

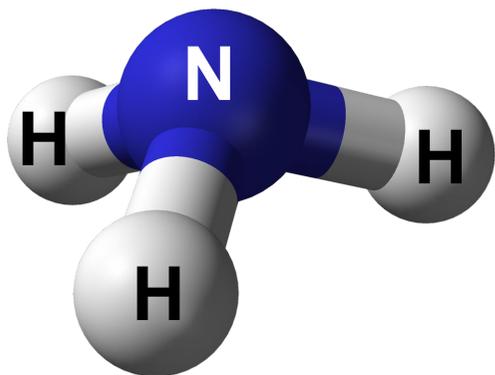
アンモニアを貯蔵する ペロブスカイト化合物

所属 理化学研究所
開拓研究本部 小林固体化学研究室
氏名 川本 益揮

2024年6月20日

背景

アンモニア (NH₃)



分子量: 17

沸点: -33 °C

世界の生産量: およそ 2 億トン/年

用途

- 肥料 (全アンモニア生産量の 80%)
- 窒素化合物の前駆体
硝酸 (HNO₃), ヒドラジン (NH₂NH₂), アクリロニトリル (CH₂CHCN) など
- **水素エネルギーキャリア**
 - i) 大きな水素重量密度 (17.8 wt%), 水素体積質量 (0.107 kg L⁻¹)
→ 水素燃料電池への応用
 - ii) 燃焼による発電
NO_x 生成の少ない CO₂ フリーエネルギー

背景

次世代エネルギーキャリアとしてのアンモニア

国内発電量の 80 % が火力発電 (石油・石炭・液化天然ガス) 水力 (10 %), 原子力 (6 %), 新エネルギー (太陽光・風力など, 4%) に比べ依存度が高い

→ 温室効果ガスゼロを目指した脱炭素 (カーボンニュートラル) が世界的な潮流

アンモニア

燃焼によって CO₂ を排出しないクリーンな発電

2024 年 石炭 + アンモニア 20% 混焼による発電実証実験
(JERA 株式会社, 愛知県碧南市)

アンモニアの欠点

腐食性が高く, 有害なガス → 簡便かつ安全な貯蔵法が待望

従来技術とその問題点

既存のアンモニア貯蔵法は、低温 ($-33\text{ }^{\circ}\text{C}$)、あるいは加圧 (16–18気圧) による液化 (タンク、ボンベ内で貯蔵)

また、活性炭、ゼオライト、金属有機構造体 (MOF) などの多孔質化合物は、アンモニアを化合物の細孔へ閉じ込めることで常温常圧でアンモニアの貯蔵が可能

しかし

- 腐食性のアンモニアをそのまま貯蔵するため、**安全性に懸念**がある
 - アンモニアを取り出すために **150 度以上の加熱**が必要
- 等の問題点がある。

新技術の特徴・従来技術との比較

常温常圧でアンモニアを化学貯蔵するペロブスカイト化合物 (EAPbI₃)

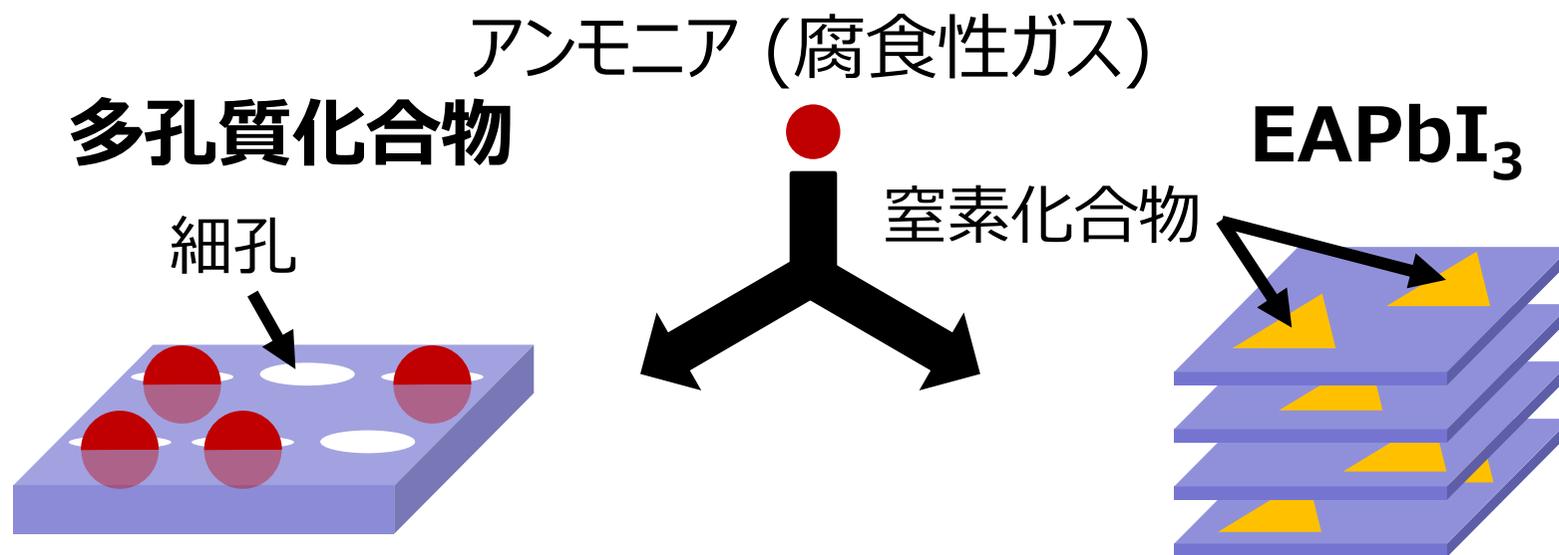
論文発表: *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 16973.

