The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Novel Catalysts Based on Zirconium-Tin Oxide for Direct Decomposition of Nitrous Oxide
Author(s)	胡, 東潤
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96039
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　（　　胡　東潤　　）	
論文題名	Studies on Novel Catalysts Based on Zirconium-Tin Oxide for Direct Decomposition of Nitrous Oxide （ジルコニウム-スズ複合酸化物を用い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

Nitrous oxide (N_2O) is a well-known environmental pollutant that causes global warming and destruction of the stratospheric ozone layer. In addition, N_2O has a long lifetime (ca. 120 years) in the atmosphere owing to its high thermodynamic stability. N_2O is emitted by manufacturing processes (e.g., production of nitric acid and adipic acid), and the concentration of N_2O in the atmosphere has continuously increased over the years. Therefore, the decomposition of N_2O in the industrial exhaust gas is an important step for protecting the global environment.

This doctoral thesis aimed to develop novel catalysts for direct decomposition of N_2O into non-toxic N_2 and O_2. To this end, $ZrSnO_4$ was focused, because the oxygen supply from $ZrSnO_4$ may facilitate N_2O decomposition. Here, $ZrSnO_4$ may have redox properties due to the valence change of $Sn^{2+/4+}$, and the coexistence of Sn^{2+} can generate oxygen vacancies for oxide ion migration, which were expected to result in the oxygen supply ability.

In Chapter 1, in order to develop novel catalysts with high activity, $ZrSnO_4$ was selected as a promoter to facilitate N_2O decomposition over the Rh activator; i.e., Rh/$ZrSnO_4$ were synthesized. Among the x wt% Rh/$ZrSnO_4$ catalysts, the 1.0 wt% Rh/$ZrSnO_4$ catalyst exhibited the highest activity and was able to completely decompose N_2O at 450 ℃. In addition, in order to investigate the effect of $ZrSnO_4$ on the catalytic activity, 1.0 wt% Rh/SnO_2, 1.0 wt% Rh/ZrO_2, and 1.0 wt% Rh/Al_2O_3 catalysts were prepared as the comparison. As a result, 1.0 wt% Rh/$ZrSnO_4$ showed the highest activity, indicating that the high oxygen supply ability of $ZrSnO_4$ contributed to the high catalytic activity.

In Chapter 2, noble-metal-free catalysts of $Co_3O_4/ZrSn_{1-x}Fe_xO_{4-\delta}$ were prepared, because of the high cost and scarce resources of noble metals. Here, spinel-type Co_3O_4 was selected as an activator instead of Rh, because Co_3O_4 based catalysts were reported to show higher catalytic activities than those of other metal oxides. Furthermore, $Fe^{2+/3+}$ ions were introduced into $ZrSnO_4$ to facilitate oxygen supply from inside the lattice owing to the redox cycle ($Fe^{2+/3+}$) and the smooth oxide ion conduction via the oxygen vacancies generated by the replacement of the Sn^{4+} site for lower-valent $Fe^{2+/3+}$. Among the prepared catalysts, the 19 wt% $Co_3O_4/ZrSn_{0.93}Fe_{0.07}O_{4-\delta}$ catalyst exhibited the highest activity and achieved complete decomposition of N_2O at 500 ℃ without noble metal.

In Chapter 3, because practically applied catalysts are often exposed to coexisting gases of O_2 and H_2O vapor, novel catalysts with high durability were developed. Here, the $Co^{2+/3+}$ doping was carried out into the $ZrSnO_4$ lattice, instead of the $Co^{2+/3+}$ loading as Co_3O_4 with low durability. By doping $Co^{2+/3+}$, N_2O decomposition was facilitated due to the improvement of the redox properties by $Co^{2+/3+}$ and the generation of additional oxygen vacancies through the replacement of Sn^{4+} for low-valent $Co^{2+/3+}$. Among the prepared catalysts, the $Zr_{1.17}Sn_{0.73}Co_{0.10}O_{4-\delta}$ catalyst exhibited the highest activity (complete decomposition at 550 ℃). Moreover, the catalyst of $Zr_{1.17}Sn_{0.73}Co_{0.10}O_{4-\delta}$ showed high durability against coexisting gases of 10 vol% oxygen gas and 3 vol% water vapor; that is, the decrease in the N_2O conversion on going from 0 to 6 h was 14% (87% → 73%), lower than that for $Co_3O_4/ZrSn_{0.93}Fe_{0.07}O_{4-\delta}$ (53% (100% → 47%)).

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　胡　東潤　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	古川　森也
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	桑畑　進
	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、無害な窒素と酸素にまで効率的に分解できる新規触媒を創成している。ここで、N_2Oの分解過程においては、N_2OのN-O結合切断によりN_2分子が脱離した後、原子状酸素種が触媒表面に残存し、この吸着酸素の除去が律速であることが知られている。これを踏まえ申請者は、格子内から酸素種を供給できる材料を助触媒として用いることにより、吸着酸素をO_2分子として脱離させやすくすることが重要と考え、酸素供給能を有するジルコニウム-スズ複合酸化物($ZrSnO_4$)に着目している。$ZrSnO_4$に、N_2O分解能を示すRhを担持した$Rh/ZrSnO_4$触媒を創成したところ、Rh/SnO_2、Rh/ZrO_2、およびRh/Al_2O_3より高い活性を示し、450 ℃でN_2Oを完全分解できることを明らかにしている。

また申請者は、Rhの代わりにCo_3O_4を用いることにより、貴金属フリー触媒も創成している。ここで、貴金属フリーでも高い活性を得るため、$ZrSnO_4$に対し、価数変化しやすく、かつ低価数の$Fe^{2+/3+}$を固溶させることにより、酸素供給能を向上させたところ、$Co_3O_4/ZrSn_{0.93}Fe_{0.07}O_{4-\delta}$が、貴金属を使用していないにもかかわらず、500 ℃でN_2Oを完全分解できることを見出している。

さらに申請者は、実使用環境下ではN_2Oに加えて酸素や水蒸気が共存していることから、これらのガスに対して高い耐久性を有する触媒も創成している。Co_3O_4は酸素や水蒸気に対して耐久性が低いことから、$Co^{2+/3+}$イオンを、担持ではなく、格子内に固溶させたところ、$Zr_{1.17}Sn_{0.73}Co_{0.10}O_{4-\delta}$が酸素や水蒸気に対して高い耐久性を示すことを明らかにしている。なお、$Zr_{1.17}Sn_{0.73}Co_{0.10}O_{4-\delta}$において、酸素（10vol%）および水蒸気（3vol%）共存下、500 ℃で6時間保持した際のN_2O転化率の減少量は14%(87%→73%)であり、$Co_3O_4/ZrSn_{0.93}Fe_{0.07}O_{4-\delta}$における減少量(53%(100%→47%))と比較して低いことから、高い耐久性を有していることがわかる。

以上のように本論文では、酸素供給能を有する$ZrSnO_4$に着目し、新規なN_2O直接分解触媒を創成したところ、格子内からの酸素供給によりN_2O分解が促進され、高い触媒活性が得られることを明らかにしている。また、本論文で見出されたN_2O分解触媒の設計指針は、今後の触媒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分解触媒分野の発展に大きく寄与する知見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。