

京都大学	博士（工学）	氏名	熊 涼 慈
論文題目	Studies on Transition Metal Oxide Catalysts for Waste Gas Treatment (排ガス処理用遷移金属酸化物触媒に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、遷移金属酸化物を活性種とする高活性触媒の開発および、窒素酸化物（NO_x）およびダイオキシン類を含む排ガスの浄化に関する研究を取り扱っている。物理化学的分析手法を駆使して、触媒活性および耐久性向上機構を解明した内容をまとめたものであり、6章からなっている。 第1章は序論であり、自動車などの移動発生源、並びに発電所やごみ焼却施設などの固定発生源から排出される NO_x やダイオキシン類の浄化を目的として、世界各国で進められてきた排ガス浄化技術全般に関する開発の経緯および、実用を想定した排ガス浄化用触媒に求められる機能についてまとめたものである。希少資源保護およびコスト削減の観点から貴金属使用量の低減が求められており、Cu 等の遷移金属を活性種とする自動車用触媒の開発が進められていることを述べている。また、固定発生源の NO_x 処理に用いられる、アンモニアを還元剤とする NO_x 選択還元反応（NH₃-SCR）について、近年特に 200℃以下の低温における活性と耐久性の向上が求められることから、実用レベルで優れた性能を有する触媒を開発するために、活性および耐久性と触媒活性種構造の関係を解明することが重要であることを提唱している。 第2章では、Cu/Al₂O₃ 触媒を用いた酸素共存下における NO-CO 反応の活性種構造について論じている。銅担持量および触媒焼成温度を変えることに伴う銅の価数および分散性の変化を XAFS および UV/VIS/NIR スペクトルを用いて解析することにより、孤立した2価の銅イオン種が活性サイトであり、四面体構造の銅活性種の存在割合が触媒活性と相関関係を示すことを明らかにしている。このように XAFS と他の分光分析法を組み合わせることで、活性種の詳細な局所構造解析が可能となることを述べている。 第3章では、低温において優れた NO_x/ダイオキシン類除去活性を示す V₂O₅/TiO₂-SiO₂-MoO₃ 触媒（V/TSM）の活性向上要因を検討している。V/TSM は共沈法により調製した TiO₂-SiO₂-MoO₃ 担体（TSM）にバナジウムを担持した触媒であり、ダイオキシン類分解の指標であるクロロトルエン分解に優れた活性を示す。XRD および XAFS による解析結果から TSM 中のモリブデン周辺構造がアナタース TiO₂ に近い特殊な構造を形成していることが明らかとなり、構造中のチタン原子が一部モリブデン原子で置き換えられた形の固溶体を形成していることを述べている。V₂O₅-MoO₃/TiO₂ などの従来型触媒では担体上にバナジウムとモリブデンが共存し、V-Mo 間の相互作用による活性向上効果が発揮されるが、V/TSM の場合は TSM 固溶体中に Mo⁶⁺と Ti⁴⁺が共存することにより、触媒上のバナジウム種と担体との間に強い相互作用が生じ、触媒の酸化還元能が高められるために更なる高活性が発現されたものと結論している。 第4章では、水素昇温還元法および <i>in-situ</i> XANES により V/TSM の酸化還元特性を詳細に解析し、この触媒が優れた NH₃-SCR 活性を示すメカニズムについて明らかにしている。<i>in-situ</i> XANES では実際の反応と同様に 200℃加熱下で NO、NH₃、O₂、N₂ および水蒸気を流しながら XANES を測定しており、その経時変化を他の触媒と比較することにより、V⁴⁺から V⁵⁺への再酸化能力に優れることが活性向上に大きく寄与することを見出			

