

アンモニアを利用したグリーン水素キャリア

小島由継・市川貴之

広島大学 先進機能物質研究センター
(広島大学 水素プロジェクト研究センター)
739-8530 東広島市鏡山1-3-1

Green Hydrogen Carrier Using Ammonia

Yoshitsugu KOJIMA and Takayuki ICHIKAWA
Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University
(Hydrogen Project Research Center)
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8530 Japan
E-mail: kojimay@hiroshima-u.ac.jp

Ammonia (NH_3) is recognized as an attractive hydrogen (H_2) carrier because it has a high hydrogen storage capacity of 17.8 mass% and it is easily liquefied under about 1 MPa at room temperature. However in order to release hydrogen from ammonia, high temperature of 350 °C is required even if active Ru-based catalysts are used. To overcome this issue it is demonstrated that alkali metal hydrides react with NH_3 at room temperature, generating H_2 . It was confirmed that the improvement of the reaction kinetics was clearly found by using the closed circulation system. The H_2 desorption capacity at room temperature in 24 h increased from 50% for the milled LiH to 80% for the TiCl_3 doped milled LiH. We demonstrated the production of compressed H_2 more than 10 MPa was obtained by the reaction between liquid NH_3 and hydride in a closed pressure vessel. Hydrogen gas is generated by the electrolysis of liquid ammonia. The metal amides are used as supporting electrolytes to dissolve the amide ion in liquid ammonia. We have detected hydrogen and nitrogen gas when SrTiO_3 and BaTiO_3 powder is mechanically milled under ammonia gas at room temperature.

Key words: hydrogen carrier, ammonia, hydride, ammine, H_2 desorption

1. 緒言

地球温暖化問題あるいは化石燃料の枯渇といった問題、さらには過日の大震災にともなう原子力発電所の事故等もあいまって、今後、再生可能エネルギーを高効率に利用する社会へと移行することが、日本国内だけでなく世界的に大きな期待を集めている。しかし、太陽光や風力などの再生可能エネルギー（自然エネルギー、一次エネルギー）は、変動をとまなう性質上、これを利用していくためには大量、安定貯蔵可能な再生可能エネルギーキャリア（二次エネルギー）が必要である。

再生可能エネルギーキャリアとして水素エネルギー（グリーン水素エネルギー）が期待されているが、それを有効に利用する社会への発展を妨げているのは、体積

エネルギー密度の低い水素の輸送にかかる割高なコストである。（財）広域関東圏産業活性センターによる水素エネルギー利用の可能性に関するアンケート調査結果（2011年1月31日集計）でも、水素エネルギー利用、水素社会実現の課題として水素供給コストの低減が挙げられている。これを克服するために、液体水素化物である有機ハイドライドが主に検討されてきた[1]。

一方、アンモニアは17.8mass%もの水素量を有し、液体系水素化物の中では著しく大きな値を示すため、グリーン水素キャリアとしての可能性を有する。ところが、アンモニアの問題点として、水素からアンモニア製造、アンモニアから水素製造プロセスにおいて多大なるエネルギーと設備を要することが言われてきた。そのため、水素燃料電池自動車、水素自動車への水素貯蔵媒体や水

素輸送媒体として、アンモニア (NH₃) を使う可能性は一部検討されたが、一般的には考えられてこなかった。本報告では、アンモニアがグリーン水素エネルギー社会で利用される可能性について述べる。

2. アンモニアの特性

アンモニアと水は、周期律表において隣り合う窒素と酸素の水素化物であり、互いに類似した性質を示す。これらは孤立電子対を保有し、それによって水では屈曲した構造、アンモニアで傘のような構造 (四面体の配列) になる (図1.)。