2023年7月10日 理研プレスリリース

2023年7月21日 日本経済新聞にて報道

解説記事: *機能材料*, **2024**, *44*, 45.

アンモニア貯蔵方法の違い



細孔にアンモニアをそのまま貯蔵 (物理貯蔵) 窒素化合物に変換して貯蔵 (化学貯蔵)

安全性に懸念

安全な貯蔵法

従来技術の問題点であった、安全なアンモニア貯蔵に成功した

新技術の特徴・従来技術との比較

アンモニア貯蔵における従来の多孔質化合物と EAPbI₃ の比較

化合物	貯蔵方法	アンモニア貯蔵量 (mmol g ⁻¹) ^[a]	アンモニア貯蔵温度 (°C)	アンモニア取り出し温度 (°C)
EAPbI ₃	化学貯蔵	10.2	25	50
活性炭	物理貯蔵	17.2	60	-[c]
ゼオライト	物理貯蔵	9.3	25	-[c]
ポリマー	物理貯蔵	15.0	25	200
MOF ^[b]	物理貯蔵	17.5	25	175
MOF	物理貯蔵	9.9	0	150
MOF	物理貯蔵	23.9	25	209
MOF	物理貯蔵	19.8	25	200

[a] 1 気圧. [b] 金属有機構造体. [c] 不明.

