

電気化学的触媒促進効果を利用した 生活環境浄化リアクタの創出と応用

(課題番号 17360391)

平成17年度～平成19年度科学技術研究費補助金(基盤研究(B))

研究成果報告書

平成20年4月

研究代表者 町 田 正 人

(熊本大学大学院自然科学研究科 教授)

はしがき

本報告書は平成 17 年度～19 年度において、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (B) (課題番号 17360391) を受けて実施した研究の成果をまとめたものである。

本研究ではプロトン伝導性高分子固体電解質を用いて水蒸気から活性水素を電解生成し、酸化性有害物質を常温で高効率に還元浄化する全く新しい電気化学触媒リアクタの開発を検討した。本リアクタの構成要素となる高活性な電極ならび触媒機能物質を開発するとともに、固体電解質への通電が及ぼす触媒作用の促進効果を利用して電気化学触媒の新しい応用分野を切り開くための基本原理を検討した。応用分野としていずれも社会的要請の高い、「排ガス浄化」、「生活空間浄化」および「飲料用水浄化」に着目し、基本触媒反応設計から、触媒および電極の物質設計、電気化学的制御、リアクタ構造の最適化まで一連の基礎研究を展開した。

研究組織

研究代表者： 町田正人(熊本大学大学院自然科学研究科 教授)

研究分担者： 池上啓太(熊本大学大学院自然科学研究科 助教)

交付決定額(配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	8,300,000	0	8,300,000
平成 18 年度	3,500,000	0	3,500,000
平成 19 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
総 計	15,500,000	1,110,000	16,610,000

研究発表

(1)学術論文

1 . S.Hamada, K.Ikeue, M.Machida

“Catalytic Role of Intercalated Pt Complex in Thermal Decomposition of Nitrate-type Hydrotalcite to Porous Structure”

Chemistry of Materials, Vol.17, No.19, 4873-4879, 2005

- 2 . M.Machida, K.Sato, I.Ishibashi, M.A.Hasnat, K.Ikeue
 "Electrocatalytic Nitrate Hydrogenation over H^+ -Conducting Solid Polymer Electrolyte Membrane/Modified Cathode Assembly"
Chemical Communications, No.7, 732-734, 2006

- 3 . S.Hamada, K.Ikeue, M.Machida
 "Catalytic $NO-H_2-O_2$ Reaction over Pt/Mg-Al Oxides Prepared from $PtCl_6^-$ and $Pt(NO_2)_4^-$ -Exchanged Hydrotalcites"
Applied Catalysis B: Environmental, Vol.71, No.1-2, 1-6, 2007

- 4 . S.Hamada, S.Hibarino, K.Ikeue, M.Machida
 "Preparation of Supported Pt-M Catalysts (M=Mo and W) from Anion-exchanged Hydrotalcites and their Catalytic Activity for Low Temperature $NO-H_2-O_2$ Reaction"
Applied Catalysis B: Environmental, Vol.74, No.3-4, 197-202, 2007

- 5 . I.Ishibashi, Y.Fujisaki, S.Hamada, K.Ikeue, S.Yamauchi, M.Kimura, M.Machida
 "Low-temperature Electrocatalytic NO_x Reduction Using Solid Polymer Electrolytes"
Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.172, 611-612, 2007

- 6 . K.Ito, S.Kakino, K.Ikeue, M.Machida
 "NO Adsorption/desorption Property of TiO_2-ZrO_2 Having Tolerance to SO_2 Poisoning"
Applied Catalysis B: Environmental, Vol.74, No.1-2, 137-143, 2007

- 7 . 町田正人、山口剛
 「高分子固体電解質膜を用いる生活環境浄化リアクター」
 電気化学、76 巻、1 号、65-69、2008

- 8 . K.Ikeue, S.Mizukami, A.Kuroda, S.Hamada, A.Hongo, Y.Kitajima, M.Machida
 "Noble-Metal-Containing Nanoporous Carbon Synthesized within the Interlayer Space of Montmorillonite and Its Catalytic Property"
Journal of Physical Chemistry C, 投稿中

- 9 . M.A.Hasnat, I.Ishibashi, K.Sato, R.Agui, K.Ikeue, M.Machida
 Electrocatalytic Reduction of Nitrate over Cu-Pd and Cu-Pt Cathode/ H^+ -Conducting Solid Polymer Electrolyte Membrane Assemblies
Applied Catalysis B, Environmental, 投稿中

