

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

2019 年度

修士論文

# 中温域でのアンモニア電解合成の 電極材料とセル構造についての研究

提出日 : 2020 年 2 月 26 日

学籍番号 : 47-186689

氏名 : 山本 和範

指導教員 : 大友 順一郎 准教授

# 目次

第1章 緒言	
1.1 研究背景	4-5
1.2 社会における水素の役割	6
1.3 燃料電池について	7-9
1.4 エネルギーキャリアとしてのアンモニア	10-13
1.5 アンモニア電解合成	14
1.6 プロトン伝導性固体電解質	15-16
1.7 アンモニア電解合成の既往研究	17-18
1.8 アンモニア電解合成の平衡計算	19-21
1.9 アンモニア合成の反応機構と合成触媒	22-24
1.10 研究目的と方針	25-28
1.11 本論文の構成	29
第2章 実験方法	
2.1 電解質 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCY10)の作製	30-33
2.2 二室型電極セルの作製	33-35
2.3 一室型電極セルの作製	36-37
2.4 アンモニア電解合成装置と測定・分析手法	37-47
2.5 作成試料のキャラクタリゼーション	48
2.6 本章のまとめ	49
第3章 二室環境下でのアンモニア電解合成実験	
3.1 概要・本章の狙い	50
3.2 電極のキャラクタリゼーション	51-56
3.3 10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極を用いてのアンモニア電解合成	57-59
3.4 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極を用いてのアンモニア電解合成	60-63
3.5 10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極を用いてのアンモニア電解合成	64-66
3.6 10 wt% Fe, 3 wt% Nb 含浸 BCY10 電極を用いてのアンモニア電解合成	67-70
3.7 各金属添加剤間での実験結果の比較検討	71-73
3.8 本章のまとめ	74

第4章 一室環境下でのアンモニア電解合成実験	
4.1 概要	75-76
4.2 Pure Fe-BCY10 電極を用いてのアンモニア電解合成	77-80
4.3 本章のまとめ	81
第5章 結言	82-83
参考文献	
謝辞	

# 第1章 緒言

## 1.1 研究背景

近年世界全体での人口増加と生活水準の向上のため、石油や石炭等の化石燃料の使用量が急激に増加しており、世界規模の問題として化石燃料の枯渇問題と地球温暖化問題が取り上げられるようになった。加えて日本における発電量の多くは火力発電により賄われており、原料である石油・石炭・天然ガス等の化石燃料の多くは海外の資源に大きく依存しているため、現状での日本のエネルギー自給率については7%程度と非常に低い水準となっており、今後世界情勢や政治的問題などの影響を受け十分な発電が行えなくなってしまう可能性が考えられる。そのため日本のエネルギー自給率を向上させていくことが今後の課題となっている。しかしながら、化石燃料の枯渇や地球温暖化問題の要請を受け、経済性が高く、地球温暖化の原因物質を発生させないクリーンなエネルギーとして火力発電の代替を期待されていた原子力発電について、1986年のチェルノブイリ事故や日本での2013年の東日本大震災における東京電力福島第一原子力発電所の事故の影響で日本全体として原子力関連の技術が敬遠されているのが現状である。今まで原子力発電により補ってきた電力を主に火力発電で補う場合では、化石燃料の消費が増加し、地球温暖化の更なる進行が懸念される<sup>[1]</sup>。

現状における地球温暖化への有効な対策の一つは太陽光・風力などの再生可能エネルギーで化石燃料を代替するというものである。しかし、再生可能エネルギーの実用化の障害となっている問題点として、太陽光や風力発電は、天候や時間帯などによる影響を受けてしまうため、発電量のコントロールが困難であり、余剰電力や電力不足が発生してしまう。そのため、再生可能エネルギーを使用しての電力の需要にあわせた電力供給が困難なものとなっている。再生可能エネルギーの本格的な導入のために、先にあげた余剰電力や出力変動の問題は大きな課題であり、対策が急がれている。対策の手段としては、送電網の整備や、電気を貯蔵するための高容量な電力貯蔵技術の開発などがあり、

余剰電力が発生した時に電力貯蔵技術によって電力を蓄え、貯蔵した電力を電力消費量が多い時に使うことが可能になる。このことにより、需要と供給のミスマッチングが解消されることによる電力の平準化やまた、非常時の分散型電源としての利用が期待されている<sup>[2]</sup>。電力貯蔵技術には、リチウムイオン電池等の二次電池が現在実用化されているが、これらの二次電池については重量当たりのエネルギー密度が  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$  程度と低いため、長距離輸送や大規模貯蔵が困難であるという問題点を抱えている。そのため近年、再生可能エネルギーで生み出した電子を水素等の化学物質の持つエネルギーに変換し、貯蔵・輸送した後に電力や熱に変換して利用するエネルギーキャリアというシステムが注目されている。もっとも代表的なエネルギーキャリアである水素については二次電池と比較すると重量当たりのエネルギー密度が高く、大容量かつ長距離のエネルギー貯蔵・輸送を可能である。そのため、水素は次世代のクリーンな二次エネルギーとして考えられていて、余剰電力が発生した時に電力を蓄え、貯蔵した電力を電力消費量が多い時に使うことができる。電力貯蔵の方法として二次電池や揚水発電など様々な手法が考えられており、一つの方法として水素を用いた電力貯蔵（燃料電池）が注目されている。

