

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009 ~ 2012

課題番号：21350073

研究課題名（和文）電気化学リアクターのナノサイズ化に基づく新しい触媒設計技術

研究課題名（英文）Catalyst Design Based on Nano-Sized Electrochemical Reactors

## 研究代表者

日比野 高士 (HIBINO TAKASHI)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：10238321

研究成果の概要（和文）：本研究では、電気化学セルが生成する活性酸素の驚異的に高い酸化力に着目し、酸素の活性化過程を理解するとともに、電気化学セルをナノサイズ化することにより、その酸化力を触媒反応に利用することを試みた。ターゲットとする反応はディーゼル浮遊粒子状物質(PM)の低温燃焼であり、最終的な目標は希少元素や貴金属を使用せず、PMを200°C以下で低温燃焼することであった。具体的な手法として、プロトン導電体粒子に電極触媒クラスターを担持した局所電池型ナノリアクターを設計することで、表面積を触媒レベルまで高めるとともに、外部電源を不要化した。結果として、この技術は新たな触媒材料の創製につながり、レアメタルなどの希少資源の供給問題を解決する有効なアプローチとして期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have focused on H<sub>2</sub>O vapor as an active oxygen source produced over a physical mixture of proton-conducting Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Pt powders as a catalyst. The active oxygen was produced by the anodic reaction of H<sub>2</sub>O in an electrochemical cell. The active oxygen exhibits high activity for hydrocarbon oxidation at 50 °C or higher. The activation of oxygen from H<sub>2</sub>O vapor was also realized over a Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Pt mixed catalyst. In a gaseous mixture of propane, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O is dissociated into protons and electrons at an anodic site of the Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Pt interface and the resultant active oxygen oxidizes propane to CO<sub>2</sub>. On the other hand, O<sub>2</sub> reacts with protons and electrons to form H<sub>2</sub>O at a cathodic site of the interface. As a result, a local electrochemical cell is formed at the interface, followed by self-discharge. With such high activity, the initiation temperature for propane oxidation could be successfully reduced to 150 °C and the quantity of Pt in the mixed catalyst was reduced to 0.1 wt%.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：固体電気化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：触媒・化学プロセス、環境技術、複合材料・物性

## 1. 研究開始当初の背景

我々はプロトン導電体からなる電気化学

セルにおいて、電極上で生成した活性酸素がカーボンを室温でも燃やせることを見出し

た。最先端のセラ系触媒でもカーボン燃焼には 200°C以上の温度が必要であることを考えると、この活性酸素の酸化力は驚異的に高いと判断される。もう一つの興味深い点は活性酸素生成の電流効率がほぼ 100%であることで、これは電気化学における従来の活性酸素生成と比較して一桁以上高い値である。従って、そのような電気化学セルをリアクターとして使用すれば、希少元素や貴金属触媒を使用しなくてもカーボン燃焼反応を低温で起こすことが可能となる。しかし、電気化学リアクターを工業的に応用するには大きな課題がある。その一つは電極の表面積が触媒の表面積に比べて数桁低く、反応処理量が大きく劣ることである。また、もう一つは正味の反応を起こすのに、外部電源からの電力供給が必要なことである。ここで、もし電気化学セルをナノサイズへ超小型化できれば、その表面積を大幅に増加させることが可能となる。さらに、電気化学反応が燃料電池反応と同様な機構に従えば、反応を進行させるのに外部電源はもはや必要でない。この原理を利用すれば、固体電解質粒子に酸化還元 (redox) 能を有する電極触媒クラスターを担持することで、ナノリアクターが形成可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、電気化学セル (燃料電池) が生成する活性酸素の驚異的に高い酸化力に着目し、酸素の活性化過程を理解するとともに、電気化学セルをナノサイズ化することで、その酸化力を触媒反応に利用することを試みる。結果として、この技術は新たな触媒材料の創製につながり、レアメタルなどの希少資源の供給問題を解決する有効なアプローチとして期待される。以下に、具体的な研究目標について説明する。

