

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14058

研究課題名(和文)水蒸気中での金属塩型アンモニア回収材料の開発～結晶学的アプローチ～

研究課題名(英文)Improvement of metal salt for selective ammonia absorption material in the moisture-ammonia mixed gas: determination of crystal structure of ammine complex

研究代表者

中川 鉄水 (NAKAGAWA, Tessui)

琉球大学・理学部・助教

研究者番号：50647261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：NH₃回収材料のモデル物質の硫酸銅について(1)Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}SO₄の合成・結晶構造決定と、(2)CuSO₄のガス吸蔵圧力と生成物の相関を解明することを目的とした。(1)ではn=1、2、4、5の無水物はほぼ単相を得られたが、結晶性や不純物相の影響で精密化が困難なため、n=4のみ空間群をP1と決定できた。含水アンミン錯体については合成条件や経時変化などにより単相が得られなかった。(2)においては、CuSO₄のNH₃吸蔵圧の測定結果から、n=3の無水物は存在しない可能性を示し、Hは-59(2-4等量)、-56.12 kJ/mol NH₃(4-5当量)であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：copper sulfate, as a model compound of NH₃ absorbent was investigated in order to (1) synthesize Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}SO₄ and determine these crystal structure and (2) clarify the relationship between its gas absorption properties (especially absorption pressure) and products. Although single phase of NH₃/H₂O-mixed complex could not be obtain due to difficulty of synthesis method or degradation, anhydrous ammine complex for n=1, 2, 4, and 5 could be synthesized with almost single phase and space group of n = 4 was determined as P1. Results of NH₃-PCT measurement indicate that Cu(NH₃)₃SO₄ does not exist. Enthalpy changes of the anhydrous complex with 2-4 eq. and 4-5 eq. NH₃ were determined as -59 and -56.12 kJ/mol NH₃.

研究分野：水素貯蔵材料

キーワード：アンミン錯体 結晶構造 X線回折測定 リサイクル

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギーキャリア候補の水素貯蔵媒体として、アンモニア(NH₃)が提案されている¹⁾。NH₃は高重量水素密度(17.8wt%)かつ室温・1 MPa以下で水素に比べはるかに液化が容易で、その水素密度が10.7 kg/100Lと液体水素(7 kg/100L)に比して著しく高い。またNH₃は直接燃焼または水素に変換してエネルギーを取り出せる上に直接燃料電池で発電可能であるなど用途が幅広い。しかし毒性や腐食性の問題により安全な貯蔵法に課題がある。一方でNH₃は多くの金属塩(MX)と低濃度で反応しアンミン錯体(M(NH₃)_nX)となるため²⁾、これら物質群が近年NH₃貯蔵材料として注目されており、高密度アンモニア貯蔵法開発の大型プロジェクトが日本で発足している³⁾。同プロジェクトではハーバー・ボッシュ法⁴⁾由来の高純度NH₃貯蔵を想定しているが、島嶼地域では経済的・技術的に不利な小規模化を強いられるため導入への壁が高い。一方、NH₃は廃棄物・糞尿から自然発生するため資源の乏しい島嶼地域でも確保可能だが、水蒸気と共に低濃度で発生するため有効な回収法確立が必要である。そこでわれわれは島嶼型エネルギー社会実現をめざし、水素貯蔵材料の研究経験を活かして気相-固相反応化学の視点に立った低濃度NH₃の高効率回収法確立を目指して研究を行ってきた。これまでの研究では、モデル化合物として一般に普及している安価な硫酸銅(CuSO₄)を用いて空気中の水分よりも優先的に金属塩に吸収し、熱力学的に安定な[Cu(NH₃)₄]SO₄・H₂Oから水を選択的に除去することで高純度なNH₃を得る回収法を考案した⁵⁾。ただしNH₃濃度の低い環境では[Cu(NH₃)₄]SO₄・H₂Oとはならず、NH₃とH₂Oが任意の比率で配位した含有アンミン錯体[Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}]SO₄(n=1~5)が生成されるものと思われる。このうちn=4である[Cu(NH₃)₄]SO₄・H₂Oの合成条件や物性等は古くから知られているが、他の組成を有する錯体の水蒸気-アンモニア混合ガス中での生成条件は不明である。加えてこれらのn=4以外の結晶構造は、無水物・含水物を含めて明らかになっていないか、信頼性が低い。これらの結晶構造は、NH₃吸蔵量を非破壊で定量することに加え、より高性能のNH₃回収材料を開発する上で重要な情報となるため、明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究は天然由来のアンモニア回収を想定し、空気中で水蒸気と共存するNH₃の吸収材料を開発するべく、水-アンモニア分圧における含水アンミン錯体(M(NH₃)_n(H₂O)_mX)の相図を作成することを最終目標としている。モデル化合物を硫酸銅(CuSO₄)とし、以下の二点を2年間で明らかにすることを目的とした

