

(様式第 5 号)

## 実施課題名

逐次アンモニア吸蔵型材料  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1 \sim 5$ ) のリートベルト解析による結晶構造決定  
The crystal structure refinement of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1 \sim 5$ ) by Synchrotron XRD

著者・共著者 氏名

中川 鉄水、城間 真明

Tessui Nakagawa, and Masaaki Shiroma

著者・共著者 所属

琉球大学 理学部 海洋自然科学科 化学系

Department of Chemistry, Biology, and Marine Science, Faculty of Science,  
University of the Ryukyus

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

本研究では、自然界からのアンモニア回収材料候補である硫酸銅について、アンモニア吸蔵状態である  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1 \sim 5$ ) の結晶構造を決めるべく放射光を用いて XRD 測定を行った。その結果、組成  $n = 1 \sim 3$  ではスピノーダル分解により  $n = 4$  と  $\text{CuSO}_4$  の混合物となっていたため、in-situ 測定を用いる必要があることが明らかになった。組成  $n = 4$  は  $\text{CuSO}_4$  の不純物が混在しているため純良な試料を作成する必要があり、 $n = 5$  では結晶の対称性が悪いと予想されるため、モデル構造の決定が課題となったが、どちらもデータベースに無いプロファイルが得られた。

#### (English)

Ex-situ XRD measurements of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1 \sim 5$ ) has been examined in order to refine their crystal structure. A fact that mixture of  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  formed in the  $n = 1 \sim 3$  of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  due to spinodal decomposition indicated necessity of in-situ measurement. Although small amount of  $\text{CuSO}_4$  impurity remained in  $n = 4$  and structure of  $n = 5$  seems to be difficult to be refined, these XRD patterns would have new crystal structures.

### 2. 背景と目的

アンモニア( $\text{NH}_3$ )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/100 L と液体水素 (7 kg/100L) に比して著しく高い。またアンモニアは直接または水素に変換して<sup>1)</sup>エネルギーを取り出せる上に、内燃機関による動力源、燃焼<sup>2)</sup>または直接燃料電池で発電<sup>3)</sup>など用途が幅広い。そのためアンモニアは優れた次世代エネルギーキャリアとして期待されており、活発に研究されている。アンモニアは多くの金属塩(MX)と低濃度で反応しアンミン錯体 ( $M(\text{NH}_3)_nX$ ) となるため、近年アンモニア貯蔵材料として注目されている。<sup>4)</sup>そこで我々は、島嶼地域など資源の乏しい環境でアンモニアを得る手段として、廃棄物や自然環境から発生するアンモニアガスを、一般に普及している  $\text{CuSO}_4$  を用いて空気中の水分よりも優先的に金属塩に吸収し、高純度なアンモニアを得る回収法を考案した。この材料は、低吸蔵圧、高容量でアンモニアを吸蔵するため、優れたアンモニア回収材料となりうる<sup>5)</sup>。しかし得られるアンミン錯体 ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1 \sim 5$ )) の  $n = 4$  の水和物である  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の物性・構造は古くから知られているが、その無水物やアンモニア・水の量論比が異なる錯体 ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}\text{SO}_4$ ) の結晶構造は不明である。これらの結晶構造は、アンモニア吸蔵量を非破壊で定量することに加え、より高性能のアンモニア吸蔵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。われわれはこれまで、無水  $\text{CuSO}_4$  の  $\text{NH}_3$  ガス吸蔵圧力 (濃度)・吸蔵量を、ジーベルツ法 ( $PV=nRT$  を利用した吸蔵ガス定量法) を用いて評価しており、 $\text{CuSO}_4$  は圧力に応じて 1 または 2 当量ずつ逐次的に  $\text{NH}_3$  を吸蔵することを明らかにした (図 1)<sup>5)</sup>。しかし実験室レベルでの XRD 測定では各量論比でのアンミン錯体

( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$ ) のピークは観測されるものの、不鮮明でありリートベルト解析を行うほどの精度のデータは得られていない。更に何度条件を変えて合成しても過去のデータベース (20 年以上前に報告) と一致しないため、データベースが誤りである可能性も浮上した。そこで本研究では、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}\text{SO}_4$  の構造解明を行う準備段階として、無水物である  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1\sim 5$ ) の結晶構造を、放射光を用いた XRD により解明することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

無水  $\text{CuSO}_4$  は  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (関東化学、99.5%) を電子レンジ (700W) で3分処理することで1水和物まで脱水した後、220 °C・6時間の真空引きで脱水することで得た。試料を予め体積のわかっている圧力計つき密閉容器に封入した。その後アンモニアを加圧し、 $PV=nRT$  を用いて導入前後のアンモニア量を圧力から算出し、 $\text{CuSO}_4$  の吸蔵量を定量しながら  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1\sim 5$ ) を作成した。得られた試料は直径0.1 mmのボロシリケートガラス製マークチューブ (HOHO) にグローブボックス内で詰め、エポキシ系接着剤で封をすることで空気非接触状態を保ちながら調整した。その後チューブの途中をライターで焼き切ることで実験に必要な長さに調節した。XRD測定はBL15にて行い、波長は0.82453 Å (15.03645 keV)で室温において測定した。

