

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

阿部 哲也^{*1}, 山本 将士^{*}, 全 俊豪^{*}

(2018年1月25日受付; 2018年5月16日受理)

Production of an Ammonia Storage Material by Atmospheric Dielectric Barrier Discharge at Room Temperature

Tetsuya ABE^{*1}, Masashi YAMAMOTO^{*} and Shungo ZEN^{*}

(Received January 25, 2018; Accepted May 16, 2018)

It is no doubt that we need an energy storage system for the road to a low-carbon society. We focused on Mg_3N_2 as an energy storage material. Mg_3N_2 is solid at room temperature and readily reacts with water to generate NH_3 . Therefore, in this study, we focused on generation of Mg_3N_2 by nitridation of MgO via atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) at room temperature. Unlike the conventional NH_3 generation process, our method doesn't emit CO_2 and doesn't require high temperature and pressure. Furthermore, since Mg_3N_2 is chemically stable under dry condition, it is suitable as an energy storage material. In this paper, the effect of nitridation of MgO was investigated by using pure nitrogen and mixed gas of nitrogen and hydrogen as the background gas. Under the latter condition, we achieved 14 times higher nitriding efficiency than the former. Our approach will contribute to energy storage problems.

1. はじめに

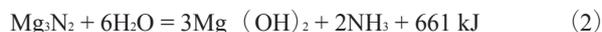
現在, 地球温暖化などの環境問題が重視される国際社会の流れを背景に, 低炭素社会の実現に向けた動きが加速している. その中でも太陽光や風力といった自然エネルギーは特に重要視され, 化石燃料に代わる基幹エネルギー源として注目が集まっている. 一方, 再生可能エネルギー発電は発電量が不安定である根本的な問題がある. そこで昨今注目を集めているのがエネルギーキャリアを用いたエネルギー貯蔵システムである. 矢部らはマグネシウムを用いたエネルギー貯蔵循環サイクルを提案している¹⁾. 具体的には,



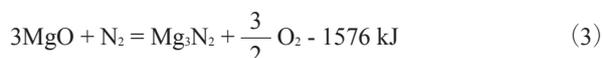
という反応を利用するというものである. この反応には600°C程度が必要だが, 発熱反応であることから初期の加熱のみで反応が進行する^{1,3)}. さらに, マグネシウムは単位重量当たりに発生可能な水素重量比が8.3%と他の水素貯蔵物質よりも高いため⁴⁾, 式(1)で生成した水素を燃料電池などに利用することが望まれる.

さらに反応生成物の酸化マグネシウムを太陽光集光励起レーザー照射による熱プラズマ還元法でマグネシウムに還元することによって, マグネシウム資源のリサイクルも提案した⁴⁾. 従来のマグネシウム精練は, 熱還元法といって触媒にケイ化鉄を用いて1200~1500°Cで加熱をするというものであった. しかしこの触媒であるケイ化鉄の回収ができず, また, これを作るのに資源やエネルギーが必要となってしまう. そこで矢部らは触媒を使わず, 再生可能エネルギーのみで達成できるマグネシウム還元法の研究を行っている. しかし, 現状では還元したマグネシウムが再び酸素と再結合を起こすため, それを防ぐ機構が必要である.

そこで我々は, 窒化マグネシウムに焦点を当てたFig.1に示すようなマグネシウムサイクルを提案している⁵⁾. 窒化マグネシウムは常温で固体であり, また,



のように常温で水と容易に反応して, 重量水素密度や体積水素密度が高く水素キャリアとして有望なアンモニア⁶⁾を生成する. したがって, 窒化マグネシウムはエネルギーの運搬・貯蔵という観点から優れた特徴を持っているといえる. 提案したサイクルでは, 式(3)のように誘電体バリア放電を用いて酸化マグネシウムの窒化を行うことで窒化マグネシウムの生成を行う.



キーワード: アンモニア, 窒化マグネシウム, 大気圧誘電体バリア放電, 窒化処理

^{*} 東京工業大学工学院電気電子系

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, S3-3)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, S3-3, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

¹⁾ abe@hv.ee.e.titech.ac.jp

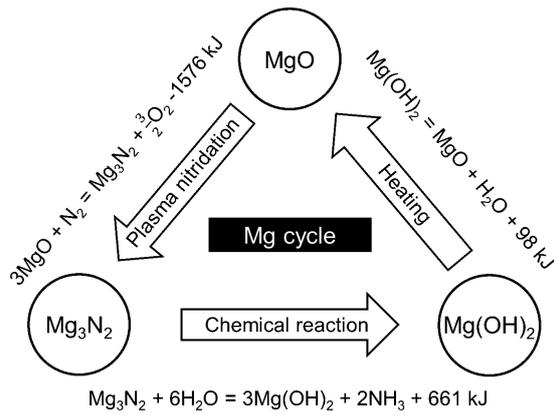


図1 マグネシウムを用いたエネルギー循環
Fig.1 Energy circulation using magnesium.

