



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 大城 海

審査担当者	主査	教授	前田 理
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	清水 研一
	副査	教授	長谷川 淳也

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)

世界の発電量の約 6 割は窒素酸化物 (NOX) の生成を伴う化石燃料の燃焼によって賄われている。近年ではこれに代わる持続可能な資源としてバイオマス燃料の検討が進んでいるが、石油よりも多くの NOX を排出する例が報告されており、排ガスの浄化技術は今後とも触媒分野の重要な課題である。不均一系触媒は燃焼によって生じる NOX を N_2 へと変換するための脱硝触媒として用いられている。触媒機構を理解する上では触媒構造を明らかにする必要があるが、ステップやキンクのような局所構造の違い、欠陥生成などの存在が表面構造を複雑であるため、活性との関係性を解明することは困難な課題である。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、モデル化した表面構造をもとに、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研究している。他方で、添加剤や欠陥を含む表面構造は多様であるため、様々な表面構造を高速に計算し、安定な表面構造をスクリーニングする機械学習力場 (MLFF) について検討している。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、低計算量で材料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。本論文では、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、多様な表面構造に適用可能な MLFF の構築方法について研究している。

第 1 章では上述のような研究背景の概要についての説明である。

第 2 章では、優れたアルカリ被毒耐性を有する $Fe/H_2SO_4/CeO_2$ 触媒による NOX 還元反応において、添加剤が触媒表面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ている。アルカリ金属は排ガス浄化触媒を被毒し、触媒性能を低下させる原因であるが、 CeO_2 に Fe と H_2SO_4 を添加した触媒が高い NOX 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近年報告された。本論文では、第一原理熱力学法を用い、添加剤存在下での表面構造の相対的安定性を検討した結果、 Fe や H_2SO_4 は酸素欠陥サイトの生成を促進し、多数のアルカリ金属を吸着できるサイトを触媒表面に提供する可能性が示唆された。このような犠牲サイトの存在により $Fe/H_2SO_4/CeO_2$ 触媒は NOX 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できると述べている。

第 3 章では、酸素欠陥を含む 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ている。第 2 章において、酸素欠陥は添加物をよく吸着し、犠牲サイトの構築に重要な役割を果たすことが示された。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が、表面構造と酸素欠陥サイトの組み合わせは膨大であり、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には、大規模な計算モデルが必要となる。そこで、第一原理計算と古典力場のギャップを埋めるために 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している。MLFF の学習段階では、様々な CeO_2 の局所構造をサンプリングするために、不安定な構造を初期値とした分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、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 の精度が向上した。また、酸素欠陥サイトの拡散に MLFF を適用し、FF の誤差より小さなエネルギー差 (< 0.3 eV) 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ている。

第 4 章は結言であり、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ている。

これを要するに、著者は、アンモニア選択還元法におけるカリウム被毒を緩和する添加物の役割、触媒構造に関する新知見およびより高度な触媒モデルを構築するための力場構築に関する新知見を得たものであり、脱硝触媒の理論に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。