

# セラミックスリアクターでディーゼル排ガスを浄化

## フィルター方式に代わる技術でNOxとPMを同時に除去

セラミック電極での酸化還元反応により、酸素共存下でもディーゼル排ガスなどの固体炭素系化合物（PM）の酸化とNOxの浄化を同時に行える新しい電気化学セラミックリアクターを開発した（図1）。従来のPMフィルター方式と異なり、再生処理は必要とせず、アルミン酸カルシウム（ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ）を混合したセラミック電極で生成する活性な酸素によって固体炭素などを連続的に除去可能である。これらは、ディーゼルエンジンなどの排ガス処理において新しいゼロエミッション排ガス技術として期待できる。

New electrochemical reactor has been developed, which makes it possible to oxidize particulate matter (PM) or solid carbon-based emission, and simultaneously to clean up nitrogen oxide (NOx), through the redox reactions in an electrochemical ceramic reactor. In contrast to the conventional PM filter system, the electrochemical ceramic reactor can decompose PM continuously by using active oxygen generated from a ceramic electrode mixed with calcium aluminate ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) without requiring regeneration. The new reactor is expected to serve as new technology for zero-emission exhaust gas cleanup in the treatment of diesel exhaust gas.

### ディーゼルエンジンの排ガスをきれいに

エネルギーの有効利用と環境保全を両立させた持続可能な社会を支えるためには高効率なシステムへの移行が必要である。特に、自動車などから排出される二酸化炭素の削減においても、動力システムでの燃費向上が重要である。化石燃料から動力へのエネルギー変換効率が高い燃焼方式としてディーゼルエンジンが知られている。既存のガソリンエンジンからディーゼルエンジンへの転換により、約15～20%の二酸化炭素の低減が可能といった試算もある。ディーゼルエンジンの問題として、空気と燃料の混合後、

圧縮での自己燃焼を利用するため、排ガス中の酸素濃度が高く、触媒でのNOxの連続浄化が難しいことがあげられる。さらに、炭素系微粒子などのPM（粒子状物質）が多く含まれるため、その同時除去が必要である。例えば都市部でのPMは、図2のように輸送用トラックなどのディーゼル排ガスが原因のものが多く、それらの低減は生活環境を守る上で早急に対処しなければならない問題のひとつである。さらに排ガス規制も年々厳しくなっており、現在議論されている削減目標（環境省中央環境審議会「今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について（8次答申）」2005