(2)学会発表

- 1 . S.Hamada, K.Ikeue, M.Machida
“Catalytic Property of Pt-M/Mg-Al-O (M=Mo and W) for Low Temperature NO-N₂-O₂ Reactions”
The 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2005 年
- 2 . K.Ito, S.Kakino, K.Ikeue, M.Machida
“NO_x Adsorption Properties of Inorganic Porous Materials in the Presence of Water Vapor and SO₂”
The 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2005 年
- 3 . 佐藤貴和子、池上啓太、町田正人
「電気化学メンブレンリアクタを利用した硝酸イオン還元反応」
第 42 回化学関連支部合同九州大会、2005 年
- 4 . 濱田心、池上啓太、町田正人
「貴金属架橋型ハイドロタルサイトの局所構造と反応性」
第 96 回触媒討論会、2005 年
- 5 . 伊藤和紘、柿野修一、池上啓太、町田正人
「金属酸化物系NO_x吸着剤のSO_x耐性」
第 96 回触媒討論会、2005 年
- 6 . 藤崎陽次、石橋功、池上啓太、町田正人
「NO-H₂-O₂ 反応への電気化学メンブレンリアクタの適用(4)」
第 96 回触媒討論会、2005 年
- 7 . 佐藤貴和子、石橋功、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気化学メンブレンリアクタの適用」
第 96 回触媒討論会、2005 年
- 8 . 石橋功、佐藤貴和子、藤崎陽次、池上啓太、町田正人
「高分子固体電解質膜への電極形成と還元触媒反応への応用(2)」
第 96 回触媒討論会、2005 年

- 9 . M.Machida, Y.Fujisaki, S.Hamada, I.Ishibashi, K.Ikeue
“Low Temperature Electrocatalytic NO_x Reduction Using Solid Polymer Electrolytes”
PACIFICHEM05, 2005 年
- 10 . M.Takenami, K.Ito, K.Ikeue, M.Machida
“The Synthesis of New Porous Materials Using Intercalation of Layered Metallic Hydroxide”
PACIFICHEM05, 2005 年
- 11 . 石橋功、佐藤貴和子、藤崎陽次、池上啓太、町田正人
「高分子固体電解質膜への電極形成と還元触媒反応への応用(3)」
第 97 回触媒討論会、2006 年
- 12 . 石橋功、佐藤貴和子、M.A.Hasnat、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気ブレンリアクタの適用」
日本化学会第 86 春季年会、2006 年
- 13 . 小川正勝、濱田心、池上啓太、町田正人
「ハイドロタルサイト化合物を用いた担持金属触媒の合成と硝酸イオン還元特性」
第 43 回化学関連支部合同九州大会、2006 年
- 14 . Y.Fujisaki, I.Ishibashi, S.Hamada, K.Ikeue, S.Yamauchi, M.Kimura, M.Machida
“Low-temperature Electrocatalytic NO_x Reduction Using Solid Polymer Electrolytes”
5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5), 2006 年
- 15 . 佐藤貴和子、石橋功、M.A.Hasnat、安居院綾子、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気化学メンブレンリアクタの適用」
第 98 回触媒討論会、2006 年
- 16 . M.A.Hasnat, K.Sato, I.Ishibashi, R.Agui, K.Ikeue, M.Machida
“Selective Reduction of Nitrate on Pt-Cu Electrodes/H⁺-conducting Solid Polymer Electrolyte Membrane Assemblies”
4th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT4), 2006 年
- 17 . S.Yamauchi, S.Sakuma, M.A.Hasnat, I.Ishibashi, S.Hamada, K.Ikeue, M.Machida
“Electrocatalytic Reduction of NO_x over Pt or Pd Cathode on Solid Polymer Electrolytes”

7th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2007 年

18. 石橋功、佐藤貴和子、M.A.Hasnat、安居院綾子、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気化学メンブレンリアクタの適用(3)」
第 99 回触媒討論会、2007 年
19. M.A.Hasnat, K.Sato, I.Ishibashi, R.Agui, K.IKeue, M.Machida
“Selective Electrocatalytic Reduction of NO_3^- and NO_2^- Ions by Ternary Metal–Solid Polymer Electrolyte Assemblies”
Europacat-VIII, 2007 年
20. 安居院綾子、日隈聡士、M.A.Hasnat、池上啓太、町田正人
「電気化学メンブレンリアクタによる飲料水中の硝酸イオン還元」
第 14 回九州夏期セラミックス研究会、2007 年
21. 安居院綾子、M.A.Hasnat、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気化学メンブレンリアクタの適用(4)」
第 100 回触媒討論会、2007 年
22. 安居院綾子、石橋功、佐藤貴和子、M.A.Hasnat、池上啓太、町田正人
「金属電極 イオン伝導性高分子固体電解質膜アセンブリによる硝酸イオン除去」
第 44 回化学関連支部合同九州大会、2007 年
23. 安居院綾子、M.A.Hasnat、日隈聡士、山口剛、池上啓太、町田正人
「硝酸イオン還元反応への電気化学メンブレンリアクタの適用(5)」
第 101 回触媒討論会、2008 年

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

1. 有害ガス処理装置および水処理装置
発明者：町田正人、山内四郎、木村 秀、山地 茂
権利者：三菱電機、熊本大学
特願 2006-054385 (平成 18 年 3 月 1 日出願)

