

京都大学	博士 (工学)	氏名	今川 晴雄
------	---------	----	-------

論文題目	Study on Metal Oxide Nanomaterials for Automotive Catalysts (自動車用触媒における金属酸化物ナノ材料に関する研究)
------	--

(論文内容の要旨)

本論文は、近年高まりを見せている地球環境保全へ向けた自動車の排ガス浄化触媒の開発のために、無機化学に基づくナノレベルでの構造制御を行った金属酸化物の合成手法を確立し、物理化学的手法による状態解析と、触媒化学に基づく触媒反応への応用を通じて、新規機能性材料としての有用性を研究した結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、地球環境保全における自動車用触媒の果たす役割を、歴史的経緯と各国の規制状況から論じるとともに、自動車用触媒を用いた排出ガス浄化に関して最も基本となる三元触媒の反応機構について述べている。また、近年の温室効果ガス削減の観点から、CO₂排出量の少ないリーンバーンエンジンに対して機能するNO_x吸蔵還元型触媒についても、その反応機構と有益性、並びに課題を述べている。更に、これからの触媒材料に対する研究指針として、触媒の高性能化や新規特性の発現にはナノレベルでの構造制御に基づく機能性材料が重要性を帯びてくることを指摘している。

第2章は、NO_x吸蔵還元型触媒用担体へ向けた、Al₂O₃とZrO₂-TiO₂固溶体のナノ複合担体の合成法と状態解析、ならびにそれを用いた触媒反応に関して論じている。共沈法によりAl₂O₃とZrO₂-TiO₂固溶体の各成分が一次粒子レベルで混合した状態のナノ複合担体を合成することで、高温下においてもAl₂O₃がZrO₂-TiO₂固溶体の拡散障壁として機能しZrO₂-TiO₂固溶体の粒成長が抑制され、耐熱性が向上することを明らかにした。このため、触媒化した際に高温に曝されても担体上のPtの粒成長を抑制する効果が生まれ、NO_x吸蔵性能の低下を抑制可能な、耐熱性に優れたNO_x吸蔵還元型触媒用担体を提案した。

第3章は、Al₂O₃とZrO₂-TiO₂固溶体のナノ複合担体を用いた触媒の耐熱性の向上要因と硫黄被毒特性に関して、NO_x吸蔵材の状態解析を通じて論じている。耐熱性の点からは、ZrO₂-TiO₂固溶体とNO_x吸蔵材のカリウム成分との固相反応を抑えることが耐熱性向上に寄与することを解明し、合成段階においてZrO₂-TiO₂固溶体を結晶化させる必要があることを見出した。また硫黄被毒特性の点からは、ナノ複合担体を触媒材料に用いることにより、Al₂O₃とZrO₂-TiO₂固溶体の物理混合担体を用いた場合よりも、硫酸塩へ変化し失活するNO_x吸蔵材の割合が低下する現象を見出し、還元雰囲気下におけるPtによる硫酸塩の還元分解が効率的に機能していることを述べている。

第4章は、第3章で見出されたナノ複合担体を用いた耐硫黄被毒特性の向上要因の解明と、それに基づく新規ナノ複合担体の合成法とNO_x吸蔵還元型触媒用担体としての触媒反応に対する効果について論じている。耐硫黄被毒性の向上要因に関

しては、ナノ複合担体の Al_2O_3 粒子部分にも酸性酸化物である TiO_2 が微量固溶することで、 Al_2O_3 粒子部分の塩基量の減少が生じ、担体全体へ硫黄成分の付着を抑制するメカニズムを導いた。この要因解析をもとに、Ti クエン酸錯体を前駆体として Al_2O_3 と $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体のナノ複合担体表面を TiO_2 で修飾する新規合成法を構築した。また、この TiO_2 修飾ナノ複合担体を触媒材料に用いることで、硫黄被毒後においても NO_x 吸蔵材の劣化が抑制され、優れた NO_x 吸蔵性能を発揮できることを明らかにし、耐熱性と耐硫黄被毒性を併せ持つ NO_x 吸蔵還元型触媒用担体を提案した。

