

令和6年7月25日

報道機関 各位

兵庫県立大学

兵庫県立大学 奇跡の水素貯蔵物質・アンモニア固体を常温で安定化

[発表のポイント]

- マイナス78℃以下の凍結によって生成するアンモニアの固体を世界で初めて常温においても安定に存在させることに成功しました。
- 蒸気圧が低く無臭のアンモニア固体は安全な奇跡の水素貯蔵物質に成り得ると期待されます。

[概要]

二酸化炭素を排出削減するため、太陽光や風力発電などの自然エネルギーの利用が進められています。しかしながら、これらの自然エネルギーは天候に依存するため、需要に釣り合った供給が困難です。したがって、自然エネルギーによる電力を必要なときに使用できるよう、蓄電技術を開発する必要があります。有力な蓄電技術として水電解による水素をアンモニアとして貯蔵する方法があります。しかしながら、アンモニア^{註1}は常温で劇物の気体です。本研究において、低温のマイナス78℃以下の凍結によって生成するアンモニアの固体を世界で初めて常温においても存在させることに成功しました。すなわち、ホウ酸アンモニア水溶液を液体窒素(マイナス196℃)冷媒中凍結、これに保存食品の製造法として知られているフリーズドライ法を適用し、ホウ酸ガラスマトリックスにアンモニア固体を微粒子として閉じ込めることに成功しました。このアンモニア微粒子は、52℃まで加熱しても気化することなく、固体の形態を保ちました。このことを分かり易く水に例えますと、100℃の沸騰したお湯に投入しても溶けない氷を見出したことに相当し、奇跡的事実の発見と言えます。この蒸気圧が低く無臭のアンモニア固体は安全な奇跡の水素貯蔵物質に成り得ると期待されます。

[研究背景]

太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーには制約があります。すなわち、自然エネルギーによる電力は天候に依存するため、需要に釣り合った供給が困難です。したがって、自然エネルギーを必要なときに使用できるよう、蓄電技術を開発する必要があります。有力な蓄電技術に水電解による水素の製造が期待されています。水素は、燃料電池によって電力に再変換でき、また、直接燃焼させることができます。しかしながら、気体の水素は、その体積の大きさからそのエネルギー密度がガソリンの三千分の1です。ガソリン車と同じ走行距離を確保しようと、水素を車に搭載可能なサイズに収めるためには、常温で5万6千リットルの水素に1000気圧以上の高圧力をかけて圧縮し、燃料タンクに充填する必要があります。また、エネル

ギー密度を高めた液化水素はマイナス 253°C以下に冷却保管する難しさがあります。

アンモニア^{注1}は有力な水素貯蔵物質です。自然エネルギーによるグリーン水素と大気中の窒素とからグリーンアンモニアの合成が可能です。逆に、Ru や Ni などの触媒を用いてアンモニアを水素と窒素に再変換し、V 合金などの透過膜を用いて水素を分離回収することができます。また、アンモニアは直接燃焼によって発電やエンジンのエネルギー源として利用できます。さらに、常温では、約 8 気圧で液体となるため、ボンベ中、常温で液体として保管できます。

しかしながら、アンモニアは気体と液体の双方ともに危険な劇物です。液体アンモニアを貯蔵したボンベをトレーラーやタンカーで運搬中、陸上や海難事故が起こり、ボンベが破損すると、それが直ちに蒸発気化して劇物のアンモニアガスが激しく噴出し、即座に死亡事故が発生します。あるいは、救助のために事故現場に近づくことすら困難です。したがって、アンモニアをエネルギー源として普及させるためには、安全な貯蔵・運搬法を開拓することが不可欠です。

アンモニアは、マイナス 78°C以下で凍結し、固体の結晶となります。その結晶構造はサイコロ型の立方結晶であり、その中に 4 つのアンモニア分子、 NH_3 が配置されています(図 1)。アンモニアの固体の昇華蒸気圧は低く無臭で安全です。この研究では、マイナス 78°C以下の凍結によって生成するアンモニアの固体を常温においても安定に存在させることを目標としました。このことを分かり易く水に例えますと、100°Cの沸騰したお湯に投入しても溶けない氷を探すことを意味します。

[研究内容と成果]

