

(様式第5号)

実施課題名：水蒸気中での金属塩型アンモニア回収材料の開発  
～結晶学的アプローチ～

English : Improvement of metal salt for selective ammonia absorption material in  
the moisture-ammonia mixed gas: determination of crystal structure of ammine  
complex

著者・共著者 氏名

中川鉄水、野里亜美

Tessui Nakagawa, Ami Nozato

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 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究は水素貯蔵材料やエネルギー貯蔵材料として注目されているアンモニア(NH<sub>3</sub>)回収材料の開発をめざしている。本課題ではモデル化合物の硫酸銅系アンミン-水混合錯体のうち無水物([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]SO<sub>4</sub>, n = 1~5)の結晶構造決定を目的とし、同錯体の ex-situ および NH<sub>3</sub> 放出反応の in-situ XRD 測定を行い、その反応過程を追った。また、キャピラリ内で放出した水や NH<sub>3</sub> 回収材料を同封し、空気非接触で in-situ XRD 測定を行う新たな試みも行った。その結果、ex-situ 測定では n = 4 の化合物については空間群 *P1* である可能性が高いことが明らかになった。in-situ 測定では、空気混入により水和物が生成していたが、120 °C で n = 4 の無水物、200 °C で n = 2 が得られた。この結果から n = 3 のアンミン錯体は存在しないか非常に不安定であることが明らかになった。発生した NH<sub>3</sub> も回収材料によって吸蔵され圧力上昇によるキャピラリの破裂も確認されなかった。しかし 250 °C まで加熱すると水・NH<sub>3</sub> 回収材料が加熱されたことによって水が放出され、n = 1 とその水和物と思われる物質の混相が観測された。そのため上記方法で in-situ 測定する場合には水・NH<sub>3</sub> 回収材料を加熱部と十分離す必要があると考えられる。

### (English)

Ex-situ and in-situ NH<sub>3</sub> desorption XRD measurements of [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]SO<sub>4</sub> (n = 1-4) were operated in order to determine their crystal structure and to clarify their ammonia desorption mechanism for development of NH<sub>3</sub> scrubber. Ex-situ XRD analysis revealed that [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> has *P1* space group. Although initial sample contained multiple phases of [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> and its hydrate (and ammoniate), single phase of [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> appeared when heated up to 120 °C. There was no peak of n = 3 phase during heating up to 200 °C but [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> was observed. In this experiment, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> scrubber was employed and absorbed these desorbed gases. However, dehydration of scrubber proceeded at 250 °C by heat because scrubber located to close to the sample, and probably ammine-aqua mixed complex observed with Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> due to water absorption of ammine complex. Therefore, distance between scrubber and sample is necessary to avoid dehydration of scrubber when in-situ XRD.

## 2. 背景と目的

すぐれた水素貯蔵材料・エネルギー材料として注目されてるアンモニア(NH<sub>3</sub>)は自然界のどこでも手に入るが自然界では水蒸気と共に微量にしか存在しないため、これを効率的に回収するべく我々は金属塩(MX)がアンミン錯体(M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>X)となる現象を利用した選択的NH<sub>3</sub>回収法の確立を目指している。これまでにモデル化合物として硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)について研究を行ってきたが、メカニズム解明やNH<sub>3</sub>や水の吸蔵状態を知る上で必要な結晶構造データが[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O以外無いため、本課題ではまず無水アンミン錯体である[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]SO<sub>4</sub>(n=1~5)の結晶構造を精密化することを目的とした。また、ex-situ測定では得られない相が存在する可能性があるため、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>のNH<sub>3</sub>放出過程におけるin-situ XRD測定により反応過程を検証した。なお、本課題では閉鎖系でアンモニア放出反応を進行するべく、キャピラリ内を低アンモニア圧に保つ新たな測定方法にも挑戦した。

