公開用

終了報告書

<u>SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)</u>

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「水素・アンモニアの製造基盤技術」

研究題目「新熱化学プロセス:アルカリ金属を用いた新熱化学」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成28年3月31日 研究担当者: 小島 由継 所属研究機関: 広島大学 目次

- 1. 本研究の目的
- 2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
- 3. 研究開発実施内容
- 3-1. ①アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成
- 3-2. ②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成
- 3-3. ③アルカリ金属系物質に対する耐腐食性材料の開発
- 3-4. まとめ
- 3-5. 今後の課題
- 3-6. 参加者
- 4. 外部発表実績
- 5. 特許出願実績
- 6. 参考文献
- 図表一覧
- 図1 アンモニアエコノミーのイメージ図
- 図2 アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成プロセスの概略図
- 図3 窒素圧1MPa下でのLiの窒化反応特性
 - (青:Heat flow, 黒:試料温度, 緑: 圧力)
- 図4 Liと窒素1MPaの反応で得られた生成物のXRD 測定結果
- 図5 リチウム窒化物 Li₃N と水の反応装置
- 図 6 Li₃N と水蒸気(H₂O)@80°Cの反応で得られた気体生成物の GC 測定結果
- 図7 Li₃Nと水蒸気(H₂O)@100 °Cの反応で得られた固体生成物の XRD 測定結果
- 図8 Na₂Oの熱分解反応に用いた反応装置
- 図 9 (左)反応装置室温部の写真,(右)固体試料の XRD 測定結果
- 図 10 (左)熱処理前の Ni 試料容器と Na₂O, (右)熱処理後の Ni 試料容器
- 図 11 (左)反応生成物の XRD 測定結果, (右)熱処理後の Mo 試料容器
- 図 12 Na₂O を 500 °C での熱処理した場合の反応プロセスの概略図
- 図13 熱・電気ハイブリッドプロセスを用いた熱エネルギー・水素変換
- 図 14 (左)Na₁₅Sn₄合金の反応前後の XRD 測定結果,(右)熱処理後の Al 試料容器
- 図 15 Na₁₅Sn₄合金の分解率の時間依存性
- 図 16 インコネル試験片の熱処理前後の写真 (左)熱処理前,(右)熱処理後
- 図 17 熱処理後の試験片の XRD 測定結果
- 図 18 Na₂O 及び Na₂O₂を塗布し熱処理した試験片の SIMS 分析結果

- 表1 水素キャリアの特性(*1,1 MPa, 298 K, *2, 0.1 MPa, 240 K)
- 表 2 Li₃N と水蒸気(H₂O)@80-100 °C (47-100 kPa)の反応条件と結果
- 表3 MALT II を用いたスクリーニング結果

1. 本研究の目的

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化 炭素を発生しない再生可能エネルギー(太陽熱・光 、地熱、風力等)を高効率的に利用す る社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が 低い上に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有し ている。これらの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは 他の再生可能エネルギーに比べて経済的になることが報告されている(Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132)。

再生可能エネルギーの中で、究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エネ ルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギーの量は人類が消費している1次エネ ルギー量の約1万倍も大きい。(http://www.iae.or.jp/publish/kihou/26-4/05.html)。地上で実 際に利用可能な量は現在の人類のエネルギー消費量の約50倍である(山田興一・小宮山 宏「太陽光発電工学」ISBN 4-8222-8148-5)。太陽熱はレンズや反射鏡等を用いて太陽光 を集光することで高効率に利用できる長所を持つ。具体的には、この太陽熱を用いた発 電は太陽光発電に比べて高コストな太陽電池を使う必要がない、太陽電池より反射鏡の ほうが製造・保守の面で有利、エネルギー密度が低い自然エネルギーを利用するのにも 関わらずエネルギーの集中が可能、蓄熱により昼夜問わず 24 時間の大規模・安定操業が 可能であると言った点が挙げられる。ところが電気を大量に貯蔵・輸送することは困難 であり、エネルギー密度が高く、且つ二酸化炭素発生の無い地球環境に優しい二次エネ ルギーが必要となる。水素はクリーンで貯蔵・輸送が可能な二次エネルギーとして考え られてきたが、常温・常圧で気体であり、高密度化するためには極低温或いは数 10 MPa 以上の高圧を要する。そこで、水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(エネルギーキャリア) に変換して利用するエネルギーシステムが必要となる。アンモニアは質量水素密度が 17.8%、液体の体積水素密度が液体水素の 1.5 倍(10.7 kgH2/100L)と高く、室温、1 MPa 以 下で液化できる。また、水素発生に要するエネルギーは燃焼エネルギーの 10%程度であ り、カーボンフリーな優れたエネルギーキャリアとして利用できる。

アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会(アンモニアエコノミー、図1) を構築するためには、太陽熱からの CO₂ フリーの水素を利用したアンモニア (グリーン アンモニア)製造技術開発が必要である。太陽光を集熱システムによって集熱し、この 熱を蓄熱して熱化学法あるいは水蒸気電解法により水素を 24 時間製造する。水素の製造 効率は温度が高いほど向上するものの、24 時間連続運転するためには 650 ℃ 対応の蓄熱 材が必要となる。また、集熱システムや水素製造システムの構造材料を汎用材料である ステンレススチールとするために、供給される熱の温度はその耐熱温度 (650 ℃)とな る。実際の水素製造では熱交換によって集熱システムの熱が利用されるため温度が下が り 600 ℃ 以下で利用されることが想定される。太陽熱から製造された水素は、アンモニ アに変換された後に消費地にアンモニアタンカー等で輸送される。消費地では、「水素キ ャリア」として直接、或いは水素製造プラントで水素に変換された後、家庭の燃料電池 用燃料、燃焼用燃料として供給され、一部はエネルギーセキュリティーのために備蓄さ れる。また、アンモニアは燃焼しても二酸化炭素を発生しないため、「エネルギーキャリ ア」として大規模発電や内燃機関等に利用される。

