

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05132

研究課題名（和文）共焦点型X線分析装置による常温常圧アンモニア合成の反応過程の解明

研究課題名（英文）Confocal X-ray analysis of the reaction process of ammonia production under normal temperature and pressure

研究代表者

江場 宏美（EBA, Hiromi）

東京都市大学・理工学部・教授

研究者番号：90354175

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）：複数の物質が複合したり内部に組成分布があるような試料について、その構成や分布を分析することのできる共焦点型光学配置のX線分析装置を開発し、化学反応過程を観察するための装置の最適化を進めた。また、窒化鉄と炭酸水との反応による常温常圧アンモニア生成反応について、アンモニア生成効率を向上させるための反応過程と機構の解明を進めた。アンモニア生成反応の物質収支を確認し、化学量論性の評価から、侵入型化合物である窒化鉄における窒素Nのふるまいにより反応を説明できること、また反応促進条件を見つけることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国内外でわずかししか研究例のない共焦点型配置のX線回折装置についての開発が進み、特に「角度分散型」という世界で唯一の装置の検討が進んだことで、新しい分析方法が提案できただけでなく、実際のさまざまな物質・材料について、結晶構造から直接的に物質の種類を確認し、その分布を観察して、現象の解明、反応の解析、機能性の開発を推進することの可能性が示された。常温常圧アンモニア合成については、入手しやすい安価な原料を用いる簡便なプロセスとして、基本的反応機構に関する知見を得ることで、実現性に近づけることができた。得られた知見は、他のさまざまなアンモニア合成反応の研究開発にも役立てられると期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed an instrument for X-ray analysis with a confocal optical configuration that can analyze the composition and distribution of substances in a sample, and have optimized the instrument for observing chemical reaction processes. In addition, we have also been investigating the reaction process and mechanism to improve the ammonia production efficiency in the ammonia production reaction between iron nitride and water carbonate at room temperature and pressure. The mass balance of the ammonia production reaction was confirmed, and from the evaluation of stoichiometry, it was found that the reaction can be explained by the behavior of nitrogen N in iron nitride, which is an invasive compound, and the conditions for promoting the reaction were also found.

研究分野：物質の化学変化とそのX線分析

キーワード：X線分析 X線回折 アンモニア合成 二酸化炭素 鉄 化学反応過程

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 世の中の材料の多くは複数の物質から構成されており、それら組織構造によって性質や機能が決まる。また固体の化学反応においては、反応の進行に伴う表面と内部での物質や組成の変化、反応生成物の析出などが生じる。よって反応の過程を理解するためには、物質の分布や元素移動の観察が必要である。物質(結晶相)の同定や評価には結晶構造の分析が可能な X 線回折(XRD)法が、また元素の同定や組成分析には蛍光 X 線(XRF)法が有用である。

XRD 法や XRF 法において一般的に利用されている装置は、単一相や均質試料の測定が前提であり、複数の物質が混在する試料ではそれらの情報が重なり合ってしまう。特に、試料内部深くの物質から、また微量成分からの信号は微弱なため検出できないことも多く、試料を壊さずに内部の 3 次元的な結晶相や元素の分布を知ることは困難である。よって、試料のその場観察を行い化学反応等の現象を観察することのできる装置を開発することには意義がある。

(2) 窒素肥料の原料として人類の食糧を支え、近年は水素キャリアとしても注目されるアンモニア NH_3 は、エネルギーと化石資源を大量に消費するハーバー・ボッシュ法によって工業的に生産されているが、これに代わる温和なプロセスの開発が望まれる。水を水素源とする常温常圧下での新しいアンモニア合成反応を開発中であり、原料である窒化鉄 Fe_xN と炭酸水との酸化還元反応によるアンモニア NH_3 および水素 H_2 の生成と、 FeCO_3 結晶の析出を確認しているが、反応物と生成物の物質比は、酸化還元式の量論比からのずれや、温度による変動があり、それらの原因や反応過程および機構の詳しい解明には至っていない。よって、反応の機構を解明し、最も合理的でエネルギーや資源の消費を低減できる反応の経路を見出すことが望まれる。本反応過程の本質的な理解のため、窒化鉄の表面から進行する結晶相と組成の変化、元素の移動と状態変化の追跡を、新たな X 線分析装置の開発によって実現することを旨とした。