### 4. 実験結果と考察

図2に測定結果を示す。 $\text{CuSO}_4$  はデータベース (PDF#01-072-1248) と一致し、不純物に起因するピークは観測されなかったことから、出発物質は高純度であると言える。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  の組成  $n = 1\sim 3$  では、 $\text{CuSO}_4$  のピークに加えて新たにピークが観測され、アンモニア量が増加するとピーク強度が増加していく様子が観測された。一方、組成  $n = 4$  では  $\text{CuSO}_4$  が一部観測されたものの、 $n = 1\sim 3$  で観測されたピークが鮮明に観測されたため、これらのピークが  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  のものであると明らかになった。また、データベース (PDF#00-003-0273) とは全く異なったピークであるが、データベースは Private communication の実測値であるため合成条件が不明であることから、本研究で測定したプロファイルがより正確なデータである可能性が考えられる。そのためこれを精密に解析すれば、JCPDF カードへの登録が期待される。ただし組成  $n = 4$  においては、リートベルト解析が可能な質のデータが得られているものの、精密に解析するためには不純物である  $\text{CuSO}_4$  を除去する必要があるため、良質な試料を作成した後に再挑戦する予定である。一方、組成  $n = 5$  の場合には  $n = 4$  とは明らかに異なるピークが観測され、新規物質であることが示唆されたが、結晶の対称性が悪いと予想されるため、解析が難しく、現段階では精密化に成功していない。

組成  $n = 1\sim 3$  で  $\text{CuSO}_4$  と  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  が観測された理由を考察する。図1では異なる熱力学状態、つまり組成および結晶構造の異なる物質が存在することが示されているため、本研究において測定した組成  $n = 1\sim 3$  は、試料調製後にスピノーダル分解を起こしたことが考えられる。そのため組成  $n = 1\sim 3$  の結晶を観測するには、アンモニア加圧状態の閉鎖系において in-situ 測定をする必要がある。

### 5. 今後の課題

本研究において、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  の組成  $n = 1\sim 3$  は ex-situ 測定の場合ではスピノーダル分解を起こすため、今後は in-situ 測定を行う。また、 $n = 4$  の良質な試料を合成し、再測定を行う予定である。 $n = 5$  ではモデルを立て、精密化することが課題である。

### 6. 参考文献

- 1) Y. Kojima et al., J. Mater. Res., 24 (2009) 2185-2190.
- 2) N. Hanada et al., Chem. Commun, 46 (2010) 7775-7777.

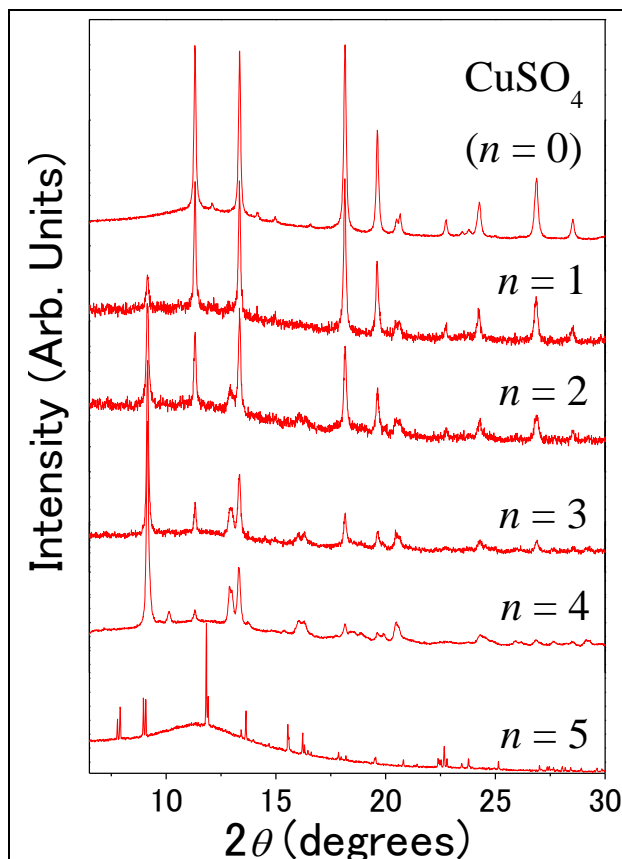


図2.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4$  ( $n = 1\sim 5$ ) のXRDプロファイル

- 3) N. Maffei et al., *J. Power Sources*, 140 (2005) 264-267.
- 4) Elsa Roedern Torben R. Jensen, *Inorg. Chem*, **54** (2015) 10477-10482.
- 5) 城間真明、中川鉄水、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2A2-10

**7. 論文発表・特許** (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
現段階では特になし

**8. キーワード** (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)  
アンミン錯体、XRD

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

トライアルユースのため該当なし。