① アンモニア固体の常温常圧における安定化

微粒子のアンモニア固体、 $\text{NH}_3(\text{cr})$ 、をホウ酸ガラスマトリックス、 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{gl})-\text{B}(\text{OH})_3(\text{gl})$ 、に閉じ込めることができれば、界面においてホウ素(B)と窒素(N)からなる強固な B-N 結合^{注2}が形成され、本来気体となる常温であっても、固体が安定になる可能性があるとして物質設計しました(図 2)。

このガラスマトリックスにアンモニア固体を閉じ込める方法として保存食品の製造法として知られているフリーズドライ法を応用しました(図 3)。まず、アンモニア水溶液に酸化ホウ素(B_2O_3)を溶解させました。この水溶液中、アンモニアはアンモニウムイオンに、酸化ホウ素はホウ酸イオンに変化します。次に、この水溶液を液体窒素(マイナス 196 °C)冷媒中凍結、氷分子を真空排気してこれら 2 種類のイオンを濃縮、ホウ酸ガラスマトリックスにアンモニア固体の微粒子を閉じ込めました。この凍結アンモニアは、後述のように 52°Cまで加熱しても昇華することなく、固体を維持することが分かりました。すなわち、アンモニア気体として気化する温度を 130 °C高めることに成功しました(図 4)。

ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア微粒子が常温においても固体の形態を維持することを、X 線回折(図 5 および図 6) およびラマン分光(図 7)によって証明しました。常温で実施の X 線回折結果(図 5)において、ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体、 $\text{NH}_3(\text{cr})$ 、

は、30 度に鋭い主ピーク (●) を示しています。この回折図形は、マイナス 196°C で実施の低温その場 X 線回折^{注3} による純粋な固体のアンモニア (純アンモニア固体と略す) の標準ピークと一致しました。なお、不純物として、五ホウ酸アンモニウム四水和物, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cr), およびアンモニアボラン, NH_3BH_3 (cr), も生成されることが分かりました。

X 線回折の理論に基づき、その他のピークもプロットして (図 6), 格子定数, すなわち立方結晶 1 辺の長さ (図 1) を求めました。ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の常温における格子定数は 0.5165 nm であり、マイナス 196°C で実施の低温その場 X 線回折^{注3} による純アンモニア固体の 0.5084 nm とよく対応し、0.009 nm だけ熱膨張していることが明らかとなりました (表 1)。

また、立方結晶中、4 つのアンモニア分子 (図 1) は熱振動しています。この 4 つのアンモニア分子間の振動に対応するラマンスペクトルにおいて、ガラスマトリックスに閉じ込めた常温のアンモニア固体 (図 7 : 実線) はマイナス 180°C^{注4} の純アンモニア固体 (図 7 : 破線) とよく一致しています。

① 常温常圧におけるアンモニア固体の熱的安定性

ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の熱的安定性を明らかにするため熱重量測定を行いました。52°C まで重量減少は認められず、アンモニア固体はこの温度まで安定であることが分かりました (図 8)。なお、52°C 以上では、熱分解による重量減少が進行し、520 °C 以上ではガラスマトリックスのみ残留しました。

アンモニア固体が 52°C まで安定化する理由を明らかにするため、常温 25°C における標準生成ギブズエネルギー^{注5} を推算しました。その値は分子 1 モルあたりマイナス 6~マイナス 12 kJ となりました (表 2)。すなわち、アンモニア固体は常温において固体の形態を保てることが理論的にも明らかとなりました。

一方、常温における気体のアンモニアの標準生成ギブズエネルギーは、分子 1 モルあたりマイナス 16 kJ とされています (表 2)。したがって、常温において、平衡状態^{注6} は気体であり、固体は準安定状態^{注7} として存在します。標準生成ギブズエネルギーにおいて、固体は気体よりもプラス 4~プラス 10 kJ 不安定です。このプラス 4 kJ~プラス 10 kJ 分だけ「何らかのエネルギー」が作用し常温において固体の形態を維持しています。「何らかのエネルギー」の候補の一つがアンモニア固体とガラスマトリックスとの界面に形成される強固な B-N 結合^{注2} と推測されます。この化学結合によって、固体が安定化されると考えられます。二つ目の候補として圧力が考えられます。強固な B-N 結合による界面によって拘束されたアンモニア固体では、微粒子の曲率中心に向かって圧力が生じると考えられます (図 1)。この圧力が固体の形態を維持するために有効に作用すると考えられます。

