

# 中温域でのアンモニア電解合成の電極材料及びセル構造についての研究

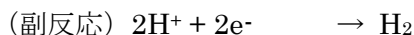
環境化学エネルギー分野 47-186689 山本和範 大友順一郎 准教授

キーワード : ammonia electrosynthesis, proton conductor, catalyst

## 1. 緒言

現在太陽光・風力等を用いたクリーンエネルギーによる脱化石燃料が図られている。しかし、その導入の増加に伴い、余剰電力が発生し、余剰電力の蓄電や平準化が課題である。その解決策の一つがアンモニアをエネルギーキャリアとして用いるエネルギー貯蔵法である。アンモニアは比較的低压力で液化するので運搬・貯蔵が容易であり、メタノールやシクロヘキサン等の他のエネルギーキャリアと比較しても理論エネルギー密度が高い利点を有する。

現在アンモニア合成に広く用いられるハーバーボッシュ法では高圧力が必要で小型化は難しく、更に化学平衡によるアンモニア生成量の上限が存在する。そこで代替プロセスの一つとして考えられている方法がアンモニア電解合成法であり、主に温度域として中温域(400~600°C)及び室温付近でそれぞれプロトン伝導体やプロトン交換膜を用いて検討されている。本研究で用いる中温域でのアンモニア電解合成の反応式を以下に示す。



アンモニア電解合成の利点は、大気圧下での反応が可能でオンサイトで使用可能であることやアンモニア生成時のエネルギー消費量の低減も見込まれていること<sup>[1]</sup>、更に一般的なアンモニア合成の触媒反応の化学平衡による制限を受けない可能性があることが挙げられる<sup>[2]</sup>。しかし、実用化のためには更なるアンモニア生成速度の向上が求められている。

当研究室の先行研究で、窒素解離能を有する Fe を電極触媒として使用し、カソード

触媒として Fe を含浸担持させ、微細構造を形成した電極セルを用いた実験が行われている。カソードに水素と窒素の混合ガスを導入し、カソード電極に負の電位を印加した際に 10 倍以上のアンモニア生成速度の向上が観測され、電気化学的促進効果の可能性が確認された<sup>[3]</sup>。アンモニア合成反応における律速段階は触媒へ吸着した窒素の三重結合の解離反応であり<sup>[4]</sup>、窒素の解離反応が活性化されたと考えられる。その要因としてカソードに導入した水素や、触媒に用いた Fe、添加剤として加えた K や含浸法によるカソード触媒の微細構造が影響を与えた可能性が考えられる。さらに、最近の研究により、アンモニア電解合成の電気化学的促進効果が発現する反応場や反応経路について、2つの候補が考えられている。すなわち、(I) 気相・触媒の二相界面を反応場として、窒素が直接解離する経路及び、(II) 気相・触媒・電解質の三相界面を反応場として、窒素分子とプロトンと電子が会合することにより窒素が乖離する経路、以上の 2 つの機構が考えられる。特に、前者の気相・触媒の二相界面を反応場として窒素が直接解離する経路が優位的であることが示唆されている<sup>[5]</sup>。しかし、アンモニア生成速度やその選択性(電流効率)については更なる向上が課題となっており、電極材料やセル構造の改善によりアンモニア生成速度や電流効率を向上させることが重要である。

## 2. 研究目的と方針

以上を踏まえて本研究では、アンモニア電解合成における特異的な電位効果について、①電極触媒の材料の観点②セル構造の観点の2点からアンモニア生成速度と選択性を向上させることを目的とした。更に研究目的を達成するための方針として、一つ目にアンモニア電解合成反応で電子を最

も消費していると考えられるカソード側での水素生成反応を抑制することでアンモニア合成反応の電流効率と、アンモニア生成速度の両者を向上させることを目的とする。具体的には、カソードに触媒である Fe に加え、水素の生成反応の交換電流密度に着目し、水素生成活性を低減する金属を Fe と共に多孔 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>(BCY) 電極に担持させた。添加する金属として水素生成反応の交換電流密度や種々の金属への水素と窒素の吸着エンタルピーに着目し、交換電流密度が低い金属の中で吸着エンタルピーの大きい金属として Nb と Mo を小さい金属として Ag と Cu をそれぞれ選択し、二室雰囲気下で温度や電位を変更してアンモニア電解合成実験や電気化学測定を行った。