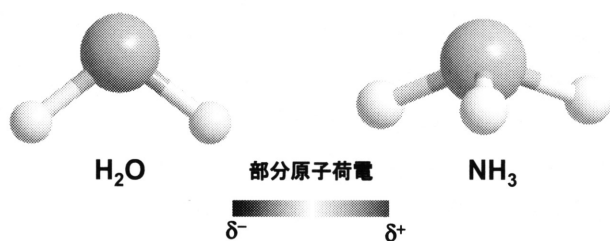


図1. NH₃と水の構造

NH₃とH₂Oは孤立電子対と共有電子対との反発のため、H-N-H、H-O-Hが構成する角度はsp³混成軌道の角度109.5°[2]に比べ小さく、107°、104.5°になる [1]。また、アンモニア、水中の水素はプラスに荷電している。一方、HO(液相)の生成熱は-142.9 kJ/mol H₂であり、エネルギーを全く持たないのに対し、NH₃の生成熱は-30.6 kJ/mol H₂ であり、エネルギー媒体としての側面を有する。これは、高容量固体水素貯蔵材料として注目されるLiBH₄ (水素貯蔵量: 18mass% [3]) の生成熱-95.4kJ/molH₂と比較しても十分小さく、NH₃のエネルギー媒体としての優位性を物語っている。さらに、NH₃は圧縮することによって室温 (20°C) 、0.857MPaで液化する。この圧力はプロパンの液化圧力とほぼ等しい。表1に示したNH₃、有機ハイドライド、液体水素の特性から明らかのように、水素キャリアとしてのNH₃の特性は、水素輸送材料として検討されてきた有機ハイドライドよりも多くの面で優れている。まず、NH₃は室温での圧縮により0.86 MPaで液化し、液体状態での水素貯蔵量17.8mass%は、有機ハイドライドの2倍以上となる。また、体積水素密度は10.7~12.1 (kg/100 L) で、液体水素と比べても50%以上も高く、このことから、NH₃は「高

容量の水素貯蔵媒体」ということができる。しかも、NH₃を分解して水素を放出させるのに要するエネルギーは水素の燃焼エネルギーの10%程度にとどまる。この値はニッケル水素電池に使用されている水素吸蔵合金 (LaNi₅) や燃料電池自動車に検討された水素吸蔵合金(Ti-Cr-V) と同程度である[4]。

一方、有機ハイドライドの水素放出に伴うエンタルピー変化 (60-70kJ/molH₂) はNH₃に比べると2倍以上となり、水素から取り出せるエネルギー (燃焼熱) の20%以上が水素放出に費やされる。さらにNH₃の原料は水素と空気であることから、様々なエネルギー源から製造可能であり、再生可能なエネルギー媒体としての側面も有する。このようにNH₃は高いエネルギー密度で再生可能であると言う利点がある一方で、特定悪臭物質で指定劇物という難点があるため、これまでエネルギー媒体としての可能性は積極的に議論されてこなかった。また、アンモニアの分解反応を現実的な速度で進行させるためには、400°C以上の高温が必要であり [5-7]、有機ハイドライドの分解温度に比べて高い [1, 8] ために、アンモニアの熱力学的安定性が誤解されがちであった点も改めて指摘しておきたい。

NH₃の安全性についてはRisø National Laboratory (Denmark) で検討され、健康に対する有害性は3と、水素(0)、天然ガス(1)、ガソリン(1)に比べ高くなっている。一方で、アンモニアの可燃性に対する有害性は1であり、水素(4)、天然ガス(4)、ガソリン(3)に比べ低く、総合的に見て現在使用されている燃料と危険度は変わらないと報告されている。

表1. NH₃、有機ハイドライド、液体水素と圧縮水素の特性 (*1, 1MPa, 298K, *2, 0.1MPa, 240K)

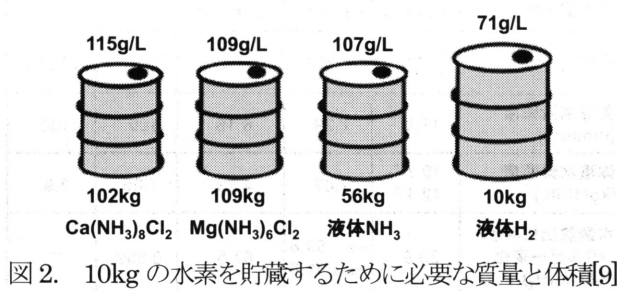
物性値(単位)	NH ₃	デカリン (C ₁₀ H ₁₈)	メチルシクロヘキサン (C ₇ H ₁₄)	液体水素 (H ₂)	圧縮水素 70MPa
水素放出温度(K)	623-1173	523-593	473-673	20.3	298
再生温度(K)	673-873	423-473	373-473	—	—
密度(g/cm ³)	0.603 ^{*1} -0.682 ^{*2}	0.897	0.769	0.0706	0.0390
質量水素密度 (mass%)	17.8	7.29	6.16	100	100
体積水素密度 (kg/100L)	10.7 ^{*1} -12.1 ^{*2}	7.07	4.73	7.06	3.9
水素放出に伴うエンタルピー変化 (kJ/molH ₂)	30.6	cis 59.6 trans 61.8	67.5	0.899	—

