

論文の要旨

氏名 中嶋 啓太

論文題目 Studies on Sodium Borohydride as an Ammonia Absorbing Material

(アンモニア吸蔵材料としての水素化ホウ素ナトリウムに関する研究)

本研究では、アンモニア(NH_3)のエネルギー又は水素(H_2)キャリアとしての利用に着目し、 NH_3 の利用技術に関する基礎研究として、 NH_3 吸蔵材料や NH_3 を利用した水素貯蔵システムに関する研究を行った。

本論文は、第1章：研究背景、第2章：目的、第3章：実験方法、第4章：結果・考察、第5章：結言の5章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章では、現在の NH_3 の製造方法や利用技術、 H_2 キャリアとしての NH_3 の有用性、 NH_3 を実用するための課題を記述すると共に、本研究で注目する NH_3 吸蔵材料や NH_3 を利用した水素貯蔵システムの先行研究、これらに関わる熱力学や動力学の基礎に関して記述した。

近年、 H_2 を利用した持続可能なエネルギーシステムが注目されているが、実現に向けては未だ多くの技術課題が存在している。その一つに水素貯蔵・輸送技術が挙げられる。中でも、 H_2 をコンパクトに貯蔵・輸送することが可能な水素貯蔵材料に関する研究は世界中で精力的に行われている。 NH_3 は高い重量水素密度・体積水素密度を有するため、水素貯蔵材料又はエネルギーキャリアとして期待されている一方、 NH_3 の利用を実現するために、劇物に指定されている NH_3 の安全な利用方法の確立等、様々な課題がある。様々なハロゲン化合物や水素化ホウ素化合物は NH_3 吸蔵材料として知られており、それぞれの材料の特徴を活かし、水素貯蔵、 NH_3 除去剤、蓄熱、 NH_3 貯蔵等への利用が想定され、研究が進められている。本研究室では、上記のハロゲン化合物や水素化ホウ素化合物について、カチオン種やアニオン種と NH_3 吸蔵特性との相関を系統的に調査してきた。その中で、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)が他の NH_3 吸蔵材料とは異なる特性を示すことが明らかになったが、その NH_3 吸蔵状態の詳細については明らかになっていない。

NH_3 を用いた水素貯蔵システムの一つである $\text{NH}_3\text{-LiH}$ 系では、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下という比較的低温で水素を可逆的に吸蔵/放出する。この系は高い重量水素密度と体積水素密度を有し、一般的な水素貯蔵系と異なり、水素放出が発熱反応で進行するという特徴がある。一方で、水素放出反応における反応速度が非常に遅く、室温、24時間の条件でわずか10%しか進行しない。つまり、本系においては、反応動力学の制御が最も重要な課題であり、これまで多くの触媒に関する研究が成されてきた。これら触媒の中で、チタン(III)塩化物(TiCl_3)を添加した場合に最も反応速度が向上し、24時間で80%以上反応が進行することが報告されている。一方、機械粉碎処理を用いてリチウム水素化物(LiH)表面に TiCl_3 を高分散化させる過程で、 LiH と TiCl_3 が反応しリチウム塩化物(LiCl)が生成することが確認されている。

第2章では、本研究の着眼点について説明し、研究目的を述べた。

本研究では、 NH_3 の利用技術として、 NH_3 吸蔵材料や水素貯蔵材料に注目し、以下の2つのテーマについて研究を行った。

上述したように、 NaBH_4 は NH_3 吸蔵材料の中でも特異な NH_3 吸蔵反応を示し、 NH_3 吸蔵に伴い液化することが予想されている。一方で、室温付近における NH_3 吸蔵状態は NH_3 雰囲気下のみで安定であり、一般的な分析が困難であることから、詳細な化学状態や反応過程については理解されていない。本研究では、 NH_3 雰囲気下で核磁気共鳴(NMR)測定や赤外分光(FT-IR)測定を行い、 NH_3 吸蔵過程の詳細を明らかにすることを目的とした。

NH_3 -LiH水素貯蔵材料系において、高い触媒能を示す TiCl_3 は、試料調整の段階でチタン(Ti)やチタン水素化物(TiH_2)、或いは LiCl といった物質に変化している可能性が示唆されており、その触媒メカニズムは完全には理解されていない。本研究では、Tiや TiH_2 、 LiCl に加えて、 NH_3 吸蔵材料である水素化ホウ素リチウム(LiBH_4)や NaBH_4 の添加物効果を調査し、本系における触媒機構を明らかにすることを目的とした。

第3章では、使用した試料や実験装置及び原理、実験手順を述べた。

NaBH_4 の NH_3 吸蔵特性は、圧力-組成-等温線(PCI)測定により評価した。さらに、PCI測定における試料容器を NH_3 雰囲気下で利用可能なNMRチューブやFT-IR測定用セルに置き換え、PCI測定とNMR測定やFTIR測定を組み合わせることで、 NH_3 雰囲気下において任意の量の NH_3 を吸蔵した NaBH_4 の分光分析を行った。

