

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14958

研究課題名（和文）大気圧プラズマを用いたクリーンエネルギー循環システム

研究課題名（英文）Clean energy circulation system 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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、日本では発電量が不安定な再生可能エネルギー発電を大量投入した低炭素社会に移行し始めている。そこで、電力システムの安定性の観点からも余剰に生産した電力を化学エネルギーに貯蔵し輸送する技術の必要性が高まっている。本研究計画では窒化マグネシウムを新しい固体のエネルギーキャリアとして提案し、再利用することで未来の低炭素社会に対応したクリーンエネルギー循環社会の実現を目指す。本研究の研究成果として窒素水素混合ガス雰囲気下の大気圧プラズマ合成手法を用いてCO₂フリーの窒化マグネシウムを合成することは可能であること突き止めた。さらに、多段階合成実験を実施し、窒化処理の原理解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では金属酸化物の中でも特に化学結合が強く、還元しにくい酸化マグネシウムを窒化処理の対象として選んでいる。従来酸化マグネシウムを還元するには数百度以上の高温と還元剤が必要不可欠であった。本研究では室温の大気圧プラズマで酸化マグネシウムを窒化することができた。そのため、大気圧プラズマを用いた窒化処理手法は他の金属酸化物に対しても同様に窒化処理効果があると考えられ、新たな金属窒化物の製造法として学術的意義、社会的意義が大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In recent years, Japan has begun to shift to a low-carbon society with a large input of renewable energy generation, which is unstable in terms of power generation. Therefore, there is a growing need for technology to store and transport surplus electricity produced in chemical energy from the viewpoint of the stability of the power system. In this research project, magnesium nitride is proposed as a new solid energy carrier, and its reuse is aimed at realizing a clean energy recycling society for the future low-carbon society.

As a result of this research, we found that it is possible to synthesize CO₂-free magnesium nitride using atmospheric pressure plasma synthesis under a nitrogen-hydrogen mixed gas atmosphere. Furthermore, multi-step synthesis experiments were conducted to elucidate the principle of the nitridation process.

研究分野：大気圧プラズマ応用工学

キーワード：大気圧非熱平衡プラズマ エネルギーキャリア アンモニア 窒化処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会の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。しかし、水素は直接貯蔵しにくいため、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安全な水素キャリアであるが、質量水素密度は6 mass%程度である上、脱水素に約10%程度のエネルギーが必要であるためエネルギー変換効率が低いという問題点がある。一方アンモニアは、17.8 mass%の質量水素密度を有しており、大量生産技術が確立され、燃料という形で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⁽¹⁾。しかし、アンモニアを再生可能エネルギーで生成した少量の水素(10トン以下/日)から合成すると生成コストが高いことから、現在のアンモニア合成手法はメタンを水素源としており、CO₂フリー化が重要な課題である。また、アンモニア自体が爆発物と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といった問題も存在する。そこで、採択者は窒化マグネシウムを新しい安全なアンモニアキャリアとして提案し、アンモニア合成でのCO₂フリー化と安全性の問題の解決を目指す。

一方、年々増加している風力、太陽光発電は発電量が不安定であるため、電力システムの安定性を維持する上で予測以上の発電を行った場合は余剰発電分を電力システムから切り離している。今後分散型再生可能エネルギー発電源は増加する一方であるため、余剰電力もますます増加すると考えられる。そこで応募者は余剰電力のみを有効活用できるエネルギー循環システムを目指す。本研究で提案する大気圧プラズマ合成手法は、加熱などの準備が必要なく、小規模で消費電力を自在に変更できることから余剰電力の有効活用に合致した合成手法である。

2. 研究の目的

本研究は再生可能エネルギー発電の余剰電力を用いたクリーンエネルギー循環システムの開発を研究目的とする。本研究の学術的独自性と創造性は以下の三点である。

- 機物である窒化マグネシウムを安全なエネルギーキャリアとして注目した点。
窒化マグネシウムは以下のような特徴を持つ人工物であるため、特に長期間貯蔵できる安全な固体エネルギーキャリアとして採択者が世界で初めて注目した。
- 大気圧プラズマで酸化マグネシウムを直接窒化する点。
過去に大気圧プラズマを用いた還元反応の研究は、NO_xの還元や酸化チタンの窒化反応などがある。しかし、金属酸化物の中でも特に化学結合が強く、還元しにくい酸化マグネシウムを還元した例はない。そのため、本研究で大気圧プラズマを用いて酸化マグネシウムの窒化が達成できれば、他の金属酸化物も同様に窒化できることを示唆し、新たな金属窒化物の製造法としての学術的波及効果は大きい。
- エネルギーキャリアの合成に再生可能エネルギー発電の余剰電力のみを用いる点。
従来のエネルギーキャリア合成の研究では低コスト・大量生産をキーワードに不安定な再生可能エネルギーをすべてエネルギーキャリアに貯めることを主眼に置いてきた。しかし、本研究の最終目標は地域のスマートグリッドに組み込み、大量生産された再生可能エネルギー発電の余剰電力を有効活用すると同時に長期貯蔵できるエネルギーキャリアの合成である。そのため、本研究で求められるキーワードは小規模分散型、時間応答性の高さである。これらのキーワードに合致した合成手法である大気圧プラズマ合成手法は再生可能エ