表 1

金属と水素・窒素の吸着エンタルピーと交換電流密度のまとめ<sup>[6-8]</sup>

	交換電流密度 log $i_0$ (A cm <sup>-2</sup> )	M-H吸着 エンタルピー	M-N吸着 エネルギー
Ag	-4.8	0.5eV	0.60eV
Cu	-5.3	0.15eV	0.97eV
Mo	-6.8	-0.37eV	-1.0eV
Nb	-7	-0.58eV	-1.8eV

2 つ目の方針としてアンモニア電解合成法を実用化する際のシステムの観点から、ハーバーボッシュ法と同様に原料リサイクルが可能であるような新しいシステムにアンモニア電解合成が用いられる可能性を想定し、実験の雰囲気から従来のカソードとアノード雰囲気に分けた二室雰囲気下から一室雰囲気下へと変化させ、多孔 Fe 触媒のみのカソード電極を作製してアンモニア電解合成実験を行った。

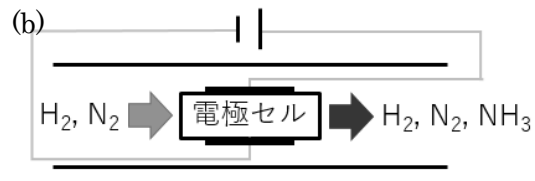
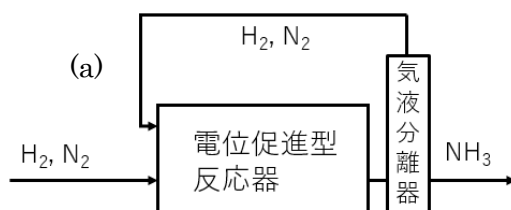


図 1 (a)アンモニア電解合成を用いての原料リサイクル法概略図

(b)反応器概略図

### 3. 実験方法

#### 3.1 二室型電極セルの作製

電解質として中温域で高いプロトン伝導性を示す BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>(BCY)粉末を共沈法で合成し、ペレット状に成型後、1630°C、空気雰囲気下での焼成を行い、BCY 電解質を作製した。セルの直径は約 16 mm、厚さは約 0.8 mm である。アンモニア生成反応が行われるカソードは造孔剤等と BCY 粉末を質量比で 1 : 1 混合したスラリーをドクターブレード法でペーストし、その後空気雰囲気下で 1300°C、2 h 焼成した。その後アノード作製のために Pt ペーストをドクターブレード法により塗布し、空気雰囲気下で 900°C、2 h 焼成を行った。

多孔カソード電極について、含浸法を行い Fe 及び Ag や Cu や Mo もしくは Nb を電極内に担持させた。含浸の手順としては最初に Fe を含浸させた後に添加剤である金属種を同様に含浸させた。含浸法を行う際に、溶液を浸透させるために真空引きと乾燥処理を施した。含浸後空気雰囲気下、700°C で焼成を行い、その後空気雰囲気下で 900°C、2 h 焼成して、電極セルを作製した。

#### 3.2 一室型電極セルの作製

電解質としては 3.1 と同様に BCY を共沈法で合成し、ペレット状に成型後、1600°Cでの焼成を行い、BCY ペレットを作製した。セルの直径は約 8 mm、厚さは約 0.8 mm である。カソード側の電極を造孔剤等と金属酸化鉄粉末を質量比で 1 : 1 混合したスラリーをドクターブレード法でペーストし、その後空気雰囲気下で 900°C、2 h 焼成して作製した。その後 Pt ペーストをドクターブレード

