

論文の要旨

氏名 山口 匡 訓

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)

本研究では、漏洩アンモニアを除去するための複合システムとして、水と酸性を有する固体（固体酸）からなるシステムを提案した。種々の固体酸の中で、層状構造を有するリン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が、最大のアンモニア吸蔵量 (10.2wt%) と最も低いアンモニア平衡濃度 (1ppm 以下) を示した。これにより、複合システムに利用する固体酸の候補として、リン酸ジルコニウムが挙げられた。さらに、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及び構造解析を行った。その結果、リン酸ジルコニウムは二段階でアンモニアを吸蔵し、リン酸ジルコニウム 1 mol に対し、アンモニア 1 mol を吸蔵した安定相の存在を見出した。水とリン酸ジルコニウムを用いた複合システムのアンモニア漏洩模擬試験を行った結果、アンモニア蒸気濃度を 1ppm 以下まで低減できることを確認した。

本論文は、緒言、目的、実験方法、結果・考察、結論の全五章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第一章では、エネルギー貯蔵技術としてのアンモニアの有用性や、アンモニアの実用化に必要な課題を述べた。また、アンモニア漏洩等に対処する方法として、本研究で注目するアンモニア貯蔵材料に関する先行研究や、これらに関わる熱力学の基礎に関して記述を行った。

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。しかし、アンモニアは劇物であるため、漏洩時にはアンモニアの平衡蒸気圧を低減する技術が必要となる。そのため、種々のアンモニア貯蔵材料（金属ハロゲン化物、金属ボロハイドライド、固体酸、酸性を有する液体〈液体酸〉、水等）についての特性評価と構造解析に関する研究が盛んに行われている。これらの中で、アンモニアガスの漏洩時には、アンモニア吸蔵量が多く、資源量の豊富な水が、アンモニア除去材料として主に利用されてきた。しかしながら、アンモニア水の蒸気圧は、アンモニア吸蔵量に比例して高くなるため、アンモニア吸蔵量が増えるにつれ、大気中へアンモニアが放出されることとなる。水中からのアンモニア放出を防ぐために、硫酸などの液体酸と反応させ、アンモニウムイオンに変えるといった手法も取られている。しかしながら、溶解したアンモニ

ウムイオンを水から除去するのは困難である。

第二章では、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。

漏洩アンモニアを除去するために、水と液体酸の利用が考えられるが、その場合、アンモニウムイオンの水中からの除去に関して問題点がある。そこで、水に溶解しない不溶性の固体酸に注目した。

本研究では、この不溶性固体酸と水を組み合わせることで、水の利点を有し、アンモニアガス濃度を下げることができるアンモニア除去システムを提案することを、最初の目的とする。

このシステムにおける固体酸の候補を決めるため、様々な固体酸の水中におけるアンモニア吸着/吸蔵特性を評価することを、第2の目的とする。

固体酸の中で、層状構造を有するリン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZrP) が、最大のアンモニア吸蔵量と最も低い平衡濃度を示した。そこで、アンモニア濃度組成等温線、van't Hoff plot を用いた ZrP のアンモニア吸蔵時における熱力学的解析や、ZrP のアンモニア吸蔵前後における構造変化の X 線回折、核磁気共鳴測定、赤外分光分析、熱重量-質量分析による解析を行うことで、アンモニア吸蔵メカニズムに関する知見を得ることを、第3の目的とする。

第三章では、本研究に使用した試料、装置とその原理、及び実験手順を述べた。

固体酸の水中からのアンモニア吸蔵特性や、ZrP のアンモニア濃度組成等温線は、アンモニア濃度計や水素イオン濃度計を用いて求めた。アンモニアを吸蔵した ZrP のアンモニア放出特性を評価するために、熱重量-質量分析 (TG-MS) 測定を行った。アンモニア吸蔵前後における ZrP の構造を解析するために、粉末 X 線回折 (pXRD)、 ^{31}P 固体核磁気共鳴 (^{31}P NMR)、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行った。

第四章では、種々の固体酸の水中におけるアンモニア吸蔵特性を評価し、ZrP のアンモニア吸蔵における熱力学的特性と安定相の解析、及び、新たなアンモニア除去システムのアンモニアガス除去に関する実験結果を示し、それらに対する考察を述べた。

