

論文の要旨

氏名 山口 翔太郎

論文題目 Nitrogenation and Decomposition Properties of Alkali Metal Compounds

(アルカリ金属化合物の窒化及び分解特性)

本研究では、機能性窒化物の合成及び利用技術に関する基礎研究として、リチウム合金 (LiM, M=C, Si, Ge, Sn) を用いた窒素解離/再結合, 及びナトリウムアミドの (NaNH_2) 分解反応について, それぞれの反応特性, 及び分解特性を理解することを目的とした。結果として, LiM 合金の反応を用いることで, 窒素分子の解離/再結合反応が $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で制御可能であることが明らかにした。また, NaNH_2 の詳細な熱分解過程を調査し, 過去に報告例のない新規物質が中間層として生成することを見出した。以上の成果を基に, 既存技術よりも温和な条件での窒化物合成法の創出, また, 窒化物利用技術の向上への展開が期待される。

本論文は, 研究背景, 目的, 実験方法, 結果・考察, 結言の全5章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章では, 種々の窒化物の合成や利用に関する既存技術について述べた。加えて, 本研究に関わる熱力学及び動力学の基礎, リチウム合金やナトリウムアミドに関する研究背景について記述した。以下に概要を示す。

窒素 (N_2) は, 空気中の大半 (約 78%) を占める, 地球上に豊富に存在する元素である。この窒素は, さまざまな元素と結合し窒化物となり, それらは多分野で実用材料, 機能性材料として利用されている。例えば, 窒素が水素 (H) と結合することで生成するアンモニア (NH_3) は古くから肥料として用いられてきた。近年, この NH_3 が水素社会を実現するための水素貯蔵材料, 水素キャリアとして注目され, 実用化を見据えた研究が進められている。この他にも, 無機系窒化物は, 半導体材料, 塗料, 光触媒, コーティング材等として幅広く利用されている。最も単純な窒化物合成法として, 気体窒素の反応による窒化反応が挙げられる。しかしながら, 窒素分子は強固な三重結合を有しているため, 解離にプラズマや高温といった厳しい反応条件や高性能な触媒が必要になる。そこで, 本研究では, より温和な条件で窒素分子を解離し活性な窒素原子状態をつくり出すために, 一般的な遷移金属触媒に代わる物質 (リチウム合金) を利用した窒素分子解離/再結合反応に着目した。このように Li の窒素解離能と高い拡散性を利用して窒素の原子化及び再分子化を制御するというアプローチはこれまでに報告が無く, 学術的に興味もたれるだけでなく, 既存技術より低温・低圧条件下で窒化物を合成可能な技術の創出に繋がることが期待される。また, 本研究では, アルカリ金属窒

素化物である NaNH_2 の熱分解過程の詳細な評価を行った。種々のアミド化物については、これまで水素貯蔵材料として数多くの研究が行われてきた一方で、 NaNH_2 については数例程度しか報告例がない。また、近年、アミド化物がアンモニア分解において触媒として非常に高い活性を示すことが報告されたが、その反応メカニズムの詳細については明らかになっていない。 NaNH_2 は非常に活性で反応性が高い一方で、大気中での取り扱いが困難、且つ複雑な反応過程を有するため、これまで基礎的な分解特性等が明らかになっていないことから、これら解明が NaNH_2 の実用材料としての発展に繋がると期待される。

第2章では、本論文における研究の着眼点について説明し、その研究目的を述べた。

本研究では、窒化物の合成と利用を見据えた基礎研究として、アルカリ金属化合物に注目し、以下の二つのテーマについて研究を行った。

リチウムは室温程度の低温で容易に N_2 と反応し、窒化リチウム (Li_3N) を生成する。この Li_3N は熱分解により、 Li に還元され、窒素 (N_2) を放出する。この窒化及び窒素放出過程で、非常に活性な窒素が生成していることが期待される。しかしながら、 Li_3N は安定であり、熱力学的に分解温度 700°C 以上の高温が必要になる。そこで、 Li と 14 族元素 M (C , Si , Ge , Sn) の合金を用いた反応に注目した。リチウム合金中の Li は金属的な化学状態を有するため、 N_2 分子解離能を示すことが期待され、且つ窒素放出過程で金属 Li より熱力学的に安定なリチウム合金が生成することで、反応温度が低温化すると考えられる。一般的な固体の窒化反応は、高温や触媒によって原子化した窒素が固相内に拡散することで進行するが、本研究で用いる LiM 合金の場合は、合金中の Li が窒素の解離を行うと共に固相外に拡散し、 Li_3N を形成すると考えられる。このような Li の高い窒素解離能と拡散性に着目した反応プロセスはこれまでに報告のないアプローチであることから、学術的及び実用的側面から興味深い。本研究では、 LiM 合金の窒化及び脱窒素特性の詳細な評価を行った。