(1) 標準物質として、アンモニアおよびア

ンモニア・水を各比率で取り込んだアンミン錯体水和物[Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}]SO₄(n=1~5)のうち構造が未知のものについて合成法を確立し、その構造を明らかにする。

(2) 水蒸気/アンモニア分圧におけるCuSO₄のガス吸蔵圧力と生成物の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

[Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}]SO₄を合成する方法として、以下が考えられる。

- ① 無水アンミン錯体を合成した後に水蒸気に曝して合成
- ② 目的当量の水和物を合成した後にNH₃に曝して合成
- ③ 硫酸銅5水和物からNH₃加圧して合成
- ④ n=0(無水物または水和物)をNH₃-H₂O混合ガスに曝して合成

このうち合成が容易であると考えられる①、③、④について試みた。特にa)についてはアンミン硫酸銅無水物(Cu(NH₃)_nSO₄)の結晶構造が明らかになっていないため、これらの単相の合成を(A)硫酸銅無水物のNH₃吸蔵反応により合成、(B)テトラアンミン硫酸銅(Cu(NH₃)₄SO₄)のNH₃放出反応より合成を試みた。(A)においては、自作ジーベルツ装置によりNH₃を導入し、圧力を測定することで圧力-組成-等温(PCT)線図を作成しながらNH₃吸蔵量を算出して作成を試みた。(B)においては、n=4のテトラアンミン硫酸銅一水和物(Cu(NH₃)₄SO₄・H₂O)の熱分解により試料を得た。Cu(NH₃)₄SO₄・H₂Oは硫酸銅五水和物をアンモニア水中に溶解させ、エタノールで析出させて得た。得られた試料について、アンモニアおよび水の放出特性を熱重量-示唆熱-質量数分析(TG-DTA-MS)測定により得た上で、これを参考に各段階の放出反応が進行すると考えられる温度で加熱・真空引きを2~24時間行った。c)においては金属セルにアンモニア加圧を行い①と同様に圧力測定しながら吸蔵を試みた。④においてはガス配管中にCuSO₄・5H₂Oをフィルターのように配置し、圧力を制御しながらNH₃またはNH₃-H₂O混合ガスを通じて合成を試みた。

(2) X線回折測定による結晶構造の決定[Cu(NH₃)_n(H₂O)_{5-n}]SO₄(n=1~5、無水物含む)のうち、実験室系の粉末X線回折測定(XRD)において単相が得られたと判断した試料をSAGA-LS BL15において放射光XRD測定を行った。試料はφ0.1のキャピラリー中に封入し、一定速度で回転させながら波長1.405948 Å(8.8keV)でex-situ XRD測定を行った。また、ガラスキャピラリー内にCu(NH₃)₄SO₄・H₂Oを水・NH₃吸蔵物質としてCuSO₄無水物と共に図1のように同封し、測定部を加熱することでガス放出を進行させながら室温から250℃までin-situ XRD測定を行った。

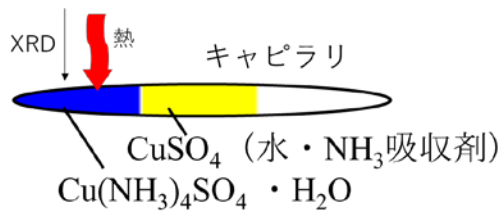


図 1. In-situ XRD 測定の試料配置図

$n = 5$ のアンミン錯体 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$) については広島大学において、ガス雰囲気制御可能なホルダに 1 気圧の NH_3 を導入し、Cu-K α 線源を用いて in-situ XRD 測定を行った。

3-3. ガス吸蔵圧・組成の決定

ジーベルツ装置を用いて室温～150 °C において PCT 測定を行った。各吸蔵段階において吸蔵圧がフラットになるプラトー領域は二相混合状態であるため、このプラトー領域の数から組成数を推測した。更に NH_3 吸蔵圧 (P_{eq}) の自然対数を温度ごとにプロットし、 $1/T - \ln P_{\text{eq}}$ グラフ (van't Hoff プロット) の傾きから ΔH を算出した。

