

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18234

研究課題名(和文)リチウム化合物を用いた活性窒素生成に関する研究

研究課題名(英文)Research on active nitrogen generation by lithium alloys

研究代表者

宮岡 裕樹 (Miyaoka, Hiroki)

広島大学・先進機能物質研究センター・准教授

研究者番号：80544882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウム(Li)と14族元素(M = C, Si, Ge, Sn)の化合物を用いて、三重結合を有し非常に安定な気体分子であるN₂を解離、再結合する反応に注目し、その反応特性やメカニズムを明らかにするための実験を行った。

作製したいずれのLi化合物も500 K以下で窒素と反応し、幾つかの化合物では室温付近でも窒化反応がみられたことから、これらが窒素解離能を有することが示された。窒化反応後には、ナノサイズのLi₃Nが生成していることが示唆されており、この活性な原子状窒素を用いることで、既存技術より低圧の0.5 MPa、300 K以下の条件でアンモニアが生成可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this work, novel technique of reversible nitrogen dissociation and recombination by reactions using compounds of lithium and 14 group elements is proposed. The reaction properties and mechanism are experimentally investigated. The synthesized compounds reacted gaseous nitrogen under ambient pressure below 500 K, especially the nitrogenation of some alloys can proceed even at room temperature. Thus, the above lithium compounds possess high reactivity for the nitrogen dissociation. It was indicated that nano-sized lithium nitride was formed as the product after the reaction with nitrogen. By using the active nitride generated due to the nitrogenation, ammonia can be synthesized below 300 K under 0.5 MPa.

研究分野：材料科学

キーワード：窒化物 窒素解離 リチウム合金 活性窒素 窒化物合成 擬触媒プロセス 電子顕微鏡その場観察

1. 研究開始当初の背景

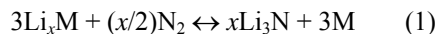
現在、種々の窒化物は、太陽電池材料やエネルギー媒体として注目されており、多くの分野で実用化が進められている機能性物質である。一般的に、気体の窒素分子からこれらの窒化物を合成する場合、高温・高圧条件、プラズマ、活性触媒等が利用される。このような厳しい条件は、窒素分子の有する安定な三重結合を解離するために必要とされる。故に、原子状の窒素を有するアンモニア(NH₃)や窒化物(MN_x)を原料とした合成方法も提案されている。しかしながら、これらの原料を作製するためには、やはり窒素分子の解離プロセスが必要となる。つまり、窒素 N₂ を用いる反応においては、如何にして安定な三重結合を解離し、原子状 N、つまり『活性窒素』を生成し、利用するかが重要となる。

金属 Li は、200 °C 程度で N₂ を解離し窒化物になることが知られているが、生成する Li₃N は非常に安定な物質であり、保持する N 原子を N₂ として放出するためには熱力学的に高温が必要となる。そこで、本研究では Li 化合物(Li_xM)を利用した反応に注目した。この場合、金属 Li と同様な室温付近での窒素解離が期待されるだけでなく、Li より安定な Li_xM が生成することで、Li₃N 単体より低温で N₂ 放出が進行すると予想される。つまり、このような可逆な N₂ 解離/再結合プロセスを利用することで、安定的に『活性窒素』を生成し利用する反応場を作り出すことが可能であると考えられる。

類似の研究として、希土類や遷移金属合金の N₂ 吸蔵/放出反応に関する研究が挙げられる。この場合、解離した N 原子が結晶格子内に吸蔵されるという反応機構が提案されている。一方、本研究では、Li_xM からの Li の脱離及び再結合を N₂ の吸蔵/放出反応に利用する点でこれらの反応とはそのメカニズムが大きく異なる。

2. 研究の目的

本研究では、リチウム(Li)と 14 族元素(M = C, Si, Ge, Sn)の化合物を用いて、三重結合を有し動力学的に非常に安定な気体分子である N₂ を解離、再結合する反応



に注目し、その反応メカニズムを明らかにすることで、『活性窒素』生成及び利用技術として新たな学術領域を創出するための基礎を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

3-1. 試料合成

既存の二元相図を参考に、メカノケミカル法及び熱化学法を用いて Li と 14 族元素の化合物(Li_xM)を合成した。また、逆反応(窒素放出反応)の特性を評価するため、市販の Li₃N