従来技術よりも、低温（低エネルギー）でアンモニアを取り出すことが可能

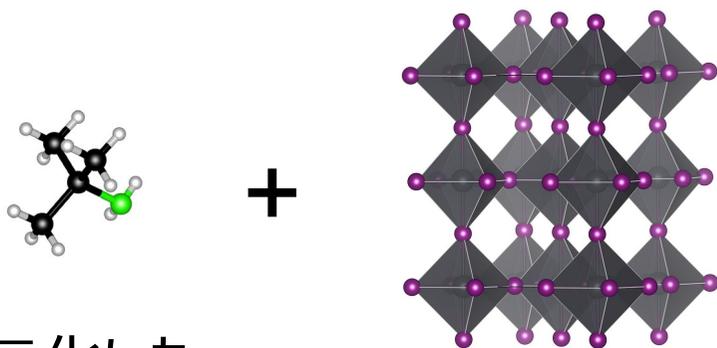
ペロブスカイト化合物

有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物の一般的な性質

- 優れた太陽電池用エネルギー変換材料
→ 光電変換効率: 26.1%
- 多種多様な有機-無機の組み合わせによる, 様々な化学構造を示す
- 簡便な化学合成

ペロブスカイト化合物の特徴: 蒸気アニーリング

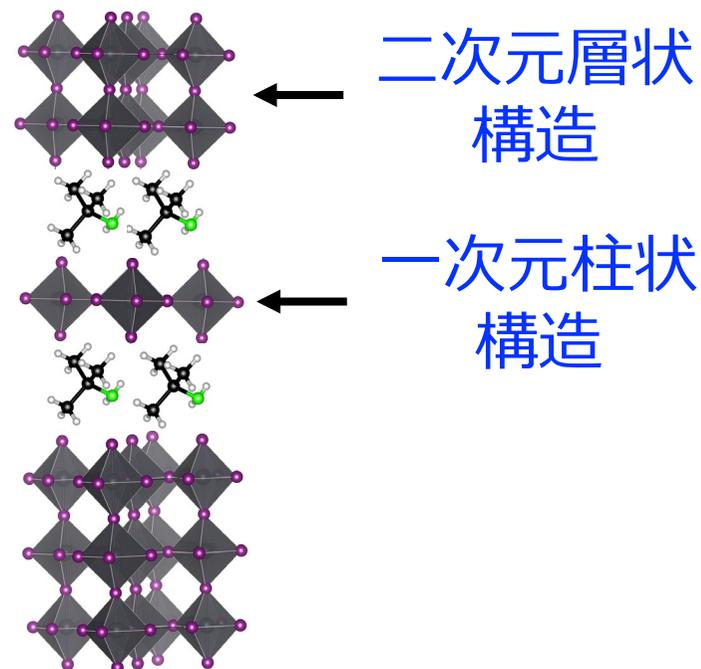
化学構造の動的な変化を示す



気化した
低分子化合物

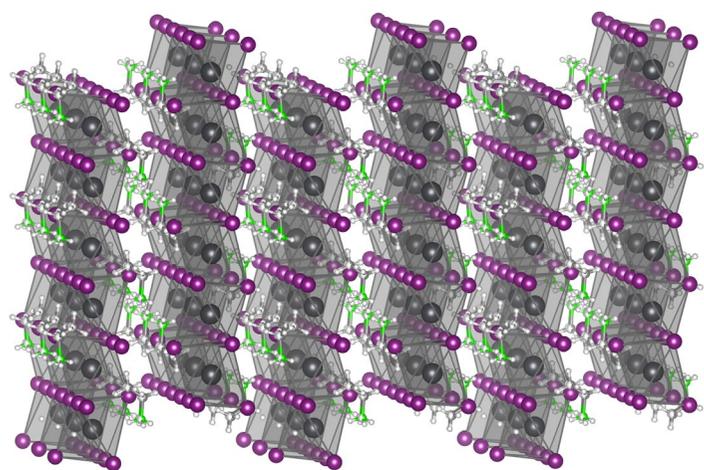
三次元立体構造

蒸気
アニーリング

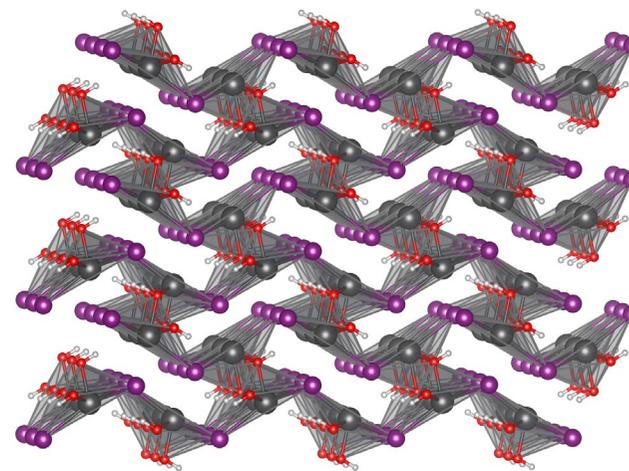
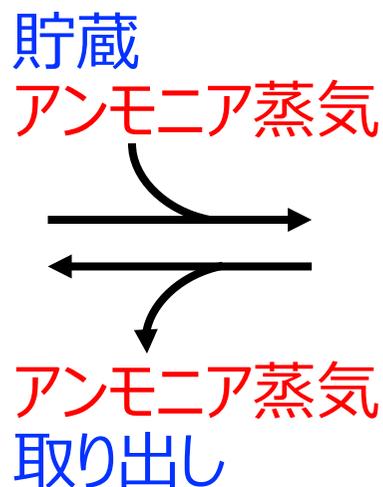


本技術

アンモニア蒸気によるペロブスカイト化合物の可逆的なアンモニア貯蔵



一次元柱状構造



二次元層状構造

技術的な解明点

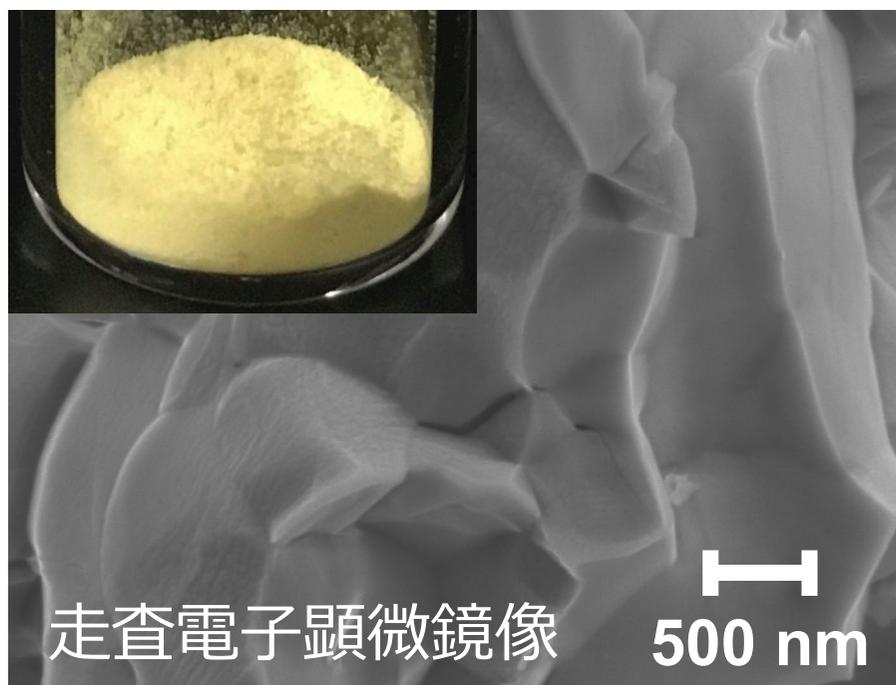
- アンモニア貯蔵後の化学構造の変化
- アンモニアの貯蔵と取り出し挙動
- 貯蔵メカニズム

ペロブスカイト化合物 EAPbI₃



材料コスト: 1 g あたり 500 円 (市販試薬ベース)

