

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	五舛目 清剛
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 Kinetic Properties of Alkali Metal Amide-Hydrogen System (アルカリ金属アミド-水素系における熱力学及び動力学特性)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	印
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	印
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	印
審査委員	准 教 授	市 川 貴 之	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>現在、アンモニア (NH₃) が高密度な水素貯蔵・輸送媒体として注目されているが、その合成には、400~600 °C、20~40MPa の高温高压、また熱分解には、450 °C 以上の高温の条件を要する。そこで、より温和な条件でアンモニアを合成、分解可能なアンモニア-水素エネルギー変換システムが期待されている。これまで、アルカリ金属アミド-水素系 (MNH₂-H₂系 ; M = Li, Na, K) は 300 °C 以下で水素化反応が進行し、反応後に生成する金属水素化物とアンモニアは室温で反応 (加アンモニア分解) して水素を放出することが報告されている。水素化と加アンモニア分解の反応性はアルカリ金属の周期表の順 (Li<Na<K) に高くなるものの、水素貯蔵・放出量は減少する。そのため、より多くの水素貯蔵・放出量を有する Li 系の反応速度向上が求められてきた。</p> <p>本論文の著者は、リチウムアミド-水素系 (LiNH₂-H₂系) の反応を複合化により制御することを目的とし、下記の研究を行った。また、閉鎖環境における LiNH₂ の水素化反応を利用し、小規模アンモニア合成法確立も目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、水素貯蔵材料としてのアンモニア及びアンモニアをより温和な条件で合成分解が可能なアルカリ金属アミド-水素系についてこれまでの研究の背景を述べ、第2章では本研究の目的が記述されている。第3章で試料の調製方法及び実験方法が詳細に述べられている。特に、粉末 X 線回折測定、赤外分光分析、示差走査熱分析、昇温脱離質量分析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、第5章では実験成果のまとめが述べられている。</p> <p>第4章では複合金属水素化物の加アンモニア分解反応と、その生成物である複合金属アミドと水素の反応特性や、閉鎖環境における LiNH₂ の水素化反応を利用した Li₃N からア</p>			

ンモニア合成を研究している。

複合金属水素化物とアンモニアの反応率は、単体金属水素化物の加成性から予測される反応率と比較して顕著に高い値を示し、60分後の反応率がほぼ100%とKH同等の高い値を示し、水素放出量は1.4倍に向上した。生成物のX線回折測定を行ったところ、未知化合物の回折パターンが観測された。この化合物のFT-IR測定ではアミド由来のピークが観測されたが、 LiNH_2 および KNH_2 由来のピークとは一致しなかった。以上の結果より、複合金属水素化物とアンモニアの反応では、複合金属アミドとして新規アミド相（以下、便宜的に $[\text{LiK}(\text{NH}_2)_2]$ とする）の生成が示唆され、 KNH_2 と同様の高いアンモニア拡散性を有していると考えられた。

$[\text{LiK}(\text{NH}_2)_2]$ の水素化反応は、異なる温度において二段階で進行することが示された。一段階目の水素化過程では、160℃以下の温度でK成分の水素化が選択的に進行し、 KH-LiNH_2 が生成した。さらに、 KH-LiNH_2 中の LiNH_2 は単体 LiNH_2 と比較して高い水素化反応性を示し、複合金属水素化物（ LiH-KH ）が生成した。 KH-LiNH_2 の共晶融解現象により LiNH_2 の融点が下がり水素化反応速度が向上したものと考えられた。

熱力学の観点より水素アンモニア混合ガスの循環及びアンモニアガスの回収が可能な閉鎖ガス循環装置を新たに開発した。この装置を用いて、反応温度300℃、水素圧0.5MPaで LiNH_2 の水素化反応を行った。 LiNH_2 の水素化反応と従来から報告されている Li_3N の水素化反応を組み合わせることで温和な条件下で新規アンモニア合成法を確立した。

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複合金属水素化物（ LiH-KH ）とアンモニアの反応速度が、新規アミド相生成に基づく相乗効果により向上し、新規アミド相と水素の反応温度は KH-LiNH_2 の共晶融解現象により低温化することを見出した。また、 LiNH_2 の水素化反応による温和な条件下での新規アンモニア合成法を確立した。故に、本論文の著者は博士（学術）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。