

## 審査の結果の要旨

氏名 大 畠 悠 輔

本論文は「Investigation on the Formation of Active Site for deNO<sub>x</sub> Reactions over Cu-Zeolites with Several Topologies」(和文：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)と題し、全6章で構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べている。まず大気汚染物質の一種である窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の除去に用いられる脱硝プロセスを、反応と吸着という化学的現象から分類している。次に、それぞれのプロセスで用いられる材料とそれらの開発課題についてまとめている。それら材料の中でも、金属イオンを含んだゼオライトの重要性について述べ、特に銅(Cu)を含むCuゼオライトが種々の反応プロセスにおいて示す特徴について、既往の研究により明らかにされてきた事象をまとめている。それらを背景として、目的反応に対するCuイオン活性種形成にゼオライトの骨格構造が及ぼす影響を明らかにする、という本研究の目的と位置づけを最後に示している。

第2章では、本研究の目的に適した比較系を構築することを目指し、ゼオライトのイオン交換に関する考察を深めている。まず目的反応に対して、現在提案されている“Cu二核種”が関与する反応機構を前提とした。その上で、重要なdescriptorとして、イオン交換点の細孔内密度“Cation Density in Micropore”を、ゼオライトに対して定義している。そして、複数の骨格構造ならびに近い“Cation Density in Micropore”を有するゼオライト群を、比較対象となるモデルゼオライトとして選択している。さらに、<sup>29</sup>Si MAS NMRを用いたモデルゼオライトのキャラクタリゼーション、およびイオン交換量を制御したCuイオン交換によるサンプル調製について述べている。その結果、選択したモデルゼオライトは欠陥が少なく、良好なCuイオン交換特性を有することを明らかにしている。また、従来MFI型ゼオライトでのみ可能とされてきた、イオン交換量過剰領域まで制御されたCuイオン交換が、他のゼオライトでも達成可能であることを見いだしている。

第3章では、第2章で調製したCuゼオライト触媒を、実際に実用化され工学的に重要なNH<sub>3</sub>-SCRに対して適用し、種々のゼオライト上におけるCuイオン交換による反応活性種形成特性について議論している。反応速度のCu密度依存性、Cu担持量依存性がともに、ゼオライト構造により異なることを見いだした。時間分解UV-Vis測定により、ゼオライト構造に関係なく、同様なメカニズムでCuイオンの酸化・還元過程が進行していることを明ら

かにしている。Cu イオンの酸化・還元過程のダイナミクスを速度論的に取り扱う手法を考察し、SCR 全体の反応速度と対照させた。その結果、反応速度の Cu 密度依存性がゼオライト構造により異なる起源が、Cu 酸化過程であることを示している。さらに、反応中における Cu<sup>2+</sup>の配位状態を明らかにし、反応速度の Cu 密度依存性のゼオライト構造により異なる起源が、多価カチオンに対するゼオライトの配位特性であることを示している。最後に、NO 吸着種の IR スペクトルから、SCR 反応に有利な Cu<sup>2+</sup>の配位環境を推定し、その起源となりうるゼオライトの構造因子について議論している。

第 4 章では、まず Cu ゼオライト触媒が実装される NH<sub>3</sub>-SCR の反応条件について、近年の技術動向から議論している。次いで、既存の Cu ゼオライト触媒の特性から、共存酸素濃度が小さい領域における SCR 活性向上あるいは濃度領域全体での高活性の維持の重要性を指摘している。さらに、前章で明らかにした事項を応用し、SCR 反応速度の酸素濃度依存性を測定している。その結果、\*BEA ゼオライトでは反応速度の酸素濃度依存性が Cu 密度に関わらず小さいことを明らかにした。また、実用触媒と比較して極めて小さい Cu 担持量においても、共存する酸素の広範な濃度領域下で同等以上の活性種あたり反応速度を示すことを見いだしている。

第 5 章では、外部供給の還元剤を必要とせず、最も理想的な除去法となる NO 直接分解に対して、第 2 章で調製した Cu ゼオライト触媒を適用し、種々のゼオライト上の Cu 活性種形成特性について議論している。特に、N-N 結合を形成し窒素分子を生成する反応素過程に着目し、その活性種生成がゼオライト構造により大きく異なることを明らかにしている。さらに、吸着させた NO の IR スペクトルから、様々な Cu イオンの存在比を半定量的に算出し、Cu 活性種生成との関係を論じている。さらに、活性種と考えられる Cu イオンの生成に関与するゼオライトの構造因子について議論している。

第 6 章では、本論文全体の総括を行い、第 2 章から第 5 章までの結果を総合して得られる知見を整理している。加えて、本博士論文研究を通じて得られた知見を基に、今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、Cu ゼオライト触媒による 2 種の脱硝反応、すなわち既に社会実装され工学的に重要な NH<sub>3</sub>-SCR、および外部添加の還元剤を必要とせず最も理想的な NO 直接分解に対して、系統的な解析を行っている。まず、骨格構造が異なるゼオライトの効果を一元的に理解するために導入した“Cu Density in Micropore”の概念が、一元理解のためのブレイクスルーをもたらしていると考察された。その上で、得られた結果を動力学的、熱力学的、分光学的に解釈することを通じ、ゼオライトの骨格構造とイオン交換サイトの位置に関する統一的な理解を深め、最終的にイオン交換サイトにおける Cu の配位状態の重要性を指摘するに至っている。これらの成果は、工学的にも科学的にも価値のあるものであり、化学システム工学の発展に大いに貢献するものと認定される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。