EAPbI₃ の表面モルフォロジー



非多孔質構造からなる滑らかな表面

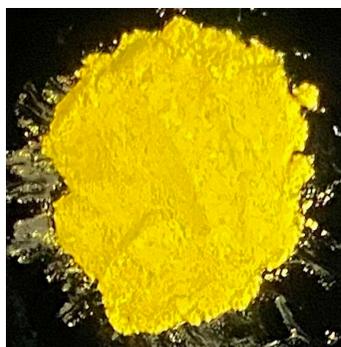
アンモニアの貯蔵実験

セットアップ



EAPbI₃

EAPbI₃



アンモニア水の蒸気

25 °C, 10 min

白い粉状物質

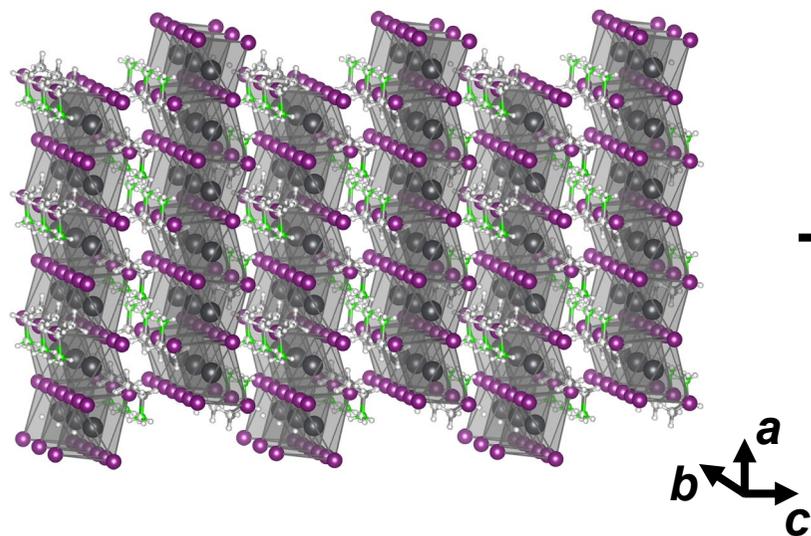


アンモニア水の蒸気に触れた後、化合物の色が
変化した

→ 単結晶 X 線回折測定を行った

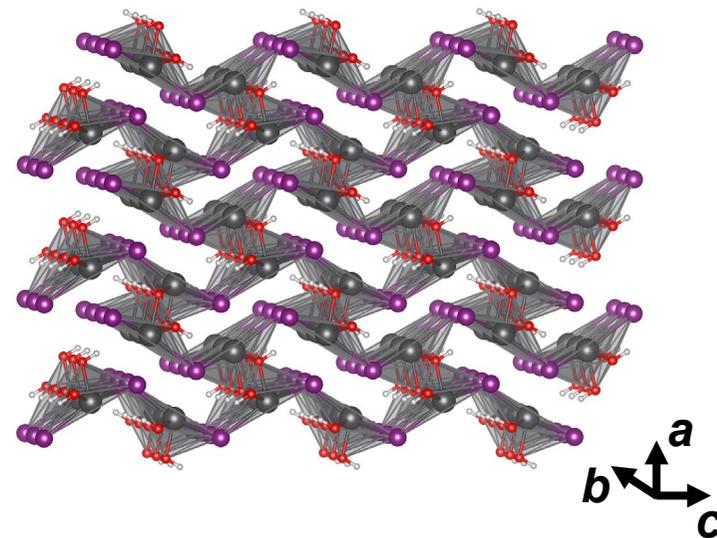
アンモニア水を含む脱脂綿

アンモニアの貯蔵実験



EAPbI₃: [PbI₆]⁴⁻ からなる
八面体が CH₃CH₂NH₃⁺
を挟み込む形で a 軸方向
に一次元柱状構造を形成

アンモニアの貯蔵



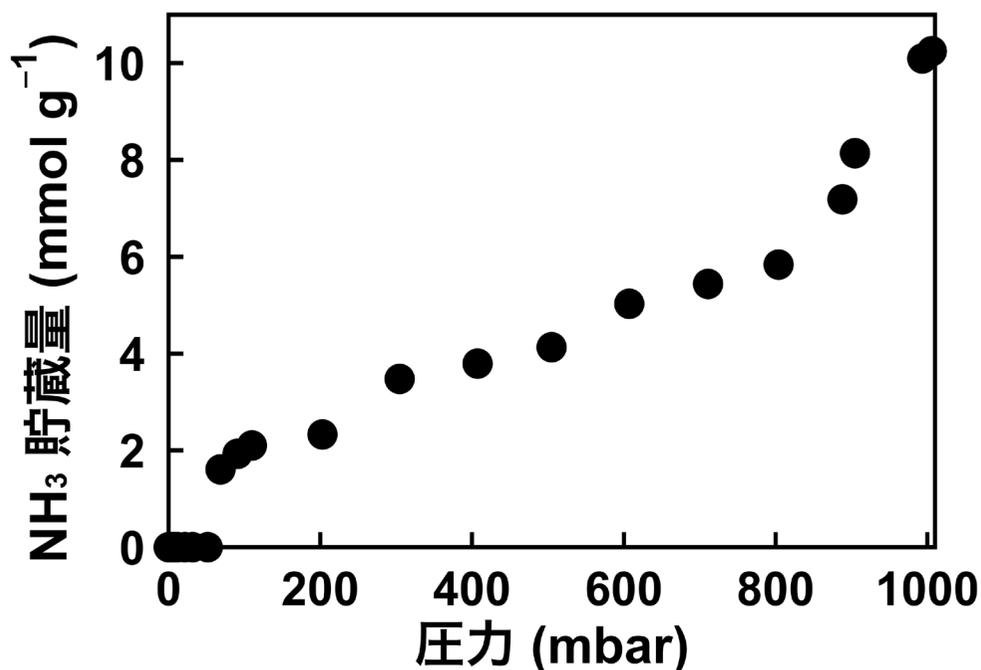
Pb(OH)I: [PbI₃]⁻ が a 軸に
対して垂直に並んだ二次元層
状構造

