すると同時に、センサ素子に付着するPMを燃焼させることで除去するエージング機能を備えた、自己再生型PMセンサの開発を目的とする。上記の特性を持つセンサは数件の学術論文や特許での報告のみであり、コンセプト段階でしかない。その理由は、大きなセンサ信号を得るのに必要な高導電率が得られていないことと高活性な電極触媒が開発されていないことである。本研究では、高プロトン導電性の電解質材料と高活性電極触媒の開発を行い、活性酸素によるPM燃焼反応を利用したPMセンサを開発する。最終的には実際のディーゼル排ガス中のPMを用いた濃度検出試験による定量性評価を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 窒素ガス吸着法による細孔径分布測定実験

PM検体をガラスセルに入れ、200°Cにて5時間減圧脱気処理を行った後、測定に用いた。吸着質として窒素を用いた。測定温度は液体窒素の温度である77 Kで行い、相対圧は0から1の範囲で測定した。比表面積の解析方法には、BET多点法を用い、細孔径分布解析にはGCMC法を細孔径0.4から50 nmの範囲で用いた。

(2) 高プロトン性電解質を用いたセンサ素子の作製

高プロトン導電性電解質の一例として、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}電解質の表面にZr_{1-x}Y_xP₂O₇を生成させた電解質の合成方法を以下に示す。まず4 mol%のZnO粉末を添加したBaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}(高純度化学製)粉末を1350°Cにて10時間焼結することでBZYペレットを得た。このペレットを85%オルトリン酸に浸漬させ500°Cで熱処理をした。得られたペレットは蒸留水を用いて数回超音波洗浄を行った。

ワーキング電極にはPtペースト(徳力化学)のほかに第二成分イオノマーとしてIrO₂とSn_{0.9}In_{0.1}H_{0.1}P₂O₇を添加し、電解質の片面に塗布後350°Cで熱処理をした。添加物を加える際には、Ptペーストと添加物を質量比4:1で取り、メノウ乳鉢で混合した後に電解質表面に塗布した。カウンタ電極にはPtペーストを用い、以下の手順はワーキング電極に倣った。

(3) 電気化学測定

ワーキングカウンタ間に電圧を印加した状態で電流値をモニタした。センサ素子の抵抗測定にはインピーダンス測定法を用いた。検知ガスはあらかじめ室温飽和のバブラーを通すことにより加湿した。センサ素子の測定は150°Cに設定した。

4. 研究成果

(1) 本研究で用いるPMの化学特性

本研究ではモデルPMとして、PM発生器により生成したPM(PM1, PM2)を用いた。これらの全細孔容積(V_p)とBET法による比表面積(S_{BET})を以下の表1に示す。

表1 モデルPMの全細孔容積とBET法比表面積

| サンプル | 全細孔容積 $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | BET法による比表面積 $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|------|--|--|
| PM1 | 0.90 | 329 |
| PM2 | 0.44 | 123 |

以下の表2には、各PMの窒素ガス吸着測定の結果から得られた、GCMC法に基づく細孔パラメータを示す。

表2 モデルPMのGCMC法に基づく細孔パラメータ

| サンプル | 細孔容積 $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ($d_p < 2 \text{ nm}$) | 細孔容積 $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ($d_p < 50 \text{ nm}$) | 細孔容積 $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) |
|------|---|--|---|
| PM1 | 0.02 | 0.83 | 0.81 |
| PM2 | 0.02 | 0.29 | 0.27 |

