

学位論文審査結果の概要

氏 名	趙 井崗 (Zhao Jinggang、チョウ ジンコウ)
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 宮永 崇史
	副査 市村 雅一
	副査 阿部 敏之
論 文 題 目	Synthesis of novel manganese-based oxide catalysts for combustion of volatile organic compounds（揮発性有機化合物燃焼用新規マンガン系酸化物触媒の合成）
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤、ガソリン、シンナーなどから放出される揮発性有機化合物 (VOCs) は、光化学スモッグ、吸入可能な粒子、対流圏オゾン濃度の増加などの原因物質であるため、気候変動や生態系衰退に深刻な被害を及ぼす。一方、VOCs 浄化技術として触媒燃焼、焼却、生分解、吸着、湿式スクラビング、プラズマ処理、光触媒法など多くの研究開発が行われているが、VOCs の触媒燃焼法はその高効率、低コストで二次汚染もないために広く注目されている。VOC 燃焼に用いる触媒として貴金属担持触媒および非貴金属酸化物触媒の開発は多く報告されているが、前者は価格が高く、安定性も不十分であるため、非貴金属酸化物触媒の開発が期待されている。一方、非貴金属酸化物触媒の中で、Mn ベースの触媒は、調整可能な複数の原子価と優れた酸化還元能力を有するために広く研究されているが、高効率な触媒生産と環境保護を実現するためには、従来の触媒合成プロセスを改善する必要がある。そこで、本論文では VOC の触媒酸化メカニズムと触媒構造の関係、および触媒性能に深刻な影響を与える不均一な微細構造の検討を踏まえて、新規高効率な触媒合成プロセスを開発し、3 つの高性能な Mn ベース触媒を創製した。本論文は英語で書かれており全部で 5 章から構成されている。</p> <p>まず、環境に優しいペクチンベースのゾル-ゲル法を開発して、VOC 低温燃焼用マンガン酸化物触媒の合成に成功した。従来のクエン酸およびグリシンベースのゾル-ゲル法と比べて、この方法によって合成された MnO_x-P 触媒は結晶化度が低く粒径も小さい上、独自の階層的なメソポーラス構造や、豊富な活性種と欠陥構造などを形成し、優れた低温還元性能と酸素移動度を有することを明らかにした。実験結果、MnO_x-P 触媒はトルエンの低温触媒燃焼プロセス中に十分な長期安定性と耐水性を示した。</p> <p>次に、金属有機フレームワーク (MOF) 前駆体の酸化エッチングによって、活性を有する多種多様な微細構造を併せ持つナノシート状の CoMn_x 混合酸化物触媒を初めて合成し、低温でトルエンの触媒燃焼を行った結果、優れた触媒性能を示し、219 °C の低温において、60,000 cm³・g⁻¹・h⁻¹ の重量空間速度 (WHSV) で 1,000 ppm のトルエンの変換率は 90% を達成した。また、優れた耐水性と長期安定性も示した。ここで、酸化エッチングプロセスによって、CoMn 触媒に豊富なメソポーラス構造を構築され、比表面積 (SSA) を</p>	

大幅に増加させたことを明らかにした。特に、酸化剤およびマンガン源としての過マンガン酸カリウムは、コバルト原子の均一な分散をもたらし、転位、空孔、相界面、非晶質構造が豊富な低結晶性 CoMnx 混合酸化物を形成させ、優れた低温還元性を示すことを見出した。また、優れた格子酸素移動度と、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、吸着酸素種などの豊富な活性種も示した。さらに、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって、より長い結合長 (1.406 Å) とより強い吸着エネルギー (-4.443 eV) を持つガス状酸素が $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ の(311)面に吸着されて活性化されることを明らかにした。また、In situ 拡散反射赤外分光法 (in situ DRIFTS) 技術を用いて、様々な雰囲気下でのトルエン燃焼中間体を追跡し、 CoMnx 触媒に対する様々な活性領域と酸化メカニズムへの寄与を推定した。

最後に、澱粉ペーストを利用して多様な活性相を持つナノ粒子積層 MnCo_x 酸化物触媒の合成に成功し、226 °C の低温で 1,000 ppm のトルエンを完全燃焼することができた。この触媒の合成方法では、澱粉ペーストの助けを借りて、触媒の多孔質構造を構築した他、Mn 種と Co 種の強力な相互作用によって、3 価マンガン、3 価コバルト、求電子酸素種などの活性種の濃縮もできることを明らかにした。特に、澱粉の特殊な金属分散性と原子価調整機能は、驚くべき還元性と低温での酸素移動性を有し多種多様な活性相の生成に寄与することを明らかにした。in situ DRIFTS 実験と DFT 計算結果、相乗的・相補的な領域はトルエン燃焼に活性のある格子酸素と再現可能な求電子酸素種を提供し、連続的かつ効率的に触媒の性能を維持することを示した。

以上を要約すると、本論文では環境に優しい新規触媒合成法を開発し、高性能な VOC 酸化用 Mn ベース触媒の合成に成功し、得られた知見は、VOC 酸化触媒の低コスト化、環境負荷低減化及び実用化合成に大きく寄与するものと考えられる。したがって、本研究の成果は学位論文の基準を満たす内容を有するもので、合格に相当すると認められる。

学位論文の基礎となる参考論文

- (1) **Jinggang Zhao**, Peifen Wang, Jing Wang, Changlin Liu, Junli Wang, Lei Shi, Guangwen Xu, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, “Biostarch-assisted synthesis of microscopic heterogeneous manganese-cobalt oxides for efficient catalytic combustion of toluene (効率的なトルエン燃焼のための微視的不均一マンガン-コバルト複合酸化物触媒のバイオスターチの補助による合成),” *Chemical Engineering Journal*, 464 (2023) 142739.
- (2) **Jinggang Zhao**, Peifen Wang, Changlin Liu, Qiang Zhao, Junli Wang, Lei Shi, Guangwen Xu, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, “Nanosheet-state cobalt-manganese oxide with multifarious active regions derived from oxidation-etching of metal organic framework precursor for catalytic combustion of toluene (トルエン燃焼のための有機金属フレームワーク前駆体の酸化エッチングによる多活性領域を持つナノシート状コバルト-マンガン複合酸化物触媒の合成),” *Journal of Colloid and Interface Science*, 629 (2023) 706-722.
- (3) **Jinggang Zhao**, Peifen Wang, Jing Wang, Xiaoxun Ma, Lei Shi, Guangwen Xu, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, “Synthesis of MnO_x from pectin-driven sol-gel route for catalytic oxidation (トルエン酸化のためのペクチンベースゾル-ゲル法による MnO_x 触媒の合成),” *JCIS Open*, 9 (2023) 100076.