

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	中 嶋 啓 太
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
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)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	印
審査委員	教 授	鬼 丸 孝 博	印
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	印
審査委員	准 教 授	宮 岡 裕 樹	印
審査委員	工学研究科教授	市 川 貴 之	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>水素を利用した持続可能なエネルギーシステム実現に向けての課題の一つに水素貯蔵・輸送技術が挙げられる。中でも、水素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。アンモニア(NH₃)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として期待されている。一方、NH₃は劇物に指定されているため安全に利用する方法の確立等が課題である。NH₃の蒸気圧を低減させることにより安全性は向上するものと考えられ、種々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NH₃吸蔵特性との相関が系統的に調査されてきた。その中で、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)が他のNH₃吸蔵材料とは異なる特性を示すことが報告されたが、そのNH₃吸蔵状態の詳細については不明であった。</p> <p>本論文の著者は、NH₃を吸蔵したNaBH₄の化学状態を明らかにすることを目的として下記の研究を行った。また、NH₃-LiH系においてNaBH₄の触媒効果の評価と解析も目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、本研究で注目するNH₃吸蔵材料やNH₃を利用した水素貯蔵システム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、核磁気共鳴(NMR)やフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)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NaBH₄のNH₃吸蔵過程をNMRとFT-IRで解析した。NH₃を吸蔵したNaBH₄とNH₃のプラトー領域における平衡圧(プラトー圧)下において¹¹B NMR測定を行った結果、ブロードなピークとシャープなピークの2種類が観測され、固体NaBH₄と液体Na(NH₃)₂BH₄</p>			

が共存していることが分かった。さらに、プラトー圧よりも高い圧力領域においては、シャープなピーク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見出された。

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 (4 本) 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た。さらに、プラトー圧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 に由来するピークが観測され、 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、 NaBH_4 と NH_3 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された。

NaBH_4 の圧力組成等温線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 (混合によるエンタルピー変化が有る溶液) から理想溶液 (混合によるエンタルピー変化がゼロの溶液) に変化してくることが分かった。

4.2 では NH_3 -LiH 系の水素放出反応における NaBH_4 の触媒効果について研究した。プラトー圧以上で NaBH_4 を添加した場合には、12 時間で 90%以上反応が進行した。一方、プラトー圧以下の条件では触媒能が失われた。これより、 NaBH_4 が NH_3 を吸蔵してその濃縮状態が形成されることが触媒効果発現に重要な役割を果たしてい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 NH_3 と NaBH_4 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を明らかにした。また、 NH_3 -LiH 系において NaBH_4 の触媒効果がプラトー圧前後で大きく変わることを見出した。

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。

備考 審査の要旨は、1,500 字程度とする。