と M をメカノケミカル法で混合した試料を作製した。

3-2. 反応特性評価と反応メカニズムの解明

作製した Li_xM 化合物を、示差走査熱量計(DSC)を用いて 0.1 及び 3 MPa の N₂ 圧力下で熱分析を行い、窒化反応特性を評価した。窒素放出反応は、Li₃N-M 混合物の物熱重量分析(TG)及び昇温脱離質量数分析(MS)を行うことで評価した。

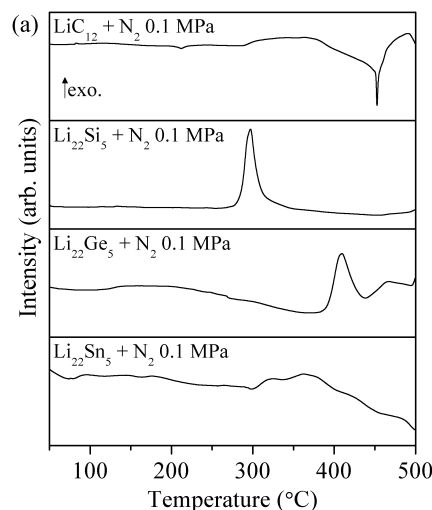
反応過程で得られる生成物について、X 線回折測定を用いて同定を行った。また、透過電子顕微鏡(TEM)及び走査電子顕微鏡(SEM)を用い、各反応過程における試料状態の観察及びエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行った。

これまでに報告されている窒化物、及びその合成方法について、論文や特許等の調査を行いデータベース化した。

上記データベースを基に、代表的な機能性窒化物としてアンモニア(NH₃)を選定し、本研究で提案する Li 化合物の反応プロセスを利用した合成を試み、その特性を評価すると共に既存技術との比較を行った。

4. 研究成果

Li と 14 族元素(C, Si, Ge, Sn)の化合物を作製し、窒素 0.1 MPa 下で熱分析を行った結果を図 1(a)、反応前後の試料の X 線回折測定結果を図 1(b)に示す。図 1(a)からわかるように、いずれの試料においても窒素との反応を示す発熱ピークが観測された。また、X 線回折測定結果から、窒素との反応に伴い、反応前の Li_xM より Li 組成の低い相が生成していることがわかる。一方で、反応(1)から予想される生成物である Li₃N に帰属される回折ピークは観測されておらず、化合物から脱離した Li に関する生成物がナノサイズ或いはアモルファスであることが示唆された。ここで、Ge 系の場合には、未同定相が生成していることから、期待した反応と異なる反応が進行したと考えられる。



