The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Decomposition Catalysts for Hazardous Organic Compounds from Wastewater by Using Oxides with Rare Earth
Author(s)	Choi, Pilgyu
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61782
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　CHOI PILGYU　）	
論文題名	Studies on Decomposition Catalysts for Hazardous Organic Compounds from Wastewater by Using Oxides with Rare Earth (希土類含有酸化物を用いた排水中における有害有機化合物の分解触媒に関する研究)

論文内容の要旨

本研究では、排水中に含まれている有害有機化合物を、温和な条件下（常圧、100℃以下）、接触させるだけで効率的に浄化できる酸化触媒の創成を行った。この際、水中の溶存酸素だけでは酸化分解に不十分であることから、格子内部から酸素を供給できる希土類含有酸化物を助触媒として用いた。本研究で得られた主な成果を以下に記す。

第1章では、高い酸素貯蔵・放出能を示すセリウム–ジルコニウム–スズ複合酸化物(CeO_2–ZrO_2–SnO_2)を助触媒として用いた。これを、酸化活性を示すPtとともに、高い比表面積を有するγ-Al_2O_3に担持したPt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/ γ-Al_2O_3触媒を創成し、有毒なアセトアルデヒドに対する液相酸化活性を評価した。その結果、常圧、0°Cで8時間反応させることで、アセトアルデヒドを完全に浄化できることを明らかにした。

第2章では、難分解性の有害有機化合物である1,4-ジオキサンの除去を目指した。前章で報告したPt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/ γ-Al_2O_3触媒は1,4-ジオキサンに対して触媒活性が低いことから、γ-Al_2O_3と比較して比表面積が極めて高いメソポーラスシリカ(Santa Barbara Amorphous No. 16; SBA-16)を担体として選択することで、触媒の反応活性点を増加させた。すなわち、Pt及びCeO_2–ZrO_2–SnO_2をSBA-16に担持したPt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/SBA-16触媒を創成し、その液相酸化活性を評価した。Pt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/SBA-16触媒のSBA-16は、メソポーラス構造を保持しており、Pt及びCeO_2–ZrO_2–SnO_2はSBA-16の表面またはメソ孔内に分散担持されていることがわかった。これを1,4-ジオキサン液相酸化反応に用いたところ、常圧、80°Cで4時間反応を行うことにより、1,4-ジオキサンを69%除去できることがわかった。さらに、繰り返し反応を行った場合でも除去率の低下は見られなかったことから、高い耐久性を有していることがわかった。また、CeO_2–ZrO_2–SnO_2と同様に高い酸素貯蔵・放出能を示すセリウム–ジルコニウム–ビスマス複合酸化物(CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3)についても助触媒として検討を行ったところ、Pt/CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒の1,4-ジオキサン除去率は59%(常圧、80°C、４時間反応)であることがわかった。

第3章では、1,4-ジオキサンと同様に難分解性有機化合物であるビスフェノールAの除去を目指した。前章において、活性点増大により触媒活性が大きく向上し、1,4-ジオキサンを効率的に除去できることを明らかとしていることから、高い酸素貯蔵・放出能を有するCeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3を触媒としてSBA-16に分散担持したCeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16においても、触媒活性が得られると期待できる。そこで、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒を創成し、その液相酸化活性の評価を行った。その結果、常圧、80°Cで3時間反応させることで、ビスフェノールAを82%除去できることが明らかとなった。既存の触媒(Ag/CeO_2–ZrO_2)では高圧、高温(20気圧、160℃)条件下で76%の除去率を示したことから、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒は極めて温和な条件(常圧、80℃)で高いビスフェノールA除去率を示す触媒であることがわかった。さらに、繰り返し反応を行った場合でも除去率の低下は見られなかったことから、高い耐久性を有していることが明らかになった。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　CHOI PILGYU　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	古澤　孝弘
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	井上　豪
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	町田　憲一

論文審査の結果の要旨

申請者は、排水中に含まれている有害有機化合物を、温和な条件下(常圧、100℃以下)、接触させるだけで酸化分解可能な環境触媒の創成を目指し、水中の酸素だけでなく、格子内酸素も酸化分解に利用するため、酸素貯蔵・放出能を有する希土類含有酸化物を助触媒として用いたところ、液相中において有害なアセトアルデヒド、1,4-ジオキサン、ビスフェノールAを高効率に浄化できる高活性酸化触媒の創成に成功している。

具体的に、申請者は、高い酸素貯蔵・放出能を示す助触媒としてセリウム–ジルコニウム–スズ複合酸化物(CeO_2–ZrO_2–SnO_2)を選択し、高い酸化活性を有するPtと共に、高比表面積のγ-Al_2O_3に担持したPt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/γ-Al_2O_3を創成したところ、この触媒が常圧、0°C、8時間で、アセトアルデヒドを完全に浄化できることを見出している。

また、難分解性有害有機物である1,4-ジオキサンに対して、Pt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/γ-Al_2O_3触媒は分解活性を示さなかったものの、γ-Al_2O_3と比較して比表面積が非常に高いメソポーラスシリカ(Santa Barbara Amorphous No. 16; SBA-16)を担体としたPt/CeO_2–ZrO_2–SnO_2/SBA-16触媒を創成したところ、常圧、80°Cで4時間反応することで69%の1,4-ジオキサンを除去できることを明らかにしている。さらに、この触媒は繰り返し反応を行った場合においても触媒活性を維持することも明らかにしている。なお、CeO_2–ZrO_2–SnO_2と同様に高い酸素貯蔵・放出能を示すセリウム–ジルコニウム–ビスマス複合酸化物(CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3)についても助触媒として検討を行ったところ、Pt/CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒が1,4-ジオキサンを59%(常圧、80°C、4時間反応)除去できることも見出している。

さらに申請者は、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3の高い酸素貯蔵・放出能、およびSBA-16の非常に高い比表面積に着目し、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3をSBA-16に分散担持したところ、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒が、常圧、80℃、3時間で、難分解性のビスフェノールAを82%除去できることを発見している。既報の触媒(Ag/CeO_2–ZrO_2)においては、高圧、高温条件下(20気圧、160°C、3時間)で76%のビスフェノールAを浄化していることから、CeO_2–ZrO_2–Bi_2O_3/SBA-16触媒は非常に温和な条件下(常圧、80°C、3時間)でビスフェノールAを浄化できることがわかる。さらに、この触媒は繰り返し反応を行った場合においても触媒活性を維持することも明らかにしている。

以上のように、本論文は酸素貯蔵・放出能を有する希土類含有酸化物に着目して材料設計を行うことにより、液相中の有害有機物を常圧、100℃以下という極めて温和な条件下で高効率に浄化できる触媒の創成に成功している。この触媒材料の設計指針は今後の触媒開発の発展に大きく寄与する重要なものであると考えられる。さらに、環境触媒に関する研究は近年の環境汚染問題を解決するために必須であることから、本論文で見出された液相中における高活性触媒は産業的な観点においても非常に有用である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。