本研究開発課題である太陽熱を用いたアンモニア (NH3) に競合する水素キャリアとし てメチルシクロヘキサン (有機ハイドライド)、メタノール (CH₃OH)、ジメチルエーテ ル((CH₃)₂O)、液体水素がある。それらを水素輸送に利用する場合の特性を表1に示す。 水素キャリアとしてのアンモニアの特性は、メチルシクロヘキサン、メタノールの水蒸 気改質 (CH₃OH/H₂O)、ジメチルエーテルの水蒸気改質 ((CH₃)₂O/3H₂O) よりも質量水素 密度、体積水素密度の面で優れている。まず、アンモニアは20 ℃ での圧縮により0.86 MPa で液化し、液体状態での水素貯蔵量 17.8 質量%は、メチルシクロヘキサンの2倍以上、 ジメチルエーテルやメタノールの約1.5倍となる。また、体積水素密度は10.7~12.1 kg/100 L で、液体水素と比べても 50%以上も高く、このことから、アンモニアは「高容量の水 素輸送媒体」ということができる。しかも、アンモニアを分解して水素を放出させるの に要するエネルギーはメチルシクロヘキサン、メタノール、ジメチルエーテルよりも低 く、より効率的に水素に変換することが可能である。アンモニアはプロパンと同様の条 件で液化できるため、少量~大量エネルギー輸送に向いている。メタノールやジメチルエ ーテルの水蒸気改質では水素放出時に CO2 が発生する。また、空気中にわずか 0.04%含 まれる炭酸ガスを集めて水からメタノールやジメチルエーテルを合成することは技術的 には可能であるが製造時のエネルギー効率が低いものと考えらえる。アンモニアは水素 から製造するため、水素よりも製造コストは上昇するものの、貯蔵、輸送の工程も含め ると液体水素よりも低コストとなる(http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132)。世界の一次エネル ギー消費量は石油換算120億トン、日本では5億トン(2010年(H22年))である。このエネ ルギーをすべてアンモニア等の水素キャリアで賄った場合の重量を表1に示す。メチル シクロヘキサンは石油系インフラを利用可であるが、生産量を6倍以上に増強する必要 がある。水素放出後生成する大量のトルエンの回収貯蔵方法の確立も課題である。メタ ノール、ジメチルエーテルを用いた場合、水蒸気改質で水素を発生させるが、二酸化炭 素の回収方法が技術課題である。アンモニアは世界で230億トン、日本で10億トン必要 である。アンモニアは空気中の窒素から製造されるため、分解により水素を生成した際 に放出される窒素は回収する必要が無い。アンモニア、メチルシクロヘキサン、メタノ ール、ジメチルエーテル、液体水素をエネルギーキャリアとして燃焼に利用した場合も、 必要量は水素キャリアの場合とおなじである。日本では石油換算で年間5億トンの一次 エネルギーを使用している。アンモニアのエネルギー密度は原油の約1/2であり、2.5億 トン/年で CO2 フリーのアンモニアが製造、利用されると年間 25%の CO2 削減が、8 億ト ン/年では年間 80%の CO2 削減が可能である。

太陽エネルギーをエネルギーキャリアであるアンモニアに変換する技術の開発に必要 な要素技術として水素製造が挙げられる。アンモニア合成に必要な水素の製造は主に天 然ガスや石炭等の化石燃料の改質によって行われており、資源的また二酸化炭素の排出 という環境的な問題を有しているのが現状である。従って、これを太陽熱からの水素に 転換する必要がある。そこで、新 IS プロセス開発グループでは、太陽熱(600 °C 以下)を 利用し、水から水素、或いは、水と空気(窒素)からアンモニアを合成する技術の開発を行 う。水を直接分解するには 4000 °C 以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは 困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏や かな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。中でも熱化学 IS プロセスは、有望なエネルギー変換技術としてこれまでに先行研究が多くなされてお り、本プロジェクトにより制御温度の低温化(600 ℃ 以下)が達成されれば、水素製造技術 としての実用化への期待がさらに高まる。また、IS プロセスをベースとしたアンモニア 合成サイクル(ISN サイクル)についても検討が行われる。

本研究機関では、上述の IS プロセスとは異なる新熱化学プロセスの研究開発を実施す る。具体的には、熱のみでの還元が可能なアルカリ金属(M:Li、Na、K)を利用し、600 °C 以下の温度で水と空気から直接アンモニアを合成する技術、及び水から水素を製造する 技術について検討を行う。このアルカリ金属を用いたエネルギー変換技術は、研究代表 者らが低温型熱化学水分解技術として 2012 年に報告した研究成果が基礎となっており、 これまでに類似の研究が成されていないことから新規性、独創性が認められる。これら の技術の優位性としては、低温(500 °C 以下)で制御が可能であり、蓄熱を用いて長時間利 用する技術として期待されることが挙げられるが、トレードオフとして理論的な最大エ ネルギー効率は低くなる。本研究では、このアルカリ金属を含む物質の腐食性が、研究 の円滑な遂行における阻害要因となり得るため、耐腐食性材料の研究開発を並行して実 施する。上述のように、アルカリ金属元素は、その反応性の高さから危険視され、利用 を避けられてきた経緯があるが、リチウムイオン電池やナトリウム-硫黄電池等の高容量 電池に用いられるなど、実用材料としての利用が進められている。このように、近年利 用技術が確立されつつある軽元素を積極的に用いることで、<u>革新的な技術が創出される</u> ことが期待される。以下に、具体的な研究開発内容を項目ごとに記載する。

アルカリ金属を用いた熱化学プロセスにおける最も重要な特徴は、アルカリ金属の還元 反応が熱のみで比較的低温で実現できる点である。この現象は、一般的な酸化物の熱還元 が1000 °C 以上の高温で分解によって起こることと大きく異なり、アルカリ金属系でのみ 実現する反応であると考えられる。このアルカリ金属の低温熱還元を物質制御の観点から みると、生成するアルカリ金属は融点が低く、比較的低温で液化し、その温度に応じた蒸 気圧分が気体として存在できるため、その気体を反応場から分離することで更なる熱力学 な制御が可能であると考えられる。加えて、軽元素系のみで構成されていることから、固 相を含む反応であっても拡散が速く、優れた動力学特性を示すことも期待される。

当研究機関のこれまでの研究成果において、反応で生成する気体生成物を反応場から積極的に分離し、エントロピーの制御(エントロピーの増大)を行なうことで、500 ℃以下で アルカリ金属の熱還元を制御できる可能性が示されている。一般的に、化学反応の熱力学 特性は以下に示すギブズの自由エネルギー変化(ΔG)によって表わされる。

$$\Delta G = \Delta H^0 - T \Delta S \tag{1}$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \operatorname{Rln}(P_0/P_{\rm pro}) \tag{2}$$

ここで、 ΔH^{0} は標準反応エンタルピー(kJ/mol)、 ΔS は反応エントロピー(J/mol·K)、 ΔS^{0} は標準反応エントロピー(J/mol·K)、T(K)は反応温度、R は気体定数(8.314 J/mol·K)、 P_{0} は標準圧力(~100 kPa)、 P_{pro} は気体生成物の圧力(kPa)を表す。 $\Delta G = 0$ となる状態は、熱力学的平衡状態である。ある反応が自発的に起こる一般的な条件は、エンタルピーが負($\Delta H < 0$)のまり発熱反応で、且つエントロピーが正($\Delta S > 0$)である場合で、ギブスの自由エネルギーは負の値をとる。従って、このような反応では熱力学的に、外部からのエネルギー投入を必要とせず反応が進行する。一方で、吸熱反応($\Delta H > 0$)の場合は、熱力学的に反応を進行さるために反応のエンタルピー、及びエントロピーに応じた温度(熱)が必要である。

吸熱反応において、ギブズの自由エネルギー変化の値が負となるために必要な温度を下げる、つまり反応が進行する温度の低温化を行うためには、気体反応物質及び気体生成物の 圧力を制御すればよいことになる。これはすなわち、式(2)中のエントロピーを制御する(反 応エントロピーを増大する)ことを意味している。この様なエントロピーを制御すること により平衡状態となる反応温度をシフトさせ、且つ連続的に反応を進行させる技術が非平 衡反応技術である。

①アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成

アルカリ金属を用いたアンモニア合成反応プロセスの一例を示す。

$3M + 1/2N_2$	\rightarrow	M ₃ N	(3)
M_3N+3H_2O	\rightarrow	$3MOH + NH_3$	(4)
3MOH + 3M	\rightarrow	$3M_2O + 3/2H_2$	(5)
3M ₂ O	\rightarrow	$6M + 3/2O_2$	(6)

上記プロセスを構成する各反応について、(3)、(4)、(5)式で表わされる反応についてはす でに既知のもの或いは 500 ℃ 以下で反応が進行することが確認されているものであるが, 実用化を視野に入れた反応制御条件の最適化については行われていない。また、反応(6) については、600 ℃ 以下で制御できるか否かを調査する必要がある。従って、本研究で は、これら反応について、種々の圧力や温度で実験を行い、得られた生成物の分析を行 うことで、各反応の反応温度や圧力といった条件及び反応率等を詳細に調査する。得ら れた研究結果を基に上記反応プロセスの改良及び新規プロセスの創出を行う。有望だと 判断されたプロセスについて、反応速度評価を実施し、必要に応じて反応場や触媒の研 究に着手する。反応プロセスの特性(制御温度、エネルギー変換効率等)を理解したうえで、 実用化に向けたシステム設計を行い、小型試作機の作製及び連続運転による耐久性の調 査を進める。

【項目1】反応プロセスの検討

- 【項目2】反応条件の調査及び制御
- 【項目3】反応速度評価及び制御
- 【項目4】耐久性評価

②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成

アルカリ金属を用いた水素生成反応プロセスを示す。

2MOH(s) + 2M(l)	\rightarrow	$2M_2O(s) + H_2(g)$	(7)
$2M_2O(s)$	\rightarrow	$M_2O_2(s) + 2M(g)$	(8)
$M_2O_2(s) + H_2O(l)$	\rightarrow	$2MOH(s) + 1/2O_2(g)$	(9)
$M(\sigma) \rightarrow N$	A(s)	\rightarrow M(1)	(10)

本系においては、研究代表者らによって Na を用いた場合に 500 ℃ 以下で水素生成が可 能であることが報告されている。この際、反応率(7)及び(8)の反応率は 80%以下、反応(9) はほぼ 100%であった。また、500 ℃ 程度で反応を行った場合、少なからず容器が腐食さ れるという結果が得られている。そこで、本研究では、反応(7)及び(8)の反応率向上を目 的とした研究を実施する。具体的には、制御条件の調査による反応制御因子の解明及び 条件の最適化を行うと共に、異種のアルカリ金属等を複合化し、反応条件の制御(更なる 緩和)を試みる。また、これまでの研究では反応速度に関する知見は得られていない。そ こで、反応性の高いアルカリ金属を含み開放系(流通系)での反応制御が困難である本系の 反応速度評価技術の確立、及びそれを用いた評価を実施する。得られた結果を基に、必 要に応じて反応場や触媒といった反応速度制御に関する検討も行う。さらに、小型の水 素生成試験機を作製し、連続運転による実用的な特性評価を実施する。加えて、本プロ セスを基にした新規プロセスについても検討を行う。以上の研究開発により、反応プロ セスの特性(制御温度、エネルギー変換効率等)を理解したうえで、実用化に向けたシステ ム設計を行い、スケールアップ等を段階的に進める。

- 【項目1】反応条件の調査及び制御
- 【項目2】反応速度評価及び制御
- 【項目3】耐久性評価

③アルカリ金属系物質に対する耐腐食性材料の開発

一般的にも良く知られるように、高温においてアルカリ金属或いはその化合物を利用 する際には、その腐食性が問題となる。特に、本研究課題では実用化を視野に入れある 程度大きなスケールでの利用が想定されるため、利用時の安全性を考えると耐腐食材料 の開発は必要不可欠な研究課題である。そこで、アルカリ金属及びそれらの化合物であ るに対する耐腐食性材料を見出すことを目的とした研究開発を行う。具体的には、候補 材料である耐腐食性が期待される高融点純金属、炭化物、酸化物を、600 ℃以下の所定 の温度にて、アルカリ金属、酸化物、過酸化物、水酸化物、水和物、窒化物と反応させ た後、材料について、表面分析をはじめとした種々の分析手法を用いて、材質変化(組成、 化学状態分析)、深さ方向への浸食性等について系統的な知見を得る。得られた結果を基 に、腐食のメカニズムを明らかにし、容器材料の目処付けを行う。また、耐腐食性が認 められた材料を溶射等により汎用材料の表面に吹き付け処理を行う等、反応容器の低コ スト化についても検討する。最終的には、上記研究開発課題①アンモニア合成及び②水 素生成プロセスに対して有望な耐腐食材料を選定し、小型試作機の作製や改良を行い、 連続運転や実際の反応を用いた耐久試験等を実施する。

【項目1】耐腐食材料の検討

【項目2】腐食性調査

【項目3】表面処理材の検討

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

①アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成

研究開発目標

600 °C 以下、24 時間以内で各反応の反応率 90%以上、アンモニア製造効率 30%以上達成 課題③で選定した耐食材料を用いて小型試作機を作製し、それを用いた特性評価

アルカリ金属を用いたアンモニア合成反応プロセスは、これまでに報告の無い技術で あるため、まずは最適な反応プロセス及び反応制御条件を見出す必要がある。特に、本 課題では、物質移動を効率的に制御し、非平衡反応環境を利用することで反応温度の低 温化(600 ℃以下)を実現しているため、各反応それぞれの反応条件を見極め、その後反応 条件の最適化及び反応速度の制御を段階的に進める。1 反応サイクルを 24 時間以内に制 御できることを最低条件として設定し、有望と判断された反応プロセスについてこれを 達成するための反応条件及び速度制御を行う。最終的には、実用化を視野に入れた小型 試作機を設計、作製し、それを用いた連続(サイクル)運転を行うことで、耐久性について の知見を得る。

【マイルストーン】

H26 年度末: 新規プロセスの探索/創出、プロセス全体の反応率 60%以上(現状データ無) を目指す。

②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成

研究開発目標

600 °C 以下、24 時間以内で上記反応(7,8)の反応率 95%以上、水素製造効率 40%以上達成 課題③で選定した耐食材料を用いて小型試作機を作製し、それを用いた特性評価

アルカリ金属を用いた水素生成反応プロセスについて、その特徴は【項目1】のアンモ ニア合成プロセスと類似である。本研究期間では、最終的に反応率 95%以上を達成する ため、反応条件の研究及び最適化を主な研究課題とする。また、これまで行われていな い反応速度の評価を行うため、その評価技術を確立する。反応速度の目標は、【課題①】 アンモニア合成と同様に、1 反応サイクルを 24 時間以内に制御することとする。最終的 には、小型の水素生成試験機の設計、作製を行い、連続運転による実用的な特性評価を 実施する。