水素は化石燃料に変わる次世代のエネルギー源として非常に注目されており、その用途は自動車から発電設備の燃料まで幅広い。水素で動く燃料電池自動車についてはトヨタ自動車が世界で始めて燃料電池自動車に関しては 2014 年にトヨタ自動車が世界で初めて量産型燃料電池自動車の販売が開始され、また家庭用燃料電池エネファームはすでに一般商用化されるなど、燃料電池は徐々に私たちの生活に組み込まれつつある。

## 1.2 社会における水素の役割

地球規模の温暖化が進行している現代社会では水素が日常生活や産業で化石燃料の代替となるエネルギー源として用いられるような水素化社会の価値は高いと考えられている。水素技術にはまだ技術面、製造コスト面、インフラ面等様々な課題が多く残っているのも現状であるが、水素により化石燃料を代替していくことによって大幅な省エネルギー化、エネルギーセキュリティの向上、環境負荷減少に大きく貢献できる可能性を秘めている<sup>[3]</sup>。

省エネルギーに関しては化石燃料が熱効率 40%程度である<sup>[3]</sup>のに対して、燃料電池は水素と酸素の電気化学反応から電気を直接得ているために発電効率が化石燃料と比較して高い。また、発電の際に発生する熱エネルギーも発電に利用することによりさらに効率を高めることが可能である。以上より、省エネルギーの観点からは燃料電池の活利用を幅広い分野で行うことが有効であると考えられる。

水素は、製造精製の代替性が高く、再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギー源から様々な方法で精製することが可能である。国内では将来的に再生可能エネルギーから製造された水素を利活用することで、エネルギー自給率向上につながる可能性もある。これらの利点を活かして水素の利活用を拡大することで、エネルギーセキュリティの向上に大きく貢献し得ると考えられている<sup>[3]</sup>。さらに分散された燃料電池は地震等の災害が発生したときに緊急のエネルギー源とできる可能性も考えられる。

さらに燃料電池は理論上、利用段階で二酸化炭素を排出しないので、水素の製造方法次第では、二酸化炭素排出量を大幅に削減できると考えられ、二酸化炭素フリーのエネルギー源として水素を活用できる可能性も存在する。化石燃料を使用する等水素の精製法により二酸化炭素が発生してしまう場合でも、燃料電池の高いエネルギー効率によりエネルギー消費量や環境負荷の低減に大きく貢献し得ると考えられる。

水素技術の課題の一つとして水素の貯蔵・運搬が困難であるという点である。現在水素の貯蔵技術として考えられているのは水素の圧縮と液化である。水素の液化には常圧で-253℃までの冷却が必要で、現在圧縮水素として用いられているのは常温で 350 または 700 気圧へと圧縮したものであり、冷却・圧縮による水素の液化には多くのエネルギー

一を消費してしまうという欠点がある。また、ボイルオフガス（液化水素が太陽光の熱などの外部要因によって一部気化してしまう現象）が液化水素の輸送・貯蔵の際の問題の一つとして考えられている。そこで水素での貯蔵に代わり、新たな貯蔵方法が検討されている<sup>[4]</sup>。

### 1.3 燃料電池について

燃料電池とは電気化学反応によって燃料の化学エネルギーから電力を取り出す電池を指し、作動温度やイオンの経路等によって分類される。用いられる燃料として基本的なものは水素であり、その他にも炭化水素やアルコールなどが燃料として用いられるが、反応としては水素と酸素の電気化学反応によって電力や熱を得ている。本項では燃料電池の作動原理とその種類についてまとめる。

#### 1.3.1 作動原理

燃料電池のセルは、1対のアノードとカソードと呼ばれる電極と、これらの電極に挟まれた電解質、および両電極を結合する外部回路によって構成されている。上で述べた様に電解質の種類によって燃料電池の種類が異なるため、ここでは一例として水素を燃料とした固体酸化物形燃料電池（SOFC）の電極反応を示す<sup>[3,5]</sup>。