2. 研究の目的

(1) 共焦点型の光学配置により試料内の特定部分からの XRD および XRF を観測し 3 次元的な分布の分析を可能とする共焦点型 XRD/XRF 装置の構築を進める。X 線光源の照射域(入射側)および検出系(出射側)の視野を微小範囲に限定して共焦点をつくり、共焦点のみからの XRD および XRF をとらえる。共焦点配置を保ったまま検出系を 2 角度走査すると、共焦点内の微小部分からの XRD パターンを得ることができる。試料を走査することで、試料内の 3 次元的な元素と物質の分布を、試料を破壊せず得ることができる。

(2) 上記装置を用いて固相の窒化鉄 Fe_xN ($x < 2$) と液相の炭酸水との間の界面での酸化還元反応の分析を行う。 CO_2 消費量と NH_3 および H_2 生成量はガスクロマトグラフィーにより、 Fe_xN 消費量と FeCO_3 生成量は XRD 法により確認している。しかし単純な酸化還元反応を想定した反応式では、量論関係を説明できず、その原因は反応中の Fe_xN 内での組成 x および Fe 酸化数の変動などにあると予想しているが、反応後に回収したバルク試料の粉末 XRD 測定では検出できていない。反応は Fe_xN 表面から進行するため、共焦点型 X 線分析装置により表面と内部のそれぞれの分析と比較を行うことで、表面からの変化を明瞭に検出できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 実験室系での共焦点型 XRD 測定における課題は、ポリキャピラリなどの集光光学系により高強度で小焦点の X 線ビームを実現すると、ビームの角度発散により角度分解能が低下することである。一方、集光せずにコリメータなど平行性の高い光学系を用いて小焦点をつくると強度が弱くなってしまふ。よって 3 つの分解能(焦点サイズ→試料空間、角度発散→回折パターン、強度→時間)のバランスを考え、光学系を選択・設計した。そうして作製した光学素子ポリキャピラリを X 線管球と接続し、集光径(焦点サイズ)や角度発散と強度について確認した。さらに検出側のポリキャピラリの位置を調整し、共焦点を形成し、XRF の観察と、XRD の確認を行い、検出される信号強度と、各分解能の評価を行った。

(2) 窒化鉄 Fe_xN と炭酸水とを 25 ~ 55 の各温度で反応させ、ガスクロマトグラフにより気相・液相の CO_2 、 H_2 、 NH_3 の濃度変化を分析した。また固相の XRD 分析を行い、 Fe_xN の減少量と格子定数(組成)の変化、 FeCO_3 の生成量を見積もった。さらに反応促進のために Na_2CO_3 水溶液を調製して水相に加え、同様に反応の進行を観察した。

4. 研究成果

(1) ポリキャピラリ集光光学系の 3 つの分解能(空間、角度、強度)を最適化すべく、ポリキャピラリの実験を行った。空間分解能として $15\mu\text{m}$ を目標とし、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いたときに、ピンホールとの比較で 1.5 万倍近くまで集光できる条件での設計を選択した。また、検出側ポリキャピラリとしてハーフキャピラリを採用し、試料(焦点)からの X 線をシンチレーションカウンタに導入する配置とした。

Mo 管に接続して位置調整を行った。焦点サイズが小さくなったことで調整の難易度が向上したため、3D プリンターでデバイスホルダーを設計・印刷し、正確な位置関係を実現できるよう

に工夫した。15kV 0.03mA で発生させた X 線の集光ビームを、焦点付近に置いた 2 次元検出器 (Photonic Science、X-RAY FDI、16bit、1392 × 1040 ピクセル CCD) で観察した画像と、画像をもとに 1 次元方向に積算した強度プロファイルを図 1 (a)、(b) に示す。円形断面をもつビームが得られており、1 次元方向の強度分布も左右対称の正規分布に近い形状をしていることがわかる。ただし、集光径は半値幅より 45 μm であり、強度も設計値を下回っていた。この理由としてはまず、光軸調整が不完全であったためと考えられるが、管球の発光点のサイズが 100 μm と大きめであること、またより高エネルギーの X 線成分 (最大 15keV) が含まれており、集光が不利な条件であったことも原因として考えられる。

