

## (論文内容の要旨)

本論文は、金属酸化物担持貴金属触媒による揮発性有機化合物 (VOC) 燃焼反応と貴金属粒子のシンタリングに着目し、高い触媒活性と耐久性を有する新規触媒材料の開発および担体効果について検討したものであり、1章および2章、3章からなる Part 1 と、4章および5章からなる Part 2 から構成されている。

Part 1 では、低温で高い VOC 酸化活性が得られる触媒の開発を目的として、含浸法により種々の貴金属触媒を調製し、VOC の完全酸化反応を試みるとともに、水素還元処理の触媒活性への影響を検討した。

第1章では、金属酸化物担持 Pt および Pd 触媒による VOC 燃焼反応について検討した。金属酸化物担体として、 $\text{SnO}_2$  および  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  を選択し、VOC として、アセトアルデヒドを使用した。 $\text{SnO}_2$  担持貴金属触媒は表面積が小さいにも関わらず、アセトアルデヒド燃焼反応に対して高い触媒活性を示した。 $\text{SnO}_2$  担持貴金属触媒では貴金属粒子が高分散状態で担持されており、室温でも貴金属のレドックス反応が進行することが示唆された。しかし、水素還元処理により触媒活性は低下し、貴金属と Sn からなる金属間化合物の形成が認められた。一方、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{CeO}_2$  担持貴金属触媒における触媒活性は水素還元処理により大きく向上し、その活性は長時間にわたって失活することなく維持された。

第2章では、種々の金属酸化物担持 Ru 触媒による VOC 燃焼反応について検討した。VOC としてアセトアルデヒドに加え、酢酸エチルおよびトルエンを使用した。その結果、 $\text{Ru/CeO}_2$  はいずれの VOC 燃焼反応に対しても、最も高い触媒活性を示した。水素還元処理の触媒活性への影響を検討した結果、 $\text{Ru/CeO}_2$  の高い触媒活性は維持されたままであった。 $\text{Ru/SnO}_2$  では水素還元処理により著しく活性が低下し、core-shell 構造を有する担持構造の形成を確認した。水素還元処理を行った  $\text{Ru/SnO}_2$  上への CO 吸着特性を検討した結果、CO 吸着量は著しく小さかった。したがって、水素還元処理に伴う触媒活性の低下は、金属間化合物の形成によって、VOC 吸着が阻害されたことに起因するものと推察した。一方、 $\text{Ru/ZrO}_2$  および  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  では水素還元処理により担持した Ru 種が金属状態に還元され、触媒活性が向上した。

$\text{Ru/CeO}_2$  が VOC 燃焼反応に対して、高い触媒活性を示すことから、第3章では、種々の貴金属を  $\text{CeO}_2$  に担持して酢酸エチル燃焼反応の触媒活性を検討した。 $\text{Ru/CeO}_2$  は酢酸エチル燃焼反応に対して最も高い触媒活性を示し、また  $\text{CeO}_2$  上の Ru 種の還元は最も低温で進行したことから、活性種である貴金属粒子のレドックス反応が低温で進行する触媒が高い酸化触媒能に関連することが示唆された。一方、 $\text{Pt/CeO}_2$  および  $\text{Pd/CeO}_2$ 、 $\text{Rh/CeO}_2$  の触媒活性は水素還元処理により著しく向上し、再酸化処理することにより低下したが、再び還元処理を行うことにより、活性が向上するなど可逆的に変化した。

Part 2 では、高い酸化活性が維持できる耐熱性に優れた触媒を開発する目的で、貴金属触媒のシンタリングを抑制効果について検討した。金属酸化物担体

として、アルミナに着目した。

第4章では、貴金属粒子のシンタリングを抑制できる担体材料の開発を行った。六角柱構造を有するギブサイト型水酸化アルミニウムを調製し、高温焼成することにより、厚板ブロック状粒子が積層したアルミナが形成されることを見出した。調製したギブサイトは、強い異方性を有しており、市販のギブサイト型水酸化アルミニウムと比較して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への相転移が遅く、高い耐熱性を有することが明らかとなった。ギブサイトの表面構造の変化は低温から進行し、 $400^\circ\text{C}$  付近から六角柱の底面に平行なクラックが優先的に出現した。これは、ギブサイト結晶内の水分子の脱離とそれに引き続く、アルミナへの相転移に起因するものと結論付けられた。このような高温焼成によるギブサイトの特異的な構造変化は、市販のギブサイトでも認められ、ギブサイトの粒子径や結晶性、形状に依存しないことが明らかとなった。

