

京都大学	博士（工学）	氏名	渡邊 恒典
論文題目	γ-Gallia-Alumina Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with Methane. (メタンによる一酸化窒素の選択的接触還元用ガリア-アルミナ触媒)		
(論文内容の要旨)			
現在、火力発電所などの固定発生源から発生する窒素酸化物（NO_x）の除去はアンモニアを還元剤とする選択的還元反応により行われている。このアンモニアに代えて天然ガスの主成分であるメタンを還元剤に用いることが出来れば、天然ガスは火力発電所の燃料であるためアンモニアの貯蔵設備が不要となり、またアンモニアに比べ天然ガスの方が安価であるなど、多くの利点が考えられる。このため、近年、数多くの研究が行われてきた。その中でガンマ型アルミナに担持した酸化ガリウムがメタンを還元剤とする窒素酸化物の選択的還元（メタン脱硝）反応に高い活性を示すことが報告されている。 当研究室では、有機溶媒を用いて反応物をオートクレーブ中で加熱処理することの特徴とする無機材料の合成法（ソルボサーマル法）により調製した、ガンマ型ガリア-アルミナ複合酸化物がメタン脱硝反応に高い触媒活性を示すことを見出している。 本論文は、このガンマ型ガリア-アルミナの実用化に向け、より安価で簡便な触媒調製法を開発するという観点から、共沈法および噴霧熱分解法を用いて無機原料からガリア-アルミナ複合酸化物を調製し、得られた前駆体やそれらを焼成して得られる触媒の物性を詳細に検討して、調製法と触媒活性の関連を明らかにするとともに、メタン脱硝反応のメカニズムを解明し、触媒表面の新しい評価方法を確立したものである。本論文は6章から成り立っており、得られた主な成果は次の通りである。			
第1章では、ガリウムとアルミニウムの硝酸塩混合物の水溶液から共沈法で触媒調製を行った際に得られた前駆体の結晶構造について述べられている。炭酸アンモニウム以外の沈殿剤を用いると、原料塩組成により結晶構造の異なる沈殿が得られるが、原料塩の水溶液を、過剰量の炭酸アンモニウムを含む水溶液に滴下すると、原料塩組成によらず同一の結晶構造を持つ沈殿が得られ、この沈殿がドーソナイト構造を持つ水酸化炭酸ガリウムアンモニウムおよび水酸化炭酸アルミニウムアンモニウムの固溶体であることを示した。このドーソナイト型固溶体のリートベルト解析により、ガリウムイオンおよびアルミニウムイオンはドーソナイト構造中の六配位サイトを占めていることを明らかにした。また、沈殿を200℃で焼成して得られた生成物は、X線的には無定形であるが局所的にはガンマ型ガリア-アルミナ固溶体と同じ構造を持ち、ガリウム原子は主として四配位構造を持つことを見出した。 第2章では、硝酸ガリウムおよび硝酸アルミニウムの水溶液から噴霧熱分解法により得られたガリア-アルミナ複合酸化物の物性について述べられている。ガリウム仕込み比（Ga/(Ga + Al)）が大きい場合には、噴霧熱分解で直接、ガンマ型の酸化物固溶体が生成したが、Al仕込み比が大きい場合には、無定形粒子が得られ、この無定形粒子を700℃以上で焼成することによって、ガンマ型ガリア-アルミナ固溶体が見出され、本法が簡便な複合酸化物の調製法であることを示した。噴霧熱分解で得			