式(2)で生成した水酸化マグネシウムは大気下で 350℃程度に加熱することで、式(4)のように窒化マグネシウム生成の原料である酸化マグネシウムへとリサイクルすることができる。



太陽光などの再生可能エネルギーを使用することでマグネシウムサイクルの一連の反応過程において二酸化炭素を排出しない。また、すべての反応条件は 1 atm, 350℃以下という穏やかな条件であるため、小規模分散型再生可能エネルギーの地産地消にも対応できる。窒化プロセスとしては、まず試料表面付近に存在する窒素系化学活性種が酸化マグネシウムと反応して窒化物を生成し、そして金属内部に窒素が拡散していくと考えられている⁷⁾。したがって本稿では、窒素系化学活性種を生成するために、窒素および窒素水素混合ガス雰囲気下で誘電体バリア放電を用いた窒化処理を行った。

2. 実験手法および評価手法

2.1 実験装置構成と実験条件

Fig.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 $V_{p-p} = 40 \text{ kV}$, 周波数 500 Hz, 放電時間 10 分で固定した⁵⁾。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

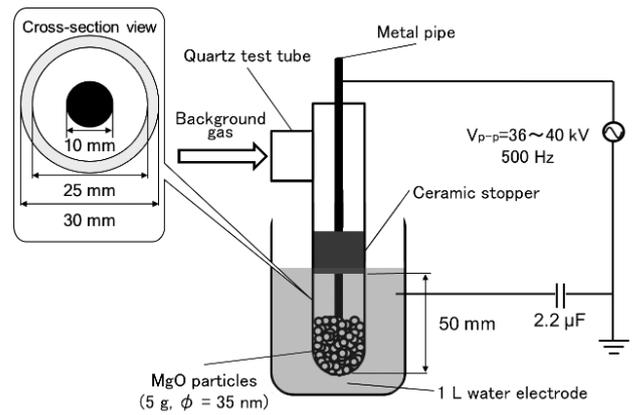


図2 DBDを用いたMgO窒化装置
Fig.2 Experimental setup for nitridation of MgO via DBD.

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 μF 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、Fig.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。

2.2 アンモニウムイオン濃度による窒化マグネシウム生成量の評価手法

窒化マグネシウムは、式(2)のように常温で水と容易に反応しアンモニアを生成する。また、十分な量の超純水を溶媒としたため、生成したアンモニアはすべて水中に溶解したと考えられる。したがって窒化マグネシウムの生成量は、プラズマ窒化処理後のナノ粒子を水と反応させて生成したアンモニア濃度で推定することが可能である。

本実験では、窒化マグネシウム生成量を評価するためにアンモニウムイオンパックテスト（共立理化学研究所, KR-NH4）を使用した。これはインドフェノール青比色法を用いて試料溶液中のアンモニウムイオン濃度を測定するものであり、アンモニウムイオン濃度とパックテスト反応後の溶液色（青）の濃度が比例する。

測定手法は、プラズマ窒化処理後のナノ粒子 1.5 g を 15 mL の超純水とよく混ぜたものを 3 サンプル作成し、それぞれ静止 10 分後の上澄み液に対してパックテスト

を行った。アンモニウムイオン濃度を定量的に評価するため、バックテストの色の変化を紫外可視分光光度計(日本分光株式会社, V-630iRM)によって計測を行った。実験結果のアンモニウムイオン濃度の測定値はすべて上記3サンプルの平均値を使用し、エラーバーは標準誤差を示す。

2.3 FT-IRによる窒化マグネシウム生成量の評価手法

酸化マグネシウムの窒化処理を行うことで結晶構造や官能基に違いが表れるため、ダイヤモンド水平ATR装置(株式会社システムズエンジニアリング, クエスト)を取り付けたフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)(島津製作所, IR Affinity-1)を用いた測定を行った。測定範囲は $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ とした。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化マグネシウムナノ粒子に対する加熱処理の評価

