

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870308

研究課題名(和文)水酸化物イオン導電現象を利用したNOx両極還元反応の解明

研究課題名(英文)NOx reduction reaction using hydroxide ion conductor

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年の環境問題への関心の高まりを背景に、ディーゼルエンジンなどから大気中に放出される窒素酸化物のモニタリングや浄化技術が注目を集めている。本研究では、窒素酸化物の無害化につながる電気分解現象に着目し、イオン導電体を用いて窒素酸化物を電気化学的に還元することを試みた。その結果、水の電気分解により生じた活性種が、窒素酸化物を窒素に無害化することが分かった。また、電解反応は両極で起こり、直流だけでなく、交流も利用できることが分かった。このことは、窒素酸化物を無害化するデバイスの構築の際に、両極の利用の可能性を示しており、デバイス構成部材の簡素化や小型化につながると期待できる。

研究成果の概要(英文)：With the growing interest in recent environmental problems, monitoring and purification technology of nitrogen oxides released into the atmosphere from diesel engines has been attracting attention. In this study, we focus on electrolysis phenomena that leads to detoxification of the nitrogen oxides. Ionic conducting ceramics were applied for the electrochemical reduction of nitrogen oxides. As a result, nitrogen oxides were reduced to harmless nitrogen by active species generated by electrolysis of water. Because the electrochemical reaction occur in the both electrodes, alternate current will become applicable instead of direct current. Simultaneous reduction of nitrogen oxides at both electrodes suggests the simplification and downsizing of the devices for sensing and purification of nitrogen oxides.

研究分野：電気化学

キーワード：窒素酸化物 イオン導電体 電解

1. 研究開始当初の背景

(1) 窒素酸化物 (NO_x) 排出量が増加する社会背景

クリーンディーゼル車として知られているディーゼルエンジン搭載自動車は、低 CO₂ 排出量や高燃費、高出力などの点でガソリン自動車に対して優位性があり、日本でも複数車種が発売され始めている。また、東日本大震災以降、非常時の代替発電や電力供給の分散化が加速しており、ディーゼル発電機の増加が見込まれている。しかし、ディーゼル車は窒素酸化物 (NO_x) の排出量が多く、これが酸性雨や交通密集地における光化学スモッグの原因物質とされている。特に都市圏において先行して規制が行われており、ポスト新長期排ガス規制により世界でも最も厳しい NO_x 排出量規制が開始しているものの、比較的容易なエンジン制御による排気ガスコントロールは限界に近づいており、革新的な NO_x の後処理技術の開発が急務である。

(2) NO_x を無害化する電気化学還元リアクタの開発状況

これまで申請者は電気化学的な NO_x 還元リアクタに注目し研究を続けている。NO_x を N₂ へ無害化するには NO_x に還元性物質を反応させる必要がある。そこで、申請者らが開発したプロトン導電体を用いて H⁺ を発生させ、これを NO_x に反応させることで、N₂ と H₂O に分解する方法を提案し、この反応が進むことを実証している。しかし、問題点として、共存する O₂ と NO_x の還元反応が競争関係にあるため、NO_x への選択率が 10% 以下と低くなり、実用化にむけて、1) 装置が大型化する、2) 消費電力が増大する、といった技術課題を抱えていた。(M. Nagao, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2006)

(3) 新規なイオン導電体を用いた NO_x 還元リアクタの提案

最近、申請者らは新規なイオン導電体の開発に成功し、燃料電池やセンサー、リアクタへの応用を検討している。これまでに報告例がある NO_x 還元リアクタは、酸化物イオン導電体もしくはプロトン導電体を用いており、今回提案する水酸化物イオン導電体を用いたものはない。これは、これまでに安定した水酸化物イオン導電性を示す物質が開発されていなかったことに起因している。

また、今回の水酸化物イオン導電体の適用により期待される効果として、イオン導電種がアルカリ性であるために、酸性の NO_x 種との反応のスムーズな進行があげられる。水酸化物イオン導電体の多くは液体であり、固体では粘土質の酸化物が報告されているのみで、具体的なデバイスへの応用に関する報告は燃料電池を除いてはほぼ無いといつてよい。

2. 研究の目的

今回提案する、NO_x 還元リアクタは、水酸化物イオン導電体を利用して水蒸気を電解して生成した OH⁻ を NO_x に供給し、N₂ へ還元することで無害化するものである。必要なエネルギーは電気エネルギーのみというシンプルなコンセプトであると同時に、電力使用量がこのリアクタの実現可能性を左右するといえる。理想的な反応は印加した電流がすべてファラデーの法則に従い、NO_x を N₂ に分解することに使われることであり、この点において、従来の触媒型の NO_x 電解装置と違いがある。具体的には、従来の装置は流通型であるため、ハニカム構造の採用や触媒の高分散化により、気相と触媒との接触面積を広くとる必要があった。一方今回提案する還元リアクタでは、あくまでも通電により発生する活性種が NO_x の還元に寄与するため、還元性能は接触面積に強く依存しないと期待できる。

