

氏 名	きくやま すずえ 喜久山 鈴 恵
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2275 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on NO _x and SO _x Removal from Exhaust Gas by ZrO ₂ -based Sorbents (ZrO ₂ 系吸収材を用いた排ガス中の NO _x 及び SO _x 除去に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 江口 浩 一 教授 小久見善八 教授 井上 正 志

論 文 内 容 の 要 旨

NO_x 及び SO_x は酸性雨や光化学オキシダントの原因物質であり、効果的な低減法の開発が望まれている。本論文は固体酸化物を用いた NO_x 及び SO_x の吸収—放出による除去を目的として、吸収材の各成分の役割や吸着・放出メカニズム、新規 NO_x 吸収材の開発についてまとめたものであり、5章からなっている。

第1章では Pt, ZrO₂, Al₂O₃ の各成分の役割を調べるために、Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ の各成分をそれぞれ組み合わせさせた試料及び ZrO₂ や Al₂O₃ 単独試料に NO-O₂ または NO₂-O₂ を供給したときの NO_x 除去率を測定した。これらの結果から、NO_x 吸収反応には NO を NO₂ に酸化するだけでなく、NO₃⁻ まで酸化することが必要であり、NO_x 吸収過程において、Pt は重要な酸化触媒として機能していることが明らかとなった。一方、吸収した NO_x の表面被覆率を比較すると、ZrO₂ 単独の場合は 1 以上を示し、ZrO₂ 表面上だけでなく内部にまで硝酸イオンが取り込まれていることが示唆される。このように、ZrO₂ は有効な NO_x 吸収サイトとして作用する。

第2章では NO の酸化触媒として機能する Pt を有効に担持するため、吸収材の調製法の検討を行った。ZrO₂-Al₂O₃ 酸化物の調製法としては含浸法よりは沈殿法が有効であった。一般に担持貴金属触媒では、高温で焼成すると貴金属の表面積が減少し活性が低下する。一方、本系では Pt を担持した後に高温焼成 (850°C) すると NO_x 除去活性が向上するという予想と反する結果になった。その原因を検討した結果、Pt の調製原料中に含まれる Cl が吸収材に残存し反応を阻害するため、Cl を除去するために高温焼成が必要であったことが明らかとなった。さらに Cl を含まない Pt 原料を用いれば低温焼成で高活性を示し、表面積の低下も少なく高分散状態の活性な Pt 粒子を担持できることを明らかにした。

第3章では Pt と他の貴金属及び金属との酸化触媒能を比較した。可逆的かつ高い吸収能を達成するための貴金属触媒成分としては Pt が最も有効であった。また M-ZrO₂-Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ の温度における吸収状態の比較を行った結果、低温部分での NO_x 除去 (100°C 以下) は主に吸着によるもので、200°C 前後では主に硝酸塩として固体内部への吸収が進行していると考えた。さらに Pt-ZrO₂-Al₂O₃ は比較的 SO_x の影響を受けにくいことが明らかとなった。

第4章では新規 NO_x 吸収材として、Pt など貴金属を含まない ZrO₂ 系吸収材の探索を行い、比較的高い NO_x 吸収—放出能を持つ Co/ZrO₂, Mn/ZrO₂ についてさらに検討を行った。試料探索の結果、Co/ZrO₂, Mn/ZrO₂ が比較的高い NO_x 吸収—放出能を示した。これらの試料においては Co や Mn は NO_x の酸化触媒として機能するが、一旦 NO から NO₂ への酸化を行っておけば、吸収材における酸化触媒能は軽減されることが明らかになった。またこれらの成分は NO_x の脱離においても有効な触媒として作用した。さらに ZrO₂ への Y₂O₃ の添加により、NO_x 吸収量は向上した。

NO_x 吸収材は共存する SO_x による被毒が深刻な問題となるため、第5章では NO_x 吸収材の前段に配置する ZrO₂ 系 SO_x 吸収材の探索を行った。ZrO₂ 系 SO_x 吸収材の探索を行った結果、Cu-Zr 系複合酸化物、Fe-Zr 系複合酸化物、Ni-Zr 系複合酸化物が比較的低温で SO_x の放出を行った。その中で Cu-Zr 系複合酸化物は高い SO_x 吸収能を示し、また低温で可逆的吸収—放出が可能であった。SO_x 放出温度や FT-IR の結果より、Cu が SO_x の放出を促進し、また吸収サイト

としても機能していることが明らかとなった。Cu-Zr系複合酸化物は、CuOとZrO₂を複合酸化物にすることにより、表面に露出したCuの量が増え、BET表面積が増大し、高いSO_x吸収-放出能を示すと考察した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、排ガス中に含まれるNO_xおよびSO_xの吸収材による除去を目的として、ZrO₂系吸収材における各成分の役割や吸収・放出メカニズムの解明、新規吸収材の開発を行ったものである。得られた主な成果は次のとおりである。

(1)Pt-ZrO₂/Al₂O₃系のNO_x吸収反応において、PtはNOをNO₂を経由してNO₃⁻まで逐次酸化する役割を有し、また、ZrO₂はNO_x吸収サイトとしてAl₂O₃よりも有効に働くことを明らかにした。

(2)吸収材の調製法を検討した結果、ZrO₂-Al₂O₃酸化物の調製法としては含浸法よりは沈殿法が有効であった。またPt-ZrO₂/Al₂O₃系ではPtを担持後に高温焼成してはじめて高いNO_x吸収能を示すが、これが残留したClによる阻害と関連することを突き止め、Clを含まないPt原料を用いれば、低温で焼成してもこのような阻害効果が現れないことを明らかにした。

(3)新規NO_x吸収材として、Ptなど貴金属を含まないZrO₂系吸収材の探索を行い、可逆的なNO_x吸収-放出能を持つCo/ZrO₂、Mn/ZrO₂を提案した。さらにZrO₂へのY₂O₃の添加によりNO_x吸収量は向上した。耐SO_x性を検討した結果、Co/ZrO₂は比較的高い耐SO_x性を示した。

(4)NO_x吸収材はSO_xの共存による被毒を受けやすいため、NO_x吸収材の前段に設置するZrO₂系SO_x吸収材の検討を行った。Cu-Zr系複合酸化物が可逆的SO_x吸収-放出挙動を示すことを明らかにし、CuとZrを複合酸化物にすることにより表面に露出したCuの量が増え、BET表面積が増大し、高いSO_x吸収-放出能を示すと考察した。

以上本論文は、吸収材の作用機構や各成分の役割、吸収反応の特性など吸収材の開発に必要な課題を明確にしており、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15年2月28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。