

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Nguyen The Luong
論文題目	Study on CuO-CeO <sub>2</sub> System to develop new Three-Way Catalysts		
(論文内容の要旨)			
<p>年々厳しくなる自動車の排気ガス規制に対応するため三元触媒の改善について多くの研究がなされている。特にエンジン始動時の低温状態、酸素希薄状態における触媒性能の改善が望まれている。本論文は、ガソリンエンジン用三元触媒の高度化を目指し、有望視されているCuO-CeO<sub>2</sub>系触媒においてメカノケミカル反応を用いて高度化を図り、さらに実際の利用に即した条件下での種々の特性について評価した結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、これまでになされた関連研究について概観し、本研究の目的、構成について述べている。</p> <p>第2章では、本研究で用いた実験手法の詳細について紹介している。</p> <p>第3章では、CuO-CeO<sub>2</sub>系において高エネルギーボールミルを用いることによる物性の変化について調査した結果について述べている。両酸化物にメカニカルミリングを施すことにより、CuOが還元されることを見出している。さらに、ミリングされた触媒は高い酸素吸蔵放出能を示し、その値はミリング時間とともに増し、低温での総量は従来の触媒であるCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を上回ることを明らかにしている。</p> <p>第4章は、第3章で得られた触媒をクロム鋼上に形成したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に塗布しその固着性能について述べている。メカニカルミリングを施した粉末は凝集しておりそのまま用いた場合、固着性能が悪く、超音波を用いた剥離試験でほぼ100%剥離するが、バインダーと共に湿式ミリングを施すと凝集が解離し均一に分散したスラリーを作ることができ飛躍的に固着性能が向上することを見出している。また、この湿式ミリングの時間を長くし過ぎると熱処理時に焼結が進み固着性能が再び悪化することを見出し、その原因について考察している。</p> <p>第5章は第3章、第4章を踏まえて、Pd, Pt及びRhを塗布し模擬自動車排ガスを用いて触媒性能を評価して結果について述べている。空気比が化学量論組成の時、COの変換率がCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系やアルミナ系に比べて、特に低温で高い。また、特にエンジン始動時に問題となる、空気比が酸素希薄な領域ではCOとC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の変換率が従来の触媒に比べて高いという結果を得ている。これらの結果は3章で調査した開発したCuO-CeO<sub>2</sub>系触媒が高い酸素吸蔵放出能を有していることと関係しており、特に始動時や空気比が変動している状況において本開発触媒が環境性能を維持する上で有用であることを示している。</p> <p>第6章は高温における性能維持に関する調査結果について述べている。従来、三元触媒はエンジン始動時には触媒の温度が低いため有効に働かないという欠点を補うため触媒を出来るだけエンジンに近づけ温度上昇を早くする工夫がなされてきた。一方これにより定常運転時に触媒の温度が高くなり貴金属の粒子融合が促進され触媒性能低下が問題となっていた。そこで、高温においても触媒性能を維持させるため粒子融合を除外する物質を配置する技術が開発されてきた。本研究ではこの技術を開発したCu</p>			

0-CeO<sub>2</sub>系触媒に適用しその有用性を確認している。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を障壁として加えた場合、1000°C、20hの熱処理後もCO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO変換率についてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えない場合に比べてある程度維持していることを明らかにしている。

第7章は結論であり、第1章から第7章までについて要約した後、結論を述べている。さらに、硫黄成分の影響、貴金属の使用量の削減、ディーゼルエンジン用触媒への適用の可能性などについて今後調査が必要であることを記している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

排気ガス規制の強化が世界中で議論されている。特にガソリンエンジンの始動時において三元触媒の温度が低く、また排気ガスの酸素濃度が低いため性能が発揮されない問題が指摘されている。この問題はエンジンに触媒を近づけることで解決可能であるが、その場合通常運転時に触媒温度が高温になり性能が劣化する。そこで、低温での活性化と高温での耐久性が求められる。この解決のため従来のジルコニアに替えてCuOを用いる提案がなされているが、メカニカルミリングによる破砕、活性化を施したCuO-CeO<sub>2</sub>系に関する基本的な特性はまだ十分解明されていない。本研究ではCuO-CeO<sub>2</sub>系触媒に注目しミリングを施すことによる触媒特性について調査し、優れた特性を有していることを見出した。主な成果は以下の通りである。

- 1、 CuO-CeO<sub>2</sub>系触媒においてメカニカルミリングを施すと CuO が一部還元され、300℃という低温での酸素吸蔵放出能が従来の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系に比べて優れていることを明らかにした。
- 2、 CuO-CeO<sub>2</sub>系触媒を基板上にディップコーティングにより塗布する条件について検討した結果、凝集を防ぐためにスラリーに湿式ミリングを施すことにより塗布性能が向上すること、またミリングを長時間施すと逆に塗布性能が下がることを明らかにした。
- 3、 実用を目指して、さらに貴金属を導入した場合について検討し、模擬排気ガスを用いた実験を行い、特に酸素が希薄な領域において CO と C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の変換率が従来の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系に比べて開発した CuO-CeO<sub>2</sub>系がすぐれた特性を有することを明らかにした。
- 4、 高温特性においては触媒の焼結を防止することが肝要であり、従来からアルミナ粒子を効率よく混ぜることにより焼結防止することが知られていたが、CuO-CeO<sub>2</sub>系においてもアルミナが有効に働くことを見出した。

以上の研究は、CuO-CeO<sub>2</sub>系触媒のメカノケミカル効果について調査し、開発に欠かせない基本性能について、単体から実用に近い系まで検討しており将来の実用化に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年3月26日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：                      年              月              日以降