研究成果

1 はじめに

プロトン伝導性高分子固体電解質(SPE)を用いた燃料電池が世界中で研究されている。一方で、ほぼ同じ構造をリアクターとして応用する研究も進んでいる。たとえば、Nafion に多孔質電極を付け直流電圧を印加すると、陽極側の水蒸気は H^+ と O_2 とに解離し、 H^+ は H_3O^+ として陰極側に移動する。陰極側で H^+ は H_2 になり空気中の O_2 と反応して水分子として放出される。この原理に基づく小型除湿器はすでに実用化されて 10 年近くになる¹⁾。陰極上で発生する水素は反応性が高く、酸化性有害物質を高効率に還元浄化する全く新しい応用が期待できる。本リアクターは構造が簡単で小型な上、常温で作動し、気相でも液相でも利用できる汎用性をも兼ね備えており、「生活環境浄化リアクター」として期待できる。以下では室内空気に含まれる窒素酸化物(NO_x)の浄化と飲料水に含まれる硝酸性窒素(NO_3^-)の浄化の二つの例について紹介する。

2 常温 NO_x 還元への応用

2.1 NO_x 還元用膜型電気化学リアクター

NO_x 浄化法の一つとして、セラミックス系固体電解質を用いた電気化学セルの利用が 1970 年代から検討されてきた²⁾。その基本原理を Fig.1 に示す。 NO を陰極上で解離させ、生じる O^{2-} を酸素イオン伝導膜で陽極側に取り除くことで浄化できる。しかしながら、セラミックス系酸素イオン伝導膜を用いた場合では、600 以上の高温が必要である上に、大過剰の O_2 共存下では O_2 が陰極上で主に反応するため NO 浄化効率は著しく低下してしまう。また、セラミックス系プロトン伝導体を用いて水蒸気を電気分解し、陰極上で発生する水素との反応によって NO を還元できる³⁾。この場合においても、プロトン伝導に高温が必要で、 O_2 共存下では H_2 - O_2 反応が優先的に起こって NO 浄化効率は低下してしまう。電極触媒の改良によってより O_2 被毒の少ないリアクターも開発されつつあるが⁴⁻⁷⁾、いずれにしても高温での利用が対象である。筆者らは全く別のアプローチで大気中・常温作動化を目指して検討している。

環境触媒の分野で水素を還元剤として用いる NO 還元が常温付近では過剰 O_2 存在下においても進行することが明らかになってきた⁸⁻¹⁷⁾。Fig.2 に担持 Pt 触媒の過剰 O_2 存在下における NO - H_2 反応の温度依存性を示す。 NO 還元は 40 度ですでに開始し、60 度で最大活性を与える。 H_2 (0.28%)の 36 倍も高い濃度で存在する O_2 (10%)が共存する排気中で、低濃度(0.08%)の NO をほぼ完全に転化するというきわめて高い選択性が達成されるのが分かる。単純な H_2 - O_2 反応であれば室温以下でも完結するにも関わらず、 NO の存在下では H_2 - O_2 反応は著しく阻害され、 NO - H_2 反応の選択性が発現するのである。そこで同じ温度域で高いプロトン伝導性を示す Nafion 膜と Pt 電極触媒とを組み合わせることによって、常温作動 NO_x 浄化リアクター(Fig.3)を構築した^{18,19)}。基本原理は Fig.1

と全く同じであるが、共存 O_2 による被毒がより少ない NO_x 還元を常温付近で達成できるという優位性を有する。

2.2 SPE リアクターを用いる NO_x 還元

Nafion-117 膜(有効膜面積 6 cm^2)の両面に Pt を無電解メッキし、電極を形成した。得られた電極 / SPE 複合体を用いて、リアクターを構成し、陽極側に飽和水蒸気を含む N_2 もしくは air、陰極側に 0.1% NO/He を供給しながら通電した。Fig.3 に示すように通電開始直後から陰極上で NO 還元が開始した。これは陰極で発生した H_2 と NO との反応を示すが、単純な触媒反応とは異なる。比較のために、通電しない条件で外部からリアクターに $NO-H_2$ 混合ガスを供給し、 NO_x 浄化率を測定した(Fig.4)。同じ H_2 濃度において、通電時の方が明らかに NO 転化率は高い。また、非通電時は、2%以上の H_2 濃度で NO 転化率が飽和する傾向にある。

種々の陰極ガス組成において得られた CV 曲線は、共通してプロトン還元に伴う陰極電流を与えた NO の電気化学的還元($2NO + 4H^+ + 4e^- = N_2 + H_2O$ $E^\circ=1.46V$)によるシグナルは観察されなかった。しかしながら、 $-0.3V$ (vs $Ag/AgCl$)付近の電流値は、ガス組成に依存することから、この電位におけるクロノアンペロメトリー測定を試みた。Fig.5 に陰極に供給するガスと陰極電流の経時変化を示す。He から 1% NO/He へとガス組成を切り替えると同時に、電流値が増大した。同様の効果は、陰極へ供給するガスを He から 10% O_2/He へと切り替えた場合に、より顕著に見られた。いずれの場合も、発生した水素の一部は、 NO あるいは O_2 の還元反応に消費されていた。以上の結果は、Pt 陰極上での H^+ 還元反応が、 NO によって促進されることを示唆している。

