



先端研究施設共用促進事業
フォトンファクトリーの産業利用

課題番号： 2009I001
研究責任者： 飯原順次、住友電気工業(株)
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C
利用期間： 2009年4月～2010年3月

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析
Reaction mechanism analysis of the cathode catalysis in the electro-reduction of NO_x

飯原順次、福永篤史、新田耕司、斎藤吉広、真嶋正利
Junji Iihara, Atsushi Fukunaga, Koji Nitta, Yoshihiro Saito, Masatoshi Majima

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric, Industries, Ltd.

アブストラクト： NO_x 吸着能に優れる金属粉末開発のため、高温下での XAFS 法による NO 吸着反応解析を検討した。その結果、Ni ナノ粉末において、NO 吸着による変化を捉えることができることを確認した。

We studied in-situ XAFS of NO_x absorption on nano-metallic powder in order to developing the metallic powder which has high ability of NO_x absorption. The NO_x absorption on Ni nanowire powder can be observed, so we confirmed that this method is effective to estimate the NO_x absorption ability on metallic powder.

キーワード： in-situ XAFS, NO absorption, Ni nano-wire powder

1. はじめに： Ni 金属はメタン分解、改質、脱硫、燃料電池、NO_x 分解等への触媒としての適用が期待され、種々の検討がなされている。例えば、NO_x に関しては、電気化学デバイスを用いた分解システムの検討が、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 °C 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 分解を行うものである。本システムにおいては、NO_x を効率的に吸着する触媒開発がひとつのキー技術であり、Ni が候補材料の一つとして着目されている。当社では、数 nm から数十 nm の粒径のナノ粉末を安価に作製する独自技術を有している[1]。この技術を活用し、Ni をはじめとする金属ナノ粉末の触媒への適用可能性を検討している。しかしながら種々の触媒を用いた処理系の試作を行うには、時間、コストの問題がある。加えて、

デバイス形状への試作となると触媒材料のポテンシャル以外にも材料の加工技術の要因が重畳され、本質的に良いポテンシャルを有する材料を見逃す可能性がある。そのためには、触媒材料単体で触媒特性を調査し、その本質を明確にすることが必要である。このために、本課題においては XAFS 法によるナノ金属への NO_x 吸着反応を評価する技術を確立し、新規触媒の評価体制を構築することを目標とした。

2. 実験：

2.1 実験方法：加熱、ガス雰囲気下での触媒への NO_x 吸着能を評価するために、XAFS 法を用いた。XAFS 測定は透過法にて行い、入射 X 線検出器、透過 X 線検出器にはイオンチェンバーを使用した。試料セルには PF にて開発されたガスセルを利用した[2]。ガスの供給はマスフローコントローラを用いて、NO_x、O₂、He を所定の比率に混合して反応ガス配管

から供給した。パージガスと反応ガスの切り替えは、ガスセルの直前に設置した電磁バルブを用いて行った。

2.2 測定試料：金属および酸化物からの硝酸塩の生成ポテンシャル計算を実施して、NO_x 吸着による硝酸塩の生成しやすい元素をリストアップした。その結果、Ni が NO_x 吸着に有利であることを確認した。分析試料は当社の独自プロセスにより作製した鎖状Ni ナノ粉末を用いた。[1] 本試料の純度は 99.9 % 以上である。この金属粉末を固体電解質である SSZ(Scandia Stabilized Zirconia)、Al₂O₃ と混合して測定試料とした。試料はφ7 mm のリングの中に充填し加圧成形したものを測定試料とした。成形体内部へのガスの浸透が容易に進むように、成形時の荷重を 300 g と軽くした。その後保護リングを挿入して、リングのままガスセルに設置して測定試料とした。

2.3 測定条件：測定温度は室温、200℃、400℃、測定雰囲気は 5 % NO+10% O₂+He を基本とし、He のみ、O₂ のみ O₂+He の条件についても検討を実施した。

