

論文の内容の要旨

論文題目 Investigation on the Formation of Active Site for deNO_x Reactions over Cu-Zeolites with Several Topologies
(種々の骨格構造を有する銅ゼオライト上における脱硝反応活性点の形成に関する研究)

氏 名 大畠 悠輔

本博士論文では、種々の構造を有する銅イオン交換ゼオライト（銅ゼオライト）について、複数の脱硝反応に対する銅活性点形成の特性について検討を行った。目的とする脱硝反応として、特に高い反応速度により社会実装に至ったNH₃-SCR、および還元剤添加の必要がなく最も理想的なNO直接分解という二種の脱硝反応に着目した。それらの検討を通して、各反応に対する銅活性点形成にゼオライト構造が及ぼす影響を考察し、ゼオライト構造から反応性を予測するための指針を得ることを目的とした。

Chapter 1では研究背景について述べた。窒素酸化物（NO_x）は高温燃焼プロセスで発生が不可避な環境汚染物質である。銅ゼオライトはNO_xの浄化反応のうち、特に理想的なプロセスであるNO直接分解、および非常に高い反応速度により社会実装されているNH₃-SCRに対し高い触媒活性を示す。銅ゼオライトの反応性は用いるゼオライトの構造により大きく異なることが知られており、目的反応に対する銅活性点の形成は母体ゼオライトにより影響されると考えられる。

上記の反応に対する、ゼオライト上の銅活性点の構造や物性、およびそれらの上での反応機構に関しては実験的、理論的に解析が行われ、様々に提案が行われてきた。しかし、それらの研究はごく一部の好成績を示す触媒に関する検討が中心であった。その結果、提案された活性点や反応機構に関する知見は、対象ゼオライト固有のものであるか、銅ゼオライト一般に適用可能な知見であるかの検証は十分に行われてこなかった。すなわち、提案されてきた活性点の形成や反応機構に与える母体ゼオライト構造の役割が十分には明らかになっていない。よって、真に有効な触媒の開発に資する知見につながってきたとは言いがたい状況である。

現在、NO直接分解ではゼオライトの耐久性や反応速度の向上、NH₃-SCRでは担持銅種のシタリングの抑制に有利な触媒組成、および幅広い反応ガス組成条件下での高い反応速度の維持の両立といったことが、既往の触媒に関する検討事項として挙げられる。耐久性に優れたゼオライト上に、目指す反応に有利な活性点を選択的に構築することが、これらの問題に対処可能な触媒開発指針であると考えられる。しかし、上記の研究状況により、合理的な開発指針が得られていない。その結果、触媒特性を向上させた新規触媒の探索には大規模なスクリーニングに頼らざるを得ない状況である。

Chapter 2では、骨格構造の異なるゼオライトを含んだ比較系を規定するパラメータとして、ゼオライトに対し組成および結晶学的パラメータから導出されるイオン交換点の細孔内密度を定義した。これは、既往の研究により、目的とする反応はともにゼオライト細孔内において銅イオンが近接した多核活性点が関与する機構が提案されており、活性点形成の支配因子として銅イオンの空間密度が提案されているためである。

次に、種々の骨格構造に対しイオン交換点の細孔内密度に近い値となるようモデルゼオライトを選択した。モデルゼオライトの骨格構造としては、まずNH₃-SCRに有効な触媒担体として中心的に研究が進められてきた***BEA**型および**CHA**型、NO直接分解に有効な触媒担体として中心的に研究が進められてきた**MFI**型を選択した。さらに加えて、メタン部分酸化反応に有効な触媒担体として中心的に研究が進められてきた**MOR**型も選択した。これは銅ゼオライト上における本反応が、NO直接分解に対する活性点構造解析結果の、酵素の活性中心構造との類似性から反応性が予測され見いだされたためである。

そして選択した各ゼオライトに対し同一の調製プロセスにより銅イオン交換を施し、次章以降に用いる銅ゼオライト触媒を種々のイオン交換率 (= 銅イオン密度, 銅担持量)になるよう調製した。選択したゼオライトに対してNaからCuへのイオン交換を行った結果、量論的イオン交換が小さい銅イオン交換率領域で進行し、良好な金属イオン交換特性を有することが示唆された。また、**MFI**型以外では困難であるとされていた過剰量銅イオン交換が**MOR**型や***BEA**型でも可能であることが示された。

Chapter 3およびChapter 4ではChapter 2において調製した銅ゼオライトのNH₃-SCR特性を、特に酸素による銅イオンの酸化過程に着目して評価した。

Chapter 3では、Chapter 2で調製したモデル銅ゼオライトを用い、O₂分圧一定 (5 kPa) 反応条件下、反応温度473 KにおけるNH₃-SCR反応速度の銅イオン交換率 (= 細孔内銅イオン密度)依存性を指標として、各ゼオライトの活性点形成特性を比較した。現在提唱されている反応機構においては、473 KにおけるNH₃-SCR反応速度の主たる支配因子として、銅イオンの空間密度が提案されている。一方、本研究の結果では、反応速度がゼオライトによっても大きく影響されることが示された。反応ガス流通下での*in situ* UV-Visスペクトルから、473 KにおいてCu²⁺はゼオライトのイオン交換サイト上に存在す