2.3 共存酸素の影響

SPE リアクター(有効面積 0.8 cm^2)と担持 Pt 触媒(1wt%Pt/ZSM-5)充填層とを組み合わせ、 O_2 共存下における NO 還元を試みた。リアクター陰極側出口における NO_x 濃度及ばず O_2 濃度および電流値の影響を Fig.6 に示す。 O_2 が共存しない場合、電流値の増加とともに NO_x 濃度は低下し 20mA 以上ではほぼ完結した。 O_2 共存下では若干除去率は低下するものの高電流値では同等の性能が確認できる。いずれの場合も出口ガス中に水素は検出されず、すべて陰極もしくは触媒層中で NO/O_2 と完全に反応している。

以上のように、電極 / SPE 複合体を用いて、過剰 O_2 中での $NO-H_2$ 反応が可能になった。既存技術では 200℃ 以上の高温を要していたのに対して、本リアクターは常温、大気中で NO_x を選択的に浄化できる。加熱装置や有害な還元剤を一切必要とせず、超小型で設置場所の制約がないなどの特徴を有するため、設備的に不十分な場所でも利用可能な即効性の高い技術として期待される。

3 飲料水中の硝酸性窒素浄化への応用

3.1 硝酸性窒素除去技術の必要性

地下水は飲料用として、また家庭用水や農業用水、工業用水として広範囲で利用さ

れている．しかし，近年，化学肥料や工業排水により，地下水中の硝酸性窒素の濃度が増加している．WHOによると世界中で硝酸性窒素による地下水汚染が顕在化している．体内に摂取された硝酸イオンは亜硝酸イオンに還元され，血液中のヘモグロビンや食物に含まれるアミンと反応して，メトヘモグロビンやニトロソアミンなどガン原因物質を生成し，糖尿病，アトピー等を誘発する．硝酸性窒素は浄水場での浄化が困難なうえ，現行の家庭用浄水器でも除去できない．硝酸イオンを窒素ガスに変換する浄化プロセスが理想的であるが，実用レベルに達しているものはない．安全な飲料水確保のためには，家庭レベルで利用できる硝酸性窒素の浄化技術が強く望まれる．筆者らは上述の電極 / SPE複合体からなるリアクターを硝酸イオン還元浄化装置として検討している²⁰⁾．

3.2 SPE 型リアクターによる硝酸性窒素の還元浄化

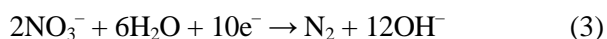
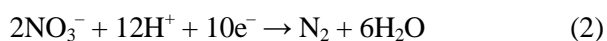
Fig.7 に示すバッチ式リアクターを用いて硝酸イオン還元特性を測定した．通電開始とともに陰極上では， H_2 の発生が観測され，それとともに硝酸イオンの還元が開始した．生成物としては反応初期に亜硝酸イオン(NO_2^-)が生成し，時間経過とともに減少に転じた．すなわち，硝酸イオン還元は亜硝酸イオンを経由する逐次反応と考えられる．同様に種々の金属を陰極として用いて硝酸イオン還元特性を評価した結果を Fig.8 に示す．Pt や Pd の活性は非常に低く，両者を複合化しても活性の向上は認められない．これに対して，Cu と Pt もしくは Cu と Pd を複合化することで飛躍的に活性が向上することが明らかになった．

亜硝酸イオンについても同様に還元反応を行い，反応速度定数，選択性を硝酸イオン還元の場合と比較して Table 1 に示す．Pd を用いた場合，Cu との複合化により硝酸イオンおよび亜硝酸イオン両方の還元に対する活性は飛躍的に増加した．一方，Pt を用いた場合は，Cu との複合化により硝酸イオン還元活性が大きく向上するが，亜硝酸イオン還元は改善されない．これが，Cu/Pt では Cu/Pd に比べて硝酸イオン還元時の亜硝酸イオン選択率が高くなる理由である．いずれの場合も，硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元は Cu が重要な役割を果たすと結論付けられる．

陰極表面上での硝酸イオン還元反応としては，触媒反応と電気化学的反応の 2 つの可能性が考えられる．触媒反応では，電気化学的に発生した水素と硝酸イオンが電極表面上で反応する．



一方，硝酸イオンが電気化学的に窒素へと還元される半反応が知られている．



これらの反応で，硝酸イオンがすべて窒素に還元されると仮定した場合，反応により生成する水酸化物イオンを考慮すると予測される反応完結後の pH の値はそれぞれ，12，7，13 となる．これに対して，本研究における Cu/Pt，Cu/Pd 系いずれの電極を用いた場

合も、反応完結時には pH が 12 前後に上昇した。すなわち、陰極上における硝酸イオン還元は触媒反応(1)によることが推定される。硝酸イオン還元反応を促進するためには、上昇する pH を抑制する必要がある。そこで、陰極側の溶液に pH 緩衝剤として二酸化炭素をバブリングしながら通電した。その結果、Fig.9 に示すように反応が大きく促進された。硝酸イオンの浄化速度は 4 倍向上し、その上、亜硝酸イオンの生成が著しく減少した。また、アンモニウムイオンの生成はいずれの場合も低いことが分かった。このように CO₂ による pH 緩衝によって、反応が著しく促進され、水素利用効率は 30% を越えるまで上昇した。

