

アンモニアによる水素貯蔵

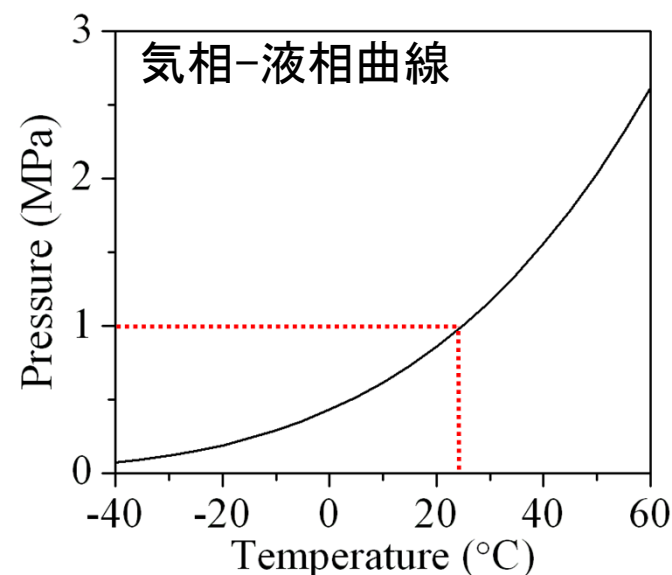
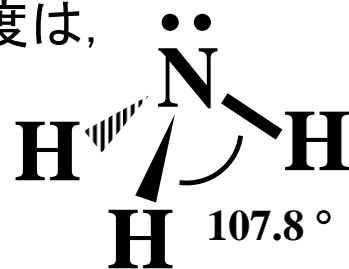
広島大学 先進機能物質研究センター

市川 貴之, 小島 由継

I. 背景

■ アンモニア (NH₃)

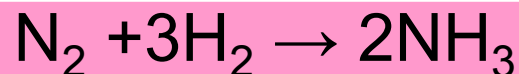
- (1) 分子中に水素を **17.8 mass%** 含む
- (2) 液化アンモニアの体積水素密度は、
液化水素より50%大きい
- (3) **常温で容易に液化**する
沸点: -33°C
*液化: 20°C (0.857MPa)



- (4) カーボンフリー
分解で水素と窒素のみ発生
- (5) 日本国内の年間生産量
100万トン(エネルギー換算で
ガソリン消費量の約1%)
- (6) 運搬・貯蔵のインフラが確立
可燃性**劇物**、**塩基性**

