

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アンモニア合成及び分解における触媒担体上のルテニウムとアニオンの相互作用の役割
Title(English)	Role of Ru-anion interaction on the support surface in synthesis and decomposition of ammonia
著者(和文)	中尾琢哉
Author(English)	Takuya Nakao
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11448号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,多田 朋史,神谷 利夫,原 亨和,北野 政明,平松 秀典,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11448号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	中尾 琢哉	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	細野 秀雄	特命教授	北野政明	准教授
	審査員	多田朋史	特任教授	平松秀典	准教授
		神谷利夫	教授	松石聡	准教授
		原亨和	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

最近、アンモニア合成・分解の触媒反応において、電子化物や水素化物、窒化物を Ru の担体に用いることで、低温・低圧化が進展している。しかしながら、その反応機構の量子計算による解明は未だ緒についた段階である。このような背景から本研究は、担体から金属への電子注入や担体と金属間での原子移動をとともなう触媒反応を促進する金属担体間相互作用の観点から、これらの反応機構の解明と触媒特性の向上を図ることを目的としている。

Chapter 1. “General introduction” (緒言)では、Ru 担持アンモニア合成・分解触媒およびそれらに関する金属担体間相互作用に関する歴史と特徴を総括し、本研究の背景および研究意義を明記し目的を述べている。

Chapter 2. “Control of Ru particle sizes on supports by covalent Ru-anion bonding” では Ru/担体間の化学結合の強さと Ru 粒子サイズの関係を検討した結果を記している。まず担持金属粒子の凝集過程を仮定し、密度汎関数法に基づく理論計算から求めた担持 Ru 単原子の吸着・移動エネルギーの大小から Ru 粒子サイズを予測し、次いで STEM 測定から Ru 粒子径を実測し、予測の妥当性を検証している。各担体上の Ru 単原子の吸着・移動エネルギーの大きさ、Ru/担体アニオン間共有結合の強さは $\text{Ca}_3\text{N}_2 > \text{Ca}_2\text{Si} \gg \text{CaO} > \text{CaF}_2$ となった。STEM 観察により得られた Ru の粒径は吸着・移動エネルギーから得た傾向と一致し、Ru 粒子サイズは担体の比表面積に依存しなかった。以上より Ru/担体アニオン間の共有結合強度が粒子径を支配する要因であること、および、Ru 単原子の吸着エネルギーが担持 Ru 粒子径の指標となることを結論としている。

Chapter 3. “Ammonia synthesis mechanism using Ru-loaded hydride catalyst” では、Ru 担持 Ca_2NH 触媒を用いたアンモニア合成の反応機構および律速段階を、密度汎関数法に基づく第一原理計算とミクロキネティックモデルを用いて検討した結果を記している。実験事実から、Ru/ Ca_2NH によるアンモニア合成の反応場を両者の界面だと仮定し、アンモニア合成の全ての素過程を組み立て、各素反応の解析から、(i)電子注入による窒素開裂の活性化、(ii)担体表面水素を用いた NH_x 形成、(iii)Ru 表面から表面 VH への水素の移動による水素被毒抑制が重要な機構であることを見出している。次に、ミクロキネティックモデルにより各素反応が律速段階だと仮定されたときのターンオーバー頻度(TOF)を求め、第一原理計算(NEB)から求めた値との比較から NH_3 形成が律速段階であることを結論している。また、この TOF は実験値をよく再現することから、提案した反応機構の妥当性を裏づけている。

Chapter 4. “Transition metal-doped Ru nanoparticles loaded on metal hydrides for efficient ammonia synthesis” では、遷移金属(TM)を Ru にドーピングし、VH 生成エネルギーや Ru/水素化物間での水素の移動活性化障壁の傾向を第一原理計算により調べた結果を記している。担体としては Ca_2NH を選択し VH 生成エネルギーを体系的に調べたところ、Ru と比べ VH 生成を促進することができるのは前期周期遷移金属では Sc, Ti, Y, Zr, Nb, La, Hf, Ta が、後期遷移金属では Fe, Co, Rh, Os, Ir であることを見出している。また、H と結合している Ru と TM の電荷が Ru/ Ca_2NH 界面における水素欠陥生成エネルギーの指標となることが分かった。また、Nb, La, Hf, Ta, Os, Ir は Ru-TM/ Ca_2NH 間の水素移動を単体 Ru よりも促進することができることを見出した。以上の結果から Ru に対する適切な TM のドーピングは、Ru/水素化物界面での水素欠陥生成および水素の移動を促進すると結論した。

Chapter 5. “Ammonia decomposition mechanism using C_{12}A_7 ·e⁻ with and without supported Ru” では、Ru 担持および金属担持なし C_{12}A_7 :e⁻を用いたアンモニア分解機構を第一原理計算と実験から解明した結果を記している。まずアンモニア分解機構を第一原理計算により調べ、実験から提案されている C_{12}A_7 :e⁻から Ru への電子注入による N-N 再結合反応の促進機構を第一原理計算により実証した。次に、 C_{12}A_7 :e⁻のみを用いたアンモニア分解が生じるかどうかを第一原理計算で検討し、分解反応が生じることが示唆された。そこで実験的実証を試みたところ、600°C程度からわずか

な活性を示すが、800°CではNH_x種は反応中にC12A7のケージ内に取り込まれ、ケージ内で更なる反応(N-H開裂やN-N再結合)が進行する経路が見出された。

Chapter 6. "General conclusion" (結論)では、本研究における結果を総括している。

以上を要するに、本論文はアンモニアの合成、および分解反応の触媒である遷移金属を担持した電子化物について、その反応機構を第一原理計算により解明を行ったもので、実験では不明であった律速過程の同定し、特性改善の指針を提示している。また、計算から示唆されたアンモニア分解の実験の過程で、C12A7のケージ中に高濃度のN₂分子が形成されるという興味深い事実を見出している。よって、これらの成果は博士(工学)に値すると判断される。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

(博士課程)