

京都大学	博士 (工学)	氏名	田 中 寿 幸
論文題目	Studies on NO <sub>x</sub> purification catalysts under excess oxygen conditions (酸素過剰条件下における NO <sub>x</sub> 浄化触媒に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、地球温暖化ガス削減や燃費向上に有効なディーゼルなど希薄燃焼型エンジンを搭載する自動車の排ガス浄化における技術課題である酸素過剰条件下の NO<sub>x</sub> 浄化に対して、その機構解析とそれに基づく材料改良を図ることで触媒技術の高性能化に取り組んだ結果をまとめたものであって、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の主課題である酸素過剰条件下における NO<sub>x</sub> 浄化の必要性と、それに対応する現状触媒技術について論じている。ここでは、自動車排ガスによる大気環境影響に対応して排ガス規制が強化されゆく歴史的背景と、近年、台頭する希薄燃焼方式エンジン技術の特徴が述べられている。さらに、人為発生源に占める割合が高い自動車排ガス中の NO<sub>x</sub> に関して、その排出及び浄化挙動を示すとともに、従来三元触媒では困難となる酸素過剰条件下における NO<sub>x</sub> 浄化を実現するための NO<sub>x</sub> 選択還元型触媒や NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒などの浄化システムに関して、その特徴や改良課題を論じている。本章では、こうした課題を受けて、本論文における目的と、以下の各章の関する概要を記している。</p> <p>第1部は第2章から第4章よりなり、NO<sub>x</sub> 選択還元型触媒に対する取り組みについて述べている。</p> <p>第2章では、HCを用いた NO<sub>x</sub> 選択還元触媒の反応機構を in situ FT-IR を用いて解析した結果を示している。本章にて、NO<sub>x</sub> 選択還元反応の反応中間体として、FT-IR により確認されたニトロ、ニトリト化合物などの含窒素炭化水素化合物が提案され、この反応の進行は、NO の酸化と含窒素反応中間体の生成、つづいて、この反応中間体と、O<sub>2</sub> 及び NO<sub>2</sub> との反応の素過程が関与することを明らかにしている。また、性能向上に対して貴金属を活性点とする酸化還元性能の向上が必要であることも見出している。</p> <p>第3章では、上記の反応機構に基づき、NO<sub>x</sub> 選択還元反応の活性温度域を拡大するための改良に取り組んだ内容について述べている。本章では NO<sub>x</sub> 選択還元反応の活性点である Pt の状態を添加材により改質し温度域の拡大を可能とした。Pt の特性を改質するための修飾材として、Mo と、Na などのアルカリ金属を SiO<sub>2</sub> 担体上において利用することが有効となることを見出されている。表面活性種の状態を制御することが表面で進行する反応を加速し高性能化を図る上で重要なアプローチとなり高性能化につながる可能性を示している。</p> <p>第4章では、第3章で見出された Mo 及び Na を添加した Pt 触媒の特性及び作用機構を検討した結果を示している。この触媒では活性点である Pt の改質を行うことで、酸素過剰条件においても NO の反応選択性を大幅に向上させ、活性 A/F 領域を拡大させるとともに、HC のみならず CO や H<sub>2</sub> を還元剤として有効に選択還元反応を進行させることを見出した。この作用は、XPS や CO 吸着 IR による解析により、酸素過剰条件下における Mo と Na の添加環境が形成する Pt の還元状態維持によるものと結論している。</p> <p>第2部は第5章及び第6章より構成され、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒において実用上の大</p>			

きな課題となる硫黄被毒劣化抑制に取り組んだ内容である。

第5章においては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の $\text{NO}_x$ 吸蔵材成分として広く用いられるBaに対して、被毒物質である硫黄の付着性が低く、かつ脱離性が高い $\text{TiO}_2$ を組み合わせることにより硫黄脱離性能向上を図った内容である。BaとTiを複合化させるために、水溶液として安定なBaとTiを含む過酸化水素添加クエン酸錯体前駆体を合成し、これを担体表面に担持させることで微細な複合体を形成させている。この錯体前駆体の構造は、ラマンスペクトル及びUVスペクトル等によりBaとTiを同一分子内に含有するペロキソクエン酸錯体構造と同定され、この構造がBaとTiの微細複合化に有効となると結論している。さらに、このBaTi微細複合酸化物を $\text{NO}_x$ 吸蔵材として用いた $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒では被毒硫黄の脱離性が大幅に向上できることを確認している。

第6章では、上記のBaTi複合吸蔵材を用いたBaTi触媒の特性を解析した結果を示している。 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒における硫黄の被毒劣化において、活性低下が被毒した硫黄量に依存することや、被毒した硫黄の脱離再生に対して共存する $\text{H}_2$ が有効であることを反応解析により確認している。また、リッチ雰囲気において硫黄を脱離して再生処理を行う際に硫黄の低価数状態の化合物が安定に存在し、こうした種の再付着によって再生回復が阻害されることや、硫黄の付着抑制に対してBaとTiの近接化が重要因子となることをXPS、EPMA解析により導出している。BaTi触媒では、Baの微細化に加え、リッチ雰囲気下における再付着が抑制されることで脱離性を高めることが性能向上要因と結論している。