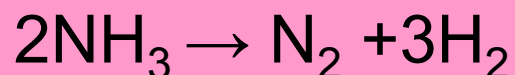
→**管理下で取り扱う必要がある**

ハーバーボッシュプロセス



✓ 10-25MPa, 573-823K

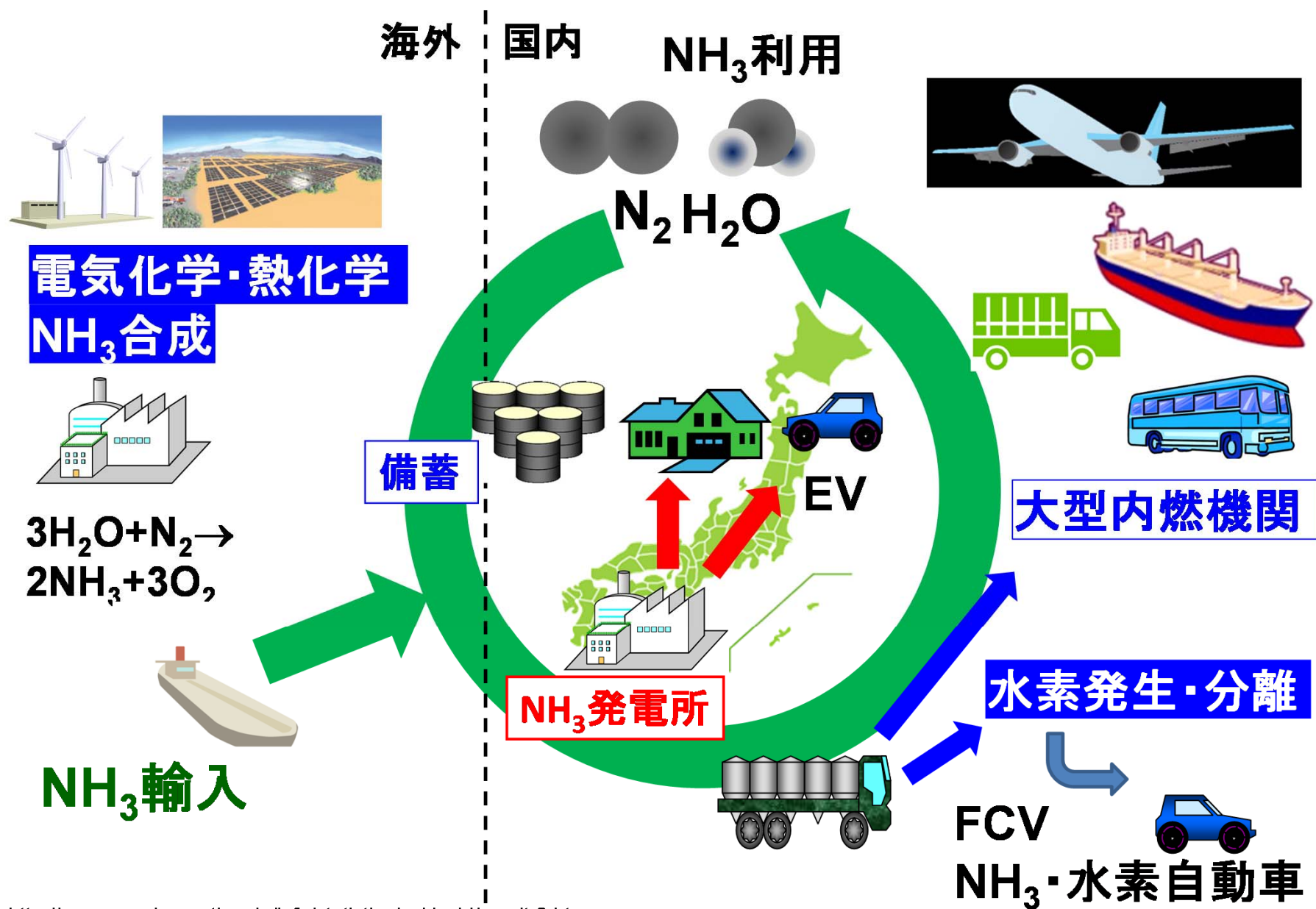
触媒を用いたクラッキング



✓ **>873K**

✓ Ru, T>673K, Y>50%

I. 背景



I. 背景

1. 再生可能エネルギーをもとに**NH₃**を製造
(1次エネルギーの分散化)
2. **NH₃**の備蓄とともに、火力発電所での利用
3. **NH₃**エコノミーの確立
(液体燃料等の代替, 業務用電源の燃料)
4. **エンドユーザーは水素で利用**
(燃料電池, 水素エンジン発電機)

NH₃の大量合成・大量輸入が必要条件
(火力発電用燃料としての利用?)

II. アンモニアの分圧制御

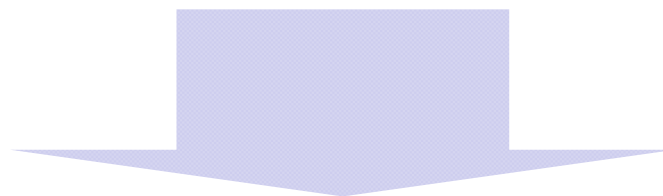
水素キャリアとしてのアンモニア

液体アンモニアを利用する上での問題点

- やや高いアンモニア蒸気圧
→ 毒性, 悪臭, 可燃性

ターゲット

アンモニア蒸気圧の制御



アンモニアを吸蔵する材料の利用

II. アンモニアの分圧制御

試料

ボロハイドライド系

LiBH_4 : NaBH_4 : KBH_4 : $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

ハロゲン系

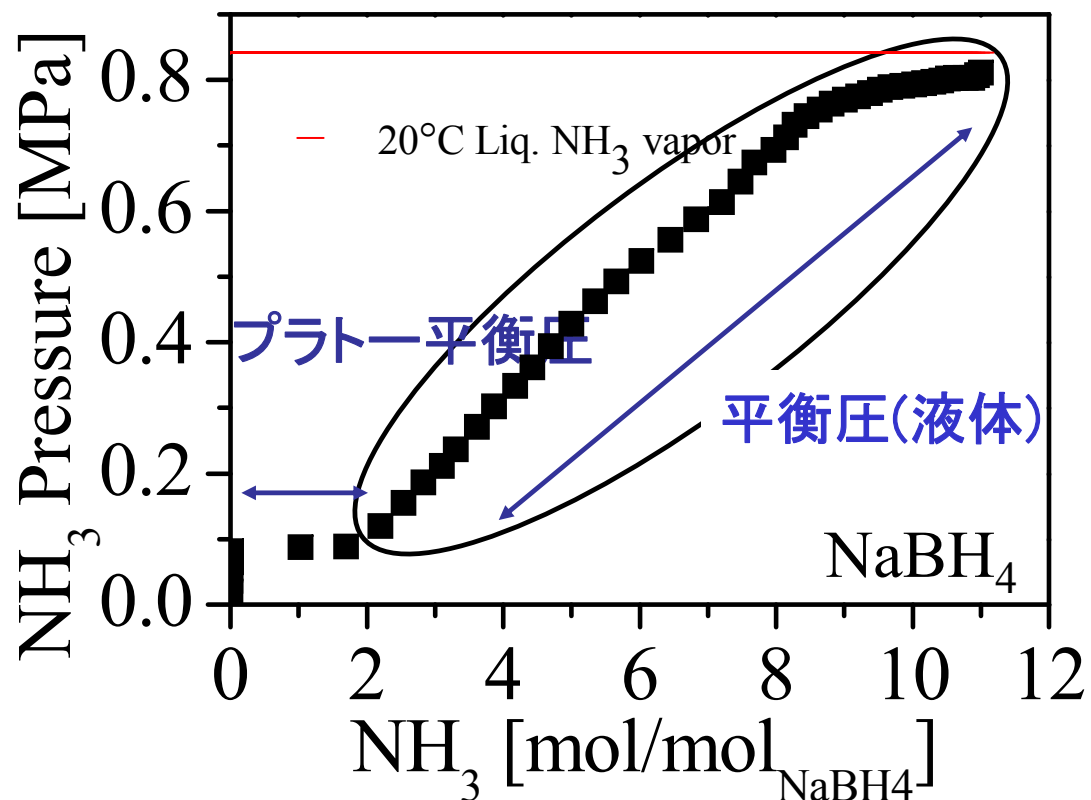
LiF : LiCl : LiBr : NaCl : NaI : CaF_2 : CaCl_2