電気化学リアクターを数 10cm から数 10nm スケールにダウンサイズ化し、その反応表面積を触媒レベルまで高め、また電気化学反応の電位効果を積極的に利用することで、従来の触媒に比べて反応活性を飛躍的に増大させる。さらに、この高活性化によって、ナノリアクターからの貴金属や希少元素フリー化、及び作動温度の大幅な低温化を目的とする。ここでターゲットとする反応は、ガソリンやディーゼルエンジンからの未燃炭化水素の触媒燃焼反応であり、燃焼開始温度を排ガス温度域 (室温~800°C) の最低レベルに近い 200°Cまで下げることが中間目標、そして 100°Cまで下げることが最終目標とする。さらに、ナノリアクターが生成する活性酸素は非常に高い酸化力を有している。この活性種を電気化学、触媒化学、及び分光学的手法でキャラクタリゼーションし、その生成と機能発現の機構を解明することにも重点

を置く。

## 3. 研究の方法

研究項目は大きく二つに分かれ、一つが電気化学的、触媒化学的、及び分光学的手法による活性酸素のキャラクタリゼーションと、もう一つがナノリアクターの設計とその炭化水素燃焼触媒への応用である。

1. 活性酸素の電気化学的手法による評価：活性酸素と炭化水素との反応を主にサイクリックボルタンメトリー (CV)、電流-電圧曲線、インピーダンス測定を解析する。また、5. のナノリアクター上での炭化水素燃焼が局所電池型機構 (混成電位機構) に従うことを証明する。

2. 活性酸素の触媒化学的手法による評価：活性酸素を反応性の異なる各種炭化水素ガスと酸化反応 (TPR) させ、その電位及び温度依存性から活性酸素の酸化力を定量化し、従来型の酸化触媒との比較検討を行う。

3. 活性酸素の分光学的手法による評価：顕微ラマン法や固体 NMR 法などの分光学的手法に基づき、活性酸素の静的・動的挙動の解明を行い、従来型の酸化触媒との比較検討を行う。

4. ナノリアクターの設計：プロトン導電性  $\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$  担体に Mo, Ti, Ni 等遷移金属化合物 (主に炭化物) 等の電極触媒クラスターを担持したナノリアクターを作製する。また、ナノリアクターの構造や組織を分析し、5. で得られる炭化水素触媒活性との関係を明らかにする。

5. ナノリアクターの炭化水素燃焼活性評価：ナノリアクターの炭化水素燃焼に対する触媒特性の評価、反応機構の解明、及び遷移金属化合物の白金類似性についての研究を行う。

6. ナノリアクターのその他の反応系への応用：ナノリアクターの作動原理からすれば、アノード反応物として炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO)、カソード反応物として  $\text{NO}_x$  でも可能なはずである。ガソリン排ガス条件でそのような可能性を検討する。

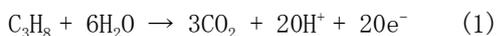
## 4. 研究成果

### 活性酸素種の評価と同定

1. ガスクロマトグラフィーを用いたアノード生成物分析

炭化水素燃料を用いた際の詳細な反応を解明するため、ガスクロマトグラフィーによりアノード出口ガス成分を定量分析した。アノード電極として Pt/C を使用した。1000ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 3% $\text{H}_2\text{O}$  を供給し、温度 rt-250°Cにて測定を行った。開回路状態では生成物が観測されなかったが、セルに通電を行うと室温でも  $\text{CO}_2$  が観測でき、またその生成量は電流密度の増加に伴い大きくなった。さらに 200°C以上で

は、生成される CO<sub>2</sub> 濃度は以下に示す C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 直接酸化反応式とファラデー式によって算出した理論値に電流効率 100%で一致することが判明した。このことから作動極では (1) 式で示されるような C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の酸化反応が高効率に進行していることが分かった。また同時に非常に高い酸化力を持つ活性酸素が効果的に生成したことを示唆している。



## 2. サイクリック・ボルタンメトリー分析

上記の反応機構を解明するために、Pt/C 電極に対して、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> と H<sub>2</sub>O の混合ガス供給下でサイクリック・ボルタンメトリー (CV) を測定した。測定温度 300°Cにて、アノードとカソードともに Pt/C を使用し、参照極に無加湿の H<sub>2</sub> ガスを供給し RHE 基準で測定を行った。酸化および還元方向のスイープで共に 0.3-0.7 V (vs. RHE) に大きな酸化電流ピークが観察された。これらの挙動は下記のように解釈される。