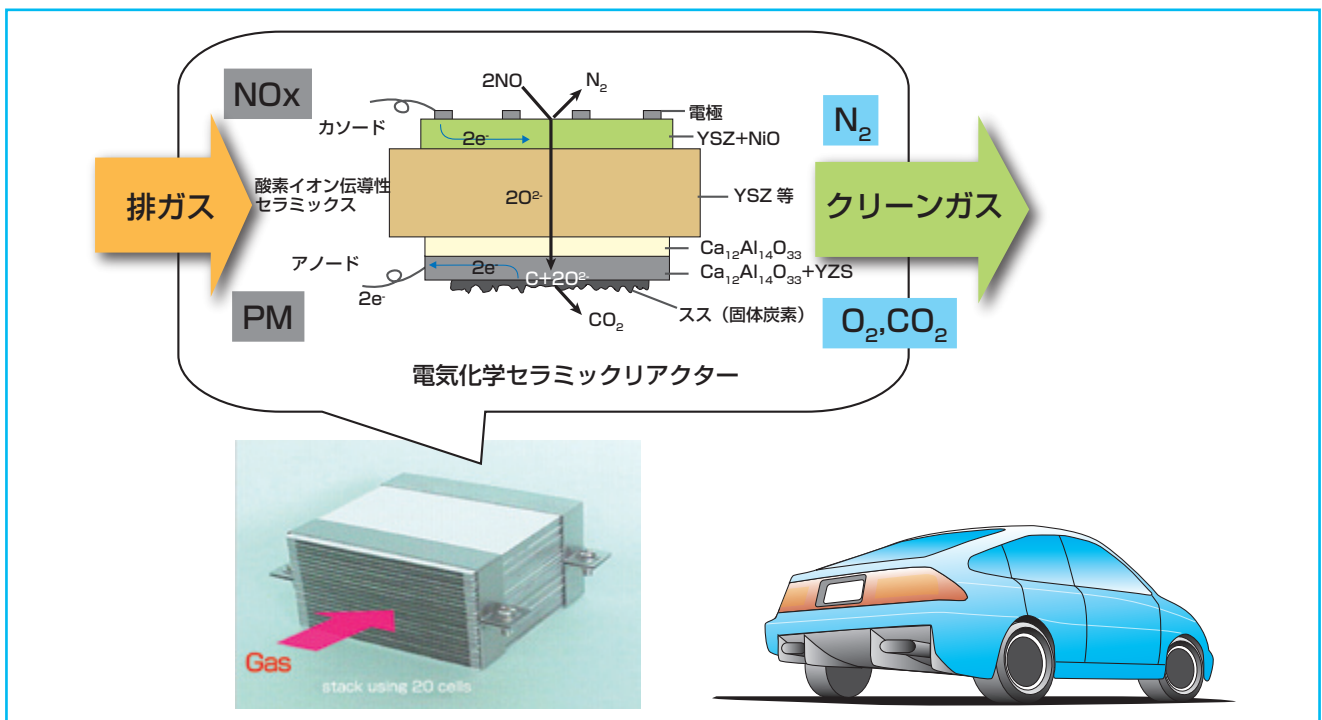


図1 電気化学セラミックリアクターを利用する排ガス浄化

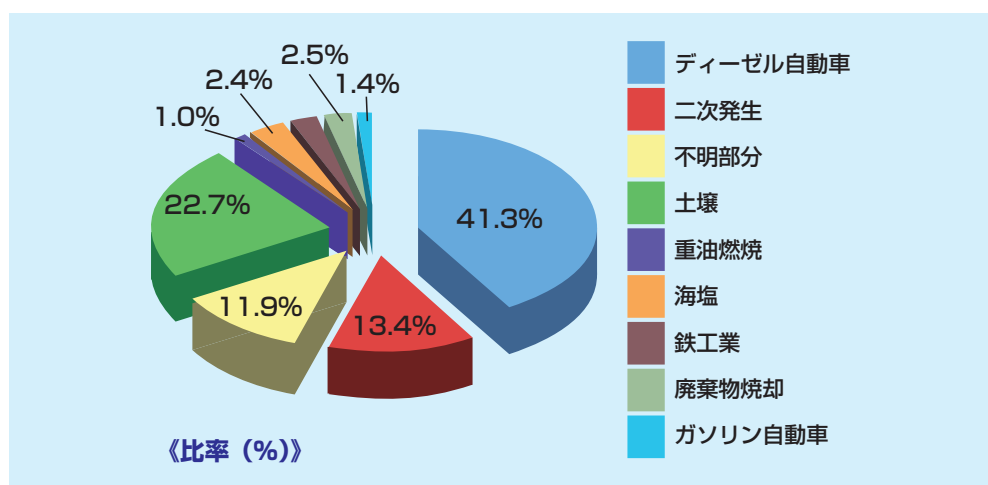


図2 東京都内での浮遊粒子状物質 (PM) の発生源  
梶原ら、「ディーゼル車排ガスの微粒子除去技術」、シーエムシー出版、2001年

年2月22日)では2009年までにガソリン、ディーゼルエンジンに関わらず、PM、NO<sub>x</sub>の除去率はそれぞれ99%および96%(対1970年代)と規制値を厳しくする方向で進んでいる。今後もゼロエミッションへ向けて、有害物質の除去率が高い浄化技術が必要となる。

### これまでの排ガス浄化技術

既存の排ガス浄化技術として、NO<sub>x</sub>の除去には金属三元触媒などの貴金属触媒や尿素などの還元剤を利用する還元反応が用いられている。しかし、化学平衡反応を利用する触媒方式では、NO<sub>x</sub>低減率の向上が技術的に難しくなっている。一方、PMなどの固体物質は化学的に除去することが難しいため、後付けのフィルター方式などにより物理的に回収されている。また、他の技術も排ガスの温度をはじめ、条件によっては除去率が上がらないといった問題がある(表1)。このため、ディーゼル排ガスの浄化技術として、高酸素濃度でも完全にNO<sub>x</sub>を無害な酸素と窒素に分解し、同時に、燃焼しにくい固体炭素や分子量の大きな炭

