



本件の報道解禁につきましては、令和4年
2月5日(土)午前0時以降にお願いいたし
ます。

令和4年2月2日

記者説明会（2月4日（金）14時30分・東広島キャンパス）のご案内

水素化リチウムを利用した常圧アンモニア合成法を開発
-貴金属触媒を利用しない高効率な反応制御技術を確立-

<Zoom 参加可>

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・水素化リチウムのケミカルルーピングプロセスによるアンモニア合成法
- ・常圧の水素、窒素からアンモニアを合成可能
- ・貴金属触媒を利用せず反応を高効率に制御する技術を確立

本成果につきまして、下記のとおり記者説明会を開催し、ご説明いたします。
ご多忙とは存じますが、是非ご参加いただきたく、ご案内申し上げます。

日 時：令和4年2月4日（金）14時30分～15時30分
（14時00分から受付）

場 所：広島大学東広島キャンパス 総合研究実験棟 302S 会議室

出席者：広島大学自然科学研究支援開発センター 宮岡 裕樹 准教授
広島大学大学院先進理工系科学研究科 市川 貴之 教授

【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、新里恵多助教、同大学大学院先進理工系科学研究科市川貴之教授、田川賢太郎(M2)、魏弘之(D2)らの研究グループは、水素化リチウムを用いたケミカルルーピングプロセスによるアンモニア合成方法を高効率に制御する技術を開発した。この手法は、常圧の水素と窒素からアンモニアを合成可能であり、貴金属等の触媒を必要としないため、自然エネルギーの利用を目的とした小規模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。本研究成果は、国際科学誌「Journal of Physical Chemistry Part C」に掲載されます（報道解禁については、令和4年2月5日（土）午前0時以降にお願いいたします）。

【背景】

現在、脱炭素化に向けたさまざまな取り組みが世界的に進められている中で、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の利用拡大は重要な課題の一つである。これら変動的かつ偏在的なエネルギーを効率的に利用するための媒体として水素が注目されているが、貯蔵や輸送時のコストが課題となっている。近年、化成品や肥料の原料として知られるアンモニア(NH₃)は、上述した再生可能エネルギーを効率的かつ低コストに貯蔵・輸送するためのキャリアとして注目を集めている。現在、NH₃の合成には、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・ボッシュ法が用いられているが、これは連続運転により大量合成を行うことでメリットが得られる技術として確立されている。従って、偏在する自然エネルギーの利用を考えた場合、より低温低圧条件で制御可能な小規模分散型のNH₃合成技術が望ましく、このような技術が確立されれば、再生可能エネルギーの変動吸収や需要に対する供給の調整といったことが可能となる(図1)。

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 °C 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を利用するのが一般的である。一方、我々の研究グループでは、リチウム(Li)の高い窒素解離能に注目し、既存の触媒プロセスとは異なる多段階の化学反応で NH₃ 合成を行うケミカルルーピング(擬触媒)プロセスの研究開発を進めてきた。水素化リチウム(LiH)を用いたケミカルルーピング NH₃ 合成については、反応温度の低温化及び効率化を目的とした貴金属触媒の利用が検討されてきたが、実用化を考慮した場合、貴金属触媒を利用しない低コストな制御技術の利用が望ましい。

【研究成果の内容】

本研究グループでは、既存の触媒プロセスとは異なるアンモニア合成法として、リチウム(Li)の機能性を利用した NH₃ 合成法の研究を進めてきた。水素化リチウム(LiH)を用いたケミカルルーピングによる NH₃ 合成プロセスは、以下に示す①LiH の窒化反応、②NH₃ 合成及び LiH の再生反応で構成される。



このような NH₃ 合成法は、一般的な触媒プロセス(N₂+3H₂→2NH₃)とは異なる熱力学平衡で NH₃ 合成を制御できるため、例えば、高温においても高収率な NH₃ 合成が可能になるという特徴を有する。本研究では、これらの反応を高効率に制御することを目的とし、反応温度、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。

