

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03417

研究課題名(和文) リチウム合金を用いた活性窒素生成における反応メカニズムの解明

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

研究代表者

宮岡 裕樹 (Miyaoka, Hiroki)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授

研究者番号：80544882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウム合金(Li-M)を用いた『活性窒素』生成及び利用技術に注目し、Li-M合金の物性や反応特性の評価、反応メカニズムの調査等を行った。その結果、Li-Sn合金を窒素、水素、不活性ガス(Ar)気流中で順に熱処理することにより、400℃以下、大気圧の条件でアンモニアが合成可能であることがわかった。また、H₂-N₂混合ガスからのNH₃合成も可能である。電子顕微鏡を用いた反応過程の調査を行ったところ、Liが反応媒体となり合金を出入りすることで各反応が進行することが示唆された。すなわち、本技術は、Liの高い窒素解離能及び拡散性に基づいた反応を利用した新たな窒化物合成プロセスである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、Li合金を擬触媒的に用いることで、一般的な貴金属触媒を必要とせず、且つ大気圧条件下でアンモニアが合成可能であることがわかった。このアンモニア合成過程において、Liが反応媒体として合金から脱離/再挿入を繰り返すことが明らかとなった。これは、Liイオン電池の電極反応と同様なLiの移動を伴う反応が熱化学的にも制御可能であることを意味している。すなわち、本技術はLiの機能性を利用した新規窒化物合成法であり、アンモニアのみならずその他の窒化物へも展開できる可能性を有している。以上の研究成果は、本技術が、学術、実用の両面において、非常に興味深いことを示している。

研究成果の概要(英文)：In this work, physical properties, reactivity, and reaction mechanism of lithium alloys (Li-M) are investigated to establish "active nitrogen" generation and utilization techniques. As a result, ammonia can be produced below 400℃ under ambient pressure by heat treatment of the Li-Sn alloy in order of nitrogen, hydrogen, inert gas (Ar) flow conditions. In addition, the Li-Sn alloy is also available for ammonia synthesis by conventional catalytic process using H₂-N₂ (3:1 molar ratio) mixed gas flow conditions. From the characterization of reaction process by microscopes, it is indicated that the reactions proceed with extraction and insertion of Li as reaction medium. Therefore, it is concluded that the Li alloy systems are recognized as a novel nitride synthesis process by the reactions based on high N₂ dissociation and diffusion properties of Li.

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 電子顕微鏡 活性窒素 窒化物合成 擬触媒プロセス アンモニア

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒素(N₂)は空気の主成分であり、地球上に豊富に存在する物質である。また、青色発光ダイオードの材料として知られる窒化ガリウム(GaN)に代表されるように、様々な窒化物が実用材料として用いられている。さらに、現在盛んに研究が進められている太陽電池や光触媒といった分野でも窒化物の利用が検討されており、今後窒化物の研究はさらに重要になると考えられる。一方で、これらの窒化物を気体の N₂ から直接合成する場合には、800 °C 以上の高温やプラズマの利用といった非常に厳しい反応条件が必要となる。これは、N₂ の有する三重結合(N≡N)が動力学的に非常に安定であり、その解離に非常に大きな活性化エネルギーを要するためである。故に、窒化物合成の原料として、原子状の N を有するアンモニア(NH₃)等を用いた研究が数多く報告されている。つまり、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、すなわち『活性窒素』を生成して、利用するかが重要となる。

申請者はこれまで、Li 合金と N₂ の反応に関する基礎研究を進めてきた。Li と 14 族元素(C, Si, Ge, Sn)から作製したリチウム合金の N₂ との反応性を系統的に評価した結果、いずれも 250 °C 以下で反応が進行し始めることがわかった。これは、合金中の Li が金属 Li と同様に N₂ 解離能を有していることを示している。この Li 合金と窒素の反応は以下に示す式のように可逆に制御することが可能である。

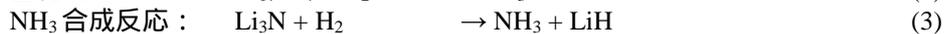
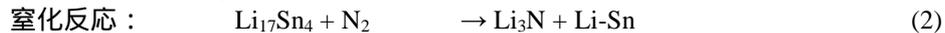


以上の研究では、Li 合金を用いた低温領域での窒素解離、及びこの反応を窒化物合成技術に利用できる可能性は示されたが、Li 合金の窒素解離能発現メカニズム、反応過程における Li の拡散ダイナミクス、実際の窒化物合成特性等に関する知見が十分ではなく、未解明な部分が多い。

