

# 論文の要旨

氏 名 青木 泰平

論文題目 Thermodynamics and Kinetics of Ammine Complexes  
(アンミン錯体の熱力学と動力学)

本研究では、アンミン錯体を形成する種々のハロゲン化物や錯体水素化物のアンモニア吸蔵特性を評価し、熱力学的あるいは動力学的観点から解析することで、アンミン錯体の平衡蒸気圧を制御する因子を明らかにした。

本論文は、研究に関する背景、目的、実験方法、結果と考察、結言の5章で構成される。各章ごとの概要を以下に記載する。

第1章では、水素を利用した持続可能エネルギーシステム、水素貯蔵物質としてのアンモニア( $\text{NH}_3$ )、 $\text{NH}_3$ 利用技術としてのアンミン錯体の位置づけや先行研究について述べた。

現在、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の排出量の削減や将来的な化石燃料の枯渇が世界的な課題となっている。この課題克服には自然エネルギーの利用が不可欠であるが、地理的あるいは時間的な制約を受けるこれら自然エネルギーを有効に使用するためには、二次エネルギーの利用が必要となる。水素はその候補の一つとして挙げられ、水素の貯蔵・輸送媒体に関する研究が精力的に行われている。

$\text{NH}_3$  は高い重量及び体積水素密度を有するため、水素の貯蔵・輸送媒体として近年注目されている。 $\text{NH}_3$  を水素の貯蔵・輸送媒体として取り扱う上で、その毒性あるいは腐食性が問題視されており、 $\text{NH}_3$  を安全に利用するための各種要素技術を確立する必要がある。

ある種のハロゲン化物は $\text{NH}_3$ を分子状で吸蔵することでアンミン錯体を形成することが報告されている。これらアンミン錯体形成を利用することで、 $\text{NH}_3$  平衡圧力を $\text{NH}_3$  単体より低くすることが可能であることは $\text{NH}_3$  利用において重要な特徴であると言える。近年、 $\text{NH}_3$  が水素の貯蔵・輸送媒体として注目されていることで、アンミン錯体に関する研究が多数報告されるようになったが、その熱力学、及び動力学の詳細については未だ明らかになっていないのが現状である。

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。

前述したように $\text{NH}_3$  を水素の貯蔵・輸送媒体として取り扱う上では、その利用技術を確立することが重要である。本研究では、アンミン錯体の $\text{NH}_3$  吸蔵特性を詳細に評価し、熱力学的と動力学の二つの観点から解析を行うことで、その制御因子を明らかにすることを目的とした。

熱力学的観点からの研究では、種々のハロゲン化物あるいは錯体水素化物の

NH<sub>3</sub> 吸蔵特性を系統的に評価・解析し、NH<sub>3</sub> 吸蔵物質の化学構造とその物質から形成されるアンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力の相関性を明らかにすることを目的とした。

動力学的観点からの研究では、代表的な NH<sub>3</sub> 吸蔵物質として知られる塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)に注目し、種々の活性化処理を施した試料の NH<sub>3</sub> 吸蔵特性や吸蔵状態を評価・解析することで、動力学制御因子を解明することを目的とした。

上述の研究を通して、NH<sub>3</sub> 利用技術としてのアンミン錯体の設計指針を見出す。

第 3 章では、本研究で使用した試料、実験装置及びその原理、実験方法について述べた。

試料の活性化として、市販の高純度試料に対し、NH<sub>3</sub> を一度吸蔵/放出させる NH<sub>3</sub> 吸蔵放出処理、ボールミリングによる機械粉碎処理を行った。また、293-573 K の温度域で特性評価を行うことで熱的な活性化についても検討した。NH<sub>3</sub> 吸蔵特性は、容量法による圧力-組成等温線 (PC-isotherms) 測定により評価した。ここで、高圧領域での特性評価には自作の装置を用いた。NH<sub>3</sub> 放出特性は、熱重量及び脱離ガス質量分析(TG-MS)測定と示唆熱走査熱量分析(DSC)測定により評価した。アンミン錯体の形成過程における構造変化をその場観察するため、NH<sub>3</sub> 雰囲気での X 線回折(In-situ XRD)測定を行った。

