

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	窒化物担持ニッケル触媒のアニオン欠陥によるアンモニア分解
Title(English)	Decomposition of ammonia by anion-vacancy site of nitride-supported Ni-based catalysts
著者(和文)	小笠原 気八
Author(English)	Kiya Ogasawara
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12404号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北野 政明,細野 秀雄,原 亨和,松石 聡,鎌田 慶吾,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12404号, Conferred date:2023/3/26, 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		小笠原 気八	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	北野 政明	教授	審査員	鎌田 慶吾	准教授	
	審査員	細野 秀雄	特命教授		片瀬 貴義	准教授	
		原 亨和	教授				
		松石 聡	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「Decomposition of ammonia by anion-vacancy site of nitride-supported Ni-based catalysts」(窒化物担持 Ni 触媒のアニオン欠陥サイトによるアンモニア分解)と題し、様々な窒化物担体と担持 Ni 触媒を組み合わせ、低温で高効率に作動するアンモニア分解触媒の開発とその作用機構の詳細について述べたものであり、英文で書かれ、全 5 章で構成されている。第 1 章では、水素エネルギー社会の実現に向けたアンモニア分解プロセスの重要性、従来のアンモニア分解触媒の設計指針についてまとめた。また、高活性な Ni 担持触媒を開発するために含窒素化合物の表面に形成されるアニオン欠陥サイトを用いたアンモニア分子の活性化機構について提案した。第 2 章では、Ni を用いた高性能なアンモニア分解触媒を開発するために、CaNH を担体材料として検討した。Ni/CaNH 触媒のアンモニア分解活性を評価したところ、従来の Ni 担持酸化物触媒に比べて非常に高い触媒活性を示した。また、Ni/CaNH 触媒の作動温度は Ni 担持酸化物触媒に比べて約 100℃ 程低温化しており CaNH 担体がアンモニア分解反応に対して優れた促進効果を発揮することが明らかとなった。CaNH 担体中の格子 NH²⁻種はアンモニア分解反応中に窒素と水素として放出されアニオン欠陥サイトに 2 つのアニオン電子がトラップされることがわかった。また、欠陥サイトに存在している電子は高い反応性を有しており 50℃ でアンモニア分子を直性活性化できることが明らかとなった。CaNH 担体表面に Ni が担持されることによって格子 NH²⁻種の放出温度が低温化することから担体表面の Ni はアニオン欠陥の形成を主に促進していると考えられる。以上の結果から、Ni/CaNH 触媒表面におけるアンモニア分解反応は Ni と CaNH の界面に形成される NH²⁻欠陥を介した反応機構により進行するものと結論づけられる。第 3 章では、CaNH と同様に岩塩型の結晶構造を有する遷移金属窒化物(TM₂N: TM=Ce, La, Y, Zr, Hf)に着目し窒素空孔形成能とアンモニア分解反応に対する促進効果の関係を調べた。上記の窒化物表面に Ni を担持した触媒のアンモニア分解活性を評価したところ、ランタノイド窒化物(CeN, LaN)が特に優れた促進作用を示すことが明らかとなった。上記窒化物中の格子窒素の反応性を評価するために、N₂-TPD 測定を行い窒素放出温度の評価を行った。その結果、窒素放出温度の序列は CeN<LaN<YN<ZrN<HfN となりランタノイド窒化物中の格子窒素は高い反応性を持つことがわかった。さらに、DFT 計算から各窒化物の窒素空孔形成エネルギーを算出したところ、CeN や LaN は他の窒化物に比べて 100 kJmol⁻¹ 程低い窒素空孔形成エネルギーを有しておりこれらの窒化物中の格子窒素の高い反応性が理論的に実証された。窒化物の窒素空孔形成エネルギーの序列が Ni 担持窒化物触媒の触媒活性の序列と一致していることから、窒化物担体中の格子窒素の反応性がアンモニア分解反応に対する促進効果を決めていることが示唆される。第 4 章では、高い化学的安定性を持つ六方晶チタン酸バリウム(h-BaTiO_{3-x})の酸化物骨格の酸素サイトの一部を窒素で置換することによって水安定な h-BaTiO_{3-x}N_yを開発した。酸窒化物に Ni を担持した触媒のアンモニア分解活性を評価したところ、Ni 担持酸化物触媒(Ni/h-BaTiO_{3-x}, Ni/t-BaTiO₃)に比べて著しく高い触媒性能を示すことが明らかとなった。また、Ni/h-BaTiO_{3-x}N_y触媒は大気不安定な Ni/CaNH や Ni/CeN に匹敵するアンモニア分解活性を示す一方で、水に暴露した後においても優れた触媒として機能することが実証された。以上の結果から、安定な酸化物骨格に窒素種をドーピングすることで水安定かつアンモニア分解反応に優れた促進効果を示す担体材料を開発できることが示された。最後に第 5 章で、本研究を総括した。本研究では、貴金属フリーかつ高性能なアンモニア分解触媒を、窒化物材料を基軸に構築した革新的な研究であり、今後の水素社会構築に向けて工学的見地から重要な成果であると評価できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(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。