なお、アンモニア固体の標準生成ギブズエネルギーを推算するためには、その熱容量が必要です。しかしながら、常温では劇物の気体であるため、アンモニア固体の熱容量測定は困難です。そこで、まず、マイナス 259 °C 以下の水素の固体の熱容量の実測値にデバイ理論^{注8} を適用

し常温まで外挿しました。次に、同様にして、マイナス 238 °C以下の窒素の固体の熱容量の実測値にデバイ理論^{注6}を適用し常温まで外挿しました。これらの2つの外挿値の組成平均の半分と仮想してアンモニア固体の熱容量を推算しました(図 9)。粗い近似のため、標準生成ギブズエネルギーの誤差は止むを得ず大きいと見込んでいます。現在、量子力学に基づく第1原理計算によって、アンモニア固体の熱容量の精度を高める検討を進めています。

[今後の展開]

水素をアンモニアに貯蔵した後、燃料電池の燃料など、使用したいときに水素に戻す必要があります。アンモニアからの水素生成では、Ru やNi などの触媒に用いて、400°C以上の高温に加熱することが必要とされています。エネルギー消費の観点では、アンモニアからの水素生成温度をできるだけ低くする必要があります。ガラスに閉じ込めたアンモニア固体は、加熱による昇華の際、分子のままではガラスマトリックスを透過しにくく、水素と窒素に解離し易い可能性があります。すなわち、ガラスマトリックスにアンモニアを分解する触媒物質を加えると、80°C~200°Cの低い温度において、アンモニア固体から水素を分離回収できる可能性があります。現在、水素の分離回収に挑戦しています。

[用語説明]

^{注1}：アンモニアは宇宙に無尽蔵に存在する物質。天王星や海王星の内層はホットアイスと呼ばれる高温高压の固体であり、アンモニアはそのホットアイスの主成分。空気中の窒素を原料にしたハーバー・ボッシュ法によってアンモニアの大量合成が可能となり、その結果、窒素肥料が増産され、食料危機を救っている。ハーバー・ボッシュ法は、500°C以上の高温、300~500気圧の高压で操業される。気体のアンモニアは劇物であり、吸引すると死に至る。水素貯蔵物質としてのアンモニアは太陽光や風力などの分散型エネルギーに対応できるよう、小規模低温低压合成法の実現が望まれている。

気体、液体および固体として存在できる温度と圧力の関係を示すアンモニアの状態図は下記参照：

https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-d_1413.html

^{注2}：B-N 結合は強固で、この結合によって構成されるキュービックポロンナイトライド(cBN)はダイヤモンドに次ぐ硬さ。

^{注3}：試料を冷却する装置を付帯して低温でX線回折を実施： I. Olovsson and D. H. Templeton, X-ray Study of Solid Ammonia, Acta. Cryst., 12 巻 (1959 年) 832-836 頁。
DOI: 10.1107/S0365110X59002420.25

^{注4}：試料を冷却する装置を付帯して低温でラマン分光を実施： C.L. Nye, F. D. Medina,

Temperature Dependence of the Raman Spectrum of Ammonia Solid I, J. Chem. Phys., 87
巻 (1987 年) 6890–6894 頁. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.453383>

注⁵ : 物質の原子配列の安定性を定量数値化した熱力学データ. マイナスのとき原子配列は実在可能.

注⁶ : 物質の気体, 液体および固体の形態やその形態における原子配列の最終的安定状態. 温度や圧力が一定のとき, 他の形態や原子配列には変化しない. 一方, 平衡状態に至る途中では, 形態や原子配列が変化し, この状態を非平衡状態と呼ぶ.

注⁷ : 非平衡状態のうち形態や原子配列の変化が極めて遅くかなり長い時間その状態に留まることができる.

注⁸ : 物質の定容熱容量を評価する理論.

