

## 論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 <b>273</b> 号	氏 名	大竹 尚孝
学位論文題目	水熱反応により合成した高耐熱性酸化セリウムの接触変換特性		
<p>内容要旨</p> <p>触媒の耐熱性向上は、高温での触媒反応における触媒活性を向上させるために有効である。本研究では、硝酸第二セリウムを原料とした水熱法を用い、一次粒子の結晶性および凝集状態を制御することで、高耐熱性の酸化セリウム (HSA Ceria) を合成した。HSA Ceriaは、1,173 Kにおいて5 h焼成後にも50 m<sup>2</sup>/gの比表面積を保持し、硝酸第一セリウムとアンモニア水を用いた沈殿法により合成した比較酸化セリウム (LSA Ceria、4.1 m<sup>2</sup>/g)、および触媒学会参照触媒JRC-CEO-1 (1.4 m<sup>2</sup>/g) に比べ圧倒的に高かった。HSA Ceriaは、高い結晶性と高いメソ細孔容積を保持しており、それらが高温での一次粒子同士の焼結を防止し高い比表面積を維持する上で重要な因子であることが分かった。</p> <p>本研究で合成した酸化セリウムHSA Ceriaを触媒とし、673 Kでのエタノールの脱水によるエチレンの生成、また923 Kでのメタンの燃焼特性を調査し、触媒反応機構および各反応に対する酸化セリウム触媒の影響因子を特定することで、HSA Ceriaの優位性を明らかにした。比較サンプルとして、上記沈殿法で合成した酸化セリウムLSA CeriaとJRC-CEO-1を用いた。</p> <p>エタノールの脱水反応試験には、常圧固定床流通式反応装置を用い、各通塔時間の生成物をガスクロマトグラフィーとFIDにて分析し、エタノールの転化率およびエチレンの選択率から触媒活性を評価した。酸化セリウムを触媒とした本研究では、いずれの反応においてもアルデヒドやエーテル等の副生成物が無くエチレンの選択率が高く、反応経路はE1cB機構であると結論付けた。また、触媒活性に対する酸化セリウムの影響因子は、比表面積およびCeO<sub>2</sub>純度であり、その両方ともが高いHSA Ceriaが最も高いエタノール転化率およびエチレン選択率を示した。LSA CeriaはCeO<sub>2</sub>純度が高かったものの比表面積が小さく、またJRC-CEO-1は逆に比表面積は高かったが数%の炭酸セリウムが存在しCeO<sub>2</sub>純度が低かったことが、触媒活性の低下を招いた。</p> <p>メタンの燃焼試験も常圧固定床流通式反応装置を用いて行い、反応物および生成物をQ-Massにて測定し、酸素の転化率から触媒活性を評価した。923 K一定温度において4.5 hの燃焼試験、また773から923 Kまでの昇温下での燃焼試験を行い、燃焼反応性および酸化セリウム物性のメタン燃焼における温度依存性を調べた。結果、約830 Kを境とし、それ以下では表面反応律速で触媒の比表面積の影響が大きく、本反応試験の全ての温度域において高い比表面積を維持したHSA Ceriaが最も高い燃焼活性を示した。一方830 K以上では拡散律速であり触媒物性の影響の度合いが低下したが、それでも高い比表</p>			

面積および活性酸素放出能（酸化セリウム表面由来の酸素吸蔵放出能）を保持したHSA Ceriaが他に比べ高い燃焼活性を維持した。LSA Ceriaは初期から高温にかけ比表面積が低くそれに伴い燃焼活性も劣り、またJRC-CEO-1は830 K以下ではHSA Ceriaに次ぐ比表面積および燃焼活性を示したが、830 K以上では、数%存在した炭酸セリウムにより活性酸素放出能の低下を招き、最も低い燃焼活性を示した。

以上の通り、本研究において、高結晶性、高比表面積、高細孔容積、そして高耐熱性を保持した新規な高純度酸化セリウムの合成に成功し、エタノール、メタンの活性化に対して幅広い温度域で高い触媒活性を示すことを実証した。