4. 研究成果

(1) 試料合成

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]\text{SO}_4$ の合成を③、④の方法により試みた。いずれの方法でも NH_3 濃度 10% (NH_3 分圧 0.1 bar) 以上の高濃度で吸蔵させると $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成したが、低濃度または水分圧の高い場合には $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]\text{SO}_4$ は生成せず、周囲の水蒸気または合成の過程で発生した水の影響で、図 2 のよう NH_4^+ イオンを含む複数の物質に分相した。硫酸銅をアンモニア回収材料として用いる場合、分相すると再利用が不可能またはコストがかかるため、 NH_3 回収時に分相せずに $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]\text{SO}_4$ を得る条件を明らかにする必要があることが示唆された。

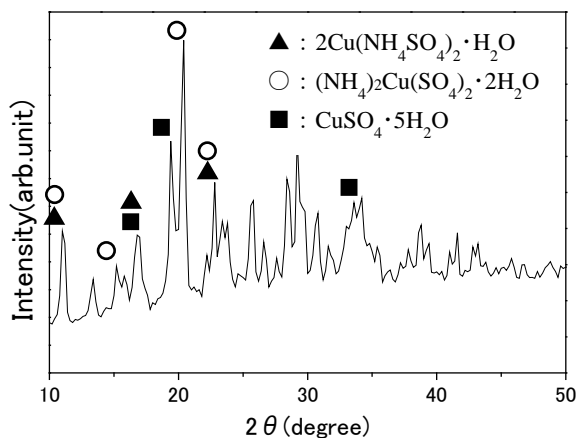
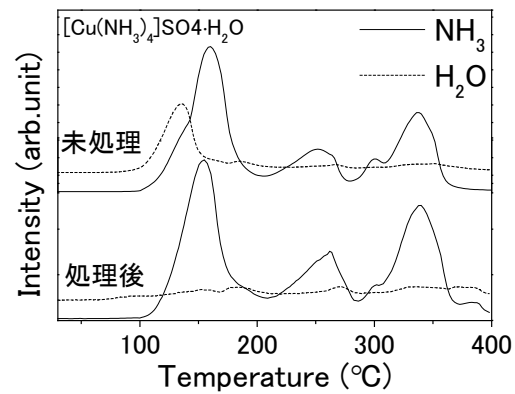


図 2. d) の方法得た物質の XRD プロファイル

上記から①の方法が $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]\text{SO}_4$ を比較的容易に合成することが可能であると判断し、無水アンミン錯体単相の合成を試



みた。

図 3. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱処理前後のガス放出プロファイル

本研究で合成した $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 137、169、242、264、335 °C にそれぞれピークを持つガス放出反応が進行した (図 3)。このうち 137 °C のピークは水が放出され、残りはアンモニアの放出である。169 °C では 2 当量、242、264 °C では 1 当量、335 °C では 1 当量のアンモニアが放出されることが TG により確認され、先行研究⁶⁾と同様の結果が得られた。これまでの研究で得た条件 (81 °C · 3 時間の加熱真空引き) により選択的に脱水し、TG-DTAMS により確認し (図 3、4b)、 $n = 4$ の無水物 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$) を得た。さらに得られた試料を 110 °C で加熱・真空引きにより $n = 2$ の無水アンミン錯体を得た。この物質の熱分解特性を評価すると、TG により放出された NH_3 量は約 2 当量であるが、200～300 °C の DTA プロファイルが $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ と異なっている。