毒物および劇物取締法においてNH₃は劇物に指定されており、液体に触れると火傷や凍傷を引き起こすほか、目に入った場合は失明の恐れがある。高濃度のガス吸入は呼吸困難を引き起す (MSDS : 7664-41-7)。米国政府衛生学者会議 (ACGIH) によると、アンモニアの人体に対する許容値は1日8時間の作業環境下の濃度が25ppm (17mg/m³)とされている。Finkel(1983)の報告によると、NH₃の濃度が、53ppmでは臭気を感じる。100ppmでは長時間 (数時間) 暴露に耐えられる濃度、300-500ppmは0.5~1時間暴露に耐えられる濃度、2500-4500ppmは短時間 (0.5時間) で危険な濃度、5000-10000ppmになると短時間で致命的な濃度となる[9]。

3. アンモニア吸蔵材料

NH₃は悪臭のため、これまでNH₃からエネルギーを取り出すための技術開発の取り組みはほとんど無く、NH₃はエネルギー媒体として捉えられてこなかった。悪臭の原因はNH₃の蒸気圧が高いためであり、固体中にNH₃を貯蔵することで蒸気圧を下げれば悪臭を克服することが可能である。

NH₃がCa、Mgなどのハロゲン化合物と安定な錯塩を作ることは古くから知られており、これをNH₃の吸蔵材料として使う試みも近年検討されてきた[10,11]。アンモニアは窒素原子上の孤立電子対のはたらきにより、金属錯体の配位子となり、その場合はアンミン (ammine) と呼ばれる。金属アンミンは固体塩であり、アンモニアが金属イオンに配位している。多くの金属アンミンが知られており、それらの中でもヘキサアンミン塩化マグネシウムは質量水素密度と体積水素密度が大きいので、水素キャリアとして検討された (図2) [10, 11]。ヘキサアンミン塩化マグネシウム中の水素質量密度は9.2mass%、水素体積密度は11kgH₂/100Lであって、水素質量密度は液体アンモニア中に比べ低いものの、体積密度は液体アンモニア中と同程度である[10]。



室温におけるアンモニア圧は0.2kPaと低く、アンモニアの吸蔵放出にともなう結晶構造が変化するため、室温での放出速度は遅い。そのため、この物質は室温で安全に取り扱うことが可能である[10]。NH₃を常圧付近で容易に吸収するために陰イオンを複合することにより、NH₃の吸蔵放出圧力を低下できることが報告されている[12]。

4. アンモニアと水素の生産量と価格

NH₃はハーバー・ボッシュ法により水素と窒素から合成され、反応は鉄系触媒を用いて、673 ~ 873 K、20~40 MPaで行われている[13]。IFA (International Fertilizer Industry Association) によると、世界のNH₃の製造量は約1億5000万トン/年であり、生産量の80%は肥料の原料として利用されている [13]。アンモニアは工業的には、天然ガスからの水素と大気中の窒素を反応させることにより製造され、純度は99.9wt%以上である。日本におけるNH₃の生産量は2002年~2010年にかけて、141万トン/年~118万トン/年製造され、輸入量も含めると、年間約150万トンが使用されている。国内生産量は年々減少しており、2012年には100万トンを割る見込みである[14]。

世界の水素生産量は年間約5,000億Nm³ (Nm³: 0°C、1気圧の条件下でのm³) 約5000万トンである。大部分は天然ガス等の化石燃料の水蒸気改質により生産され、約40%がアンモニア合成、約20%が石油精製で消費されている。世界最大級の水蒸気改質プラントの水素製造能力は10万Nm³/hである[15]。

日本のエネルギー消費量は石油換算4億3500万トン/年である[16]。NH₃の燃焼熱22.5kJ/g、および石油の燃焼熱41.9kJ/g[17]を考慮すると、国内で消費されている石油のようなエネルギー密度の高い燃料にNH₃が取って代わるためにはNH₃が年間8億1000万トン必要である。また、世界のエネルギー消費量は約100億トン/年であることより[16]、世界で消費されている石油がNH₃に転換されるためにはNH₃を年間186億トン生産しなければならない。

