

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06790

研究課題名(和文) 大気圧プラズマを利用した新型エネルギーキャリアの合成法の開発

研究課題名(英文) Development of a synthesis method of new energy carrier using atmospheric pressure plasma

研究代表者

全 俊豪 (Zen, Shungo)

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：90781310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、環境問題や化石燃料の枯渇などの原因から、再生可能エネルギーを水素に変換し、水素キャリアに貯蔵・輸送する技術の必要性が高まっている。本研究では窒化マグネシウムを新しいエネルギーキャリアとして提案し、再利用することでクリーンエネルギーサイクルの実現を目指す。窒化マグネシウムは貯蔵・輸送に適しており、水と反応してアンモニアを生成する新型エネルギーキャリアであると考えられる。本研究では新型エネルギーキャリアである窒化マグネシウムを大気圧プラズマで直接合成する技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：In recent years, due to environmental problems, depletion of fossil fuels, etc., there is an increasing need for a technology to convert renewable energy to hydrogen and store it in hydrogen carrier. In this research, we propose magnesium nitride as a new energy carrier and aim to realize a clean energy cycle by reusing it. Magnesium nitride is suitable for storage and transport, and is considered to be a new type of energy carrier that reacts with water to generate ammonia. In this research, we developed a technology to directly synthesize magnesium nitride, a new energy carrier, with atmospheric pressure plasma.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：大気圧プラズマ エネルギーキャリア アンモニア 窒化マグネシウム 静電気

1. 研究開始当初の背景

近年、クリーンエネルギー社会実現に向けて発電量が不安定な再生可能エネルギーを化学エネルギー（水素など）の形で貯蔵・輸送する技術の重要性が叫ばれている。ただし液化水素はコスト面、安全面で課題があり、有機ハイドライドやアンモニアといった水素キャリアを用いる方法が有望視されている。有機ハイドライドはエネルギー輸送効率が高いという利点があるが、直接利用できず脱水素に一定のエネルギーが必要でエネルギー変換効率が低いという問題点がある。アンモニアは、エネルギー密度が高く、大量生産技術が確立され、直接利用できるエネルギーキャリアとして現在有望視されている。しかし、アンモニアをエネルギーキャリアとして扱う際、再生可能エネルギーから一旦原料の水素を製造することでエネルギーロスが大きくコストが高いことや、アンモニア自体が劇物に指定されているので、取り扱う際に安全面を配慮する必要があるといった問題点がある。

2. 研究の目的

本研究では図 1 に示すように窒化マグネシウムを新しいエネルギーキャリアとして提案し、再利用することでクリーンエネルギーサイクルの実現を目指す。窒化マグネシウムは貯蔵・輸送に適しており、水と反応して水素キャリアとして有望なアンモニアを生成する。一方大気圧プラズマで生成した化学的活性種は高い化学反応性を有しており、従来では考えられないような化学反応を引き起こすことができる。本研究ではサイクル実現のガギとなる窒化マグネシウムを大気圧プラズマで直接合成する技術の開発を研究目的とする。

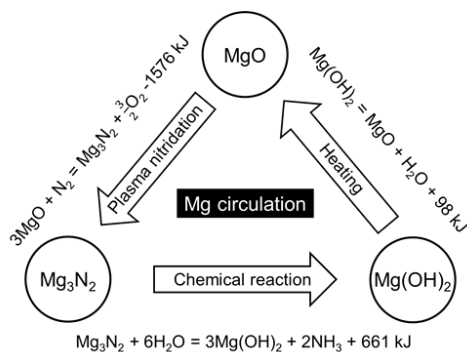


図 1 窒化マグネシウムを用いたクリーンエネルギーサイクル

3. 研究の方法

図 2 に実験装置構成を示す。密閉した石英製のリアクタ内で誘電体バリア放電を発生させた。陽極にステンレス棒（直径 10 mm）を使用し、陰極には水道水を用いた。陰極に

水電極を利用したことで、放電の均一化を達成した。ステンレス棒から石英管までの放電ギャップ長は 7.5 mm、石英管の厚みは 2.5 mm である。放電条件は、先行研究から窒化率が高くばらつきの少ない条件である印加電圧 $V_{p-p} = 40$ kV、周波数 500 Hz、放電時間 10 分で固定した。試料には、平均粒子径 35 nm の酸化マグネシウムナノ粒子（KANTO DENKA KOGYO CO., LTD, MgO 35 nm 粉体）を使用した。誘電体バリア放電を形成した際にナノ粒子試料の飛散が起こるが、これは放電時の衝撃波や電気流体力学 (Electrohydrodynamic : EHD) によるものと考えられる。この現象および背景ガスを入れ替える際のナノ粒子の飛散を防ぐために、セラミック栓を使用した。また、水電極は 2.2 μ F の電力測定用コンデンサを介して接地させた。放電電力測定はリサージュ法を用いた。

実験手法としては、図 2 のように酸化マグネシウムナノ粒子を入れた後、一度ロータリーポンプ（アルバック イーエス株式会社, GHD-060）を用いて真空を引いてから背景ガスの封入を行う。その際、背景ガスの気圧は 1 atm となるように調整する。そしてリアクタ内を密閉状態にした後、ステンレス棒に交流高電圧を印加して誘電体バリア放電を形成し、酸化マグネシウムの窒化処理を行う。