大気中で保管された酸化マグネシウムには、その表面に吸着した水分子や二酸化炭素が存在する。これらの除去には加熱処理が必要である⁸⁾。特に今回の実験で生成する窒化マグネシウムは、前述したように水との反応性が高いため、水分の除去は重要であると考えられる。そこで、酸化マグネシウムナノ粒子に対して加熱処理の予備実験を行った。本実験のみ、未加熱処理の酸化マグネシウムナノ粒子も使用するため、放電条件を合わせるため印加電圧を $V_{pp} = 36\text{ kV}$ とした。背景ガスは先行研究と同じく純窒素とした。実験結果をFig.3に示す。酸化マグネシウムナノ粒子の加熱条件は、温度を $100\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで変化させ、加熱時間は5分と10分とした。この

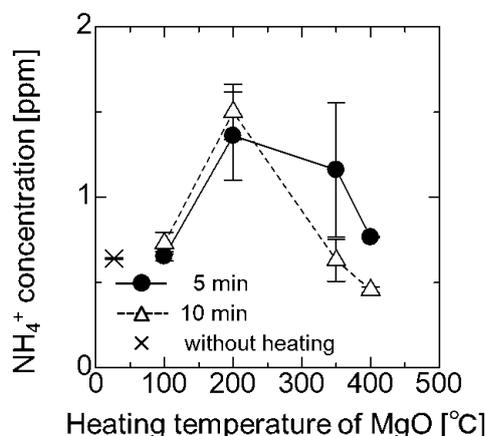


図3 加熱処理による平均 NH_4^+ 濃度変化。加熱時間は5分および10分。

Fig.3 Changes in the average NH_4^+ concentration with different pre-heating temperature. Pre-heating time is 5 and 10 minutes, respectively.

実験から、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で10分間の加熱処理を行った際に、最も高いアンモニウムイオン濃度 1.5 ppm が得られた。この $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10分加熱の処理を行った際には、他の条件と比較し、プラズマ窒化処理中の粒子の飛散が均一化され、プラズマ窒化処理が均等になされていることを確認した。この要因として、加熱処理によって酸化マグネシウム表面の水分の除去および表面OH基の脱着が起こり⁹⁾、粒子径を変化させた可能性が考えられる。今回の実験では、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10分加熱後の粒子径が均一的な粒子の飛散に適したと考えられる。以降の3.2および3.3節の実験では、酸化マグネシウムナノ粒子に対し、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で10分間の加熱処理を行った。

3.2 背景ガスに窒素水素混合ガスを使用した窒化処理

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%)とした場合の結果をFig.4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。この要因は三つ考えられる。一つ目は、窒素と水素の混合プラズマ中では、 NH_3^+ 、 NH_3 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¹⁰⁾と考えられる。二つ目は、窒素水素混合ガス中による放電で生成したHラジカルの影響である。このH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¹⁰⁾と考えられる。三つ目は、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、放電形態に影響した可能性である。アンモニアのイオン化エネルギーは 10.1 eV ¹¹⁾と低く、プラズマ化しやすく放電が均一になる。この均一性がプラズマ窒化処理の促進に影響した可能性がある。

一方、プラズマ照射によって直接合成されたアンモニアが測定の際に溶液に混入した可能性も考えられ、その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Fig.5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、プラズマ窒化処理効果は促進されたと考えられるが、アンモニアの吸着に関しては材料分析などを行い精査する必要がある。

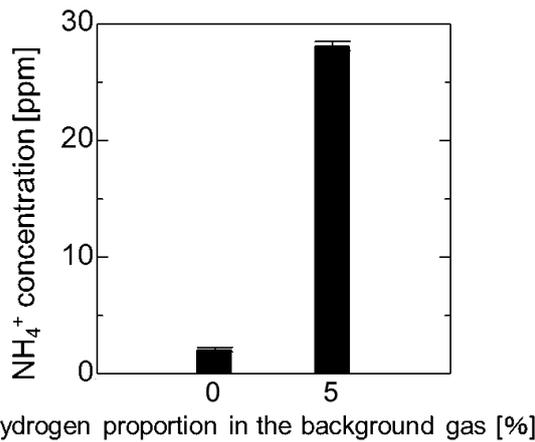


図4 背景ガス中の水素割合による NH₄⁺ の濃度変化
Fig.4 Changes in the average NH₄⁺ concentration with different proportions of hydrogen in the background gas.