測定

- PC-isothermal測定 (Pressure Composition isothermal測定)
NH₃吸蔵特性調査
- XRD測定 (粉末X線回折測定)
相同定

II. アンモニアの分圧制御

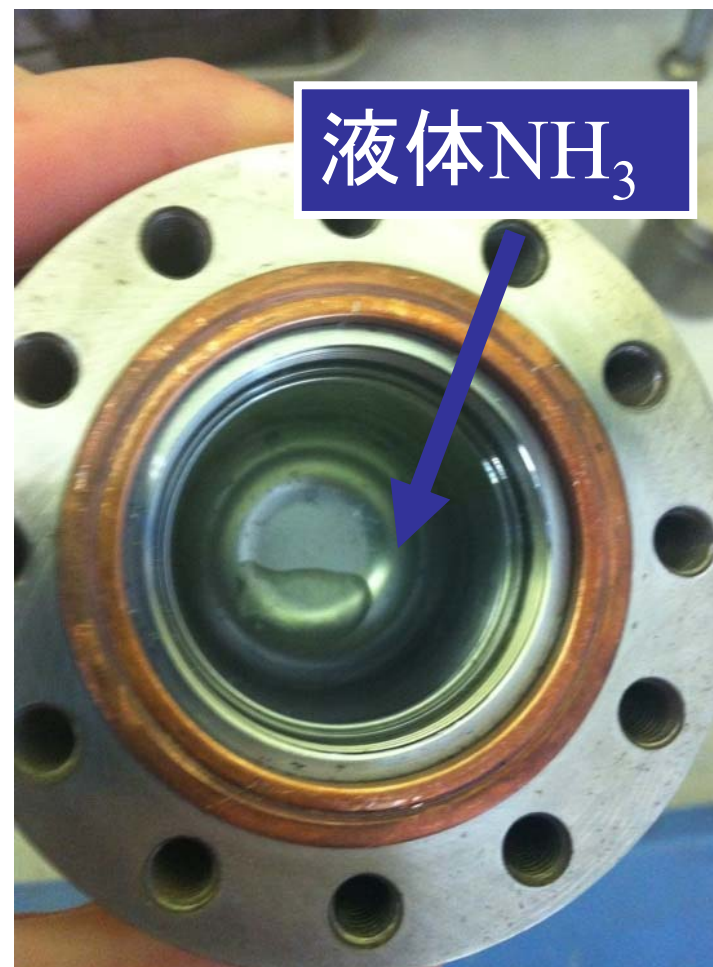
過剰吸蔵によるNH₃の液化



NaBH₄

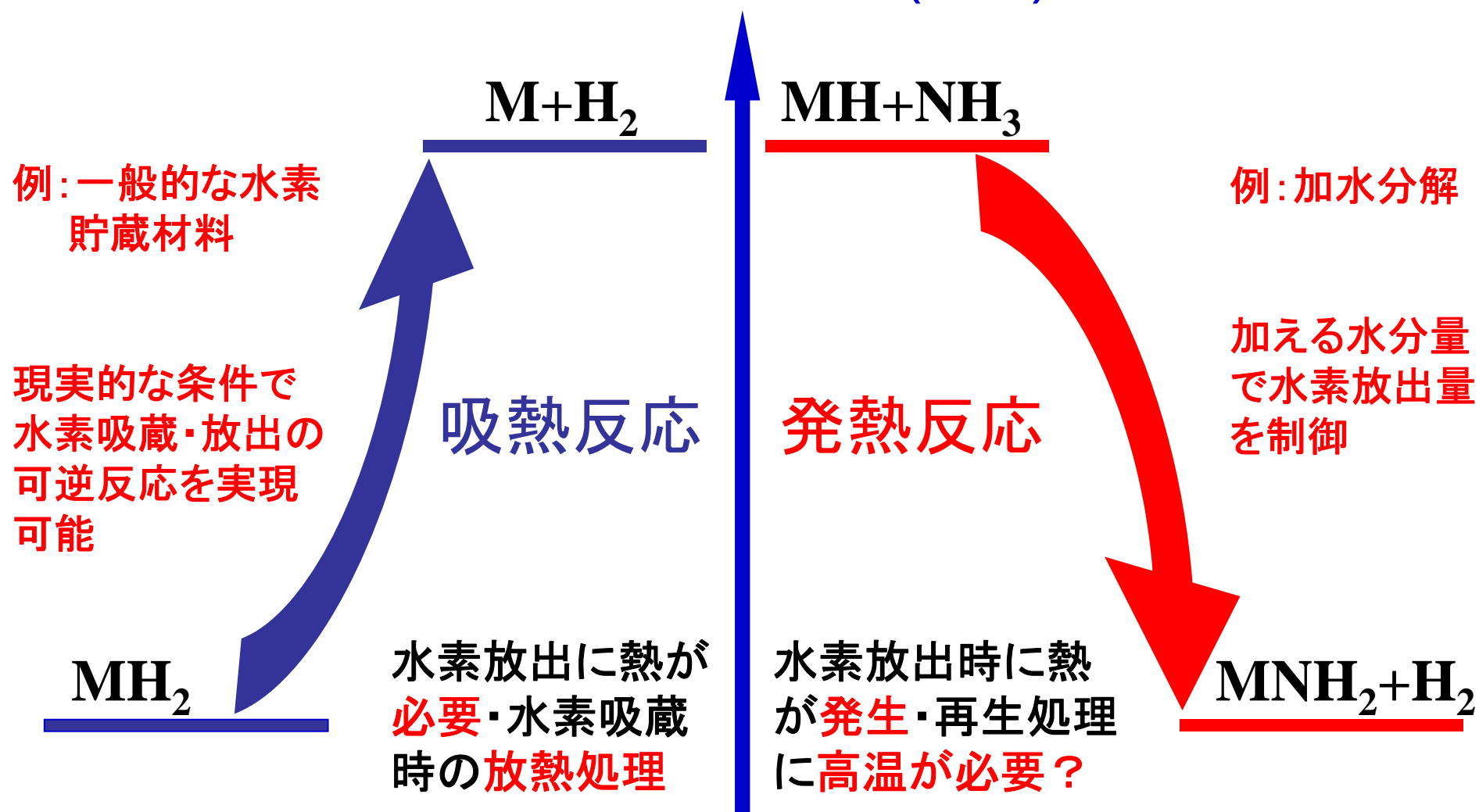
プラトー平衡圧 : 0.088 MPa

NH₃ ratio : 2 mol/mol_{NaBH4}



Ⅲ. i. 加安分解 (Ammonolysis)

熱力学的安定性(ΔH)

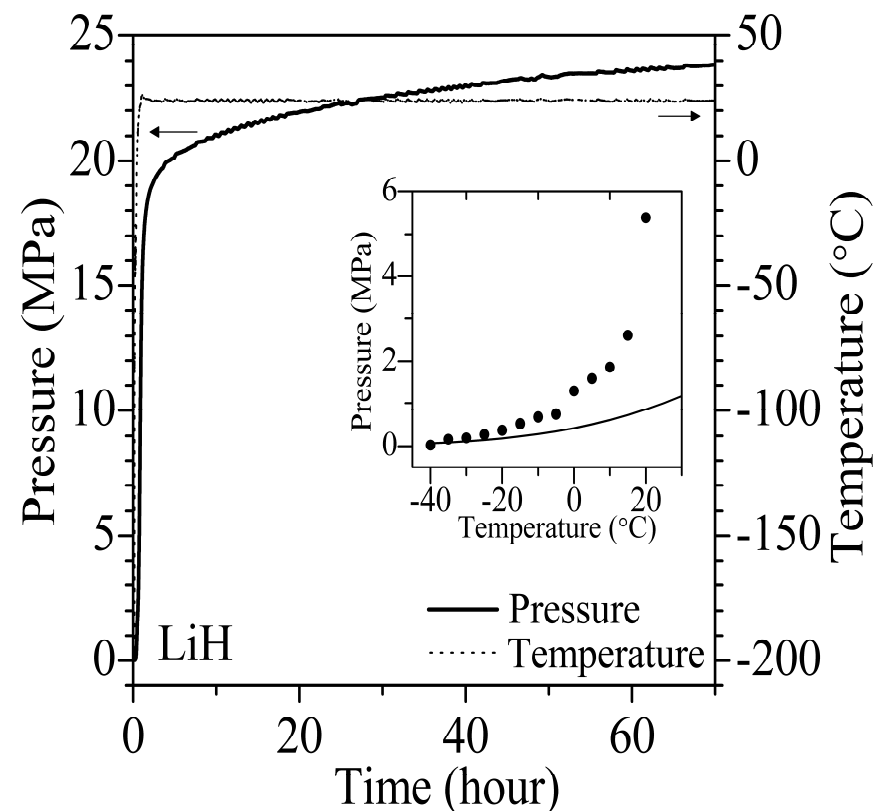


Ⅲ. i. 加圧分解 (Ammonolysis)

液体アンモニアとMHの反応を用いた高圧水素発生システム



- ✓ 数時間で $P > 20 \text{ MPa}$ に到達
- ✓ 20 MPaあたりから反応速度減少
- ✓ $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で反応スタート



H. Miyaoka, T. Ichikawa, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 36, p. 8217(2011)

Ⅲ. i. 加安分解 (Ammonolysis)

水素を利用した**再生処理**



- ✓ **NH₃** の分圧を下げることで、反応が進行
- ✓ 300°C以下で、MNH₂からMHへと再生可能
- ✓ **Li** → **Na** → **K** の順に反応性が向上