酸化方向のスイープ時では、水蒸気からプロトンが引き抜かれ、Pt-OH が生成し、炭化水素を酸化した。しかし、それ以上のスイープで Pt-OH が Pt-O に酸化され、炭化水素酸化反応が失活した。還元方向のスイープ時では、Pt-O が Pt-OH に還元され、炭化水素が再び酸化された。以上のことから、Pt-OH が炭化水素酸化反応の活性種であることが示唆される。

## 3. ラマン分光分析

in-situ ラマン分光分析は、上記で推測した活性種を直接観察するのに有益な技術である。室温で Pt/C 電極を酸化方向に分極した際のラマンスペクトルを測定した。開回路状態ではカーボンに帰属される吸収のみ観察されたが、通電することで 920 cm<sup>-1</sup> に OH に帰属される吸収が新たに現れ、しかもその強度は電流とともに大きくなった。これは分極による表面酸化物が少なくとも室温では OH・ラジカルであることを示すと同時に、CV 測定からの推測を支持する結果である。

## 4. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> を用いた放電特性評価

ガスクロマトグラフィーを用いたアノード生成物分析によって、高い酸化力を持つ活性酸素が生成されることで C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の酸化反応が高効率に進行していることが分かった。ここで注目する点は、このアノード反応を起こすには実際外部からの電気が必要のように見えるが、この系は炭化水素を燃料とした燃料電池であるため、放電することで自発的に反応が進行すると考えられる。そこでこの系の燃料電池特性を評価した。

燃料としてアノードに 7%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、42%H<sub>2</sub>O をカソードに 21%O<sub>2</sub> をそれぞれ流速 30ml min<sup>-1</sup> で用いた際の I-V 曲線の温度依存性を評価した。

起電力は 100°C以上で 600-700mV を示し、燃料電池反応として機能していることが分かった。また温度の上昇と共に起電力と電流密度が増加した。これは温度上昇により電解質のプロトン導電率と電極触媒の活性が向上したことで、アノードならびにカソードの反応速度が上昇したためと考えられる。

測定温度 200°Cにおいて、燃料としてアノードにそれぞれ 7%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 42%H<sub>2</sub>O、1%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 6%H<sub>2</sub>O、0.5%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 3%H<sub>2</sub>O、0.1%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0.6%H<sub>2</sub>O を、カソードに 21%O<sub>2</sub> をそれぞれ流速 30ml min<sup>-1</sup> で用いた際の I-V 曲線を測定した。濃度が ppm 単位である 0.1%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0.6%H<sub>2</sub>O の際にも起電力 463mV、電流密度 28 mA cm<sup>-2</sup> を示すことが確認できた。燃料濃度が薄いほど流れる電流密度が減少するのは、アノード反応速度が減少したためだと考えられる。

測定温度 200°Cにおいて、アノード側に燃料として供給するガスを 1000ppmC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> に固定し、カソード側に 21%-5000ppmO<sub>2</sub> をそれぞれ流速 30ml min<sup>-1</sup> で供給した際の I-V 曲線を測定した。O<sub>2</sub> 濃度が薄いほどカソード反応である酸素還元反応速度が減少し、流れる電流密度が減少した。しかし、5000ppmO<sub>2</sub> とかなり薄い濃度でさえ、起電力 251mV、電流密度 17mA cm<sup>-2</sup> を示した。

以上の結果から、アノード側の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 濃度が 1000ppm、カソード側の O<sub>2</sub> 濃度が 5000 ppm という希薄燃料濃度でも短絡電流を得ることができた。これは実際の排ガス条件に近い低ガス濃度でも燃料電池として機能し、それらのガスを十分処理できるほどの電流が流れることを意味するものであった。

## 5. 分極特性評価

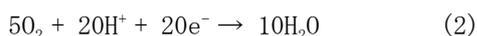
続いて C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>O 及び O<sub>2</sub> の混合ガス中でも上で述べたような燃料電池が一つの電極上で局所的に形成する可能性を見出すため、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> の混合ガス供給下での Pt/C 電極の開回路電位を測定した。また、同じ電極で C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> と H<sub>2</sub>O の混合ガスに対するアノード分極曲線、並びに O<sub>2</sub> に対するカソード分極曲線を測定して、それらの交点からその電極の混成電位も算出した。