【マイルストーン】

H26 年度末: 真空下、600 °C 以下で反応(7)、(8)の反応率 85%以上(現状、80%以下)を目 標に、反応条件調査及び最適化を行う

③アルカリ金属系物質に対する耐腐食性材料の開発

研究開発目標

課題①アンモニア合成及び②水素生成サイクル用小型試作機の作製(g スケール以上)、実 用特性評価

耐腐食性材料は、【項目1】【項目2】のいずれにおいても必要であるため、これらと並行して研究開発を進める。これまで、アルカリ金属に関する耐食材料に関する研究は、鉄系材料については検討がなされているものの、有効な材料が提案されるには至っていない。 従って、本研究では、鉄系材料に加え、純金属、セラミックス等を候補とし、その耐食性 を評価することで候補材料を選定する。また、実用を視野に入れ、汎用的な基材上に候補 材料を表面処理する技術について検討を行う。最終目標は、得られた知見を基に試作機を 設計、作製することとする。

【マイルストーン】

H26年度末: 耐腐食材料の探索、目処付けを行う。耐食性評価及び分析方法を確立する。

3. 研究実施内容

3-1. ①アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成

図 2 に上記反応式(3-6)で表されるアルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成プロセ スの概略図を示す。反応(5)の水酸化物と金属の反応、及び反応(6)の酸化物の熱還元につ いては、②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成と重複する反応であるため、ここでは、 反応(3)及び(4)について反応特性を評価した。反応(3)の窒化反応について、Na 或いは K は安定な窒化物を形成しないため、M に Li を用い、その反応特性評価を行った。Li の窒 化反応については、これまで幾つかの研究例があり、文献、論文、特許等にその反応に 関する報告が成されている。熱力学的には発熱反応で安定な窒化物 Li₃N が生成する反応 であるため、理論的には外部エネルギーの投入を必要とせず室温で制御可能である。し かしながら、実際には 200 ℃、窒素 1 MPa で数時間、或いは室温で数日といった条件が 必要であるとされている。特に、このような固相-気相反応において、一般的に反応速度 を向上させるために有効であるとされる高圧条件下では、速やかに Li 表面が窒化するた め低温では反応速度が向上しないことも明らかになっている。そこで、Li の窒化反応に おける動力学制御因子の理解を目的とし、異なる反応条件下でその反応特性を評価した。 図3に窒素1MPa下におけるLiの示差走査熱量測定(DSC)の結果を示す。昇温に伴い室 温付近から緩やかな発熱反応が見られ、その後 50 ℃ 付近で急激に反応が進行したこと を示す発熱ピークが確認された。この際、反応熱により 60 ℃ 程度まで試料温度が上昇 していることから、反応が速やかに進行していることがわかる。図4に示した粉末X線 回折(XRD)測定結果から、反応生成物はLi₃Nであることが分かった。Li及びその他の生 成物に由来する回折ピークが観測されていないことからほぼ 100%反応が進行している と考えられる。従って、Liの場合、(3)窒化反応は 50 ℃、窒素 1 MPa という条件下で制 御可能であると言える。また、室温及び100 ℃において、窒素圧力を上昇させるという 条件下でも反応を実施した結果、それぞれ、0.8 及び 0.5 MPa で窒化を示す発熱ピークが 観測された。反応率は、重量変化及び反応生成物の XRD 測定から見積もり、いずれの場 合もほぼ 100%であった。Li は非常に反応性が高い物質であり、微量な酸素や水と反応し 表面に酸化物或いは水酸化物膜を形成することが知られている。このような試料の表面 状態に応じて、反応特性は変化すると予想される。そこで、市販されている数種の Li を 購入し、窒素1 MPa との反応性を評価した。その結果、金属光沢を有する Li では 50 ℃ 程度で窒化反応が進行した一方で、表面が灰色の Li では 90 ℃、黒色の Li では 190 ℃ と いう温度まで昇温しなければ窒化反応が進行しないことが分かった。これは、Li の表面 状態が反応性に強く影響を及ぼすことを示唆している。

以上の結果から、清浄な表面状態を有する Li を用いれば、室温、0.8 MPa の条件下で 窒化反応を制御可能であると結論される。

反応式(4)で示されるアンモニア(NH₃)生成反応については、一般に発熱反応で容易に進行するとされている。しかしながら、これまでに行った我々の研究では、Li₃N と H₂O を 等モル程度で反応させた場合、反応があまりに急激に進行するため、NH₃ではなく H₂ と N₂が生成することが分かっている。そこで、本研究では、図 5 に示す反応装置を用いて NH₃ 生成反応についての評価を行った。装置下部の容器には水が充填されており、ここ をマントルヒーターで 80-100 ℃ に加熱することで約 47-100 kPa の水蒸気を発生させる。 Li₃N はライン上部に置かれ、容器下部で発生した水蒸気と反応する。容器上部はガスク ロマトグラフィー(GC)と接続されており、反応後、速やかに気体生成物の分析を行うことが可能である。表1に反応条件とGC測定結果のまとめ、図6にGC測定結果、図7に反応後の固体生成物のXRD測定結果を示す。ここで、GC測定においては、NH3を検出するため、比較的気体との相互作用が弱いカラムを使用したため、H2とN2は分離されず約1.5分程度で検出される。NH3の検出時間は約6分である。反応初期(30-60分)では、NH3の生成は確認されずH2とN2のみが観測された。これは、本実験条件では、発熱反応による急激な反応により局所的に試料温度が上昇し、その結果NH3ではなくH2とN2が生成する(NH3の分解条件が満たされる)ことを示唆されている。その後、反応時間が長くなると徐々にNH3生成量が増加し、180分後にはGCでNH3のみが観測された。固体生成物はXRD測定よりLiOH及びその水和物であることが確認されている。この結果は、生成物であるLiOHや水和物の量が増加するにつれてLi₃NとH2Oの接触が困難になる、つまり反応が緩やかになることで局所的な温度上昇が抑制され、NH3が生成可能な条件になったことを示唆している。

以上の結果から、Li₃N と H₂O の反応は発熱反応で比較的容易に進行するが、単純に両 物質を反応させた場合は、反応熱による局所加熱により NH₃を得ることが困難であるこ とが明らかになった。従って、NH₃の収率を向上させるためには、適切な反応環境を構 築する必要があることが示唆された。

上記の実験及びこれまでの研究¹⁾によって、Li を用いれば反応(5)までは制御可能であることが示された。しかしながら、反応(6)については Li の融点が高いため 500 ℃ 程度での蒸気圧が低く、反応(2)を用いた熱力学制御が困難である。そこで、以下に示す金属コンバージョンプロセスを含めることを検討した。

$M_2O + 2Na \rightarrow Na_2O + 2M$

(11)

このコンバージョンプロセスを用いることで、500 ℃ 程度で制御が可能であることが示 唆されている Na2O を生成することが可能となる。そこで、熱力学計算ソフト MALT II を用いて反応系のスクリーニングを行った。条件としては、①窒化反応が容易な元素、