3. 研究の方法

(1) NO_x 還元リアクタの概念

NO_x 還元リアクタは、水酸化物イオン導電体を利用して水蒸気を電解して生成した化学種を起点にして NO_x を N₂ へ還元することで無害化を実現するデバイスである。

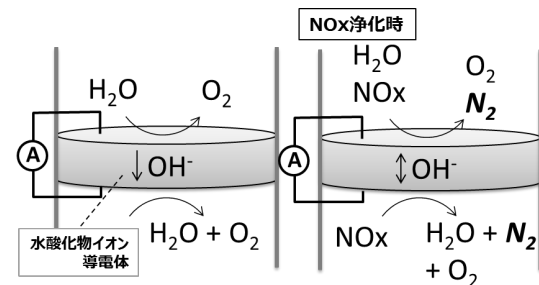


図1 水酸化物イオン導電体を用いた NO_x 還元リアクタの概念図

図1に示した概念図における NO_x 還元反応を実現するために、電極上で起こる電極反応の解明を行う。特に、プロトンと比較して NO_x 還元活性が高いため、水酸化物イオン導電体を用いることで、より活性化化学種が生成していると考えられる。電極反応機構をもとに、電極触媒の設計を行う。

4. 研究成果

(1) イオン導電体の開発

本研究では、Sn_{0.92}Sb_{0.08}P₂O₇ をイオン導電体として用いた。本電解質は、100 から 300 の間で 0.01 S cm⁻¹ 以上の高い導電率を示す材料である。図2に導電率の温度依存性を示す。温度の上昇とともに導電率は増加するが、300 以上では導電率が急激に下降している。これは、高温域ではイオンキャリアが電解質から脱離し、キャリア濃度が減少した結果、イオン導電率が低下したものであると考えられる。一般に、イ

オン導電率はキャリア濃度とキャリアの移動度の積で表される。

$$= \mu \times c$$

ここで、 μ はキャリアの移動度、 c はキャリア濃度を表している。高温域ではキャリアの移動度は上昇するが、それよりもキャリア濃度の減少が優位であるために、導電率が低下したものと考えられる。

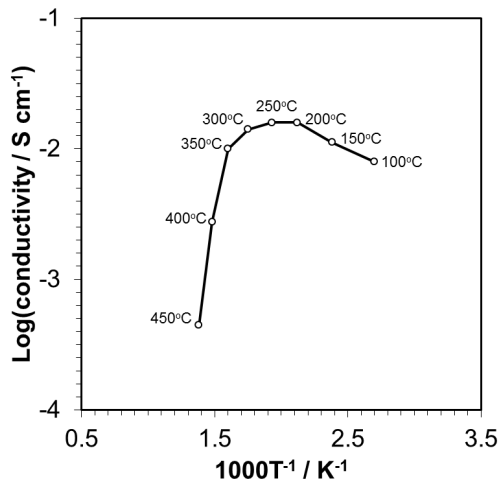


図2 イオン導電体 Sn_{0.92}Sb_{0.08}P₂O₇ の導電率の温度依存性

(2) 2室型電気化学セルによる NO_x 還元反応の観察

イオン導電体である Sn_{0.92}Sb_{0.08}P₂O₇ に PTFE 粉末を 4% 加え、ローラーで圧延することでフレキシブルな電解質膜を作製し、この膜の両面に白金担持カーボン電極触媒（東陽テクニカ, EC-）を取り付け、電気化学セルとした。片側をワーキング電極とし、カソ ディックおよびアノ ディックに分極させたときの NO_x 濃度の変化を観察した。NO_x の濃度は NO_x メーター（HORIBA PG-225）によりリアルタイムでモニタリングし、電流印加後に安定した値を測定した。電気化学セルは 2 室型にセッティングすることで、ワーキング電極上で起こる反応のみに着目した。まず、図 3 にカソ ディックに分極した時の電極反応を示す。