LiNH₂ 96%

H₂ flow(0.5MPa)
300°C 4h保持

NaNH₂ 100%

H₂ flow(0.5MPa)
200°C 4h保持

KNH₂ 92%

H₂ flow(0.5MPa)
200°C 2h保持

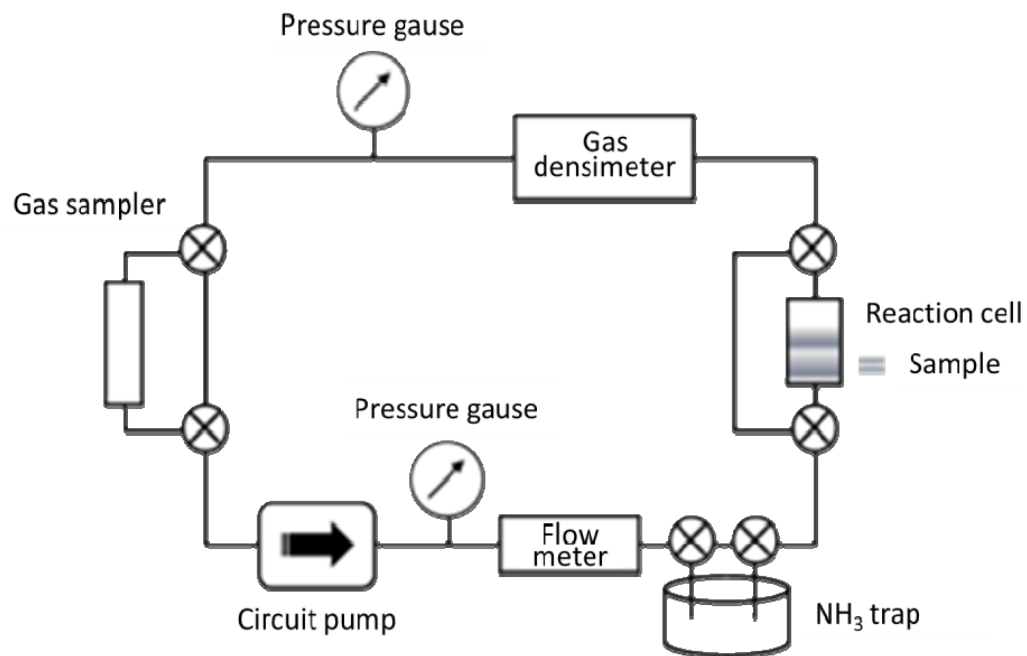
H.-Y. Leng, T. Ichikawa, et al. J. Alloys Compd. 463, p.462 (2008)

Y. Kojima, K. Tange, et al. J. Mat. Res. 24, p.2185 (2009)

H. Yamamoto, H. Miyaoka, et al. Int. J. Hydrogen Energy 34, p.9760 (2009)

Ⅲ. i. 加圧分解 (Ammonolysis)