NH_3 -LiH系において、添加物をLiH中に分散させるために、遊星型ボールミリングによる機械粉碎処理を行った。 NH_3 との反応における反応率は、反応前後における質量変化から見積もった。また、反応前後における試料の相同定を行うためにX線回折測定を行った。

第4章では、 NaBH_4 の NH_3 吸蔵特性とその状態評価、及び、 NH_3 -LiH系における触媒メカニズムに関する実験結果を示し、それらに対する考察を述べた。

平衡圧下において ^{11}B NMR測定を行った結果、ブロードなシグナルとシャープなシグナルの2種類が観測され、固体 NaBH_4 と液体 $\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$ が共存していることが分かった。さらに、平衡圧よりも高い圧力領域においては、シャープなシグナルのみが観測されたことから、すべての濃度領域で NaBH_4 の NH_3 吸蔵状態が液体であることが示唆された。FT-IR測定の結果、 NaBH_4 のB-H結合の伸縮振動に由来する吸収ピークが NH_3 吸蔵前後で複数から1本に変化した。これは、固体の NaBH_4 が NH_3 吸蔵により液化し、B-H結合の状態が平均化されたためであると考えられる。さらに、平衡圧力よりも高い圧力下における ^1H NMR測定を行った結果、 NaBH_4 及び NH_3 に由来するシグナルが観測され、 NH_3 濃度が増加するに従い、いずれの物質に由来する化学シフトも連続的に変化する結果が得られた。すなわち、これら物質は互いに相互作用しながら、液体の NH_3 吸蔵状態を形成していることが示唆された。さらに、先行研究を考慮すると、この化学状態の変化は、 NH_3 分子間の水素結合の強さの変化や、 NaBH_4 のBH結合の分極に由来すると考えられる。 NaBH_4 のPCI測定結果に対して、溶液論による解析を行った結果、 NH_3 吸蔵により液化した NaBH_4 の NH_3 吸蔵状態は、 NH_3 濃度

が増加するに従い、正則溶液から理想溶液に変化してくことが分かった。

Ti, TiH₂, LiCl の NH₃-LiH 系の水素放出反応における添加効果について調査した結果、LiCl のみが明確な触媒効果を示した。LiCl は NH₃ 吸蔵材料であることが知られており、この NH₃ 吸蔵特性が触媒能に寄与している可能性があるため、他の NH₃ 吸蔵物質として、LiBH₄ と NaBH₄ の添加効果も調査した。その結果、いずれの添加物も触媒能を示した。特に、NaBH₄ を添加した場合には、12 時間で 90%以上反応が進行した。次に、NH₃ 吸蔵特性と NH₃-LiH 系の動力学特性の相関性を明確にするために、LiBH₄ は NH₃ を吸蔵するが、LiCl は NH₃ を吸蔵しない圧力条件下で実験を実施した。その結果、LiBH₄ は触媒効果を示したが、LiCl の触媒効果は消失し添加物を加えない場合と同等の速度で反応が進行することがわかった。すなわち、これら触媒の有する NH₃ 吸蔵プラトー圧以下の条件では触媒能が失われることが分かった。以上より、触媒の NH₃ 吸蔵特性と NH₃-LiH 系の動力学特性に相関性があることが見出された。これらの結果を踏まえ、触媒の反応メカニズムは次のようであると考えられる。まず触媒が NH₃ を分子状で吸蔵し、NH₃ の濃縮状態が形成される。先行研究において、NH₃ 吸蔵材料に吸蔵された NH₃ 分子は高いモビリティを有することが示唆されていることから、吸蔵、濃縮された NH₃ は触媒内を速やかに拡散し LiH 表面に到達することで、水素放出反応が進行すると考えられる。このようなプロセスを経ることで、NH₃ と LiH の接触頻度が多くなり、結果として反応速度が向上したと考えられる。このような触媒メカニズムは、一般的な気体分子解離触媒とは異なる。

第 5 章では第 4 章で得られた結果及び考察をまとめた。

NaBH₄ の NH₃ 吸蔵過程を NH₃ 雰囲気下 NMR 測定や FTIR 測定を用いて分析し、議論した。NaBH₄ の NH₃ 吸蔵反応により形成される Na(NH₃)_xBH₄ (x ≥ 2) はすべての濃度領域で液体であり、NH₃ 濃度の増加に従い、NaBH₄ や NH₃ の ¹H NMR シグナルが連続的に変化することが分かった。従って、NaBH₄ の液化を伴う NH₃ 吸蔵反応は、NH₃ 濃度の変化に伴い、NH₃ 中の NH 結合や NaBH₄ 中の BH 結合が互いに相互作用し、化学状態を変化させながら、進行すると考えられる。

NH₃-LiH 系の水素放出反応において、金属等よりも NH₃ 吸蔵物質が明確な触媒能を示し、特に NaBH₄ は高い触媒能を示した。本系における NH₃ 吸蔵材料の触媒反応は、一般的な固相-気相反応に用いられる Pt 等の気相解離触媒とは全く異なり、触媒中に吸蔵され濃縮された NH₃ と LiH の接触頻度が高くなることにより、反応が促進されるというメカニズムを有すると考えられる。