3. 結果および考察：

3.1 Ni 粉末初期状態： 図 1 に Ni ナノ粉末の初期状態および標準試料の XANES を示す。Ni ナノ粉末の XANES において 8346 eV および 8362 eV で金属 Ni に比べて高くなっていることがわかる。これらは NiO の XANES においてピークが現れる位置と一致しており、Ni 粉末はわずかに酸化していることがわかる。これを XANES のパターンフィッティングで解析したところ、金属 99 %、NiO 1 %であった。

3.2 Ni 粉末への NO ガスの吸着反応： NO ガスの吸着反応評価結果の一例を図 2~図 4 に示す。室温から 400 °C までは He 気流中にて昇

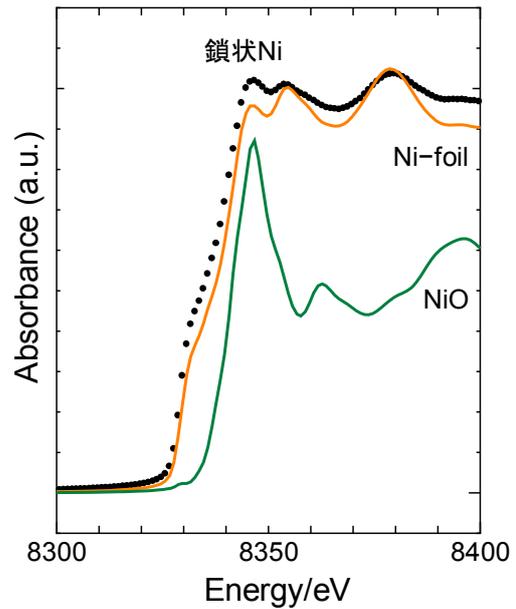


図 1 Ni ナノ粉末の初期状態 (Ni K-XANES)

温を行った後、NO ガスを導入し 30 分保持、その後 NO+O₂ にガスを切り替えて 30 分保持、NO+O₂ 雰囲気中で室温まで降温した。図中の各測定結果は、① 室温、② He 雰囲気中 400 °C、③ NO 雰囲気中、400 °C、④ NO+O₂ 雰囲気中、400 °C、⑤ NO+O₂ 雰囲気中、室

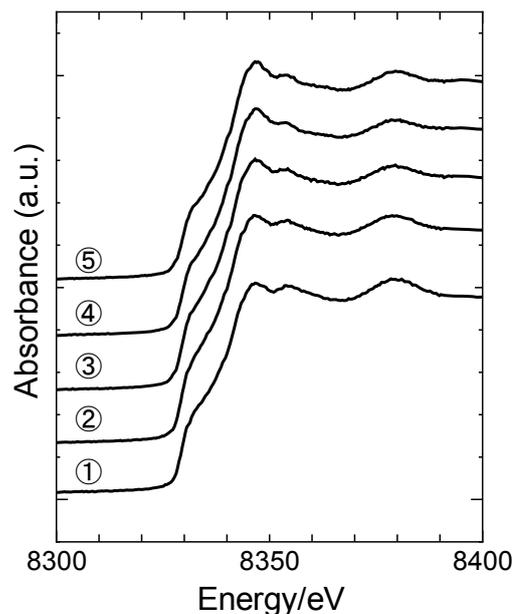


図 2 Ni ナノ粉末への NO 吸着挙動 (Ni K-XANES)

表 1 温度、雰囲気による Ni 粉末の NO 吸着反応

条件	金属	NiO
① 室温、He 雰囲気	96 %	4 %
② 400 °C、He 雰囲気	93 %	8 %
③ 400 °C、NO 雰囲気	89 %	11 %
④ 400 °C、NO+O ₂ 雰囲気	86 %	14 %
⑤ 室温、NO+O ₂ 雰囲気	88 %	12 %