測定温度 rt-300°Cにて 1000ppmC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、3%H<sub>2</sub>O を供給した際のアノード分極曲線を測定したところ、温度上昇とともにアノード反応が活性化し、電流の立ち上がりが見られた。また、測定温度 rt-300°Cにて 5000ppmO<sub>2</sub> を供給した際のカソード分極曲線を観察すると、温度上昇とともにカソード反応が活性化し、電流の立ち上がりが見られた。

測定温度 200°Cにおける 1000ppmC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、5000ppmO<sub>2</sub>、3%H<sub>2</sub>O の混合ガスを供給した際の Pt/C 電極の開回路電位とアノード分極曲線、カソード分極曲線の交点から算出した混成電位を比較した。この結果、混合ガスを供給した際の開回路電位は 386mV、分極曲線の交

点は 355mV であり、両者はかなり良い一致を示すことが確認できた。同様な一致は室温から 300°C でも確認することができた。

以上の結果からこの反応は混成電位機構で進行しており、(1)式のアノード反応と(2)式のカソード反応の二つの反応が一つの電極で同時に進行していることが実証された。よって HC、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 混合ガス系で、触媒と Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 上に局所電池が形成し、自己短絡することで反応が自発的に起こると考えられる。



#### 触媒活性評価

Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Pt:10wt%) 混合触媒の SEM-EDX 分析から、約 1~2 μm の Pt が Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 媒体に疎らに分布していることが確認できた。今回は、あくまで乳鉢を用いての物理混合だったので、Pt と Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の 2 成分が十分に混合されていなかったことが考えられる。

局所電池機構が触媒系でも適応できるのか明確にするために、試験温度 rt-600°C において触媒活性試験を行った。供給ガス条件は、1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、5000ppm O<sub>2</sub>、3% H<sub>2</sub>O、SV=9500h<sup>-1</sup> である。比較対象として、一般に広く自動車排ガス触媒として利用されている Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (Pt:1wt% 共同研究先のトヨタ自動車株式会社様よりの提供) を同条件で測定した。Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Pt をそれぞれ単独で用いた場合は燃焼開始温度がそれぞれ 550°C と 350°C であったのに対して、それらの混合触媒では 150°C と大きく低温にシフトした。また Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 200°C に比べても低い値を示した。Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 150°C から C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 燃焼が開始され、200°C で転化率 90% 以上を達成した。それぞれの組み合わせについて T<sub>50</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率 50% の温度) の値は Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Pt (175°C) < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (270°C) < Pt (445°C) < Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (測定不能) であった。

以上のことから、Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合触媒は非常に高い酸化力を持ち、そのような性能はピロリン酸スズと Pt が混合された場合にのみ発現することが判明した。このような大きな差は、各触媒での Pt 触媒比活性 TOF (turnover frequency) でも顕著に確認できる。Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合触媒の TOF 値は試験温度範囲で Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の値よりも 2-4 桁高かった。またアレニウスプロットの傾きから算出した活性化エネルギーは、混合触媒は 19.6 kJ mol<sup>-1</sup> であり、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 61.9 kJ mol<sup>-1</sup> よりかなり小さい結果になった。

次に Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合触媒の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率に対する H<sub>2</sub>O 濃度の影響を調べた。測定温度を 200°C に固定し、供給ガス条件は、1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、5000ppm O<sub>2</sub>、0-3% H<sub>2</sub>O、SV=9500h<sup>-1</sup> であ

る。また Pt 量は 1wt% とする。この結果、H<sub>2</sub>O の影響は従来の触媒と異なりポジティブであることが分かった。H<sub>2</sub>O 濃度が 0% の場合は、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率が約 10% と非常に低い活性であったが、0-3% H<sub>2</sub>O では C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率が約 50-60% を示し、加湿するに従って触媒活性が上昇した。この結果より、反応には水蒸気が不可欠であることが判断できる。加湿することで、より多くの水蒸気電解が起こり、そこから生成された活性酸素が C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の燃焼を促進させていると考えられる。また H<sub>2</sub>O 濃度の増加に伴い Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のプロトン導電率が上昇し、反応速度が増加したことも要因であると考えられる。