無水アンモニアの価格は30円~50円/kg (2010~2011) であり、アンモニアに含まれる水素の価格に換算すると20円~30円/Nm³(110g)となる[18]。一方、水素の供給コストは120円/Nm³と考えられており[19]、2030年の本格

商用化の目標コストは60円～40円/Nm³に設定されている[19]。現状のアンモニア中の水素のコストはすでに2030年NEDO目標を満足し、NH₃の輸送は水素の輸送に比べ、低コストであることがわかる。

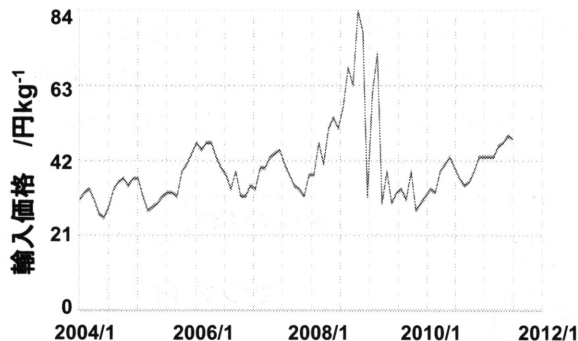


図3. NH₃の価格

5. 大規模発電用水素キャリア (出力: 100万kW、1000MW)

平成8年に提出されたWE-NETの報告書では、「水素キャリア」として、液体水素とNH₃が比較検討された[20]。ここで、それぞれの輸送距離を5,000km、水素燃焼タービンの発電出力を1,000MW(100万kW)に設定されている。この出力は原子力発電所1基分に相当する。

システム効率は、表2.に示すようにアンモニアは到着時点で69%、液体水素が70%であるから同程度であることがわかる。

表2. アンモニアシステムの効率

項目	液体水素システム	アンモニアシステム
入力電気エネルギー	100	100
製造後のエネルギー	72.9	70.3
輸送損出(5000km)	(2.5)	(1.6)
到着エネルギー	70.4	68.7
設備費/億円	7400	5300
水素価格/Nm ³ (水素)	49	21
発電エネルギー (効率60%を仮定)	42	32 41
	水素タービン	水素タービン NH ₃ タービン

アンモニアの場合、ここから水素分離工程での損失で16%程度が失われ炉前では53%、水素燃焼タービン発電エネルギー(発電端)で32%となる。一方、液体水素システムでは、到着エネルギーと炉前エネルギーは同一、

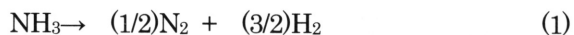
水素燃焼タービン発電エネルギー(発電端)で42%と試算されている。

水素製造設備から水素燃焼タービン発電までの設備費合計は、液体水素システムが約7,400億円、アンモニアシステムで約5,300億円である。アンモニアは約-30°Cで輸送貯蔵が可能であるのに対して、液体水素では極低温であり設備に断熱構造が必要であることから割高となっている。アンモニアシステムでは水素ガスタービンを利用する前提のもと、NH₃を分解して水素を作るために約15%の損失がある。アンモニアガスタービンが開発されれば、NH₃をそのまま燃焼することができ、水素ガスタービンと同程度の効率(41%)で電気エネルギーを利用可能である。さらに設備費も低くなり、アンモニアは液体水素に比べ低コストのエネルギーキャリアとして利用できる。また、アンモニアガスタービンの排熱を利用することができれば、先述のアンモニア分解技術を利用可能であることも付け加えておく。日本では、火力発電からのCO₂排出量低減のため、コンバインドサイクルの導入などにより熱効率が向上しており、最大60%程度となる。この値は燃料電池と同程度であり、アンモニアガスタービンの実用化により、二酸化炭素が発生せず、60%程度の熱効率で発電することが期待できる[21]。

ヨーロッパのACCEPT計画でも、水素キャリアとして液体水素とNH₃が比較検討された。出発物質はメタン(CH₄)で、液体水素とNH₃を製造、改質、燃料電池利用の過程でのエネルギー効率が試算された。アンモニアの総合効率は28-32%、液体水素は21%となり、アンモニアを利用したシステムは効率が上がることが報告されている。

