

# アンモニアを利用した水素貯蔵・輸送

小島由継・坪田雅己・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 広島県東広島市鏡山1-3-1

## Hydrogen Storage and Transportation Using Ammonia

Yoshitsugu KOJIMA, Masami TSUBOTA and Takayuki ICHIKAWA

Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University

(Hydrogen Project Research Center)

1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

E-mail: kojimay@hiroshima-u.ac.jp

Ammonia  $\text{NH}_3$  has a number of favorable attributes, the primary one being its high capacity for hydrogen storage, 18 mass% on its molecular weight. And it is easily liquefied by compression of about 1 MPa at room temperature, which leads an easy handling for the practical use. In this review, general properties, syntheses and present decomposition methods of ammonia are briefly described. And new concept of ammonia decomposition, reaction with alkali metal hydrides is demonstrated. Furthermore, combination of the ammonia-absorbing metal ammine and the metal hydride, composite systems are investigated.

**Key words:** hydrogen transportation, hydrogen storage, ammonia, hydride, ammine

### 1. 緒 言

水素は気体・液体状態ともに体積水素密度が低いいため、水素輸送やオンボード水素貯蔵を考えた場合に問題が生じる。水素の低い体積エネルギー密度は、燃料電池自動車実現のための最大の課題である。水素をエネルギー媒体として使用する上で、水素を安全かつ大量に貯蔵輸送する技術の開発は、極めて重要な解決すべき課題である。水素を貯蔵輸送する方法として、高圧水素貯蔵方式、液体水素貯蔵方式及び媒体水素貯蔵方式が検討されているが、それぞれ、一長一短があり、将来どのような貯蔵方法が採用されるか予断を許さない。それらの中で、水素貯蔵媒体に水素を吸蔵させて貯蔵する方式は、水素を原子状で吸蔵するため液体水素以上にコンパクトに水素を貯蔵することができ、かつ安全性が高い点から最も注目されている。そのため、化学的水素貯蔵、固体への水素貯蔵研究が行われてきた。現在も種々の水素貯蔵材料の研究が進行している。

水素貯蔵物質の研究は、水素吸蔵合金に比べ水素貯蔵量の多い錯体系物質 ( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{LiBH}_4$  など) や二元系水素化物 ( $\text{MgH}_2$ ,  $\text{LiH}$  など) などの軽元素系水素貯蔵物質をターゲットとした研究が積極的に進められてきた [1]。これらの中でアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) は 18 mass% の水素量を有し、軽元素系水素貯蔵物質の中では著しく大きな値を示す。しかし、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、 $\text{NH}_3$  を使う可能性はほとんど考えられてこなかった。本報告では、アンモニアが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. アンモニアの構造

アンモニア (IUPAC名: アザン) は、分子式  $\text{NH}_3$  で表される無機化合物である。図1にその分子構造を示す [2]。窒素原子 (N) は、外殻に1個の非共有電子対と3個の共有電子対を有する。 $\text{NH}_3$  分子はこのNを中心とする四面体構

造を取っており、各頂点には3つの水素原子 (H) と一対の孤立電子対を持つ。NH<sub>3</sub>におけるNはsp<sup>3</sup>混成状態にある。4つのsp<sup>3</sup>混成軌道に5個の電子を收容するためどこかの軌道に2個の電子が入らなければならない。この2個の電子が入った軌道は非共有電子対と呼ばれ、この軌道は結合に関与できない。従って、Nは3つの混成軌道を使ってHと共有結合を形成する。NH<sub>3</sub>は非共有電子対との反発のため、H-N-Hが構成する3つの角度はsp<sup>3</sup>混成軌道の角度109.5°に比べ小さく、107.8°になる [2]。

