

NO_x の電解還元におけるカソード電極触媒の作用メカニズムの解明 Analysis of the Mechanism of the Catalyst on Cathode in the Electrolysis Reduction of NO_x

飯原 順次, 福永 篤史, 新田 耕司, 上村 重明

Junji Iihara, Atsushi Fukunaga, Koji Nitta, Shigeaki Uemura

住友電気工業(株)

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

NO_x 電解還元では、触媒材料への NO_x 吸着、吸着した NO_x の電気化学的な還元により、N₂、O₂ に分解する。本触媒では NO_x 吸着能が重要となるが、素子形状で評価を行うと製造プロセスの影響が重畳する事から、触媒単体での評価を in situ XAFS 法を用いて行った。その結果、Ni は Ag に比べて吸着能が高いことを確認することが出来た。

キーワード： NO_x、 in situ XAFS

背景と研究目的：

CO₂ 排出量削減などの社会要請を基にディーゼル車市場が拡大しつつあるが、排ガス規制が 2010 年以降日米欧で厳しくなる見込みであり、NO_x 排出量の低減が課題となっている。現在は尿素 SCR システム、即ち尿素タンクを車載し、尿素を分解して発生するアンモニアガスと NO_x との反応による除去システムが主流である。しかし、燃費の悪化や有害なアンモニアの排出などの課題があり代替システムの構築が期待されている。

上記課題を解決するシステムとして、電解により NO_x を還元分解する、電気化学デバイスを用いた分解システムの検討が、堀場製作所らにより実施されている。この技術は、固体電解質型燃料電池の逆反応を利用し、約 400℃ の環境下で触媒への NO_x の吸着と電気化学的な還元反応による N₂+O₂ への分解反応の 2 段階により NO_x 分解を行う。当社では、安価な手法で数 nm から数十 nm の粒径のナノ粉末を作製する技術を有しており、これらのナノ粉末を NO_x 吸着触媒として活用する検討を進めている。NO_x 吸着触媒に適用するためには、NO_x を選択的にかつ効率的に吸着することが必須である。種々の触媒を用いた処理系の試作を行うには、時間、費用ともに大きな負担が生じることから、今回の実験では、触媒候補材料について、NO_x の吸着および脱離挙動を in situ XAFS で調査し、触媒材料選定の指標とする。また、実際の排ガスでは酸素ガスが共存する酸化雰囲気であり、NO_x 環境だけでなく酸素共存化での同様の評価も実施する。

実験：

測定は SPring-8BL14B2 にて実施した。測定試料は Ag および Ni ナノ粉末を対象とした。Ni 試料の場合は、試料粉末と触媒キャリアとなる SSZ (Scandia Stabilized Zirconia), Al₂O₃ を 1:4:10 で混合した粉末を φ10 のペレットに成型した。成型時の圧力は試料内部にガスが浸透するように、1 MPa と可能な限り低くした。in situ 測定の試料セルには BL14B2 所有の幕張理化学硝子機器製作

所製のセルを使用した。

測定は室温、He 雰囲気下で初期状態を測定した後、He 雰囲気中 10 °C/分で 400 °C まで昇温後に測定、その後、400 °C に保持した状態で NO 1000 ppm+He 雰囲気下で測定、さらに NO 1000 ppm+O₂ 10%+He 雰囲気下で測定後、室温まで冷却後の測定を実施した。このほかに、He 雰囲気、O₂ 10%+He 雰囲気等での比較測定を実施した。

結果および考察：

図 1 には標準試料の測定結果を示す。Ni metal では 210 pm 近辺に最近接の Ni-Ni 結合ピークが現れるのに対して、Ni₂O₃、NiO では 180 pm 近辺に最近接の Ni-O 結合が、260 pm 近辺に第 2 近接の Ni-(O)-Ni 結合が現れている。図 2 に上記条件で測定した Ni 粉末の結果を示す。(a)~(e)の順に雰囲気、温度を