アルカリ金属窒化物であるナトリウムアミド (NaNH_2) は、触媒としての応用的な研究が行われている一方で、基礎物性に関する研究は同じアルカリ金属窒化物であるリチウムアミド (LiNH_2) に比べると非常に少ない。これは NaNH_2 の取り扱いが実験的に困難であることに起因していると考えられるが、物質を実用材料や機能性材料として応用する際には、その基礎物性を理解することが重要であることは言うまでもない。そこで、本研究では、機能性材料としての実用が期待される NaNH_2 の詳細な熱分解特性の評価を行った。

第3章では、本研究で用いた試料の合成方法、実験手法の原理、及び実際の手順等について述べた。以下にその概要を示す。

リチウム合金は、遊星型ボールミリング装置、或いは乳鉢を用いて作製した。また、脱窒素反応には、遊星型ボールミリング装置を用いて Li_3N と各元素を混合した試料を使用した。反応特性、及び分解特性は種々の熱分析装置を用いて評価した。反応過程で生成した固体物質については、相同定、状態観察、化学結合状態等の分析を実施した。また、気体生成物は質量数、及びガスクロマトグラフィ

を用いて分析した。

第4章では、LiM合金を用いた窒化及び窒素放出反応、また、NaNH₂の熱分解反応の研究に関して得られた結果及びその考察を述べた。

LiM合金を用いた窒化、及び窒素放出の反応特性の評価を行った結果、全ての合金が500℃以下で窒素分子を解離することが可能であり、Ge以外の合金との反応生成物としては、期待されたLi₃Nの生成が示唆された。窒化反応の逆反応であるLi₃Nと各元素単体Mの混合物による窒素放出反応は、全ての合金において600℃以下で進行することが確認された。Si及びGeとLi₃N混合物による窒素放出後には、三元化合物が生成するのに対して、炭素と錫の場合は反応式から予想されたLiM合金が生成することが明らかになった。これらの結果から、Li-C、Li-Sn合金が、反応温度500℃以下にて窒素解離及び窒素放出反応を可逆的に実現できることが明らかになった。そこで、これらLi合金を用いた反応をアンモニア合成反応へと応用し、その反応特性を評価した。その結果、反応温度300℃以下、水素圧0.5 MPaでアンモニアの合成が可能であり、LiM合金を偽触媒的に利用することで既存のアンモニア合成条件よりも温和な条件下でアンモニアの合成が実現可能であることが示唆された。

NaNH₂の熱分解反応の評価を行った結果、NaNH₂は120℃で結晶化に伴う発熱反応を示し、その後、150及び200℃で少量の窒素放出と吸熱反応を伴い構造相転移を示すことを見いだした。さらに、分解によって生成した気体の分圧の有無が分解に与える影響を評価するため、二種の反応条件を設定し、400℃までNaNH₂を加熱した。その結果、分圧の存在しない反応条件下では、金属ナトリウム及び未同定相が生成し、この未同定相は詳細な構造解析からイミド基を含む物質であることが示唆された。一方で、分解により生成する気体の存在下では、反応後に金属ナトリウムの生成は確認されず、NaNH₂と水素化ナトリウム(NaH)が観測された。ここで、NaNH₂と同様にアルカリ金属アミドであるLiNH₂と水素の反応を考慮すると、NaNH₂は分解過程で“イミド相”を反応中間体として生成し、その“イミド相”が水素と反応することで、最終的にNaHを生成すると考えられる。つまり、分解過程で生成する水素の分圧の有無が熱力学的にNaNH₂の分解経路に影響を与えると考えられる。

第5章では、本研究で得られた結果及びその考察をまとめ、総括を述べた。

LiM合金(M=C, Si, Ge, Sn)を用いた窒化及び脱窒素の反応特性の評価を行った。金属Liの窒化、脱窒素反応には700℃以上の高温が必要であるが、14族元素であるC, Si, Ge, Snを添加し、リチウム合金を反応中間体として生成させることで、500℃以下で窒素分子解離/窒素分子放出を実現できることを明らかにした。以上の結果は、合金中のLiの高い窒素解離能及び高い拡散性によって実現していると考えられる。加えて、生成したLi₃Nは合金表面にナノサイズで存在していることが示唆されており、非常に高活性であると考えられる。事実、この反応プロセスをNH₃合成反応に適用した場合、既存技術よりも低温、低圧条件下での反応制御が可能であり、その他の機能性窒化物合成への展開も期待できる。

NaNH₂の熱分解過程について、反応条件を熱力学的視点から制御し、その詳細

を評価した。その結果、400 °C でイミド基 (-NH) を含む準安定な中間相の生成が見出された。また、最終生成物は過去の報告と同様に Na, N₂, H₂ であることが示唆された。以上の結果は、NaNH₂ を実用する際に重要な知見であり、高性能な触媒等の開発に繋がると考えられる。