

京都大学	博士（工学）	氏名	Younghwan Im
論文題目	Studies on catalyst materials and operating conditions for ammonia decomposition (アンモニア分解における触媒材料及び動作条件の研究)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>近年、既存の化石燃料を基盤とするエネルギーシステムから、再生可能エネルギーへの転換が進められようとしている。しかし、化石燃料はそれ自体でエネルギーを貯蔵し、運搬して利用可能であるのに対し、再生可能なエネルギーは、発生時に電力に変換され、気候、季節、地域などによる変動性により、エネルギー需要に応じて供給を制御するのが困難である。大規模な再生可能エネルギーの利用のためにはエネルギーの貯蔵、運搬を可能とするシステムの導入が必要である。</p> <p>上述の問題を解決するために、多様なエネルギー貯蔵システムが提案、開発されており、エネルギーの貯蔵規模と期間によってその方法が選択される。生産された電力などのエネルギーを水素、メタン、アンモニアといった化学物質に変換する技術は、大規模、長期間エネルギー貯蔵が可能であり、いわゆるエネルギーキャリアとして使用可能であるため、遠距離のエネルギー輸送を可能とする。このうち水素は最も基本的なエネルギー輸送媒体であるが、極めて低い沸点によって貯蔵と輸送に技術的課題がある。その解決に向けてメタンやアンモニアなどの水素輸送体が提案されている。このうちアンモニアは高い水素含量を有し、水素転換の際、二酸化炭素を生成せず比較的穏やかな条件で液化が可能で、関連インフラがよく構築されている。ただし、アンモニアの毒性と腐食性はエネルギーキャリアとしての使用の際に留意すべき問題と考えられている。輸送されたアンモニアを再び水素ガスに転換するためには、アンモニア分解触媒が必要である。代表的なアンモニア分解触媒として Fe、Co、Ni、Ruなどを活性成分とする触媒が知られており、各種促進剤及び担体により触媒活性が変化することが報告されている。</p> <p>本研究ではアンモニアを分解する活性な触媒の設計指針を明らかにすることを目的とした。また、分解時に発生する窒素が水素ガスの濃度を希釈するという点について、金属分離膜を触媒を組み合わせることでアンモニアの分解と水素の精製を同時に行う膜反応器を検討した。膜反応器では加圧条件において触媒層の水素分圧を選択的に減少させることができるため、反応平衡を正反応に移動することができ、水素生成の効率化を図ることができる。</p> <p>第1章では塩基特性の異なるアルカリ土類アルミネート酸化物、AM-Al-O担体(AM=Mg、Ca、Sr、Ba)を固体固相法によって合成した後、担体にNiを担持してアンモニア分解触媒とした。触媒のアンモニア転化率はNi/Mg-Al-O<Ni/Ca-Al-O<Ni/Sr-Al-O<Ni/Ba-Al-Oの順に増加することを明らかにし、触媒の塩基強度が含まれるアルカリ土類金属イオンの塩基性の序列と一致することが分かった。また、触媒のアンモニア、水素、窒素の脱離挙動を観察し、アンモニア脱離挙動では明確な依存性は認められなかったが、その分解生成物である水素及び窒素脱離挙動を調べることによって、強い塩基強度は水素吸着エネルギーを低下させ、窒素吸着を容易とすることを示した。一方、窒素脱離は水素脱離に比べて触媒活性に及ぼす影響が少なく、吸着した水素の触媒への強い吸着により、水素の脱離段階は窒素の脱離段階に比べてアンモニア分解の反応速度により大きな影響を及ぼし得ることが分かった。</p> <p>第2章では希土類酸化物及び酸化ジルコニウムを含むRu触媒を含浸法により合成し、アンモニア分解に対する触媒活性を比較した。500℃におけるアンモニア転化率は、Ru/La₂O₃>Ru/Pr_xO_y>Ru/Sm₂O₃>Ru/Gd₂O₃>Ru/Y₂O₃>RuZrO₂触媒の順に減少することが示され、この序列は触媒の塩基強度の減少の序列とほぼ一致することがわかった。Ru触媒のXPSスペクトルにおいてRu種は金属状態と確認され、触媒の塩基強度が増加するにつれて結合エネルギーが減少する傾向があった。これは触媒の塩基強度が増加するにつれて酸化物担体からRu粒子への電子供与が増加することを示している。また、酸化物担体からRu粒子への電子供与が促進されることによって、主に窒素原子の結合強さを緩和できることを確認した。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Younghwan Im
<p>第3章では $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $10\text{Cu}-M/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 ($M=\text{Fe}, \text{Ni}$) を合成し、Cu 元素の促進効果を検討した。550℃でアンモニア転化率は、$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合 40%、$10\text{Cu}-\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合 47%、$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合 64%、$10\text{Cu}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合 47%となった。したがって、$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では Cu 添加による促進効果が観察されたが、一方 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒性能は Cu 元素の添加により低下した。これはアンモニア分解から生成された窒素原子が、$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒より $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に強く吸着され、水素原子では反対の傾向があるためと認められた。一方、Cu の添加は $10\text{Cu}-\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、水素および窒素原子の脱離を促進したが、$10\text{Cu}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、水素原子の脱離は改善されたものの窒素原子の脱離を抑制させた。XPS 測定によって $10\text{Cu}-\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、Cu 添加は Fe 粒子に電子供与の傾向を示したが、$10\text{Cu}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合には電子を Ni 粒子から引き抜く傾向を示した。その結果、$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒においては強い窒素吸着であったものが、Cu 添加によって水素および窒素原子の脱離を促進するため、触媒活性を向上させさせることができた。対照的に $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒には窒素原子の脱離速度を低下させるので適切でないことを確認した。</p> <p>第4章では、Y_2O_3 を複合化した各種担体を用いて Ni 触媒を合成し、アンモニア分解活性を検討した。Ni/MO 触媒 ($\text{MO} : \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) において、アンモニア分解転化率は、$\text{Ni}/\text{MgO} < \text{Ni}/\text{SiO}_2 < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の順に増加し、Y_2O_3 を 30wt% 担持した $\text{Ni}/30\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MO}$ 触媒では触媒性能が Ni/MO 触媒より向上することを確認した。これは Y_2O_3 の添加が触媒の塩基性を向上させ、XPS 観測の結果、各 $\text{Ni}/30\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MO}$ 触媒に対する Ni 種の束縛エネルギーは Ni/MO 触媒に対する束縛エネルギーより低くなった。これは、MO 支持体に Y_2O_3 を添加することで、Ni 粒子に電子が供与され、触媒の性能を向上させたためと考えられる。$\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ に対する触媒活性は $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 触媒活性より低かったが、SiO_2 支持体への Y_2O_3 含浸は触媒活性の向上につながり、リチウム元素の使用を低減するのに有用であると考えられる。</p> <p>第5章で $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒-Pd 分離膜を組み合わせた膜反応器を加圧ガス条件において、H_2 分離性能と触媒活性を調べた。作製された分離膜反応器は、温度と圧力の差が大きくなるほど水素透過流量が増加した。また、H_2/N_2 選択率は約 1100 となり、450℃で圧力差が増加するにつれて減少した。75%H_2/N_2 透過試験において透過した H_2 流量及び H_2 回収率は、100%H_2 透過試験に比べ減少した。この原因は 75%H_2 透過の場合、ガスの滞留時間が小さく、希釈により H_2 の移動が阻害されるためと考えた。100%NH_3 の供給において透過した H_2 流量は 75%H_2/N_2 透過テストと比較して、測定結果ではほとんど減少しなかった。100%NH_3 アンモニア分解率は十分でないために、透過された H_2 流量は減少することも予想されるが、$\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒が高活性なため迅速にアンモニアを分解して、生成された H_2 ガスの滞留時間の減少を抑制するためと判断された。</p> <p>以上、本論文では様々な担体、促進剤を使用したアンモニア分解触媒を合成した後、様々な物性評価と触媒活性試験を通じて、各触媒構成要素の活性促進効果を明らかにした。また、触媒－水素分離膜反応器を利用したアンモニア分解反応を調べた。したがって、本論文の内容はアンモニア分解触媒の開発と水素キャリアとしてのアンモニアの活用に寄与すると考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は様々な担体と促進剤を使用してアンモニア分解触媒の性能の変化を観察し、加圧条件下で触媒-Pd 分離膜反応器の触媒性能と分離膜性能を研究した成果を示したものである。当該論文で得られた成果は以下に示すとおりである。