以下の図1には、各PMのガス吸着特性の測定結果を示す。

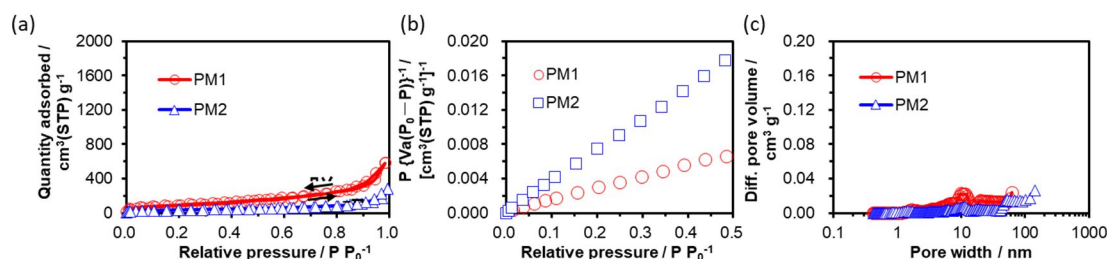


図1 各PMのガス吸着特性結果：(a) 窒素ガス吸着・脱着等温線、(b) 窒素ガス吸着-BETプロット、(c) 細孔直径分布曲線

図1(a)に示すように、各PMはtype-IVの吸着特性を示し、2 - 50 nmの細孔の存在が示唆された。これをGCMC法により解析した結果、図1(c)に示すように、細孔径がPM1については10 nm程度にピークを有し、PM2については数十から100 nmの細孔径も有する細孔分布を示すことが分かった。上記をまとめると、モデルPMとして用いたPM1、PM2はそれぞれ0.9、0.44 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ の全細孔径容積、329、123 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のBET比表面積、PM1、2ともに10 nm程度にピークを有する最高頻分布を示すが、PM2に関しては比較的大きな細孔径(100nm)も有することが分かった。これらの違いは、PM発生器からPMを捕集する際のメッシュサイズに起因するものであると考えられる。

(2) PM センシングメカニズムと検知特性

図2に高プロトン導電体を電解質に用いたセンサ素子におけるPM検知メカニズムを示す。

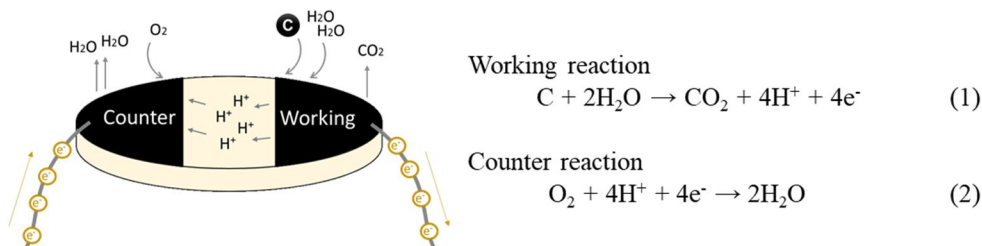


図2 PMセンサ素子のイメージ図と予想されるワーキング及びカウンタ電極における酸化/還元反応

高プロトン導電体のセル表面で電解質、気相とPM(カーボン)の三相界面において反応が進むと考えられる。空気中の水蒸気を電気分解し、このとき発生する活性酸素がPMを二酸化炭素へと酸化する。これにより、図中の式(1)が進行する。同時に、このセルの両極が閉じていれば、回路を通じて電子の移動が可能になるため、カウンタで酸素の還元反応が起こり、全体としてはPMの酸化反応と酸素の還元反応が同時に起こることになる。つまり、PMの有無により電気化学的な酸化還元反応の進行が左右されるため、例えば、ワーキング-カウンタ間に一定電圧を印加した状態における電流の変化を観察することにより、PMのセンシングを行うことができる。

この原理を利用した、PMの有無による電流変化を観察した結果を図3(a)に示す。

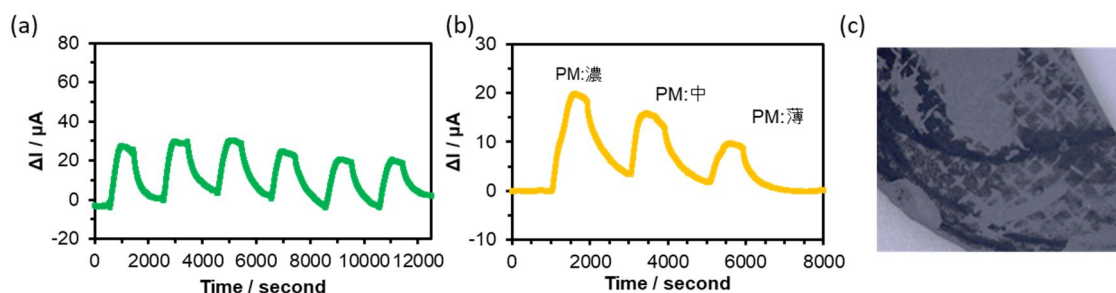


図3 センサ素子のPM検知特性：(a)PMの有無による電流変化(3 V)、(b)PM供給量の違いによる電流値の変化(3 V)、(c)測定後の電極表面写真(YSZ電解質、Pt/BYZ電極使用時)

