



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Catalytic Property of Ceria for the Reduction of Nitrogen Oxides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大城, 海
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16361号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95147
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	OSHIRO_Kai_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（理学） 氏名 大城 海

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Catalytic Property of Ceria for the Reduction of Nitrogen Oxides
(窒素酸化物還元における酸化セリウムの触媒特性に関する理論的研究)

不均一系触媒は反応物と異なる相に存在するといった性質により、反応後に生成物から容易に分離できるため、大量生産が必要な化合物の生産プロセスに幅広く用いられる。また、化合物の合成だけにとどまらず、化学プロセスから生じた有害な廃棄物を分解する目的でも使われる。その主な応用先の1つが燃料の燃焼によって生じる窒素酸化物 (NO_x) を N_2 へと分解するための脱硝触媒である。現在、世界中の発電量の約 6 割が石炭と天然ガスによって賄われており[2019 Pioro JNuclEngRadiatSci]、これらの化石燃料の燃焼は NO_x の生成を伴い、深刻な大気汚染を各地でもたらした。また、近年では化石燃料に代わる持続可能な資源としてバイオマス燃料の利用も検討が進んでいるが、原料の種類によっては石油よりも多くの NO_x を排出することが報告されており[2021 Ozgen RenewSustainEnergyRev (Fig. 5)]、排ガスの浄化技術は今後も触媒分野の重要なトピックであり続けることが予想される。

このように、不均一系触媒は特に工業分野で重要な役割を果たすが、触媒として作用する金属やその酸化物の粒子はサイズや形状にばらつきがあるため、触媒活性とその構造の関係性を解明することは困難な課題である。例えば、局所的な構造の違いとして、欠陥や吸着原子の有無に加え、固溶体の場合には複数の原子がどのように並んでいるのかといったことを考えなければならない。また、より広い範囲で考えると、同一の触媒であっても複数の異なる表面構造が混在している場合がほとんどである。さらに、単一の表面構造に注目しても、そこにはステップやアイランドとよばれる階段状の構造が含まれている場合もある。加えて、ステップの周辺では、表面原子の配位数の違いから、異なった反応性をもつことが予測される。したがって、そのような配位不飽和な表面原子は触媒反応に重要な影響を及ぼす可能性がある。

本学位論文では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算を用い、添加剤存在下の CeO_2 触媒の表面構造を調査した。また、モデル化した表面構造をもとに、脱硝触媒の被毒物質であるアルカリ金属と触媒表面の吸着サイトとの相互作用を明らかにした。しかし、添加剤や欠陥を含む表面構造の検討は、考えうる可能性が多数存在しているため、依然としてその全容を解明することが困難なままだった。そこで、 CeO_2 の様々な表面構造および酸素欠陥サイトの安定性をスクリーニングするための方法についても検討を行った。機械学習力場 (MLFF) は、量子化学計算の結果から原子間相互作用を学習することによって、より低コストで材料のシミュレーションを行うための技術として近年注目を集めている。特に、分子動力学シミュレーションを通じて学習データを取得する on-the-fly 機械学習という手法を用い、様々な CeO_2 の表面構造に適用可能な MLFF の構築方法について検討を行った。最終的に得られた MLFF は CeO_2 の 7 種類の表面構造の安定について DFT の結果をほぼ再現し、各表面構造に作成した 30 種類の欠陥サイトについても定性的に評価できることを確認した。

本学位論文は4章で構成されており、第1章では上述のような研究背景の概要を説明した。

第2章では、優れたアルカリ被毒耐性を有する $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CeO}_2$ 触媒による NO_x 還元反応において、添加剤存在である Fe と H_2SO_4 が触媒表面の構造に及ぼす影響とそのアルカリ被毒耐性への寄与について述べる。バイオマス燃料は化石燃料と比べてアルカリ金属を多く含む。しかし、アルカリ金属は排ガス浄化触媒を被毒し、その触媒性能を低下させることが知られているため、バイオマス燃料の普及には優れたアルカリ被毒耐性を有する脱硝触媒の開発が必要である。近年、 CeO_2 に Fe と H_2SO_4 を添加した触媒が高い窒素酸化物 (NO_x) 変換効率を維持しつつ、優れたアルカリ耐性を示すことが上海大学の Zhang らのグループによって報告された。第一原理熱力学法により、添加剤存在下での表面構造を検討した結果、 Fe や H_2SO_4 は酸素欠陥サイトの生成を促進し、アルカリ金属の吸着に有利なサイトを触媒表面に提供することが示唆された。この仕組みにより、 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CeO}_2$ 触媒は NO_x の還元サイトとアルカリ金属の吸着サイトを分離することができ、結果として優れた被毒耐性が達成されたと考えられる。