[OHPb₃] 四面体が層状構造
を安定化

アンモニアの貯蔵実験

アンモニア貯蔵の評価

吸着等温線



アンモニア貯蔵能

1000 mbar (1 気圧), 25 °C
で **10.2 mmol g⁻¹**

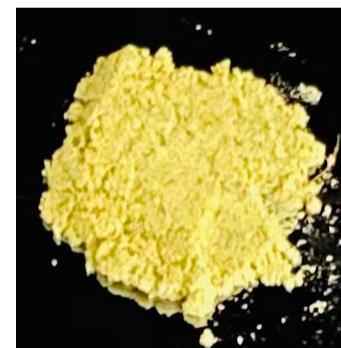
80 mbar まで貯蔵が起こらない
→ アンモニアの貯蔵には閾値がある
ことを示している

アンモニアの取り出し実験



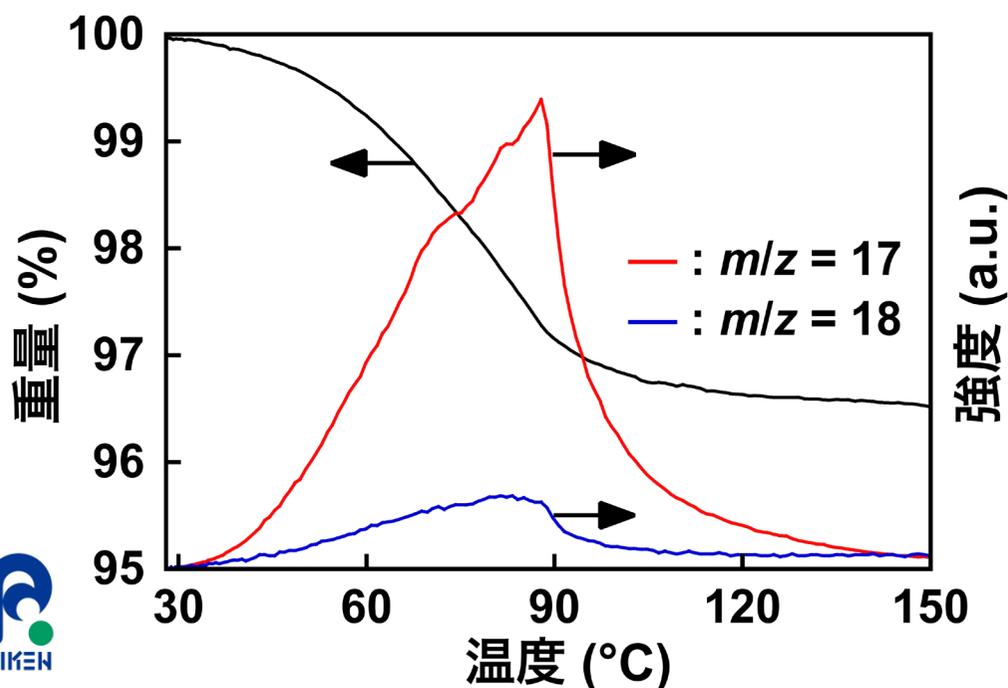
Pb(OH)I

加熱, 真空下
→
アンモニアの取り出し



EAPbI₃

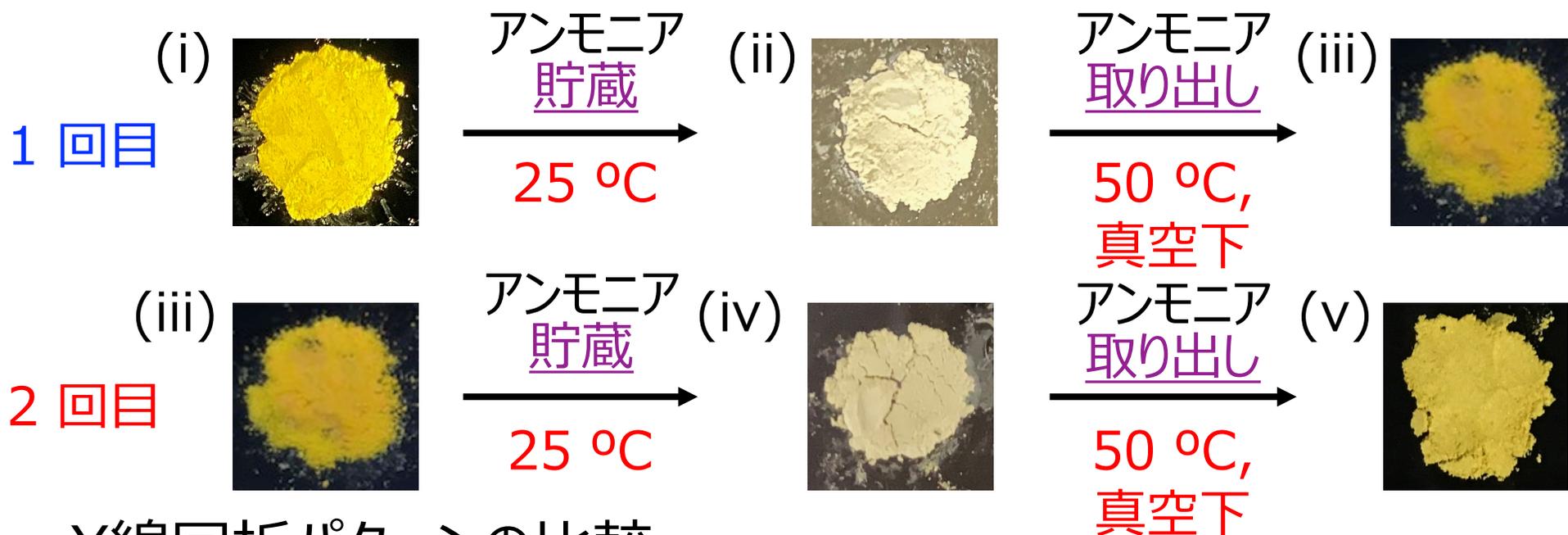
熱重量-質量分析同時測定