触媒活性に対する H/D 同位体効果も調べた。測定温度 200°C、供給ガス条件は 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、5000ppm O<sub>2</sub>、3% H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O である。このときの SV 値は SV=9500h<sup>-1</sup> である。H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O をそれぞれ室温でバブリングし、濃度 3% で触媒層に供給した際の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率を比較した。この結果、プロパン転化率に大きな H/D 同位体効果が確認された。D<sub>2</sub>O の場合 H<sub>2</sub>O と比べて、触媒活性が低下した。これは電解質であるピロリン酸スズの H/D 同位体効果を反映しているものであると考えられる。D<sub>2</sub>O の場合は電解質を通過する時間が H<sub>2</sub>O に比べて遅いため、局所電池反応が阻害されたことが考えられる。上述した H<sub>2</sub>O 濃度の影響の結果と合わせて、この事実からも Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合触媒は局所電池機構によって反応が進んでいることが示唆される。

実用性を考え、SV (Space velocity) 値を変化させた際の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率を測定した。測定温度 200°C、供給ガス条件は 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、5000ppm O<sub>2</sub>、3% H<sub>2</sub>O である。また Pt 量は 1wt% とする。SV 値を 65000-95000 h<sup>-1</sup> の間で変化させ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率を比較したところ、SV 値の増加に伴い C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率は減少した。これは一般的な触媒と同じ特性であり、供給ガスと触媒との接触時間が短いため、十分な浄化が出来ないことが大きな原因である。

次に実際の排ガスに含まれる CO、NO 共存下での C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 燃焼活性を評価した。共存させた CO 濃度は 10000ppm、NO 濃度は 1000ppm とした。その結果、CO、NO が共存することによって触媒活性にわずかな低下が見られた。CO が共存する場合、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 燃焼活性は約 50°C 高温側にシフトした。このとき CO 転化率は 250°C 以上で 100% を示し、その反応と同時に C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率も 90% 以上を示した。また NO が共存する場合、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 燃焼活性は約 100°C 高温側へシフトした。これは CO、NO は共に白金触媒上に選択的に吸着し被毒する性質があるため、酸化反応部位を阻害し触媒活性の低下につながったと考えられる。

Pt+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 触媒を使用した際、その他の低級飽和炭化水素 (CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

でも同様に燃焼活性を評価した。この結果、その他の低級飽和炭化水素でも同様に高い転化率が低温で観察された。炭化水素燃焼活性は、 $C_4H_{10} > C_3H_8 > C_2H_6 > CH_4$  の順で炭素数の増加に伴い活性が高くなる。安定な物質である  $CH_4$  の燃焼は困難ではあったが（現在  $CH_4$  は排ガス規制外物質）、 $C_2H_6$  以上の炭化水素では目標である  $300^\circ C$  以下での燃焼が可能であった。

これまで示してきた  $Pt+Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  混合触媒の高い酸化力を利用すれば、触媒中の Pt 使用量を大幅に低減化することが可能である。様々な Pt 量を持つ  $Pt+Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  混合触媒の各温度における  $C_3H_8$  転化率を調べた。供給ガス条件は 1000ppm  $C_3H_8$ 、5000ppm  $O_2$ 、3%  $H_2O$  であり、 $SV=9500h^{-1}$  である。Pt 量が 0.5 wt% までは  $200^\circ C$  で転化率がほぼ 100% であったが、それ以下では Pt 量とともに転化率が低下した。しかし、たとえ Pt 量が 0.1 wt% でも、Pt:1 wt% の  $Pt/Al_2O_3$  触媒の転化率より高い値を示していた。 $Pt+Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  混合触媒では Pt が極めて低分散であったことを考えると、0.1 wt% という Pt 量における酸化活性は特異的に高いと判断できる。