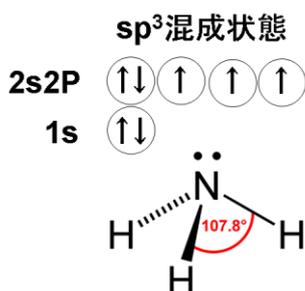


図1. NH<sub>3</sub>の分子構造

### 3. アンモニアの特性

NH<sub>3</sub>には、水素を貯蔵するための媒体として望ましいいくつかの特徴がある。NH<sub>3</sub>を液化するのに必要な圧力を、気液平衡曲線として図2に示す。圧縮することによって293 K、0.86 MPaで液化する [3]。その物理的特性はプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) と似ている。このことは、NH<sub>3</sub>が1 MPa以下の比較的低圧の容器中で貯蔵できることを示す。

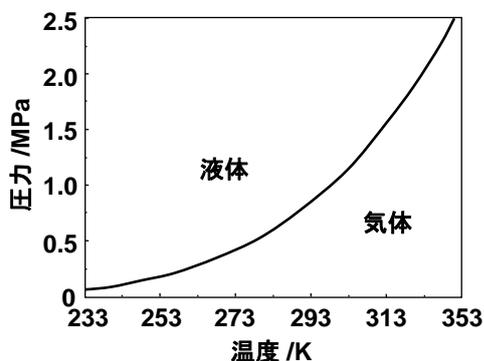


図2. NH<sub>3</sub>の気液平衡曲線

NH<sub>3</sub>の物理化学特性を表1に示す [4]。NH<sub>3</sub>の水素貯蔵量は17.8 mass%のこのほり、種々の水素貯蔵材料の中でトップレベルの値を示している。液体NH<sub>3</sub> (298 K, 1 MPa) の密

度は0.603 g/cm<sup>3</sup>であることから、水素の体積密度は10.7 kg/100L程度となり、液体水素 (7 kg/100 L) に比べて50%以上も高い [3]。このように、NH<sub>3</sub>は体積密度および質量密度の双方において、非常に高容量の水素吸蔵媒体とみることができる。そのため、NH<sub>3</sub>の輸送は水素の輸送に比べ、単純で低コストである。また、例えば水 (H<sub>2</sub>O) などと比較して生成エンタルピーの絶対値が小さく、熱力学的に不安定である。さらに、NH<sub>3</sub>は分解しても無毒で非温室効果ガスの窒素 (N<sub>2</sub>) と水素 (H<sub>2</sub>) しか生じないことから、優れた輸送用燃料でもある。

表1. NH<sub>3</sub>の特性

分子式	NH <sub>3</sub>	水素質量密度	17.8 mass%
分子量	17.03	水素体積密度	10.7 kg/100L (298K, 1MPa)
密度	0.682 g/cm <sup>3</sup> (0.1 MPa, 沸点)	標準生成エンタルピー-Δ H	-46.2 kJ/mol
融点	195 K	標準生成エンタルピー-Δ S	193 J/mol K
沸点	240 K	融解熱	-337 J/g
水への溶解度	89.9 g/100 mL (293 K)	臨界温度	405 K (132°C)
蒸発熱	-1371 J/g	臨界圧力	11.3 MPa

### 4. アンモニア合成

19世紀後半から反応速度論や化学平衡論が進歩し、NH<sub>3</sub>の直接合成反応がKarlsruhe工科大学のHaberによって発見された (1905) [4, 5]。

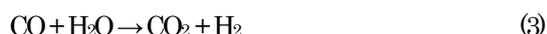


その後、Boschを中心にNH<sub>3</sub>合成の工業化が行われた。2,500種類の各種金属触媒について、10 MPa、823 Kで6,500件もの気の遠くなるような合成実験が繰り返された結果、四三酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) に2~6%のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と0.2~0.6%の酸化カリウム (K<sub>2</sub>O) を加えた二重促進触媒が最も活性が高く、かつ寿命も長いことが発見された [4]。この合成技術は長年にわたって改良されてきたが、基本的な合成方法はHaberとBoschによって開発されたプロセスと同一である。すなわち、現在のNH<sub>3</sub>合成反応もなお、鉄系触媒を用いて、673~873 K、20~40 MPaで行われている [4]。また、実際のNH<sub>3</sub>合成は、効率向上のためにH<sub>2</sub>製造と同時に行われている。