PMを導入すると、ワーキングカウンタ間に流れる電流が増加し、PMの供給を止めると電流が低下することが分かった。また、同様の操作を繰り返しても、PMの有無により電流が変化することを確認できた。

次にセンサ素子に流れる電流のPM供給量依存性を評価した結果を図3(b)に示す。本測定では、PM供給量に応じて電流の変化量が増減することが確認された。これは本センサ素子がPMの有無に反応するだけでなく濃度センサとして機能できることを示している。ただし供給量を増加させても、電流増加の速度(立ち上がり)はあまり変化していないことから、供給量により反応速度は変わらない。

図3(c)に電流を一定時間流した後の電極表面写真を示す。表面のPM(カーボン、黒色)の一部が燃焼し、消滅していることがわかる。このことから、本センサ素子は電流により反応式(1)が進行し、表面のPMを燃焼しているといえる。これは本センサ素子の重要な特徴である、自己再生能を有していることを示している。

(3) 電極の高活性化による検知能の改善

電極の反応活性、特に式(1)に示した炭素燃焼活性を高めることができれば、PM導入時の電流応答を高めることにつながる。そこで、本研究では、反応場を増やすためにPtペースト電極に第2成分として添加剤を加え、センサ素子を構成した。以下の表3に、各種第2成分を加えた時の感度、抵抗値、電流値を示す。

表3 電極の高活性化

| サンプル | 感度 A | 抵抗値 MΩ cm ² | 電流値 (at 3V) μA cm ² |
|--|---------|---------------------------|-----------------------------------|
| Pt | 2.0 | 0.2 | 5 |
| Pt + Sn _{0.9} In _{0.1} P ₂ O ₇ | 2.5 | 0.12 | 20 |
| Pt + IrO ₂ | 3.6 | 0.065 | 26 |

Ptペースト電極に高プロトン導電性電解質を添加すると、感度・抵抗・電流すべてが改善していることが分かった。これは、高プロトン導電性電解質を添加したことにより、プロトンとPM(カーボン)が出会う反応場が増加した結果、PMが燃焼しやすくなったためであると考えられる。そのため、センサ素子の抵抗値、特に電極反応に起因する抵抗値が大きく低下したためであると考えられる。低くなった抵抗値により、得られるセンサ信号(ここでは電流値)の増大効果をもたらしたといえる。次に、酸化イリジウム(IrO₂)を添加したところ、更なる感度の向上が確認できた。また、抵抗値・センサ信号ともに改善が見られた。これは、酸化イリジウムは酸性条件下において比較的安定な酸化物であるとともに、水蒸気酸化反応に対して活性であるためと考えられる。また、電位に対しても酸化イリジウムは高い安定性を示すため、今回の高い電極反応活性につながったと考えられる。

上記のような結果から、電極で発生した活性酸素はPMの炭素成分を燃焼させ、センサ信号として利用できるとともに、その強力な燃焼特性は自己再生として利用可能であることが分かった。これらの結果は、PMのみならず、様々な炭素成分の燃焼にも応用が可能であることを示唆しており、例えば、電極で発生した活性酸素はセルロースやプラスチックなどの燃焼にも応用できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Hori Tetsuya, Kobayashi Kazuyo, Teranishi Shinya, Nagao Masahiro, Hibino Takashi | 4. 巻 102 |
| 2. 論文標題 Fuel cell and electrolyzer using plastic waste directly as fuel | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Waste Management | 6. 最初と最後の頁 30 ~ 39 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.wasman.2019.10.019 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masaya Ito, Peiling Lv, Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, Yanbai Shen and Takashi Hibino |
| 2. 発表標題 Electrochemical Reaction of Nano-Carbons for PM Monitoring in Diesel Engine Exhaust |
| 3. 学会等名 ICMaSS2017（国際学会） |
| 4. 発表年 2017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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |