

Title	Studies on Novel Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide Based on Rare Earth Oxides
Author(s)	辻本, 総一郎
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.18910/34431
DOI	10.18910/34431
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

論文内容の要旨

氏名 (辻本 総一郎)

論文題名

Studies on Novel Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide Based on Rare Earth Oxides

(希土類酸化物を母体とした新規な一酸化窒素直接分解触媒に関する研究)

本研究では、酸性雨や光化学スモッグといった大気汚染の原因となる窒素酸化物 (NO_x) を、アンモニアなどの有害な還元剤を使うことなく、単純な接触のみで窒素と酸素に分解する直接分解触媒の研究開発を行った。

直接分解触媒は、環境に優しく、かつ経済性に優れた排ガス浄化技術の最終目標であるが、従来の触媒では高温耐久性の不足や、酸素または二酸化炭素などの共存下で大きく浄化活性が低下することが課題となっていた。これに対して、申請者は、立方晶C型構造を有する $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-BaO}$ 複合酸化物が、従来の触媒と比較して極めて高いNO浄化活性を発現することを明らかにしてきたが、同酸化物が高い触媒活性を発現する具体的な要因や、その分解機構は明らかではなかった。

そこで第1章では、立方晶C型希土類酸化物が高いNO直接分解を発現する要因の解明を目指して、様々な結晶構造を持つ希土類酸化物を調製し、その結晶構造とNO直接分解活性の相関を検討した。その結果、NO吸着能が結晶構造中の希土類イオンの配位数に大きく依存し、希土類イオンが低配位であるほど高いNO吸着能を示すことを明らかとした。また、希土類イオンの配位環境に加えて、触媒表面の塩基性がNO吸着能に深く寄与するとともに、立方晶C型構造の格子定数や粒子形状も触媒活性を決定する要因の一つであることを見出した。

第2章では、立方晶C型希土類酸化物に、バリウムイオン (Ba^{2+}) やテルビウムイオン ($\text{Tb}^{3+/4+}$) を固溶させることで触媒活性が飛躍的に向上するメカニズムについて検討を行った。その結果、+2価のバリウムイオンを、+3価の希土類イオンサイトに部分置換することで、NOの吸着および分解点となる酸化物イオン欠陥の形成が促されるとともに、触媒表面の塩基性が向上し、NOの吸着を大きく促進することがわかった。一方、テルビウムイオンは、+4価から+3価への還元反応が進行しやすく、還元時に触媒表面に吸着された酸素の脱離を促し、触媒活性点の再生を促進することがわかった。

第3章では、触媒表面における NO_x 吸着種の変化や脱離挙動の詳細な解析を行い、第1・2章で得られた知見と取りまとめて立方晶C型希土類酸化物表面におけるNO直接分解機構を提案した。本分解機構では、触媒表面にニトロシル (NO^-) として吸着されたNOが、気相中のNOと反応することによって窒素と酸素に分解されることを明らかとした ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)。

第4章では、高活性を示す $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-BaO}$ 複合酸化物触媒のNO浄化活性を、より実排ガスに近い条件で測定し、従来触媒との浄化活性の比較を行った。さらに、酸素や二酸化炭素などの共存下においても高いNO浄化活性を示す新規な触媒の開発に取り組んだ結果、従来触媒に比べて酸素や二酸化炭素に対する耐性の飛躍的な向上に成功した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (辻 本 総 一 郎)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 今中 信人
	副 査	教 授 町田 憲一
	副 査	教 授 安藤 陽一
	副 査	教 授 桑畑 進
	副 査	教 授 井上 豪
	副 査	教 授 林 高史
	副 査	教 授 南方 聖司
	副 査	教 授 宇山 浩
	副 査	教 授 平尾 俊一
	副 査	教 授 古澤 孝弘
論文審査の結果の要旨		
<p>学位申請者（以下、申請者と表記する）は、大気汚染物質である窒素酸化物（NO_x）の直接分解触媒の研究開発に従事し、従来触媒に比べてより高活性な触媒の開発とともに、これまで未解明であった一酸化窒素（NO）分解機構の解明に成功している。NO_x直接分解触媒は、有害な還元剤であるアンモニアや高価な貴金属を用いずに、単純な接触のみでNO_xを無害な窒素と酸素に分解する極めてクリーンかつ経済性に優れた浄化法であるが、従来触媒では高温耐久性の不足や、酸素または二酸化炭素などの共存下で浄化活性が大きく低下することが課題となっていた。これに対して申請者は、熱安定性に優れた立方晶 C 型希土類酸化物を母体とした新規な触媒の開発に取り組み、二酸化炭素などの他ガス共存下で従来触媒の約 2 倍の活性を示す触媒の開発に成功している。</p> <p>さらに、立方晶 C 型構造が NO の分解に優れる要因の解明を目指し、様々な結晶構造を持つ希土類酸化物の NO 吸着能を比較したところ、立方晶 C 型構造が持つ大きな格子内間隙が NO の吸着経路として機能し、NO の吸着を容易にすることを明らかにした。また、NO 吸着能が触媒表面の塩基性にも依存することに加えて、立方晶 C 型構造の格子定数や、粒子形状が NO 直接分解活性を決定する要因であることを見出した。さらに、バリウムイオン（Ba²⁺）やテルビウムイオン（Tb^{3+/4+}）などの固溶によって触媒活性が向上すること、またその要因を明らかにすることで、詳細な NO 分解機構を解明している。</p> <p>以上のように、本論文は、触媒活性の大幅な向上とともに触媒分解メカニズムの解明に成功しており、今後の NO_x直接分解触媒の開発に大きく寄与するものと考えられる。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>		