



令和2年3月17日

リチウムの機能性を利用した新規常圧アンモニア合成法を開発 -貴金属触媒を必要としない擬触媒プロセス-

【本研究成果のポイント】

- ・リチウムの有する高い窒素解離能、拡散性を利用した新しいアンモニア合成法
- ・常圧の水素、窒素からアンモニアを合成可能
- ・貴金属触媒を利用しない擬触媒プロセス

【概要】

広島大学自然科学研究支援開発センターの宮岡裕樹准教授、広島大学大学院工学研究科市川貴之教授、北海道大学大学院工学研究院磯部繁人准教授らの共同研究グループは、一般的な触媒プロセスとは全く異なる、リチウムの機能性を利用したアンモニア合成法を開発した。この手法は、貴金属等の触媒を利用せず、常圧の水素と窒素からアンモニアを合成可能であり、自然エネルギーを利用する小型分散型のアンモニア合成手法としての展開が期待される。

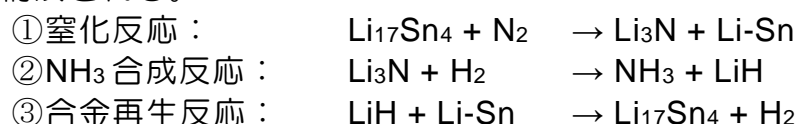
【背景】

アンモニア(NH₃)は肥料原料として知られる物質であるが、近年では、太陽光や風力等の自然エネルギーをはじめとした再生可能エネルギーを効率的に貯蔵・輸送するためのキャリアとしても注目されている。現在、NH₃の合成には、実用的に確立されたハーバー・ボッシュ法という手法が用いられているが、変動的で偏在する自然エネルギーのキャリアとしてのNH₃利用を考えた場合、既存の約500℃、250気圧以上という高温高压条件で行われるハーバー・ボッシュ法を利用する大量合成プラントを各所に建設することは難しく、既存技術よりも低温低压条件で制御可能な小型分散型の合成技術が必要となると考えられる。事実、最近では、300℃以下の低温でも活性を示す触媒の研究をはじめとした様々なNH₃合成法の研究が進められている。

NH₃合成においては、安定な三重結合を有する窒素分子(N₂)を原子状(N)に分離する窒素解離プロセスが重要であり、この窒素解離のために、1000℃近い高温条件やプラズマ、遷移元素や希土類元素等の金属触媒が利用されるのが一般的である。一方、本研究で注目したリチウム(Li)は、これら一般的な金属触媒とは化学的な特性が大きく異なるにもかかわらず、高い窒素解離能を有する。しかし、金属Liを用いる場合、繰り返し利用するためには、NH₃合成後の副生成物からLi金属を再生する必要があるが、この再生プロセスには本質的に500℃以上の高温、多量のエネルギーが必要となる。

【研究成果の内容】

本研究グループでは、上述したような既存の触媒プロセスとは全く異なるアンモニア合成法として、リチウム-錫(Li-Sn)合金を用いた反応を提案し研究を進めてきた。本NH₃合成プロセスは、以下に示す①Li合金の窒化反応、②NH₃合成反応、③合金再生反応で構成される。



本研究では、これらの反応を制御する温度、圧力条件を評価するとともに、反応プロセスに関する調査を行った。結果として、いずれの反応も 400 °C 以下、1 気圧程度の条件下で制御することが可能であることが明らかとなった。また、この Li-Sn 合金を用い、一般的な触媒と同様な H₂-N₂ 混合ガス(mol 比 3:1)からの NH₃ 合成も可能であることがわかっている。

