

## 学位論文審査結果の概要

氏名	王 佩芬（オウ ペイフン）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 吉田 曉弘
	副査 岡崎 雅明
	副査 花田 修賢
論文題目	Synthesis novel catalysts with low crystallinity for effective elimination of volatile organic compounds (VOCs) (揮発性有機化合物 (VOC) を効果的に除去するための低結晶化度の新規触媒の調製)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>大気中の揮発性有機化合物（VOC）は有害な汚染物質として認識されており、環境だけでなく、人体にもさまざまな悪影響を及ぼすため、排出抑制が強く望まれている。これまでの VOC 除去技術として、生分解、吸着・吸収、プラズマ触媒分解、光触媒酸化、湿式スクラビング、触媒酸化などのさまざまなプロセスが開発されている。その中でも、接触酸化は有害な副生成物が発生せず、比較的低温で使用できるため、最も効果的な VOC 除去手段と考えられている。より低温で VOC を完全酸化するための高性能触媒の開発は、低エネルギー消費での VOC 除去に重要な役割を果たすため、貴金属を使用しない高活性で低コストの遷移金属酸化物触媒の開発が注目されている。遷移金属酸化物触媒の作動温度低減は、触媒の形態、比表面積、酸素種などの調整により実現できる。特に、酸素空孔欠陥（OVD）の形成は、生成した酸素不足サイトが不均衡な電子構造をもたらし、触媒作動温度の低減に効果を持つ。本博士論文では、OVD の濃度を高めるために、一連の新しい結晶化度の低い酸化物触媒の調製方法を開発し、VOC 酸化分解反応に応用した。また、より高い活性の触媒を開発するために、これらの触媒の物理化学的特性と性能の関係を調査して、反応メカニズムと酸化経路を明らかにした。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、簡単な寒天ゲル法を開発して、均質な Mn-Co 混合酸化物触媒を調製し、VOC の代表的な成分であるトルエンを非常に効率的に完全酸化することに成功した。特に、得られた <math>Mn_2Co_1</math> 混合酸化物は、<math>238^{\circ}C</math> でトルエンを完全に酸化し、また、20vol%の水蒸気環境下でも高い酸化特性と安定性を示した。この <math>Mn_2Co_1</math> 混合酸化物触媒は、比表面積が大きい、<math>Co^{3+}</math>、<math>Mn^{3+}</math>、<math>Mn^{4+}</math>種が多く存在、吸着酸素種が豊富、格子欠陥が多い、低温での還元性が高いという特性を有することを明らかにした。さらに、in-situ DRIFTS スペクトル測定により、トルエン酸化中に異なる環境で生成された中間体が確認され、吸着酸素種と格子酸素種の両方がトルエンを吸着酸化できる可能性があることを明らかにした。</p> <p>次に、簡単なレドックス共沈殿法を用いて、ホルミウム（Ho）をドーブした豊富な活性酸素種を含む八面体モレキュラーシーブマンガン酸化物（OMS-2）触媒を合成した。OMS-2 の合成プロセス中に微量の Ho 種を導入すると、OMS-2 の層間剥離を発生すると同時に、多くのアモルファス相が形成され、触媒の比表面積が大きくなり、最終的に酸素空孔などの活性酸素種も豊富になることを明らか</p>	

にした。生成された酸素空孔と、触媒表面の活性酸素種に関連する元素の原子価などを EPR および XPS 分析で確認した。また、最適な 0.5%Ho-OMS-2 触媒は、トルエン酸化に関して元々の OMS-2 よりはるかに高い触媒性能を示し、5 vol%水蒸気下でも完全酸化温度が 228°Cまで低下した。さらに、in situ DRIFTS 分析により、表面に活性酸素種が豊富にある 0.5%Ho-OMS-2 触媒について、ベンジル、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒドなど主な酸化中間体を確認した。これに基づいて反応メカニズムを推測した。

最後に、Sm を含む Ce ベースの金属有機フレームワーク (Sm/Ce-MOF) 前駆体の熱分解によって、一連のサマリウム (Sm) ドープ酸化セリウム ( $x\%Sm / CeO_2$ ) 触媒を調製し、トルエンの接触酸化に応用した。具体的には、SEM, TEM, XRD, BET, ラマン, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD によって、得られた触媒の特性を調査した上で、トルエン酸化に対する触媒活性を評価した。その結果、Sm のドーピングは、酸素空孔の濃度ならびに低温還元性を増加させ、それによって触媒性能を改善することが見出された。さらに、調製された様々な Sm ドープ CeO<sub>2</sub> 触媒のトルエン分解活性を調べたところ、1%Sm/CeO<sub>2</sub> 触媒は、60,000 mL/(g·h)の重量空間速度下で 194°Cおよび 222°C の温度においてそれぞれ 50%および 100%の最高転化率を示した。また、1%Sm / CeO<sub>2</sub> 触媒は、優れた安定性と耐湿性も示した。

以上を要約すると、本論文では VOC を完全酸化するために一連の新しい結晶化度の低い酸化物触媒の調製方法を開発し、得られた知見は VOC 酸化用の新規金属酸化物触媒の設計に広く適用できると考えられる。

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として、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. **Peifen Wang**, Jing Wang, Xiaowei An, Jin Shi, Wenfeng Shangguan, Xiaogang Hao, Guangwen Xu, Bing Tang, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Generation of abundant defects in Mn-Co mixed oxides by a facile agar-gel method for highly efficient catalysis of total toluene oxidation (トルエン完全酸化のための簡単な寒天ゲル法による豊富な欠陥を有する高効率な Mn-Co 混合酸化物触媒の調製)," *Applied Catalysis B: Environmental*, 282 (2021) 119560.
2. **Peifen Wang**, Jing Wang, Jin Shi, Xiao Du, Xiaogang Hao, Bing Tang, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Low content of samarium doped CeO<sub>2</sub> oxide catalysts derived from metal organic framework precursor for toluene oxidation (トルエン酸化のための金属有機フレームワーク前駆体由来する少量なサマリウムドープした CeO<sub>2</sub> 触媒の調製)," *Molecular Catalysis*, 492 (2020) 111027.