

第 134 回定例研究会 資料 3

HIROSHIMA UNIVERSITY
IAMR

## アンモニアからの室温水素発生

広島大学先進機能物質研究センター  
市川 貴之, 小島由継

水素エネルギー協会, 第134回定例研究会, 2011年2月24日

Introduction

水素エネルギー利用社会に向けて

水素の体積  
エネルギー密度  
が著しく低い

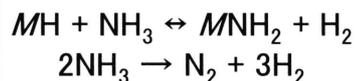


- 水素吸蔵合金を利用しても貯蔵量は1~2mass%で, 重量密度は1/100~1/50に減少
- 5mass%以上の貯蔵量の水素貯蔵材料を利用しても, 吸蔵特性・放出特性・耐久性・コストに課題

Introduction

アンモニアからの室温水素発生

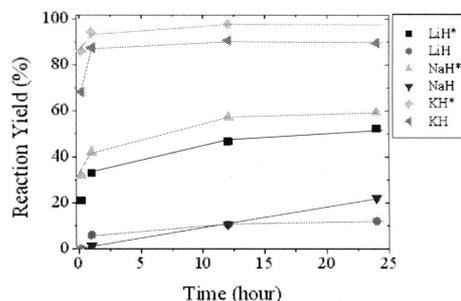
1. 気体アンモニアとMHとの反応による室温水素放出と再生反応
2. 液体アンモニアとMHとの反応による高圧水素発生
3. 液体アンモニアの直接電気分解



1.  $NH_3(g) + MH \leftrightarrow H_2 + MNH_2$

水素放出		再生	
① $LiH + NH_3 \rightarrow LiNH_2 + H_2$	② $LiH + NH_3 \leftarrow LiNH_2 + H_2$		
$NH_3(0.45MPa)$ 24h 保持 (室温)	反応率 53%	反応率 96%	$H_2$ flow(0.5MPa) 300°C 4h保持
① $NaH + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + H_2$	② $NaH + NH_3 \leftarrow NaNH_2 + H_2$		
$NH_3(0.45MPa)$ 24h 保持 (室温)	反応率 60%	反応率 100%	$H_2$ flow(0.5MPa) 200°C 4h保持
① $KH + NH_3 \rightarrow KNH_2 + H_2$	② $KH + NH_3 \leftarrow KNH_2 + H_2$		
$NH_3(0.45MPa)$ 24h 保持 (室温)	反応率 98%	反応率 92%	$H_2$ flow(0.5MPa) 200°C 2h保持

1.  $NH_3(g) + MH \leftrightarrow H_2 + MNH_2$

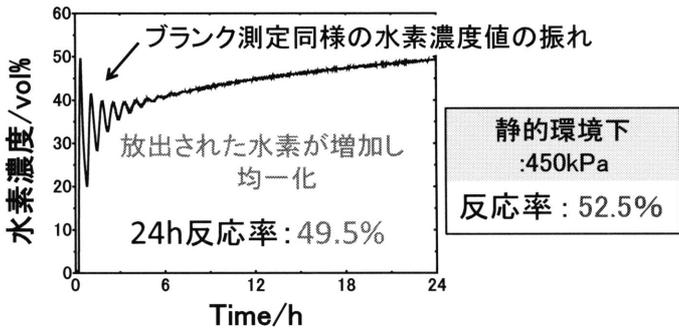


- いずれの系でも室温で反応が進行し水素を放出
- ミリング処理(MH\*)で反応速度が劇的に向上
- 原子量が大いほど, 高反応速度

1.  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{MH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{MNH}_2$

水素放出反応:  $\text{LiH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$

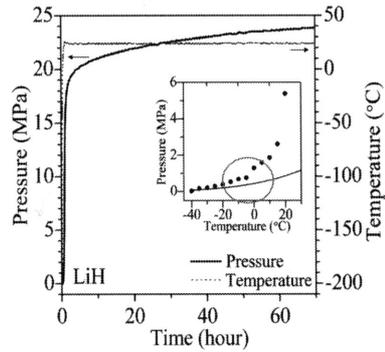
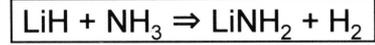
動的環境下: 450kPa 流量33 sccm



反応率変化なし  $\Rightarrow$   $\text{NH}_3$ の供給効率向上はみられない

2.  $\text{NH}_3(\text{l}) + \text{MH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{MNH}_2$