高圧型閉鎖循環反応装置を利用した反応性評価

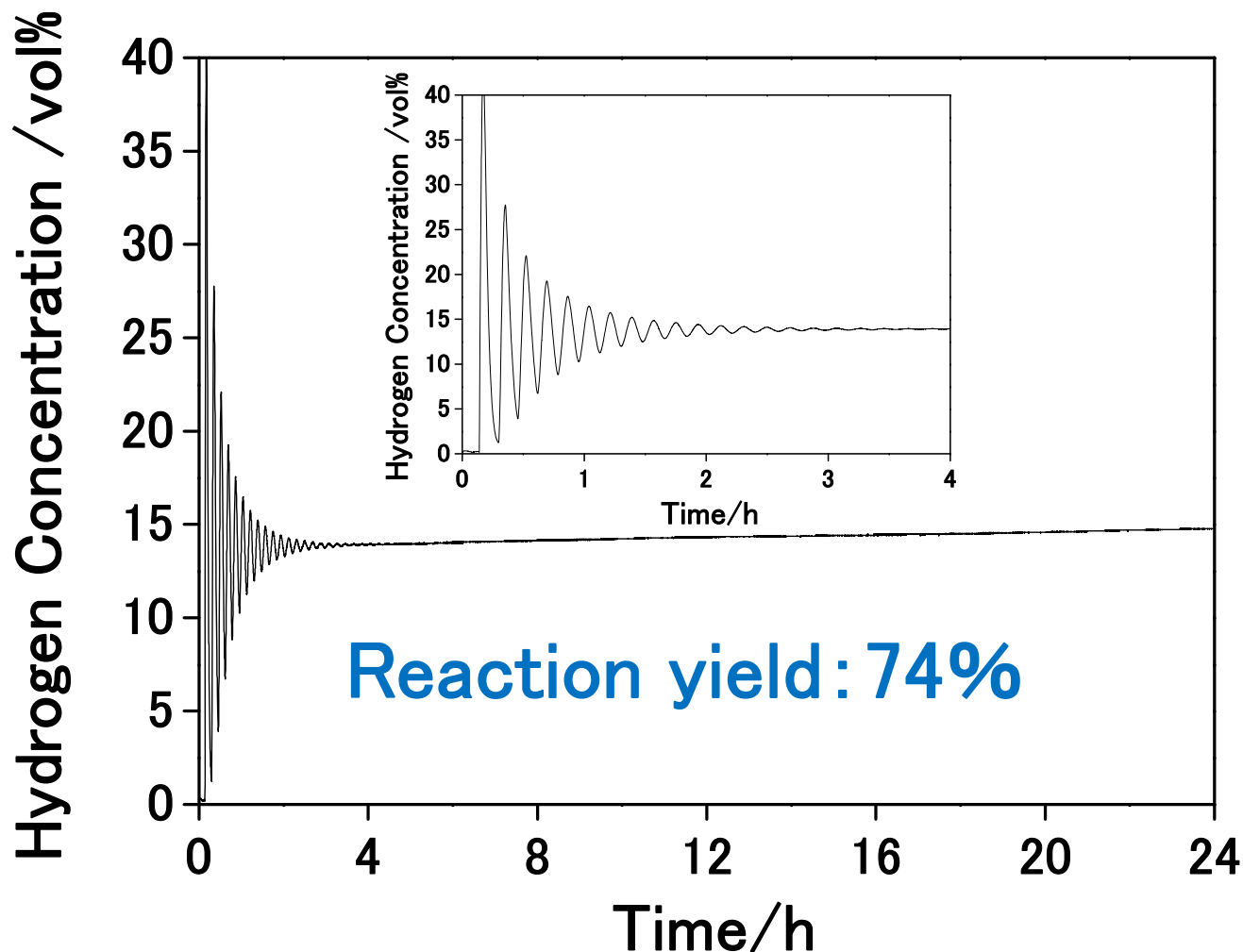


- ・圧力: 0.1~0.59MPa
- ・ガス密度計: 水素とアンモニアの混合比 (vol%)

Ⅲ. i. 加安分解 (Ammonolysis)

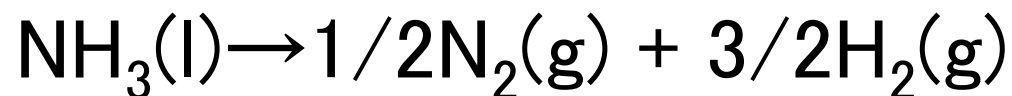
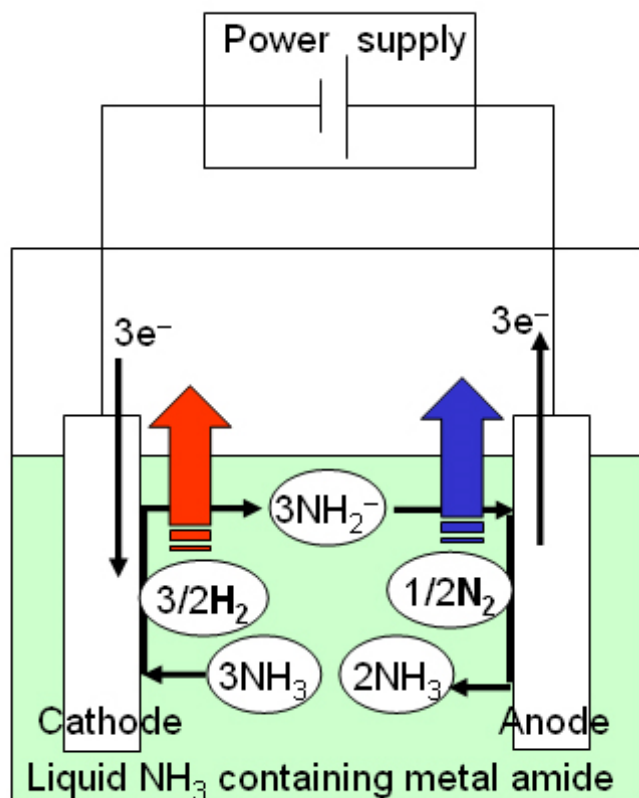
LiH-KH混合粉末とアンモニアガスの反応性

室温, 循環速度: 32 ml/min, 全圧: 0.5MPa ($\text{NH}_3/\text{MH} = 5$)



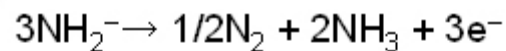
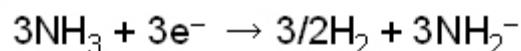
III. ii. 電気分解 (Electrolysis)

液体アンモニアの電気分解による水素放出



$$\Delta G^0 = 10.984 \text{ kJ/mol NH}_3$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{N}_2} - E_{\text{H}_2} \\ &= \Delta G^0 / 3F \\ &\quad + RT \ln(p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}) / 3F \\ &= 0.038 \text{ V} + 0.039 \text{ V} \\ &= \mathbf{0.077\text{V}} \end{aligned}$$