$H_2$ は一般的に、天然ガスから製造される [6]。高温 (973 ~ 1,198 K) において金属触媒が存在すると、水蒸気 ( $H_2O$ ) はメタン ( $CH_4$ ) と反応し、一酸化炭素 ( $CO$ ) と  $H_2$  が得られる。



生成した  $CO$  は多くの  $H_2O$  と結合することができ、水性ガスシフト反応によって、さらに  $H_2$  を生成する。



また、よく知られているように、 $H_2$  は他の燃料 (例えば石油コークスまたはバイオマス) から合成することができるだけでなく、水素製造時に副生する二酸化炭素 ( $CO_2$ ) は回収貯留 (CCS: Carbon-dioxide Capture and Storage) 技術によって取り除くことができる [7]。

現在、世界の  $NH_3$  の製造能力は約 1 億 5000 万トンであり、生産量の 80% は肥料の原料として利用されている [3]。また、 $NH_3$  はバイオマスからも製造される。有機汚泥のような高窒素含有有機物では、酸発酵過程でタンパク由来の  $NH_3$  を生成する [8]。

## 5. アンモニア分解

$NH_3$  の分解は、(4) 式のように合成の逆反応として表すことができる。



図3に、化学平衡状態における未反応  $NH_3$  の割合を示す [4]。

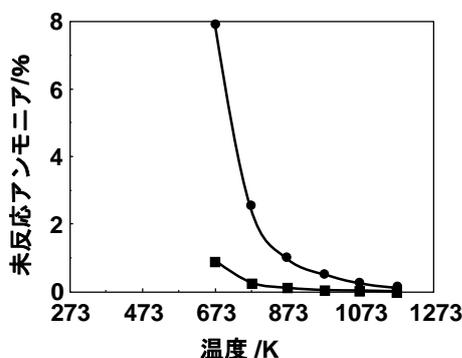


図3. 化学平衡状態における未反応  $NH_3$  の割合 (●: 1 MPa, ■: 0.1 MPa)

この反応 (4) を現実的な速度で進行させるには金属触媒が必要であることが知られており、触媒として種々の物質が知られている。効果的な分解のために必要な温度は、触媒に依存する。それらの中で、 $NH_3$  分解用に工業的に使用されている触媒は、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 ( $Ni-Al_2O_3$ ) である [9]。ところが、 $Ni$  触媒では 1,273 K 以上の分解温度が必要である [4]。この温度は高分子電解質膜 (PEM: Polymer Electrolyte Membrane) 型燃料電池動作温度よりも高く、効率的に反応を進行させるためには燃料を燃焼させなければならない。分解温度を下げるために、種々の触媒が検討されてきた。それらの中でもルテニウム ( $Ru$ ) は最も活性が高い触媒であり、カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nano-tube) は最も効果的な担体、水酸化カリウム ( $KOH$ ) は最も効果的な促進剤であって、 $Ru-CNT-KOH$  触媒を用いることで反応速度は向上し、673 K で  $NH_3$  転化率は約 50% を示す [10]。

PEM 型燃料電池に利用する場合、水素純度を十分に上げることが必要であり、 $NH_3$  介在濃度は 0.1 ppm 以下にしなければならない。平衡条件から計算すると、1 MPa、1,173 K では 1,500 ppm の  $NH_3$  が存在することになる [4] が、平衡における  $NH_3$  への転化率の改善のために反応温度を上昇させると、他の問題が現れる。例えば、リアクター部 (触媒、反応容器など) を高温で使用するときには、特に応力腐食割れ (SCC: Stress Corrosion Cracking) と高温水素脆性を考慮しなければならない [4]。

最近、この  $NH_3$  と金属水素化物 ( $MH$ ;  $M=Li, Na, K$ ) の反応による  $H_2$  生成とその還元反応が研究され、 $NH_3$  の水素貯蔵・輸送媒体としての可能性が提案された。 $NH_3$  の水素放出・吸蔵反応特性が評価された [11, 12] 結果、 $MH$  と  $NH_3$  との反応 (5) によって、室温でも  $H_2$  を放出することが示された。



