

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（工学）	氏名	山口 匡 訓
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目 Thermodynamic and Structural Analyses of a Layered Solid Acid Absorbed Ammonia (アンモニアを吸蔵した層状固体酸の熱力学的解析及び構造解析)			
論文審査担当者			
主査	教授	小島 由 継	印
審査委員	教授	鈴木 孝 至	印
審査委員	教授	鬼丸 孝 博	印
審査委員	准教授	宮岡 裕 樹	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>脱炭素社会への移行を目指し、再生可能エネルギーを利用した持続可能なエネルギーシステムの構築に関する研究が盛んに行われている。このシステムを実現するためのエネルギー媒体として、液体水素よりも水素密度の高いアンモニアが注目されている。アンモニアは劇物であるため漏洩時には水が除去材料として利用されてきた。しかし、水のアンモニア蒸気圧は高く、その蒸気圧を下げるため水と固体酸からなる複合アンモニア除去システムが提案された。</p> <p>本論文の著者は種々の固体酸の中でアンモニア吸蔵特性に優れるリン酸ジルコニウムに着目し、アンモニア吸蔵メカニズムに関する知見を得ることを目的として研究を行った。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、エネルギー貯蔵技術としてのアンモニアの特長や課題を述べた。第2章では本論文における研究の着眼点を説明し、その研究目的を述べた。第3章で本研究に使用した試料、装置とその原理及び実験方法が詳細に述べられている。特に、アンモニア濃度組成等温線測定や³¹P 固体核磁気共鳴 (³¹P NMR)測定が要領良く記述されている。</p> <p>第4章が本論文の骨子であり、実験結果及び考察が詳細に記述されている。</p> <p>4.1 では種々の不溶性固体酸（プロトン交換モンモリロナイト、プロトン交換ゼオライト、酸添着活性炭、リン酸ジルコニウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素マグネシウム）の水中におけるアンモニア吸蔵特性を評価・解析した。その結果、リン酸ジルコニウム (ZrP) が最大のアンモニア吸蔵量 (10.2 wt%) と最も低いアンモニア平衡濃度 (1 ppm 以下) を示すことがわかった。X線回折により、リン酸ジルコニウム [α-Zr(HPO₄)₂·H₂O] 1 mol に対してアンモニアが 2 mol 反応したα-Zr(NH₄PO₄)₂·H₂O (ZrP-2NH₃) の生成が確認された。不溶性固体酸のプロトン交換容量から計算されるアンモニア吸蔵量と実験で求めたアンモニア吸蔵量は良い対応を示した。これより、アンモニアはリン酸ジルコニウム中</p>			

のプロトンと反応してアンモニウムイオンに変化しているものと考えられた。

4.2 ではアンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムの熱力学的解析と構造解析を行った。リン酸ジルコニウム-アンモニア系のアンモニア濃度組成等温線から、アンモニア平衡濃度が一定でアンモニア吸蔵量が増加する平衡プラトー濃度が二種類存在することを見出した（一段目のプラトー濃度：0.01ppm 以下，二段目のプラトー濃度：0.8ppm，温度：298K）。一段階目のプラトー濃度はリン酸ジルコニウムとリン酸ジルコニウム 1 モルに対してアンモニア 1 モルを吸蔵した新規安定相（ZrP-NH₃）の共存、二段階目のプラトー濃度は ZrP-NH₃ と ZrP-2NH₃ の共存に基づくことが X 線回折と ³¹P NMR 測定により認められた。

赤外分光分析より、アンモニアがリン酸基のプロトンと共有結合しアンモニウムイオンに変化することが確認された。また、アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウム（ZrP-2NH₃）には、ZrP-NH₃ と比べ、アンモニウムイオンの変角振動に基づく新たなピークが発現した。このピークはアンモニウムイオンとリン酸基に含まれる酸素の水素結合に対応し、水素結合の数はアンモニア吸蔵量が多い ZrP-2NH₃ ほど増加するものと考えられた。

第 5 章ではこれまでに得られた結果を総括している。

以上のように本論文の著者は種々の固体酸の中でリン酸ジルコニウムがアンモニア吸蔵特性にすぐれることを明らかにした。また、アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムには新規安定相（リン酸ジルコニウム 1 モルに対してアンモニア 1 モルを吸蔵）が存在することを見出した。故に、本論文の著者は博士（工学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判断する。

備考 審査の要旨は、1,500 字程度とする。