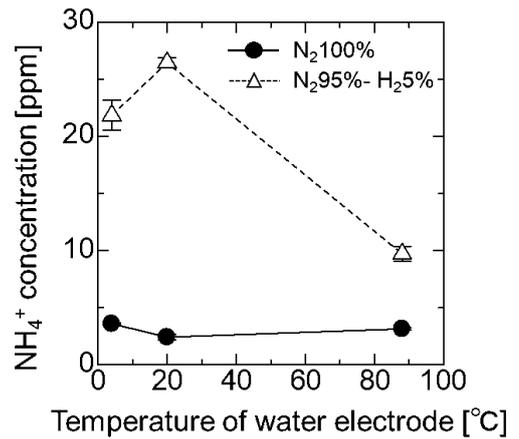


図6 水電極温度による NH₄⁺ の濃度変化
Fig.6 Changes in the average NH₄⁺ concentration with different temperature of water electrode.

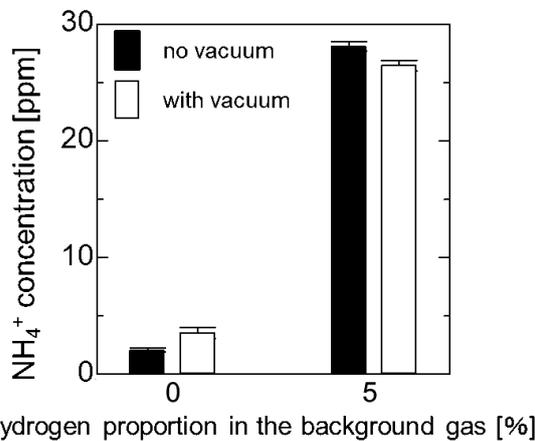


図5 処理後の真空引きを適用した場合と適用なしの場合とで得られた NH₄⁺ の濃度変化
Fig.5 Changes in the average NH₄⁺ concentration when the vacuum was last applied or not at different proportions of hydrogen in the background gas.

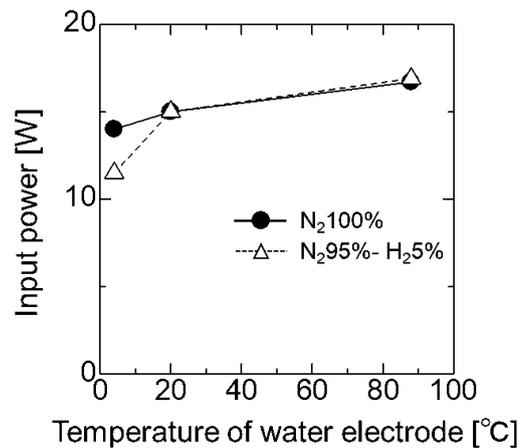


図7 水電極温度による投入電力の変化
Fig.7 Changes in the average input power with different temperature of water electrode.

3.3 反応領域の温度変化の評価

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%)とした場合とで、使用する水電極の温度を変化させた際の結果を Fig.6 と Fig.7 に示す. グラフに示した温度は、プラズマ窒化処理直前の水温であり、投入電力は平均放電電力を表す. この結果から、背景ガスに純窒素を使用した場合には、測定したアンモニウムイオン濃度が水温にほとんど影響されないことが分かる. 一方、背景ガスを窒素水素混合ガスとした場合には、水電極温度を 88℃としたことで測定濃度が 20℃の時に比べ、半分以下の数値となった. また Fig.7 が示すように、水電極温度変化によって放電電力は 11.5 W から 16.9 W の間を遷移しており、Fig.6 の結果と比較することで、測定されたアンモニウムイオン濃度が投入電力

に依存しないことが示された. この要因としては二つ考えられる. 一つは、水温が化学反応における平衡状態に及ぼす影響である. 窒素水素混合ガス雰囲気下のプラズマ中で生じる NH_(s)⁺, NH_(s)等のイオンや活性種が起こす窒化反応が、高温条件下では促進されにくいと考えられる. もう一つは、高温領域では NH_(s)⁺, NH_(s)等のイオンや活性種の生成量の低下による影響が考えられる.