式(1-1)はアノードでの電極反応、式(1-2)はカソードでの電極反応、式(1-3)はセル全体での反応を示している。SOFCの発電効率については40%程度と高く、SOFCの作動温度は700～1000℃と高いため、排熱を利用して全体のエネルギー利用率を最大で90%程度まで上げることが可能である。しかし式(1.1)を見て分かるように、燃料供給側となるアノードでは電気化学反応によって水が生じ、その水が原因で燃料利用率の低下なども問題となっている<sup>6)</sup>。そこで、SOFCのようにO<sub>2</sub>が電解質中を移動するのではなく、H<sup>+</sup>が移動可能なプロトン伝導性固体電解質を用いて水の生成反応をカソード側で起こす燃料電池が注目されている。H<sup>+</sup>をカソード側に移動させることによって空気極側で水が発生するため燃料利用率に悪影響を与えないという長所を有している。

### **1.3.2 燃料電池の種類**

燃料電池の具体的な種類として、リン酸形（PAFC）、固体高分子形（PEFC）、アルカリ形（AFC）、熔融炭酸塩形（MCFC）、直接メタノール形（DMFC）、固体酸化物形（SOFC）などの種類が存在する。燃料電池の種類によって、作動温度は大きく異なり、それによる出力規模や利用分野等が異なってくる。以下の表に種々の燃料電池をまとめる。

	PAFC	PEFC	AFC	MCFC	SOFC
電解質	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	プロトン伝導性高分子膜	KOH/H <sub>2</sub> O	炭酸リチウム 炭酸カリウム	O <sub>2</sub> -伝導性セラミックス
導電イオン種	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
作動温度(°C)	190~220	60~100	50~150	600~700	700~1000
燃料	H <sub>2</sub> LPG 天然ガス	H <sub>2</sub> 天然ガス メタノール	H <sub>2</sub>	天然ガス LPG 石炭 バイオマス	H <sub>2</sub> CO/CH <sub>4</sub> LPG
発電効率(%)	35~45	30~40	50~60	40~65	40~65
応用分野	火力代替発電 分散電源	分散電源 移動用電源	宇宙用電源	火力代替電源 分散電源	火力代替電源 分散電源
特徴・備考	実用化 長寿命	低温作動 小型化 商品化	高効率 低コスト	高効率 内部改質可能 貴金属フリー	高効率 内部改善可能
問題点	安価な触媒	水分管理 白銀使用量減	CO <sub>2</sub> 収支の制御	耐食・耐熱性 CO <sub>2</sub> の循環系 要素技術	耐熱材料 安定化 薄膜化

表1.1 各種燃料電池の特徴<sup>[3,5]</sup>

## 1.4 エネルギーキャリアとしてのアンモニア

近年、水素の貯蔵法として様々な手法が検討されている中で、水素やアンモニアなどの化学物質による貯蔵（エネルギーキャリア）が注目されている。前項で述べた代表的なエネルギーキャリアである水素と比較したときに、アンモニアの蒸気圧は 8.46 気圧であり臨界温度は 132°Cであるため水素（臨界温度-240°C）と異なり常温で圧縮して液化することが可能である。そのためアンモニアは水素と比較して貯蔵・輸送が容易であるという利点を持つことに加え、アンモニアの工業的利用の歴史は古く、アンモニアの貯蔵・運搬に関して既存の技術やノウハウを用いることができるという利点も存在する。さらにアンモニアは水素を取り出す際に二酸化炭素を発生しないカーボンフリーなエネルギーキャリアであるということも大きな利点である。

有機ヒドライドとの比較についてはシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)等の候補となる有機ヒドライドは標準状態で液体であるために既存のガソリンスタンド等の施設と同様の形で取り扱うことができ、常温で気体であるアンモニアと比べて容易であるという利点が存在する。しかし、これらの有機ヒドライドは脱水素後物質も液体であるものが多く、利用後の物質を廃棄するためにタンカーやトラック等の輸送手段を用いる必要がある。一方でアンモニアは使用後において空気中に窒素という形で放出するというシステムへの使用やまた窒素を循環させるシステムへの使用も可能である。そのために有機ヒドライドは輸送費等が高くなる可能性があり、両者ともに設備や輸送費についての検討が必要になっている。また、アンモニアの引火点は 132°Cであり、他のエネルギーキャリアの引火点（水素：-157°C、メタノール：11°C、ガソリン：-40°C）よりも高く、発火点（アンモニア：651°C、水素：530°C、メタノール：464°C、ガソリン：300°C）に関しても同様にアンモニアの発火点は他のエネルギーキャリアの発火点と比較して高いという傾向を示す。またアンモニアの有害性という観点では、アンモニア濃度が 2～10%の溶液が薬やクリーナー等として一般的に使用されており、人体に対しての許容値は 1 日 8 時間の作業環境下で 25 ppm とされている。しかし、アンモニアはその特徴的な刺激臭のために許容値を下回る 5 ppm 程度の濃度で一般的な人間に感知される<sup>1)</sup>。以上よりアンモニアにの安全性について水素等の他エネルギーキャリアと比較しても同程度以上であると考えられる。

