



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Improvement on Hydrogen Storage Property of Ammonia Borane System and Aluminum Hydride System [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 忠賢
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13785号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75878
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Chunghyun_Lee_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 李 忠賢

学 位 論 文 題 名

Improvement on Hydrogen Storage Property of Ammonia Borane System and Aluminum Hydride System

(アンモニアボラン系および水素化アルミニウム系材料の水素貯蔵特性改善に関する研究)

本研究では、高容量水素貯蔵材料として注目されている二種類の水素化物について水素放出特性を調査し、より高性能な材料の研究開発を実施した。一つは、アンモニアボラン系 (NH_3BH_3 、以下 AB) である。AB 系は、最大の水素貯蔵量が 19.4mass% で比較的低温で 12mass% の水素放出が可能な材料である。この材料の欠点は、水素放出に伴い副生成ガスが発生すること、再水素化が困難なことである。これらの欠点を克服するために、本研究では AB と金属水素化物の複合化を図った。もう一つは、水素化アルミニウム系 (AlH_3 、以下 Alane) である。Alane の場合、水素放出反応速度が遅い点が大きな課題である。 NbF_5 を準安定相の $\gamma\text{-AlH}_3$ に添加する事で水素放出速度が改善した報告があるが、安定相の $\alpha\text{-AlH}_3$ に添加した際の効果および詳細な機構は不明である。本研究では、 $\alpha\text{-AlH}_3$ に Nb 系の化合物を添加し、水素放出速度への効果を詳細に検討した。本論文は全 7 章で構成され、各章の要約は以下のとおりである。

第 1 章では、水素のエネルギー利用の意義、水素貯蔵材料の必要性と代表的な水素貯蔵材料および AB 系、Alane 系材料について俯瞰した。

第 2 章では、容易に $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ を作製する方法について述べた。出発物質として AB と MgH_2 は固定し、 NaH 、 NaNH_2 と NaBH_4 をそれぞれ 3:1:1 の比率で混合した。その後、同様のボールミリング条件で試料を作製した。各試料を XRD と TG-DTA-MS で評価し、 $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ 作製可否を確認した。AB- MgH_2 - NaH 混合試料および AB- MgH_2 - NaNH_2 混合試料では $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ の相が観測されたが、AB- MgH_2 - NaBH_4 混合試料では $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ の相が観られなかった。ここで、 NaH 、 NaNH_2 は AB と反応性が非常に高く、特に NaNH_2 の場合手で混合するだけでも反応した。一方、 NaBH_4 は AB と反応しなかった。これにより、 $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ の相が生成されるには AB と Na 化合物の反応性が重要であると考えられる。

第 3 章では、 $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ および $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の比較と分解反応について調査した。AB、 MgH_2 と NaNH_2 をモル比 3:1:1 と 4:1:2 で混合し、12 時間ボールミリングで試料を作製した。モル比 3:1:1 試料の場合、4 段階の水素放出反応のうち一つの吸熱反応が観察された。また、全ての分解温度で出発物質である MgH_2 の存在が確認された。先行研究の $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ と $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の XRD 結果が類似であることから、以下の反応が起きたと考えられる。

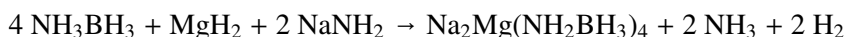


一方、モル比 4:1:2 試料では、単一吸熱反応で水素を放出した。ただし、アンモニアを吸蔵している未知な相が確認された。アンモニアを放出した後には $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ のみが存在し、水素放出後にはアモルファスの状態であった。

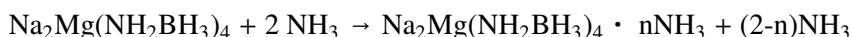
第 4 章では、 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の再水素化を確認した。 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の水素放出エンタルピー変化は約 -4kJ/mol であって、水素化に数 GPa の圧力が必要である。Spring-8 の高圧水素化実

験装置を利用し、 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の再水素化実験を行った。MS の結果から再水素化後に水素の放出は観察されたが、 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ の存在は確認できなかった。未知な点が多いが、AB 再水素化が部分的に達成できた可能性が示された。

第 5 章では、第 3 章で述べたアンモニア吸蔵相について調査した。 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ は以下の反応式で生成される。



この反応で放出されたアンモニアが $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ に吸収され、次式のようにアンモニア吸蔵相を生成すると考えられる。



$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ のアンモニア吸蔵・放出を確認するために、 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ を 100 °C で熱処理しアンモニアを放出した。そして、PCI(Pressure-Composition Isothermal) 測定でアンモニアの吸蔵・放出を確認した。その結果、1 気圧のアンモニア下で 1 モルの $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ 当たり 5 モルのアンモニアを固相として吸蔵することが分かった。その後、アンモニアの圧力を 6 気圧まで上圧することで $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ のアンモニア吸蔵相は液化し、最大 15 モル以上のアンモニアを吸蔵した。

第 6 章では、Alane の水素放出速度における Nb 系添加物の効果について調査した。Nb、 Nb_2O_5 と NbF_5 を添加し、Alane の水素放出速度の改善を確認した。Nb と Nb_2O_5 の場合、Nb 化合物の存在が確認されたが、 NbF_5 は微細に分散していることが分かった。 NbF_5 を添加した試料の反応速度が最も高かったことから、Alane の表面に添加物が微細に分散していることが反応速度改善に重要な要素であると考えられる。

第 7 章では第 2 章から第 6 章まで得られた主な結果をまとめて論文の総括とした。本研究において、有望な水素貯蔵材料である AB と Alane の欠点を改善することができた。又、 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ は新たなアンモニア吸蔵相を発見し、アンモニア貯蔵および輸送の媒体にも応用できると期待される。