法により塗布し、空気雰囲気下で 900°C、2h 焼成を行いアノードを作製した。

### 3.3 キャラクターゼーション及び電気化学測定

得られた電極セルについて、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、及びエネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いてキャラクターゼーションを行い、電極に担持させた Fe や金属の存在量やその分布、形態についての観察を試みた。その後ポテンシostatを用い、定電位条件下でアンモニア電解合成実験を行い、また電位による反応の変化を検討するためにサイクリックボルタメトリーおよび交流インピーダンス測定を行った。生成したアンモニアの濃度については高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて定量分析を行った。アンモニア電解合成実験時のガス分圧を以下に示す。

表 3 カソードガス分圧 (単位 atm)

	流量(ml/min)	窒素	水素	アルゴン
二室型	20	0.9	0.1	0
一室型	100	0.1	0.3	0.6

## 4. 実験結果

### 4.1 二室型セルによるアンモニア電解合成

二室環境下で水素生成反応の抑制を意図し、多孔 BCY からなるカソードに触媒として Fe, 添加剤としてそれぞれ Ag や Cu や Mo もしくは Nb を含浸して作製した電極セルを用いて実験を行った。カソード内の触媒・添加剤の量や分布を確認するために SEM-EDX による形態観察を行った。図 2 に二次電子像と Fe のマッピングの結果を示す。

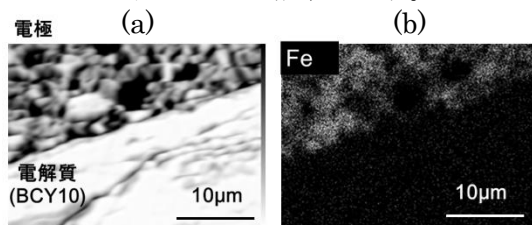


図 2 実験後電極の SEM 観察結果  
(a)反射電子像 (b)Fe マッピング

図 2 より、カソード電極に触媒である Fe が存在していることが確認された。しかし、添加した各金属についてはその存在を明確に確認することはできなかった。この原因としては添加した金属についてその濃度は低いため SEM-EDX で測定することができなかった可能性が考えられ、作製条件の改善やより高感度での SEM-EDX 測定を行う必要があると考えられる。また、図 3 に 600°C における各電極のカソードへの過電圧とそれぞれアンモニアの生成速度と電流密度の関係を示す。

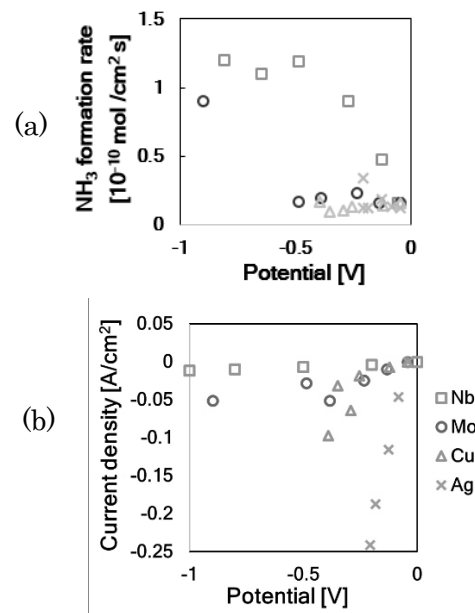


図 3 (a)アンモニア生成速度と過電圧の関係  
(b)電流密度と過電圧の関係

図 3 の結果より水素の吸着エンタルピーが大きい Nb や Mo を添加した場合と吸着エンタルピーが小さい Ag や Cu を添加した場合を比較すると Nb や Mo を添加した場合にアンモニア生成速度の増大、電流密度の減少及びカソードへの過電圧の上昇が確認された。このことから、カソードの三相界面の部分に添加した金属の一部が存在して、三相界面で生成した水素について添加した金属が水素の再結合反応を抑制している可能性や Nb や Mo の窒素との吸着が強いため、窒素分子の吸着反応について添加した金属が影響を与