第 4 章では、4.1 で熱力学的観点からの研究、4.2 で動力学的観点からの研究それぞれに関する結果と考察を述べた。

4.1 の熱力学的観点からの研究では、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(アンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力、吸蔵量)を PC-isotherms 測定によって系統的に評価し、それによって得られたアンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力と NH<sub>3</sub> を吸蔵する化合物の化学構造との相関性について議論した。これまでにいくつかアンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力等の熱力学的データが報告されているが、それらの実験での測定圧力は 0.1 MPa 以下に制限されていたため室温付近で 0.1 MPa を超える蒸気圧を有するアンミン錯体の評価は困難であった。本研究で用いている PC-isotherms 装置は自身で設計と組立てを行ったものであり、この装置の圧力についての測定上限(約 1 MPa)は室温での液体 NH<sub>3</sub> 蒸気圧を上回る。この PC-isotherms 装置を用いて実験を行うことで、これまでに成されていない 293 K あるいは 323 K での種々の物質の NH<sub>3</sub> 吸蔵特性を系統的に評価することが可能となった。本研究で用いたイオン性化合物であるハロゲン化物及び錯体水素化物においては、カチオンの電気陰性度が大きいほどアンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力は低く、アニオンの電気陰性度が大きいほどアンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力が高い、という傾向が見いだされた。すなわち、このような系統的研究により、アンミン錯体の NH<sub>3</sub> 平衡圧力と NH<sub>3</sub> を吸蔵する物質のカチオンあるいはアニオンの電気陰性度との相関性が明らかになった。

4.2 の動力学的観点からの研究では、熱力学的な安定性の異なる 3 相のアンミン錯体を形成する塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を対象試料として、活性化処理の検討及びその NH<sub>3</sub> 吸蔵特性の詳細な評価・解析を行った。PC-isotherms 測定により、MgCl<sub>2</sub> の 293 K での NH<sub>3</sub> 吸蔵反応においては、MgCl<sub>2</sub> が形成する 3 相のアンミン錯体の

中で最も熱力学的に不安定な hexa-アンミン錯体( $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ )が優先的に形成されることが示唆された。また、熱力学的に安定な低配位のアンミン錯体である mono-アンミン錯体( $\text{Mg}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ )や di-アンミン錯体( $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ )は、 $\text{NH}_3$  吸蔵温度を高くする熱的活性化、或いはミリング処理による機械的活性化によって形成されることが明らかとなった。これまでに報告されている  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  の結晶構造から Mg の相対的な位置関係を幾何学的に解析したところ、 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  の Mg 配列は  $\text{MgCl}_2$  と類似であった一方、低配位アンミン錯体は歪んだ原子配置になっていることがわかった。この結果は、低配位アンミン錯体の形成における構成原子の再配列過程に大きな動力的なエネルギー障壁が存在していることを示唆している。これは、熱的活性化やミリング処理によって低配位アンミン錯体形成が進行するという結果と矛盾しない。従って、アンミン錯体形成の動力学においては、原子の再配列、すなわち原子拡散が重要な制御因子であると結論される。

第 5 章では第 4 章で得られた結果及び考察をまとめた。

本研究では、ハロゲン化合物及び錯体水素化合物の  $\text{NH}_3$  吸蔵反応について、熱力学あるいは動力学の観点からの評価・解析を行った。

熱力学的観点からの研究では、種々の化合物について系統的に  $\text{NH}_3$  吸蔵特性を評価した結果、熱力学特性によって決定されるアンミン錯体の平衡圧力は  $\text{NH}_3$  吸蔵物質のカチオン或いはアニオンの電気陰性度と相関性があることが見いだされた。

動力的観点からの研究では、 $\text{MgCl}_2$  の活性化が不十分である場合、熱力学的な安定性のことなる 3 相のアンミン錯体のうち最も熱力学的に不安定なアンミン錯体である  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  が  $\text{MgCl}_2$  の  $\text{NH}_3$  吸蔵によって直接的に形成されることが明らかになった。試料の活性化によって、熱力学的により安定な低配位アンミン錯体  $\text{Mg}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  及び  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  の形成が進行すること、結晶構造の幾何学的解析から低配位アンミン錯体の Mg 配列が  $\text{MgCl}_2$  と異なることから、原子拡散が動力学制御因子であることが示唆された。

本研究により、次世代エネルギーシステムにおいて、用途に応じて最適な  $\text{NH}_3$  吸蔵物質を設計するための熱力学的及び動力的制御因子が明らかとなった。