図 2(左)に示すように、反応①において、LiH は 0.1 MPa(大気圧)程度の窒素(N₂)ガスと反応し、約 400 °C から水素の放出を伴ってリチウムイミド(Li₂NH)を生成する。この反応は発熱反応であり、反応が進行する温度条件を満たすと速やかに進むはずであり、事実、反応初期は比較的良好な反応速度を示す。しかしながら、その反応率は 500 °C まで加熱した時点で約 60%、その後 500 °C まで加熱し約 1200 分(20 時間)保持しても約 80%程度に留まった。実験には数 mg 程度の LiH 粉末しか使用しておらず、このような反応速度の低下は反応プロセスに本質的な問題が存在していることを意味している。そこで、N₂ との反応後の試料を電子顕微鏡により観察したところ、図 2(中下)に示した写真からわかるように、生成物が融解凝集し粗大粒子を形成していることが示唆された。つまり、固体の LiH 表面で生成する Li₂NH が凝集し連続的な反応の進行を妨げていると考えられる。そこで、このような反応過程での凝集を抑制することを目的とし、化学的に安定な物質を反応場として LiH に混合した。この LiH+Li₂O 混合体は、LiH 単相に比べ低温から N₂ と反応し、反応速度が低下することなく約 20 分でほぼ 100%の反応率に達した。図 2(中上)に示した反応後試料の電子顕微鏡像では、生成物の明確な凝集は見られず、期待通りの反応制御に成功したと言える。反応②については、反応①で得られた生成物を約 0.1 MPa の水素(H₂)気流中で加熱することで評価した。図 2(右)に示した結果より、LiH 及び LiH+Li₂O いずれの場合も約 260 °C から NH₃ の生成が観測され、LiH の再生も確認された。この反応についても反応①と同様に反応場の効果が見られた。

以上の結果から、反応の凝集を抑制することで、400 °C 以下、常圧条件下で高効率に LiH のケミカルルーピングプロセスの制御が可能であると示された。

【今後の展開】

N₂ からの NH₃ 合成においては、安定な N₂ 分子の解離が重要である。イオン結晶である LiH の窒素解離能は、これまでに研究を進めてきた Li 金属や Li 合金に比べ低く、必要とされる反応温度は 400 °C と高い。しかしながら、反応①、②はいずれも発熱反応であるため、反応のトリガーとしての熱エネルギーの投入以降は、原理的に反応熱を利用した自立制御が可能である点で優位性がある。そこで、今後は熱のマネージメントを含めた反応制御システムに関する研究に取り組む予定である。ま

た、本研究では、反応場として酸化リチウム(Li₂O)を用いたが、同様な安定物質であればこれに代替可能であるため、実用化に向けて、より安価な物質の利用を検討したい。