次に検出側ポリキャピラリを、管球側ポリキャピラリと共焦点を形成するように配置して位置調整し、NaI(Tl)シンチレーション検出器 (リガク、SC70) とともに 2 アーム上に設置した。2 回転軸を共焦点位置に設置し、この位置に試料をセットして半導体検出器 (Amptek、X-123、Si-PIN) を用いて XRF スペクトル観察を行い、さらに位置調整を繰り返した。調整用の治具の設計・作製も行いつつ、調整を工夫し最適化を進めた。また、共焦点 X 線回折測定のためのパソコン制御システムの構築も平行して進めた。しかしその後、半導体検出器が故障してしまい、調整の途中で共焦点型配置での実験は中断し、アンモニア生成反応試料の観察に利用することはできなかった。そこで、共焦点配置ではないが、XRF スペクトル観察の検討を進めた。

化学状態の評価には X 線光電子分光法や X 線吸収分光法などが用いられているが制約が大きく、XRF 法によって状態分析ができれば、試料の形態を選ばず大気圧下で比較的単純な構成にできるため本研究のような化学反応過程の観察も行いやすい。Ge(220)平板分光結晶 (2d = 0.4000 nm) を用い、2 次元検出器を組み合わせると波長分散型の測定を試みた。その結果、状態分析に使えるほどの分解能までには至らなかったが、スペクトル形状の観察には成功した。

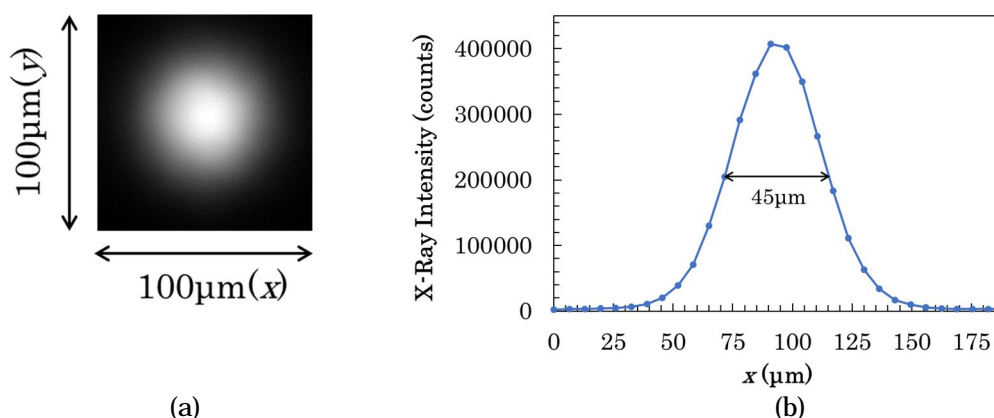


図 1 管球に接続したポリキャピラリにより集光したビーム。(a)2 次元検出器により観察したビーム形状。(b)Y 軸方向に画像のピクセル強度を積算して得た X 軸方向のプロファイル。

(2) 図 2 に Fe₄N と炭酸水との反応における H₂、NH₃ 生成量の時間変化を示す。H₂、NH₃ とともに反応温度の上昇とともに生成速度が上昇し、最終的な生成量も増加した。各温度における 300 分後の NH₃ と H₂ の物質量を比較すると、25 では NH₃/H₂ = 2、55 では 1.5 程度となった。窒化鉄 Fe_xN のすべてが過不足なく反応すると仮定した場合、反応式は次のとおりであり、Fe₄N では NH₃/H₂ = 0.4 が成り立つ。



しかし実験結果は一致していないことから、侵入型化合物である窒化鉄の格子間から N 原子が拡散、表面まで移動して H 原子と反応するためと予想された。固相の XRD パターンから定量分析を行ったところ、基本的には式にしたがって Fe₄N の減少と FeCO₃ の生成が確認されたが、Fe₄N の格子定数には減少が確認され N 原子の移動・脱出が裏付けられた。アレニウスプロットにより求めた活性化エネルギーは、NH₃ 生成:28kJ/mol、H₂ 生成:50kJ/mol となり、NH₃ 生成のほうが有利であることがわかった。