化水素などを連続的に酸化して除去する新しい技術が求められている。

### 電気化学セラミックリアクターの開発と排ガス浄化への利用

われわれの研究グループでは、酸素イオン伝導性セラミックス材料を利用する電気化学セラミックリアクターによる浄化技術を研究している<sup>1)</sup>。イットリア固溶酸化ジルコニウム(YSZ)セラミックス基板を電解質とし、酸化ニッケル(NiO)とYSZからなる還元電極(カソード電極)をスクリーンプリント法によって電解質表面へ形成し、組成と焼成条件を変化させることにより電極の組織制御を行う。これまで、電極構造としてマクロな多孔質構造が利用されていたが、組織制御が行われない場合、酸素およびNO<sub>x</sub>の酸素がYSZ上の活性な欠陥サイトで選択性がなく反応するため、共存する酸素が反応して無駄な電流が必要であった。一方、還元電極(カソード電極)の初期構造として空孔が少ない緻密構造の混合組成電極を形成し、電気化学

表1 電気化学セラミックリアクターでの排ガス浄化と既存技術の比較

方式		除去特性		問題
		PM	NO <sub>x</sub>	
DPF/強制再生式	フィルター	~98%	減少しない	後付け可能、加熱装置が必要
DPF/連続再生式	フィルター+酸化触媒	60~90%	減少しない	後付け可能、反応するまで時間がかかる
DPF/非再生式	フィルター	~98%	減少しない	後付け可能、取り外し再生必要
触媒方式	酸化触媒	30~50%	減少しない	除去率が低い
電気化学リアクター方式	リアクター	>90%	分解可能	加熱不必要

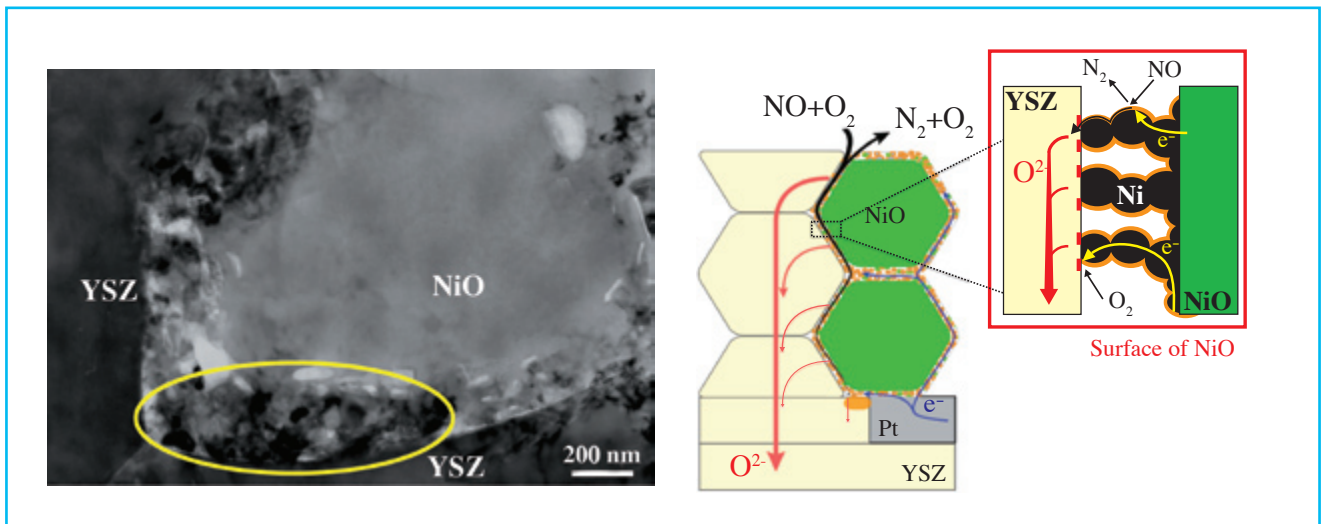


図3 電気化学セラミックリアクターのナノ組織制御

的な自己組織反応により、図3に示すような粒子界面でナノ空孔を形成することができた。形成されたナノ空孔とイオン伝導体粒子の界面に形成するナノサイズニッケルの作用により、酸素共存下でのNO<sub>x</sub>反応選択性の向上と、低電力でのNO<sub>x</sub>分解に成功した(図4)<sup>2-5)</sup>。さらに、これらの還元電極構造を制御する事により、2~10%高酸素濃度の排ガス中の1000ppmまでのNO<sub>x</sub>を連続的に窒素と酸素に分解する事が可能である。さらに、大面積のセル製造によるスタック化技術や排ガス中の廃熱を利用し、熱電セラミックスを用いた発電を利用し、外部からの電源を用いな