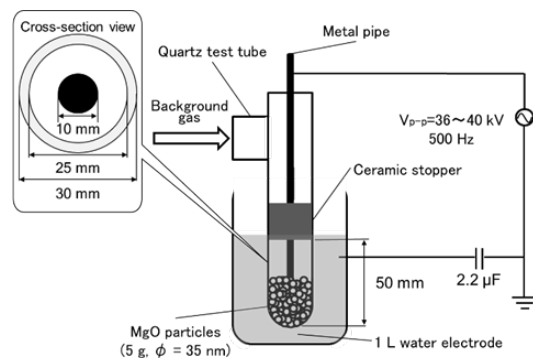


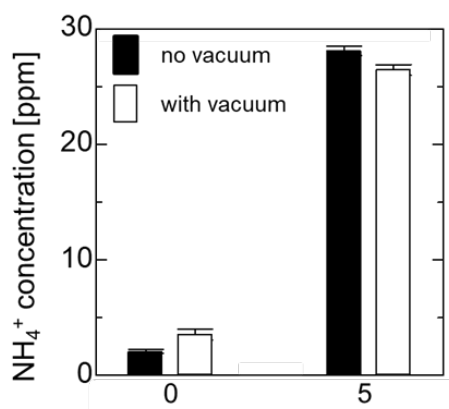
図 2 実験装置

4. 研究成果

背景ガスを純窒素とした場合と、窒素水素混合ガス（窒素 95%、水素 5%）とした場合の窒化処理結果を図 3 に示す。背景ガスに窒素水素混合ガスを使用したときの方が、純窒素を用いた場合に比べ約 14 倍のアンモニウムイオン濃度が得られた。この要因は 2 つ考えられる。1 つは、窒素と水素の混合プラズマ中では、 $NH(x)^+$ 、 $NH(x)$ 等のイオンや活性種が存在し、これらが窒化に大きな役割を果たしていると考えられる。もう 1 つは、窒素水素混合ガス中による放電で生成したラジカルの影響である。このラジカルがナノ

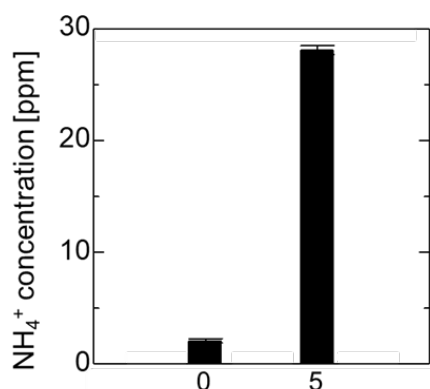
粒子表面に衝突し、表面の酸化物等を還元し表面を清浄化することで、試料中への窒素拡散が促進されると考えられる。

一方、アンモニウムイオン濃度が上昇した原因として、プラズマ照射によって窒素と水素からアンモニアが直接合成され、溶液に混入した影響も考慮する必要がある。そこで、プラズマ窒化処理直後にもう一度真空引きを行い、背景ガスを窒素に入れ替えた。プラズマ窒化処理後に真空を引くことでナノ粒子に付着したアンモニアの除去が行えると考えた。その結果を図4に示す。真空を引くことにより、背景ガスが窒素水素混合ガスの場合において約6%のアンモニウムイオン濃度の減少がみられた。しかしこれは、純窒素で行った結果と比較することで、濃度の減少はほとんど誤差の範囲だと考えられる。したがって、窒素水素混合ガスを使用したときの方が純窒素を使用した場合よりも、酸化マグネシウムの窒化は促進されると考えられる。



Hydrogen proportion in the background gas [%]

図3 背景ガスを窒素水素混合ガスとした場合の窒化処理効果



Hydrogen proportion in the background gas [%]

図4 合成後に真空処理によるアンモニア貯蔵率の変化の推移

<引用文献>

- Y. Kojima, *J. Jpn. Ins. Energy*, **93**, 378-385, 2014
 G. E. Veitch, et al. *Organic Lett.*, **10**, 3623-3625, 2008
 佐藤貴康, 明石和夫, 軽金属, vol. 42, no. 11, pp.650-656, 1992

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

(1) S. Zen, T. Abe, and Y. Teramoto, Indirect Synthesis System for Ammonia from Nitrogen and Water Using Nonthermal Plasma Under Ambient Conditions, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 査読有, vol. 38, no. 2, pp. 347-354, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s11090-017-9869-8>

(2) S. Zen, Development of a New Technology for Energy Storage Material Using Atmospheric-Pressure Plasma, *IJPEST*, 査読有, 2018. (掲載決定)

(3) 阿部哲也, 山本将士, 全俊豪, 大気圧誘電体バリア放電を用いた常温下におけるアンモニア貯蔵物質生成, *静電気学会論文誌*, 査読有, 2018. (掲載決定)

〔学会発表〕(計3件)

(1) S. Zen, Development of a new technology for energy storage material using atmospheric-pressure plasma, *EAPETEA-5*, June 10, 2017, Dalian, China

(2) S. Zen, An indirect ammonia synthesis system by using dielectric barrier discharge, *APSPT-10*, December 16, 2017, P1-02, Taoyuan, Taiwan

(3) 阿部哲也, 山本将士, 全俊豪, 大気圧誘電体バリア放電を用いた常温下におけるアンモニア貯蔵物質生成, 第19回静電気学会春期講演会, pp. 65-70, 2a-5, 2018.3.5 (東京大学)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 金属窒化物生成装置及び金属窒化物生成方法

発明者: 全 俊豪

権利者: 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許権

番号: 2017-109411

出願年月日: 2017/6/1

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学工学院電気電子系安岡竹内研究室ホームページ

<http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

全 俊豪 (Shungo Zen) 東京工業大学・工
学院・助教
研究者番号 : 90781310

(4)研究協力者

寺本 慶之 (Yoshiyuki Teramoto)