

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ソルボサーマル法で Ce 系複合酸化物を調製し、これに Ba を担持した触媒が高い NO 直接分解反応活性を持つことを見出すとともに、 CeO_2 に Mn や Fe を固溶させることにより生成する酸素欠陥が触媒活性に直接関与することを明らかにしたものであり、得られた成果は以下のとおりである。

1. 様々な金属種を担持した Ce-Mn 複合酸化物触媒の NO 直接分解活性を評価し、Ba を担持した触媒が最も高い活性を持つことを見出した。また、これらの触媒の塩基性を調べ、触媒の塩基性が NO 分解活性に関与していることを明らかにした。
2. グリコサーマル法で調製した Ce-Mn 複合酸化物やこれらに Ba を担持した触媒の物性について検討し、Ce-Mn 複合酸化物では Mn^{2+} が Ce^{4+} を置換することによりホタル石型構造の固溶体を形成し、この Mn^{2+} 種によって生成する酸素欠陥が NO 分解反応において重要な役割を果たしていることを明らかにした。
3. ソルボサーマル法や沈殿法で調製した触媒の NO 直接分解活性を評価し、Ce, Mn, Ba を同時にソルボサーマル処理して合成した触媒が最も高活性であり、ペロブスカイト系触媒や C 型希土類酸化物系触媒などと比較して、低温領域において 2-3 倍程度の高い活性を持つことを示した。
4. Mn に比べ毒性の低い Fe をセリアに複合した酸化物を担体に用いた Ba 触媒の NO 直接分解活性について検討し、 CeO_2 のみに Ba を担持した触媒より Ce-Fe 複合酸化物に BaO 担持することで NO 分解活性は大きく向上し、 $\text{Fe}/(\text{Ce}+\text{Fe})$ モル比が 0.02 の場合、最も高い活性を持つことを見出した。
5. BaO/Ce-Fe-O 触媒を種々の方法により物性評価し、四配位構造を持つ Fe^{3+} 種の割合が触媒活性と良い相関を示すことを見出した。また Mn^{2+} の場合同様 Fe^{3+} のセリアへの固溶によってセリア骨格に酸素欠陥が生成することを示すと同時に BaO を担持した Ce 系複合酸化物触媒では、セリアに固溶する化学種によらず、セリアに生成する酸素欠陥が NO 分解反応に重要な役割をはたしていることを示した。

これらの結果は、セリア系複合酸化物に Ba を担持した触媒が一酸化窒素 (NO) 直接分解において高い活性を持つ原因について明らかにしたものであり、高い活性を示す触媒材料の設計指針を与えるものである。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 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。

京都大学	博士（工 学）	氏名	洪 元鍾
論文題目	Direct Decomposition of NO over Ba-loaded Ce-based Mixed Oxide Catalysts (バリウムを担持したセリア系複合酸化物触媒による一酸化窒素の直接分解)		
(論文内容の要旨)			
窒素酸化物（NO_x）は、人体に有害であると同時に酸性雨や光化学スモッグなどの環境汚染を引き起こす原因物質の一つでもある。近年、NO_x 排出量は増加傾向にあり、その効果的な排出低減策が求められており、火力発電所などの大規模な固定発生源に対しては選択還元法(NH₃-SCR)が、また、移動発生源のうちガソリン自動車からの排気ガスに対しては三元触媒浄化システムが採用されている。しかし、これらの対策法では有害なアンモニアを還元剤として用いるなどの問題点もある。一方、NO の直接分解反応（2NO→N₂+O₂）は、熱力学的には低温で有利であり、還元剤を用いる必要がなく、また複雑な制御スキームも不要なため、理想的な NO 除去法として古くから研究対象となっていた。これまでに検討されてきた触媒系としては、担持貴金属触媒、銅イオン交換ゼオライト触媒、ペロブスカイト系の複合酸化物触媒などがあり、最近では立方晶のC型希土類酸化物構造を持つ複合酸化物触媒が比較的高い活性を示すことが報告されている。しかし、これらの触媒では NO 分解によって生成する酸素が触媒表面に吸着し、その活性を低下させること、高温条件での耐久性が十分ではないこと、共存ガス（O₂, H₂O, または CO₂ など）の影響が大きいなどの欠点があり、それらを解決しなければならないという課題が残っている。 本論文は、Ba を担持した Ce 系複合酸化物触媒を用いる NO 直接分解反応を検討したものであり、触媒物性や反応機構などについても詳細に検討されている。本論文は 5 章から成り立っており、得られた成果は次の通りである。 第 1 章では、様々な金属を担持した Ce-Mn 複合酸化物触媒の NO 直接分解活性を評価するとともに、これらの触媒の CO₂-昇温脱離測定を基に触媒の塩基性と活性の関連が検討されている。Ce-Mn 複合酸化物のみの場合、5%程度の NO 転化率しか示さなかったが、Li と Mg 以外の 1 族、2 族金属を担持した触媒では活性の向上が認められ、Ba が最も有効であることが示されている。また、これらの触媒の CO₂ 脱離量と NO 分解活性によい相関が認められ、触媒の塩基性が NO 分解活性に関与していることを明らかにした。また、CO₂ 共存下での NO 分解反応結果から、Ba を担持した触媒は他の触媒よりも CO₂ に対する耐性があることを示している。 第 2 章では、高い活性を示す BaO/Ce-Mn(x)(x = Mn/(Ce+Mn))触媒の物性について検討を行っている。様々な Mn モル比の触媒を調製し、NO 直接分解活性を調べ、Mn/(Ce+Mn)モル比が 0.25 の触媒が最も高活性であることを示した。これらの試料では Ce-Mn 酸化物固溶体が生成しており、ESR 測定から孤立した Mn²⁺ の存在を確認し、Mn²⁺種が CeO₂ に固溶していることを示した。さらに、Ba を担持した触媒の XRD 結果から、Ba の一部は CeO₂ の骨格に取り込まれており、H₂-昇温還元を用いて Ba の担持により Mn の還元が促進されることを示し、また、Ba の一部が CeO₂ 骨格に侵入することで固溶された Mn²⁺や Mn³⁺種が触媒表面に追い出され Mn 種の還元が促進され、触媒中の酸素欠陥量も減少することを示した。さらに、これらの測定より、触媒中の Mn²⁺の割合が求められ、Mn 添加量が多くなるに従い、Mn²⁺の割合は小さくなることを示した。			