ることが示唆された。時間分解UV-Vis 測定の結果から反応ガス中における銅イオンの酸化還元速度を導出する手法を考案した。それに従い導いた O_2 による $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 酸化速度が NH_3 -SCR反応速度と極めてよい相関を示すことから、ほぼ酸化過程により上記の NH_3 -SCR反応速度差が支配されていることを明らかにした。その起源として、ゼオライト構造により決定される多価イオン交換サイトの構造と分布が影響をおよぼす Cu^{2+} の生成促進効果を考察した。

Chapter 4では、 Cu -*BEA触媒に着目し、反応速度の O_2 分圧依存性を調査することにより、幅広い NH_3 -SCR反応環境で動作可能な銅ゼオライト触媒の可能性を提案した。これはChapter 3で同触媒が、 O_2 分圧一定の反応条件下で高い反応速度を示し、その要因として高い銅イオン酸化速度が示された特性を応用したものである。その結果、各ゼオライト上で、反応速度の O_2 分圧依存性は、Chapter 3で明らかにした銅イオン密度依存性と類似した挙動を示した。この結果は前章の結果同様、複数の銅イオンと O_2 分子が関わる $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 酸化過程により支配された現象であることを示唆する。Chapter 3において、特に低い O_2 分圧条件から高い反応速度を示した Cu -*BEA触媒は、極めて小さい銅イオン密度 (= 銅担持量)のサンプルでさえ実用触媒と同等の組成の対照 $Cu/SSZ-13$ 触媒を凌駕する反応速度を幅広い O_2 分圧反応条件下で示した。これは幅広い反応環境で動作可能な銅ゼオライト触媒としての可能性を明らかにするものである。

Chapter 5では、最も理想的な脱硝反応である NO 直接分解について、反応温度773 Kでのパルス式反応装置による N_2 生成速度の銅イオン交換率 (= 細孔内銅イオン密度)依存性を指標として各ゼオライトの活性点形成特性を比較した。近年、一部の理論的検討によって、本反応では $N-N$ 結合形成過程が困難な過程として指摘されている。本章ではこれに着目し、高温・不活性ガス流通下で生成する Cu^+ 上における N_2 生成挙動から、 NO 直接分解活性発現に必要なゼオライトの構造因子を明らかにすることを目的とした。その結果、 N_2 生成に対する活性点形成効率が $MOR \approx MFI > *BEA$ の序列を示すことが示された。これはChapter 3における NH_3 -SCRの結果とは逆転していた。 NO probe IR測定により各ゼオライト上に生じる銅イオン種の分布を調査した。その結果、前処理により Cu^+ および $Cu^+-(NO)_2$ 吸着種を生じやすい Cu^+ となる銅イオンの割合がゼオライトにより大きく異なることが示され、 N_2 生成に対する活性点形成効率との関係が示唆された。また、各ゼオライトの主細孔に分布する多価イオン交換サイトの差異から上記の特性が解釈可能であることを示した。

Chapter 6では本研究の総括を述べた。まずゼオライトに対して定義した細孔内イオン交換点の空間密度をもとに、銅ゼオライトの反応活性に及ぼす骨格構造の影響を評価するための比較系を構築した。次に様々な銅イオン交換率、すなわち細孔内銅イオン密

度に*BEA, MFI, MOR, CHA型ゼオライトを調製した。それらの銅ゼオライト上におけるNH₃-SCRおよびNO直接分解について、反応活性の銅イオン交換率依存性を調査した結果、両反応では逆の序列を示した。これらの結果から、反応に対する活性点形成に要求されるゼオライトの構造特性は大きく異なることが明らかとなった。また、NH₃-SCRに関しては、既存の反応機構では完全な描写がされてこなかった酸素による銅イオンの酸化過程に関して、ゼオライトの影響を考慮した新たな描写を提案した。

特に銅イオンの特に酸化還元特性と配位環境に着目し、反応条件に対照可能な条件下における分光測定を選択し調査した。その結果、両反応に対し鍵となる銅イオンの特性を示した。また、それらに影響するゼオライトの構造因子として、ゼオライト上の多価イオン交換サイトの構造と分布を考えることにより、得られた結果が整理可能であることを明らかにした。

本研究により得られた結果は、合理的なゼオライト選択による高性能触媒の開発に資する知見であると考えられる。それに加えて、近年盛んになりつつあるデータ科学を用いた触媒開発を行うための指針を与える重要な知見として今後有用性を発揮することが期待される。さらに、ゼオライト合成科学において、より理想的な触媒担体としての新奇構造探索やイオン交換点を規定する骨格内Al原子配置制御といった近年の研究動向に対し、新たな設計目標を提案するものである。