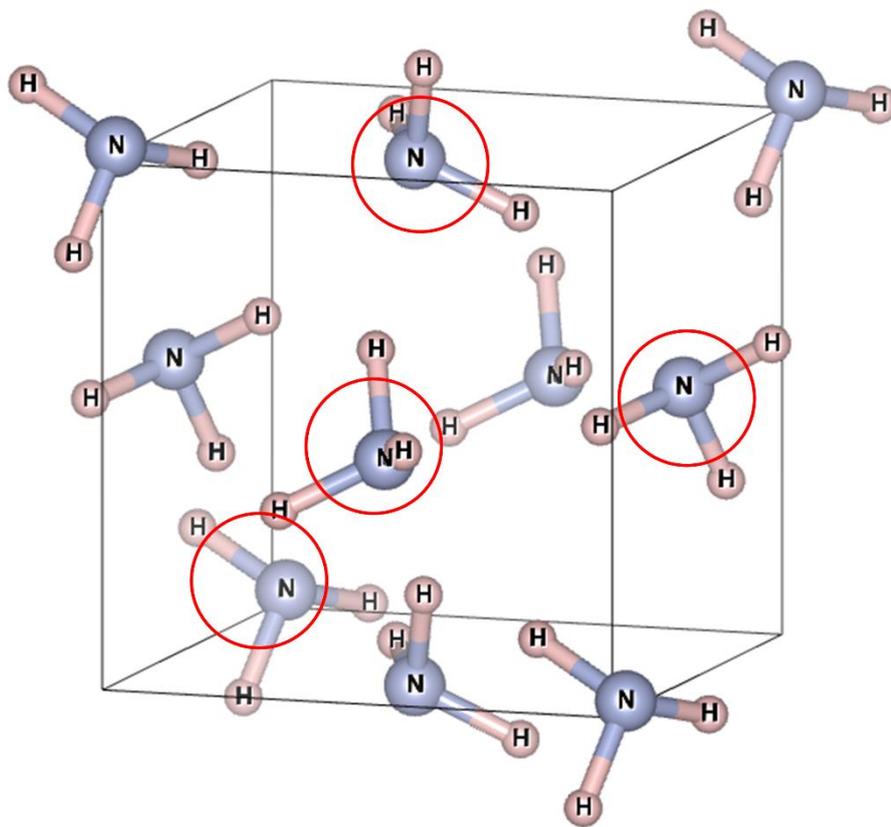


図1 マイナス 78°Cで凍結するアンモニア固体の結晶構造. 立方晶系のユニットセルに四つのアンモニア分子, NH_3 , が配列.