3.4 FT-IRによる試料分析

FT-IR によって試料分析を行った結果を報告する. Fig.8~11 にはそれぞれ、未処理の酸化マグネシウムナノ粒子、加熱処理 (200℃, 10分間) のみを行った酸化マグネシウムナノ粒子、純窒素雰囲気下におけるプラズマ窒化処理後のナノ粒子、窒素水素混合ガス(窒素 95%, 水素 5%)雰囲気下におけるプラズマ窒化処理後のナノ粒子の FT-IR スペクトルを示す. 結果から 2400 cm⁻¹付近

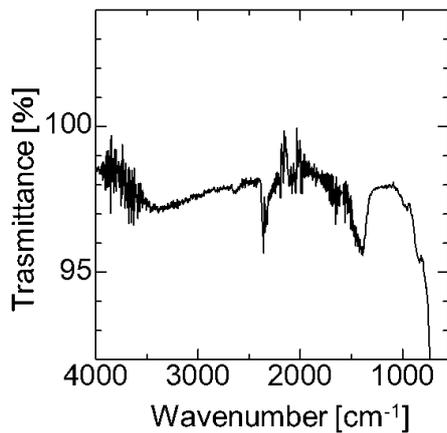


図8 未加熱 MgO 粒子の FT-IR スペクトル
Fig.8 FT-IR spectra of MgO particles without pre-heating.

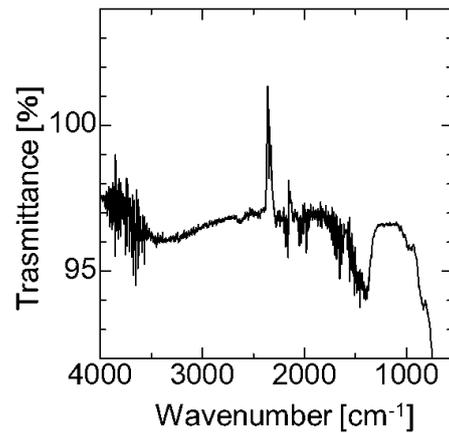


図10 窒素雰囲気下で DBD 処理を行った MgO 粒子の FT-IR スペクトル
Fig.10 FT-IR spectra of MgO particles treated by DBD under the pure nitrogen.

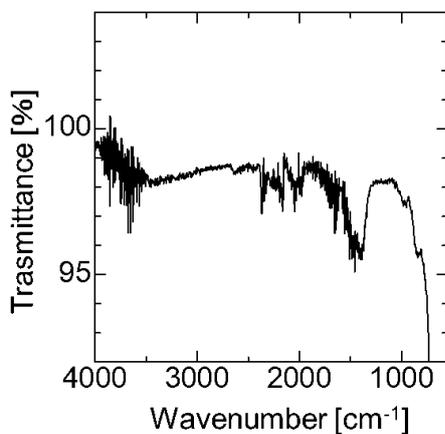


図9 加熱処理を行った MgO 粒子の FT-IR スペクトル (加熱条件: 200℃, 10分間)
Fig.9 FT-IR spectra of MgO particles pre-heated. (pre-heating condition is 200℃, 10 min)

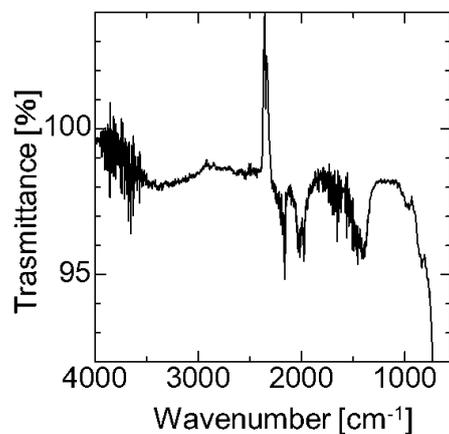


図11 窒素水素混合ガス中で DBD 処理を行った MgO 粒子の FT-IR スペクトル
Fig.11 FT-IR spectra of MgO particles treated by DBD under the mixed gas of nitrogen and hydrogen.

のピークが最も異なっており、他の位置ではほとんど違いが見られなかった。

窒化マグネシウムの吸収ピークは 2080 cm^{-1} 、 1410 cm^{-1} 、および 660 cm^{-1} 付近に現れ¹²⁾、また酸化マグネシウムの吸収ピークは 441 cm^{-1} 付近に現れる¹³⁾。結果から違いが見られた 2400 cm^{-1} 付近のスペクトルは、二酸化炭素による吸収ピークが現れることから、窒化処理の影響によるものではないと考えられる。Fig.8~11 のそれぞれの場合で観測された 1400 cm^{-1} 付近の吸収ピークは C=O 結合によるものである¹⁴⁾。このことから酸化マグネシウムが炭酸化している可能性が考えられる。今回の FT-IR の測定からは窒化マグネシウムの吸収スペクトルが観測されず、プラズマ窒化処理による窒化マグネシウムの生成は確認できなかった。今後、窒化マグネシウムの生成量