え、電流密度やアンモニア生成速度に変化を与えた可能性が考えられる。

#### 4.2 一室型セルによるアンモニア電解合成

4.1 の二室型の結果より、電流値が低く、カソードへの過電圧が大きい電極において、アンモニア生成速度が増大する傾向が確認されたため、三相界面を減少させるために多孔 Fe のみでカソードを作製した電極セルを用いて実験を行った。また、図 1 で示したハーバーボッシュ法と同様の原料リサイクルが可能である新たなシステムにアンモニア電解合成が用いられる可能性を想定し、実験を二室雰囲気から一室雰囲気へと変化させて実験を行った。図 4 に各温度でのセル全体へ印加した電位とアンモニア生成速度の関係について示す。図 4 より、アンモニア生成速度について一室環境下でアンモニア合成が進行することと、特に 550°C での電位に対するアンモニア生成速度の著しい向上が確認された。更にアンモニア生成速度については 4.1 の二室型の結果と比較して 10 倍程度の向上が確認され、アンモニア生成量の最大値として 550°C、-0.5V の条件で  $5.9 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の値が確認された。しかし、更にカソード分極を強めるとアンモニア生成速度は低下し、装置内や電極セル上でアンモニアが分解した可能性が考えられる。また電流効率は最大で 30%程度と 4.1 の結果と比較して向上が見られ、平衡転化率についても 4.1 と比較して向上していることが確認され、カソードを多孔 Fe 電極に変化させたことによる二層界面の増加がアンモニア電解合成を促進した可能性が考えられる。

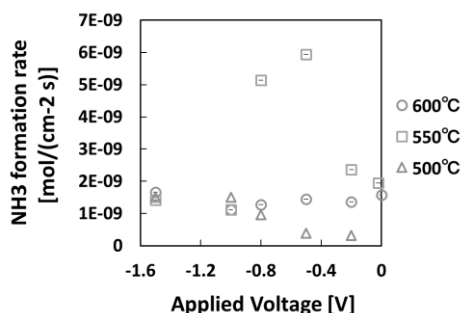


図 4 電圧とアンモニア生成速度の関係

以上、一室型がアンモニア合成反応器として作動していることが確認され、更なる生成速度向上のためには、電極構造や材料の検討が重要であると考えられる。多孔 Fe 電極について、キャラクターゼーションに基づく構造の検討や材料の観点から 4.1 の二室型と同様に水素の生成を抑制する Nb や Mo を一室型セルに添加することで、電極への過電圧を高めたよりアンモニア生成に適した電極セルを実現することができると考えられる。

#### 5. 結言

金属添加による実験の結果として、窒素や水素との相互作用が強い Nb や Mo を添加させることで、相互作用が弱い Ag や Cu を担持させた場合と比較して、アンモニア生成速度の向上と電流密度の抑制が観測された。また、一室型セル電極セルを用い、新たなシステムにアンモニア電解合成が用いられる可能性を想定して、実験の雰囲気を二室雰囲気から一室雰囲気下へと変化させた結果として 550°C におけるアンモニア生成速度の電位に応じた著しい向上が確認され、新たなシステムにアンモニア電解合成を導入し得る可能性が示された。これらの研究の結果より、今後一室型セルに水素を抑制する Nb や Mo を添加させた電極セル等を作製することで、電極への過電圧を向上させることが可能で、アンモニア電解合成に適したセル設計を検討することができると考えられる。

#### 参考文献

- [1] 内閣府, 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「エネルギーキャリア」, (2016).
- [2] D. Miura and T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428-436 (2014).
- [3] F. Kosaka *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (11) 10439–10446 (2017)
- [4] M. Boudart, *Catalysis Review Science and Engineering*, **23**, 1-15(1981).
- [5] Li *et al.*, 第 27 回 SOFC 研究発表会 173C.
- [6] E. Skúlason *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 1235-1245 (2012).
- [7] A. R. Zeradjanin *et al.*, *Electroanalysis*, **28**, 2256-2269 (2016).
- [8] F. P. Cometto *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 46, 21737-21748 (2005)