

第 139 回定例研究会 (2012WHEC 報告会) 資料 3

HIROSHIMA UNIVERSITY
IAMR

NH₃ベースナノ複合水素貯蔵材料の研究開発および 錯体系水素貯蔵材料の研究動向

広島大学
先進機能物質研究センター

○市川貴之, 小島由継

HESS, 第139回定例研究会, 2012年7月13日

NH₃-ベース材料

■ 水素媒体としてのNH₃

- (1) 高い水素含有量: 17.8 mass%
- (2) 液体水素と比較して50%高い体積水素密度
- (3) 室温で液化可能(0.857MPa) 大気圧下での沸点(-33°C)
- (4) カーボンフリー
- (5) 年間製造量 約100万トン(エネルギー換算でガソリンと比較して1%)
- (6) 液体アンモニアに関するインフラ輸送技術はすでに構築されている

■ 水素媒体としてのNH₃BH₃

- (1) 高い水素含有量: 19.6 mass%
- (2) 安定な固体材料
- (3) カーボンフリー
- (4) 脱水素化物が原理的に再生処理可能
Sutton *et al.* Science 2011

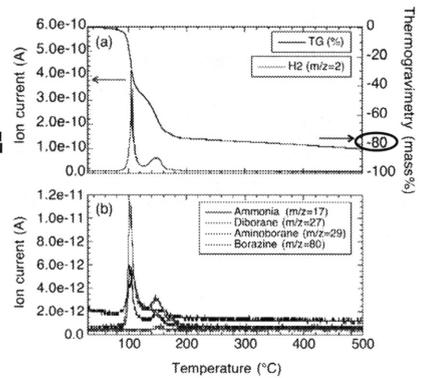


いかにして常温・常圧近くで
水素を取り出すことができるか？

1. MH-NH₃BH₃複合材料

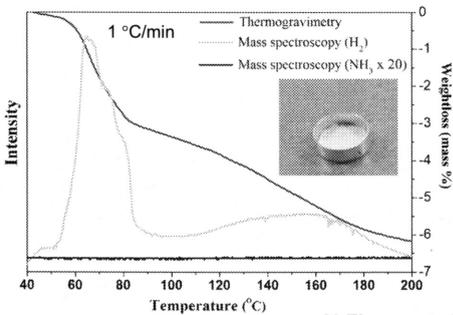
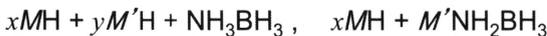
■ NH₃BH₃の熱分解特性

- ✓ 高い水素含有量
19.6 mass%
75 kg/m³ (145 kg/m³)
- ✓ 多量の不純物が放出
ボラジン: (NHBH₃)₃
ジボラン: B₂H₆
アンモニア: NH₃
- ✓ 高い熱分解温度
: >100 °C



1. MH-NH₃BH₃複合材料

■ ボールミルによるナノ複合材料:

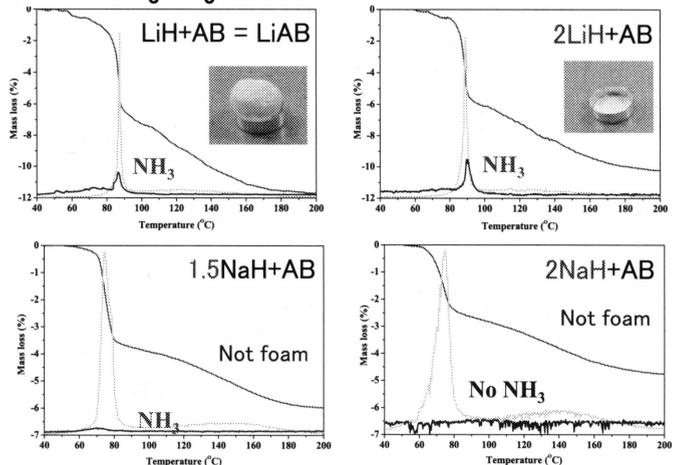


**NaH+0.5LiH+AB
(Best properties)**

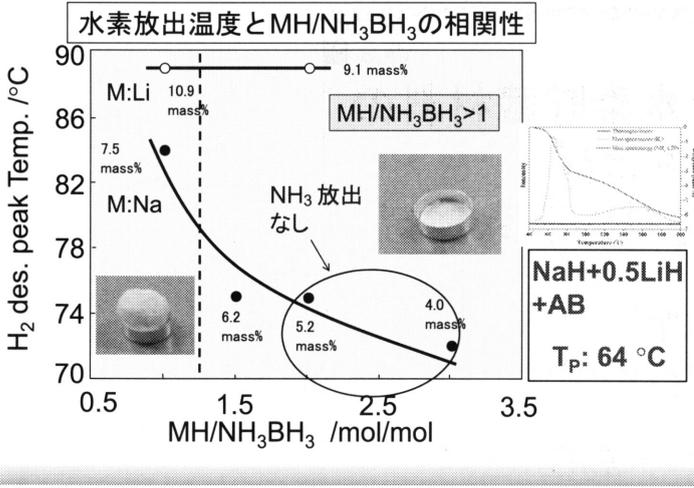
- T_{Start}: 40 °C
- T_{Peak}: 64 °C
- Not foam
- No NH₃