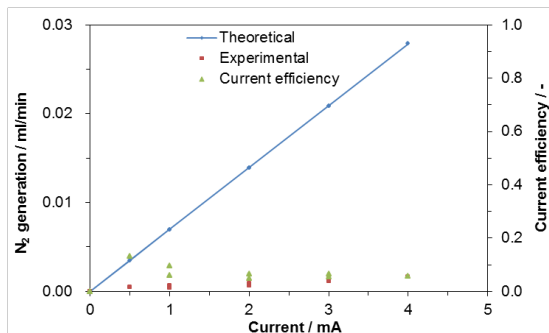
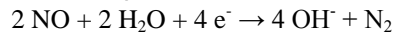


図3 カソ ディックに分極した時のワーキング電極で起きる NO_x 還元反応

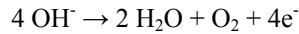
縦軸には窒素への転換量および電流効率が

示してある。このとき、電極上で起こると考えられる電気化学反応を以下に示す。

(ワーキング)



(カウンター)



ここで用いる電流効率は、電流印加により与えられたクーロン量に対して、NO_x の電気分解に用いられたクーロン量の割合として定義する。

図 3 からわかるように、電流を印加することで窒素の増加、つまり NO_x の還元反応が見られるが、その量は多くない。電流効率からしても、最大で 20% 程度であり、平均では 10% 以下であった。また、電流密度の増加に対して依存性は見られなかった。これは、低電流では触媒に吸着した NO_x が還元されていくが、電流密度が増加すると NO_x 吸着量よりも電気化学的なイオン供給量が上回るようになり、その結果、電流効率が低下したと考えられる。

つぎに、ワーキング電極をアノ ディックに分極した時の NO_x の減少 (N₂ の増加) の様子を図 4 に示す。

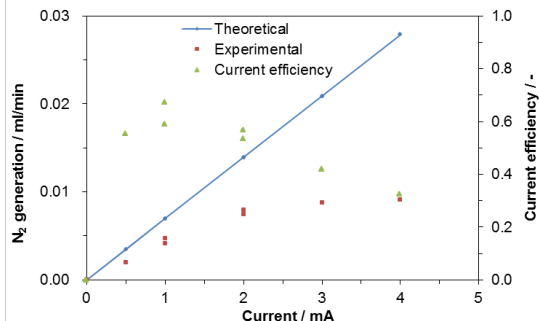
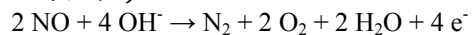


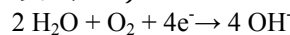
図4 アノ ディックに分極した時のワーキング電極で起きる NO_x 還元反応

このとき、電極上で起こると考えられる電気化学反応を以下に示す。

(ワーキング)



(カウンター)



カソ ディックに分極した時と比較して、NO_x 還元反応量が大きく増加していることが分かる。また、電流密度に対する依存性も見られ、電流とともに N₂ への転換量も増加していた。得られた電流効率も 50% 以上を示しており、高効率で NO_x を分解していると考えられる。以上の結果から、Pt 触媒上に到達した NO_x はイオン供給により N₂ へと還元無害化され、この反応はアノード的な分極時により優先的に起こることが分かった。

(3) 1室型電気化学セルによる NOx 還元反応の観察

NOx 還元反応を実用的なデバイスへ展開するためには、2室によりワーキング電極およびカウンター電極を別室に設けて反応を行う方法はシステムの複雑化を招くだけでなく、常に安定なカウンター反応を想定しなければならない。ところが、両電極を同室内に置き、一室内で電気化学反応を行う設計を採用することで、複雑化を回避するだけでなく、両電極で起こる反応を利用できる可能性がある。これはカウンター電極で起きる反応の有効利用につながることを示している。そこで、前述の電気化学セルを一室から構成される反応器内に設置し、同様に NOx の還元反応を調べた。その結果を以下の図 5 に示す。

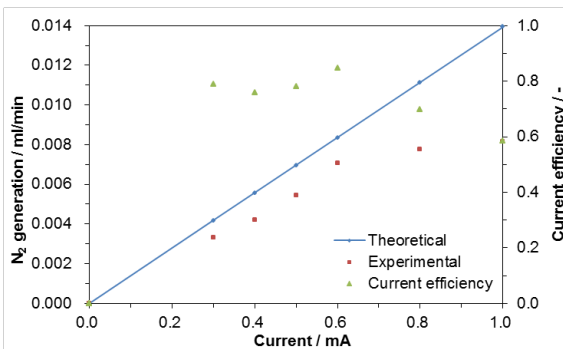
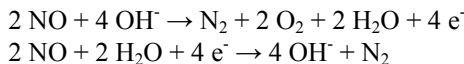