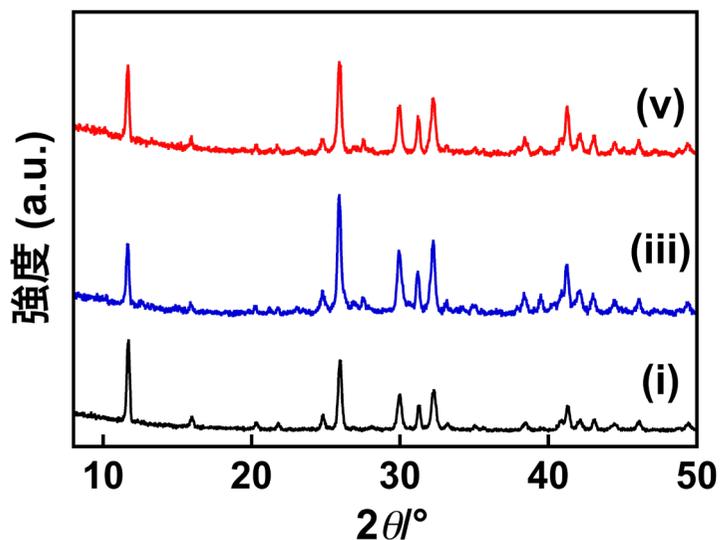
- 熱重量測定
40 °C 付近より重量減少が起こる
- 質量測定
 $m/z = 17$: [NH₃]⁺
 $m/z = 18$: [H₂O]⁺
50 °C 付近より アンモニアの取り出し
が起こり, 90 °C で最大となる

真空下, 50 °C でアンモニアを
完全に取り出すことができる

アンモニア貯蔵，取り出し可逆性



X線回折パターンの比較



2 回目貯蔵後

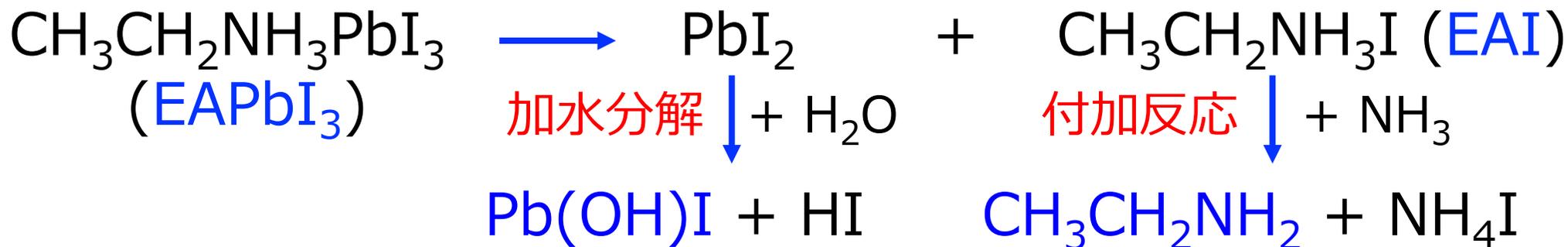
1 回目貯蔵後

貯蔵前の EAPbI₃

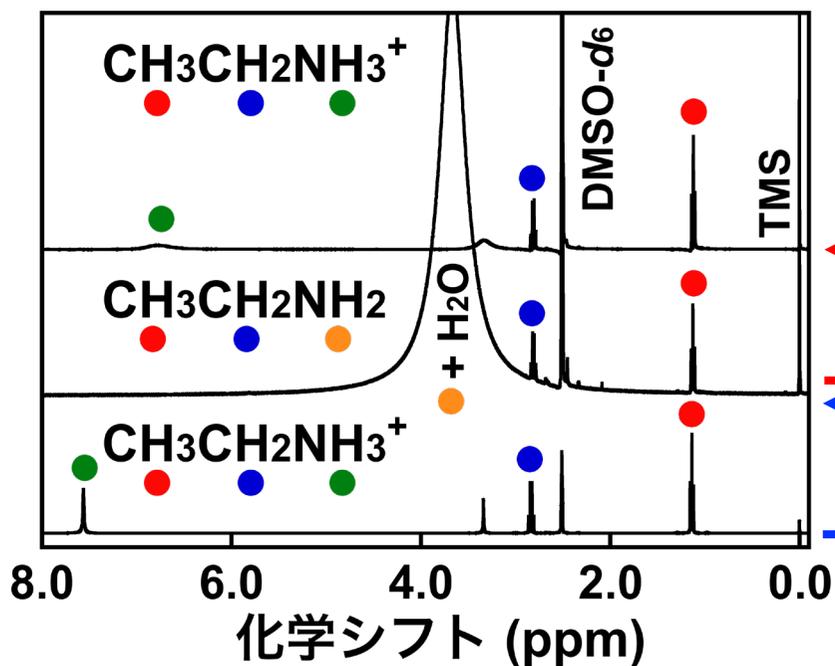
アンモニアの貯蔵，取り出しを
15 回繰り返しても可逆的な
応答を示すことを確認

