


学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学専攻	ふりがな氏名	たくぼ たけし 田久保 剛	
学位論文題目	三フッ化窒素の分解のためのリン酸塩触媒の開発と助触媒機能に関する研究			
<p>本論文はこれまで研究の全くなされていない、三フッ化窒素の触媒分解について、有効な触媒の探索と触媒反応機構の解明という研究と典型的なフロンであるフロン 12(CCl₂F₂)の加水分解に有効であるリン酸金属塩触媒の助触媒機能の発現機構と焼成温度や調製原料の活性、構造に及ぼす影響に関する研究を行ったものであり、8章より構成されている。第1章ではNF₃の使用状況とこれまでの分解処理技術についてまとめた。第2章では金属リン酸塩のNF₃の分解反応特性について詳細に調べ、金属リン酸塩がNF₃の加水分解に高い触媒活性を示すこと、金属リン酸塩触媒の活性序列がCePO₄ > Mn₂P₂O₇ > Co₃(PO₄)₂ > GaPO₄ > CrPO₄ > BiPO₄ > YPO₄ > Zr₃(PO₄)₄ > GdPO₄ > AlPO₄ > PrPO₄であること、特にCePO₄とMn₂P₂O₇の触媒活性が高く、300℃程度の低温で完全に分解できることを見出した。</p> <p>第3章ではNF₃の分解反応機構について検討した。その結果、熱力学的な検討では加水分解が進行し易いこと、事実NF₃分解速度は水蒸気の濃度に大きく依存し、酸素濃度に依存しないことから、加水分解が進行していることを明らかにした。また、酸素を供給せずに反応を行うとNOとNO₂が等量生成し、2NF₃ + 3H₂O = NO + NO₂ + 6HFなる反応が進行していることがわかった。第4章では、500~900℃で焼成したCePO₄触媒の表面水酸基の量とNF₃の分解活性について調べ、触媒活性は触媒上の不可逆水酸基量の量に依存することがわかったが、反応速度の圧力依存性は決定できなかった。また、単位水酸基量あたりのNF₃の反応速度(TOFに相当)は、表面水酸基濃度に対して漸減し、立ち上がり部分は認められなかった。これよりNF₃の分解反応が、フロン類の反応で知られている、1分子が表面の2個の水酸基と2座で配位した中間体を経るのかは確定できなかった。第5章ではCePO₄が200時間以上も活性を維持し、触媒構造に変化がないこと、すなわち十分に実用できることを明らかにした。</p> <p>第6章から第8章ではCCl₂F₂の分解に対するピロリン酸塩の触媒特性と助触媒機能の発現機構などについて検討した。その結果、第6章では(1) Zn₃(PO₄)₂, AlPO₄, GaPO₄, CePO₄, BPO₄以外の元素のピロリン酸塩のCCl₂F₂分解活性はオルトリン酸塩の活性と同じかやや大きい。(2) ピロリン酸塩のCCl₂F₂分解活性序列はCr₄(P₂O₇)₃, Ni₂P₂O₇ > Co₂P₂O₇ > Cu₂P₂O₇ > Ca₂P₂O₇, Mn₂P₂O₇ > Zn₂P₂O₇であるが、触媒活性の差は比較的小さい。(3) リン酸塩の活性はSSAとブロードな比例関係にある。(4) NaOHを用いて調製した触媒はNH₄OHを用いて調製した触媒より結晶化が進み、SSAが小さく、反応活性が低い、ことを明らかにした。</p> <p>第7章ではフロン分解に有効なAlPO₄は中和による触媒調製時に三次元ネットワークを作りやすく、1000℃もの高温で焼成しても非晶質になる。一方、フロンの加水分解反応には表面の水酸基のペアが有効であり、適度に結晶化した状態の触媒の活性が最も高い。その結晶化状態を作り出すにはAlPO₄単独では1100℃での焼成が必要であるが、助触媒としてCeを加えると、それ自身も活性を有するCePO₄となって触媒中に分散し、AlPO₄のネットワークを断ち切り、最適な結晶化状態を低温で作りに出すことができる。これが加えられたCeの助触媒機能の発現機構であることを明らかにした。またCePO₄が共存すると、AlPO₄の過度な結晶化が抑制され、触媒寿命が伸張することも明らかにした。</p> <p>第8章では助触媒として添加されたCeは、中和沈殿法でAlPO₄を調製するとき、溶液中に存在することによって適度な大きさのAlPO₄粒子を作ること寄与していること、Ceの添加率が10 mol%まではCePO₄とAlPO₄の微結晶が相互に結晶のシンタリングを抑制していることが明らかとなった。触媒調製時に原料塩が残存するとAlPO₄の結晶化を促進すること、触媒表面の水酸基濃度に対して反応のTOFは山型の相関関係を示し、2座配位の表面中間体を経るといふ仮説を支持することを明らかにした。</p>				

