



Title	Studies on Complete Combustion of Volatile Organic Compounds and Methane over Catalysts Based on Rare Earth Oxides
Author(s)	安田, 佳祐
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59204
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	安田佳祐
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第25482号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Complete Combustion of Volatile Organic Compounds and Methane over Catalysts Based on Rare Earth Oxides (希土類複合酸化物触媒を用いた揮発性有機化合物及びメタンの完全燃焼に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 今中 信人 (副査) 教授 町田 憲一 教授 桑畑 進 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 南方 聖司 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 安藤 陽一 教授 古澤 孝弘

論文内容の要旨

本研究では、可能な限り低温での揮発性有機化合物（VOCs）及びメタンの完全燃焼を目指し、活性が高く、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしにCO₂とH₂Oに完全燃焼できる全く新しい環境触媒の開発を目的とした。以下に得られた主な成果をまとめた。

第1章では、低温において優れた酸素貯蔵・放出能を有するCeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物の表面上にPtナノ粒子を分散させ、さらに凝集防止剤としてポリビニルピロリドン（PVP）を添加したPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒を新しく調製し、そのVOCs触媒活性を評価した。触媒調製時にPVPを添加することにより、触媒粒子の微粒子化、及び多孔体化によって高比表面積を有する触媒の開発に成功した。PVPを添加して調製したPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒を用いることにより、これまで報告された中で最も低い温度でアセトアルデヒド及び酢酸エチルの完全燃焼を実現した。

第2章では、比表面積の大きいγ-Al₂O₃担体上に、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物をPtナノ粒子と共に担持したPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒を調製し、さらなるVOCsの完全燃焼温度の引き下げを試みた。高比表面積を有するγ-Al₂O₃担体を用いることにより、触媒粒子の凝集が抑制されることで触媒の比表面積が著しく増大することがわかった。その結果、VOCs触媒活性が向上し、従来の触媒より極めて低い温度でトルエン及びエチレンの完全燃焼が実現された。

第3章では、第2章で開発した触媒の汎用性の高さを検討すべく、強力な温室効果ガスの一つであるメタンの完全燃焼触媒にも応用した。メタンの酸化反応を行う場合は、担持する貴金属種としてPtよりもPdを用いる方が高

い酸化活性を示し、PdO/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒において、320°Cというこれまでで最も低い温度でメタンを完全燃焼できることが明らかとなった。

第4章では、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物のBi₂O₃に代え、CeO₂-ZrO₂複合酸化物にSnO₂を固溶させたPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃、及びPdO/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒を調製し、そのVOCs及びメタンの酸化活性を調べた。CeO₂-ZrO₂の結晶格子内にSnO₂を固溶させることにより、低温での酸素放出特性が向上するだけでなく、酸素貯蔵能も著しく向上することが明らかとなった。その結果、CeO₂-ZrO₂-SnO₂複合酸化物を導入した新規な環境触媒を用いることにより、第1～3章で開発した触媒よりもさらに低温でVOCs及びメタンの完全燃焼を実現した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、居住環境悪化や健康障害の原因物質として懸念されている揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds; VOCs）及びメタンを可能な限り低温で完全燃焼できる酸化触媒の開発を目指し、無機固体化学やイオン伝導性固体の概念を積極的に活用することにより、酸化活性が高く、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしにCO₂とH₂Oに完全燃焼できる新規な環境触媒の開発に成功している。ここで申請者は、低温において優れた酸素貯蔵・放出能を有するCeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物と高い酸化力を有する貴金属ナノ粒子を組み合わせて、それらの触媒機能を協奏的に発現させることで、低温でも触媒内部から反応性の高い酸素を供給することにより、これまで報告された中で最も低い温度でVOCs及びメタンの完全燃焼を実現している。

また、触媒調製時に凝集防止剤としてポリビニルピロリドン（Polyvinylpyrrolidone; PVP）を添加することにより、触媒粒子の微粒子化、及び多孔体化によって高比表面積を有する触媒の開発に成功し、PVPの添加がVOCs酸化活性の向上に効果的であることも明らかにしている。さらに、比表面積の大きなγ-Al₂O₃担体表面上に、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物をPtナノ粒子と共に担持することにより、触媒粒子の凝集がさらに抑制されることで触媒の比表面積が著しく増大し、さらなるVOCsの完全燃焼温度の低下にも成功している。また、担持する貴金属種をPtからPdに代えることで、メタン燃焼に対する触媒活性が著しく向上することも明らかにしている。

さらに申請者は、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物のBi₂O₃に代え、CeO₂-ZrO₂複合酸化物の結晶格子内にSnO₂を固溶させることにより、低温での酸素放出特性が向上するだけでなく、酸素貯蔵能も著しく向上することを明らかにしている。開発したCeO₂-ZrO₂-SnO₂複合酸化物を新たに環境触媒に用いることで、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃系触媒よりもさらに低温でVOCs及びメタンの完全燃焼を実現している。

以上のように、本論文では触媒設計に固体結晶学や固体電解質の概念を積極的に取り入れ、触媒表面のみならず格子内部からも反応性の高い酸素を供給できる新材料を開発し、その優れた酸素貯蔵・放出能を貴金属の高い酸化力と融合させることにより、これまで開発された触媒を凌ぐ、極めて高い酸化活性を有する新規な環境触媒を開発している。本論文で見出された触媒材料が、VOCs酸化反応のみならず、様々な触媒反応に対しても、極めて効果的に働くことが期待され、今後の触媒開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。