更に、アンモニアのエネルギー貯蔵能力に関する利点として、他の候補（有機ハイドライド、アルコール類）と比較した際にアンモニアを燃料電池の燃料として直接利用したときの質量・体積エネルギー密度が高いこと、間接利用時においても同じ体積から多くの水素が取り出せる点が挙げられる。質量・体積エネルギー密度とは質量・体積あたりに蓄えることが可能なエネルギーのことで、電池容量の指標として用いられている。アンモニア、メタノールとシクロヘキサンの質量・体積エネルギー密度について 1 mol あたりのギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$ ，分子量  $M$  [g/mol]，密度  $\rho$  [kg/L]を用いて下の式 (1-4), (1-5)より計算し、またその結果をエネルギーストレージの分野で最も実用化が進んでいるリチウムイオン電池の文献値<sup>[7]</sup>と比較し図 1.1 に示す。またアンモニア、シクロヘキサン、メタノールの脱水素反応については式 (1-6), (1-7), (1-8) で示す。

$$\text{質量エネルギー密度 } D_{e,w} = -\frac{\Delta_r G}{3.6 \times M} [\text{kWh/kg}] \quad (1-4)$$

$$\text{体積エネルギー密度 } D_{e,v} = \rho D_{e,w} \quad (1-5)$$

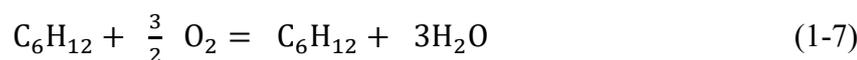
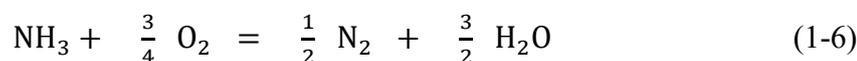


図 1.1 よりアンモニアは体積エネルギー密度において、シクロヘキサン、圧縮水素等他のエネルギーキャリア候補やリチウムイオン電池と比べ、高い体積エネルギー密度を有していることが分かる。更にアンモニア、メタノール、シクロヘキサンの体積あたりの水素質量についての図を図 1.2 に示す。ただし、ここでの水素質量は上式 (1-6), (1-7), (1-8) で酸素と反応した水素の質量とする。図よりアンモニアは単位体積あたりに含有する水素の量が比較的多いことが言え、このことからアンモニアは直接利用、間接利用の

どちらについても大容量な蓄電が可能なエネルギーキャリアであるといえる。圧縮して液化し、タンクに積んで貯蔵や輸送が可能であることから、太陽光の照射量が多い赤道近くの砂漠地域や風力発電施設が存在する海岸付近で燃料電池のスタックを組むことで、再生可能エネルギーからアンモニアを電気化学的に合成することができる。この方法の利点として、海岸等地形の問題でアンモニア合成プラントを建設するための用地が存在しないような地域においても、オンサイトでのアンモニア合成が可能となるという点が挙げられる。また合成したアンモニアについては、その後タンカー等を用いてアンモニアをエネルギー消費量の多い都市部に大量輸送して発電燃料として利用することができる。

アンモニアの問題点として有毒性・爆発性の2点が考えられるが、有毒性に関しては、今までのアンモニアの取り扱いについてノウハウが十分あること、アンモニアが外界に出てこないようなシステムを考えているので安全性に関しての問題は比較的小さいと考えられる。また爆発性という点では、アンモニアは空気よりも軽いため放出時にも速やかに拡散し、燃焼範囲も非常に狭いため爆発の可能性が少ない。

以上まとめると、アンモニアは、①貯蔵・輸送が容易、②利用時にCO<sub>2</sub>を排出しない、③燃料としての利用・再生可能エネルギー等で作られた電力の貯蔵が可能、④エネルギー密度が高く大容量蓄電が可能、⑤化学品として古くから用いており、取扱などの知見が多いなどの特徴を持ち、非常に有望なエネルギーキャリアと言える。