3.3 フローリアクターの試作と性能評価

バッチ式リアクターの SPE の 16.7 倍の有効膜面積 (100 cm²)を持つフロー式リアクターを試作した (Fig.10)。陰極溶液はリアクター内を U 字型に流れ、内側が陽極になる。U 字型にすることにより、硝酸イオンが効率よく電極に接することができる。試作器を用い供給量 0.1 L/h におけるミネラルウォーター中の硝酸イオンの還元を試みた (Fig.11)。F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺などの共存イオンの存在下、硝酸イオンのみが除去され、実用水に対しても十分高い性能を示すことが実証された。本リアクターの特徴は、有害な硝酸性窒素のみを高選択的に除去できる点にある。飲料水中に含まれるミネラル成分全部を取り除いたのでは、安全はあるが美味くない水になりかねない。味を損なうことなく有害な硝酸性窒素のみを除去する技術としてさらに改良を重ねたい。現在、日本国内の飲料水中の硝酸イオン基準値は 10 mg/L 以下である。より毒性の高い亜硝酸イオンについては 0.05mg/L、アンモニアについては 1.5mg/L (いずれも WHO ガイドライン値) が望まれる。

4 おわりに

高分子固体電解質膜(SPE)を用いた生活環境浄化リアクターの開発と応用について紹介した。本リアクターは常温で作動し、NO_x や硝酸イオンなど生活環境に存在する有害酸化性物質の還元浄化に応用できる。大気中でも水中でも利用できる汎用性を供え、水から還元剤をその場で生成するため安全な上、浄化対象物質の濃度に応じて通電する非定常的な運転による節電も可能である。本稿で述べたリアクターについてさらに改良を進めるとともに、新たな応用が期待される。

文献

- 1) S.Yamauchi and K.Inanaga, *Jpn. J. Tribology*, **38**, 99 (1993); <http://www.ryosai.co.jp/index1.html>.
- 2) S.Pancharatnam, R.A.Huggins, and D.M.Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 869 (1975).
- 3) T.Kobayashi, S.Morishita, K.Abe, and H.Iwahara, *Solid State Ionics*, **86-88**, 603 (1996).
- 4) T.M.Gur and R.A.Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1067 (1979).
- 5) T.Hibino, *Chem. Lett.*, 927 (1994).
- 6) F.J.Williams, N.Macleod, M.S.Tikhov, and R.M.Lambert, *Electrochim. Acta*, **47**, 1259 (2002).
- 7) S.Bredikhin, K.Maeda, and M.Awano, *Solid State Ionics*, **152-153**, 727 (2002).
- 8) K.Yokota, M.Fukui and T.Tanaka, *Appl. Surf. Catal.*, **121/122**, 273 (1997).
- 9) B.Frank, G.Emig, and A. Renken, *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**, 45 (1998).
- 10) A.Ueda, T.Nakato, M.Azuma and T.Kobayashi, *Catal. Today*, **45**, 135 (1998).
- 11) R.Burch and M.D.Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 115 (1999).
- 12) M.Machida, S.Ikeda, D.Kurogi, and T.Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 107 (2001).
- 13) M.Machida and T.Watanabe, *Appl. Catal. B: Environ.*, **52**, 281 (2004).
- 14) M.Machida and S.Ikeda, *J. Catal.*, **227**, 53 (2004).
- 16) S.Hamada, K.Ikeue, and M.Machida, *Appl. Catal. B: Environ.*, **71**, 1 (2007).
- 17) S.Hamada, S.Hibarino, K.Ikeue, and M.Machida, *Appl. Catal. B: Environ.*, **74**, 197 (2007).
- 18) M.Machida, E.Shono, M.Kimura, and S.Yamauchi, *Catal. Commun.*, **4**, 631 (2003).
- 19) I.Ishibashi, Y.Fujisaki, S.Hamada, K.Ikeue, S.Yamauchi, M.Kimura, and M.Machida, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, 611 (2007).
- 20) M.Machida, K.Sato, I.Ishibashi, M.A.Hasnat, and K.Ikeue, *Chem. Commun.*, 732 (2006).

Table 1 Rate constant and selectivity

	NO ₃ ⁻ reduction			NO ₂ ⁻ reduction	
	<i>k</i>	selectivity to		<i>k</i>	selectivity to
	/ min ⁻¹	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	/ min ⁻¹	NH ₄ ⁺
Pd	1.7 × 10 ⁻³	12	9	2.9 × 10 ⁻³	46
Cu/Pd	16.7 × 10 ⁻³	15	16	13.9 × 10 ⁻³	25
Pt	0.9 × 10 ⁻³	0	49	1.6 × 10 ⁻³	11
Cu/Pt	17.8 × 10 ⁻³	40	11	2.8 × 10 ⁻³	26

3000mg/L NO₃⁻ or NO₂⁻, 100mA, 3h, room temperature.