②酸化物の熱還元が可能、或いは Na とのコンバージョンが可能な元素、とした。 表 3 に結果を示す。*s*-block では、窒化物を生成可能な Li のみが候補元素であり、その他 *p*-block では Ga と Ge、*d*-block では V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Zn が有望な元素として 候補に挙がった。一方、*f*-block では候補元素がないという結果となった。今後は、コン バージョンプロセスの利用を含め、これらの候補元素について検討を進める予定である。

3-2. ②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成

上記反応式(7-10)で表されるアルカリ金属を用いた水素生成反応プロセスについては、 これまでの研究²⁾を基に、酸化物の分解プロセスに置き換えた以下のサイクルを提案し、 研究を進めている。この熱化学サイクルでは、以前のサイクルと等量のアルカリ金属を 用いて2倍のH₂Oを分解することが可能である。

2MOH(s) + 2M(l)	$\rightarrow 2M_2$	$O(s) + H_2(g)$		(12)
$2M_2O(s)$	$\rightarrow 4M(g$	$(g) + O_2(g)$		(13)
$2M(s) + 2H_2O(l)$	$\rightarrow 2MC$	$H(s) + H_2(g)$)	(14)
$4M(g) \rightarrow$	• 4M(s)	$\rightarrow 4M(1)$		(15)

本サイクルにおいて重要な反応は式(13)で示される酸化物の分解反応であり、500 ℃ 程度

での制御が熱力学的に最も困難である。そこで、本研究では、図8に示すような反応装 置を作製し、真空条件下、500 °C で Na₂O の熱処理を行い、その反応特性を評価した。 反応容器には耐腐食性が見込まれる純 Ni、Mo 等を用い、反応管として用いた石英チュ ーブ内はロータリーポンプによって常に真空状態に保たれる。本条件下で反応が進行し た場合、生成した Na は加熱炉外の室温部に凝集し、O2 は排気されるため、試料容器内 には固体は無くなると予想される。図9にNi試料容器を用いてNa2Oを500℃まで加熱 した場合の石英チューブ室温部の写真、及び固体試料の XRD 測定結果を示す。室温部に は金属光沢を有する物質が凝集していることから、反応により Na が生成したことが示唆 された。一方、反応後の使用容器内に見られた残留物の XRD 測定を行った結果、出発物 質の Na2O 以外に、NiO、Na-Ni-O の三元酸化物に由来する回折ピークが観測された。低 強度のピークを含めると数が非常に多く、全てを帰属するのは困難であったが、腐食反 応が進行していることは明確であり、図10に示した写真からもわかるように反応容器に は変色等も見られている。図 11 に Mo 試料容器を用いて Na2O を 500 ℃ で 5 時間程度熱 処理した後に得られた生成物の XRD 測定結果、及び試料容器の写真を示す。Ni 容器と 同様に反応後に石英チューブ室温部に Na の蒸着が確認された。反応後、Mo 試料容器は Ni に比べ変形や変色が少ないことから、比較的耐腐食性が強いことが示唆された。しか しながら、試料容器内の残留物の XRD 測定結果では、Na4MoO5 に帰属される回折ピーク 及びその他同定が困難な複数のピークが観測されたことから、腐食反応は進行している と考えられる。Na2Oの生成量について、高周波誘導結合プラズマ-発光分光分析(ICP-AES) を用いて定量評価を行った。ICP-AES 測定では、生成した Na を水で洗い流し NaOH 水 溶液として分析を行った。その結果、熱処理に用いた Na2O 中の約 60%の Na が石英チュ ーブ室温部に凝集していたという結果となった。この値は、重量変化から見積もられる Naの脱離量とよく一致した。以下、図 12 に反応プロセスの模式図を示し、Naの生成メ カニズム及び Na2O の分解の可能性について議論する。前述したように、Na2O を 500 ℃ で熱処理した際、Na が生成することが分かったが、腐食相の生成を考慮すると、副反応 として以下の反応が進行していると考えるのが妥当である。

 $5Na_2O + Mo \rightarrow Na_4MoO_5 + 6Na$

(16)

この反応では、安定な三元酸化物が生成するため、比較的速やかに進行し、Naを生成すると考えられる。一方、長時間(数十時間)熱処理を行った場合、石英チューブ室温部に生成した Na が白色化する様子が見られた。これは、Na2O から生成した酸素 O2 が排気される過程で Na と反応し酸化物を形成したことによると考えられる。つまり、この結果は、熱処理初期には速やかな腐食反応によって Na が生成し、その後、緩やかな Na2O の分解反応が進行していることを示唆している。

以上の結果から、Na₂Oの分解反応は大きな吸熱反応であり、500 ℃での制御は困難で あるが、真空状態という非平衡条件下では、微量ながら反応が進行すると結論される。 しかしながら、反応速度は極めて遅く、今後更なる制御条件の最適化が必要不可欠であ る。また、Moは比較的耐腐食性が高いことが分かったが、XRD 測定等で確認できる程 度の多量の腐食相が生成することから、より高い耐腐食性を有する材料の研究開発も求 められる。

上述したように、アルカリ金属の熱化学サイクルにおいては、Na₂Oの安定性、及び強い腐食性が大きな課題であることが分かった。そこで、Naの特性を利用でき且つ Na 酸

化物より温和な条件での熱化学還元が期待される Na 合金を用いた「熱-電気ハイブリッドプロセス」を提案した。Na 合金の熱力学的安定性について、例えば、Na-Sn 系合金のうち Na₁₅Sn₄の標準生成エンタルピー ΔH^0 は、過去の論文等の結果を用いて約–10 kJ/mol と見積もられる。この値は、Na₂O の ΔH^0 = –418 kJ/mol より一桁も低い。また、腐食の要因となる酸化物等の生成を本質的に伴わないため、腐食性が低くなることも期待される。以下に示すように、本プロセスは、熱化学的 Na 合金分解(17)、発電(18、19)、水電解(20)で構成される。ここで、M は錫(Sn)をはじめとした Na と合金を形成する元素である。図 13 には本プロセスを用いた熱エネルギー-水素変換の概念図を示す。

熱還元:	Na_xM	$\rightarrow x Na + M$	(17)
電気化学:	xNa	$\rightarrow x Na^+ + xe^-$	(18)
	$xNa^+ + M + xe^-$	$\rightarrow Na_xM$	(19)
水電解:	xH_2O	$\rightarrow xH_2 + (x/2)O_2$	(20)

本研究では、作製した Na-Sn 合金の熱分解特性、及び Sn と Na の電気化学特性を評価 した。Na-Sn 合金(Na₁₅Sn₄)の熱分解には、図 8 に示した反応装置を利用し、試料容器には Al を用いた。電気化学反応については、エチレンカーボネート(EC): ジメチルカーボネ ート(DMC) = 1:1(体積比)の溶媒に電解質の NaPF₆ を 1 mol/L の濃度で溶解させた電解液 (1M NaPF₆/EC-DMC)を用いた電気化学セルを作製し、放電実験を行った。