表面

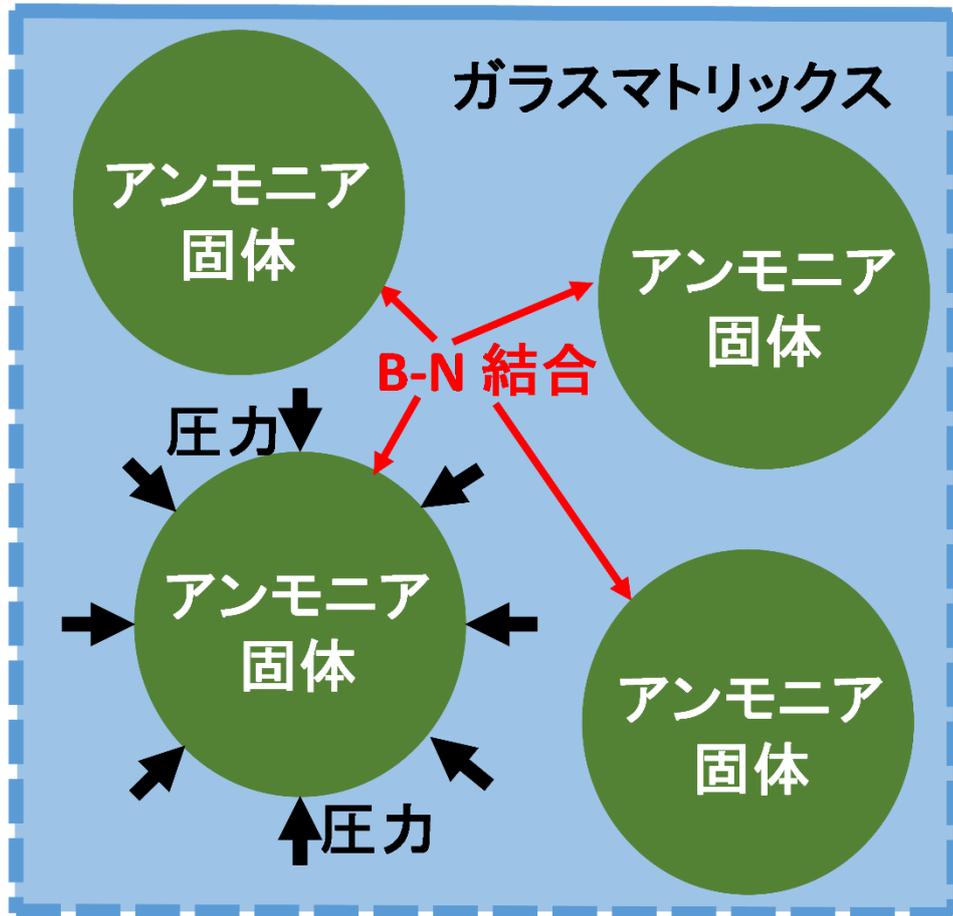


図2 ホウ酸ガラスマトリックス, $B_2O_3(g1) - B(OH)_3(g1)$, に閉じ込められたアンモニア固体の微粒子モデル. アンモニア固体微粒子とガラスマトリックスとの界面に強固な B-N 結合が形成. アンモニア固体微粒子の曲率中心に向かって圧力が作用.

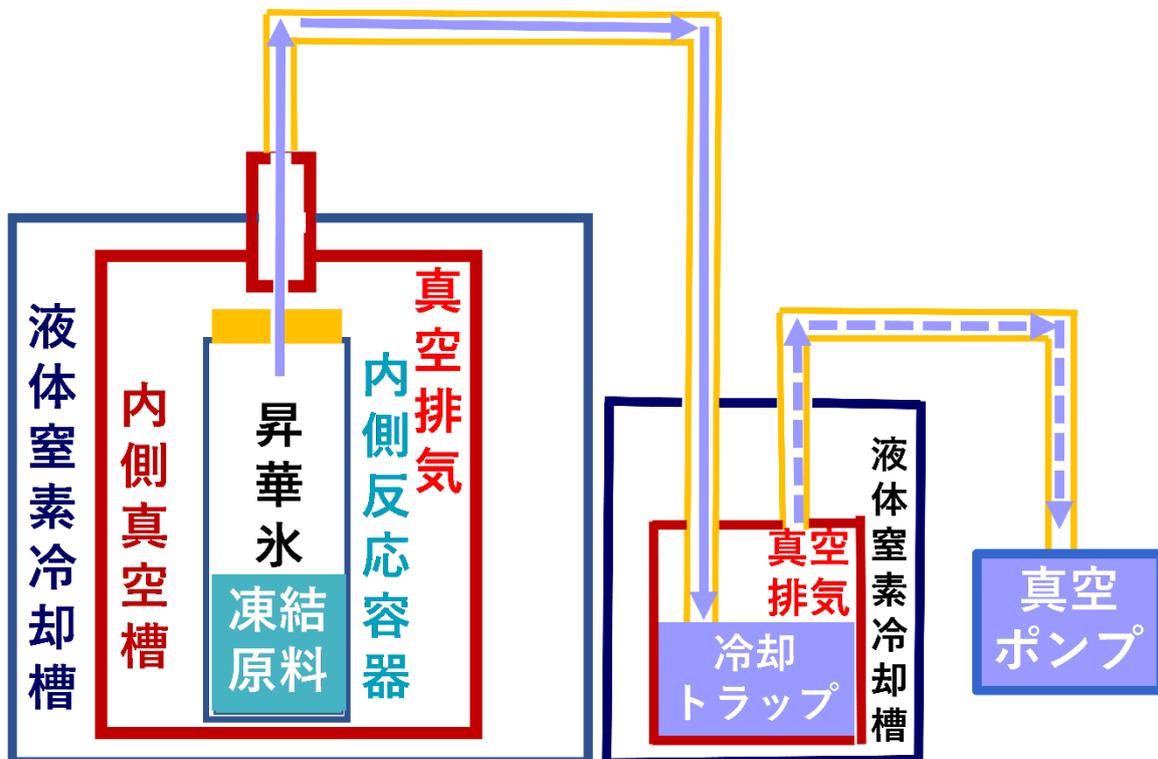


図3 マイナス78℃で凍結するアンモニア固体を常温まで安定化するプロセス。原料のホウ酸アンモニア水溶液を注水した内側反応を内側真空槽にセット。外柄の冷却槽に液体窒素を充填し、ホウ酸アンモニア水溶液を凍結。内側反応容器のトップ位置の細孔から真空排気し、昇華した氷分子を排出。すなわち、液体窒素温度マイナス196℃において、アンモニウムイオンとホウ酸イオンが濃縮し、その結果、ホウ酸ガラスマトリックスにアンモニア固体微粒子が閉じ込められる。一旦生成したアンモニア固体微粒子は常温まで加熱しても安定。



図4 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の常温における外観写真.