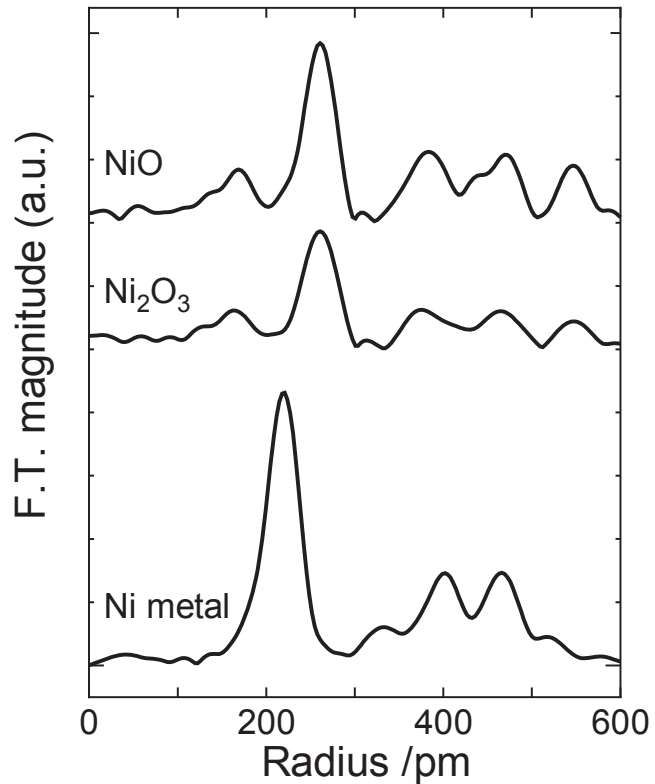


図 1. 標準試料の動径分布関数

変化させながら測定を実施した。図 2(a)は反応前の測定結果である。210 pm 近辺に最近接の Ni-Ni 結合が現れており、金属のナノ粉末となっていることが確認できる。図 2(b)では He 雰囲気での昇温により、動径分布関数のピークが低くなっているが、主ピークの位置に変化は認められない。図 2(c)では、主ピークの長距離側に明らかな肩が出現している。この位置は、標準試料の Ni-(O)-Ni 結合位置と近い。あわせて短距離側の Ni-O 結合の位置に若干ではあるがテールの盛り上がりが見られ、Ni-O 結合の生成が示唆される。図 2(d)となるとこれらの新たなピークの成長が顕著に認められる。図 2(e)では全体的にピークの強度が増加しているが、新たなピークの生成は認められない。以上より、Ni 粉末と NO ガスの反応として、図 3 に示す Ni-O-Ni のブリッジングの形成による NO の吸着を仮説として考えている。

一方、詳細は記載していないが Ag 粉末に関しては NO 導入に伴う顕著なスペクトル変化はなく、NO の吸着反応はわずかであると推定された。

今後の課題：

今回の実験により、本法を用いた NO_x の触媒への吸着能の違いを評価可能であることを確認した。今後は他の金属、合金系への適用を行うとともに、実際の素子形状での評価検討をすすめる。

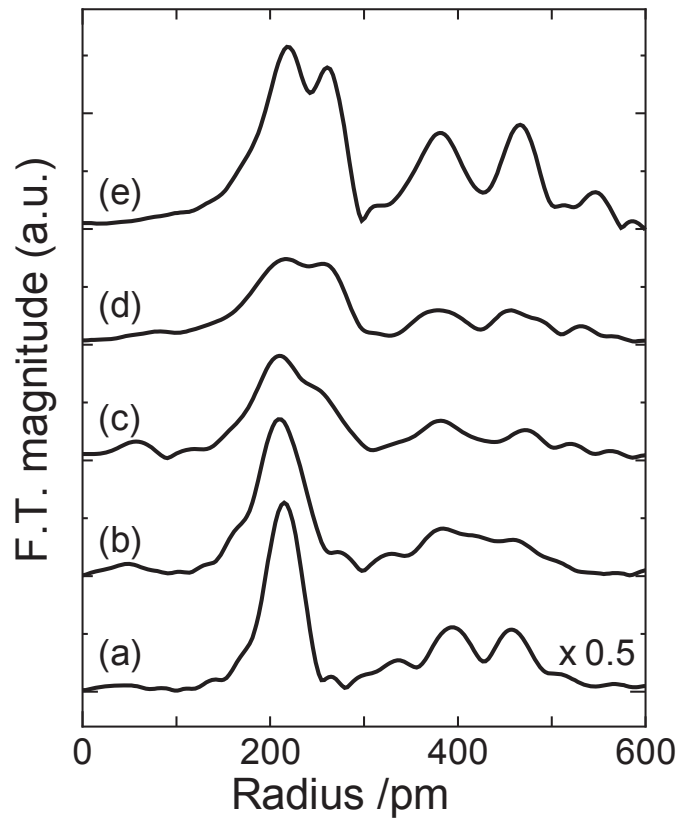


図2. NO および NO+O₂ と Ni 粉末の反応による RDF 変化。(a) 室温、He 雰囲気、(b) 400 °C、He 雰囲気、(c) 400 °C、NO 雰囲気、(d) 400 °C、NO + O₂ 雰囲気、(e) 室温、NO+O₂ 雰囲気

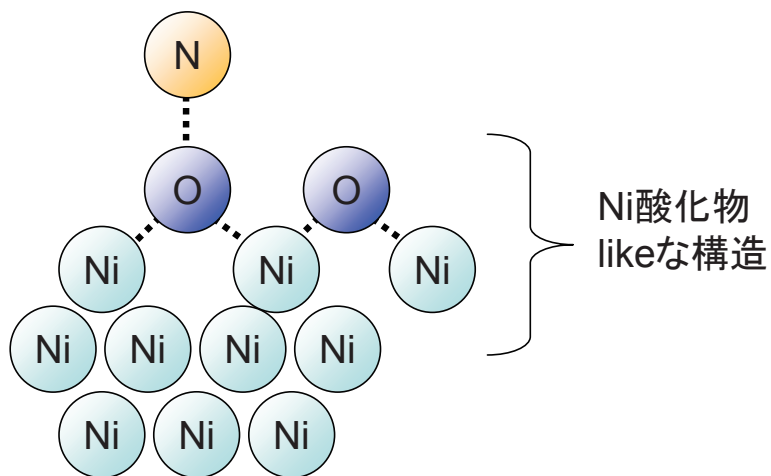


図3. Ni 粉末への NO 吸着構造の仮説