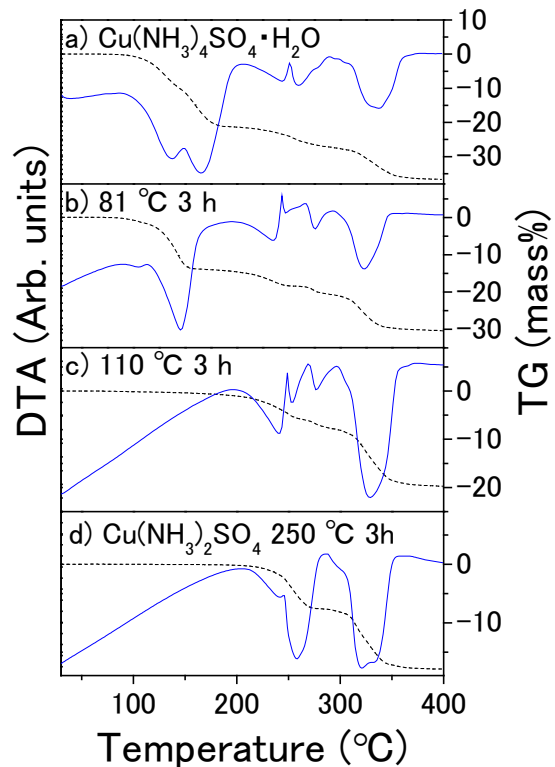


図 4. 各条件で熱処理した $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

の TG-DTA プロファイル

この温度領域の DTA プロファイルは必ずしも TG や MS プロファイルと同期しているわけではないため、発熱・吸熱反応を含む複数のピークが重なっていると考えられる。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から更に 1 等量の NH_3 を放出し $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4$ を得るべく、これを 250°C 、3 時間真空引きした。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ から 0.13 等量しか放出せず、 $250\sim 300^\circ\text{C}$ の DTA プロファイルも大きく変化した。目的の物質が得られなかったため、TG-DTA-MS 装置を用いてさらに $250^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間 Ar フロー中で熱処理を行い 0.89 等量のアンモニアを放出させ、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4$ を得た。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 以降の分解生成物の粉末 XRD プロファイルを図 5 に示す。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の XRD プロファイルは、データベースにはない新規相と思われるが、非常にブロードなピークを有し、結晶構造の精密化が困難であることが示唆された。一方 $250^\circ\text{C} \cdot 3$ h 熱処理した $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{1.87}\text{SO}_4$ は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ のピークが比較的シャープになり、複数の新たなピークが観測された。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{1.87}\text{SO}_4$ を TG-DTA-MS 中で熱処理した物質のプロファイルは、 CuSO_4 とは異なるピークを有しているため、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4$ のピーク由来であると思われる。またこの一部のピークは $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{1.87}\text{SO}_4$ で新たに現れたピークと一致しており、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{1.87}\text{SO}_4$ は $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ と $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4$ の混相であると考えられる。上記結果と TG-DTA の結果を含めて考慮すると、 $250\sim 300^\circ\text{C}$ の DTA ピークは、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ の NH_3 放出と結晶化（発熱反応）が同時に進行していると考えられる。そのため結晶性の良い $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ を得るためには 110°C より高く NH_3 を放出しない温度でアニール処理を行う必要があると考えられる。

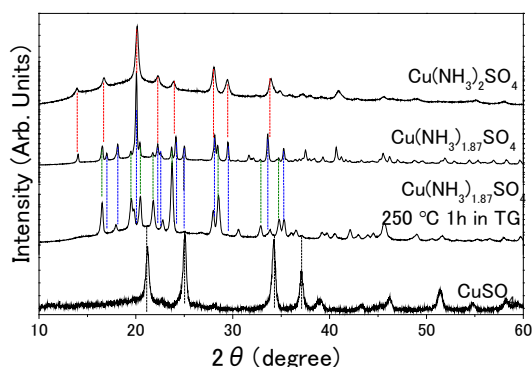
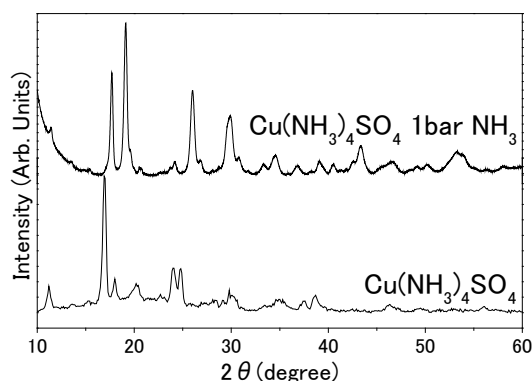


図 5. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ およびこの熱分解生成物の粉末 XRD プロファイル

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ を 1 bar NH_3 加圧前後の XRD プロファイルを図 6 に示す。出発物質である $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ には微量の $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が含まれているものの、加圧後は重なるピークが全く存在せず、新規相の生成が示唆された。しかしながらピークが比較的ブロードであるため FOX による解析は行えず、結晶構造を決定できなかったため、今後は NH_3 加圧



環境での放射光 XRD 測定を行う予定である。
図 6. NH_3 加圧前後における $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ の XRD プロファイル