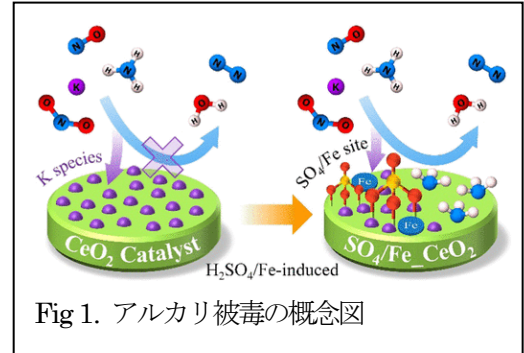


Fig 1. アルカリ被毒の概念図

第3章では、欠陥を含む CeO_2 表面の安定性を正確に記述する MLFF の効率的な構築方法について述べる。 CeO_2 は酸素を可逆的に吸収・放出する性能の指標である酸素貯蔵能 (OSC) の高い材料として、触媒の活性種や担体としての応用が盛んに研究されている。この酸素貯蔵能は CeO_2 の酸化還元に伴う酸素欠陥の生成と再酸化に起因するため、酸素欠陥の特性について理解することは非常に重要である。しかし、表面構造と酸素欠陥サイトの組み合わせは膨大なため、量子化学計算によるスクリーニングは計算コスト的に容易ではない。また、配位不飽和で反応性が高い表面原子を含むステップやアイランド構造のシミュレーションを行うため

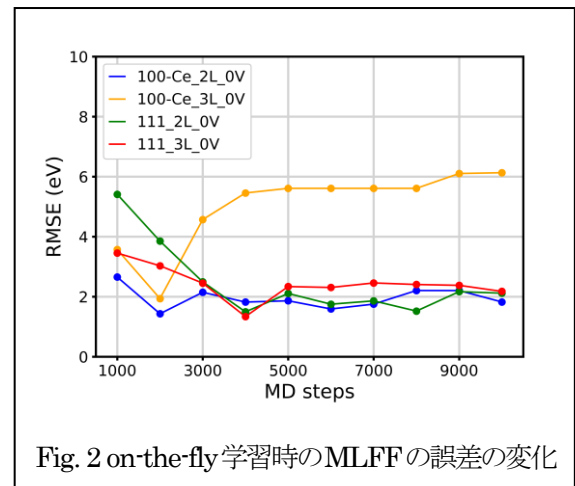


Fig. 2 on-the-fly 学習時の MLFF の誤差の変化

には、より大規模な計算モデルが必要となる。そこで、第一原理計算と従来の大規模計算に用いられる古典力場のギャップを埋める手法として、MLFF に注目し、 CeO_2 表面の欠陥サイトを正しく記述するための力場の学習手順について検討を行った。MLFF の学習段階では、不安定な構造から分子動力学 (MD) シミュレーションに様々な CeO_2 の局所構造をサンプリングすることで、より少ない MD ステップで十分な精度を得られる MLFF が構築できることを確認した。さらに、複数の学習構造からサンプリングしたデータを合わせることで、MLFF の精度が向上することを確認した。酸素欠陥サイトは気相中の酸素分子によって再酸化されるだけでなく、結晶内の格子酸素の拡散によっても再酸化される可能性がある。したがって、酸素欠陥サイトの拡散も酸化還元特性や触媒反応に関連すると考えられるため、MLFF を適用したシミュレーションを実行した。その結果、作成した MLFF はエネルギー差が極端に小さな ($< 0.3 \text{ eV}$) 場合を除いて、酸素欠陥拡散のポテンシャルエネルギー局面を正しく予測できることを確認した。

第4章では、以上の結果をまとめた結言と今後の展望についてまとめた。