

審査の結果の要旨

氏名 木村 理一郎

近年、貴金属フリー自動車触媒の開発が求められている。これまでに酸化セリウムなどの金属酸化物が広く検討されてきているが、元素戦略の観点からはクラーク数の大きい元素を用いることが望ましい。カリウムの酸素によるすすの酸化活性が優れていることが知られているが、カリウムは揮発しやすく、またハニカム基材に移動・反応し化学的損傷を与えるなど、実用に向けた技術的課題が多い。そこで、カリウムを高活性に保ちつつ安定に保持する材料の開発が期待されている。

本博士論文ではアルカリ炭酸塩およびアルミノシリケートを用いた系で新規すす燃焼触媒を調製し、その触媒反応メカニズムを提案し、さらに実用可能性の検討を行っている。特に、これまで明らかにされていなかった炭酸塩のすす燃焼触媒反応における役割について詳細に検討している。さらにアルミノシリケート層のカリウム種に対するバリア性を検討することで、貴金属フリー自動車触媒の開発に向けた指針を得ることを目指している。本論文は以下の全六章から構成されている。

第一章では、世界の大气汚染の状況とそれに対する自動車排ガスの寄与、そして自動車触媒のこれまでの開発状況など本研究の背景を述べている。特に、すす燃焼触媒のこれまでの開発状況を述べ、カリウムを用いた触媒系の開発における課題を示し、本研究の位置づけを明らかにしている。

第二章では、ソーダライト担持炭酸カリウムを熱処理することによって出現する結晶相およびそれに伴いすす燃焼触媒活性が向上する理由について述べている。ソーダライトに炭酸カリウムを担持して熱処理をすることによって、ネフェリンと呼ばれる結晶相に変化することを明らかにし、熱処理後に触媒活性が大幅に向上することを明らかにしている。また、本研究で行う触媒活性評価実験の条件について詳細に述べ、特にすすのモデル物質として用いたカーボンブラックの物性を詳細に評価し、付着している高沸点化合物などが触媒反応の初期過程に影響を及ぼさないことを示している。

第三章では、水洗浄耐性をもつアルカリ炭酸塩を得るための担体の条件について検討している。アルカリ炭酸塩として炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを、担体として A 型ゼオライト、ネフェリン、組成の異なるソーダライトをそれぞれ用い、カチオンの種類、担体の結晶性、Si/Al 比が、水洗浄耐性をもつアルカリ炭酸塩の出現に与える影響について体系的に検討している。その結果、結晶性のアルミノシリケートを担体として用い、アルカリ炭酸塩を担持して熱処理

を行うことで、固相イオン交換により水洗浄耐性をもつ炭酸塩が担体表面に出現することを明らかにしている。

第四章では、アルカリ炭酸塩およびアルミノシリケートの系におけるすす燃焼触媒メカニズムについて検討している。既往の研究では、アルカリ種はその揮発や低融点化合物の形成により高活性が発現するとされている。また、反応後に炭酸種の残留が確認できることから、炭酸種が何らかの形で反応に寄与していると考察されている。さらに、炭酸種の分解が必須とも考察されている。本系でのアルカリの移動性について検討し、さらに活性化エネルギー算出、酸素種推定、表面分析などの検討を実験的に行い、得られた実験結果より、ネフェリン担体に安定に保持された炭酸塩のカーボン酸化反応のモデルを以下のように提案している。モデルは4つの過程から成り、(1)非局在化している炭酸イオンの電子がナトリウムに移動し、(2)電子を過剰にもったナトリウムが気相の O_2 分子に電子を与え、(3) O_2 を形成しカーボンを攻撃、(4)カーボンは O_2 によって CO_2 となり、電子を炭酸イオンに与えて CO_2 となり脱離する、というものである。特に、これまでその役割が明らかにされてこなかった炭酸イオンについて、その役割を酸素の活性化および求核性酸素イオンの形成に不可欠な電子の供給源であると提案している。

第五章では、アルカリ炭酸塩およびアルミノシリケートの系の実用可能性を検討している。コージェライト基板上にソーダライト層を形成し、コージェライトへのカリウムの拡散、すなわち炭酸カリウム溶液に浸漬した際の浸透および熱処理による拡散、に対するバリア性を検討している。走査型電子顕微鏡およびそれに付属するエネルギー分散型 X 線分析装置により観察を行うことで、その高いバリア性を有することを明らかにしている。

第六章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上本論文においては、アルカリ炭酸塩およびアルミノシリケートを用いた系で、新規すす燃焼触媒の開発とその触媒反応メカニズムの提案ならびに実用可能性の検討を行っている。得られた結果は新規貴金属フリー自動車触媒の開発に貢献するものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。