$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2} = 0.99 \text{ MPa}$$

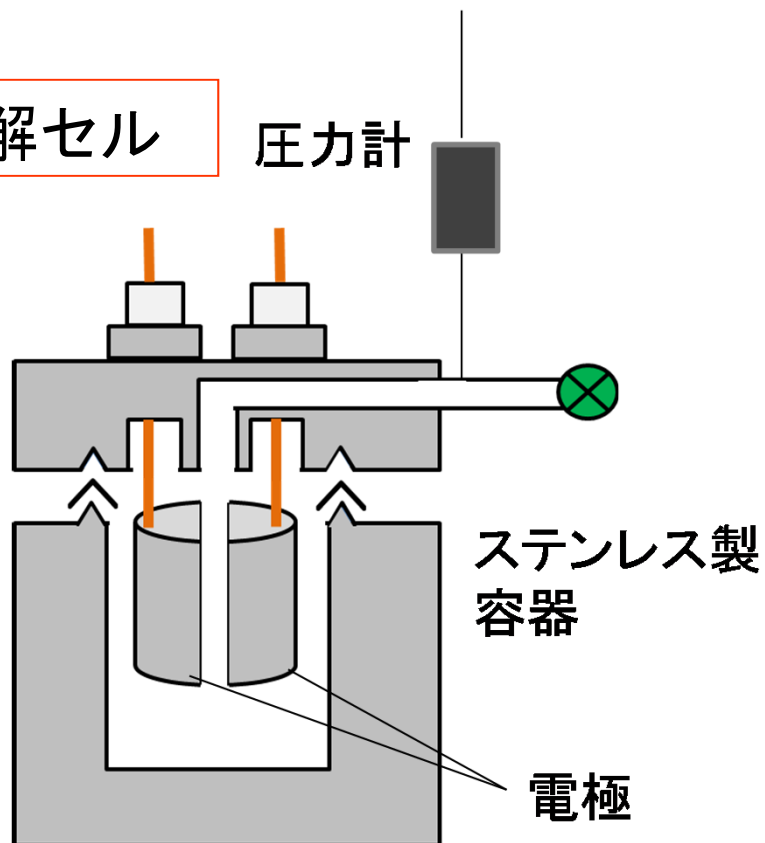


アンモニアの蒸気圧 (25 °C)

III. ii. 電気分解 (Electrolysis)

電気分解セル

圧力計



電気化学特性評価

- サイクリックボルタンメトリー
走査速度 1mV/s,
走査範囲 0~2V, 25°C
電極材質: Pt
定電圧測定(2V, 10h, 25°C)
温度: 室温

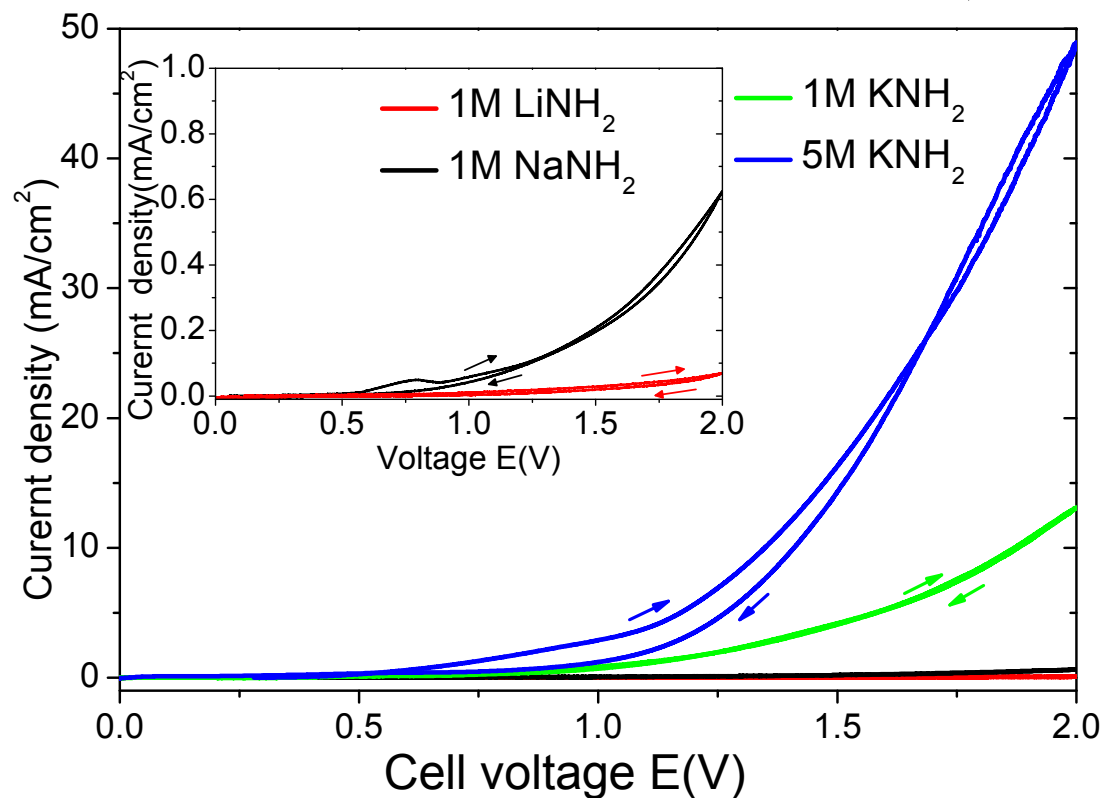
ガス特性評価

- ガスクロマトグラフィー

Ⅲ. ii. 電気分解 (Electrolysis)

MNH_2 ($M = \text{Li, Na and K}$) + 液体アンモニア の電気分解

●サイクリックボルタンメトリー(CV)測定



液体アンモニアへの溶解度

$\text{LiNH}_2 < \text{NaNH}_2 < \text{KNH}_2$
(insoluble) (1g/L) (very soluble)

F. W. Bergstrom *et al. Chem. Rev.*
12 (1933) 43

MNH_2 の液体アンモニアへの溶解度、濃度が大きいほど電圧効率が良くなる。

N. Hanada *et al. Chem. Com.*
46 (2010) 3982

Ⅲ. ii. 電気分解 (Electrolysis)

