



Title	Operando Spectroscopic Studies on Reaction and Regeneration Mechanism of Lean DeNO _x Catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	窪田, 博愛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15415号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89646
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KUBOTA_Hiroe_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 窪田 博愛

学 位 論 文 題 名

Operando spectroscopic studies on reaction and regeneration mechanism of lean deNO_x catalysis
(*Operando* 分光法を用いたリーン脱硝触媒の反応機構と触媒再生機構の解明)

リーン（酸素過剰）条件での NO_x 浄化技術として NH₃ を還元剤に用いた NO_x の選択還元反応（NH₃-SCR）が実用化されている。ディーゼル車の脱硝では小細孔の CHA 型ゼオライトに Cu をイオン交換した Cu-CHA が、火力発電所では TiO₂ 担バナジウム（V/TiO₂）触媒が使用されている。脱硝性能の向上には反応機構の理解が不可欠であるが、従来の研究は定常条件での分光研究やガス分析を伴わない非定常条件での分光研究が多いため、反応素過程に関する知見は不十分である。本研究では、複数の *operando* 分光法（反応条件での生成ガスと表面活性種の同時分析）と計算科学を組み合わせた手法を用いて、(1) 代表的な触媒系における NH₃-SCR 反応のメカニズム、(2) 表面活性種の劣化・再生メカニズムを明らかにすることを目的とした。上記メカニズムを提案することで、より高性能な脱硝触媒の設計に貢献できる。

第 1 章では、本研究の目的と本論文の構成を説明した。NH₃-SCR 反応の工業触媒と他の脱硝触媒の問題点を紹介し、分光法と計算科学によるメカニズム解明のための研究戦略を概説した。NH₃-SCR 反応では、銅ゼオライト触媒とバナジウム触媒が実用化されているが、重要な素過程を明らかにした例は少ない。また、研究段階の触媒としてタングステンセリア触媒がより高活性な触媒として注目されているが活性種の redox や反応素過程を分子レベルで理解するまでに至っていない。さらに、SCR に有効な単原子触媒として銀アルミナ触媒が知られているが、Ag の凝集にともなって劣化した触媒の再生メカニズムは不明確であった。本研究では、これらの触媒系の反応と再生のメカニズムを *operando* 分光法と計算科学を用いて解明する。具体的には、銅ゼオライト触媒とバナジウム触媒（第 2 章）、H 型ゼオライト触媒（第 3 章）、タングステンセリア触媒（第 4 章）の SCR 反応機構、及び、銀アルミナ触媒の再生メカニズム（第 5 章）、異なる市販アルミナ担体のアンカーサイト量と活性の関係（第 6 章）を明らかにした。

第 2 章では、銅ゼオライト触媒とバナジウム触媒の NH₃-SCR 反応における還元過程と再酸化過程を *operando* 分光法を用いて解明した。還元過程では、Cu 上または V 上の NH₃ と NO が反応し、H⁺ と N₂、H₂O を生成する。このとき、Cu²⁺ → Cu⁺ または V⁵⁺ → V⁴⁺ の還元が起きる。再酸化過程では、O₂ が還元された金属種を酸化する（Cu⁺ → Cu²⁺、V⁴⁺ → V⁵⁺）とともに、H⁺ が消費されて H₂O が生成する。銅ゼオライト触媒とバナジウム触媒の統一的な NH₃-SCR 反応のメカニズムを提案することができた。

第 3 章では、H 型ゼオライトをモデル触媒に用いて NO₂ 共存条件での NH₃-SCR の反応素過程を *operando* IR と DFT 計算を用いて明らかにした。活性サイトであるゼオライト内のブレンステッド酸サイトは低温(50-150 °C) で NO₂ と NH₃ の反応を促進し、N₂ と H₂O が生成するが、同時に NH₄NO₃ が蓄積する。NH₄NO₃ は NO によって分解され、N₂ と H₂O が生成する。Cu 型ゼオライトでの結果とも比較し、NO₂ 共存条件での NH₃-SCR ではブレンステッド酸サイトが重要な役割を担うことを明らかにした。

第4章では、タングステンセリア($\text{WO}_3\text{-CeO}_2$)触媒の $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反応における還元過程と再酸化過程を *operando* 分光法と計算科学を用いて解明した。還元過程では NO と NH_3 が反応し、 N_2 と H_2O を生成する。このとき、 $\text{W}^{6+}\text{-OH}$ に隣接する $\text{Ce}^{4+}\text{-O} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ の還元が起こる。再酸化過程では、 O_2 によって $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}\text{-O}$ の酸化が起こり H_2O が生成する。還元・再酸化過程において、 W の電子状態は変化しない。提案反応機構は、銅ゼオライト触媒やバナジウム触媒の $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 機構（第2章）と極めて類似した機構である。

第5章では、銀アルミナ触媒の銀の凝集と分散のメカニズム、及びアルミナ担体上のアンカーサイト構造を *in situ* 分光法と DFT 計算を用いて明らかにした。アルミナのアンカーサイトは酸素6配位 Al の頂点が OH となった構造 ($\text{HO}\cdot\mu^1\text{-Al}_{\text{VI}}$) であり、 $\text{AgO}\cdot\mu^1\text{-Al}_{\text{VI}}$ として H が Ag に置換されることで Ag が分散し、アンカリングされる。 H_2 による凝集過程では、孤立 $\text{AgO}\cdot\mu^1\text{-Al}_{\text{VI}}$ 種の Ag が凝集して Ag 金属種を生成する。 $\text{NO}+\text{O}_2$ による再酸化過程では、 Ag 金属種が酸化されて生成した AgNO_3 種がアルミナ表面を移動した後、担体の $\text{HO}\cdot\mu^1\text{-Al}_{\text{VI}}$ と反応することで、 $\text{AgO}\cdot\mu^1\text{-Al}_{\text{VI}}$ と HNO_3 を生成する。

第6章では、銀アルミナ触媒を4種類の市販のアルミナ担体(CTB , PUR , VGL , CFF)から調整し、アンカーサイトと触媒活性の関係性を明らかにした。IR 測定によって、アンカーサイトの相対量を数値化した。脱硝活性との相関により、アンカーサイト量の増加に伴い銀アルミナの脱硝活性が向上することを明らかにした。

第7章では、以上を総括した。本論文は *operando* 分光法と計算科学を用いることで、脱硝触媒の $\text{NH}_3\text{-SCR}$ メカニズムと活性金属種の劣化・再生メカニズムを分子レベルで明らかにした。これを要するに、本論文は、当該分野において分子レベルでの反応場設計指針を新規に提案するものであり、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。