6. 常温アンモニアの分解

NH₃から水素を取り出し燃料電池で利用するためには、NH₃を分解する必要がある。NH₃の分解は、(2)式のように合成の逆反応として表すことができる。



この(1)式を現実的な速度で進行させるために機械的強度が高く、熱安定性に優れたアルミナ担持ニッケル(Ni-Al₂O₃)触媒が使用されてきた[6, 7]。ただし、Ni触媒では800°C以上の分解温度が必要である。分解温度

を下げるために、種々の触媒が検討され、ルテニウム (Ru) が最も高い触媒活性を示すことがわかってきた。ルテニウム/アルミナ触媒を用いることにより、アンモニアを600°C~900°Cで分解して水素及び窒素を主成分とする改質ガスが得られる[6, 7]。また、Cs-5wt% Ru/Pr₆O₁₁ (Cs/Ru=1)のアンモニア転化率は73%(350°C)となることが報告されている[5]。しかしながら、固体高分子型燃料電池は室温で動作するため、室温付近でアンモニアから水素を発生させる技術の開発が望まれる。

6.1. 水素化物-NH₃システム

筆者らの研究において、NH₃とアルカリ金属水素化物 MH (M = Li, Na, K)の反応を用いた場合、室温での水素放出が可能となることを明らかにした。また、反応生成物である金属アミドMNH₂は水素気流中で処理することにより、100~300°CでMHへ再生可能であることを見出した。反応性はLi<Na<Kの順に大きい[22, 23]。



このような反応は固相-気相反応であり、放出された水素ガスが無視できない程の間、固体周りに留まることが確認されている。そこで、放出されたガスの淀みの影響を取り除くことが可能な循環型の反応装置を設計、製作し、動的環境下におけるアンモニア-水素化物系の特性調査を行っている (図4) [24]。

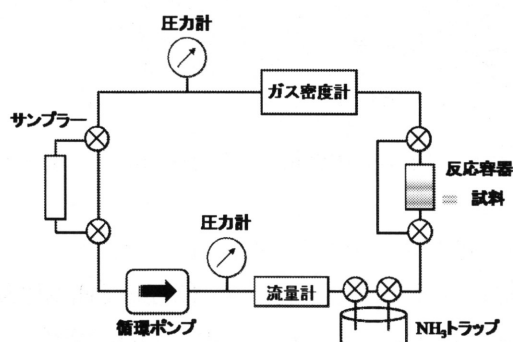


図4. ガス循環装置概略図

NH₃ と水素化リチウム(LiH)で構成される水素貯蔵システムの水素吸蔵/放出反応速度が遅いことが問題として挙げられ、反応速度向上のために、例えば固相であるLiHに機械的粉碎処理を施すことで活性化が可能であることを示してきた。さらに水素吸蔵/放出反応の速度向

上を目的として、この系に作用する触媒の探索を行った。様々な金属塩化物が水素放出および吸蔵特性へ与える触媒作用を評価した。結果として、TiCl₃が最も優れた効果を発揮することが明らかとなった (図5)。また、室温での水素放出反応の反応率は、添加無しの50%程度から80%程度へと飛躍的に向上し、水素吸蔵反応については、最終的な反応率に大きな違いは見られず、むしろ初期の反応速度が、添加前と比べて向上することが示された[25]。

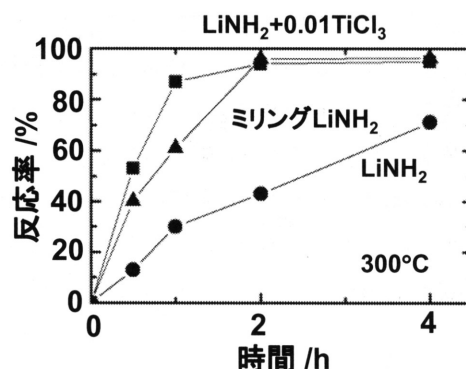
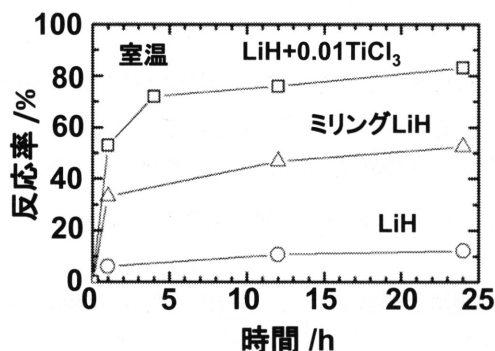