理論水素放出量は、 $M=Li$  では最大 8.1 mass%、 $Na$  では 4.9 mass%、 $K$  では 3.5 mass% となる。これに対し、24 時間経過後の反応率は、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  についてそれぞれ 12%、22%、90% (未処理  $MH$  を使用した場合)、53%、60%、98% (ミリングにより活性化させた  $MH$  を使用した場合) であった。このように、活性化処理 (ミリング処理) により反応性が著しく向上することが認められた。

続いて、 $H_2$ 放出に伴って生成する金属アミド ( $MNH_2$ ) は、適当な $H_2$ 圧力 ( $H_2$ フロー環境下) 及び温度下での処理により還元され、再び $NH_3$ と $MH$ に戻る事が確認された。



473~523 K下で4時間経過後の還元反応率は、 $M=Li, Na$ 、及び $K$ についてそれぞれ、未処理 $MH$ を使用した場合は26% (523 K)、94% (473 K) 及び92% (473 K)、ミリングにより活性化した $MH$ を使用した場合は81% (523 K)、100% (473 K) 及び73% (473 K) であることが分かった。 $Na$ 及び $K$ 系は $Li$ 系に比べて低温で反応が進行しうることから、活性が高いといえる。また、本反応に対するミリング処理の効果は、 $Li$ 及び $Na$ の系では $H_2$ 放出反応の場合と同様に顕著に現れたが、 $K$ の系では、処理を施すことで却って反応率が下がるという逆転現象が確認された。この点に関しても、そのメカニズムの究明に関して詳細な研究が必要である。

本系が実際に水素貯蔵タンクとして採用された場合の体積水素密度を見積もった。図4に、 $LiH-NH_3$ システムと圧縮水素に関する体積水素密度と圧力の関係を示す。ここでは、 $LiH-NH_3$ 反応系の粉体の充填率を50%程度と仮定している。図より、100 L程度の内容積を持つタンクに4 kg程度の水素を搭載しようとした場合、高圧水素タンクでは70 MPa程度の高圧が必要となる。一方、本稿でターゲットとした $LiH-NH_3$ 反応系では、1 MPa程度の比較的低圧の下で70 MPaで圧縮貯蔵された場合以上の体積水素密度で水素量を搭載可能となり、かつタンクを含めた総

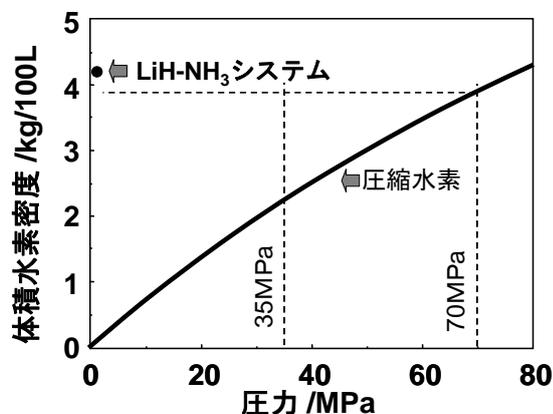
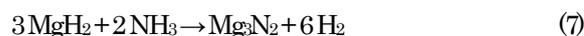


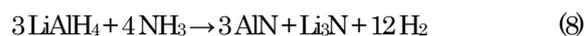
図4.  $LiH-NH_3$ システムと圧縮水素の体積水素密度 (計算値)

重量は60 kg程度で抑えられる。微量に介在すると考えられる $NH_3$ 成分に起因する水素放出や漏洩時の悪臭の問題、更には本系が還元反応 (再生反応) に473~573 K程度の高圧を必要とするためにオンボードリバーシブルのタンクとして利用しにくい点など、様々な問題点は指摘されるが、新たなコンセプトの水素貯蔵方法として大きな可能性を秘めている。

その他にも、348~423 Kでの水素化マグネシウム ( $MgH_2$ ) と $NH_3$ の反応による水素発生報告がある [13]。この温度は $NH_3$ の熱分解温度に比べ低い。