反応プロセスについて、透過電子顕微鏡を用いた調査を行ったところ、①窒化反応において、合金内部の Li が外方拡散し、ナノサイズの窒化物を形成することが示唆された。この合金表面に生成した Li 窒化物は、②NH₃ 合成反応後に水素化リチウム(LiH)となり、その後、③の合金再生反応で、再度合金内部に拡散し初期状態に戻る。以上の結果を基にした NH₃ 合成プロセスの概略図を図 1 に示す。このように、本技術の特徴は、合金内の金属的な Li を用いて窒素解離を行う点、反応過程において Li が反応媒体として脱離/挿入を繰り返す点であり、既存の触媒とは全く異なる反応プロセスであるといえる。尚、この反応プロセスは、熱化学的反応と電気化学的反応の違いはあるものの、リチウムイオン電池における電極反応と同様なイメージで理解できる。また、本技術は耐久性の点でも優位性があると考えられる。一般的な金属触媒では、繰り返し利用する際に凝集等が起こるため、活性の低下を抑制するための対策や再生処理等が必要となることがあるが、本反応では、③の反応後に初期の Li 合金に戻るため、NH₃ 合成反応に必要な Li 窒化物が常に活性な状態で生成されると考えられる。実際、数回の実験ではあるが、本反応プロセスが高い繰り返し特性を示す結果が得られている。

以上のような、常圧で制御でき、高い耐久性が期待できる新しい NH₃ 合成プロセスは、高い窒素解離能を有し、且つ高い拡散性を有する Li の機能性によって実現している。

【今後の展開】

今後は、異なる元素や組成の合金に関する研究を行い、Li 合金の窒素解離メカニズムや、Li 原子の拡散ダイナミクスを明らかにすることを目的とした研究を進める予定である。このような研究を通して、小型分散型の NH₃ 合成技術として発展できれば、さらなる自然エネルギーの導入拡大に繋がることが期待され、ひいては二酸化炭素排出量の削減にも貢献できると考えられる。また、本技術は、NH₃ のみならずその他の窒化物合成にも適応できる可能性を有しているため、将来的には、気体、液体、固体に関わらず、その他の機能性窒化物の合成への適応可能性についても検討したいと考えている。

【参考資料】

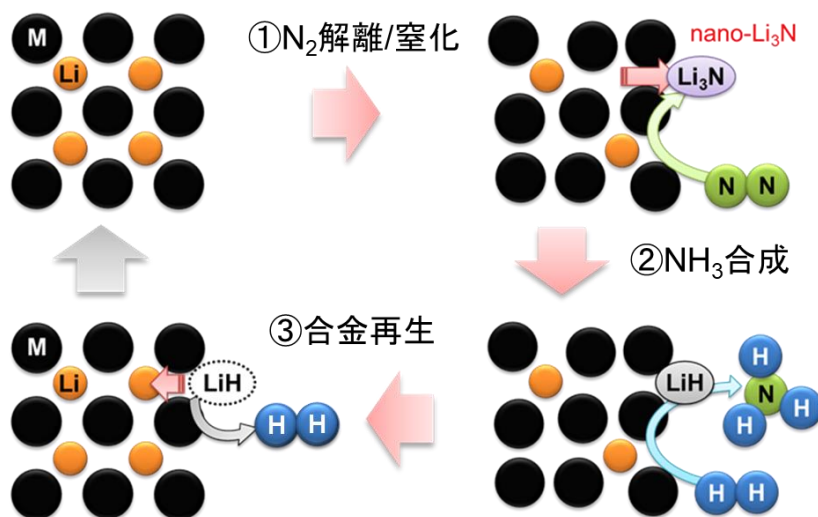


図 1 Li 合金を用いた NH₃ 合成プロセスの概略図

• Shotaro Yamaguchi, Takayuki Ichikawa, Yongming Wang, Yuki Nakagawa, Shigehito Isobe, Yoshitsugu Kojima, Hiroki Miyaoka*, Nitrogen Dissociation via Reaction with Lithium Alloys, ACS Omega, 2, 1081-1088, 2017.

【発表論文】

論文：Pseudo catalytic ammonia synthesis by lithium-tin alloy

著者：Toshiro Yamaguchi, Keita Shinzato, Kyohei Yamamoto, Yongming Wang, Yuki Nakagawa, Shigehito Isobe, Tomoyuki Ichikawa, Hiroki Miyaoka*, Takayuki Ichikawa

雑誌：International Journal of Hydrogen Energy, 45, 6806-6812, 2020

DOI：https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.190

【謝辞】

本研究は、科学研究費補助金、基盤研究(B)：JP17H03417 の助成の下実施された。

【お問い合わせ先】

広島大学自然科学研究支援開発センター 准教授 宮岡裕樹

Tel & FAX：082-424-4604

E-mail：miyaoka@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数：A4版 3枚（本票含む）