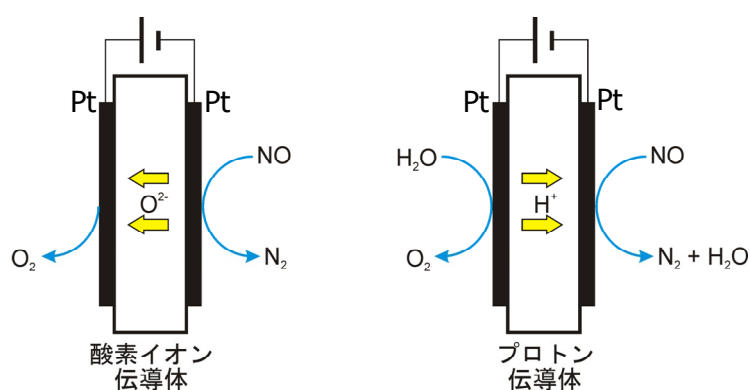
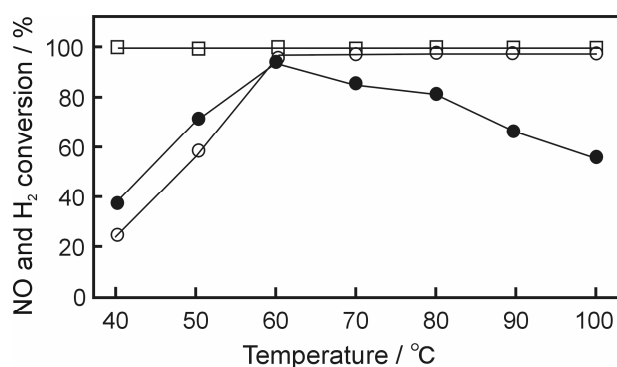
Fig.1 固体電解質膜を用いる NO_x 還元概念図 .

Fig.2 Pt 触媒上での H₂-O₂ 反応および NO-H₂-O₂ 反応の温度依存性 触媒: 1wt%Pt/ZSM-5 ,
□ H₂ 転化率 (H₂-O₂ 反応): 0.28% H₂, 10% O₂/He, W/F=0.24 g·s·cm⁻³ ,
● NO および ○ H₂ 転化率 (NO-H₂-O₂ 反応): 0.08% NO, 0.28% H₂, 10% O₂/He, W/F=0.24 g·s·cm⁻³.

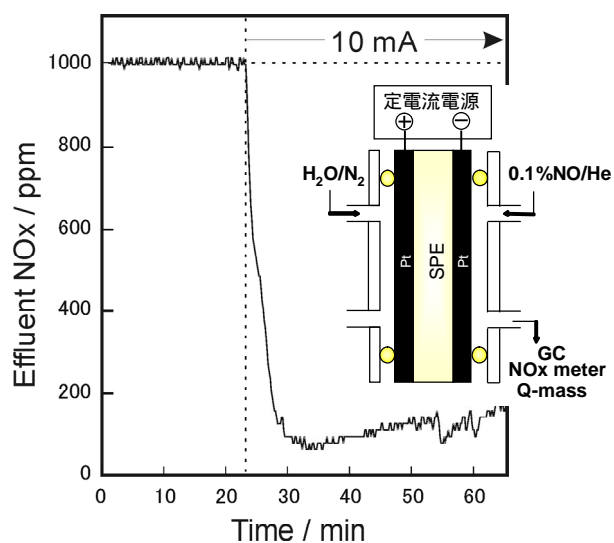


Fig.3 電極 / SPE 膜複合体を用いる NO_x 還元リアクターの構造と浄化特性 . 70 °C , Pt 陰極面積 6.0cm² , 0.1% NO/He , 10 cm³·min⁻¹ .

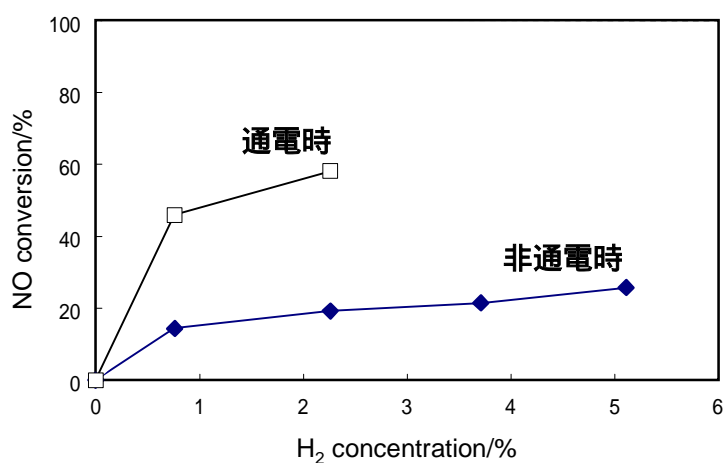


Fig.4 通電時および非通電時の NO_x 濃度の変化 . 通電時の H₂ 濃度は , Faraday 則より算出した . 非通電時は外部より H₂ を供給した . 70 °C , Pt 陰極面積 6.0 cm² , 0.1% NO/He , 10 cm³·min⁻¹ .

