

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 学 術 )	氏名	青 木 泰 平
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Thermodynamics and Kinetics of Ammine Complexes (アンミン錯体の熱力学と動力学)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	
審査委員	総合科学研究科准教授	市 川 貴 之	
〔論文審査の要旨〕			
<p>アンモニア(NH<sub>3</sub>)は17.8 wt%という高い重量水素密度を有し、且つ常温で液化するために高密度化が可能であることから水素キャリアとして期待されている。一方でNH<sub>3</sub>は劇物で有り、エネルギーとして利用する場合その安全性向上が求められてきた。安全性向上の手法としてNH<sub>3</sub>蒸気圧低減が挙げられる。ハロゲン化物等はNH<sub>3</sub>を配位子とするアンミン錯体を形成する。アンミン錯体のNH<sub>3</sub>蒸気圧はNH<sub>3</sub>に比べ低くなるものの、化学構造との関係は明らかになっていなかった。</p> <p>本論文の著者は、アンミン錯体のNH<sub>3</sub>蒸気圧と化学構造との関係解明を目的とし、下記の研究を行った。また、NH<sub>3</sub>吸蔵反応過程の制御も目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、アンミン錯体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、圧力-組成-等温線測定、粉末X線回折測定、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。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>4.1ではハロゲン化物やボロハイドライド等のNH<sub>3</sub>吸蔵特性(平衡蒸気圧、吸蔵量)を圧力-組成-等温線測定によって評価し、電気陰性度との関係を研究した。これまでにいくつかのアンミン錯体についてNH<sub>3</sub>蒸気圧の値が報告されているが、測定圧力が0.1MPa以下であった。本研究では約1 MPaの圧力上限を有する圧力-組成-等温線測定装置を作製した。この装置を用い、種々のハロゲン化物やボロハイドライドのNH<sub>3</sub>吸蔵特性と電気陰性度の関係を系統的に研究した。その結果、カチオンの電気陰性度が大きいほどNH<sub>3</sub>蒸気圧は低下し、アニオンの電気陰性度が大きいほど上昇した。また、ア</p>			

ニオンとカチオンの電気陰性度の差が小さいほど、アンミン錯体の  $\text{NH}_3$  蒸気圧が低下した。 $\text{NH}_3$  吸蔵材料が示すアニオンとカチオンの電気陰性度の差から、アンミン錯体が有する  $\text{NH}_3$  蒸気圧を概ね予測することが可能となった。

4.2 ではアニオンとカチオンの電気陰性度の差が小さく  $\text{NH}_3$  蒸気圧の低い塩化マグネシウムについて、アンミン錯体形成反応を研究した。塩化マグネシウムのアンミン錯体には熱力学的に安定な mono, di, hexa-の3相  $[\text{MgCl}_2(\text{NH}_3)_n, n=1,2,6]$  が存在する。本研究では塩化マグネシウムの  $\text{NH}_3$  吸蔵過程において形成される3相のアンミン錯体 ( $n=1,2,6$ ) と  $\text{NH}_3$  蒸気圧の関係性について活性化有無の影響を検討した。活性化前、塩化マグネシウムは室温で  $\text{NH}_3$  を吸蔵し、三つのアンミン錯体相の中で熱力学的に最も不安定なヘキサアンミン錯体  $[\text{MgCl}_2(\text{NH}_3)_6]$  を形成した。アンミン錯体の結晶構造の幾何学的な解析から、ジアンミン錯体  $[\text{MgCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  形成の反応経路では、 $\text{NH}_3$  吸蔵時、より大きな活性化エネルギーが必要と考えられた。 $\text{NH}_3$  吸蔵放出処理によって活性化した塩化マグネシウムは高温 (300, 100°C) で  $\text{NH}_3$  を吸蔵し、蒸気圧の低い低配位のモノアンミン錯体やジアンミン錯体を形成した。また、機械的粉碎処理によって活性化した塩化マグネシウムは室温でも  $\text{NH}_3$  を吸蔵し一部モノアンミン錯体やジアンミン錯体を形成した。

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ハロゲン化物やボロハイドライドの電気陰性度と  $\text{NH}_3$  蒸気圧との間に相関が存在することを初めて実験的に示した。また、塩化マグネシウムの機械的粉碎処理によって、室温でもモノアンミン錯体やジアンミン錯体が一部形成されることを見出した。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。