(3) 図 3 に各温度における Na₂CO₃ 添加時の H₂、NH₃ 生成量の時間変化を示す。反応系に Na₂CO₃ を添加すると、未添加時と比べて生成速度、生成量ともに増加した。これは炭酸塩の添加により反応系内の炭酸種の量が増加するだけでなく、水相の pH が上昇するため気液平衡による水相への CO₂ の溶解が促進されるためである。炭酸 H₂CO₃ および炭酸水素イオン HCO₃⁻ が窒化鉄中の Fe (ほぼ 0 価) によって還元されることで H が生成するため、これらの濃度が上昇すると NH₃ および H₂ の生成反応が促進され、また、酸化生成した Fe²⁺ はジカルボナート錯体 [Fe(CO₃)₂]²⁻ を形成し水溶性となって窒化鉄表面から離れていくため、炭酸種濃度の増加により反応全体の速度が速くなると考えられる。なお、アレニウスプロットにより求めた活性化エネルギーは、

NH₃ 生成:21kJ/mol、H₂ 生成:48kJ/mol となった。また NH₃/H₂ 比は炭酸塩未添加時と比べてさらに大きくなった。

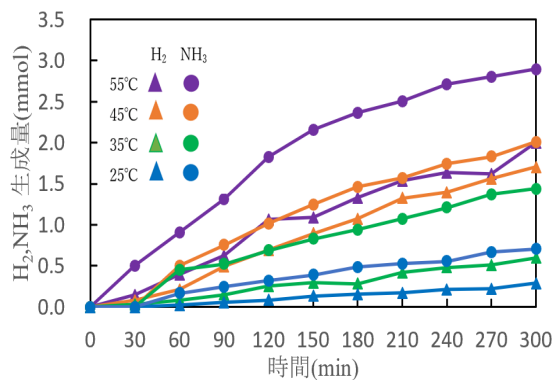


図2 Fe₄N と炭酸水との反応における H₂、NH₃ 生成量の時間変化

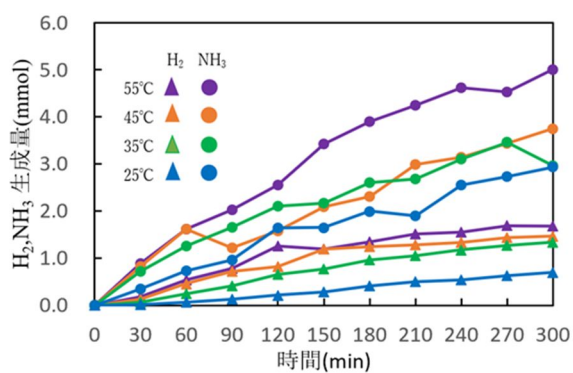


図3 Fe₄N と炭酸水との反応系に Na₂CO₃ を添加したときの H₂、NH₃ 生成量の時間変化

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 1件）

1. 著者名 Hayao Yagi, Norika Nakazawa, Naoki Yamamoto, and Hiromi EBA	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of shape and composition of steel particles on simultaneous H ₂ production and CO ₂ fixation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 H. Eba, T. Liu & K. Fukami
2. 発表標題 Reaction Process of Ammonia Production from Iron Nitride and Carbonated Water
3. 学会等名 23rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC-2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Yagi & H. Eba
2. 発表標題 Effect of Iron Particle Shape and Alloy Composition on Hydrogen Production Efficiency in the Water-Iron Reaction
3. 学会等名 23rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC-2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八木駿・江場宏美
2. 発表標題 鉄粉の合金組成と形状が水素生成反応に及ぼす影響
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江場宏美、劉恬、深美慶一
2. 発表標題 窒化鉄と炭酸水からのアンモニア生成の反応機構解明と効率化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中澤礼香、八木駿、江場宏美
2. 発表標題 Fe合金からの水素生成反応における固相のX線解析
3. 学会等名 第58回X線分析討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中澤礼香、江場宏美
2. 発表標題 異なる製造法の鉄粉による水素生成/二酸化炭素固定反応の比較・評価
3. 学会等名 日本化学会第103春季講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 劉恬、江場宏美
2. 発表標題 窒化鉄と炭酸水の反応により生成するアンモニア/水素比の評価と反応機構の解明
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八木駿、江場宏美
2. 発表標題 鉄と炭酸水による水素生成反応におけるNiの添加効果
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八木駿、江場宏美
2. 発表標題 合金鋼粉と炭酸水との反応による水素生成とNiの作用
3. 学会等名 日本化学会第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉恬、江場宏美
2. 発表標題 窒化鉄と炭酸水からのアンモニア生成における物質収支の確認と反応過程の解明
3. 学会等名 第41回水素エネルギー協会大会（HESS大会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤礼香、久保寺 雅也、江場宏美、
2. 発表標題 鉄粉によるH ₂ 生成/CO ₂ 固定反応における気・液・固相の分析と反応効率化
