

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 学 術 )	氏名	山 口 翔太郎
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
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)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	
審査委員	教 授	高 島 敏 郎	
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	
審査委員	教 授	中 島 田 豊	
審査委員	総合科学研究科准教授	市 川 貴 之	
〔論文審査の要旨〕			
<p>窒素は地球上に豊富に存在する気体であり、空気の約78%を占める。窒素は、さまざまな元素と結合し窒化物となり、それらはアンモニア(NH<sub>3</sub>)やナトリウムアミド(NaNH<sub>2</sub>)等の機能性窒化物として利用されている。例えば、肥料として知られるNH<sub>3</sub>は17.8 wt%という高い重量水素密度を有し、常温で液化により高密度化が可能であることから、水素キャリアとして期待されている。また、NaNH<sub>2</sub>は水素貯蔵材料やアンモニア分解触媒として研究されている。</p> <p>これまで、主に遷移金属触媒を用いて高温・高圧(400~600°C, 20~35MPa)下で機能性窒化物(NH<sub>3</sub>)は合成されてきたが、20MPaよりも低圧下で合成するためには窒素の解離と再結合による窒素放出反応が容易に起こることが必要である。</p> <p>本論文の著者は、遷移金属触媒に代わる物質としてリチウム合金に着目し、この合金を利用した窒素の解離/再結合による窒素放出反応制御を目的として下記の研究を行った。また、機能性窒化物であるNaNH<sub>2</sub>の熱分解反応メカニズムの解析も目的とした。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、種々の機能性窒化物の合成や利用に関する既存技術についてこれまでの研究の背景を述べ、第2章では本研究の目的が記述されている。第3章で試料の調製方法及び実験方法が詳細に述べられている。特に、示差走査熱量分析、粉末X線回折測定、電子顕微鏡観察、赤外分光分析、ガスクロマトグラフィーが要領良く記述されている。</p> <p>第4章が本論文の骨子であり、実験結果及び考察が詳細に記述され、第5章では実験成果のまとめが述べられている。</p> <p>Li-M (M: C, Si, Ge, Sn) 合金を用いた窒化及び窒素放出反応とNaNH<sub>2</sub>の熱分解反応を研究した。Li-M合金は500°C以下で窒素を解離し窒化することが可能であった。窒化反応の</p>			

逆反応である  $\text{Li}_3\text{N}$  と各元素単体  $\text{M}$  の混合物による窒素放出反応も全ての合金において  $500^\circ\text{C}$  以下で進行することが確認された。特に,  $\text{Li-C}$ ,  $\text{Li-Sn}$  合金は窒素解離及び窒素放出反応を可逆的に実現でき, これらの  $\text{Li-M}$  合金を偽触媒的に利用することで,  $20\text{MPa}$  よりも低圧下 ( $500^\circ\text{C}$  以下,  $0.5\text{MPa}$ ) でアンモニアの合成が可能であった。

$\text{NaNH}_2$  の熱分解反応の評価を行った結果,  $\text{NaNH}_2$  は  $120^\circ\text{C}$  で結晶化に伴う発熱反応を示し,  $150^\circ\text{C}$  及び  $200^\circ\text{C}$  で少量の窒素放出と吸熱反応を伴う相転移が見いだされた。水素分圧の低い  $400^\circ\text{C}$  では金属ナトリウム及び未同定相が生成し, この未同定相は赤外分光分析からイミド基を含む物質 (“イミド相”) であることが示された。一方, 水素分圧が高い  $400^\circ\text{C}$  では “イミド相” の代わりに水素化ナトリウム ( $\text{NaH}$ ) が生成した。 $\text{NaNH}_2$  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,  $\text{NaH}$  を生成すると考えられた。このように  $\text{NaNH}_2$  の分解過程は水素分圧の大きさによって異なることが示唆された。

第5章ではこれまでに得られた結果を総括している。

以上のように本論文の著者は 14 族元素である  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  をリチウムに添加したりチウム合金を反応中間体として生成させることで, 窒素解離/再結合による窒素放出反応を初めて実現した。また,  $\text{NaNH}_2$  の熱分解過程において, イミド基を含む過去に報告例のない準安定な中間相の生成を見出した。故に, 本論文の著者は博士 (学術) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判断する。