

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Preparation, Characterization, and Advanced Surface Functionalization of Multiple Transition Metal-Incorporated Cerium Oxides and Their Unique Catalytic Performances

(複合遷移金属が協働する酸化セリウムの調製、構造解析、表面機能化とその触媒特性)

氏 名 池本 悟

## 論 文 内 容 の 要 旨

多くの物質変換を担う固体触媒の構造と反応性を制御することは、依然として難しい課題である。高温で格子酸素の吸蔵・放出特性をもつ酸化セリウムは三元触媒等で重要な物質であるが、低温での Ce の酸化還元活性は低く、触媒反応への展開が困難であった。本論文では、複数の金属種の協働効果や表面の機能化によって、酸化セリウムの格子酸素の活性化とその表面での新規な触媒活性構造の創製による新しい触媒設計を提案し、(1) 複数の遷移金属 (Cr および Rh) を複合した酸化セリウムの調製と複合金属種の協働による低温酸化還元特性の向上、(2) 調製した酸化セリウム系複合酸化物の Cr および Rh の活性点の協働的な働きによる触媒特性 (CO を用いた NO 還元) の向上、(3) 有機配位子修飾による触媒活性の誘起、の三つについて報告した。

第 1 章では、酸化物触媒および金属担持酸化物触媒の利用と、金属種の添加、有機配位子の修飾による触媒特性の向上に関する一般的な背景を述べた。

第 2 章では、Cr と微量の Rh を複合した酸化セリウム ( $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ ) の調製、構造と可逆的な低温酸化還元性能について述べた。 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  は水熱合成法により新たに調製し、その構造を ICP-OES、XRD、HAADF-STEM-EDS/EELS、XAFS、XPS により解析することで、Rh、Cr、Ce の局所構造を明らかにし、Cr の導入によって、Rh が酸化セリウム表面上で凝集せずに分散して存在できることを明らかにした。 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$

は 373 K 以下の低温で酸化還元特性を示し、可逆的な酸化還元応答を示すことを見出した。更に、この低温酸化還元過程における  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の構造変化を *in situ* XAFS および *in situ* AP-XPS により解析し、還元過程において配位数 3 程度の微小 Rh ナノクラスターが形成され、これが Cr と表面近傍の Ce の両者の還元を同時に促進していることを解明した。本章では、これらの酸化セリウム表面に導入した複合金属種の酸化還元に伴う協奏的活性化と可逆的構造変化について明らかにした。

第 3 章では、 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の CO を用いた NO 還元に対する優れた触媒特性について述べた。 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  は 473 K の低温において、単独の金属のみの複合酸化物 ( $\text{Rh}_{0.04}\text{CeO}_z$ 、 $\text{Cr}_{0.17}\text{CeO}_z$ ) よりも高い NO 転化率および  $\text{N}_2$  選択性を示した。 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  は 473 K での NO 還元反応に対して、216 h の間 99%以上の NO 転化率と  $\text{N}_2$  選択性を維持した。触媒表面における吸着種の挙動を *in situ* FT-IR および *in situ* XAFS 解析によって検討したところ、Rh 種は CO と NO の両方を吸着し活性点として働くこと、 $\text{CeO}_2$  表面の Cr 酸化物は NO から CO への酸素授受を担うことが示唆された。本章では、複合金属種の協働的な働きによる、CO を用いた NO 還元反応に対する触媒特性（活性、選択性、耐久性）向上について明らかにした。

第 4 章では、N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 配位子を修飾した  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  による触媒活性の誘起について述べた。 $\text{H}_2$  還元を施した  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  (*r*- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ ) に対し、1,3-ジシクロヘキシルイミダゾール-2-イリデン (ICy) を修飾した触媒 (ICy-*r*- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ ) を新たに調製した。触媒表面における Rh ナノクラスター及び ICy の配位構造を XAFS、FT-IR、XPS、蛍光分光により解析し、ICy-*r*- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の表面で修飾した ICy がカルベンとして Rh ナノクラスターと相互作用していることを見出した。ICy-*r*- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  はシクロヘキサノンのフェニルボロン酸を用いた 1,4-アリアル化反応に触媒活性を示し、且つ反応は触媒表面で進行していることを明らかにした。これに対し、ICy 未修飾の *r*- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  は触媒活性を全く発現せず、ICy の配位によって触媒活性が誘起されることがわかった。XAFS、XPS による Rh ナノクラスターの電子状態解析、及び DFT 計算による ICy 配位構造と反応経路解析を行い、ICy の配位による触媒活性の誘起は、ICy から Rh ナノクラスターへの電子供与に起因せず、配位した ICy が Rh ナノクラスター上の活性吸着サイトを制御することに起因すると結論した。本章では、それ自身では不活性な複合酸化物表面で特異的に形成される金属ナノクラスターに対し、有機配位子 NHC の配位により触媒活性が発現する現象を明らかにした。

第 5 章では、以上の結果に基づき、本研究のまとめと展望について述べた。本論文の研究成果は、複数の金属種の協働作用に基づく酸化セリウムの活性化、及びその表面上の金属種の配位構造の制御に基づく触媒機能の創出において、新たな知見を与えるものである。