500 °C で Na₁₅Sn₄の熱分解反応を実施した結果、室温部に Na 金属が蒸着する様子が見られた。また、図 14 に示した XRD 測定結果から明らかなように、反応後 Na₁₅Sn₄に由来する回折ピークは消失し、新たに Sn に帰属される回折ピークが観測された。以上の結果は、Na₁₅Sn₄合金は 500 °C、真空下で分解可能であることを示している。図 15 に分解率の時間変化を示す。上述した Na₂O の還元反応は反応速度が極めて遅い一方、Na₁₅Sn₄の分解は 10 分で約 90%、20 分でほぼ 100%に達しており、優れた反応速度を示すことが分かった。また、Na₂O は 500 °C で非常に強い腐食性を示したが、Na₁₅Sn₄合金では、同様な 500 °C という温度条件にも関わらず、Al 試料容器に腐食は認めらなかった。この結果は、Na 合金の腐食性が非常に弱いことを示している。Sn を正極、Na 金属を負極に用いた電気化学セルを作製し放電実験を行った結果、反応に伴う平衡電位が 1.5 -0.1 V の範囲に観測された。従って、この電気化学セルをスタック構造にし、直列に接続することで水の分解に必要な電圧を得ることが可能である。

以上の結果から、Na 酸化物を用いた熱化学水分解サイクルに比べ、Na 合金を用いた プロセスは、温和な反応条件で制御することが可能で、且つ腐食性の低い熱エネルギー-水素変換技術としての発展が期待できることが示された。

3-3. ③アルカリ金属系物質に対する耐腐食性材料の開発

本研究で注目するアルカリ金属を用いた化学反応を 500 ℃ という高温で制御する場合、 その強い腐食性を如何に抑制するかが重要な課題となる。液体金属ナトリウムが原子炉 の冷却材としての利用が検討されてきた経緯から、液体金属ナトリウムが種々の合金に 及ぼす腐食性について評価した報告が数多く存在する。これらの研究では、液体金属ナ トリウム中に微量の酸素が存在する場合、特に腐食が促進されることが明らかにされて いる³⁾。しかしながら、上記の金属ナトリウムやその酸化物、過酸化物、及び水酸化物 が高濃度に存在している環境下での腐食性については詳細に議論されていない。そこで、 本研究では耐腐食性・耐熱性材料として知られる Ni 系合金であるインコネル 600 をはじ めとした種々の材料と Na 及び Na 化合物との反応性について研究を行った。

実験では、インコネル等の試験片(数センチ角)上に、Na、NaOH、Na₂O、及び Na₂O₂ を塗布し、不活性ガス(Ar)雰囲気下、500 °C で所定の時間熱処理を行った。熱処理後の 試験片表面で得られた反応生成物の相同定及び深さ方向への元素分布解析を X 線構造解 析(XRD)及び二次イオン質量分析(SIMS)を用いてそれぞれ行った。

図 16 にインコネル試験片の熱処理前後の写真、図 17 に熱処理後の試験片の XRD 測定 結果を示す。Na、NaOH では試験片にあまり大きな変化は見られていないが、Na2O 及び Na₂O₂を塗布した試験片は茶色に変色していることがわかる。Na 及び NaOH の XRD 測 定結果では、腐食相由来と推測される微小な回折ピークが観測されたものの反応前と大 きな変化は見られない。一方、Na2O及び Na2O2の場合は試験片表面に亜クロム酸ナトリ ウム NaCrO2 が腐食相として生成することが分かった。これまでの研究から、Ni 合金中 のCrの存在比が少なくなるにつれピークが高角度側へシフトすることが報告されている。 本実験で得られた結果では、いずれの試料の場合においても、Ni 合金に帰属されるピー クが高角度側にスプリットもしくはブロード化している。つまり、インコネル内部の Cr が腐食反応によって合金表面付近に溶出し、NaCrO2などの Cr を含む化合物を形成する と考えられる。特に強い腐食性が認められた Na2O 及び Na2O2 を塗布した試験片について 行った SIMS 分析結果を図 18 に示す。いずれの試験片の場合も表面付近の Cr 濃度が上 昇していることがわかる。この結果は、先の XRD 測定結果と矛盾しない。以上のことか ら、インコネルは Na や NaOH については比較的優れた耐腐食性を示すが、Na2O 及び Na2O2を場合は合金内の Cr が溶出し腐食相を形成することが明らかとなった。その他、 耐腐食材料候補として、インコネルと同様な Ni 合金であるハステロイ、Ni、Mo、Ag、 Al、炭化物を溶射した CrC+25%NiCr/SUS や WC+12Co/SUS といった材料についても同様 な試験を行ったが、いずれの試験片においても、Na2O及びNa2O2では腐食相の形成が確 認されている。

以上の結果から、Na 及び NaOH は比較的腐食性が弱いが、Na₂O 及び Na₂O₂ は一般的 に高い耐腐食性を有するとされる材料に対しても強い腐食性を示すことが分かった。現 状最も有効と思われる耐腐食材料は前述した純 Mo であるが、やはり腐食を完全に抑制 するには至っていない。

3-4. まとめ

本研究機関では、アルカリ金属を用いた革新的アンモニア及び水素製造技術の研究開発に取り組んだ。

①アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成

リチウムの窒化反応について反応条件の調査を行った結果、清浄な表面状態を有する Liを用いれば、室温、0.8 MPaの条件下で窒化反応を制御可能であることが分かった。ま た、NH3生成反応については、反応熱による局所加熱を抑制することが高収率に NH3を 得るために重要であることを明らかにした。酸化物の熱分解反応を 500 ℃ 以下で実現す るために、Naを用いたコンバージョンプロセスをサイクルに導入した。熱力学計算ソフ ト MALTII を用いて、このサイクルに利用できる可能性のある元素を選定した。以上の 結果を基に、アルカリ金属を用いた 600 ℃ 以下で制御可能なアンモニア合成熱化学サイ クルとして、以下の反応で構成される Li-Na サイクルを提案した。

$3Li + 1/2N_2$	\rightarrow	Li ₃ N
$Li_3N + 3H_2O$	\rightarrow	$3LiOH + NH_3$
3LiOH + 3Li	\rightarrow	$3Li_{2}O + 3/2H_{2}$
$3Li_2O + 6Na$	\rightarrow	$3Na_2O + 6Li$
3Na ₂ O	\rightarrow	$6Na + 3/2O_2$
Na(g) —	→ Na(s)	\rightarrow Na(l)

②アルカリ金属を用いた熱化学水素生成

600 ℃以下で制御可能な熱化学水素製造サイクルとして、反応(12-15)で構成されるア ルカリ金属を用いたサイクルに注目し、特に、Na2Oの熱分解について詳細な研究を行っ た。その結果、真空下、500 ℃の条件で Na2O が分解されることが示唆されたが、反応 速度が極めて遅く、さらに容器との腐食反応が無視できない量で進行することが明らか になった。耐腐食性が期待される純 Ni 及び Mo 製の試料容器を用いて反応を実施したと ころ、いずれの材料においても腐食は見られたが、Mo の方が Ni よりも耐腐食性が高い ことが分かった。