図5. 水素放出(左)/吸蔵(右)反応の反応率
(上) LiH+NH₃→LiNH₂+H₂、
(下) LiNH₂+H₂→LiH+NH₃

6.2. NH₃を用いた高圧水素製造

図6.には閉じた容器中でのNH₃とLiHの反応に基づく圧力と温度の時間変化を、図7.には圧力の温度変化とNH₃の蒸気圧曲線を示す[26]。ここで、横軸の開始(0)点は、冷却を止めた時間とした。-196°Cからの温度上昇に伴い容器内圧力は増加傾向を示し、1時間後に約12 MPa(約23°C)に達した。この圧力下においてNH₃とH₂の相互作用がほぼ無いとした場合、この時点で容器内の水素分圧は11 MPa以上ということになる。その後、約4時間後に20 MPaを越え、約1ヵ月後に最大圧力26 MPaに達した。また、挿入図より、-20°C(外壁温度)

から実測の圧力がNH₃の蒸気圧を越えていることが分かる。これは、-20 °C以下で液体NH₃とLiH によるH₂生成反応が進行していることを示唆している。本研究で用いたNH₃とMHの反応は発熱反応であり、計算上、現存する高压水素タンクに必要な最大圧力である70 MPa以上の高压水素も製造可能である。一方で、本質的な問題として、製造した高压H₂の純度は約90%であり、NH₃が10%程度含まれる。NH₃が含まれる水素は燃料電池を劣化させることが知られており、高純度水素を製造するためにはNH₃濃度を0.1 ppm以下まで下げることが要求されている[27]。そのために、水素分離膜やNH₃吸蔵物質と併用したシステムの確立が必要である。現在の水素透過金属膜の作動温度は400°Cと高温であり、室温付近で利用できる透過膜の開発が期待される[28]。

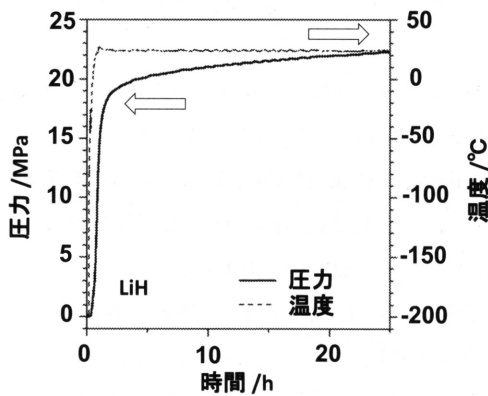


図6. NH₃とLiHの反応過程における圧力と温度の時間変化

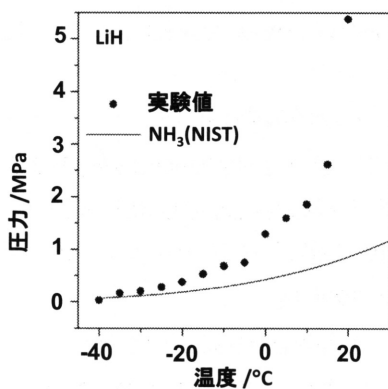


図7. NH₃とLiHの反応過程における圧力の温度変化とNH₃の蒸気圧曲線(NIST)

6.3. 電気分解による液体アンモニアからの室温水素発生

アンモニアをアルカリ水溶液に溶かして、電気分解をすることにより室温で水素放出が行われている。しかし

この方法では、アンモニアの水への溶解度が34.2 mass% (20°C)であるため全体での水素量が6.1 mass%と小さくなり、アンモニアの高い水素重量密度が十分に活用されていない。液体NH₃の理論電気分解電圧は0.077V (1MPa, 298K) と、水の分解電圧 (1.23 V) のわずか6%となる。筆者らは金属アミドを支持電解質として加えることにより、無水液体アンモニアの電気分解による水素放出に成功した[29]。図8には液体NH₃の電気分解による水素発生モードを示す。電流密度に対応する電圧効率、アルカリ金属アミドの中で液体アンモニアへの溶解度が大きいKNH₂を用いると最もよくなることが分かった。さらにKNH₂の液体アンモニア中での濃度を増やすと電圧効率が向上した。セル電圧2.0 Vでは、水素ガスと窒素ガスがモル比3.0 で放出され、電流効率85%という高い値を示した。本研究により、液体アンモニアは水素貯蔵、供給の有望なエネルギー媒体になりうることを示された。本実験で得られた分解電圧は1.0 V以上と理論分解電圧に比べると高い。アンモニアの分解電圧を理論分解電圧付近まで低くするために、適切な電極材料や電極反応メカニズムの研究が必要である。