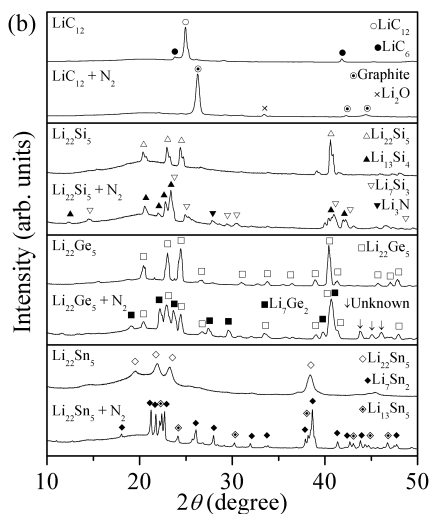


図 1(a) 窒素 0.1 MPa 下における Li 化合物の熱分析結果, (b) 反応前後の X 線回折測定結果

図 2 に窒素との反応後試料の透過電子顕微鏡像及び Si, Sn 系の電子線回折結果を示す。

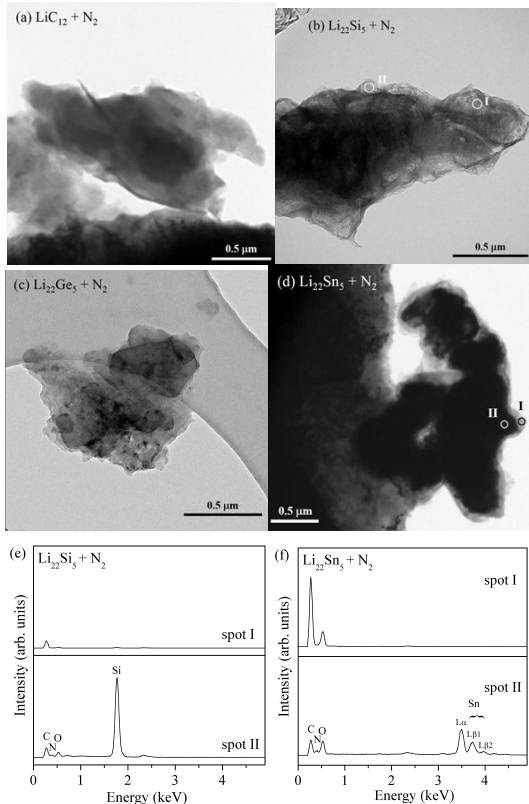


図 2 窒素との反応後の Li_3M の TEM 像: (a) C 系, (b) Si 系, (c) Ge 系, (d) Sn 系, 及び EDS 結果: (e) Si 系, (f) Sn 系

C 系では C と N の電子数が近い為、化合物と生成物を区別するのは困難であった。Ge 系については、 Li_3N が生成した場合、明確なコントラストがみられるはずであるが、C 系同様、生成物の特定はできなかった。一方、Si, Sn の場合、粒子表面に化合物相とは異なるコントラストを示す物質が生成していることがわかる。コントラストの薄い部分は電

子数が少ないことを示していることから、この生成物は Li_3N であると考えられる。事実、コントラストが最も明確な Sn 系試料について元素分析を行った結果、コントラストの薄い部分には Sn が存在していないことが分かった(図 2(f))。以上の結果は、少なくとも Si 及び Sn 系においては、窒素との反応後に Li_3N が生成していることを示唆している。ここで、Sn 系試料の場合、図 3 に示すようにナノチューブ(ファイバー)状の生成物が観測された。このような形状の生成物が成長するメカニズムについては、化合物と窒素の反応プロセスを理解する上で重要であり、今後詳細な調査を行う予定である。

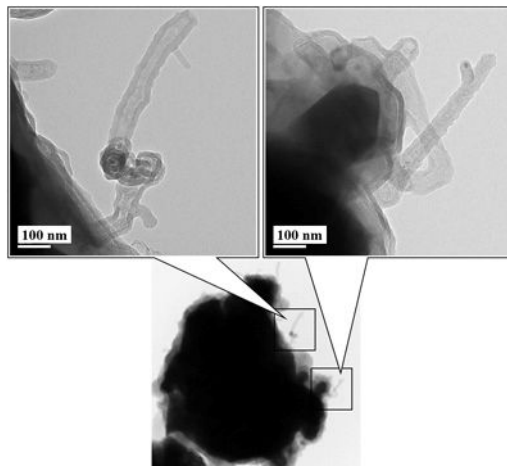


図 3 窒素との反応後の Sn 系試料の TEM 像

図 4 に Li-Sn 化合物と窒素を反応させた試料の SEM 像及び反射電子像を示す。SEM 像では粒子の輪郭が明確であるのに対し、反射電子像では、輪郭の部分が不鮮明になっていることがわかる。これは、TEM 測定同様、粒子表面に電子数の少ない生成物が存在していることを示している。

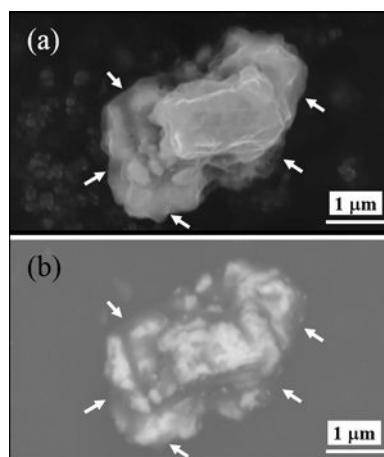


図 4 窒素との反応後の Sn 系試料の (a) SEM 像, (b) 反射電子像

反応(1)における逆反応が進行する条件を調査するため、 Li_3N と 14 族元素 M の混合物を 600°C まで昇温し、その窒素放出特性を評価した。熱重量及び質量数分析結果を図 5(a),