2. 研究の目的

本研究では、Li 合金の物性と N₂ との反応特性の相間性を明らかにする、生成する窒化物の状態を電子顕微鏡や分光法を用いて分析する、機能性窒化物(NH₃)合成への適応可能性を検討する、という研究課題に取り組み、反応のメカニズムを理解し、新たな学術領域創出の足掛かりとするとともに、その実用性について議論することを目的とした。

窒化物合成としては、特に、以下の反応で構成される Li-Sn 合金を用いた NH₃ 合成に注目した。この場合、H₂ と N₂ から NH₃ が合成される過程で、Li-Sn 合金が反応に関与するため、擬触媒プロセスであるといえる。



3. 研究の方法

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。Li-Sn, LiPb 系については、異なる組成の合金の作製を試みた。また、電子顕微鏡による分析を行うため、熱化学法によりバルク合金試料も作製した。

合成した Li_xM 化合物について、熱重量-脱離ガス質量分析(TG-MS)装置を用いた窒化、NH₃ 合成、合金再生特性の評価を行った。分析では、キャリアガスとして、それぞれ 0.1 MPa の窒素、水素、Ar を用い、Li 合金を 500 °C まで昇温した。Li 合金の NH₃ 合成における擬触媒としての耐久性を評価するため、キャリアガスを変化させながら反応(2)-(3)を連続的に 3 サイクル実施した。

反応過程で得られる生成物について、X 線回折(XRD)測定を用いた相同定を行った。また、核磁気共鳴(NMR)を用いて合金中の Li の化学状態を評価した。透過電子顕微鏡(TEM)及び走査電子顕微鏡(SEM)を用いた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)による元素分析を行った。バルク合金試料については、FIB(focused ion beam)加工を行い、断面観察を行った。

上記ガススイッチングによる NH₃ 合成特性評価に加え、既存の触媒と同様な H₂, N₂ 混合ガスを用いた NH₃ 合成実験を行った。実験は、0.1 MPa の H₂-N₂ 混合ガス(mol 比 3:1)をフロー可能な試験装置を作製し行った。生成する NH₃ について、赤外吸収分光(FT-IR)を用いた定性/定量分析を行った。

4. 研究成果

以下、本研究で得られた代表的な成果として Li-Sn 合金に関する結果[1]を主に示し、その他については概要のみ報告する。

図 1 に、Li 合金(Li₁₇Sn₄)の(a)N₂, (b)H₂, (c)Ar 気流(約 0.1 MPa)中での TG-MS 分析結果を示す。(a)-(c)に示した結果は、それぞれ前述の窒化、NH₃ 合成、合金再生反応に対応する。実線は試料重量の変化、破線は温度変化を示している。図 1(a)から、昇温開始後 100 °C 付近から緩やかに試料重量が増加していることがわかる。これは、Li 合金が窒素と反応していることを示している。また、300 °C 以上の急激な重量増加はこの温度以上で反応速度が向上することを示唆している。図 2 に合成した試料及び生成物の XRD 測定結果をデータベースと共に示す。この結果から、

出発物質である $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ 相が窒素との反応後に $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 及び Li_7Sn_2 の混相に変化していることがわかる。これは、窒化反応に伴い初期組成の合金から Li が脱離し、低組成の安定相が生成することを意味している。XRD 測定では、予想される生成物である Li_3N が観測されなかったため、TEM-EDS を用いた試料観察及び元素分析を行った。図 3 に窒素との反応前後の Li-Sn 合金試料の TEM 像を示す。本系では、Sn が比較的多くの電子を有しているため、窒化前の粒子は黒く見えている。一方で、窒化反応後には、合金粒子の表面にコントラストの異なる物質が観測された。元素分析の結果、黒い部分には Sn、白い部分には O、また、境界領域には N が存在していることが分かった。一般的な固相-気相反応に基づく窒化反応では、N 原子が固相内部に拡散すると考えられる。この場合、TEM 像は窒化前とほぼ同様なコントラストを示し、且つ粒子が膨張する様子が観察されるはずである。一方で、Li-Sn 合金の場合は、合金粒子の周りに白いコントラストの生成物が形成されている。これは、合金内部の Li が窒素との反応に伴い外方拡散し、粒子表面で窒化物を形成することを示唆している。尚、生成した窒化物は非常に活性であり、微量な酸素とも反応して酸化物(Li_2O)を形成するため、最表面には酸化物が観測されたと推測される。