第5章は、三元触媒における酸素吸放出材料へ向けた、 CeO_2 ナノ粒子の合成と耐熱性、並びにその酸素吸放出能について論じている。アミンとカルボン酸から成る界面活性剤と Ce 塩を含む有機溶媒中において熱分解法により合成することで、粒子サイズの制御が可能で、かつ均一性を保持した単分散 CeO_2 ナノ粒子を形成できることを述べている。また、得られた CeO_2 ナノ粒子を担体上へ単分散担持し、 CeO_2 表面を多く露出させることにより、 CeO_2 と担体の物理混合試料と比較して酸素吸放出量が増加するとともに、 CeO_2 ナノ粒子のサイズと酸素吸放出量における相関性が存在することを見出した。また、耐熱性に関しても、 CeO_2 ナノ粒子を高分散状態にすることで熱による粒子同士の凝集が抑制され、高い酸素吸放出性能を維持することを述べ、三元触媒における酸素吸放出材料としての CeO_2 ナノ粒子の有用性を示している。

第6章は、プレート状、ロッド状に形状制御を施し、特定の結晶面を持つ単分散 CeO_2 ナノ構造の合成手法を示すとともに、それらの形状の形成機構に関する考察を行っている。 CeO_2 ナノプレートに関しては、界面活性剤の添加量が少ない場合に、特異的に(100)面を持つ CeO_2 ナノ粒子を形成し、表面エネルギーの安定化の点からそれらナノ粒子が自己組織化することでナノプレート構造を形成する機構を提案した。また CeO_2 ナノロッドに関しては、界面活性剤種がその形成機構に重要な影響を及ぼし、Ce 原料塩量の 1.5 倍 (mol 比) の Oleic acid の添加が必須であること、並びに Oleylamine の添加量がナノロッドの長さを制御する支配因子であることを述べている。

第7章は結論であり、本論文の第2章から第6章において得られた成果について要約しているとともに、ナノレベルでの構造制御を可能とする合成技術と、それによりもたらされる機能性酸化物材料が、今後の自動車用触媒の性能向上に対して重要であることを述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本研究は、近年高まりを見せている地球環境保全のための自動車の排ガス浄化触媒の開発へ向けて、ナノレベルで構造制御を行った金属酸化物の合成手法を確立し、状態解析と触媒反応への応用を通じて、新規機能性材料としての有用性について研究した成果をまとめたものである。本論文では、自動車用触媒における機能性酸化物ナノ材料として、NO_x 吸蔵還元型触媒へ向けて耐熱性と耐硫黄被毒性に優れる Al₂O₃ と ZrO₂-TiO₂ 固溶体のナノ複合担体、および三元触媒へ向けて酸素吸放出性に優れる CeO₂ ナノ粒子に関する研究を発表した。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 共沈法により Al₂O₃ と ZrO₂-TiO₂ 固溶体の一次粒子が混合した状態のナノ複合担体を合成することで、高温下においても担体、並びに担持された触媒の粒成長が抑制可能であることを状態解析により明らかにし、耐熱性に優れた NO_x 吸蔵還元型触媒用担体を提案した。
2. 合成した Al₂O₃ と ZrO₂-TiO₂ 固溶体のナノ複合担体の表面解析、並びに NO_x 吸蔵材の状態解析に基づく考察から、耐熱性には ZrO₂-TiO₂ 固溶体の結晶化が、耐硫黄被毒性には Al₂O₃ 粒子部分の塩基量減少による NO_x 吸蔵材の劣化抑制が効果的であることを導いた。
3. Al₂O₃ と ZrO₂-TiO₂ 固溶体のナノ複合担体の表面を TiO₂ で修飾する合成法を確立し、得られた TiO₂ 修飾ナノ複合担体を用いることで硫黄被毒後においても NO_x 吸蔵材の劣化が抑制され、優れた NO_x 吸蔵性能を発揮できることを明らかにし、耐熱性と耐硫黄被毒性を併せ持つ NO_x 吸蔵還元型触媒用担体を提案した。
4. 有機溶媒中で Ce 塩と界面活性剤を用いることにより、サイズ制御、並びに球状、プレート状、ロッド状に各種形状制御が可能な単分散ナノ CeO₂ 粒子の合成手法を確立した。
5. CeO₂ ナノ粒子を担体上へ単分散担持することにより、耐熱性に優れて酸素吸放出量が増加するとともに、ナノ粒子のサイズと酸素吸放出量における相関性が存在することを見出し、その有用性を示した。

以上、本論文は無機化学および触媒化学に基づくナノ材料設計と物理化学的手法による状態解析を組み合わせ、新規な酸化物ナノ材料を提案したものである。ナノレベルでの構造制御により発現する特性の解明によって機能性材料としての新規性を示すとともに、それらを用いた触媒反応への展開により自動車用触媒材料としての有用性を示しており、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24年4月23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。