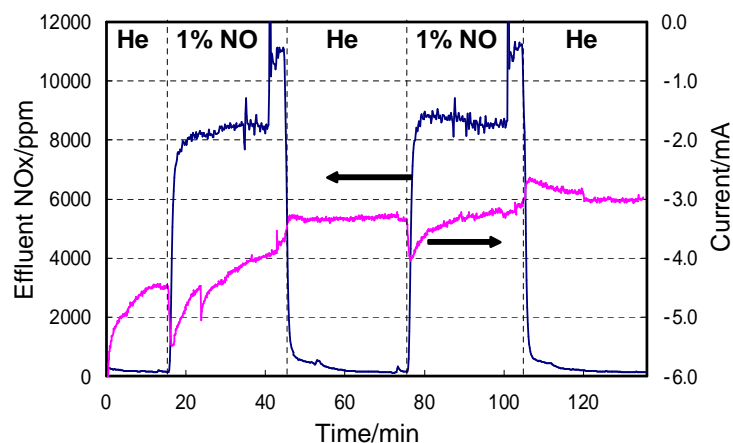


Fig.5 Pt 陰極を定電位に保持した場合の電流値に及ぼす供給ガスの影響 .50 , -0.3V vs Ag/AgCl , 1% NO/He あるいは He を供給 , $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

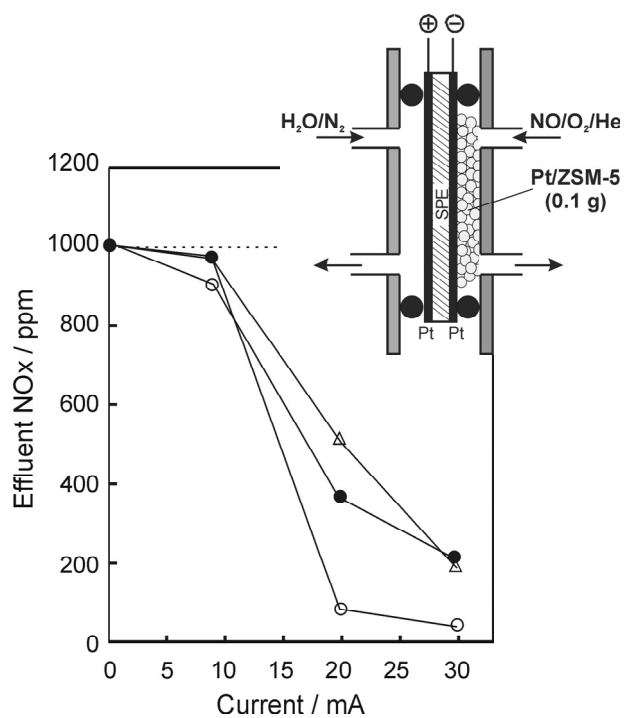


Fig.6 触媒層および電極 / SPE 膜複合体を用いる NO 還元にあつた共存 O_2 の影響 . 触媒 : 1%Pt/ZSM-5(0.1 g) , Pt 陰極面積 0.7 cm^2 , 70°C , O_2 濃度 : (○) 0% , (●) 2% , (△) 5% , 0.1% NO/He , $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

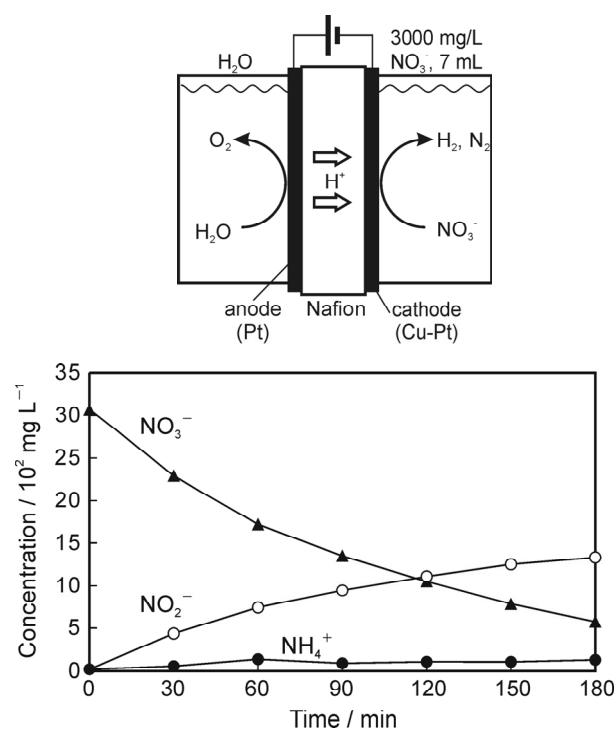


Fig.7 電極 / SPE 膜複合体を用いる硝酸イオン還元バッチリアクターの構造と浄化特性 . 室温 , Cu/Pt 陰極面積 6.0 cm² , 100 mA , NO₃⁻初濃度 : 3000 mg·L⁻¹ , 体積 7 mL .

