

Title	Studies on Novel Catalysts for Direct Decomposition of Nitrous Oxide Based on Rare Earth Oxides with C-type Structure
Author(s)	趙, 昌民
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76523
rights	© 2020 World Scientific Publishing Company.
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (趙 昌 民)	
論文題名	Studies on Novel Catalysts for Direct Decomposition of Nitrous Oxide Based on Rare Earth Oxides with C-type Structure (立方晶C型構造を有する希土類酸化物を母体とした 新規な亜酸化窒素直接分解触媒に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>亜酸化窒素 (N_2O) は、二酸化炭素の約300倍の温室効果を示すことに加え、オゾン層破壊の原因物質の一つであることも報告されている。N_2Oは、工業分野において、硝酸やアジピン酸等の化学製品の製造過程や、化石燃料の燃焼過程で発生する。従って、地球温暖化防止およびオゾン層保護の観点から、工業的に発生するN_2Oを窒素と酸素まで直接分解できる触媒の開発が求められている。しかし、これまでに報告されているN_2O直接分解触媒においては、希少な貴金属を使用していることや、酸素や水蒸気の共存下で失活するといったことが問題となっていた。</p> <p>本研究では、貴金属フリーであり、かつ他ガスに対して高い耐久性を示す新規な亜酸化窒素 (N_2O) 分解触媒を創製することを目的とし、立方晶C型希土類酸化物に着目した。立方晶C型構造は、蛍石型構造から4分の1の酸化物イオンが欠損した構造であり、酸化物イオン欠損に起因する広い格子内間隙を有する。さらに、N_2O分解活性における触媒活性の向上する要因を明確にするため、様々な金属イオンを添加した試料を合成し、N_2O分解活性の向上に与える影響を調べた。得られた知見を総括すると以下のとおりである。</p> <p>第1章では、立方晶C型希土類酸化物の中で最も高い活性を示す酸化イッテルビウム (Yb_2O_3) を母体として選択し、価数変化しやすいプラセオジウムイオン ($Pr^{3+/4+}$) やコバルトイオン ($Co^{2+/3+}$) を添加した $(Yb_{1-x}M_x)_2O_{3\pm\delta}$ ($M = Pr, Co$) を合成したところ、$(Yb_{0.90}M_{0.10})_2O_{3\pm\delta}$ ($M = Pr, Co$) において母体と比較して高い活性が得られ、$500^\circ C$でN_2Oを完全分解できることを明らかにした。さらに、酸素および水蒸気の共存に対して高い耐久性を有することも明らかにした。</p> <p>第2章では、立方晶C型構造における酸化物イオン欠陥量とN_2O分解活性との関係を調べるため、組成により蛍石型構造または立方晶C型構造をとる酸化ジルコニウム-酸化イットリウム ($ZrO_2-Y_2O_3$) のN_2O分解活性を詳細に調べた。その結果、酸化物イオン欠陥量の増加に伴い、N_2Oの吸着量が増加し、N_2O分解活性も向上することが明らかになった。また、蛍石型構造と立方晶C型構造を比較すると、酸化物イオン欠陥量が多い立方晶C型構造はN_2O吸着量も多く、高い活性を示したことから、立方晶C型構造における酸化物イオン欠陥がN_2O分解の吸着および活性点になっていることがわかった。</p> <p>第3章では、N_2O分解に与える触媒材料の酸化還元能および酸化物イオン欠陥の影響を調べるため、Yb_2O_3のYb^{3+}サイトに様々なイオンを添加した $(Yb_{0.90}M_{0.10})_2O_{3-\delta}$ ($M = Pr, Co, Cu, Sr, Zr$) について比較・考察を行った。その結果、添加イオンの価数が小さいほど、酸化物イオン欠陥量は増大する傾向にあり、それに伴いN_2O吸着量も増加することがわかった。また、酸化還元能は、$M = Cu$、$M = Co$、$M = Pr$、Yb_2O_3の順で高く、N_2O分解活性も同様の傾向を示した。以上のことから、N_2O分解活性には、酸化物イオン欠陥量と酸化還元能の向上がともに影響していることがわかった。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (趙 昌 民)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 佐伯 明紀
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 町田 憲一
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 能木 雅也
副 査	教授 古澤 孝弘	

論文審査の結果の要旨

申請者は、地球温暖化およびオゾン層破壊の原因物質である亜酸化酸素 (N_2O) を効率的に分解することを目的とし、格子内の広い間隙を有する立方晶C型希土類酸化物に着目することにより、高い N_2O 分解活性を示す新規触媒の創成に成功している。ここで申請者は、立方晶C型構造を有する Yb_2O_3 に、価数変化しやすい $Pr^{3+/4+}$ や $Co^{3+/4+}$ を添加したところ、 N_2O 直接分解活性が向上することを見出している。特に、 $(Yb_{0.85}Pr_{0.15})_2O_{3+\delta}$ および $(Yb_{0.90}Co_{0.10})_2O_{3-\delta}$ において、 $500^\circ C$ での N_2O 完全分解を実現している。さらに、これらの触媒においては、水蒸気、酸素、二酸化炭素の共存下においても高い活性を維持できることも明らかにしている。

また申請者は、組成比によって蛍石型構造または立方晶C型構造を取る ZrO_2 - Y_2O_3 を用い、酸化物イオン欠陥量およびC型構造への構造変化が、 N_2O 分解活性に与える影響を調べたところ、酸化物イオン欠陥量はC型構造の方が多く、かつ酸化物イオン欠陥量の増加に伴い、触媒への N_2O 吸着量が増加し、これにより N_2O 分解活性が向上することを明らかにしている。

さらに、 Yb_2O_3 に様々なイオン ($Pr^{3+/4+}$ 、 $Co^{2+/3+}$ 、 Cu^{+2+} 、 Sr^{2+} 、 Zr^{4+}) を導入した Yb_2O_3 - MO_x ($M = Pr, Co, Cu, Sr, Zr$) 複合酸化物を合成し、酸化還元能が N_2O 分解活性に与える影響を調べた結果、酸化還元能が増加するに従い、 N_2O 分解活性が向上することを明らかにしている。特に、最も高い酸化還元能を示した $(Yb_{0.90}Cu_{0.10})_2O_{3-\delta}$ において、最も高い触媒活性が得られ、 $450^\circ C$ で N_2O を完全分解できることを見出している。

以上のように、申請者は立方晶C型構造を有する触媒について、結晶構造、酸化物イオン欠陥量、および酸化還元能が N_2O 直接分解活性に与える影響を調べ、これらの相関を明らかにしている。さらに、これらのコンセプトをもとに設計された $(Yb_{0.90}Cu_{0.10})_2O_{3-\delta}$ は最も高い活性を示し、 $450^\circ C$ での N_2O 完全分解を実現している。このように本論文では、 N_2O 直接分解触媒における分解活性に与える影響を明確にし、さらにこの知見をもとに材料設計することにより、高い N_2O 直接分解活性を有する新規触媒の創成に成功している。本論文で見出された N_2O 分解触媒の設計指針は今後の新規な触媒の開発において、一つの重要な指標となり得るものであり、 N_2O 分解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。