温である。図 2 の XANES に着目すると、8345 eV のホワイトライン強度が、NO 導入に伴ってわずかではあるが強くなっており、Ni-O 結合の生成を示唆している。Ni-O 結合生成の割合を概算するために、各段階での XANES スペクトルに対し、金属と NiO のスペクトルを用いてパターンフィッティングを行って比率を求めた。フィッティングに用いた標準スペクトルは室温下で測定した結果を用いた。完全には一致しないものの、Ni-O 結合生成量の指標と考えている。その結果を表 1 に示すが、③NO 導入、④NO+O₂ 雰囲気において Ni-O 結合が増加していることが示唆される結果であった。しかしながら、②He 雰囲気中においても Ni-O 結合が増加しており、この点は今後の課題である。図 3 の振動構造および図 4 の動径構造関数においても各段階において変化が認められている。図 3 に着目すると②、③、④、⑤と段階を経るに従い、 k の大きな領域での振幅が大きくなっている。また、図 4 の動径構造関数においては、初期状態では 0.2 nm 近傍では 1 成分であったピークが、②、③、④、⑤と段階を経るに従い大きく 2 成分となっている。これは、金属成分の Ni-Ni 結合において異なる結合長を持つ 2 種の結合に変化したことを示していると考えられる。一方、Ni 表面に吸着した NO の O と表面の Ni の結合については、酸化物の結果より主ピー

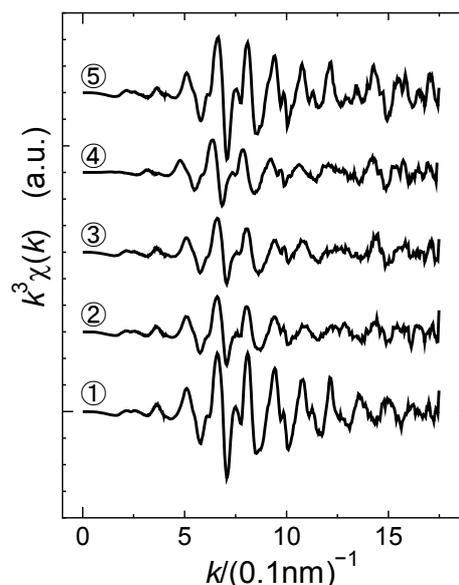


図 3 Ni ナノ粉末への NO 吸着挙動 (振動構造)

クの裾に現れるはずであり、0.17 nm 付近のピークがこれに相当すると考えている。このピーク強度は主ピークの分裂と対応して強くなっている。従って、主ピークの分裂に関しては、NO 吸着の影響を反映している可能性があるが、断定するためにはさらなる実験と解析が必要である。

4. まとめ: Ni ナノ粉末への NO 吸着挙動を in-situ XAFS 法により評価することが可能であることを確認することが出来た。今後は他の金属系、触媒開発への応用をすすめていく。

参考文献

- [1] M. Majima et al., SEI Technical Review, 160, 6(2002).
- [2] http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/exp/goods/goods_index.html

成果発表状況:

- 学会・論文発表: 予定なし
- 特許: 検討中
- 新聞・雑誌発表: 予定なし

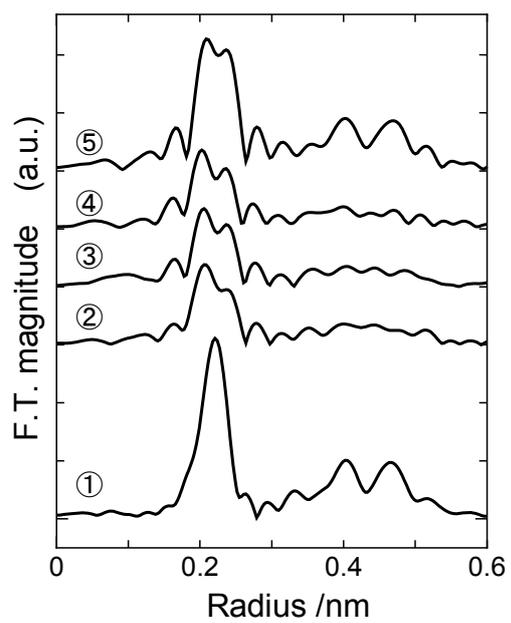


図4 Ni ナノ粉末への NO 吸着挙動
(動径構造関数)