図 1(b)に示した窒化後試料の H_2 気流中 TG-MS 測定結果では、約 300°C に質量数 $m/z=17$ のガス放出を伴う重量減少が観測された。これは、窒素との反応で合金表面に生成した窒化物が H_2 と反応し、 NH_3 が合成されることを示している。この NH_3 合成反応が(3)式に従って進行する場合、 Li_3N が LiH に変化するのみであり、合金相に変化は見られないはずであるが、実際には、XRD 測定において若干の相変化が観測された(図 2)。これは、Li 合金の一部が水素と直接反応し水素化した可能性を示しており、 300°C 以下に観測されている微量な重量増加がこれに対応すると考えられる。

NH_3 合成後、試料中には Li 組成の低い合金の混相と LiH が残存しているため、擬触媒として利用するためには、初期組成の合金に戻す必要がある。そこで、 NH_3 合成後試料を Ar 気流中で熱処理した。図 1(c)に示すように、昇温に伴い約 300°C から重量減少が始まり、これに同期して $\text{H}_2(m/z=2)$ の放出が観測された。図 2 からわかるように、反応後の試料の XRD パターンは、初期組成の Li 合金 $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ とよく一致した。この結果は、期待した(4)式の反応が進行したことを示唆している。一方、 $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ に帰属される回折ピーク以外に低強度のピークが幾つか観測されているのがわかる。これは、一連の NH_3 合成反応過程において、試料中に反応に寄与できない状態が形成されることを示しており、図 1 の TG 分析で得られた重量変化が 0 に戻らないという結果と矛盾しない。

以上の実験結果から、Li 合金を擬触媒的に利用することにより、 400°C 以下、大気圧条件下で NH_3 の合成が可能であることが明らかとなった。また、XRD 及び TEM 測定の結果は、合金中の Li が反応媒体として振る舞い、窒化反応時に脱離、合金再生時に再挿入されることで反応が進行することを示唆している。すなわち、リチウムイオン電池の電極上で起こる電気化学ポテンシャルによる Li の挿入/脱離と類似の Li 拡散現象が、熱化学的なポテンシャルで制御可能であることを意味しており、非常に興味深い。

Li 合金の擬触媒としての耐久性を評価するため、上述の窒化、 NH_3 合成、合金再生反応を連続的に 3 サイクル行った(図 1)。2 サイクル目の窒化反応における TG の結果について、プロファイルは概ね初期のサイクルと同様であったが、反応量が減少しているのがわかる。この窒化量の