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	田久保 剛
論文題目	三フッ化窒素の分解のためのリン酸塩触媒の開発と助触媒機能に関する研究		
主査	瀧田 祐作		
審査委員	秋鹿 研一		
審査委員	宇田 泰三		
審査委員	井上 高教		
審査委員	永岡 勝俊		
審査結果の要旨 (1000 字以内)			
<p>本論文はこれまで全く研究がなされていない、三フッ化窒素(液晶 TV や半導体製造のクリーニング剤)の触媒分解に有効な触媒の探索とその触媒反応機構の解明、典型的なフロンである CCl_2F_2 の加水分解に有効であるリン酸金属塩触媒の助触媒機能の発現機構と焼成温度や調製原料の活性、構造に及ぼす影響に関する研究を行ったものである。</p> <p>その結果、金属リン酸塩が NF_3 の加水分解に高い触媒活性を示すこと、350°C で完全に分解できること、活性序列は $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 > \text{CePO}_4 > \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 > \text{CrPO}_4 > \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であり、特に CePO_4 と $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の触媒活性が最も高いこと、オルトリン酸塩とピロリン酸塩はほぼ等しい活性を有することを見出した。</p> <p>次に NF_3 の分解反応機構について検討した。その結果、主反応は $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + \text{NO}_2 + 6\text{HF}$ であること、各種の金属リン酸塩の表面水酸基の量を決定し、水酸基の濃度に対する TOF(水酸基 1 個あたりの反応速度)の変化を調べたところ、TOF は水酸基の濃度とともに上昇し頭打ちとなり、NF_3 の分解反応が表面における水酸基 2 個と NF_3 が同時に相互作用する表面中間体を経由して進行していることを明らかにした。</p> <p>CePO_4 触媒は極めて安定で長寿命が予想されること、Na 塩を含まないリン酸源で調製すると高活性触媒が調製できることも明らかにした。</p> <p>CCl_2F_2 の分解に対するピロリン酸塩の触媒特性と助触媒機能の発現機構などについて検討した結果、フロン分解に有効な AlPO_4 は中和による触媒調製時に三次元ネットワークを作りやすく、1000°C もの高温で焼成しても非晶質になる。一方、フロンの加水分解反応には表面の水酸基のペアが有効であり、適度に結晶化した状態の触媒の活性が最も高い。その結晶化状態を作り出すには AlPO_4 単独では 1100°C での焼成が必要であるが、助触媒として Ce を加えると、それ自身も活性を有する CePO_4 となって触媒中に分散し、AlPO_4 のネットワークを断ち切り、最適な結晶化状態を低温で作りに出すことが出来る。これが加えられた Ce の助触媒機能の発現機構であることを明らかにした。</p> <p>以上本論文は NF_3 の加水分解に有効な触媒の開発を行い、反応機構の解明を行うとともに、フロンの分解において AlPO_4 触媒に対する Ce の添加による助触媒機能の発現機構を明らかにしたもので、触媒化学、材料化学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。</p>			