The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Supported Binary Alloy Nanoparticle Catalysts for Hydrogen Storage and Release Systems
Author(s)	増田, 晋也
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76544
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　増　田　晋　也　　）	
論文題名	Development of Supported Binary Alloy Nanoparticle Catalysts for Hydrogen Storage and Release Systems (水素の貯蔵/放出システムを構築する担持合金ナノ粒子触媒の開発)

論文内容の要旨

水素は持続可能な次世代エネルギーとして近年注目されているが、貯蔵・運搬時における安全性やエネルギー密度に課題がある。化学的水素貯蔵法は体積および重量当たりの水素貯蔵量が高いため有望視されている。ギ酸(HCOOH)やアンモニアボラン(NH_3BH_3)はその高い水素貯蔵量と共に、低温での水素放出に対して有効な物質である。本論文ではギ酸やアンモニアボランからの水素放出および貯蔵反応に対して有効な担持合金ナノ粒子触媒の開発を目指した。

第1章では、本研究を遂行する上での背景、本論文の目的・各章の概要を述べた。

第2章では、様々な塩基性官能基を修飾した固体触媒を作製し、ギ酸分解・合成反応において未だ調査されていない最適な固体塩基の解明を目指した。両反応における触媒反応の結果、フェニルアミン官能基を修飾した触媒を用いた場合に最も高い性能が得られた。この触媒活性は塩基とギ酸の相互作用の強さと相関関係が見られたことから、程よい塩基性が両反応における中間体の吸着・脱離を促進したため、両方の反応で高い性能が得られたと考えた。

第3章では、前章で用いたSBA-15担体がギ酸合成反応で用いる塩基性溶媒に対して耐久力が低いこと、またギ酸分解反応活性が低かったことから、新しい触媒としてフェニルアミンを修飾したメソポーラスカーボン担体にPdAg合金を担持した触媒を作製した。作製した触媒はギ酸分解および合成反応に対して優れた触媒性能を示すことを見出した。DFT計算からフェニルアミン官能基の存在下で活性化エネルギーが大きく低減するという結果が得られた。さらに本触媒は優れた再利用特性を示したことから、水素の放出/貯蔵システムに対して非常に有望な触媒であることを見出した。

第4章では、塩基を含む原料と含まない原料の比を変更して担体を作製することで塩基性官能基含有量を調整した触媒を作製し、塩基量に対するギ酸合成反応活性への影響を調査した。作製した触媒を用いてギ酸合成反応を行ったところ、窒素含有量の増加と共に活性が増加する傾向が見られ、特にXPSから見積もったフェニルアミンに由来する窒素含有量と非常に良い相関関係を示した。DFT計算からPdAg合金と各窒素種存在下で、炭酸塩の吸着エネルギーおよび律速段階の活性化エネルギーを計算したところ、フェニルアミン基が最も吸着および反応を促進することを見出した。

第5章では、塩基性添加剤を加えない低環境負荷条件で高活性を示す触媒の開発を試みた。カーボン源と窒素含有シリカ源を用いて水およびCO_2との親和性が高い新規材料の開発を試みた。作製した材料にPdAg合金を担持した触媒は純水下でのギ酸合成反応に対して高い性能を示すことを見出した。様々なPd系合金や酸化物担体と比較したところ、PdAg合金が最も高い性能を示し、作製した担体が酸化物担体やカーボン担体よりも優れた性能を示した。CO_2吸着試験やCO_2-TPDから、本担体が特に低温でのCO_2吸着能が高く、CO_2との高い親和性が高活性に寄与したと考えられた。

第6章からはアンモニアボランからの水素生成反応に対して有効な触媒開発を試みた。既存の合金系は数多く報告がなされているため、本論文では平衡状態図からバルクでは合金を形成しないことが知られているRuとNiの合金ナノ粒子形成を志向した。共含浸および水素還元を用いてRuNiを担持した様々な触媒をアンモニアボランからの水素生成反応に応用したところ、RuNi/TiO_2触媒が特異的に高い性能を示し、単一のRu/TiO_2触媒よりも優れた性能が得られた。キャラクタリゼーションから、TiO_2担体上で非平衡RuNi合金ナノ粒子が形成することを見出した。TiO_2担体上でのRuとNiの還元挙動を*in situ* XAFS測定により観察した結果、Ru存在下でNiの還元温度が単一のNiの還元温度よりも大きく低下していたことから、TiO_2上での水素スピルオーバー現象によりRuとNiが合金化したと考えた。