同様にリチウムアラネート ( $LiAlH_4$ ) と $NH_3$ の反応による水素発生システムが研究されている [14]。この反応は303~323 Kで進行する。



これらのシステムでの水素発生後の副生成物の再生については不明である。

## 6. アンモニア吸蔵材料

毒物および劇物取締法において $NH_3$ 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)。このような問題を解決するために、固体中への $NH_3$ 貯蔵の研究が行われている [9,15]。

$NH_3$ 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、これまでに多くの種類が知られている。それらの中でもヘキサアンミン塩化マグネシウム ( $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ ) 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 [9, 15]。さらに、 $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 中の $NH_3$ の質量水素密度は52 mass%、体積密度は615 kg $NH_3$ /m<sup>3</sup>、水素密度は11 kg $H_2$ /100Lであって、 $NH_3$ の体積密度は液体 $NH_3$ と同程度である [9]。室温における $NH_3$ 圧は0.2 kPaと低いので、放出速度は遅い。この物質は室温で安全に取り扱い易い (図5) [15]。また、その毒性 (IDLH: 生命と健康に直接関わる

危険) はガソリンやメタノールに比べ低下した [9]。しかしながら、金属アンミン塩は固体であるので、 $H_2$ 放出速度が遅くなる問題がある。ヘキサアンミン塩化ニッケル ( $Ni(NH_3)_6Cl_2$ ) を使用すると $NH_3$ の蒸気圧を下げるができるが、質量水素密度は7.7 mass%に低下する。



図5.  $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ のタブレット

$[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ と水素化リチウム (LiH) より成る系に焦点を当て、複合システムの創製技術の開発が取り組まれている [16, 17]。  $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 単体の脱離ガス分析測定では、363 Kと493 Kに $NH_3$ 放出ピークがみられるが、 $H_2$ 放出はほとんどみられない。これにLiHを加えると、高温での $NH_3$ 放出が減少し、代わりに $H_2$ が放出されることが見出された。この反応系 ((9)式) では、4.9 mass%の $H_2$  放出が期待できる。次に、反応前に予めミリング処理を施したLiHを用いると、高温での放出は完全に $H_2$ ガスのみとなり、低温においては $H_2$ ガスだけでなく $NH_3$ ガスの放出も認められた。更に、触媒を組み合わせることで、373 K以下の低温での $NH_3$ 放出量を減らし、 $H_2$ 放出量を増やすことに成功した (図6)。

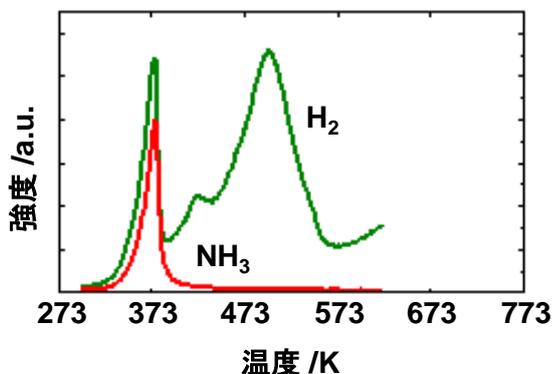


図6. LiH/0.1LiNH<sub>2</sub>/0.05TiCl<sub>3</sub>の上に $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ を置いた試料のガス放出特性



反応式 (9) の右辺から左辺への水素吸蔵過程は、 $MgCl_2$ と $LiNH_2$ を分離させた測定系で起こることも確認され、反応式(9)は可逆であることが見出された。

## 7. 水素輸送

図7に、米国での全長4,950 kmに及ぶ $NH_3$ パイプラインの敷設状況を $NH_3$ 貯蔵ターミナルの配置とともに示す [2, 18]。このパイプラインは安全かつ低コスト (\$ 0.026/ton/mile) であり、水素の輸送コストは\$ 0.10 /kgH<sub>2</sub>/1,000 kmである。貯蔵ターミナルでは $NH_3$ は冷却され、液体状態で保管されている。