第4章において、貴金属粒子の焼結を空間的に制限し、粒成長を抑制できる担体材料の設計に成功した。第5章では、表面に特定の方向に生成した多数の溝を有するアルミナに Pt 粒子を担持し、種々の耐久温度における Pt 粒子サイズを評価して、粒子成長抑制の効果を検討した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を担体として用いると、焼成温度の上昇に伴い、著しい Pt の粒子成長が認められた。一方、ギブサイトから作製したアルミナを担体として用いると、Pt が溝に挟まれ、壁面により粒子成長が制限されており、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温雰囲気においても Pt 粒子のシンタリングが抑制されることが明らかとなった。

以上、本論文では、VOC 燃焼反応に対して低温で高い触媒活性を有する触媒を見出し、かつ高温雰囲気下においても貴金属粒子のシンタリングが抑制される画期的な担体材料を開発した。本論文で見出した触媒材料は、VOC 燃焼反応のみならず、様々な触媒反応に対して、高い触媒活性の発現が期待され、今後の触媒開発の発展に寄与するものであると考えられる。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属酸化物担持貴金属触媒による揮発性有機化合物 (VOC) 燃焼反応と貴金属粒子のシンタリングについて検討し、高い触媒活性と耐久性を有する新規触媒の開発および担体効果、触媒の構造解析について検討したものである。得られた成果の概要は以下のとおりである。

(1) 金属酸化物担持 Pt および Pd 触媒による VOC 燃焼反応について検討し、 $\text{SnO}_2$  担持貴金属触媒は表面積が小さいにも関わらず、アセトアルデヒド燃焼反応に対して、高い触媒活性を有することを明らかにした。さらに、触媒への水素還元処理の効果について検討し、 $\text{SnO}_2$  担持貴金属触媒では同処理により金属間化合物が形成し、触媒活性が著しく低下することを示した。一方、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{CeO}_2$  担持貴金属触媒の触媒活性は、水素還元処理により触媒活性が向上し、その活性は長時間にわたって失活することなく維持されることを見出した。

(2) 金属酸化物担持 Ru 触媒による VOC 燃焼反応を行い、触媒の水素還元処理の効果について検討した。 $\text{Ru/CeO}_2$  は水素還元処理の有無に関わらず、種々の VOC 燃焼反応に対して、高い触媒活性を示した。さらに、種々の  $\text{CeO}_2$  担持貴金属触媒による VOC 燃焼反応について検討した結果、 $\text{Ru/CeO}_2$  触媒を使用した場合に、酢酸エチルの燃焼反応が最も低温から開始することを見出した。この  $\text{Ru/CeO}_2$  触媒では、担体上の  $\text{RuO}_2$  の還元反応が最も低温で進行することから、担持した貴金属種のレドックス反応が VOC 酸化反応に関与していることを明らかにした。

(3) 板状粒子を焼結して得た多孔質酸化物担体において、粒子間に貴金属微粒子を挟み込み、粒子粗大化による劣化を抑制する手法について検討した。六角柱状に成長したギブサイト型水酸化アルミニウム粒子を焼成することにより、柱状結晶の側面に特定の方向に亀裂が成長した。このように焼成して生成したアルミナは、表面に一定の幅の多数の溝を有しており、担持した貴金属粒子は溝の壁面に挟まれて成長が阻害され、微粒子状態を保つことを見出した。このような Pt/アルミナ触媒では、高温において Pt のシンタリングを抑制させる効果があることを明らかにした。

以上、本論文は、新規触媒材料の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 1 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。