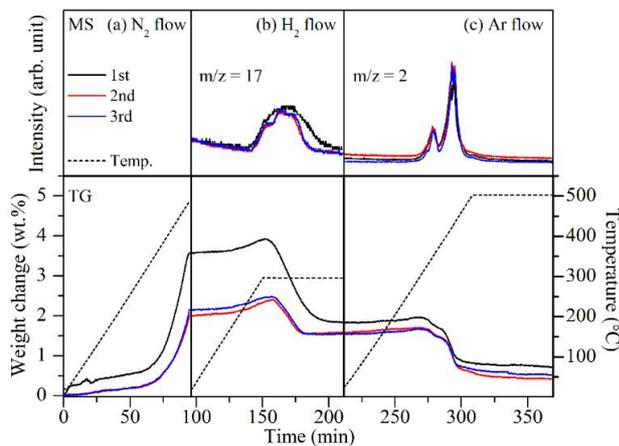


図 1 Li-Sn 合金の(a)窒素、(b)水素、(c)Ar 気流中における TG-MS 測定結果

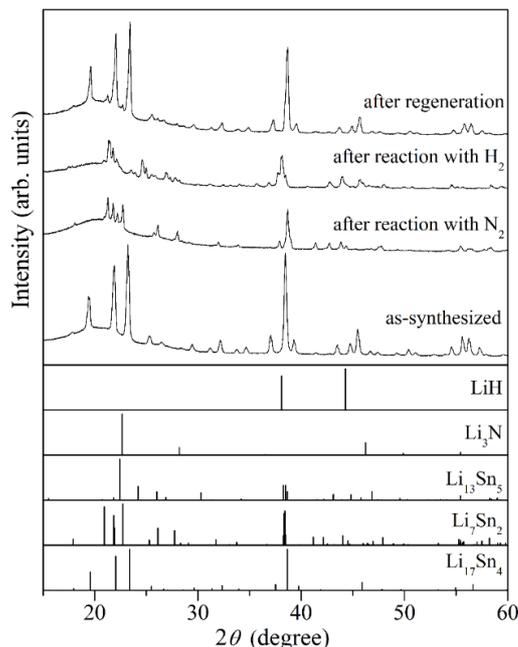


図 2 合成した Li-Sn 合金、及び窒化、 NH_3 合成、合金再生反応後試料の XRD 測定結果

減少に伴いNH₃、H₂の放出量も低下したが、これらの反応温度については大きな変化は見られなかった。注目すべきは3サイクル目の結果であり、2サイクル目とほぼ重なるプロファイルが得られ、且つ反応量にもほとんど変化は見られなかった。これは、合成直後のLi合金では、サイクルの過程で反応に寄与できない不可逆な状態が一部生成するが、2サイクル目以降は高い耐久性でNH₃を合成可能であることを示唆している。このような優れたサイクル特性については、前述した本系の特徴的な反応プロセスに起因すると考えられる。一般的に、金属触媒を高温で利用する場合には凝集等が起こり、これにより触媒能が低下するため、凝集を防ぐための対策が必要となる。一方、Li合金の場合は、反応媒体として合金表面に拡散したLiがサイクルの最後に合金中に戻るため、次サイクルの窒化反応においても活性な状態を維持できると考えられる。

Li合金の触媒としての性能を評価するため、H₂-N₂混合ガスを用いたNH₃合成実験を行った。全圧0.1 MPaの混合ガスを流した状態でLi-Sn合金を500℃まで加熱したところ、約380℃からNH₃の生成が観測され、400-450℃の温度域でNH₃生成量が最も高くなるという結果が得られた。このNH₃合成反応を400℃で12時間実施したところ、安定してNH₃が生成したことから、Li合金は触媒としても機能することが示された。しかし、本条件におけるNH₃生成量は、熱力学的平衡から見積もられる生成量に対して約10%であり、高い変換率を得るためには温度、圧力条件の最適化が必要である。

Li-14族(Si, Ge, Sn, Pb)合金、及び異なる組成のLi-Sn, Li-Pb合金を数種作製し、それらの窒化特性を窒素雰囲気下TG分析により評価した。その結果、Li-Sn合金については、組成の違いと窒素との反応性に明確な関連性は見いだせなかったが、Li-14族合金では、周期表の順(Si, Ge, Sn, Pb)に窒素との反応性が高い傾向が見られた。NMR分析により、Li-14族合金の化学状態を評価したところ、窒素解離能が高いLi-Si, Li-Ge合金では化学シフトが大きく、より金属Liに近い状態であることが分かった。以上の結果は、合金中のLiの化学状態と窒素解離能に相関がある可能性を示唆している。しかし、本研究で合成した試料においては、XRD測定等の結果を比較すると結晶性等にばらつきがみられたため、厳密な議論を行うためには、純度や構造特性を含めた評価、試料合成条件の最適化等が必要であると考えられる。

<引用文献>

[1] T. Yamaguchi *et al.*, Pseudo catalytic ammonia synthesis by lithium–tin alloy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 6806–6812, 2020