$NH_3$ タンカーは一般に冷蔵船であり、 $NH_3$ 以外に液体プロパン、プロピレン、塩化ビニルも運ばれる。また、無水アンモニアはトラック、トレーラーを使ってユーザーに運ばれている[2]。



図7. 米国における $NH_3$ パイプライン網

## 8. まとめ

$NH_3$ における重量水素密度は17.8 mass%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。また、

室温では1 MPa程度の圧力で液化することができ、その体積水素密度は液体水素に比べ50%も高い。さらに、その熱力学的安定性は水素吸蔵合金と同程度で、不安定な物質である。しかし、他の軽元素系水素貯蔵物質と同様に分解反応速度が遅く、従来の触媒 (Ru系) を使用して分解させようとしても673 K以上の高温を必要とする。

水素貯蔵・輸送用として検討するには、分解温度の高さや安全面の問題などの克服が必要である。NH<sub>3</sub>は金属水素化物との反応によって、室温にてH<sub>2</sub>を放出することが報告されたことによって、オンボード水素発生システム実現の可能性が示唆された。NH<sub>3</sub>の安全面での問題を解決するために、その固体化貯蔵に関する研究が進められている。質量水素密度と体積水素密度がともに大きい[Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]は、固体水素キャリアとして検討されている。また、金属アンミン錯体と水素化物に焦点を当て、水素放出温度の低温化と安全性の問題を解決する複合システムの創製技術の開発が取り組まれている。

NH<sub>3</sub>は炭素原子を有さない水素化物の中で、唯一大量製造されている物質である。将来、NH<sub>3</sub>が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] 小島由継, 水素エネルギーシステム, 印刷中
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonia>
- [3] 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)
- [4] [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3\\_paper.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_paper.pdf)
- [5] [http://www.chart.co.jp/subject/rika/sc\\_net/27/Sc27-2.pdf#search=アンモニア合成](http://www.chart.co.jp/subject/rika/sc_net/27/Sc27-2.pdf#search=アンモニア合成)
- [6] J.O. M. Bockris, T.N. Veziroglu and F. Barber 著, 井東 廉介監訳, 水素エネルギー入門, 西田書店 (2005)
- [7] <http://cgsclb.rite.jp/about/index.php>
- [8] 西尾尚道, 生物工学会誌, **86**, 2 (2008)
- [9] A. Klerke, C.H. Christensen, J.K. Nørskov and T. Vegge, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2304 (2008)
- [10] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou and C.T. Au, *Applied Catalysis, A: General*, **277**, 1 (2004)
- [11] Y. Kojima, S. Hino, K. Tange, and T. Ichikawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1042, 1042-S06-01 2008
- [12] 市川 貴之, 山本ひかる, 丹下 恭一, 日野 聡, 宮岡 裕樹, 坪田 雅己, 小島 由継, 水素エネルギー協会大会予稿集, (2008), 印刷中

- [13] L. Li and J.A. Hurley, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 6 (2007)
- [14] N. Sifer and K. Gardner, *J. Power Sources*, **132**, 135 (2004)
- [15] C.H. Christensen, T. Johannessen, R.Z. Sørensen and J.K. Nørskov, *Catalysis Today*, **111**, 140 (2006)
- [16] 小島 由継, 小口 多美夫, 市川 貴之, 獅子堂 達也, 坪田 雅己, B.C. Hauback, M.H. Sørbø, O.M. Løvik, 藤井 博信, 藤田 敏三, 水素安全利用等基盤技術開発—国際共同研究—第3回成果報告会要旨集「アンモニアを活用した高容量水素貯蔵複合化物質の創製技術の構築」, p.119 (2008)
- [17] M. Tsubota, C. Oomatsu, S. Hino, H. Fujii, M. Yamana, T. Ichikawa and Y. Kojima, Abstracts of MH2008, International Symposium on Metal Hydrogen Systems, June 24-28, 2008, Reykjavik, Iceland.
- [18] <http://www.ammoniafuelnetwork.org/links.html>