図 5 1室型電気化学セルにおける NOx 還元反応

両極で起こる電気化学反応を以下に示す。



これらの反応は(2)で述べた2室型電気化学セルにおける NOx の無害化反応に関するものであり、ワーキングおよびカウンターで NOx が反応物になっていることが分かる。両電極で NOx が消費されるため、電流に対する N₂ への転換量が(2)の図 3、4 と比較して大きく増加している。電流効率が図 3、4 の合計よりも大きくなっているのは、電位の影響が考えられる。両極に NOx を含むガスが供給されることで、分極抵抗が変化し、電極電位が変化した結果、NOx がより分解されやすい電位に達したためであると考えられる。

(4) 妨害ガスとしての共存酸素の NOx 還元反応への影響

NOx が発生する環境下では酸素が共存していることが多い。今回対象とするディーゼル排ガスにおいても同様である。そこで、NOx の電解反応に対する共存酸素の影響を調べた。図 6 に、(3)で用いた1室型電解リアクタの供給ガスに酸素を5%共存させたときの N₂ 転換量を示す。酸素が共存していると NOx へのアタックが減り、電流効率が大きく低下

していることが分かる。これは、酸素が関係する競争反応の存在を示している。共存酸素の影響を低下させるには、NOx へのアタックを促進させるような選択性の高い電極触媒の開発の必要性を示唆している。

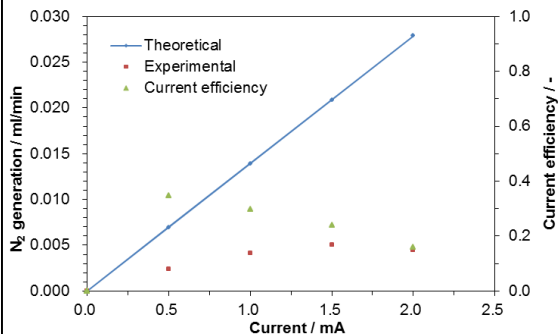


図 6 5%酸素共存下における1室型電気化学セルにおける NOx 還元反応

(5) 交流による NOx 電解反応

これまで両極での NOx 還元反応を詳細に検討した結果を受けて、プラスマイナスを周期的に変化させる交流を用いた電解反応を検討した結果を示す。図 7 には、10Hz と 0.001Hz の周波数を変化させたときの N₂ への転換量を示す。

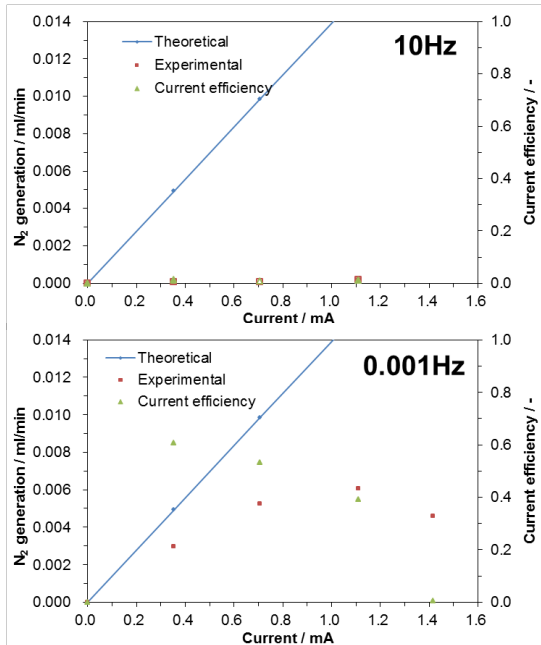


図 7 交流周波数 10Hz と 0.001Hz における NOx 還元反応

10Hz の時はほとんど NOx の転換は見られないが、0.001Hz の時は大きな転換量が得られた。0.001Hz は非常に周期であるため、ほぼ直流を流している状態ととらえることができる。10Hz の時にほとんど電解反応が見られなかったことは、NOx の電解反応過程における NOx の吸着反応の重要性を示唆している。周期が短い場合は、常に電極表面の状態が変化するために、吸着が十分ではなく、電

気化学反応が起こりにくいと考えられる。このことは、電極触媒の検討において、NO_x を選択的に吸着する添加剤の有効性を示唆するものである。

5．主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

招待講演

Masahiro Nagao, Proton-conducting tin phosphates for electrochemical application operating at intermediate temperatures, 3rd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering, 2014 年 10 月 6 日, サンアントニオ (アメリカ)

Masahiro Nagao, Energy and environmental devices using doped tin phosphates as a solid state electrolyte, International Conference on small science, 2015 年 11 月 6 日, プーケット (タイ)

6．研究組織

(1)研究代表者

長尾征洋 (NAGAO, Masahiro)

名古屋大学・大学院環境学研究科・講師

研究者番号：4 0 4 3 2 2 2 3