Na酸化物より温和な条件で熱化学還元が可能で、且つ低腐食性であることが期待される Na 合金を用いた熱-電気ハイブリッドプロセス(反応式(17-20))を新たに提案し、その反応特性について研究を行った。熱力学的に Na2O よりも不安定な Na-Sn 合金を用いることで、熱分解反応は 500 ℃以下で速やかに進行した。また、熱分解過程で腐食の要因である酸化物が生成しないため、顕著な腐食は認められなかった。以上の結果は、本プロセスが、600 ℃以下、低腐食性、ほぼ 100%の反応率で制御可能であることを示している。加えて、現状 mg スケールで実験を実施したのみであるが、アルカリ金属系熱化学水分解に比べて反応速度は速いことから、実用展開も期待できると考えられる。

③アルカリ金属系物質に対する耐腐食性材料の開発

耐腐食材料の探索においては、種々の材料の試験片に Na 及び Na 化合物試料を塗布し 多状態で熱処理を行い、その後の試験片を XRD 及び SIMS で分析するという手法を用い た。耐腐食材料として期待される Ni 合金(インコネル、ハステロイ)、純金属(Ni、Mo、 Ag、Al)、炭化物の溶射材(CrC+25%NiCr/SUS、WC+12Co/SUS)について、各試料との反 応性を評価した。その結果、Na 及び NaOH は比較的腐食性が弱いが、Na2O 及び Na2O2 は強い腐食性を示し、全ての材料において腐食を起こすことが明らかになった。現状最 も有効と思われる耐腐食材料は純 Mo であるが、腐食を完全に抑制するには至っていな い。

3-5. 今後の課題

アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア及び水素製造については、腐食の影響により 本質的な反応特性が理解できない状況にあるため、耐腐食材料の研究開発が最も重要な 課題である。耐腐食性が期待された純金属やNi合金については上述の研究で評価を行っ たが、有望な材料を見出すには至っていない。従って、今後はこれらの材料とは異なる 炭化物や酸化物といった物質を候補材料として検討を進める予定である。 熱エネルギー-水素変換技術の基盤技術として提案した熱-電気ハイブリッドプロセス については、研究に着手した段階にあるため、熱化学及び電気化学反応いずれについて も基礎的な研究が必要である。熱分解反応については、Sn以外の元素を用いた Na 合金、 組成の異なる合金について特性評価を実施する。また、電気化学プロセスについては、 現状液系の電解質を用いているが、将来的には固体電解質を用いた制御技術が必要とな ると考えられる。

- 4. 外部発表実績
- (1) 論文発表
- <査読付き> 1件
- Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Thermochemical Energy Storage by Water-splitting Via Redox Reaction of Alkali Metals, Energy Procedia, 49, 927-934, 2014.

(2) 学会、展示会等発表

- <招待講演> 国内10件
- 小島由継、アンモニアをキャリアとした水素の貯蔵・輸送、第 209 回一般社団法人有 機エレクトロニクス材料研究会(JOEM)、燃料電池と水素エネルギー社会、1月 30 日(2015)
- 2. 小島由継,水素エネルギーキャリアとしてのアンモニアの可能性,住友商事グローバル リサーチ技術部講演会,7月11日(2014)
- 3. 小島由継, 化学エネルギーを利用した水素社会, 第23回日本エネルギー学会大会, 九 州大学, 7月19日, 20日(2014)
- 小島由継,水素貯蔵材料の開発とアンモニアを用いた水素エネルギーキャリア,琉球大学 理系複合棟 202 教室,7月 23 日(2014)
- 小島由継,水素社会の切り札:アンモニア,産総研 技術交流サロン×インテレクチャル カフェ広島 コラボセミナー,中国経済産業局 第1会議室,8月7日(2014)
- 小島由継、アンモニアを利用した水素エネルギー社会、化学工学会第46回秋季大会、 九州大学(伊都キャンパス)、9月18日(2014)
- 小島由継,水素社会の実現に向けての技術動向と課題,地域産官学と技術士との合同 セミナー(広島)~シェール革命で究極の水素社会実現へ~,広島市文化交流会館 3 階銀 河,9月20日(2014)
- 8. 小島由継、アンモニアを用いた水素エネルギー社会、第1回 次世代エネルギー研究会、 山口県産業技術センター、10月24日(2014)
- 小島由継、水素社会実現の鍵:アンモニア、日本鉄鋼協会 北海道大学支部 ノースフ オーラム主催「鉄鋼材料の水素脆化・水素吸蔵材料の物理と化学」講演会、北海道大 学、12月12日(2014)
- Yoshitsugu Kojima, Industry Perspective Hiroshima University: ammonia as a transport vector in hydrogen supply chain, CSIRO Solar Fuels Workshop, Wednesday 10 December 2014, Grand Pacific Le Diba, Odaiba, Tokyo

<口頭発表> 国内6件、海外4件

- 宮岡裕樹, Liang Zeng, Ankur Jain, 市川貴之, 小島由継, ナトリウム合金を用いた熱-電気化学水素製造, 第 35 回水素エネルギー協会大会, タワーホール船堀 小ホール, 12月3,4日(2015)
- 山口翔太郎,市川貴之,小島由継,宮岡裕樹,Na 系化合物のNi 系合金に対する腐食
 性,日本金属学会中四国支部大会,広島工業大学,8月19日(2015)
- 小島由継, 宮岡裕樹, 曾亮, Ankur Jain, 市川貴之, アルカリ金属を用いた熱・電気化 学水素製造, 第24回日本エネルギー学会大会, 札幌コンベンションセンター, 8月3, 4日(2015)
- 4. Liang Zeng, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Water-splitting cycle via thermochemical Na-based redox reactions, 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, California, USA, April 6-10 (2015)
- 5. Liang Zeng, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Thermochemical energy storage by water-splitting via Na redox reaction, 水素若手研究会 第9回研究会, カルチャーリゾートフェストーネ, 沖縄, 8月 28-29日 (2014)
- 6. 宮岡裕樹,水素利用システムにおけるアルカリ金属を利用した物質変換技術,水素若 手研究会 第9回研究会,カルチャーリゾートフェストーネ,沖縄,8月 28-29日 (2014)
- Liang Zeng, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Decomposition of Na₂O for water-splitting cycle via sodium based redox reactions, The International Meeting on Advanced Material Science for Hydrogen, University of the Ryukyus, August 25-27 (2014)
- Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Hydrogen Production via Thermochemical Water-splitting by Alkali Metal Cycle, Grand Renewable Energy 2014, Tokyo Big Sight, July 27 ~ August 1 (2014)
- 9. 宮岡裕樹,市川貴之,小島由継,アルカリ金属系サイクルを用いた熱化学水素製造, 第23回日本エネルギー学会大会,九州大学,7月19日,20日(2014)
- Yoshitsugu Kojima, Liquid Ammonia for Hydrogen Storage, 11th Annual NH₃ Fuel Association Conference, Des Moines, IA, USA, September 21-24 (2014)