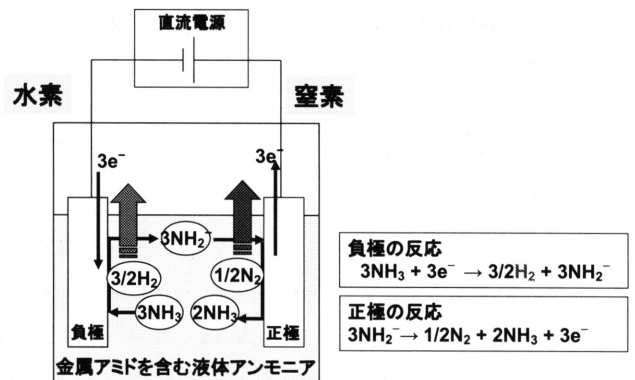


図8. 液体NH₃の電気分解による水素発生モード図

6.4. その他

ペロブスカイト型化合物ATiO₃ (A: Ba, Sr)は化学反応の触媒効果を有することが知られている。筆者らは0.6 MPaのアンモニア雰囲気下、室温で10時間機械粉碎(ミリング)させメタノカタリシスを進行させた。反応後水素と窒素の生成が確認された[30]。

7. 海外の動向

水素エネルギーの重要性は理解されているものの、普

及させるには輸送コストをはじめとして費用が莫大に高い。実際にパイプライン整備も進んでいないなど、実現に向けたハードルがかなり高いのが現実である。そうした状況でアイオワ州立大学 (Iowa State University) の Norm Olson 教授を中心としてアンモニアの輸送燃料利用プロジェクトが開始している (2011年6月21日)。また、クリントン財団がこのプロジェクトに参加している研究者 (Ammonia Fuel Network people) を取りまとめ、実証試験を計画している[31]。

デンマークでは Risø 国立研究所の Senior Scientist、Tejs Vegge 博士を中心として、2011年9月15日に NH₃ プロジェクトが開始された。アンモニアを再生可能エネルギーの安価で効率的な貯蔵媒体として実用化することをめざしている。例えば、低温で作動する燃料電池からの廃熱を利用して金属塩からアンモニアを放出、そのアンモニアを再生可能エネルギー由来の電力を使って電気分解することで、水素燃料を取り出すという方法が検討されている。研究は、デンマーク国立先進技術財団から940万デンマーククローネ (約1億3,000万円) の助成を受け、3か年事業として進められている[32]。このように、NH₃ を水素キャリアとするプロジェクトが米国、デンマークで2011年から開始されており、今後NH₃を用いた研究が活発化していくものと考えられる。

8. まとめ

アンモニアは炭素原子を有しない水素化物の中で、唯一大量製造されている化学物質である。アンモニアの水素密度は18mass%と高く、水素貯蔵、輸送用の水素キャリアとしての可能性を有するものの安全性などが問題である。身近で高濃度のアンモニアガスが発生し漏れ出すと、人体に危険が及ぶため安全対策も今後の課題になる。将来、アンモニアのパブリックアクセプタンスが得られ、グリーン水素キャリアとして利用されることを期待したい。