正反応 (アンモニアの貯蔵)

アンモニア水の蒸気



^1H NMR スペクトル (DMSO- d_6)



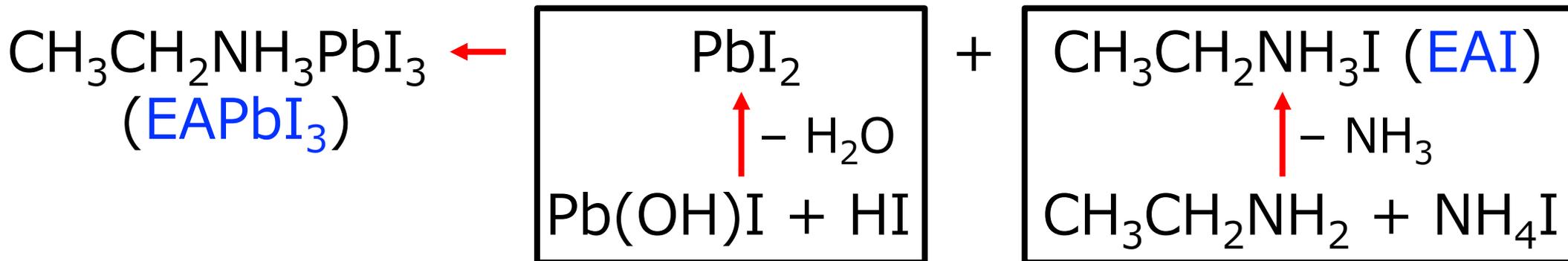
取り出し

- アンモニア水の蒸気

貯蔵

+ アンモニア水の蒸気
($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

逆反応 (アンモニアの取り出し)

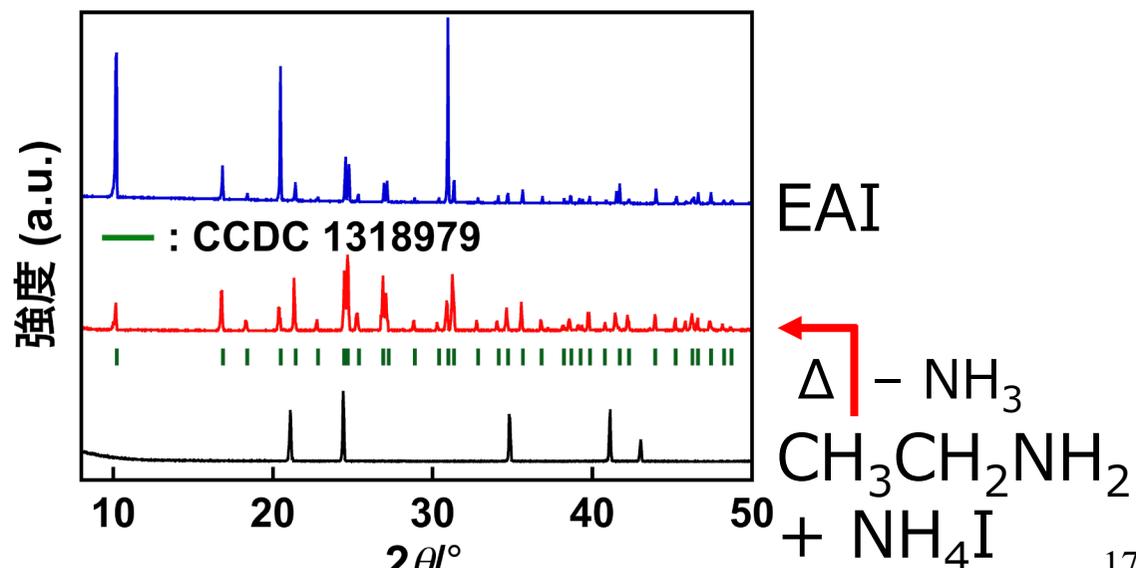
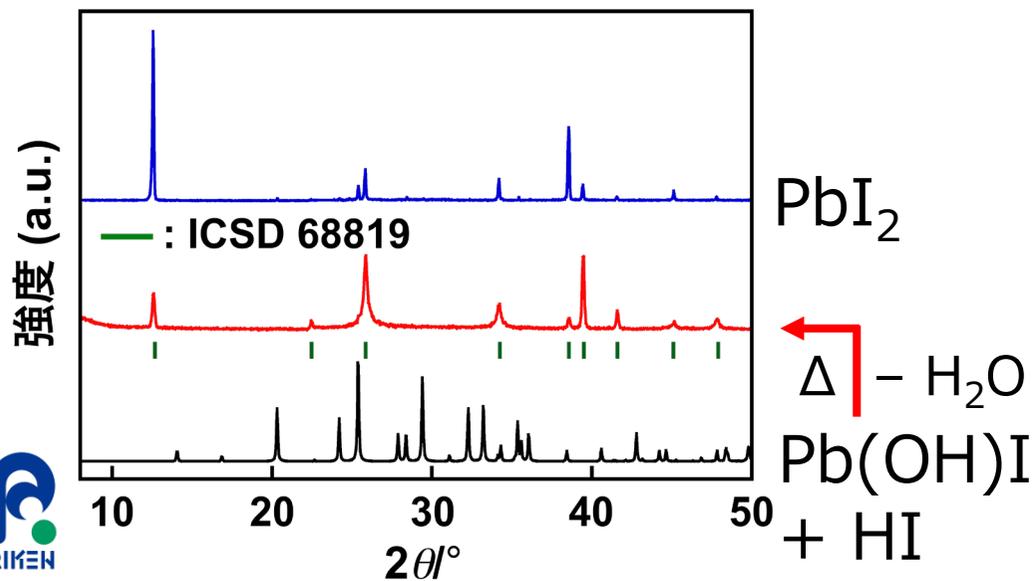


