

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Proton Conductor-Supported Electrochemical Catalysts for Vehicle Emission Control
(プロトン導電体を触媒担体に使用した自動車排ガス触媒)

氏 名 董 雪

論 文 内 容 の 要 旨

自動車の保有量の増加や環境問題への意識の高まりにより、排ガス中に含まれる有害成分（炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物など）について、従来にない厳しい排出ガス規制が世界的に施行されている。排出ガス規制を受けて、現在の時点で、より低温で十分な浄化率が出て同時により経済的な触媒が研究の焦点となっている。本研究では、プロトン導電性新型 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を触媒担体にして、貴金属の使用量を低減した $\text{Pt}/\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{PtRh}/\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒を開発と評価した；他のプロトン導電材料を担体として、反応の混成電位の反応機構の解明を行った。

最初に、第2章で $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を担体にした炭化水素酸化反応の触媒（二元触媒）の検討を行った。まず、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を電解質に用いた電気化学セルに通電を行うと、プロペンの生成物は CO_2 と判明された；また $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では、 CO_2 の濃度は理論値に電流効率 100% で一致した。CV と Raman の測定によると、アノードで高い酸化力を持つ活性酸素が生成されることが示唆された。この電気化学セルに放電を行うと、プロパンと酸素の濃度が ppm 単位であるのかかわらず ($1000\text{ppm C}_3\text{H}_8$, 5000ppm O_2 , $3\% \text{H}_2\text{O}$)、起電力 332 mV 、電流密度 17 mA cm^{-2} を示すことが確認できた。混成電位の測定結果から見ると、反応は触媒上に局所電池が形成し、自己短絡すると考えられる。この反応機

構を利用した $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ と Pt 混合触媒、担持触媒を作製した。 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ の触媒は Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に比べて、 C_3H_8 の伝化温度が 50-100°C の低いで、TOF (ターンオーバー数) が優れていた。Pt 使用量も 0.01wt% に低減するまでに至った。

続いて、この局所電池触媒を用いて、炭化水素と窒素酸化物の同時浄化を検討した。第三章で、まず $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を電解質に用いた電気化学セルの特性を評価行って、起電力と電流密度や電極生成物を分析して、 C_3H_8 がアノードで酸化し、NO がカソードで還元した反応は進むことを確かめた。ハーフ電気化学セルを用いて、混合ガス雰囲気ではプロトン導電性を持つ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ が局所電池機構を起こることも解明された。Pt/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 担持触媒はこの機構を利用し、 C_3H_8 と NO に対し相当な浄化率を持って、Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒より大変高い TOF が観察された。続いて、Rh を添加した PtRh/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ (0.01 wt% Pt, 0.005 wt% Rh) 触媒は C_3H_8 と NO 浄化率を改善して、 $T_{50\%}$ (伝化率 50% の温度) は 其々 285 と 355 °C に下回っていた。PtRh/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒の特性について、S value 依存性と SV (Space velocity) 依存性を測定した。

最後に、propane+NO+O₂ 反応で、プロトン導電率が異なる各種ピロリン酸化合物を触媒担体として使用して、触媒活性に影響を検討した。BET、XRD など測定によって、作製した $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ (FNPO, SIPO, SAPO, SMPO) がほぼ同じ表面積と粒度を持っている。しかし、 C_3H_8 に対し、Pt-Rh/FNPO、Pt-Rh/SIPO、Pt-Rh/SAPO、Pt-Rh/SMPO の $T_{50\%}$ 伝化率は 313、330、405、550 °C であり、NO に対しは 330、386、465、600 °C 以上であった。プロパン酸化と一酸化窒素の還元活性は FNPO>SIPO>SAPO>SMPO の順であり、触媒担体のプロトン導電率の順と一致していた。電気化学セルの特性結果から、開回路電圧と短絡電流もこの順番と観察された。触媒担体のプロトン導電率、特にその移動度が触媒活性に大きく影響の反応機構は Pt、Rh とプロトン導電体界面での局所電池の形成とその自己短絡によって進行すると解釈される。