## 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

直径0.1mmのガラスキャピラリ(TOHO)にグローボックス内で詰めた後エポキシ系接着剤で封入し、大気中に取り出してガスライターで焼き切り測定可能な長さに調節した。測定は一定速度で回転させながら波長1.405948 Å(8.8keV)で行った。ex-situ測定は室温で80分、in-situ測定は室温~250℃で色の変化がみられたところで温度を保持し、最長2時間まで一定温度で各5分測定した。

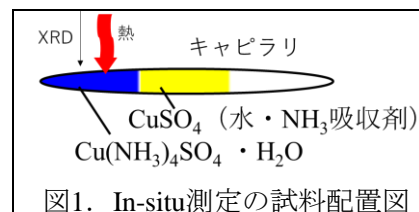


図1. In-situ測定の試料配置図

## 4. 実験結果と考察

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のEx-situ測定では単相が確認されたがピークが弱く、結晶構造決定には至らなかった。Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>はCu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>との混相であったがデータのS/N比が良いプロファイルが得られたため、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のピークを除いて結晶構造解析ソフトFOXにより解析したところ、PIが最も有力な空間群であった。in-situ測定では、出発物質がCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>の他にCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>OとCu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>のピークが観測された(図2)。これは空气中でキャピラリを焼き切った際に空気混入や試料の加熱でNH<sub>3</sub>が生成したことにより水和物やCu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>が生成したものであると思われる。これを110℃まで昇温するとCu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が少量存在するものの水和物がほぼ単相で観測され、120℃ではCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>ほぼ単相が得られた。その後200℃まで加熱すると新規ピークは観測されず、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>単相のプロファイルが得られた。これは、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>から2当量のNH<sub>3</sub>が同時に放出され、n=3の錯体は存在しないか非常に不安定であることが示唆された。250℃まで昇温するとCu(NH<sub>3</sub>)SO<sub>4</sub>とともに新規相が現れたが、試料の色が濃くなったことやピークが非常にシャープであることから、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>の水和物ではないかと推測される。これは、本実験で放出されたH<sub>2</sub>OやNH<sub>3</sub>がキャピラリ内に同封したCuSO<sub>4</sub>に吸収されており、高温に加熱すると吸収剤まで熱が伝わり、一度吸収したH<sub>2</sub>Oが放出されたと考えられる。

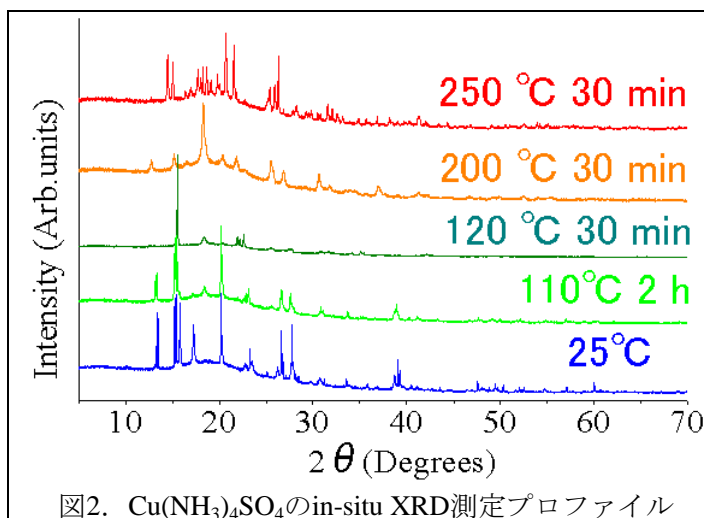


図2. Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>のin-situ XRD測定プロファイル

## 5. 今後の課題

今後はCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>についてリートベルト解析を行い、さらに精密化を行う予定である。また、本手法のように完全閉鎖系でin-situ測定を行う場合は、キャピラリ中のH<sub>2</sub>O・NH<sub>3</sub>吸収剤を試料より十分離して設置する必要があるという課題が残ったため、今後は試料の位置関係や種類を検討する。

## 8. キーワード

アンミン錯体、閉鎖系 in-situ XRD 測定、アンモニア吸蔵

## 9. 研究成果公開について

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2019年12月)