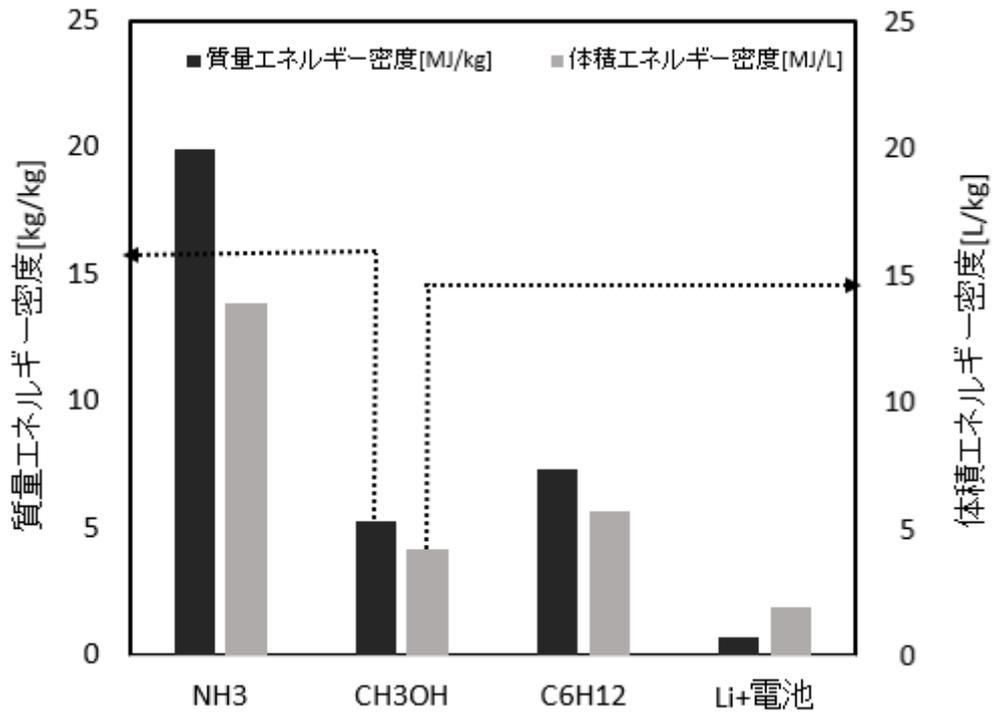


図 1.1 各エネルギーキャリアの理論エネルギー密度<sup>[7]</sup>

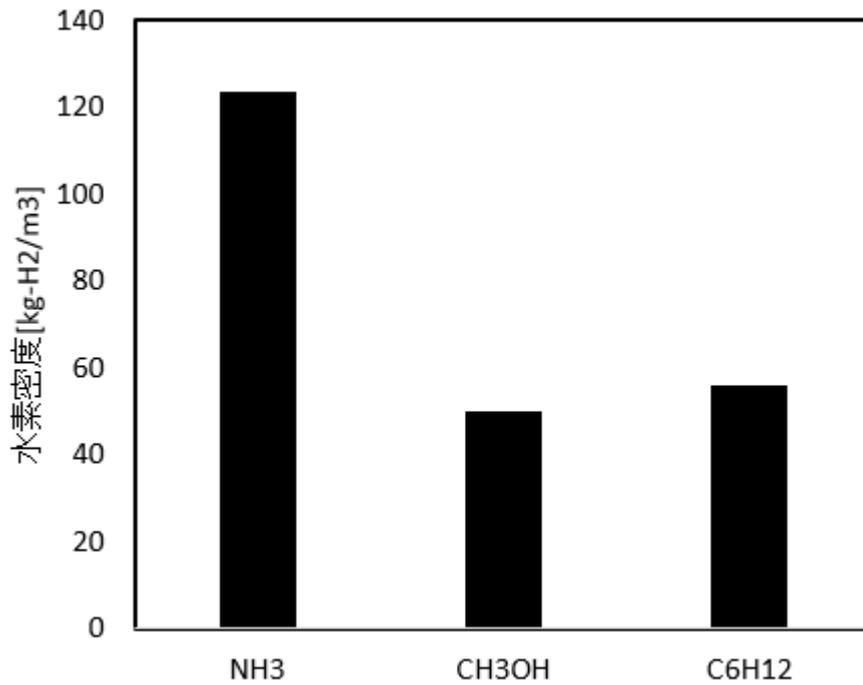


図 1.2 各エネルギーキャリアの水素密度計算値

## 1.5 アンモニア電解合成

現在工業的に広く用いられているアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法によりエネルギーキャリアとしてアンモニアを合成する場合、300気圧程度の圧力が必要であるため、設備の小型化が困難であり、小規模分散型の合成は難しいと考えられ、さらにハーバー・ボッシュ法では、触媒反応の化学平衡によりアンモニア生成量の上限が存在する。そこで現在ハーバー・ボッシュ法の代替プロセスとして注目されているのが主に中温域(400~600°C)や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、電気化学的に水や水素と窒素からアンモニア合成を行うアンモニア電解合成法という方法である。ここでアンモニア電解合成のプロトン伝導体を用いたアンモニア電解合成の概略図と反応式をまとめたものを図 1.3、また、カソードにおいてのアンモニア生成の代表的な 2 つの反応経路を図 1.4 で示す。