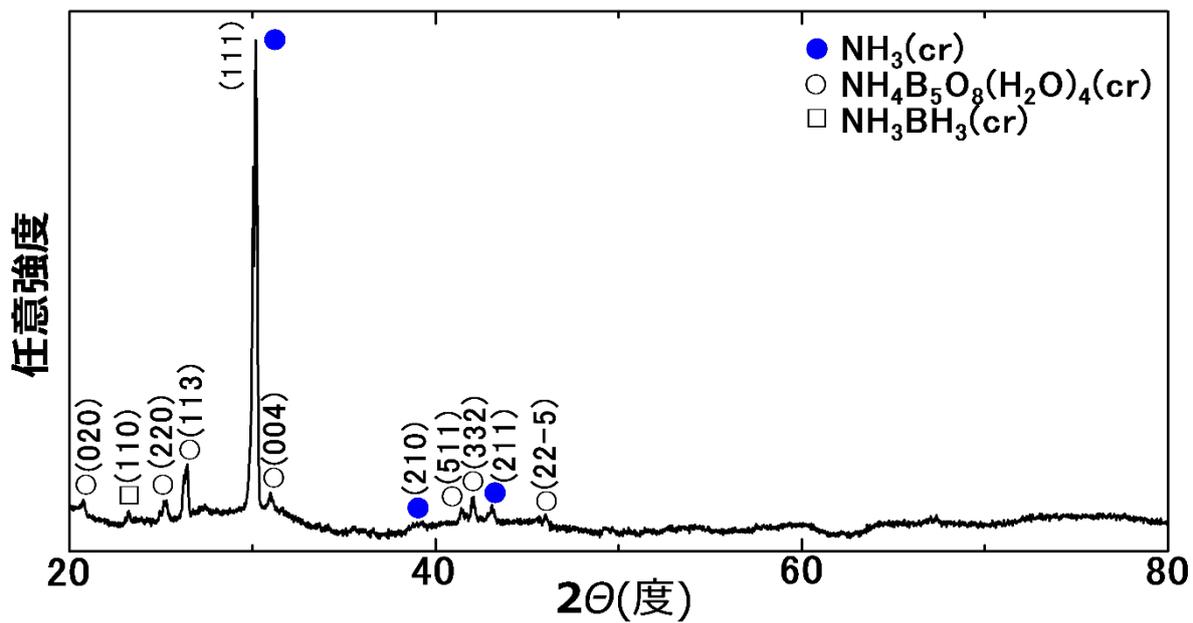


図5 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体, $\text{NH}_3(\text{cr})$, の常温における X 線回折図形. 不純物として, 五ホウ酸アンモニウム四水和物, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$, およびアンモニアボラン, $\text{NH}_3\text{BH}_3(\text{cr})$, が生成. 緩やかに起伏するベースラインはホウ酸ガラスマトリックス, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{gl})-\text{B}(\text{OH})_3(\text{gl})$.