(1) 塩基性が異なるアルカリ土類アルミネート担体を使用した Ni 触媒の活性と触媒の塩基強度にどのような関連性があるのかを検討し、触媒の塩基強度の増加によって、アンモニア分解から生成された水素原子の吸着が弱まり、その結果アンモニア分解速度が増加することを明らかにした。

(2) 様々な希土類酸化物とジルコニウム酸化物を担体として使用した Ru 触媒の性能を比較し、触媒担体と触媒活性の関連性を研究した。各種測定により触媒の特性を分析した結果、触媒の塩基強度が増加するほど Ru 粒子に対する電子供与が増加し、それにともない窒素脱離過程が促進されて触媒の性能が増加することを明らかにした。

(3) Fe/Al₂O₃ と Ni/Al₂O₃ 触媒に添加された Cu の影響を検討し、Cu が Fe/Al₂O₃ 触媒においては水素と窒素の脱離過程を促進させ、触媒の活性を増加させるが、Ni/Al₂O₃ 触媒においては Cu が窒素の脱離過程を抑制し、触媒の活性が低下することを示した。さらに、MgO、 γ -Al₂O₃、fumed SiO₂ に Y₂O₃ を複合担持して Ni 触媒の活性向上を図った。各酸化物表面に共担持した Y₂O₃ が触媒の塩基特性を改善し、Ni 粒子への電子供与度を増加することを確認した。また、これらの増加した電子供与は触媒活性の増加に寄与することを示した。

(4) 先に挙げた Ru/La₂O₃ 触媒と Pd 分離膜を結合した分離膜反応器を作製し、様々な反応条件下での触媒と分離膜の性能を評価した。単独の触媒反応器では加圧条件下においてアンモニア分解反応が水素の抑制効果のため転化率が減少することが予想されるが、分離膜反応器では発生した水素ガスが Pd 分離膜を通過して選択的に水素分圧を減少させ、反応平衡を正反応の方に移動させることが可能である。実際に測定した結果、分離膜の有無によって反応成績が異なり、分離膜によって作動する条件下で触媒の活性をより高く保つことが分かり、アンモニア導入圧力が高くなるほどその差が増加することが確認できた。これは分離膜反応器の使用によって、加圧条件下においても触媒の活性を減少させることなく生成された水素ガスの精製を同時に行うことができることを示した結果である。

以上、本論文は、アンモニア分解触媒のための新規材料の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年10月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。