第3部は第7章よりなり、上記の $\text{NO}_x$ 選択還元型や $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型では対応できない $200^\circ\text{C}$ 以下の低温 $\text{NO}_x$ 浄化活性の向上に取り組んだ結果を示している。第7章においては、この低温活性の課題に対して、低温で $\text{NO}_x$ を吸着可能な吸着材と脱離した $\text{NO}_x$ を還元する触媒を組合せることにより解決を試み、そのための低温 $\text{NO}_x$ 吸着材の創製とその機構解析を行った内容について論じている。 $150^\circ\text{C}$ における有効な $\text{NO}_x$ 吸着材成分としてAgに着眼し、これをアルミナ担体上に形成されたoctahedral構造を有する $\text{TiO}_2$ 修飾材上に高分散化させることで共存ガス存在下におけるNO吸着促進を図ることを可能とした結果を示している。この $\text{TiO}_2$ 修飾Agアルミナの作用機構を解析した結果、octahedral- $\text{TiO}_2$ 表面において微細状態で安定化されたAgの高い酸化還元性によってNOの酸化、吸着性能を向上させること、ならびに、吸着活性サイトであるAgと $\text{TiO}_2$ との複合表面が共存被毒ガスとして存在する $\text{CO}_2$ などの阻害を抑制することで、高い性能を維持できると結論している。こうした $\text{TiO}_2$ 修飾Agアルミナの利用により共存ガス存在下におけるNO吸着性能の向上が可能となることを見出している。

第8章は結論であり、本論文の2章から7章までで得られた成果を総括するとともに、触媒の反応機構解析や劣化解析による知見からもたらされた触媒活性点周りの表面修飾による改良が、触媒の反応活性、及び反応選択性の制御に対して有効であり、今後の自動車触媒材料の高性能化に対して有用な知見となることを示している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、地球温暖化ガス削減や燃費向上に有効なディーゼルなど希薄燃焼型エンジンを搭載する自動車の排ガス浄化における技術課題である酸素過剰条件下の  $\text{NO}_x$  浄化に対して、その機構解析とそれに基づく材料改良を図ることで触媒技術の高性能化を図ることを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. Pt/SiO<sub>2</sub> 上における炭化水素を用いた  $\text{NO}_x$  選択還元反応の機構解明に取り組み、in situ FTIR 解析により反応中間体であるニトロ、ニトリト化合物の存在を明らかにし、これらを経由する反応機構を提唱した。それにより、活性サイトである Pt が NO 酸化や中間生成物分解に対し重要な役割を担い、その改質が重要な改良要素であることを結論した。
2. 上記 1 の結果に基づき、Pt の酸化状態を制御するため、Mo と Na からなる添加材により改質を行った結果、酸素過剰下における NO の反応選択性向上を図ることができた。従来の Pt 触媒とは異なる活性温度領域、広範な活性 A/F 特性、及び炭化水素以外の水素や一酸化炭素による還元剤利用特性を発現できることを明らかにした。この作用は酸素過剰条件下における Mo と Na の添加環境が形成する Pt の還元状態維持によるものと結論した。
3.  $\text{NO}_x$  選択還元型触媒と並び主要な  $\text{NO}_x$  浄化方法である  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒における技術課題である硫黄被毒劣化の抑制に対して、被毒劣化解析に基づき TiO<sub>2</sub> 有効利用と再生時再付着抑制の改良指針を抽出した。この指針に基づき、Ba と Ti を含有する安定錯体前駆体水溶液を合成し、これを用いて Ba と Ti の微細複分散を実現させた  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒を新規に合成することにより、再生時再付着抑制を含む硫黄被毒回復性の向上が可能となることを明らかにした。
4. 上記の選択還元型や  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型では浄化が困難となる 200°C 以下の低温領域の  $\text{NO}_x$  浄化に対して、新規低温  $\text{NO}_x$  吸着材として TiO<sub>2</sub> 修飾 Ag アルミナ触媒の有効性を見出した。アルミナ担体を被覆した octahedral 構造を有する TiO<sub>2</sub> 修飾材上において Ag を微細分散させることで、酸化還元性促進による NO の酸化、吸着性能を向上させる効果、ならびに、Ag と TiO<sub>2</sub> との複合表面において CO<sub>2</sub> などの共存被毒ガス阻害を抑制する効果の発現により、共存ガス存在下における NO の低温吸着性能の向上を可能とすることを示した。

以上、本論文は、触媒反応化学に基づく反応および劣化機構解析による現象理解と、その知見より得た材料設計指針を、無機化学に基づく材料合成手法と組み合わせることで新規機能材料の具現化を図り、さらに、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たものであり、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 25 年 6 月 21 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。