京都大学	博士（工学）	氏名	熊 涼 慈
している。この再酸化には気相酸素が用いられていると考えられるが、V_2O_5-MoO_3/TiO_2などの従来型触媒では、バナジウム種と気相分子との接触が触媒表面に共存するモリブデンによって阻害されているとみられる。これに対し、V/TSM ではモリブデンが TSM 担体内に分散しており、活性種であるバナジウム種が気相酸素と効率的に接触できる状態で TSM 担体上に担持されているために再酸化が促進され、高活性を示すものと結論している。 第 5 章では、$200^{\circ}C$以下の低温 NH_3-SCR 反応における SO_2 耐久性について論じている。一般に SO_2 共存下での低温 NH_3-SCR 反応について、$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$ という反応を経て触媒上に生成された硫酸水素アンモニウム（ammonium bisulfate、ABS）の蓄積による活性細孔の閉塞が劣化の主原因と考えられるが、低温ではこの SO_2 酸化反応はほとんど進行しない。そこで赤外分光法により詳細に解析した結果、低温では ABS と同時にチオ硫酸アンモニウムも生成されるという劣化メカニズムを新たに見出した。V/TSM 触媒は SO_2 耐久性についても優れており、耐久性向上要因についても検討している。V/TSM は従来の実用触媒と比べて SO_2 や NH_3 が吸着し易い性質を有するが、蓄積された硫酸アンモニウム塩を分解する能力が高く、かつ SO_2 の脱離が容易に起こるために被毒物質の蓄積が抑制されることを実証しており、V/TSM 触媒上の酸点が高密度に存在することが耐久性向上に大きく寄与すると結論している。 第 6 章は結論であり、本論文の第 2 章から第 5 章で得られた成果を要約している。触媒の酸化還元特性と表面構造を制御することが活性および耐久性向上を目指す上で重要であり、得られた知見を活用することにより、更なる高性能排ガス処理触媒の開発が期待されることを述べている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、遷移金属酸化物を活性種とする高活性触媒の開発および、窒素酸化物(NO_x) およびダイオキシン類を含む排ガスの浄化に関する研究を取り扱っており、物理化学的分析手法を駆使して、触媒活性および耐久性向上機構を解明した内容をまとめたものである。本研究により、以下に示すような成果が得られた。

1. 酸素共存下における NO-CO 反応について、 $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の活性種構造を検討した。銅担持量および触媒焼成温度を変えることに伴う銅の価数および分散性の変化を XAFS および UV/VIS/NIR スペクトルを用いて解析することにより、孤立した 2 価の銅イオン種が活性サイトであり、四面体構造の銅活性種の存在割合が触媒活性と相関関係を示すことを明らかにした。

2. 低温において優れた NO_x /ダイオキシン類除去活性を示す $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 触媒 (V/TSM) の活性向上要因を検討した。V/TSM は共沈法により調製した $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 担体 (TSM) にバナジウムを担持した触媒であり、XRD および XAFS による解析結果から、TSM 構造中のチタン原子が一部モリブデン原子で置き換えられた固溶体を形成していることを解明した。触媒上のバナジウム種と TSM 担体との間に強い相互作用が生じ、触媒の酸化還元能が高められるために更なる高活性が発現されたものと結論した。

3. *in-situ* XANES により V/TSM の酸化還元特性を詳細に解析し、この触媒が優れたアンモニア脱硝 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 活性を示すメカニズムについて明らかにした。実際の反応と同様に 200°C 加熱下で NO 、 NH_3 、 O_2 、 N_2 および水蒸気を流しながら XANES を測定し、 V^{4+} から V^{5+} への再酸化能力に優れることが活性向上に大きく寄与することを見出した。V/TSM では活性種であるバナジウム種が気相酸素と効率的に接触できる状態で TSM 担体上に担持されているために再酸化が促進され、高活性を示すものと結論した。

4. 低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反応における SO_2 耐久性について、赤外分光法による解析結果から、低温では硫酸水素アンモニウムと同時にチオ硫酸アンモニウムも生成されるという劣化メカニズムを新たに見出した。V/TSM 触媒は SO_2 耐久性についても優れており、酸点が高密度に存在するために硫酸アンモニウム塩を分解する能力が高く、かつ脱離が容易に起こるために劣化が抑制されることを実証した。

本論文は、XAFS を中心としたキャラクタリゼーションにより活性種および触媒担体の局所構造や酸化状態を解析し、活性と耐久性の向上要因を解明したものであり、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、令和 3 年 1 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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(令和 4 年 2 月 28 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。