今回の触媒は、あくまで物理混合した程度なので Pt 粒径が  $1\mu m$  以上の大きな塊であるが、Pt 触媒を担体である  $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  上に担持し、粒径を微細化することで反応吸着サイト増加により更なる性能向上、並びに Pt 使用量の削減が期待できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- ① X. Dong, M. Nishida, T. Hibino, Proton-Conductor-Supported Ultra-Low Loading Pt-Rh Three-Way Catalysts, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 117, pp. 1827-1832, 2013
- ② B. Lee, H. Naito, M. Nagao, T. Hibino, Alternating Current Electrolysis for Production of Phenol from benzene, Angewandte Chemie-International Edition, 査読有, 51, pp. 6961-6965, 2012
- ③ B. Lee, H. Naito, T. Hibino, Electrochemical Oxidation of Benzene to Phenol, Angewandte Chemie-International Edition, 査読有, 51, pp. 440-444, 2012
- ④ X. Dong, K. Tsuneyama, T. Hibino, Ultra-low loading Pt-Rh/ $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  Three-way Catalyst for Propane+ $NO+O_2$  Reaction, Applied Catalysis B:Environmental, 査読有, 106, pp. 503-509, 2011
- ⑤ B. Lee, T. Hibino, Efficient and

Selective Formation of Methanol from Methane in a Fuel Cell -Type Reactor, 査読有, Journal of Catalysis, 279, pp. 233-240, 2011

⑥ B. Lee, Y. Sakamoto, D. Hirabayashi, K. Suzuki, T. Hibino, Direct Oxidation of Methane to Methanol over Proton Conductor/Metal Mixed Catalysts, Journal of Catalysis, 査読有, 271, pp. 195-200, 2010

⑦ K. Tsuneyama, S. Teranishi, T. Hibino, S. Nagao, H. Hirata, S. Matsumoto, Low-Temperature Hydrocarbon Combustion over Proton Conductor/Metal-Mixed Catalysts, Journal of Catalysis, 査読有, 273, pp. 59-65, 2010

⑧ Y. C. Jin, Y. B. Shen, T. Hibino, Proton Conduction in Metal Pyrophosphates ( $MP_2O_7$ ) at Intermediate Temperatures, Journal of Materials Chemistry, 査読有, 20, pp. 6214-6217, 2010

⑨ K. Tsuneyama, Y. Sakamoto, K. Suzuki, T. Hibino, Low-Temperature Carbon Combustion over Proton Conductor+Electrocatalyst-Mixed Powders, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有, 100, pp. 205-211, 2010

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 内藤寛人, 李 炳益, 日比野高士, プロトン導電体上での活性酸素生成を利用したベンゼンからフェノールへの直接酸化, 電気化学会第 79 回大会, 平成 24 年 3 月 31 日、浜松市
- ② A Nano-Sized Electrochemical Reactor for Propane+ $NO+O_2$  Reaction, X. Dong, K. Tsuneyama, T. Hibino, ISE 62th Meeting, 平成 23 年 9 月 12 日、新潟市
- ③ 坂本陽介, 鈴木憲司, 竹内貴志, 日比野高士, プロトン導電体を利用した活性酸素生成による低温 PM 燃焼, 第 106 回 触媒討論会, 平成 22 年 9 月 18 日、甲府市
- ④ 常山光太, 伊藤健一, 日比野高士, 長尾諭, 平田裕人, 松本伸一, 局所電池型触媒による活性酸素を利用した低温炭化水素燃焼反応, 電気化学会第 77 回大会, 平成 22 年 3 月 29 日、富山市
- ⑤ 日比野高士, 常山光太, 伊藤健一, 長尾諭, 平田裕人, 松本伸一, 局所電池型触媒による酸素の活性化とそれを利用した低温炭化水素燃焼反応, 第 105 回 触媒討論会, 平成 22 年 3 月 25 日、京都市
- ⑥ 日比野高士, 電極触媒活性の精密制御に基づいたガスセンシング技術の開発と各種デバイスへの応用展開, 2009 年電気化学秋季大会, 平成 21 年 9 月 11 日、小金井市

〔図書〕（計 2 件）

- ① 日比野高士、セラミック機能化ハンドブック、プロトン系固体電解質、エヌ・ティー・エス、2011、284
- ② 日比野高士、触媒調整ハンドブック、Mo<sub>2</sub>C-ZrO<sub>2</sub>/C の合成、エヌ・ティー・エス、2011、564

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：炭化水素及び炭素の燃焼触媒並びに該燃焼触媒の製造方法

発明者：日比野高士、他

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2011-029793

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：炭化水素及び炭素の燃焼触媒

発明者：日比野高士、他

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2010-043106

出願年月日：

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

日比野高士 (Hibino Takashi)

名古屋大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：10238321