



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 李 忠賢

審査担当者 主 査 准教授 磯部 繁人
副 査 教 授 橋本 直幸
副 査 教 授 秋山 友宏
副 査 教 授 上田 幹人

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)

水素を二次エネルギーとして利用することは、エネルギー消費平準化の観点で有望である。水素利用に際し、高容量水素貯蔵材料の実現が望まれる。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(以下 $\text{AB}:\text{NH}_3\text{BH}_3$)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、再水素貯蔵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。二つ目は、水素化アルミニウム系(以下 $\text{Alane}:\text{AlH}_3$)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及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。

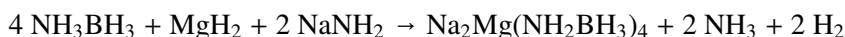
第 2 章では、容易に $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ を作製する方法について述べた。出発物質として AB と MgH_2 は固定し、 NaH 、 NaNH_2 と NaBH_4 をそれぞれ 3:1:1 の比率で混合した。その後、同様なボールミリング条件で試料を作製した。各試料を XRD と TG-DTA-MS で評価し、 $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ 作製可否を確認した。 NaH と NaNH_2 試料は $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ の作製に成功したが、 NaBH_4 試料は混合物のままで変化は見られなかった。これにより、 $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ の作製には AB と Na-系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、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、第3章で述べたアンモニア吸蔵相について調査した。 $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ を作製する反応は次の式である。



この反応で生成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、アンモニア吸蔵相を生成すると考えられる。そこで、PCI 測定で $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ のアンモニア吸蔵・放出を確認した。結果、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体化し、最大15モル以上のアンモニアを吸蔵した。

第5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ため、可逆的な水素吸蔵放出反応を見出したと言える。

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。TEM観察等の結果からAlaneの表面に添加物が微細に分布していることが反応速度改善に重要な要素であることが判明した。

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。

以上を要するに、本学位論文では、これまで実現されなかったAB系材料の可逆的な水素吸蔵放出反応を見出し、触媒によるAlaneの水素放出反応速度の改善を見出した。更に、AB系材料にはアンモニア吸蔵材料としての高い可能性があることを見出した。これらの知見は、材料工学のなかでもエネルギー材料の分野で特に大きな成果であると考えられる。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があると認める。