反応前後の X 線回折測定を図 5(b)に示す。図 5(a)からいずれの試料も 600 °C 以下で窒素を放出することが分かった。これは Li_3N の単分解による窒素放出温度(700 °C 以上)より低温である。また、図 5(b)から、Sn 系試料の場合、窒素放出に伴い Li 化合物が生成することがわかった。C 系の場合は、微量な窒素放出は見られたものの XRD パターンに変化がなかったことから、全ての窒素を放出させるためには 600 °C 以上の温度が必要である。Si 及び Ge 系では Li 化合物以外の物質が生成しており、期待した反応が進行していない可能性が示唆された。

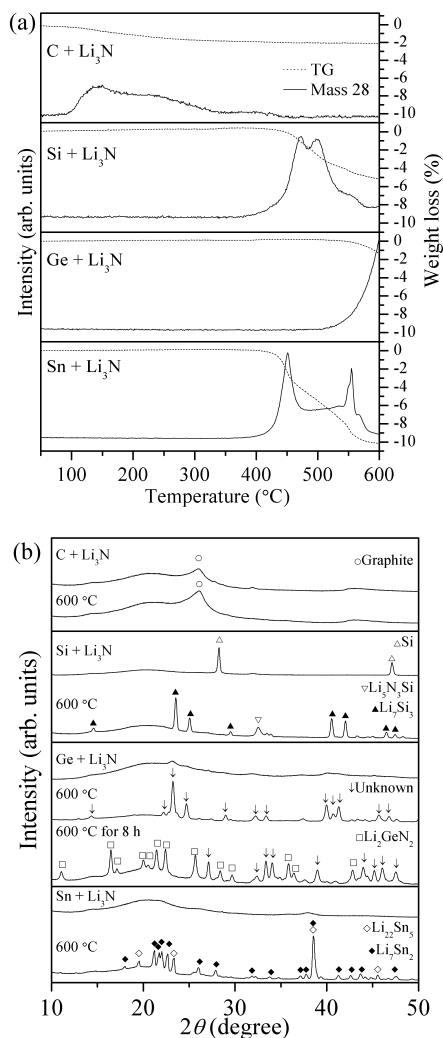


図 5 (a) Li_3N -M 混合物の熱重量及び質量数分析結果, (b)反応前後の X 線回折測定結果

以上の結果から、Sn 系試料が窒化及び窒素放出において最も反応性及び選択性が高く、室温付近で窒素の原子化及び 500 °C 以下で分子化を制御できることが分かった。

上記 Li 化合物を用いたアンモニア合成を試みるため、窒化した試料を 0.5 MPa の水素雰囲気下で 300 °C まで昇温した。窒化により Li_3N が生成している場合、以下の反応によりアンモニアが生成される。

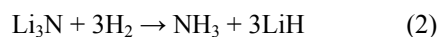


図 6(a)に熱分析結果及び放出ガスの質量数分析結果, 図 6(b)に反応前後の X 線回折測定結果を示す。

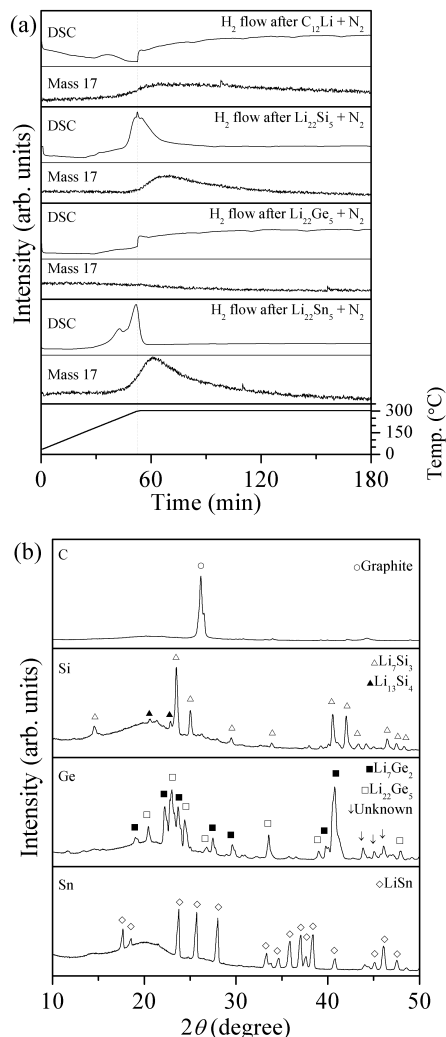
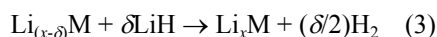