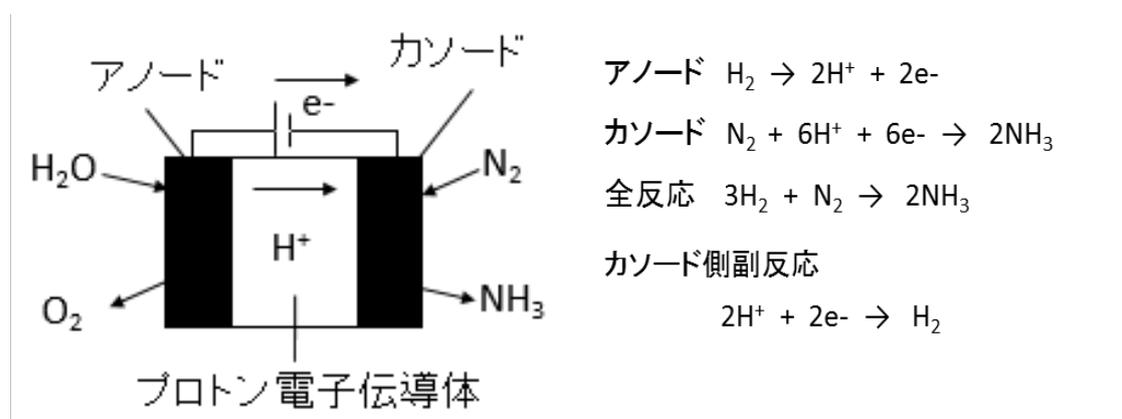


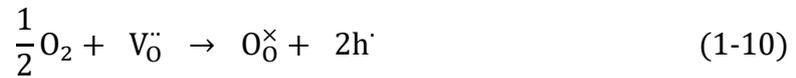
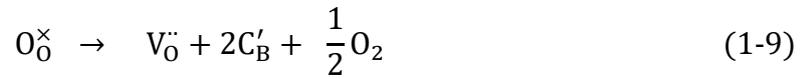
図 1.3 アンモニア電解合成の概略図と反応図

アンモニア電解合成の利点として大気圧下での反応が可能であるために施設の最小規模をハーバーボッシュ法と比較してより小さくできる可能性があるためにオンサイトでのアンモニア合成により適するということや理論上では水と窒素からアンモニア合成が可能であるためにカーボンフリーなアンモニア合成が可能であること、アンモニア生成時の消費エネルギー量の低減が見込まれること<sup>[8]</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考えられる。

## 1.6 プロトン伝導体固体電解質

本研究では、プロトン ( $H^+$ ) を伝導し、アンモニア合成反応が進行する中温域 ( $400\text{ }^\circ\text{C}\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) において電解質として利用可能なプロトン伝導性固体電解質である BCY を用いた。

高温作動の SOFC は、発電効率が 40%程度と高く、排熱利用をすることで更に高効率な燃料利用を可能にする。SOFC に用いられている最も主流な電解質材料は、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) を移動種とする酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) というセラミックス材料である。YSZ は、電子伝導率が小さく、イオン導電率が大きい点、高温、酸化・還元雰囲気下において熱力学的に安定であるという点で他の材料と比較したときの利点を有しており、電解質として非常に優れた性質を持っている。しかし、SOFC には 1.3.1 で述べた課題である燃料利用率の低下に加えて、高温作動による起動停止の遅さが存在する。現在ではこれらの課題を解決する燃料電池として 400 プロトン伝導性固体電解質を用いた SOFC が提案されている。利点としては中温域での作動が可能になることに加え、移動イオン種が  $H^+$  であり、水の生成が空気極側で起こるため、燃料希釈によるネルンストロスの低減や燃料利用率の向上が期待できる<sup>[9]</sup>。プロトン伝導性固体として代表的であるのは、Nafion やリン酸二水素セシウム  $CsH_2PO_4$  (CDP) に加え、ペロブスカイト型酸化物であるイットリウムをドーピングしたバリウムジルコネート (BZY)、イットリウムをドーピングしたバリウムセレート (BCY) 等が挙げられる。<sup>[10-14]</sup>本研究では、本研究で電解質として用いた BCY は中温域において水素あるいは水蒸気中においてプロトン伝導性を示すペロブスカイト型酸化物である。ペロブスカイト型酸化物は、 $ABO_3$  の組成比を持ち、B 金属の一部を価数の低い金属 C に置換すると、式(1-9)のように電気的中性を保つために酸素イオン空孔が生成する。そして、式(1-10)に示すように酸素空孔は酸素と結合して正孔を生成し、酸素イオンと正孔の混合導電を示すようになる。生成した正孔は、式(1-11)のように水素雰囲気下では水素と反応し、プロトン ( $H^+$ ) になる。その結果プロトン伝導性が発現する。以下の式では、 $C_B^{\cdot}$  は格子中の金属 C イオン、 $V_O^{\cdot}$  は酸素空孔、 $h^{\cdot}$  はホール (正孔)、 $O_O^{\cdot}$  は格子中の酸素イオンを表す<sup>[9]</sup>。