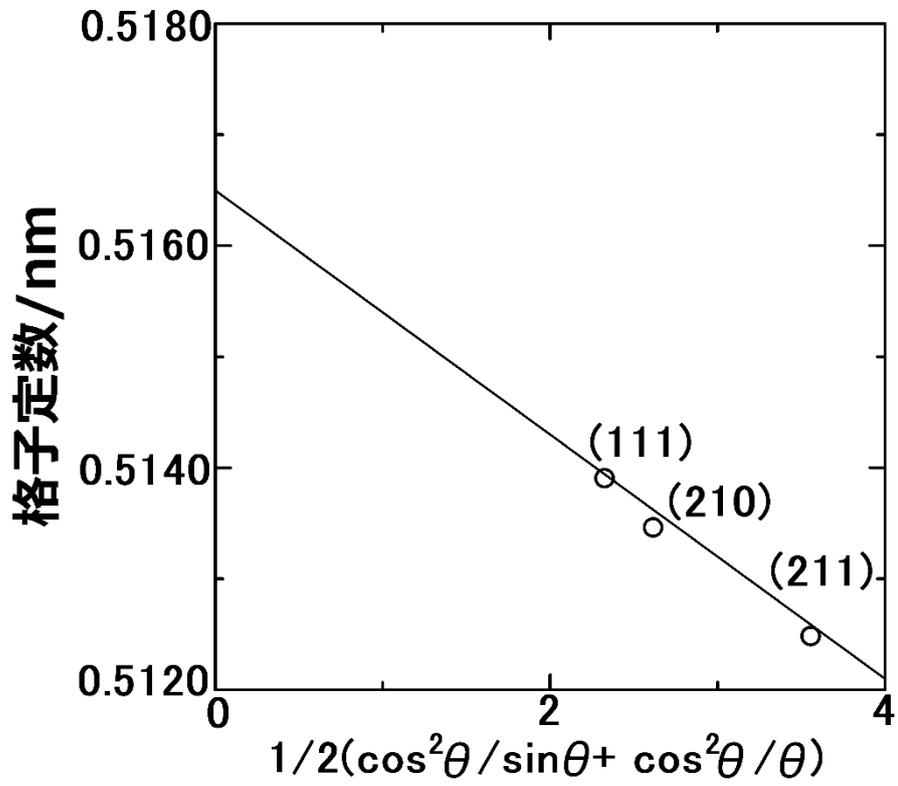


図6 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の常温における格子定数.

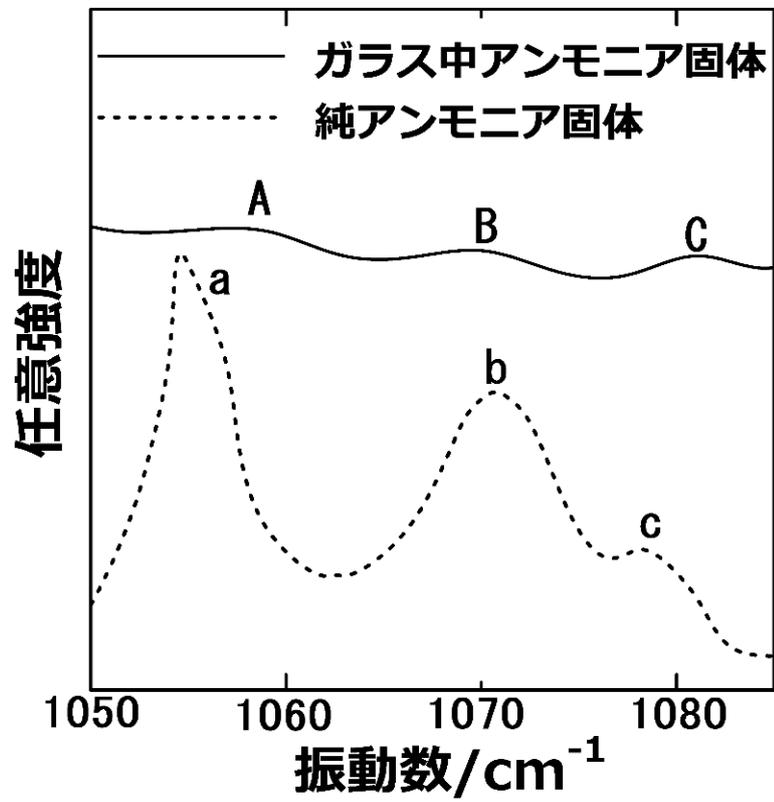


図 7 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の常温におけるラマン分光スペクトル(実線). 純アンモニア固体の-180°Cにおけるその場ラマン分光スペクトル(破線)^註を比較して示す.