を増やすことで、FT-IR による分析が可能になると思われる。さらに、試料表面に存在する元素の定量分析が可能な X 線光電子分光法 (XPS) により、窒化処理の効果、および 3.2 節で触れたアンモニアの吸着を確認することも検討すべきであろう。

4. 結論

本稿ではまず、酸化マグネシウムナノ粒子に対する加熱処理の評価を行った。その後、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%) とした場合とで酸化マグネシウムナノ粒子に対する窒化処理効果の検討を行った。実験結果からは、窒素水素混合ガス雰囲気の方が純窒素雰囲気下の時に比べて約 14 倍の濃度が得られた。水電極の温度変化に対しては、背景

ガスが純窒素の場合はほとんど影響を受けず、窒素水素混合ガスの場合ではその影響が大きいという結果が得られた。よって、背景ガスに窒素水素混合ガスを使用することでより反応活性なイオンや活性種が生成されてプラズマ窒化処理が促進されるが、これらのイオンや活性種が起こす化学反応の平衡状態およびイオンや活性種の生成量には水温が影響すると考えられる。最後に FT-IR を用いて窒化マグネシウムの生成を評価しようとしたところ、プラズマ窒化処理後の試料と処理前の試料のスペクトルとで大きな違いは見られなかった。

本研究は、まだ研究初期段階であり、窒化処理量も実用化レベルにはまだ至っていない。しかし、プラズマの生成条件等を変化させることにより、プラズマ窒化処理の効果を飛躍的に上げることに成功した。今後研究が発展することで、実用化レベルに到達する可能性は十分考えられる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 16H06790 の助成を受けたものです。また、東京工業大学工学院/環境・社会理工学院の協力を得ております。深く感謝致します。

参考文献

- 1) T. Yabe, S. Uchida, K. Yoshida, K. Ikuta and T. Okamoto : An overview of Entropia Laser Initiative. AIP Conference Proceedings **830** [21] (2006) 21-30
- 2) T. Yabe, S. Uchida, K. Ikuta, K. Yoshida, C. Baasandash, M. S. Mohamed, Y. Sakurai, Y. Ogata, M. Tuji, Y. Mori, Y. Satoh, T. Ohkubo, M. Murahara and A. Ikesue : Demonstrated fossil-fuel-free EnergyCycle using magnesium and laser. Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 261107-1-261107-3
- 3) 矢部 孝, 内田成明 : レーザー推進と新エネルギーサイクル. レーザー研究, **34** (2006) 408-413
- 4) 矢部 孝 : マグネシウムとレーザーを用いた再生可能エネルギーサイクル. J. Plasma Fusion Res., **83** (2007) 578-582
- 5) 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, **38** (2018) 347-354
- 6) 小島由継 : アンモニアによる水素貯蔵と運搬. 表面科学, **36** (2015) 583-588
- 7) 田中 学, 高橋康夫, 牛尾誠夫, 西口公之 : 窒化プロセスに対するプラズマ放電の効果. 溶接学会論文集, **12** (1994) 277-283
- 8) M. Haneda, K. Kato and S. Sakai : Evaluation of Physico-Chemical Properties of Magnesium Oxide. Annual report Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology, **5** (2017) 44-51
- 9) 科学技術庁 : 酸化マグネシウムに関する研究. 無機材質研究所研究報告書第 11 号, 1977
- 10) 佐藤貴康, 明石和夫 : プラズマ窒化による Ti-6Al-4V 合金の表面改質. 軽金属, **42** (1992) 650-656
- 11) N. Sugimura, A. Furuya, T. Yatsu and T. Shibue : Formation of Ammonium Ion Adduct Molecules in Positive Direct Analysis in Real Time (DART) Ionization Mass Spectrometry. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **62** (2014) 25-27
- 12) K. Itatani, A. Kishioka and M. Kinoshita : Properties of Magnesium Nitride and Related Compounds. Gypsum & Lime, 1994 (1994) 202-210
- 13) J. Wu, H. Yan, X. Zhang, L. Wei, X. Liu and B. Xu : Magnesium hydroxide nanoparticles synthesized in water-in-oil microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science, **324** (2008) 167-171
- 14) A. Zecchina, S. Coluccia, G. Spoto, D. Scrano and L. Marchese : Revisiting MgO-CO Surface Chemistry : An IR Investigation. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **86** (1990) 703-709