エネルギー発電の余剰電力のみを有効に活用できる。

3. 研究の方法

本研究の研究手法として、大きく分けて以下の2ステップで行ってきた。

- 水素窒素混合ガス雰囲気下での窒化マグネシウム合成研究

金属酸化物の中でも特に化学結合が強く、還元しにくい酸化マグネシウムを室温の大気圧バリア放電を用いて窒化処理した。その際酸化マグネシウムの粒径や反応場の温度、ガス組成、窒化処理時間等様々な放電条件について調査し、最適な放電条件を発見した。また、大気圧バリア放電の分光計測を行い、大気圧プラズマで生成した化学的活性種を特定した。

- 窒化処理のメカニズム解明を目指した多段合成実験

上記の水素窒素混合ガス雰囲気下での窒化マグネシウム合成時の合成メカニズム解明をめざして、多段合成実験を行った。例えば水素窒素混合ガス雰囲気下の窒化マグネシウム合成の後に水素ガス雰囲気下での大気圧プラズマ処理を行い、その後また水素窒素混合ガス雰囲気下での窒化マグネシウム合成を行うなど、試料に異なる化学的活性種を供給することで、どのような窒化処理のメカニズムで酸化マグネシウムから窒化マグネシウムが合成されたかを解明した。

4. 研究成果

本研究の研究成果として以下の3点のことが分かった。

まず、水素窒素混合ガス雰囲気下の大気圧バリア放電を用いて、酸化マグネシウムを窒化させることが出来ることがわかった。特に、窒素水素混合ガス雰囲気下の方が純窒素雰囲気下の時に比べて遥かに高い濃度が得られた。酸化マグネシウムは非常に化学的に安定であり、加熱処理で分解するには数百度以上の高温条件と還元剤が必要であったが、室温の大気圧バリア放電で生成した化学的活性種を用いて酸化マグネシウムの窒化を行えたということは世界で初めてである。

次に、反応場の温度が高いと合成された窒化マグネシウムは分解されることから、窒化マグネシウム合成は室温以下の温度条件下で行うことが望ましいことが分かった。これは低温で高い化学的活性種を供給できる大気圧プラズマならではの反応条件である。そのため、他の金属酸化物も同様に大気圧プラズマを用いて窒化することができることが示唆された。

最後に多段合成実験で酸化マグネシウムを窒化するとき必要な化学的活性種はNHラジカルであると考えられることがわかった。NラジカルやHラジカルを用いても窒化処理は可能であるが、双方が揃ったNHラジカルの存在下での窒化処理はNラジカルやHラジカルしかない条件の窒化処理よりも遥かに高い濃度の窒化マグネシウムが合成された。

以上の研究結果をまとめると低温条件下でNHラジカルを供給できる大気圧プラズマを用いると金属酸化物の窒化処理が可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Zen, Y. Huan, and N. Takeuchi	4. 巻 15
2. 論文標題 Multi-stage synthesis of magnesium nitride using an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech.	6. 最初と最後の頁 e02002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34343/ijpest.2021.15.e02002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 S. Zen, T. Abe, Y. Teramoto	4. 巻 39
2. 論文標題 Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma Synthesis of Magnesium Nitride as a Safe Ammonia Carrier	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Plasma Chemistry and Plasma Processing	6. 最初と最後の頁 1203-1210,
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11090-019-10002-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 清水健人, 金子友哉, 全俊豪, 竹内希
2. 発表標題 大気圧流動層プラズマを利用した高温下でのアンモニア合成手法の開発
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤匠, 竹内希, 全俊豪
2. 発表標題 大気圧流動層プラズマを利用した常温下でのアンモニア合成手法の開発
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Shimizu, T. Sato, S. Zen, and N. Takeuchi
2. 発表標題 Synthesis of Ammonia Using Atmospheric Pressure Fluidized Bed Plasma
3. 学会等名 ICFD 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水健人, 全俊豪, 竹内希
2. 発表標題 大気圧誘電体バリア放電を用いた窒化マグネシウム合成条件による影響
3. 学会等名 令和2年電気学会全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S.Zen, R.Hirakawa
2. 発表標題 Nitridation of titanium oxide using atmospheric pressure dielectric barrier discharge
3. 学会等名 EAPETEA-7 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Huang, S. Zen, and N. Takeuchi
2. 発表標題 Direct Magnesium Nitride Synthesis Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge
3. 学会等名 EAPETEA-7 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Zen and T. Abe,
2. 発表標題 Magnesium nitride synthesis using dielectric barrier discharge for a magnesium circulation system
3. 学会等名 APSPT-11 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 全俊豪, 阿部哲也
2. 発表標題 大気圧誘電バリア放電を用いたアンモニア貯蔵物質の合成及び試料分析
3. 学会等名 第43回静電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 全俊豪, 阿部哲也
2. 発表標題 大気圧誘電バリア放電を用いたアンモニア貯蔵物質の小規模合成手法の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 流動層プラズマ発生装置、及び流動層プラズマ発生方法	発明者 全俊豪	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、20T024	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

個人ページ

https://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key_rid=7000017613

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------