

学位論文題名

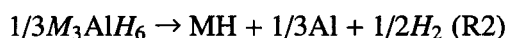
Nano-microscopic Study on De-hydrogenation Process of Alkali Metal Alanates

(アルカリ金属アラネートの脱水素化反応のナノ・ミクロレベルの研究)

学位論文内容の要旨

Alkali metal alanates (alkali metal aluminum hydrides), such as NaAlH_4 , LiAlH_4 and KAlH_4 , have high capacities of hydrogen. Hence they have been investigated as candidates for hydrogen storage materials. In 1997, it is reported that Ti-based catalysts could improve the kinetics of alanates. Alanates attract considerable attentions because of its high amount of hydrogen release and simultaneously rapid hydrogen desorption/absorption rate (with catalysts). Nowadays, two alkali metal alanates, NaAlH_4 and LiAlH_4 have been the priority research target as the application candidates for hydrogen storage materials which are applied in hydrogen vehicle. KAlH_4 is not considered as practical hydrogen storage materials. Therefore in this dissertation, LiAlH_4 and NaAlH_4 have been selected and investigated.

Two steps of de-hydrogenation have been demonstrated on alkali metal alanates (MAlH_4 , $\text{M}=\text{Li, Na}$) as shown below.



Formation of Al₃ phase transition, state of Ti and de-hydrogenation mechanism during the thermo-decomposition of both pure and catalyzed alkali metal alanates have been researched and discussed. Brief introduction of hydrogen energy and hydrogen storage materials especially the promising candidate alanates has been given in the Chapter 1.

Details of experimental methods have been showed in Chapter 2. In this dissertation, the de-hydrogenation processes of both pure and TiCl_3 catalyzed MAlH_4 have been investigated by using TEM, EDS, XRD and TG-DTA. A new experimental method named Plastic Bag Method was developed to observe air-sensitive samples (such as MAlH_4) on microstructure and phase distribution without exposure to air during the holder transfer process into the TEM.

In Chapter 3, in order to reduce the electron beam damage to the samples, ex-situ TEM observations have been performed and AR1 (after R1) and AR2 (after R2) samples of LiAlH_4 have been prepared and then observed. The decomposition of pure LiAlH_4 has three steps. 1) A melting reaction will first occur at the melting point and then 2) liquid-to-solid reaction of R1 and 3) solid-to-solid reaction of R2. Due to the melting process, the R1 is actually the

liquid-to-solid reaction. The size of Al formed from R1 is as large as 1 to 5 μ m. Relatively small size of Al single crystals (300-600 nm) tend to be formed during R2. TiCl_3 catalyzed LiAlH_4 is made by ball milling LiAlH_4 with TiCl_3 . By BM, the size of LiAlH_4 particles is reduced and defects are introduced to bulk. During BM, TiCl_3 reacts with the matrix LiAlH_4 and form amorphous Ti and crystal LiCl. The Al formed from both R1 and R2 have a very small size of less than 100 nm. The different crystallization of Al in R1 and R2 indicates that mass transfer plays a very important role in the de-hydrogenation of LiAlH_4 .

In Chapter 4, in order to compare with the de-hydrogenation process of LiAlH_4 , de-hydrogenation process of NaAlH_4 was investigated. Liquid-to-solid reaction was also found in the de-hydrogenation of NaAlH_4 . And large polycrystalline Al was formed in R1 and small single crystal Al was formed in R2. The size of Al from both R1 and R2 was reduced to less than 100 nm when TiCl_3 was doped. These similar results indicate that the de-hydrogenation of NaAlH_4 is quite similar with that of LiAlH_4 .

In order to understand the reason for the different thermal kinetics on de-hydrogenation of MAI_4 , structure, chemical bonding of LiAlH_4 and NaAlH_4 are discussed in Chapter 5. Finally the conclusion on de-hydrogenation of alkali metal alanates has been discussed in Chapter 6. Models on de-hydrogenation mechanisms of both pure and catalyzed alkali metal alanates have been given.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 秋 山 友 宏
副 査 准教授 橋 本 直 幸

学 位 論 文 題 名

Nano-microscopic Study on De-hydrogenation Process of Alkali Metal Alanates

(アルカリ金属アラネートの脱水素化反応のナノ・ミクロレベルの研究)

アラネート(アルカリ金属アルミニウム水素化物)は水素含有率が大きいので、有力な水素吸蔵物質であるが、その低い反応速度に課題がある。また、この系の反応は二段反応であり、触媒の効果の詳細も明確ではない。このため、著者は代表的なアラネートである NaAlH_4 と LiAlH_4 を対象として脱水素化反応のナノ・ミクロレベルの構造変化を研究した。本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章は諸言であり、アルカリ金属アラネートの水素吸蔵特性や反応特性を概括し、この物質の利用のためには触媒の選択と反応機構の詳細の理解が重要であり、著者はこの研究の目的として、脱水素化反応のナノ・ミクロレベルの構造変化に着目したことを述べている。

第 2 章は研究方法の詳細を述べている。本研究では NaAlH_4 と LiAlH_4 の加熱分解過程を透過電子顕微鏡、X 線回折、示差熱分析などを実施した。これらの物質は本来活性であり空气中で酸化するため、現在まで詳細な研究には至っていなかったが、著者はプラスチックバッグ法という不活性雰囲気での操作法を確立し、これを活用して透過電子顕微鏡観察を実施したことは特筆に値する。

第 3 章は LiAlH_4 の分解反応の微細構造変化の詳細を述べている。 LiAlH_4 は 200°C 付近で一度溶解したのち、液相・固相反応を生じ、さらに温度が上がると固相・固相反応が生じることをナノ・ミクロレベルの観察から初めて明らかにした。また、それぞれの反応の結果として生じる Al のナノ粒子はサイズが大きく異なるのが液相反応の特徴であることを指摘した。さらに TiCl_3 触媒を加えると、MA 中に分解して微細な Ti と LiCl になり、効率よく反応を促進することを実証した。

第 4 章は NaAlH_4 の分解反応の微細構造変化の詳細を述べている。 NaAlH_4 では同様に液相反応があらわれることを示し、さらに TiCl 触媒を添加した場合には生成される Al 粒子のサイズが小さくなることから、その分解反応が促進されていることを実証的に示した。これらの NaAlH_4 の分解反応は LiAlH_4 と類似していることをナノ・ミクロレベルの観察から初めて明らかにした。

第 5 章はアルカリ金属アラネートの熱分解の動力学とナノ・ミクロ構造の関係を考察した。

第 6 章は結論である。アルカリ金属アラネートの脱水素化反応をナノ・ミクロレベルの構造変化から研究した結果、金属種によらず中間温度域で液相・固相反応が起き、さらに高温で固相・固相反応を生じることがわかった。特に、反応が遅いのは固相・固相反応があらわれるためであり、これは生成物の微小 Al 粒子の形態が異なることから説明した。また、触媒の効果もこの機構を支持している。

これを要するに、著者は、アルカリ金属アラネートの脱水素化反応をナノ・ミクロレベルの構造

変化から研究し、金属種によらず中間温度で液相・固相反応が起こり、さらに高温で固相・固相反応に至ることを初めて明らかにした。これらの結果は、高性能の水素体材料の開発に道を開くものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。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ものと認める。