

Title	Studies on a Novel Process for Nitrogen Utilization using Iron-based Intermetallic Compounds
Author(s)	伊東, 正浩
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3184300">https://doi.org/10.11501/3184300</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	伊 東 正 浩
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16183 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Studies on a Novel Process for Nitrogen Utilization using Iron-based Intermetallic Compounds (鉄系金属間化合物を用いた新規窒素利用プロセスに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也
	(副査) 教授 城田 靖彦    教授 平尾 俊一    教授 甲斐 泰 教授 大島 巧    教授 野島 正朋    教授 小松 満男 教授 田川 精一    教授 新原 皓一    教授 町田 憲一

### 論文内容の要旨

本論文は、鉄系の金属間化合物について窒素吸蔵放出特性を系統的に調べることで、また金属中に取り込まれた活性な原子状窒素を用いた新規な反応プロセスを検討したものである。本論文の構成は、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示している。

第1章では、永久磁石材料として注目される  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  が窒素を可逆的に吸蔵放出することに着目し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  ( $\text{R} =$  希土類元素) について、窒素の吸蔵放出特性を評価している。その結果、上記金属間化合物がアンモニアを窒素媒体とすることで多量の窒素を格子間に取り込み、それらの単位体積あたりの窒素貯蔵能が通常の高圧窒素ポンペを上回ることを明らかにしている。

第2章では、遷移金属-鉄系の金属間化合物について窒素の吸蔵放出特性を調べ、ラーベス相型の  $\text{AFe}_2$  ( $\text{A} =$  遷移金属) が窒素の吸蔵により、結晶状態からアモルファス状態に移行することを見いだしている。また、 $\text{TiFe}_2$  の表面を  $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層で修飾した  $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiFe}_2$  において、侵入型金属窒化物の形成を利用した新規なアンモニア合成プロセスを構築している。

第3章では、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造を有する  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  の Fe サイトが一部欠損した  $\text{CeFe}_7$  と  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  の窒素吸蔵放出特性を比較し、両化合物間に見られる窒素吸蔵放出特性の違いを結晶構造の点から評価している。 $\text{CeFe}_7$ 、 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  のバルク中における窒素拡散の活性化エネルギーから、 $\text{CeFe}_7$  中の窒素拡散が  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  に比べ容易であり、窒素貯蔵媒体としてより温和な条件下で機能することが確認されている。また、 $\text{Ru}-\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeFe}_7$  をコンポジット化することで  $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiFe}_2$  に比べより多くの窒素がアンモニアに変換可能なシステムとなることを明らかとしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、鉄ベースの金属間化合物の窒素貯蔵媒体としての利用また金属中に貯蔵された活性窒素を用いた新規窒素の利用法について総合的に概論している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、鉄系の金属間化合物の窒素貯蔵媒体としての利用と貯蔵された活性窒素の新規な反応プロセスを構築す

ることを目的としたものであり、希土類-鉄系、または遷移金属-鉄系の金属間化合物が高い窒素貯蔵能を有することを見だし、また侵入型の金属窒化物の形成を利用することで窒素分子をアンモニアに変換する新規な反応プロセスの構築に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1)  $R_2Fe_{17}$  (R=希土類) 型の金属間化合物がアンモニアを窒素媒体とすることで多量の窒素を吸蔵放出し、その単位体積あたりの窒素貯蔵能が通常の高圧窒素ポンペを上回ることを明らかにしている。
- (2) 上記金属間化合物の金属表面をアンモニアまたは水素分子の解離に対して活性なRu金属で修飾することで窒素貯蔵能が大幅に向上することを見いだしている。
- (3) ラーベス相型の金属間化合物において、原子サイズの大きな窒素を格子間に吸蔵することで結晶状態からアモルファス状態に容易に移行することを確認し、このアモルファスの状態で優れた窒素吸蔵放出特性を示すことを明らかにしている。
- (4) 窒素吸蔵によりアモルファス誘起した  $TiFe_2N_x$  表面に  $Ru-Al_2O_3$  触媒を付与した  $Ru-Al_2O_3/TiFe_2N_x$  で、窒素ガスを用いた窒化処理においても可逆的な窒素の吸蔵放出が見られ、その放出過程において水素との反応によりアンモニアが効率よく生成することを明らかにしている。
- (5)  $R_2Fe_{17}$  ( $Th_2Zn_{17}$ 型構造) のFeサイトの一部欠損した  $RFe_7$  型の金属間化合物は、結晶構造的に窒素のバルク内拡散が容易になることから、 $R_2Fe_{17}$ 以上の優れた窒素吸蔵放出特性を有し、また  $Ru-La_2O_3$  触媒を付与した  $Ru-La_2O_3/CeFe_7$  では、窒素ガスを用いた窒素処理において  $Ru-Al_2O_3/TiFe_2N_x$  に比べ低温で窒素を可逆的に吸蔵放出し、より多くのアンモニアを生成することを見いだしている。

以上のように、本論文は鉄系の金属間化合物の窒素吸蔵媒体としての可能性および金属中に貯蔵された窒素を用いた新規な反応プロセスを検討したものである。これまで、金属を用いたガス貯蔵法として水素吸蔵合金による水素ガスの貯蔵が知られているが、本論文で報告されている鉄系の金属間化合物での可逆的な窒素の吸蔵放出は、金属が水素だけでなく窒素を貯蔵可能であることを示唆し、これは新規な窒素の貯蔵法として評価される。また、金属中に吸蔵された窒素を用いたアンモニア合成では、反応性の低い窒素分子を金属窒化物の形で原子状窒素として貯蔵させ、その後水素との反応により高効率にアンモニアへと変換する新規な反応プロセスであると考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。