Y. Zhang, *et al.*, JPCC, 114, 14662, (2010)

1. MH-NH₃BH₃複合材料

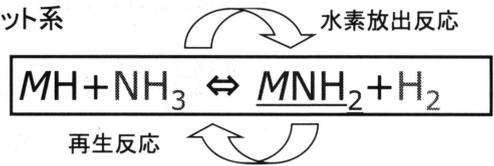


1. MH-NH₃BH₃複合材料



2. MH-NH₃複合系

ターゲット系



- ・水素放出特性 (発熱反応) 室温での水素放出特性を評価
- ・再生反応特性 (吸熱反応) 再生反応における最適な条件の探索

2. MH-NH₃複合系

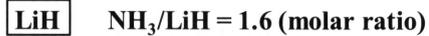
水素放出反応 再生反応

① LiH+NH ₃ → LiNH ₂ +H ₂	② LiH+NH ₃ ← LiNH ₂ +H ₂
NH ₃ (0.45MPa) 24h (RT)	反応率 53%
	反応率 96%
	H ₂ flow(0.5MPa) 300°C 4h
① NaH+NH ₃ → NaNH ₂ +H ₂	② NaH+NH ₃ ← NaNH ₂ +H ₂
NH ₃ (0.45MPa) 24h (RT)	反応率 60%
	反応率 100%
	H ₂ flow(0.5MPa) 200°C 4h
① KH+NH ₃ → KNH ₂ +H ₂	② KH+NH ₃ ← KNH ₂ +H ₂
NH ₃ (0.45MPa) 24h (RT)	反応率 98%
	反応率 92%
	H ₂ flow(0.5MPa) 200°C 2h

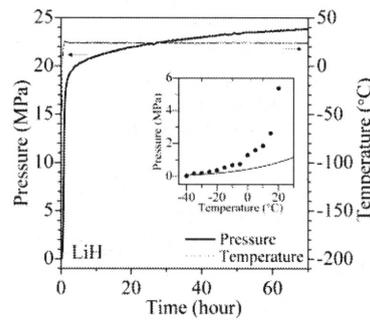
H. Yamamoto, IJHE, 34, 9760, 2009

2. MH-NH₃複合系

発生水素圧の変化



*Estimated maximum pressure is 23 MPa @ 25 °C (NH₃: 2.4 g, LiH: 0.7 g, cell volume: 10 cc)



- ・20MPa以上の水素圧に数時間で到達
- ・水素放出反応は-30°Cからスタート
- ・1か月後には25MPa以上に到達

3. NH₃からの室温水素発生

室温における液体アンモニアの電気分解

Power supply

3NH₃(l) → 1/2N₂(g) + 3/2H₂(g)

ΔG⁰ = 10.984 kJ/mol NH₃

E = E_{N₂} - E_{H₂}
= ΔG⁰/3F
+ RT ln(ρ_{N₂}^{1/2} ρ_{H₂}^{3/2})/3F
= 0.038 V + 0.039 V
= 0.077 V

3e⁻ 3e⁻

Cathode Anode

Liquid NH₃ containing metal amide

3NH₃ + 3e⁻ → 3/2H₂ + 3NH₂⁻ 3NH₂⁻ → 1/2N₂ + 2NH₃ + 3e⁻

NH₃(l) → 1/2N₂(g) + 3/2H₂(g)

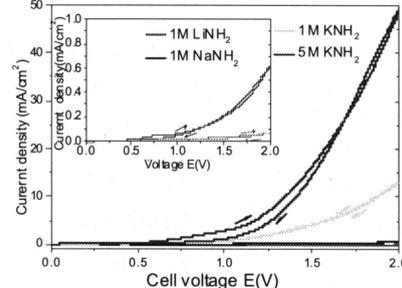
P_{N₂} = P_{H₂} = 0.99 MPa

Vapor Pressure of NH₃ (25 °C)

3. NH₃からの室温水素発生

MNH₂ (M=Li, Na and K) を支持電解質として

● Cyclic Voltammetry measurement



液体アンモニアへの溶解度

LiNH₂ < NaNH₂ < KNH₂
(insoluble) (1g/L) (very soluble)
F. W. Bergstrom et al. Chem. Rev. 12 (1933) 43

溶解度が高いほど
電流密度が高く
電気分解により水素が
発生しやすくなる

3:1の水素と窒素ガスが発生したことを確認

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