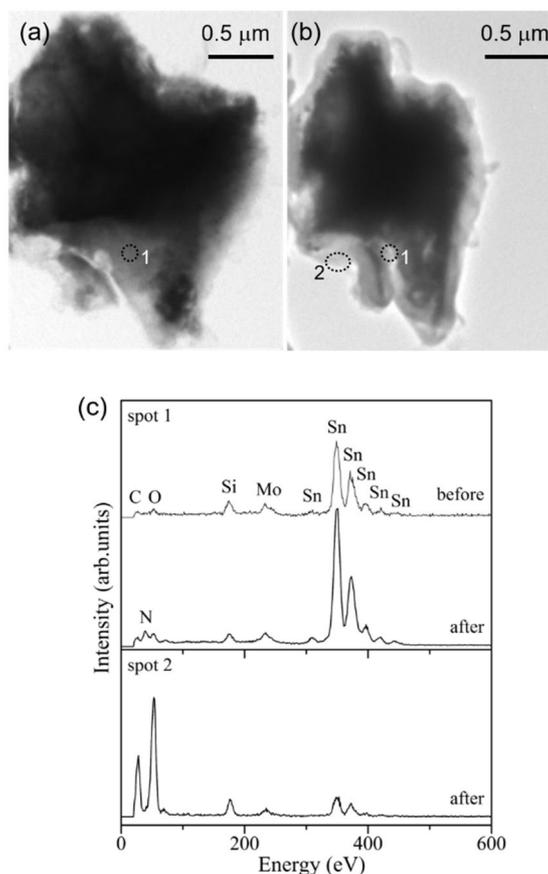


図3 (a)合成後, (b)窒化反応後試料のTEM像, (c)TEM像中のspot 1, 2におけるEDS測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Yamaguchi Toshiro, Shinzato Keita, Yamamoto Kyohei, Wang Yongming, Nakagawa Yuki, Isobe Shigehito, Ichikawa Tomoyuki, Miyaoka Hiroki, Ichikawa Takayuki | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 Pseudo catalytic ammonia synthesis by lithium-tin alloy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy | 6. 最初と最後の頁 6806 ~ 6812 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.190 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件／うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹, 新里恵多, 田川賢太郎, Pankaj Kumar Singh, 魏弘之, 山本恭平, 上澤将大, 中川祐貴, 王永明, 磯部繁人, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 リチウム合金を用いた窒素解離と擬触媒的アンモニア合成プロセス |
| 3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田川賢太郎, 新里恵多, 宮岡裕樹, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 Li 合金の窒素解離能評価と化学状態分析 |
| 3. 学会等名 日本機械学会 中国四国学生会 第50 回学生員卒業研究発表講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Miyaoka |
| 2. 発表標題 Nitrogen Dissociation and Pseudo Catalytic Ammonia Synthesis by Lithium Alloy |
| 3. 学会等名 IUPAC 15th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kentaro Tagawa, Keita Shinzato, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa |
| 2. 発表標題 Nitrogen dissociation and ammonia synthesis by lithium-alkali metal alloy |
| 3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山口稔郎, 宮岡裕樹, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 リチウム-錫合金を擬触媒として用いた低圧アンモニア合成 |
| 3. 学会等名 日本エネルギー学会西部支部 第3回学生・若手研究発表会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹, 山口稔郎, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 リチウムの特性を利用したアンモニア合成 |
| 3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 第五回研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹 |
| 2. 発表標題 リチウム合金を用いた低温/低圧窒化物合成プロセス |
| 3. 学会等名 イノベーション・ジャパン2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹 |
| 2. 発表標題 リチウムの機能性を利用した低温/低圧窒化物合成プロセス |
| 3. 学会等名 広島大学 新技術説明会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 山口稔郎, 宮岡裕樹, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 Li-Sn 合金を用いた低圧アンモニア合成 |
| 3. 学会等名 第13回 水素若手研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山本恭平, 磯部繁人, 中川祐貴, 王永明, 橋本直幸, 市川貴之, 宮岡裕樹 |
| 2. 発表標題 Li合金を用いた窒素分子の解離 |
| 3. 学会等名 日本金属学会・2018年秋期(第163回)講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Toshiro Yamaguchi, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa |
| 2. 発表標題 Ammonia Synthesis Reaction Properties and Dynamics of Li Alloy |
| 3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 山口稔郎, 宮岡裕樹, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 Li-Sn合金を擬触媒として用いた低温アンモニア合成 |
| 3. 学会等名 日本金属学会 2018年春期講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹, 山口稔郎, 新里恵多, 市川貴之, 小島由継 |
| 2. 発表標題 リチウム-錫合金を用いた活性窒素生成及びアンモニア合成への展開 |
| 3. 学会等名 第37回水素エネルギー協会大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山口稔郎, 宮岡裕樹, 市川貴之 |
| 2. 発表標題 リチウム合金を用いた小型分散型アンモニア合成 |
| 3. 学会等名 日本エネルギー学会・西部支部 第2回 学生・若手研究発表会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮岡裕樹, 山口翔太郎, 市川貴之, 王永明, 中川祐貴, 磯部繁人, 小島由継 |
| 2. 発表標題 リチウム合金を用いた窒素解離及びアンモニア合成 |
| 3. 学会等名 日本金属学会 2017年秋期講演大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Toshiro Yamaguchi, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa |
| 2. 発表標題 Reversible Nitrogen Dissociation and Recombination by Lithium Alloy |
| 3. 学会等名 The 1st International Symposium on Fuels and Energy (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|---------------------------------|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称 アンモニアの合成方法 | 発明者 宮岡裕樹 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2017- 98988 | 出願年 2017年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

本研究で得られた成果について、2020年3月17日にプレスリリースを行った。「リチウムの機能性を利用した新規常圧アンモニア合成法を開発-貴金属触媒を必要としない擬触媒プロセス-」広島大学HP：<https://www.hiroshima-u.ac.jp/news/56881>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 磯部 繁人 (Isobe Shigehito) (10564370) | 北海道大学・工学研究院・准教授 (10101) | |