参考文献

- 1 斉藤泰和、水素エネルギーシステム、33, 2-6 (2008)
- 2 Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong 著、田中勝久、平尾一之、北川進訳、シュライパー・アトキンス 第4版、無機化学 (上)、東京化学同人(2008)
- 3 Editor-in-Chief David R. Ride, CRC Handbook of Chemistry and Physics 2008-2009 89th edition CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York
- 4 Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa, M. Kimbara, J. Alloys Compd., 419, 256-261 (2006)
- 5 川越貴史、本多恭子、伊吹恵美、河野まなみ、西口宏泰、永岡勝俊、滝田祐作、佐藤勝俊。第30回水素エネルギー協会大会 予稿集、1-4 (2010)
- 6 雑賀高、野原徹男、石松慎司、特開2005-145748号。
- 7 雑賀高、野原徹男、乙黒昌也、特開2009-35458号
- 8 共著分担、市川勝、(第1編 水素資源、2章 ケミカルズ、2.1 有機ハイドライド、p.27-52)、水素利用技術集成 vol.3、加速する実用化技術開発、エヌ・ティー・エス (2007)
- 9 財団法人日本中毒情報センター、
<http://www.j-poison-ic.or.jp/sanjiyo/NH3051117.pdf#search=アンモニア>
- 10 A. Klerke, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, T. Vegge, J. Mater. Chem., 18, 2304-2310(2008)
- 11 M. Tsubota, S. Hino, H. Fujii, C. Oomatsu, M. Yamane, T. Ichikawa, Y. Kojima, Int. Journal of Hydrogen Energy, Energy, 35, 2058-2062, (2010)
- 12 C. Y. Liu and K. Aika, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 994-7000 (2004), *ibid.*, 43, 7484-7491 (2004)
- 13 共著分担、雑賀 高 (第1編 水素資源、2章 ケミカルズ、2.3 アンモニア、p.62-67)、水素利用技術集成 vol.3、加速する実用化技術開発、エヌ・ティー・エス (2007)
- 14 商品トレンド/アンモニア、
http://j-net21.smrj.go.jp/watch/news_tyus/entry/20110727-06.html
- 15 化石資源を用いない水素製造技術、
http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt019j/021004_feature_articles/200210_fa02/200210_fa02.html
- 16 世界の統計2010 (編集:総務省統計研修所, 発行:総務省統計局, 刊行:2010年3月)
<http://www.stat.go.jp/data/sekai/index.htm>
- 17 山田興一、Netsu Sokutei, 32, 195-200 (2005)
- 18 統計情報サービス
<http://toukei-is.com/h/?p=281410000&f=06>
- 19 燃料電池・水素技術開発ロードマップ、
<https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/other/FF/nedooothernewsplace.2009-02-09.3960481985/nedooothernews.2010-07-14.2342472174/>

- 20 各サブタスクの平成8年度の成果概要
<http://www.ena.or.jp/WE-NET/report/1996/japanese/31.html>
- 21 火力発電設備の熱効率（低位発熱量）・送配電ロス率の推移
http://www.fepc.or.jp/future/warming/co2_hyouka/co2_yokusei/sw_index_02/index.html
- 22 Y. Kojima, K. Tange, S. Hino, S. Isobe, M. Tsubota, K. Nakamura, M. Nakatake, H. Miyaoka, H. Yamamoto and T. Ichikawa, *J. Mater. Res.*, 24, 2185-2190 (2009)
- 23 H. Yamamoto, H. Miyaoka, S. Hino, H. Nakanishi, T. Ichikawa and Y. Kojima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 9760-9764 (2009)
- 24 宮岡裕樹、五舛目清剛、山本ひかる、日野聡、市川貴之、小島由継、久保秀人、第30回水素エネルギー協会大会予稿集、65-67 (2010)
- 25 市川貴之、宮岡裕樹、藤井博信、山本ひかる、日野聡、小島由継、L316、SCEJ 43rd Autumn Meeting (Nagoya, 2011)
- 26 H. Miyaoka, T. Ichikawa, S. Hino, Y. Kojima, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8217-8220 (2011)
- 27 Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_paper.pdf#search='NH3 0.1ppm DOE'
- 28 湯川宏、南部智憲、松本佳久、燃料電池、10、99-105 (2010)
- 29 N. Hanada, S. Hino, T. Ichikawa, H. Suzuki, K. Takai, Y. Kojima *Chem. Commun.*, 46, 7775-7777 (2010)
- 30 B. Paik, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, *Chem. Commun.*, 46, 3982-3984 (2010)
- 31 The NH3FA is proud to point to numerous ongoing projects,
http://www.nh3fuelassociation.org/index.php?option=com_content&view=article&catid=19:default&id=18:projects-presentations-and-papers
- 32 アンモニアによる安価で効率的な再生可能エネルギー貯蔵技術」デンマーク工科大Riso国立研究所らが開発推進、
<http://sustainablejapan.net/?p=99x>