(2) X 線回折測定による結晶構造の決定

無水アンミン錯体 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$ の $n=2, 4$ ついて、放射光を用いて ex-situ XRD 測定を行った (図 7)。 $n=2$ では単相が確認されたが解析可能なピーク強度が得られなかった。一方、 $n=4$ は $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のピークは観測されなかったものの、微量な $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ に起因するピークが観測された。しかしながらデータの S/N 比が良いプロファイルが得られたため、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ のピークを除いて結晶構造解析ソフト FOX により解析したところ、PI が最も有力な空間群であった。ただし結晶構造が未決定な $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ が含まれているため、リートベルト解析による精密化には至らなかった。なお、 $n=3$ は放射光 XRD 測定を行っておらず、今後測定する予定である。

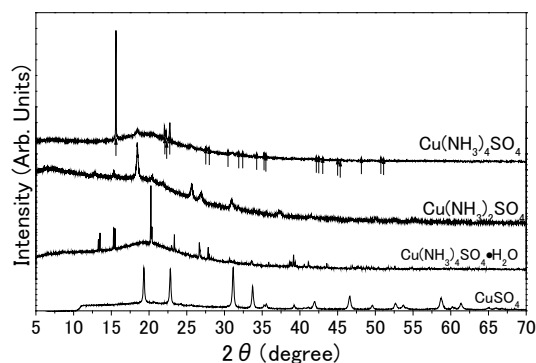


図 7. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ および CuSO_4 の放射光 XRD プロファイル (矢印のピークが $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 由来)

in-situ 測定では、出発物質が $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ の他に $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$ のピークが観測された (図 8)。これは空气中でキャピラリーを焼き切った際に空気混入や試料の加熱で NH_3 が生成したことにより水和物や $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$ が生成したものである。これを 110°C まで昇温すると $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$

が少量存在するものの水和物がほぼ単相で観測され、120 °Cでは $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ ほぼ単相が得られた。この後 200 °Cまで加熱すると新規ピークは観測されず、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 単相のプロファイルが得られた。これは、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ から 2 当量の NH_3 が同時に放出され、 $n = 3$ の錯体は存在しないか非常に不安定であることが示唆された。

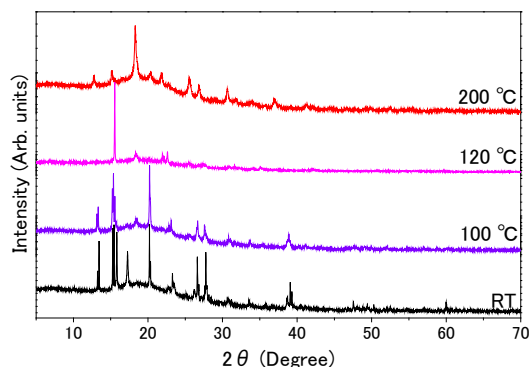


図 8. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ の in-situ 放射光 XRD 測定プロファイル

(3) ガス吸蔵圧・組成の決定

CuSO_4 の NH_3 -PCT 曲線を図 9 に示す。100 °C以下の NH_3 吸蔵曲線では、最大吸蔵量が 5.5 当量であるが、 NH_3 吸蔵に伴う体積膨張の影響で見かけ上多量に吸蔵している可能性がある。そこで TG-DTA-MS により検証したところ、約 5 当量分の NH_3 を放出していたため、最大吸蔵量は 5 当量である可能性が高いという結果が得られた。そのため 4-1 において $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ を 1 気圧の NH_3 中で得られた XRD プロファイルは $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$ のものであることが示唆された。また、75 °C以下の PCT 曲線は 4 当量以下のプラトー圧が近いが、100 °C以上では 0-2 と 2-4 当量の吸蔵状態が比較的はっきり分離できた。しかし 2-3、3-4 当量の吸蔵反応は、150 °Cでもプラトー圧が分離せずフラットであったことから、 $n = 3$ の無水物 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4$) は存在しない可能性が示唆された。この結果は、in-situ 放射光 XRD の結果と矛盾しない。