バリウムセレート系の電解質は高いプロトン伝導性を示す代表的なプロトン伝導性固体酸化物であり、非常に多くの研究がなされている。一方、バリウムセレートも高プロトン伝導性を示すものの、加湿雰囲気下において式(1-12)に示すように水と反応して Ba(OH)<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> に分解してしまう。<sup>[15,16]</sup>また、式(1-13)に示すように CO<sub>2</sub> と反応して BaCO<sub>3</sub> と CeO<sub>2</sub> に分解してしまう等化学的安定性に対する問題点を抱えている。しかし、これらの反応は 700 °C 以下の中温域において反応は進行しないと考えられている<sup>[17]</sup>。また、B サイトの Ce の一部を Y や Sm 等で置換したものは高い化学的安定性を示すことが報告されている。特に Y をドープした BCY 系は高い焼結性と高いプロトン伝導性を有する。<sup>[18-20]</sup>本研究ではこの BCY 系の材料をプロトン伝導性固体電解質として用いた。



## 1.7 アンモニア電解合成の既往研究

### 1.7.1 アンモニア電解合成研究の流れ

アンモニア電解合成についての研究については 1998 年に Marnellos と Stoukides<sup>[21]</sup>によって初めてその存在が確認され、比較的新しい研究分野としてアンモニア電解合成についての新しい論文が現在でも発表されているという状況である。さらに Garagounis ら<sup>[22]</sup>や Amar ら<sup>[23]</sup>によってアンモニア電解合成のレビューが行われている。

アンモニア電解合成の既往研究については電極、電解質の材料についての検討を行っている研究が多い。

アンモニア電解合成で用いられることが多い電極材料として AgPd があり、Li ら<sup>[24,25]</sup>、Guo ら<sup>[26]</sup>、Zhang ら<sup>[27]</sup>により研究成果が報告されている。AgPd を用いる利点として水素透過性を有するためにカソードでの副反応である水素生成反応が抑制され、その結果吸着水素の増加や生成した水素による電極の被毒を抑制してアンモニア生成反応が進行すると考えられていて、生成速度の最大値はオーダーとして  $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度であり、比較的高い値を示している。しかし AgPd については電極の構造制御が困難であるという報告がなされていて、電極構造の改善が困難である可能性が指摘されている。

その他の電極材料についての研究として電極触媒としてハーバー・ボッシュ法で用いられる Fe を使用した研究<sup>[28]</sup>や窒素吸着に適した Ru を使用した研究<sup>[15]</sup>等も存在する。また、複合金属酸化物の検討も行われており、SOFC のカソード材料としても使用されている  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  や  $\text{Ni-BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  などを用いたものやプロトン伝導体を用いた研究<sup>[29-32]</sup>についても報告が行われている。

### 1.7.2 アンモニア電解合成における電気化学的促進効果の可能性

当研究室のアンモニア電解合成の先行研究で、Fe を電極触媒としてカソード電極に含浸担持させてカソード電極に対する触媒の薄膜構造の形成を目指した電極セルを用いた実験が行われ、カソードに窒素と水素の混合ガスをカソードに導入し、負の電位を電極に印加した際に約 10 倍程度のアンモニア生成速度の向上が確認された<sup>[33-35]</sup>。このようなアンモニア生成速度の向上については Irvine ら<sup>[36]</sup>、Stoukides ら<sup>[37]</sup>によっても報告

されており、触媒として Ru を用いた場合においても促進効果が報告されている<sup>[38]</sup>。このときのアンモニア生成速度については印加電圧の増加によるアノードからのプロトン流速の増加では触媒反応の機構で説明をすることが困難であると考えられていて、この現象についてはカソードにかかる過電圧の増大がアンモニア生成反応の律速段階であると考えられる<sup>[39]</sup>窒素の三重結合の解離反応について電気化学的促進効果が発生させたと考えられている。また、この現象について主要な反応場・反応経路については触媒・気相の界面である二層界面で起こる窒素の直接解離に基づく反応経路が優位的でありということが示唆されている<sup>[40]</sup>。しかしながら要因や詳細な機構については不明な点が多く、何よりもアンモニア生成速度やその選択率(ファラデー効率)についても実用化のため、さらなる向上が課題となっている。具体的には現在の生成速度のオーダーである  $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度から、一般的な燃料電池に対する電池として考えた時に求められる最低限生成速度のオーダーである  $8.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (電流効率 100%と仮定)まで生成速度を向上させることが必要であると考えられる。

## 1.8 アンモニア合成の平衡計算

本項ではハーバー・ボッシュ法とのアンモニア生成量の面での比較検討を行うためにアンモニア電解合成と同じ条件でのアンモニア生成についての平衡計算を行う。平衡計算に用いる諸条件については本研究で行った実験の条件を模したものとし、2つの条件で計算を行った。

### 条件 1

- ・ 温度 (T) 500, 600, 700 °C
- ・ 電極面積 (A) 0.39 cm<sup>2</sup> (半径 5 mm の半円)
- ・ 電流値 (i) 0~0.1 A (0.02 A 刻み)
- ・ カソードガス流量 (v) 20 ml (P<sub>N2</sub> : P<sub>H2</sub> = 9:1)
- ・ 圧力 (P) 1 atm