反応 A
縮合反応

反応 B
脱離反応

反応 A の X 線回折パターン

反応 B の X 線回折パターン



まとめ

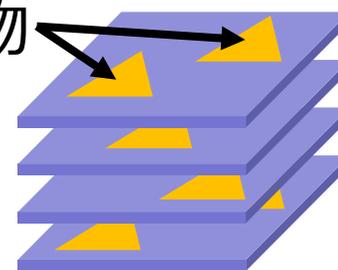
常温常圧でアンモニアを化学貯蔵するペロブスカイト化合物



ペロブスカイト化合物 (EAPbI_3)
一次元柱状構造

アンモニアを
化学変換

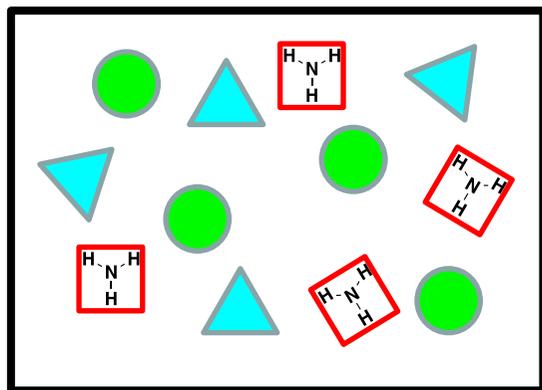
窒素化合物



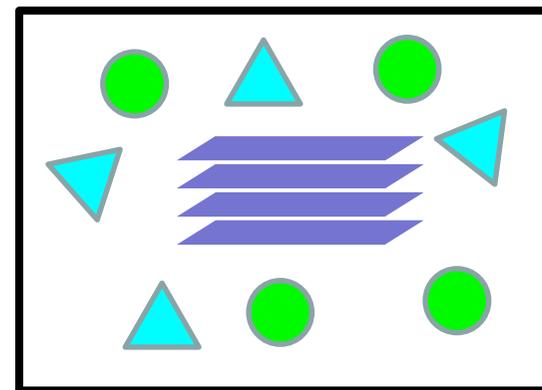
二次元層状構造

アンモニアの化学貯蔵に有益な点

化学反応による混合ガスからの**選択的なアンモニア貯蔵**



混合ガス



化学変換したアンモニアを貯蔵

想定される用途

- 本技術は従来方法に比べて安全かつ省エネルギーでアンモニアを貯蔵、運搬するため、メリットが大きいと想定できる。
- 畜舎や家畜ふん尿の堆肥施設から排出される悪臭物質（アンモニア）を除去する、環境浄化への用途が可能と考える。
- また、アンモニアの貯蔵前後で化合物の色が変わる性質を利用し、貯蔵量を色で判別するアンモニアセンサーへの応用が期待できる。

実用化に向けた課題

- 現在、ペロブスカイト化合物を用いたアンモニア貯蔵量の評価方法と、貯蔵メカニズムの解析方法を確立している。
- 今後、アンモニアの貯蔵、取り出しの繰り返し耐久性についての実験データを取得し、アンモニア貯蔵に最適なペロブスカイト化合物を開発する。
- **実用化に向けて**、アンモニアを貯蔵する**専用容器と充填装置の開発が未解決**である。

企業への期待

- ペロブスカイト化合物の合成を手掛ける企業や、ガス貯蔵容器、充填装置の開発技術を持つ企業との**共同研究**を希望。
- 水素エネルギーキャリアとしてのアンモニアの貯蔵法、輸送法を開発中の企業、環境浄化分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

発明の名称：アンモニア貯蔵用組成物、アンモニア結合組成物、アンモニア貯蔵装置およびアンモニア貯蔵方法

- 特許状況 : PCT出願中
- 出願人 : 理化学研究所
- 発明者 : 川本益揮、伊藤嘉浩

お問い合わせ先



株式会社理研鼎業 (りけんていぎょう)

新技術説明会事務局

Email: senryaku@innovation-riken.jp