い、電気化学セラミックリアクターを自立作動させる技術も開発した<sup>5)</sup>。

### 電気化学リアクターの酸化反応を利用する浄化技術 - PM分解への応用 -

このセラミックリアクターでは酸素イオン伝導性固体電解質中へNO<sub>x</sub>の酸素分子をイオンとして引き込み、もう一方の酸化電極(アノード電極)から、電子と酸素分子として排出するため、酸化電極中では活性な酸素の放出を伴う。この活性な酸素ガスを利用することにより、PMなどの固体炭素を直接酸化燃焼できることが考えられる。電気化学セラミックリアクターでの酸化反応の利用をめざして、固体炭素などを電極上で直接酸化する電極材料を検討した結果、電界制御により酸素ラジカル生成を促進するアルミン酸カルシウム(Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>)などを混合する事により、効率的に固体炭素を直接分解することを見いだした(図5、表2)。

アルミン酸カルシウムは一般にセメントなどの添加剤として用いられる材料であるが、酸化処理等により活性な酸素ラジカル(O<sup>-</sup>)を解離することが報告されている<sup>6)</sup>。このアルミン酸カルシウムを酸素イオン伝導性材料(YSZ等)と混合し、セラミックリアクターの酸化電極として利用することにより、酸化反応への利用が期待できる。

電気化学セラミックリアクターの構成を図1に示す。NO<sub>x</sub>分解に用いた電気化学リアクターと同様に、YSZセラミックなどの酸素イオン伝導体である基板上へ、還元電極として、NiOとYSZの混合電極をスクリーンプリントで形成する。新たに、酸化電極には8YSZと混合したアルミン酸カルシウムを数十μmの厚さでスクリーンプリントし、両面へメッシュ形状の白金または銀電極を配電のためプリントした。このとき、アルミン酸カルシウムは10-