【参考資料】

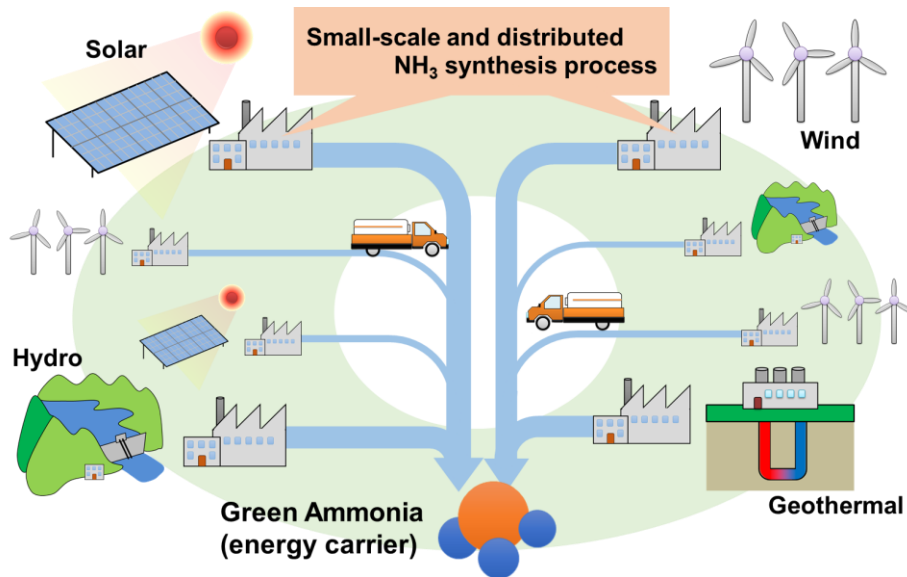


図 1 小規模分散型 NH₃ 合成

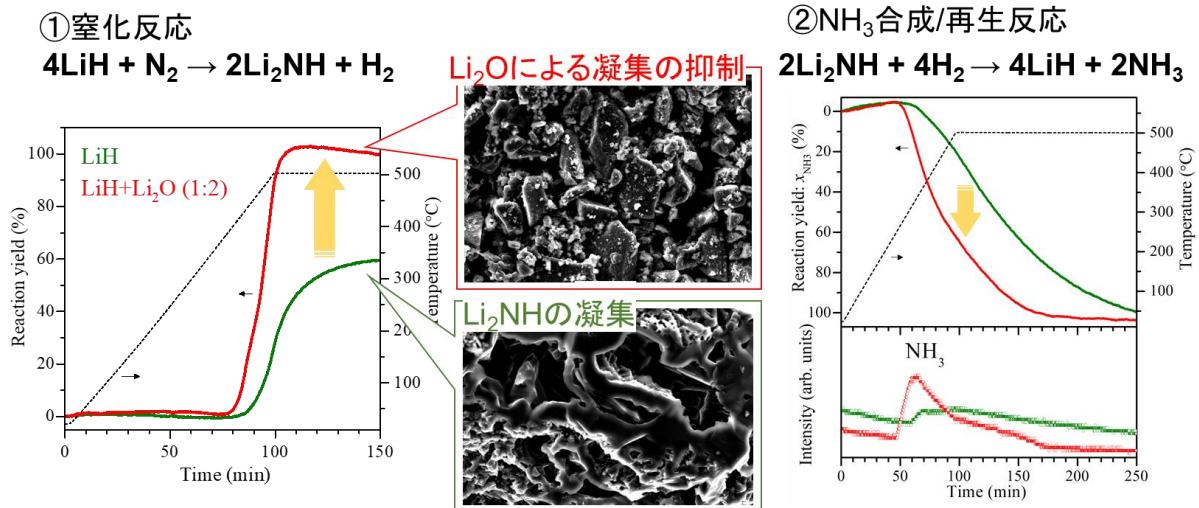


図 2 各反応の反応率、窒化反応後の電子顕微鏡像

【発表論文】

論文：Improvement of Kinetics on Ammonia Synthesis under Ambient Pressure by Chemical Looping process of Lithium Hydride

著者：Kentaro Tagawa, Hiroyuki Gi, Keita Shinzato, Hiroki Miyaoka*, Takayuki Ichikawa

雑誌：The Journal of Physical Chemistry C, 2022, in press.

【謝辞】

本研究は、科学研究費助成事業基盤研究(B)：20H02465 の助成の下、広島大学窒素循環エネルギーキャリア研究拠点における共同研究として実施されました。

【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 4枚（本票含む）

【FAX返信用紙】

FAX：082-424-6040

広島大学財務・総務室広報部 広報グループ 行

記者説明会（2月4日（金）14時30分・東広島キャンパス）のご案内

水素化リチウムを利用した常圧アンモニア合成法を開発
-貴金属触媒を利用しない高効率な反応制御技術を確立-

日 時：令和4年2月4日（金）14時30分～15時30分

場 所：広島大学東広島キャンパス 総合研究実験棟 302S 会議室

- ご出席（会場での参加）
- ご出席（ZOOMでの参加）



貴社名 _____

部署名 _____

ご芳名 _____（計 名）

電話番号 _____

E-mail _____

※ ZOOM で参加希望の方は、事前に招待メールをお送りしますので、必ず E-mail の記載をお願いします。

※ 誠に恐れ入りますが、取材いただける場合には、上記にご記入頂き、2月3日（木）17時00分までにご連絡ください。