

氏名	むら 村 かみ 上 つよし 毅
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 115 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Electrochemical Reactions in Molten Salts for New Energy Conversion Systems: Novel Ammonia Synthesis Processes and MH-Type Thermogalvanic Cells (新規なエネルギー変換システムのための熔融塩中での電気化学反応：新規なアンモニア合成プロセス及び金属-水素熱化学電池)
論文調査委員	(主査) 教授 尾形幸生 教授 片桐 晃 助教授 萩原理加

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水素エネルギーの貯蔵・輸送に関連するエネルギー変換システムの構築を熔融塩電気化学プロセスで実現することを目指し、新規な常圧アンモニア電解合成法、および金属-水素型熱化学電池の可能性を論じた結果をまとめたもので、10章からなっている。

第1章は序論で、水素エネルギーシステムにおける水素貯蔵・輸送媒体としてのアンモニアの可能性を論じ、既存のアンモニア合成法を紹介した後、熔融塩電気化学プロセスによるアンモニア合成の可能性を論じている。さらに、熔融塩プロセスによる金属-水素型熱化学電池による廃熱利用の可能性を論じている。

第2章では、次章以下で用いる低い融点をもつ熔融塩である LiCl-KCl-CsCl 系の電気化学的性質を検討し、熔融塩の分解反応を明らかにするとともに電位窓の測定を行っている。

第3章と第4章では、熔融塩電気化学プロセスをもちいることにより、常圧かつ比較的低温で窒素と水素を原料としてアンモニアが合成できることを実証している。従来の合成法であるハーバー・ボッシュ法では約 750K および100気圧の反応条件が必要であるのに対し、新規に提案したプロセスにおいては 673K および1気圧というマイルドな条件で72%のアンモニア生成電流効率を達成している。陰極で窒素が還元されて窒化物イオン ( $N^{3-}$ ) を生成し、窒化物イオンが陽極で水素とともに電気化学的に酸化されてアンモニアが生成する反応経路を明らかにしている。さらに、陽極反応の律速過程が熔融塩中への水素ガスの溶解と拡散過程であることを明らかにし、新規プロセスにおいて水素吹き込み法を検討することにより、生成効率が向上するとの提案を行っている。

第5章から第8章においては、前章で提案した熔融塩電気化学法によるアンモニア合成プロセスの水素源として他の化合物を用いる可能性を探るために、メタン、水蒸気、硫化水素、および塩化水素の各ガスを水素ガスに変えた反応を検討している。すべての場合でアンモニアが生成することを確認している。

メタンガスを用いる場合には、メタンが水素と炭素に熱分解し、生成した水素と窒化物イオンが陽極反応によりアンモニアを生成すること、従ってメタンの熱分解のために高い操作温度が必要となることを明らかにしている。

水蒸気導入系においては、アンモニア生成時に副生する酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) を炭素電極を用いることで  $CO_2$  として除去可能であることを確認している。陽極における競合反応である窒化物イオンの窒素への酸化のために、約23%とアンモニア生成の電流効率は低い、理想的な水素源である水が使用できることの有用性を論じている。

種々の工業プロセスにおいて副生する硫化水素ガスを用いると、アンモニアが生成するとともに、硫化物イオン ( $S^{2-}$ ) が金属陽極上で酸化されて、有用物質であるニッケル硫化物などを得ることができることを示している。

塩化水素ガスを吹き込むと、アンモニア合成とともに陽極で塩素ガスが発生する。塩化水素からの塩素回収は工業的に重要な課題であり、本プロセスが有望であることを示している。

第9章は廃熱の有効利用の観点から、熔融塩電気化学プロセスを用いる熱電変換システムとして金属-水素型熱化学電池の可能性を検証している。モデルケースとしてジルコニウムおよびチタン水素化物系を取りあげ、二相共存領域にある金属水素化物を熔融塩中で電極に用いることにより、安定した起電力と高い電圧が得られることを示している。さらに水素電極反応 ( $\text{H}_2/\text{H}^-$ ) の熱起電力を求めることにより、他の様々な水素吸蔵金属の熱起電力を予測することを可能としている。さらに、金属-水素型熱化学電池の特徴である広い温度域の廃熱を利用できることやサイクル運転が可能であることを示し、その有用性を示している。

第10章は結言で、各章の内容をまとめた後、熔融塩電気化学プロセスの意義とエネルギー環境問題における可能性を述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な熔融塩中での電気化学反応を用いたエネルギー変換システムとして、新規な常圧アンモニア電解合成法、および廃熱の有効利用を目指した金属-水素型熱化学電池を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) アンモニアを水素貯蔵・輸送媒体として用いる場合には、その合成コストが高いことが問題であることから、コスト低減を目指して熔融塩中で起こる電気化学反応と化学反応を組み合わせた新規なアンモニア合成法を提案した。実際に、アンモニア合成の窒素源として窒素ガスを用い、水素源として水素ガス、メタンガス、水蒸気、硫化水素ガス、塩化水素ガスを用いた常圧アンモニア電解合成に成功した。従来法であるハーバー・ボッシュ法では約100気圧の操作圧力が必要とされるのに対して、提案した方法は常圧での運転が可能であるという点で画期的である。さらに、各反応機構を明らかにするとともに、収率向上のための指針を示した。
- 2) 廃熱の有効利用の観点から、熱電変換システムとして熔融塩中で作動させる金属-水素型熱化学電池の可能性を検証した。モデルケースとしてジルコニウムおよびチタン水素化物系を取りあげ、二相共存領域にある金属水素化物を熔融塩中で電極に用いることにより、安定した起電力と高い電圧が得られることを示した。さらに水素電極反応の熱起電力を求めることにより、他の様々な水素吸蔵金属の熱起電力を予測することを可能とした。さらに、効果的なサイクル運転の可能性を示した。

これらの研究は、水素エネルギー貯蔵・輸送技術に関連して、熔融塩電気化学プロセスを用いた新規アンモニア合成法を提案し、金属-水素型熱化学電池の可能性を示したものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月18日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。