図 6 (a)窒化した Li 合金の水素雰囲気下における熱分析及び質量数分析結果, (b)反応前後の X 線回折測定結果

C, Si, Sn 系の場合、水素との反応を示す発熱反応が観測され、これに伴いアンモニアが生成されることが分かった。これは、窒化反応による生成物が Li_3N であることも示唆している。一方 Ge 系の場合は、アンモニアの生成が観測されなかったことから、窒化反応で Li_3N が生成していないと考えられる。以上の結果は、Li 化合物から生成したナノ Li_3N を利用することで 300 °C 以下、0.5 MPa の条件下でアンモニアを合成可能であることを示している。これは、アンモニアの大量合成法としてよく知られているハーバーボッシュ法よりも低圧条件である。ここで、反応後に Li 化合物の組成変化が見られたことから、 Li_3N と同時に化合物自身も水素と反応したと考えられる。反応後の X 線回折測定では、 NH_3 生成過程で得られる LiH が観測されな

った。これは LiH の電子数が少なく且つ Li₃N と同様にナノサイズであるためだと考えられる。しかしながら、上述したように NH₃ が生成されたことは反応(2)が進行したことを意味しており、アンモニア合成後の試料を不活性雰囲気下において加熱することで、以下の反応により、Li 化合物を再形成できると推測される。



本研究では、Li と 14 族元素の化合物を合成し、これらの窒化及び脱窒素反応特性を評価すると共に、それを用いたアンモニア合成を実施した。その結果、いずれの Li 化合物も 500 °C 以下で窒素を解離することが可能であり、特に Sn 系では室温付近でも窒素解離が進行することが分かった。また、脱窒化反応も 600 °C 以下で制御可能であることが示唆された。Li 化合物と窒素との反応で生成する Li₃N はナノサイズであり、これを用いることで 300 °C 以下、0.5 MPa でアンモニアを合成することが可能であった。

一方、本研究で評価した 14 族元素の特性には明確な元素依存性が見られなかったことから、本反応プロセスの制御に重要な因子についてはまだ理解できていないと言える。今後は、14 族以外の元素との化合物を用いた実験や構造的な視点からの分析や考察を行うことで、反応制御因子を明らかにしたいと考えている。加えて、本研究で提案する Li 化合物を用いた活性窒素生成・利用技術をアンモニア以外の機能性窒化物合成へも適応し、その実用可能性を議論したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Shotaro Yamaguchi, Takayuki Ichikawa, Yongming Wang, Yuki Nakagawa, Shigehito Isobe, Yoshitsugu Kojima, Hiroki Miyaoka, Nitrogen Dissociation via Reaction with Lithium Alloys, ACS Omega, 2, 2017, 1081-1088.
DOI: 10.1021/acsomega.6b00498

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Hiroki Miyaoka, Reaction Properties of Lithium alloys with Nitrogen, IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), Changsha, China, 2016/10/14-19

2. 山口翔太郎, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継, リチウム合金を利用した窒素分子解離とその応用, 日本エネルギー学会・西部支部第 1 回 学生・若手研究発表会, 福岡大学, 2016 年 11 月 23 日

3. 山口翔太郎, 市川貴之, 小島由継, 宮岡裕樹, Li 合金による窒素解離, 水素若手研究会 第 11 回研究会, 広島大学, 2016 年 9 月 1-2 日

4. 山口翔太郎, Ankur Jain, 市川貴之, 小島由継, 宮岡裕樹, リチウム化合物を用いた窒素解離, 水素若手研究会 第 10 回研究会, 広島大学, 2015 年 8 月 27-28 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮岡 裕樹 (MIYAOKA HIROKI)
広島大学・先進機能物質研究センター・准教授
研究者番号: 80544882

(4) 研究協力者

山口 翔太郎 (YAMAGUCHI SHOTARO)
広島大学・先端物質科学研究科・大学院生

磯部 繁人 (ISOBE SHIGEHITO)
北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 10564370

市川 貴之 (ICHIKAWA TAKAYUKI)
広島大学・総合科学研究科・准教授
研究者番号: 10346463

小島 由継 (KOJIMA YOSHITSUGU)
広島大学・先進機能物質研究センター・教授
研究者番号: 20394546