■ 圧力, 温度の時間変化



- ✓ 数時間で  $P > 20 \text{ MPa}$  に到達
- ✓  $20 \text{ MPa}$ あたりから反応速度の減少
- ✓  $0^\circ\text{C}$ 以下で反応開始  
\* 反応容器外壁をモニター
- ✓ 一ヶ月後には,  $26 \text{ MPa}$ に到達もまだ上昇

3.  $\text{NH}_3(\text{l})$ の直接電気分解

液体アンモニアの電気分解による水素放出

$\text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow 1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g})$

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

$E = E_{\text{N}_2} - E_{\text{H}_2} = \Delta G^0 / 3F + RT \ln(\rho_{\text{N}_2}^{1/2} \rho_{\text{H}_2}^{3/2}) / 3F$

$= 0.038 \text{ V} + 0.039 \text{ V}$

$= 0.077 \text{ V}$

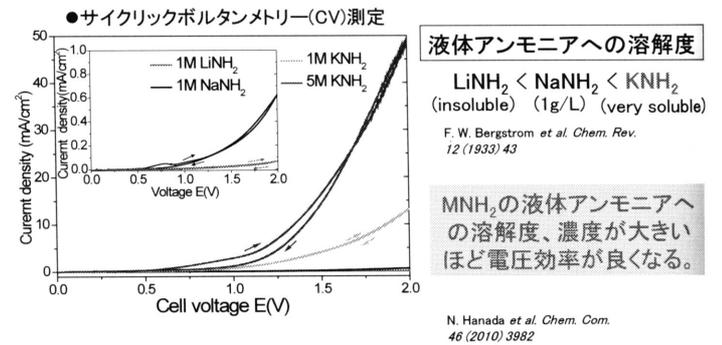
$P_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2} = 0.99 \text{ MPa}$

↓

アンモニアの蒸気圧 ( $25^\circ\text{C}$ )

3.  $\text{NH}_3(\text{l})$ の直接電気分解

$\text{MNH}_2 (\text{M} = \text{Li, Na and K}) + \text{液体アンモニアの電気分解}$



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

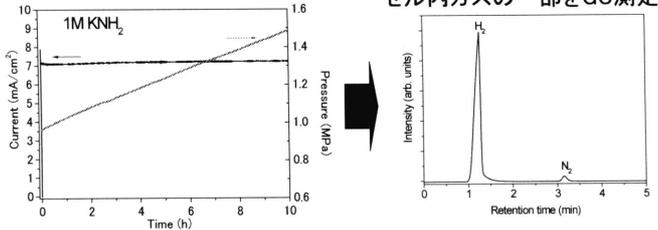
$\text{MNH}_2$ の液体アンモニアへの溶解度、濃度が大きければ電圧効率が良くなる。

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

3.  $\text{NH}_3(\text{l})$ の直接電気分解

1M  $\text{KNH}_2 + \text{液体アンモニアの電気分解}$

● 定電圧測定 (2V, 10h)



電流効率 =  $\frac{4.62 \times 10^{-3} \text{ mol (圧力から)}}{5.46 \times 10^{-3} \text{ mol (総電荷量から)}} \times 100$

= 85 %

$\text{H}_2 = 9.110 \times 10^{-6} \text{ mol}$   
 $\text{N}_2 = 3.076 \times 10^{-6} \text{ mol}$

$\text{H}_2/\text{N}_2 = 3.0$

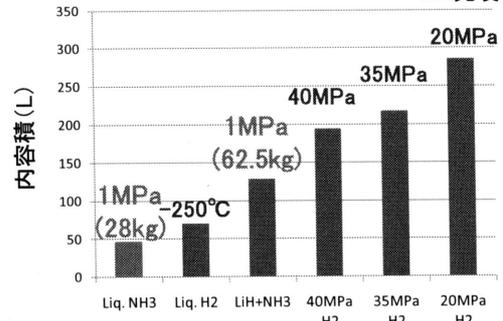
アンモニアの電気分解に成功した

HIROSHIMA UNIVERSITY

■ 水素キャリアーとしてのアンモニア利用

5kgの水素に必要な体積

LiH充填率50%を仮定



$\text{LiH} + \text{NH}_3$ : 40MPaの高圧水素より30%以上コンパクト  
 $\text{Liq. NH}_3$ : 液体水素より30%以上コンパクト