

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	木村 通
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
<p style="text-align: center;">Catalytic Mechanism of Transition Metal Oxides for Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Magnesium (マグネシウムの水素吸蔵/放出反応における遷移金属酸化物の触媒機構)</p>			
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>マグネシウムの水素吸蔵/放出速度は、遷移金属触媒を添加すると向上することが報告されている。遷移金属元素は空間的に広がりを持つ d 電子を持ち、これが水素分子の反結合性軌道と相互作用することで、水素分子が解離するためのエネルギー障壁を下げる。解離した水素原子は触媒表面を拡散し、水素吸蔵物質に原子状で受け渡される。遷移金属酸化物は遷移金属に比べ優れた触媒効果を発現し、1 mol%の Nb₂O₅ を水素化マグネシウム (MgH₂) 中に高分散させた試料は水素吸蔵反応が室温でも進行することが報告されていた。しかし、その触媒作用メカニズムは不明であった。</p> <p>そこで、本研究では、Mg の水素吸蔵/放出反応速度に対する遷移金属酸化物、特に Nb₂O₅ の Mg への添加効果を詳細に研究し、その律速段階の変化と Nb₂O₅ の触媒機構を明らかにすることを目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第 1 章では、水素を用いたエネルギーシステムを構築するために必要不可欠な技術の一つとして研究されている種々の水素貯蔵物質の種類及び特性について概説している。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、熱重量分析 (TG)、熱脱離質量分析 (TDMS)、ICP 発光分光分析 (ICP-AES)、粉末 X 線回折測定 (XRD)、X 線吸収スペクトル測定 (XAS) が要領良く記述されている。水素との反応速度評価や、熱力学特性を求めるために、ジーベルツタイプ装置が使用されている。</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 章では成果の</p>			

まとめが述べられている。

第4章では Nb_2O_5 を添加した MgH_2 の水素放出特性、水素吸蔵特性解析や Nb_2O_5 の化学状態分析や構造解析を行っている。触媒無添加 Mg においては水素吸蔵するためには 61 kJ/mol の活性化エネルギーが必要であり、放出反応から求めた活性化エネルギーは水素化物生成熱 (ΔH) と、 61 kJ/mol の和である 129 kJ/mol に一致することを認めた。一方、 Nb_2O_5 添加 Mg においては、表面のエネルギー障壁がほぼ無く水素放出の活性化エネルギーは ΔH に一致すると考えられた。吸蔵反応においては、その表面のエネルギー障壁がほぼ 0 となるため、反応律速が表面反応から拡散へ変化すると推測される。つまり、吸蔵の活性化エネルギー 38 kJ/mol という値は Mg 中の水素拡散に起因した活性化エネルギーに対応していることを見出した。

Nb の化学状態変化をその場分析するため、水素吸蔵/放出実験が行える試料セルを作製し、エネルギー分散型 X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を実施した。X 線吸収端近傍構造 (XANES) を解析して Nb_2O_5 は NbO に還元されていることを確認した。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を解析することにより、 Nb 原子まわりの動径分布関数を得た。 Mg の水素吸蔵反応が進行すると共に、第二近接原子 (Nb) のピーク強度が減少する変化が観測された。一方、水素放出前後、一定温度 (室温) 下での動径分布関数を比較した場合、水素吸蔵過程で見られた変化とは逆に、昇温により結晶が成長する結果が得られた。

これらの結果より、水素吸蔵過程において水素分子は Nb 酸化物の表面で解離し内部を拡散するが、その相互作用は非常に弱いため、速やかに Mg に移動して MgH_2 を形成する。また、この水素の内部拡散に伴い NbO の結晶子サイズは減少し、水素放出後では結晶子サイズは増大すると考えられた。

第5章ではこれまでに得られた結果を総括している。

Mg の水素吸蔵/放出反応における Nb_2O_5 の触媒効果は、 Mg 表面での水素分子の解離・再結合に必要なエネルギー障壁を大きく下げることであり、その結果として、水素吸蔵反応の律速段階が変化することを明らかとした。また、水素原子は Nb_2O_5 触媒内部を拡散しており、一般的な遷移金属と異なる触媒機構であることを見出した。

以上より、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。