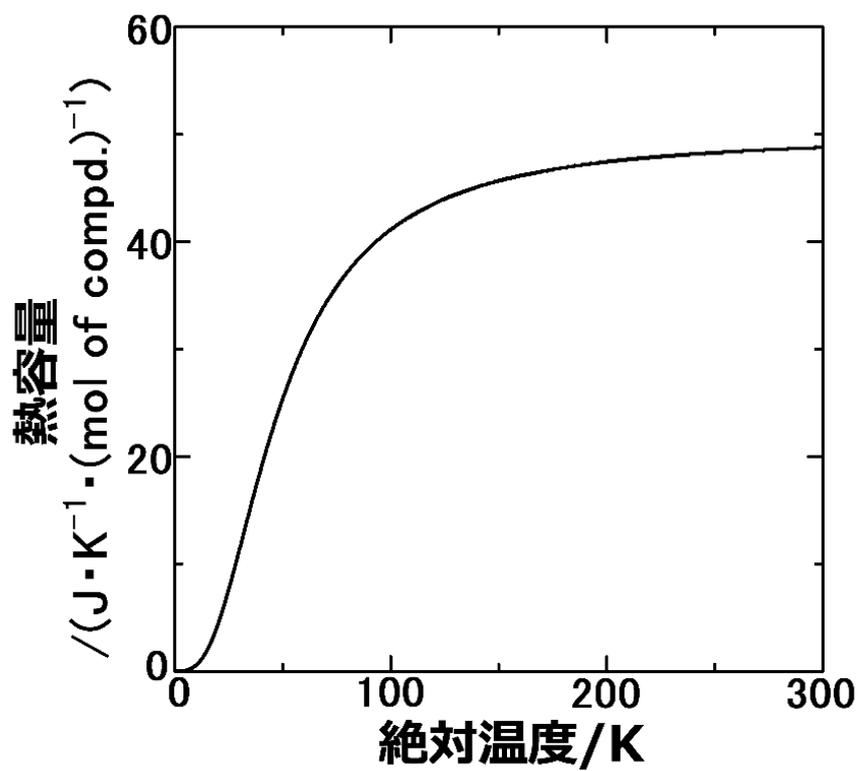


図8 アンモニア固体のデバイ理論に基づく熱容量—温度曲線.

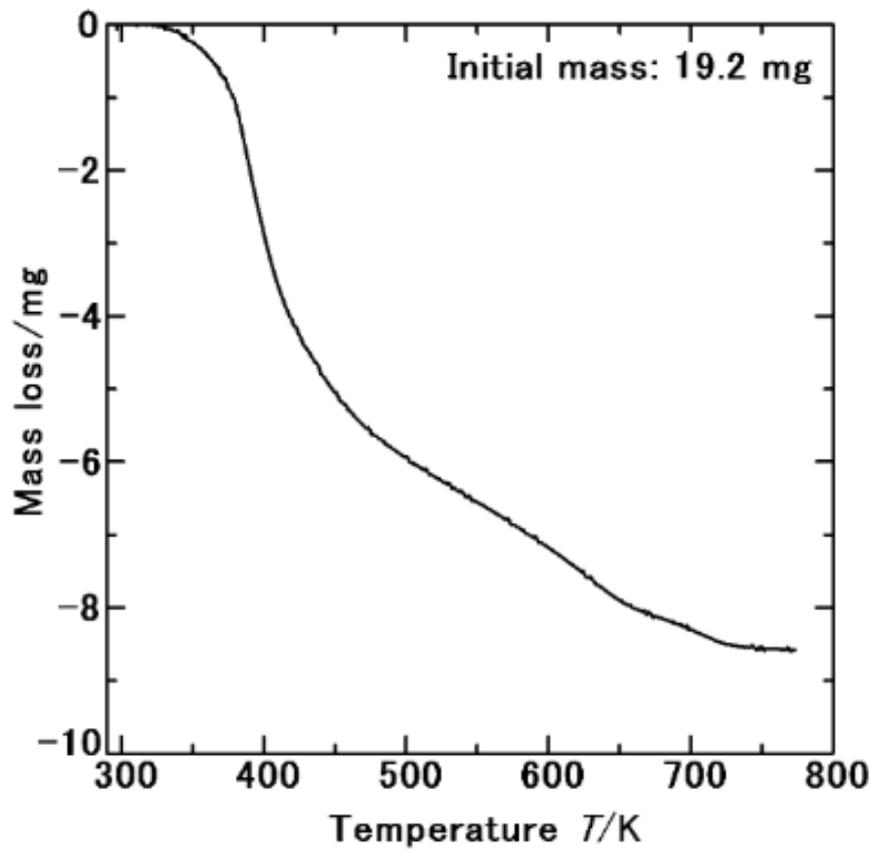


図9 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の熱重量曲線.

表1 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の常温における格子定数. マイナス 102°Cおよびマイナス 196°Cにおける低温その場 X 線回折による純アンモニア固体の格子定数を比較して示す.

形態	格子定数	温度
ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体	0.5165 nm	24°C
純アンモニア固体	0.5084 nm	マイナス 196°C

表2 ホウ酸ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体の推算した 25°Cにおける標準生成ギブズエネルギーをアンモニア気体と比較して示す.

形態	標準生成ギブズエネルギー
ガラスマトリックスに閉じ込めたアンモニア固体	マイナス 6~マイナス 12 kJ mol ⁻¹
アンモニア気体	マイナス 16 kJ mol ⁻¹