3. 学会等名 日本分析化学会 第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中澤礼香、江場宏美
2. 発表標題 CO2固定反応の促進を目的とした鉄組織の評価と反応過程の観察
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第186回秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中澤礼香、江場宏美
2. 発表標題 鉄を用いるH2生成/CO2固定における反応前後の結晶相組織と反応性との関係
3. 学会等名 日本分析化学会 X線分析研究懇談会、第59回X線分析討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深美慶一、江場宏美
2. 発表標題 窒化鉄と炭酸水を用いるアンモニア生成過程における物質収支の確認
3. 学会等名 日本分析化学会 X線分析研究懇談会、第59回X線分析討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深美慶一、江場宏美
2. 発表標題 窒化鉄と炭酸水を用いるアンモニア生成の反応機構
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第187回春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Eba, H. Yagi, T. Liu, N. Nakazawa, K. Fukami and K.Sakurai
2. 発表標題 X-Ray Elemental and Crystalline Phase Distribution Analysis of the Process to Produce Hydrogen and Ammonia from Iron and Carbonated Water
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 白石康浩、平井隆之、久保田純、眞中雄一、難波哲哉、大友順一郎、岡崎萌、李建毅、関根泰、水谷優太、宮岡裕樹、江場宏美、甲斐元崇、仁木洋一、雑賀高、神原信志、伊藤直次、古澤毅、今俊史、秋永富士夫	4. 発行年 2023年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 140
3. 書名 グリーンアンモニア合成・利用の新展開～社会実装に向けた製造技術から燃焼、水素キャリアとしての活用まで～	

1. 著者名 松井大輔、木山二郎、塩見典大、加藤仁一郎、段野孝一郎、西脇文男、島美穂子、岩崎裕典、堅田元喜、中前俊二、高桑宗也、京藤正浩、吉田延弘、志村良太、三阪純二、村岡一義、三瓶大志、前田竜駒、秋山広夢、関根泰、江場宏美ほか	4. 発行年 2023年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 448
3. 書名 アンモニアの低温・低圧合成と新しい利用技術～燃焼・混焼技術、水素キャリア～	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>国際会議プロシーディングス</p> <ul style="list-style-type: none"> ・Hiromi Eba, Tian Liu, Keiichi Fukami; Reaction Process of Ammonia Production from Iron Nitride and Carbonated Water, Proceedings of WHEC-2022 (23rd World Hydrogen Energy Conference): IAHE International Association for Hydrogen Energy, ISBN:978-625-00-0843-0, pp.598-600. ・Hayao Yagi, Hiromi Eba; Effect of Iron Particle Shape and Alloy Composition on Hydrogen Production Efficiency &#13260; the Water-Iron Reaction, Proceedings of WHEC-2022 (23rd World Hydrogen Energy Conference): IAHE International Association for Hydrogen Energy, ISBN:978-625-00-0843-0, pp.601-603. <p>その他刊行物</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本工業出版; 月刊「配管技術」2022/03増刊、江場宏美、特集アンモニア「炭素水と鉄を用いる手軽なアンモニア合成 A simple method of ammonia synthesis using carbonated water and iron<二酸化炭素を活用し窒化鉄を原料とする低環境負荷な方法>」
--

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	高橋 政志 (Takahashi Masashi) (90328930)	東京都市大学・理工学部・教授 (32678)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関