アンモニア水中における様々な不溶性固体酸のアンモニア吸着/吸蔵特性を評価した。その結果、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濃度 (1 ppm 以下) を示した。

ZrP-アンモニア系のアンモニア濃度組成等温線 (CCI) 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プラトー領域が二種類存在することが分かった。ギブスの相律から、ZrP は、アンモニア吸蔵時に二段階の相転移が起き、アンモニアを吸蔵した ZrP において、二種類の安定相が存在するものと考えられる。従来、 $\text{ZrP} \cdot 2\text{NH}_3$ (ZrP 1 mol に対し、アンモニア 2mol が吸蔵) は存在することが報告されている。このことから、アンモニアを吸蔵した ZrP には新規安定相の存在が見出される。この安定相は ZrP 1 mol に対し、アンモニア 1 mol が吸蔵 ($\text{ZrP} \cdot \text{NH}_3$) しているものと考えられる。ZrP のアンモニア吸蔵に伴う標準エンタルピー変化 ΔH° 及び標準エントロピー変化 ΔS° は、平衡蒸気圧の低いアンモニア貯蔵材料として知られている硫酸水素アンモニウム (NH_4HSO_4) に比べ同程度以下となった。

pXRD 測定の結果、 $\text{ZrP} \cdot \text{NH}_3$ は層状構造を有し、層間距離は、ZrP と同程度で

あるものの、結晶構造の変化が示唆された。また、 ^{31}P NMR 測定から、 $\text{ZrP}\cdot\text{NH}_3$ は、これまで報告されてきた ZrP や $\text{ZrP}\cdot 2\text{NH}_3$ とは異なる高磁場にシフトした新規ピークを有した。これは、P 周りの電子密度が、 ZrP や $\text{ZrP}\cdot 2\text{NH}_3$ に比べ、増加することを示す。アンモニアがリン酸基のプロトンと共有結合（配位結合）し、アンモニウムイオンに変化することが IR 測定から確認されている。プロトンに近接した酸素の電子密度の増加により、リン周りの電子密度が増加したものと考えられる。IR 測定から、アンモニアを吸蔵した ZrP ($\text{ZrP}\cdot 2\text{NH}_3$) には、 $\text{ZrP}\cdot\text{NH}_3$ 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 $\text{ZrP}\cdot 2\text{NH}_3$ ほど増加するものと考えられた。新しいアンモニア除去システムとして、水と ZrP を組み合わせたシステムで、アンモニアガス漏洩時の模擬実験を行った。その結果、1010ppm のアンモニアガスを 1ppm 以下まで除去できることを確認した。

第五章では、第四章で得られた結果及び考察をまとめた。

新しいアンモニア除去システムとして、水と固体酸を複合したシステムを提案した。様々な固体酸の水中におけるアンモニア吸着/吸蔵特性を評価した結果、種々の固体酸の中で、 ZrP が最大のアンモニア吸蔵量を示し、最も低いアンモニア平衡濃度を示すことが分かった。そのため、複合システムに利用する固体酸の候補として ZrP が挙げられた。

ZrP のアンモニア吸蔵時の熱力学的及び構造解析を行った結果、 ZrP は、二段階でアンモニアを吸蔵することが分かった。これは、 ZrP のアンモニア吸蔵時、二段階の相転移が起きることを示唆しており、 ZrP 1 mol に対し、アンモニア 1 mol が吸蔵した新規安定相 ($\text{ZrP}\cdot\text{NH}_3$) の存在を見出した。また、 ZrP のアンモニア吸蔵における ΔH° 及び ΔS° 値が、硫酸水素アンモニウムのアンモニア吸蔵における値と同様であった。そのため、 ZrP とアンモニアが強く結合し、アンモニア水から低濃度までアンモニアを除去できたと考えられる。 $\text{ZrP}\cdot\text{NH}_3$ は、pXRD 及び ^{31}P NMR 測定においても、新しいシグナルが観測された。これらは、断続的に変化したことから、アンモニア吸蔵特性と合致している。

アンモニア除去システム（水、 ZrP ）を用いたアンモニア漏洩模擬試験を行った結果、アンモニア蒸気濃度を 1ppm 以下まで低減できることを確認した。