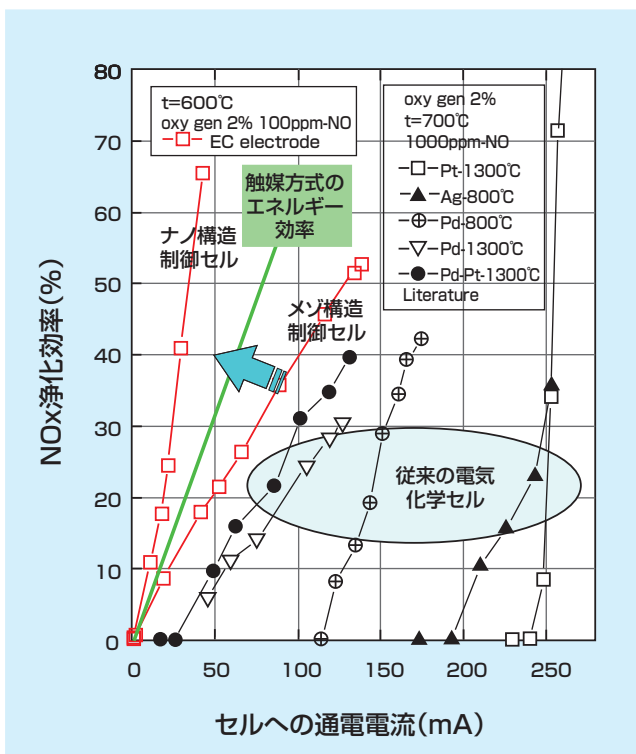


図4 電気化学セラミックリアクターによるNO<sub>x</sub>選択分解

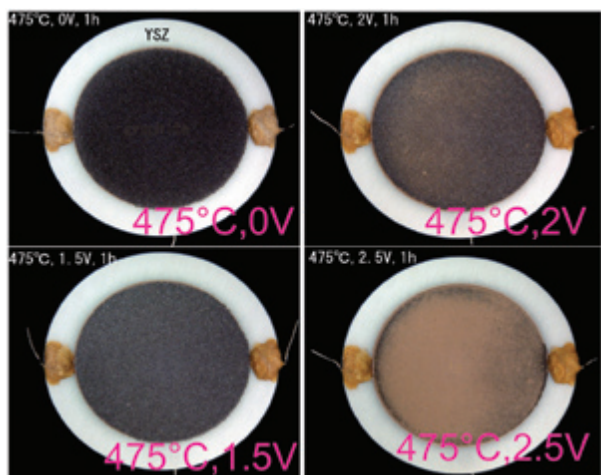


図5 セラミックリアクターによる電気化学的なPM除去

15wt%の割合で電極へ混合した。これらを通常のセラミックス製造プロセスで焼成し、電気化学セラミックスリアクターとした。

### 新開発セラミックスリアクターの性能

次に、400～500℃で電気化学セラミックスリアクターに直流電界をかけ、電極上の電気化学反応によって固体炭素が燃焼することを調べた（模擬PMとして、酸化電極ヘグラファイトを塗布し、大気中500℃で一度焼成して実験に使用した）。その結果、500℃以下で、電界をかけない場合は変化は認められなかったが、直流電界をかけるとただちに、表面に塗布した炭素が燃焼し、電気化学的に炭素が直接除去できることが分かった（図5）。また、電圧の増加とともに、酸化速度が速くなる事が分かった。さらにNO<sub>x</sub>を共存させることにより、還元電極でのNO<sub>x</sub>の分解も進み、電気化学反応を利用し、図1のような機構で、NO<sub>x</sub>と固体炭素が同時かつ連続的に除去できることが分かった（図6）。さらに、疑似PMであるグラファイトの除去量を調べるため、475℃、2Vでのグラファイト除去量を重量変化により測定した結果、アルミン酸カルシウムを酸化電極へ分散した場合 $1.3 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>・hの速度で固体炭素が

表2 酸化（アノード）電極材料と炭素分解量の関係（475℃）

電極材料	炭素分解量 (mol / cm <sup>2</sup> - h)
Pt+8YSZ (ジルコニア)	$0.3 \times 10^{-5}$
Ag+8YSZ (ジルコニア)	$0.7 \times 10^{-5}$
Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> + 8YSZ (ジルコニア)	$1.3 \times 10^{-5}$

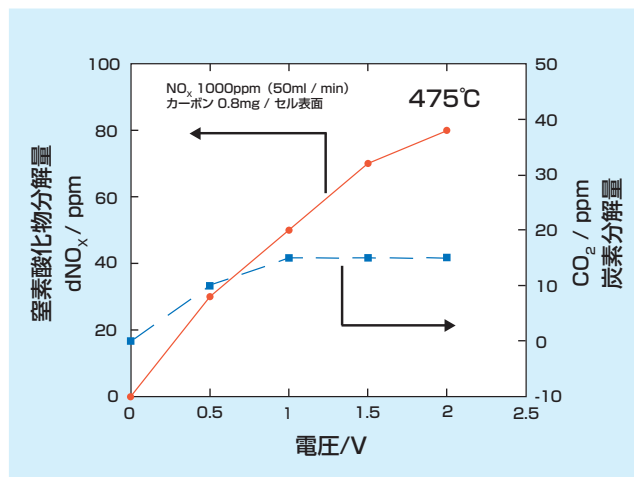


図6 セラミックリアクターでの固体炭素系の粒子状物質（PM）と窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の同時分解（印加電圧と炭素および窒素酸化物分解量の関係）

燃焼することが分かった（表1）。これは、ディーゼルエンジンを搭載するトラック等が60km/hで走行中、約1時間で排出するPM量が0.19gと仮定すると、電極面積が約100×100cmの電気化学セラミックリアクターで処理できることを示している。

この研究成果によりNO<sub>x</sub>とPMなどの分解が同じ電気化学セラミックリアクターで行えるため、これまでのPMフィルター装置に代わる新しいディーゼル排ガス浄化システムの提唱が可能である。また、VOCの分解や酸化・還元反応を利用する化学工業プロセスなどへの利用といった多くの用途が期待できる。

#### 参考資料

- <sup>1)</sup> S. Bredhikhin, M. Awano : Solid State Ionics, 152-153, 727-733 (2002) .
- <sup>2)</sup> 藤代芳伸ら：セラミックス、38、520-523 (2003) .
- <sup>3)</sup> 淡野正信：AIST Today, Vol.1, No.11, p. 14 (2001) .
- <sup>4)</sup> 藤代芳伸：AIST Today, Vol.3, No.9, p. 13 (2003) .
- <sup>5)</sup> 藤代芳伸：AIST Today, Vol.5, No.3, p. 26 (2005) .
- <sup>6)</sup> K. Hayashi, S. Matsuishi, N. Ueda, M. Hirano and H. Hosono : Chem. Mater., 15, 1851-1854 (2003) .

#### ● 問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所 中部センター

先進製造プロセス研究部門 機能モジュール化研究グループ

主任研究員 藤代 芳伸

E-mail: y-fujishiro@aist.go.jp

〒463-8560

名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98