

専攻	材料システム工学	学籍番号	883528	指導教官氏名	角田 範義
申請者氏名	羽田 政明				堤 和男
					亀頭 直樹

論 文 要 旨

論文題目	メタン酸化における酸化セリウム触媒の触媒挙動と吸着酸素の特性
------	--------------------------------

(要旨 和文 1,200字程度)

(1)

酸化セリウムの特性として"酸素貯蔵機能(Oxygen Storage Capacity; OSC)"と呼ばれる触媒表面の酸素濃度の微調整がある。これは $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$ の可逆反応に帰属できるが、酸化セリウムの物理的特性がOSCにもたらす影響についてはあまり研究されていない。本博士論文では、担体の種類、酸化セリウムの構造にともなうOSCへの影響、さらにOSCと触媒活性との相関性およびそれにとりまなう吸着酸素種の挙動について詳細な検討を行った。

まず高温酸化処理前後での担体による酸化セリウムの挙動と触媒活性への影響について検討した。その結果、触媒活性はアルミナ担持触媒の方がシリカ担持触媒よりも約20倍高いことがわかった。これは酸化処理後の酸化セリウム粒子の分散性の違いに起因され、酸化セリウムはアルミナ担体とより強く相互作用し、高温処理においても安定に存在できることが明らかとなった。

次に酸化セリウムの構造の影響を調べるためにアルミナに担持した新奇な酸化セリウム触媒の調製を検討した。その結果、アルミニウムの針状ベーマイトゾルにセリウムをイオン状態で高分散担持させるsol-gel法で調製し、1173Kで還元処理を行うと様々な不定比構造を有する高分散した CeO_{2-x} 触媒が得られることを見出した。また、この CeO_{2-x} 触媒は高いOSCおよび高いメタン酸化反応活

性を示し、さらに酸素の活性化に対して0.5次に依存して反応が進行することがわかった。その原因を探り、反応機構を解明するためにメタン酸化反応における活性酸素の種類およびその役割について検討した。その結果、各酸化セリウムはその構造によらず吸着酸素種として O_2^- 種を生成したが、OSCおよびメタン酸化反応における活性酸素種は酸化セリウム中の格子酸素であることがわかった。しかも、その格子酸素の拡散プロセスが触媒により大きく異なり、 CeO_{2-x} 触媒では粒子表面近傍でのみ拡散が起こり、他の触媒では粒子内への拡散と表面への拡散が逐次起こっていることが推察できた。この点が反応機構の違いをもたらしたものと考えられる。

さらに自動車の排ガス処理触媒において活性成分となる貴金属、本研究ではパラジウムの添加に対するOSCおよびメタン酸化反応特性とその反応機構への影響について検討した。その結果、パラジウムの添加によりOSC、触媒反応活性とも大きな増大が認められたが、1活性点当たりの触媒活性(TOF)はほとんど同じとなった。また、OSCおよびメタン酸化反応における活性酸素種は酸化セリウム中の格子酸素であることもわかり、パラジウムはメタン酸化反応において酸素の活性化および反応のための活性サイトという重要な役割を持つことがわかった。さらにメタン酸化反応の反応機構は酸素の拡散プロセスに従って3種類に分けることができた。