さらに、Ce-Mn(x)および BaO/Ce-Mn(x)触媒の Raman スペクトルに CeO₂ の酸素欠陥によるブロードなピークを見出し、Mn²⁺の固溶により CeO₂ 骨格中に酸素欠陥が生成することを示すこと共に、酸素欠陥濃度と NO 分解活性によい相関があることを示し、触媒中の酸素欠陥が NO 分解反応において重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第 3 章では、更なる活性の向上を図るため、Ce-Mn 複合酸化物をソルボサーマル法または、沈澱法で合成し、Ba を担持した触媒、および Ce, Mn, Ba を同時にソルボサーマル法で合成した触媒の NO 分解反応を検討している。これらの触媒の中で、Ce, Mn, Ba を同時にソルボサーマル処理して合成した触媒 (Ce_{0.8}Mn_{0.15}Ba_{0.05}O_x) が最も高い活性を示し、ペロブスカイト触媒や C 型希土類複合酸化物触媒よりも低温領域において 2-3 倍程度の高い活性を持つことを見出した。さらに、この触媒の物性を調べ、Ce_{0.8}Mn_{0.15}Ba_{0.05}O_x 触媒には、他の合成方法で合成した触媒と比べ、多量の Mn²⁺が CeO₂ 構造内に取り込まれていることを見出し、触媒中の酸素欠陥濃度上昇によって活性が向上したことを示した。

第 4 章では、Mn に比べ毒性の低い Fe を Ce と複合した酸化物を担体に用いて Ba 触媒を調製し、その NO 直接分解活性について検討している。触媒の NO 直接分解活性を検討し、CeO₂ のみに Ba を担持した触媒より Ce-Fe 複合酸化物に BaO 担持することで NO 分解活性は大きく向上し、Fe/(Ce+Fe)モル比が 0.02 の場合、最も高い活性を示すことを見出した。また、NO 分解反応に使用したときの触媒の安定性を調べ、低温や高温においても長時間安定な活性を維持することを示した。さらに、Ce と Fe を含む試料ではホタル石構造の回析ピークが純粋な CeO₂ より高角度側にシフトすることから、これらの試料では Ce-Fe 酸化物固溶体が生成していることを示した。

第 5 章では、BaO/Ce-Fe(x) (x = Fe/(Ce+Fe))触媒の物性を詳細に検討している。XANES スペクトルからは四配位の Fe³⁺の存在が認められ、高活性触媒中では四配位の Fe³⁺種の割合が大きいことを示した。また、ESR 測定で孤立した四配位の Fe³⁺種によるシグナルを確認し、その強度は x が 0.02 の場合に最も大きくなり、XANES の結果と良い相関を認め、四配位 Fe³⁺種は CeO₂ 骨格の欠陥サイトや表面サイトに存在するという考えを提示している。

BaO/Ce-Fe(x)触媒の Raman スペクトルから Fe の固溶により CeO₂ 骨格中での酸素欠陥の生成が示唆され、触媒中の Fe のモル比に伴う酸素欠陥濃度の変化と NO 分解活性の変化がよく相関していることを示し、酸素欠陥が NO 分解反応において重要な役割を果たすことを示した。また、Fe や Mn を添加した触媒の Raman スペクトルからもとめた触媒の酸素欠陥濃度に対して NO 分解活性をプロットすると、両触媒とも一つの相関曲線に乗ることから、BaO を担持した Ce 系複合酸化物触媒ではセリアに固溶する化学種によらず、セリアに生成する酸素欠陥が NO 分解反応に重要な役割を持つことを示した。さらに、これらの触媒の NO 直接分解反応機構について検討し、NO 分解により触媒上に残される酸素種は、他の NO 分子と反応して表面硝酸イオン種になり、それが分解することで酸素が触媒から除去され、また、高温領域では、触媒上に残された酸素種が直接脱離する経路も存在することを示した。