

# 論文審査の結果の要旨

氏名 岩崎 正興

本論文は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ :  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) の  $\text{NH}_3$  を用いた  $\text{NO}_x$  選択還元 (SCR : Selective Catalytic Reduction) のための触媒である Fe 担持ゼオライトについて、活性および耐久性を支配する因子を明らかにして高性能な触媒設計の指針を得ること、および素反応レベルでの解明を目的とした研究についてまとめられ、9章から構成されている。

第1章は、イントロダクションであり、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  を除去するための諸技術、Fe/ゼオライト触媒の調製法及び、先行関連研究について紹介している。

第2章では含浸法 (Imp)、還元固相イオン交換法 (RSIE)、および CVD 法により調製された Fe/ゼオライト触媒のキャラクタリゼーションについて述べている。

第3章では異なる細孔構造と Si/Al<sub>2</sub> 比を持つゼオライト試料 (MFI, BEA, FER, LTL, MOR) の5種類で、異なる Si/Al<sub>2</sub> 比を含めて、合計11種類) について Fe 触媒を調製しそれらの SCR 活性について述べている。

第4章では Fe/BEA 触媒にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属を添加することによる効果について述べられており、アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加では、無添加よりも活性が低下したが、希土類金属では一部の元素で耐熱性が向上し、その依存関係を明らかにした。

第5章では反応の過渡的変化と定常状態のキネティクス解析について述べられている。各ガス ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ) の濃度を変化させた時の速度データを取得し、Langmuir-Hinshelwood モデルの速度式でフィットし、各素反応の速度定数および平衡定数を見積もり、律速段階や反応素過程の位置づけを明確にした。

第6章では  $\text{NO}_2$  吸着による  $\text{NO}$  発生反応の解析について述べられている。二核状態のイオン交換 Fe 種上で  $\text{NO}$  脱離反応が進行する描像を提案した。

第7章では  $\text{NO}_2$  の脱離キネティクス解析について述べられている。 $\text{NO}_2$ -TPD スペクトルを昇温速度や導入ガス流量を変化させることにより解析した。その結果、低温側(LT)および高温側(HT)のいずれの脱離も  $\text{NO}_2$  の吸着脱離平衡を無視できる脱離機構で進行することを示した。

第8章では Standard SCR、Fast SCR および  $\text{NO}_2$  SCR の比較について述べられている。 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  比率および温度をパラメーターとして  $\text{NO}_x$  転化率や  $\text{N}_2\text{O}$  生成率を調べる事で、SCR 反応の全スキームを解明した。

第9章ではまとめと今後の展望について述べられている。

岩崎氏は本論文において、Fe/ゼオライト触媒の SCR 反応に関して、活性な触媒の探索を行うと同時に、様々な分光法でのキャラクタリゼーションを実施する過程で、 $\text{NO}_2$ -TPD スペクトルの高温ピークに着目し、イオン交換 Fe 種に吸着した  $\text{NO}_2$  の脱離であることを示した。更に、この高温側脱離量と触媒活性が直線的に相関していることを示し、 $\text{NO}_2$ -TPD 法で活性種を精度よく定量できることをはじめて明

らかにした。また、初期および耐久試験後の活性の比から求めた活性維持率は、ゼオライト結晶径が指標となり、高耐熱性触媒の開発には大きなゼオライト結晶が有効であることを示した。また、他元素の添加について系統的な研究を行った。一般に、アルカリ金属やアルカリ土類金属は触媒反応への促進効果が期待されるが、Fe/ゼオライト触媒に関しては、これらは有効ではなく、むしろ活性が低下するが、希土類元素に関しては、ゼオライトの劣化原因である脱 Al 反応を抑制する働きがあり、3 価のイオン半径への依存性が有ることと、最適値が存在することを示した。

反応の機構解析に関しても詳細な研究を展開し、速度論パラメータの決定と、SCR 反応の全容を素過程レベルまで解明することに成功している。

このように、岩崎氏は種々の触媒調製と状態解析を組み合わせ、触媒活性種を同定し、高精度で定量する新規解析手法を確立することにより、活性および耐久性の支配因子を明らかにし、活性向上のための触媒設計指針を得た。さらに、反応速度論および分光学的手法による両面からのアプローチにより、SCR 反応について、表面素反応レベルでの反応機構を明らかにした。これらの結果は、自動車触媒の性能向上および効率的な反応制御のための重要な指針を与えるだけでなく、基礎触媒化学の分野に対しても、重要な貢献となっている。

なお、本論文第 2 章は、山崎 清、坂野 幸次、新庄 博文との共同研究、第 3 章と 5 章は山崎 清、新庄 博文との共同研究、第 4 章、6 章、7 章、8 章は新庄 博文との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験の遂行、結果の解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。