支持電解質の比較

支持電解質	NH_4Cl	KNH_2
酸性、アルカリ性	酸性(NH_4^+)	アルカリ性(NH_2^-)
発生ガス比 (理論値 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$)	$\text{H}_2 : \text{N}_2 = 2.85 : 1$	$\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 0.97$
電解後の電極		
最大電流値(A)	0.27	0.13

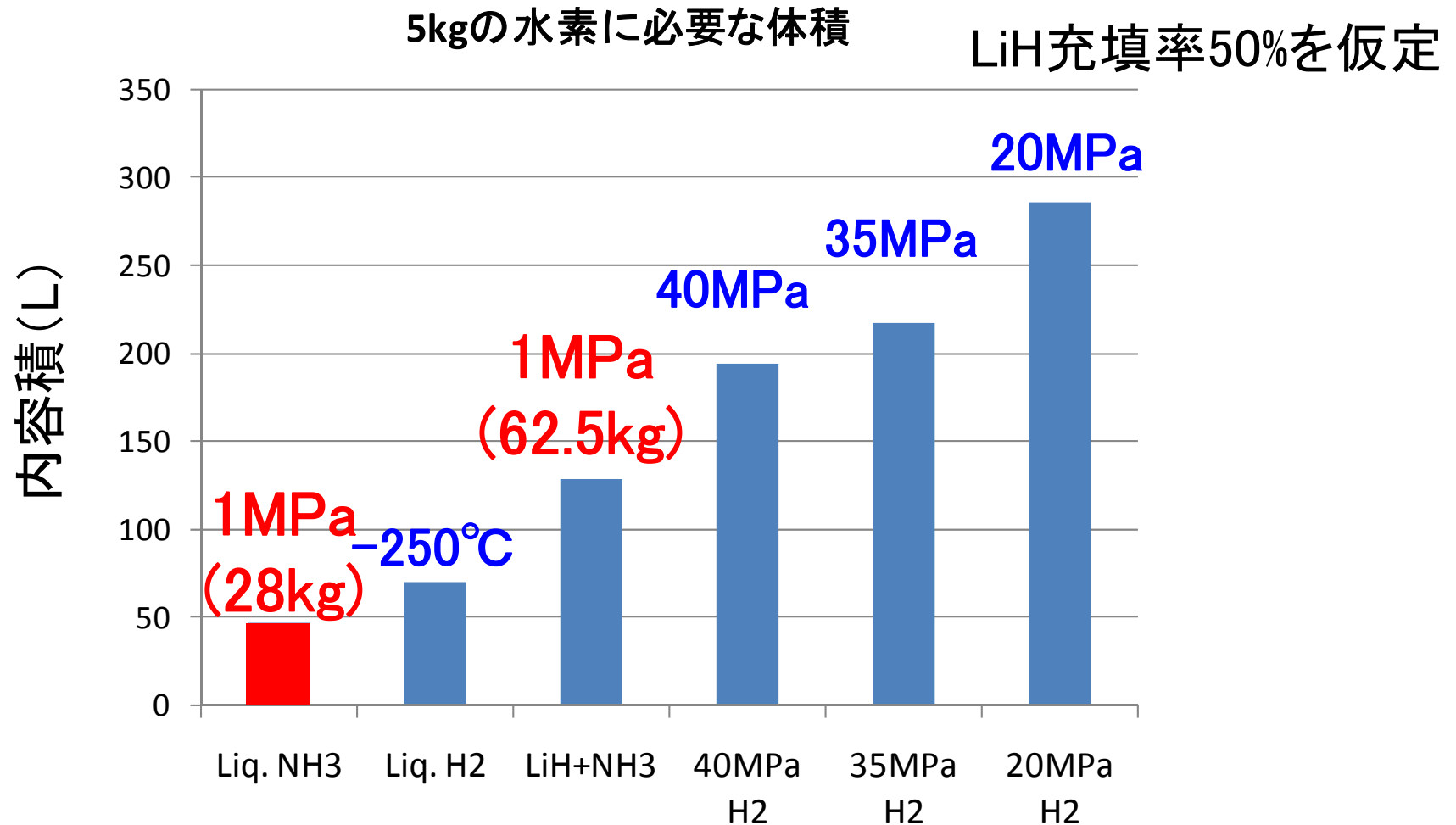
- ・ NH_4Cl を用いた場合に高い腐食性
- ・電流値は NH_4Cl を用いた場合に高い値

IV. まとめ

- **ボロハイドライド (MBH_4)** 等により, アンモニアの蒸気圧を制御可能
- **水素化物 (MH)** を利用した **アンモノリシス反応** により, 室温で水素を発生することが可能
- **液体アンモニア** による **アンモノリシス反応** により **高圧発生** が可能
- アンモノリシス反応で生成した **アミド (MNH_2)** は 300°C 以下の温度で水素を用いて MH に **再生 (還元)** 可能
- **アミド** および **アンモニウム塩** を **支持電解質** として加えることにより, 液体アンモニアの電気分解による **室温での水素放出** および **高圧発生** が可能

IV. まとめ

■水素キャリアーとしてのアンモニア利用



LiH+NH₃: 40MPaの高圧水素より**30%以上コンパクト**

Liq. NH₃: 液体水素より**30%以上コンパクト**