<ポスター発表> 海外1件

1. Ankur Jain, Liang Zeng, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Koji, A NEW SYNTHESIS ROUTE OF AMMONIA BY THE HYDROLYSIS OF NITRIDES, WHTC2015, Sydney, Australia, October 11-14 (2015)

<著書> 国内3件

- 1. 小島由継, アンモニア, 水素エネルギーの開発と応用, シーエムシー出版, 8 月 22 日 (2014)
- 2. 小島由継、宮岡裕樹、市川貴之、水素エネルギーキャリアとしての NH₃ 生成技術開発、 触媒、56、274-277 (2014)

 小島由継、水素貯蔵材料としてのアンモニア、監修植田充美、バイオ水素とキャリア 開発の最前線、シーエムシー出版(2015)

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内1件、海外1件

- 宮岡裕樹、次世代エネルギーシステムにおけるサステナブル水素製造及び貯蔵/輸送技 術、「国際サステナブル科学リーダー育成システム」広島大学テニュアトラックプログ ラム成果報告会、3月3日(2015)
- Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Hydrogen Production via Thermochemical Water-splitting by Alkali Metal Cycle, Grand Renewable Energy 2014, Tokyo Big Sight, July 27 ~ August 1 (2014)
 - (3) プレス発表 なし
- (4)マスメディア等取材による公表
 太陽熱でアンモニア合成、化学工業日報、11月27日(2014)
 100年後CO2ゼロ社会へ、日経産業新聞、12月17日(2014)
- 5. 特許出願実績
- 小島由継,市川貴之,宮岡裕樹,曾亮,水素製造方法,水素製造装置及び電池,特願 2014-261394,出願日:2014 年 12 月 24 日
- 6. 参考文献
- Naoya Nakamura, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima, Hydrogen production via thermochemical water-splitting by lithium redox reaction, Journal of Alloys and Compounds, 580, Supplement 1, S410-S413, 2013.
- [2] H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Thermochemical Energy Storage by Water-splitting Via Redox Reaction of Alkali Metals, Energy Procedia, 49, 927-934, 2014.
- [3] P. Chiotti, P. C. S. Wu, R. W. Fisher, Reaction of inconel with oxygen-containing sodium, Journal of Nuclear Materials, 38, 260-266, 1971.

図表一覧



図1 アンモニアエコノミーのイメージ図



図2 アルカリ金属を用いた熱化学アンモニア合成プロセスの概略図



図4 Liと窒素1MPaの反応で得られた生成物のXRD 測定結果



図 5 リチウム窒化物 Li₃N と水の反応装置



図 6 Li₃N と水蒸気(H₂O)@80 °C の反応で得られた気体生成物の GC 測定結果



図7 Li₃N と水蒸気(H₂O)@100 °C の反応で得られた固体生成物の XRD 測定結果



熱電対 電気炉 石英チューブ 500 °C Wacuum pump Na Na₂O (Mo, Ni, Al容器) 図 8 Na₂O の熱分解反応に用いた反応装置



図9 (左)反応装置室温部の写真,(右)固体試料の XRD 測定結果



図 10 (左)熱処理前の Ni 試料容器と Na₂O, (右)熱処理後の Ni 試料容器



図 11 (左)反応生成物の XRD 測定結果, (右)熱処理後の Mo 試料容器

 1^{st} step: $5Na_2O + Mo \rightarrow Na_4MoO_5 + 6Na$ (Quick)



 2^{nd} step: Na₂O \rightarrow Na + O₂ (Slow)



図 12 Na₂O を 500 °C での熱処理した場合の反応プロセスの概略図



図13 熱・電気ハイブリッドプロセスを用いた熱エネルギー・水素変換



図 14 (左)Na₁₅Sn₄合金の反応前後の XRD 測定結果,(右)熱処理後の Al 試料容器



図 15 Na₁₅Sn₄合金の分解率の時間依存性



図16 インコネル試験片の熱処理前後の写真 (左)熱処理前,(右)熱処理後





<u>Na₂O</u>



図 18 Na₂O 及び Na₂O₂ を塗布し熱処理した試験片の SIMS 分析結果

物性値(単位)	NH ₃	メチルシク ロヘキサン (C ₇ H ₁₄)	CH₃OH/ H₂O	(CH ₃) ₂ O/ 3H ₂ O	液体水素 (H ₂)
分子量	17.03	98.19	32.04/ (18.02)	46.07/ (54.05)	2.016
沸点(K)	240	374	338	249	20.3
密度(g/cm³)	0.603 ^{*1} - 0.682 ^{*2}	0.769	0.792/ 1.00	0.67(0.5 MPa, 293 K)/ 1.00	0.0706
質量水素密度 (mass%)	17.8	6.16	12.1	12.1	100
体積水素密度 (kg/100L)	10.7 ^{*1} - 12.1 ^{*2}	4.73	10.3	9.86	7.06
水素放出に伴う ΔH (kJ/molH₂)	30.6	67.5	43.8	45.6	0.899
世界(日本)での 必要量/億トン	230 (10)	790 (33)	230 (10)	170 (7.0)	37 (1.5)

表1 水素キャリアの特性(*1,1 MPa, 298 K, *2, 0.1 MPa, 240 K)

水温度	反応時間 (分)	NH ₃ / (H ₂ +N ₂) ratio	反応率 (wt%)
100 °C	30	Only H ₂ and N ₂ detected	
	60	Only H ₂ and N ₂ detected	
	90	1 / 0.084	
	120	1 / 0.029	
	150	1 / 0.12	
	180	1 / 0.028	100
80 °C	30	Only H ₂ and N ₂ detected	
	60	1 / 0.125	
	90	1 / 0.042	
	120	1 / 0.0014	
	150	1 / 0.036	
	180	Only NH ₃ detected	95

表 2 Li₃N と水蒸気(H₂O)@80-100 °C (47-100 kPa)の反応条件と結果

表3 MALT II を用いたスクリーニング結果

	Element
s-block	Li
<i>p</i> -block	Ga, Ge
<i>d</i> -block	V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Zn
<i>f</i> -block	-

s-block		_				
1A			p-block _8A			
+1s 2A		3A 4	4A 5A 6A 7A 1 <i>S</i> ≁			
<mark>←2s→</mark>	<i>d</i> -block		2 <i>p</i> ►			
<mark>←3s→</mark> 3B 4B	5B 6B 7B - 8B	1B 2B ◀	3 <i>p</i> →			
← 4s→	3 <i>d</i>	> <mark>∢</mark>	4 <i>p</i> →			
<-5s→<	4d		5 <i>p</i> →			
<mark>←6s→</mark> ◀───	5 <i>d</i>		6p→			
<mark>←7s→</mark> ◀───	6 <i>d</i>	>				
	<i>f</i> -block					
	<	4 <i>f</i>				
	<	5 <i>f</i>				