第7章では、前章と同様に平衡状態図からバルクでは合金を形成しないRhとCuの組み合わせに注目し、合金化を試みた。RhやRhCuを担持した数種の酸化物触媒の中で、TiO_2に担持したRhCu触媒のみがRh担持触媒よりも非常に高い性能を示した。HAADF-STEM像やEDXマッピングからTiO_2上でRhCu合金が形成していることを確認した。また、Rh、Cu、RhCuを担持したTiO_2、Al_2O_3、MgO触媒について*in situ* XAFS測定を行うことで詳細な還元温度を決定した。その結果、TiO_2担体上でのみスピルオーバー現象の発現が見られ、RhとCuがほとんど同じ温度で還元していた。この結果より水素スピルオーバーによる合金化メカニズムを提案した。このメカニズムについて補助するため、DFT計算を用いて水素スピルオーバーによるCuの還元過程を計算したところ、実験的に決定した還元温度とよい相関が見られた。

第7章では、本論文の総括を行った。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　増田　晋也　）	
論文審査担当者	（職）　氏　名 主 査　教授　山下　弘巳 副 査　教授　藤本　愼司 副 査　教授　関野　徹

論文審査の結果の要旨

本論文では、次世代エネルギーとして注目されている水素を化学的に貯蔵可能な物質であるギ酸やアンモニアボランをターゲットとし、水素放出(分解)反応または水素貯蔵(合成)反応に有効な固体触媒の開発を目的としている。

本論文は、以下のように要約される。

(1) 様々な塩基性官能基を修飾したメソポーラスシリカ担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒を用いて、ギ酸分解/合成反応下における固体塩基の影響を検討している。様々な官能基の中でもフェニルアミン基を用いた触媒が両反応において最も高活性を示すことを見出している。固体塩基とギ酸の相互作用の強さと活性の間に相関関係が見られたことから、程よい塩基性が反応を促進しつつ、両反応における中間体の安定化を妨げると考えている。

(2) ギ酸分解/合成反応系においてより高性能な触媒の開発を目的とし、フェニレンジアミン官能基を修飾したメソポーラスカーボン担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒の調製を試みている。作製した触媒は合金化による Pd の電子リッチ化、固体修飾塩基による金属ナノ粒子の高分散化、塩基による反応の促進によって、両反応において非常に高い活性および耐久性を示すことを見出している。

(3) 報告が少ないギ酸合成反応における固体塩基の影響についてより詳細に検討している。数種の塩基含有量を調整可能な担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒でギ酸合成反応を行うと、触媒中のフェニルアミン基の含有量の増加に伴い活性が向上する関係性が得られ、理論計算からもこの塩基が最も反応を促進することを見出している。

(4) 従来の報告では、高性能を得るために塩基性溶媒下でギ酸合成反応が行われていたが、低環境負荷のプロセス実現のためには純水下での反応が望まれる。そこで高い塩基含有量の担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒を用いて本反応を行うと、CO_2 と高い親和性を持つ触媒が非常に優れた活性となることを見出している。

(5) アンモニアボランからの水素生成反応に対しては合金触媒が有効であることが知られている。そこで熱力学的に二相分離することが知られている Ru と Ni の金属の組み合わせについてランダムに混ざり合った合金ナノ粒子を作製する方法を新規に開発し、作製した RuNi ランダム合金が本反応に高性能を示すことを見出している。

(6) RuNi 合金と同様に二相分離する金属種として知られている Rh と Cu の組み合わせについて注目し、同様の手法でランダム合金の作製を試みている。本手法で RhCu ランダム合金が形成することを確かめ、アンモニアボランからの水素生成反応に有効であることを示している。また、合金形成メカニズムについて詳細に検討している。

以上のように、本論文では、合金ナノ粒子と様々な担体を組み合わせることで、ギ酸やアンモニアボランからの水素貯蔵/放出反応に対して有効な固体触媒を開発している。また、分光法や理論計算など種々の解析法で触媒性能に与える影響についても詳細に検討しており、材料工学分野や触媒分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。