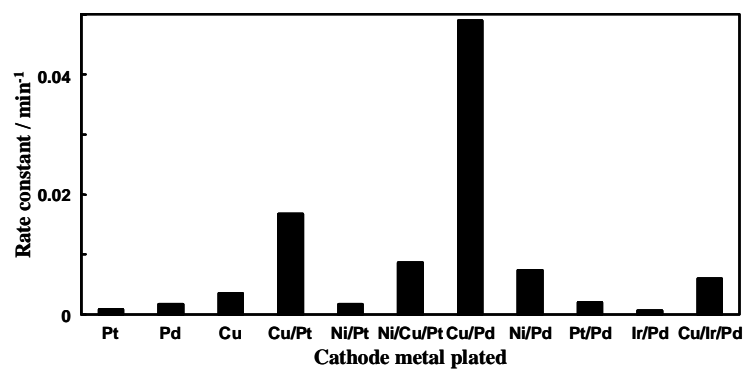


Fig.8 硝酸イオン還元性能に及ぼす陰極の影響 .

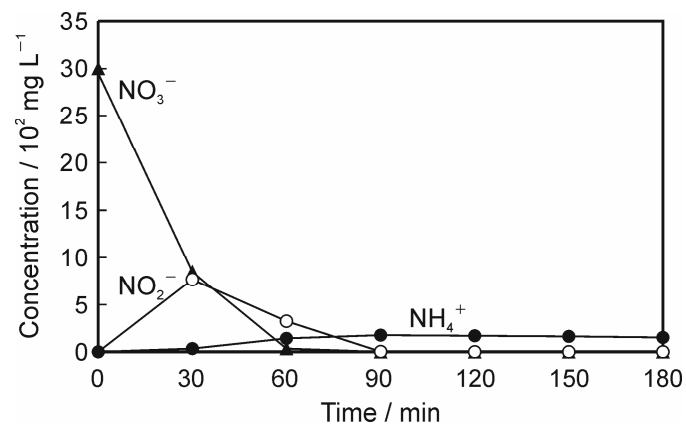


Fig.9 硝酸イオン還元性能に及ぼす CO_2 の影響 . 室温 , Cu/Pt 陰極面積 6.0cm^2 , 100 mA .

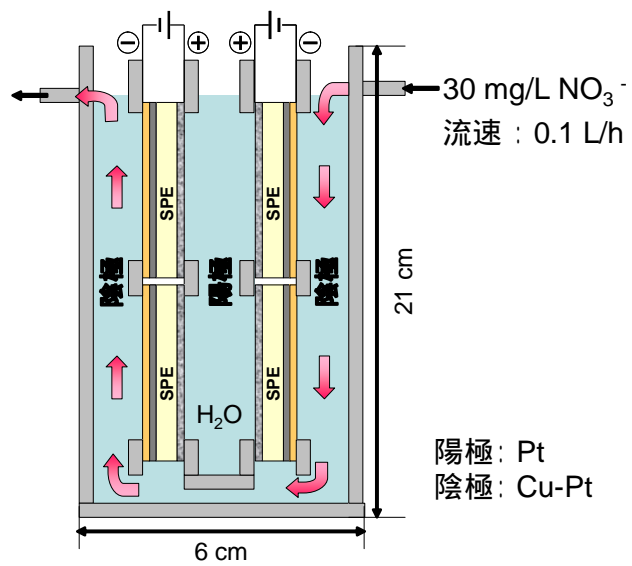


Fig.10 フローリアクターの構造 .

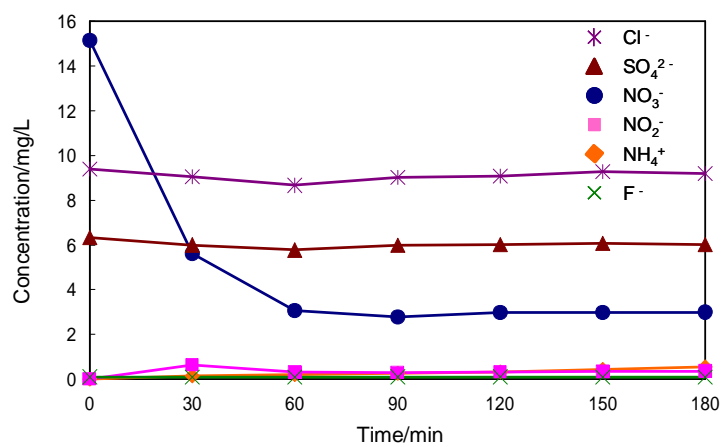


Fig.11 ミネラルウォーター中に含まれる硝酸イオンのフローリアクターによる還元．室温，Cu/Pt 陰極面積 100 cm²，100 mA，NO₃⁻初濃度：15 mg·L⁻¹，供給速度 0.1 L·h⁻¹．