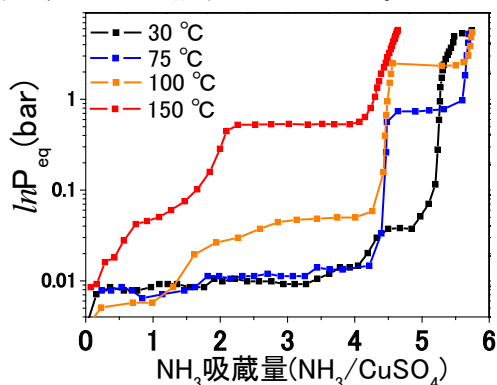


図 9. 各温度での CuSO_4 の NH_3 -PCT 曲線

得られた PCT 曲線から ΔH を求める。0-2

当量においてはプラトー圧が曖昧な上に、検出限界 (0.01 bar) 近くの圧力では誤差が生じ、25 °Cおよび 50 °Cと 100 °Cでの吸蔵圧が逆転するという結果となった。そのため 2-4、4-5 当量の NH_3 吸蔵反応について、得られたプラトー圧の値を用いて van't Hoff プロットにより各吸蔵段階の ΔH を求めた。その結果、2-4 当量では $-59.59 \text{ kJ/mol NH}_3$ 、4-5 当量では $-56.12 \text{ kJ/mol NH}_3$ となった。

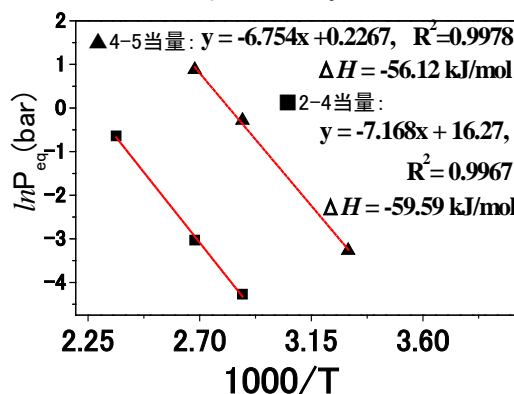


図 10. CuSO_4 の NH_3 -PCT 曲線から求めた 2-4、4-5 等量の van't Hoff プロット

(4) まとめ

本研究では NH_3 回収材料のモデル物質として硫酸銅について、含水アンミン錯体 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}\text{SO}_4$ の合成・結晶構造決定と、各ガス吸蔵圧力と生成物の相関を解明することを目的とした。その結果、含水アンミン錯体は得られなかったものの、無水物は $n = 1, 2, 4, 5$ のほぼ単相を得ることに成功した。特に $n = 4$ ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$) は空間群が P1 であることを明らかにした。また、TG-DTA-MS および XRD 測定の結果から、 $n = 2$ は生成直後ではアモルファス状態であるが、更なる加熱により発熱反応を伴い結晶化することを明らかにした。in-situ 放射光 XRD および CuSO_4 の NH_3 -PCT 曲線から、 $n = 3$ の無水物は存在しない可能性を示し、van't Hoff プロットにより ΔH は -59 (2-4 等量)、 $-56.12 \text{ kJ/mol NH}_3$ (4-5 当量) であることを明らかにした。今後は無水物の完全な単相を得た上で放射光 XRD 測定を行い、リートベルト解析により結晶構造を精密化し、含水アンミン錯体を合成し、結晶構造を決定する予定である。

参考文献

- 1) 小島由継、水素エネルギーシステム Vol.33, No.4 (2008)
- 2) M. Simerska, Czechosl. Journ. Phys. 4 (1954) 277-288.
- 3) 村木 茂ほか、戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」
<http://www.jst.go.jp/sip/k04.html>
- 4) J. F. Clausen and C. A. Zee, TRW-Systems and Energy, EPA contract 68-02-2635.
- 5) 城間真明、中川鉄水、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2A2-10

6) S. Mathew and C.G.R. Nair, *Thermochim. Acta* 144 (1989) 33-43

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)

[学会発表] (計 2 件)

① 中川鉄水、城間真明、馬込英輔、「金属塩を用いたアンモニア回収とアンミン錯体形成過程の熱力学的考察」日本金属学会 2017 年秋期大会、北海道大学、2017 年 9 月 6-8 日

② Tessui Nakagawa and Masa-aki Shiroma, “Ammonia capturing and purification using ammine complex waste”, The 15th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Kansai University, Osaka, 2017/4/17-19

6. 研究組織

(1)研究代表者

中川 鉄水 (NAKAGAWA, Tessui)

琉球大学・理学部・助教

研究者番号：50647261

(2)研究協力者

城間 真明 (SHIROMA, Masaaki)

琉球大学・大学院理工学研究科・大学院生

川上 潤子 (KAWAKAMI, Junko)

琉球大学・理学部・学部 4 年生

野里 亜美 (NOZATO, Ami)

琉球大学・理学部・学部 4 年生