京都大学	博士（工学）	氏名	渡邊 恒典
られる粒子は、ガリウム原料のみを用いた場合を除き、薄い黄色を呈し、粒子には、低原子価窒素種が存在することを明らかにした。 第3章では、噴霧熱分解法で得られた球状粒子の細孔構造について述べられている。焼成前の粒子は、無定形で粒子表面が緻密であるため、比表面積は小さいが、焼成により比表面積が増大し、メソ孔を有する粒子が形成されることを見出した。この細孔は、焼成段階で形成されるにもかかわらず、その構造は、噴霧熱分解の条件の影響を受けることを見出し、その理由が、複合酸化物の結晶核が、噴霧熱分解段階で既に形成されていると考察している。また、粒子には二種類の細孔が存在していることを明らかにし、その原因が粒子表面層と、粒子内部で細孔構造が異なるためであることを明らかにした。さらに、原料塩水溶液に尿素を添加すると粒子の形態や、細孔構造が大きく影響を受けることを明らかにし、その原因が熱分解段階で生成する粘性液体にあることも明らかにしている。 第4章では、噴霧熱分解法において、異なる調製条件で得られたガリア-アルミナ複合酸化物触媒のメタン脱硝反応におよぼす影響を検討し、高活性触媒を得るための噴霧熱分解の条件が示されている。活性の高い触媒の前駆体を得るには、200℃から700℃へ昇温する条件でミストを熱分解することが望ましく、またミストが電気炉内を通過する時間には最適値があることを見出した。また、種々のアルミニウム原料を用いて触媒調製したところ、硝酸アルミニウムを用いて得られた触媒が高い活性を示すことを明らかにし、その原因が原料溶液の均一性にあることを示した。 第5章では、ソルボサーマル法で得られたガンマ型ガリア-アルミナ触媒を用いて、メタン脱硝反応の活性点や反応機構を検討した結果について述べられている。異なるガリウム仕込み比で調製した触媒のX線吸収微細構造測定等により、高い活性を示す触媒は、ガリウムがスピネル構造の四配位サイトを、アルミニウムが六配位サイトをそれぞれ占めることを見出した。メタン脱硝反応の反応機構を検討し、反応ガス中の一酸化窒素(NO)は触媒上で酸素と反応して二酸化窒素(NO₂)を生成し、さらにアルミニウム原子上にある塩基性を持つ表面水酸基と反応して表面ニトラト(Al-ONO₂)種を形成することを明らかにした。またメタン(CH₄)はガリウム上で、表面吸着種(Ga-CH_x)を生成し、表面ニトラト種と反応して、窒素および水、二酸化炭素を生成すると推測している。このような検討から、本触媒の活性点は、四配位ガリウムイオンとそれに隣接する六配位アルミニウムイオンであると結論している。 第6章では、触媒表面のガリウムの配位構造を評価する新しい方法について述べている。プロピレンを吸着させ300℃に加熱したガンマ型ガリア-アルミナ触媒の紫外-可視吸収スペクトルを測定しところ、340 nmおよび430 nmに強い吸収ピークを示すことを見出した。これらのピークが、それぞれ結晶表面の四配位ガリウムイオンおよび六配位ガリウムイオンに対応することを示し、この方法が、触媒表面のガリウムの配位構造を評価する手法となることを見出した。また、X線吸収微細構造測定ではほぼ同じ四配位ガリウム濃度を示す触媒でも、メタン脱硝性能が大きく異なる理由を、触媒の最外表面のガリウムの配位構造が、結晶内部における構造とは異なるためと説明している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、メタンによる一酸化窒素の選択的還元反応に高活性を示すガンマ型ガリアーアルミナ複合酸化物触媒の安価かつ簡便な合成を目的として、共沈法や噴霧熱分解法で得られる前駆体や、それらを焼成して得られる触媒の物性を詳細に検討し、調製法と触媒活性の関連を明らかにするとともに、選択的還元反応のメカニズムを解明し、触媒表面の新しい評価方法を確立したものである。具体的に得られた成果は以下のとおりである。

- (1)硝酸ガリウムと硝酸アルミニウムを含む水溶液を、炭酸アンモニウム水溶液に滴下すると、全組成領域でドーソナイト構造を持つ固溶体が見出され、この固溶体の結晶構造の解析を行うとともに、この前駆体から全組成領域で、ガンマ型ガリアーアルミナ固溶体が見出された。
- (2)硝酸ガリウムおよび硝酸アルミニウムの水溶液から噴霧熱分解法により、球状粒子を合成し、アルミニウム仕込み比が大きい場合には、無定形粒子が見出され、これを 700 °C で焼成することにより、ガリアーアルミナ複合酸化物が合成できることを示すと同時に、生成物の物性を検討し、生成物中に低原子価窒素種が存在することを見出した。
- (3)噴霧熱分解法で得られる粒子の細孔構造を検討し、焼成前の粒子は無定形で粒子表面が緻密であるため、低比表面積であるが、焼成により比表面積が増大し、メソ孔を有する粒子が形成されることを見出した。
- (4)噴霧熱分解法において、異なる調製条件で得られたガリアーアルミナ複合酸化物触媒の選択的接触還元反応におよぼす影響を検討し、高活性触媒を得るための噴霧熱分解の条件を示した。
- (5)選択的接触還元反応の反応機構を検討し、一酸化窒素は触媒上で酸素と反応して二酸化窒素を生成し、さらにアルミニウム上で表面ニトラト種を形成すること、またメタンはガリウム上で活性化され、表面ニトラト種と反応することを見出した。
- (6)ガリアーアルミナ複合酸化物にプロピレンが吸着することにより、紫外-可視スペクトルにおいて 2 つの吸収ピークを示すことを見出し、これらが、結晶の最外表面の四配位および六配位ガリウムに起因することを明らかにし、この方法が触媒表面のガリウムの配位構造を評価する新しい方法となることを示した。

以上のように、本論文は、共沈法や噴霧熱分解法で得られるガリアーアルミナ固溶体に関する新しい知見を見出し、また、本触媒上でのメタンを還元剤とする脱硝反応のメカニズムを解明するとともに、触媒表面におけるガリウムの配位構造を評価する方法を確立したものであり、一酸化窒素の選択的接触還元用触媒の研究に大きな進展をもたらし、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 23 年 2 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。