### 条件 2

- ・ 温度 (T) 500, 550, 600 °C
- ・ 電極面積 (A) 0.28 cm<sup>2</sup> (半径 3 mm の円)
- ・ 電流値 (i) 0~0.1 A (0.02 A 刻み)
- ・ カソードガス流量 (v) 100 ml (P<sub>N2</sub> : P<sub>H2</sub> : P<sub>Ar</sub> = 1 : 3 : 6)
- ・ 圧力 (P) 1 atm

アノード側に供給されている水素が全てプロトンの状態を通してカソード側に水素として存在すると仮定しアノード側からカソード側への水素供給速度 $n_{H_2}$ を計算する。ここで計算式として式(1-14)を用い、Fはファラデー定数である。

$$n_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (1-14)$$

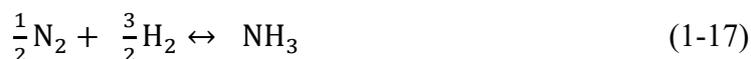
次に式(1-15)より供給された水素の理論上の分圧  $P_{H2.1}$  を計算する。ここで  $R$  は気体定数であり、体積を 1 秒当たりカソードガス流量として考える。

$$P_{H2.1} = \frac{n_{H2}RT}{V} \quad (1-15)$$

カソード側の窒素、水素の分圧を考える。ここでカソード上の全圧は 1 気圧であり、物質比は常に一定であると仮定する。このとき理論上の水素、窒素分圧  $P_{H2.2}$  ,  $P_{N2}$  は下式(1-16)を用いて算出した。

$$P_{H2.2} = \frac{P_{H2.1} + 0.1}{1 + P_{H2.1}} , P_{N2} = \frac{0.9}{1 + P_{H2.1}} \quad (1-16)$$

求めた水素、窒素分圧と圧平衡定数  $K_p$  を用いてアンモニアの圧力  $P_{NH3}$  を式(1-18)により計算した。ここで圧平衡定数については反応式として式(1-17)を用いて HSC Chemistry 6.0 software (Outotec 社製) で計算したものを使用した。



$$P_{NH3} = K_p \sqrt{P_{N2}P_{H2.2}^3} \quad (1-18)$$

そして、算出した  $P_{NH3}$  を用いて、単位面積当たりアンモニア生成速度  $r_{NH3}$  を下式(1-19)算出した。

$$r_{NH3} = \frac{P_{NH3} * v}{RTA} \quad (1-19)$$

これらの計算式より求めた単位面積当たりアンモニア生成速度を図 1.4, 1.5 に示す。  
 以下の図より平衡時のアンモニア生成速度については温度の低下に伴った化学平衡の  
 変化による増大や電流値の増加に伴った水素濃度の増大による増大があることが計算  
 の結果として確認された。またアンモニア生成速度について条件 1 で計算した場合と条  
 件 2 で計算した場合を比較して条件 2 のほうが大きくなっていることがわかる。この  
 理由については条件 2 で設定した水素濃度が大きいためであるといえることができる。

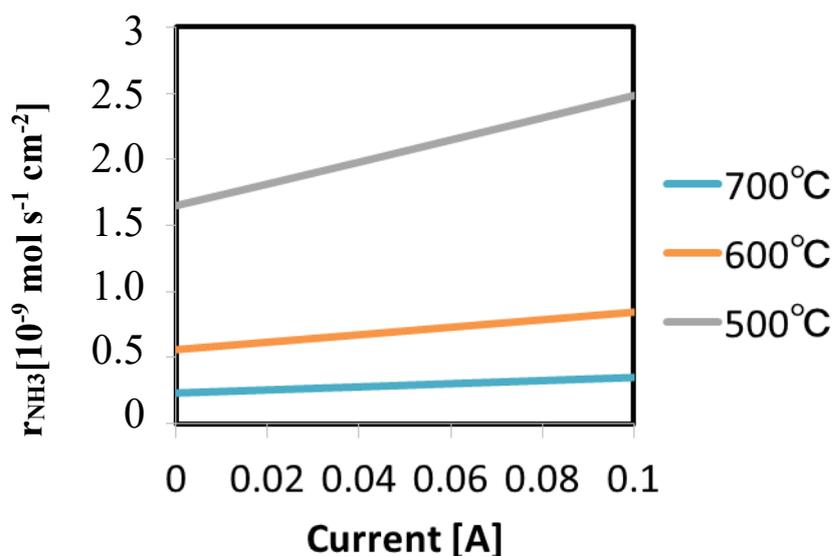


図 1.4 条件 1 における化学平衡時のアンモニア生成速度と電流値の関係  
 (上 条件 1、下 条件 2)

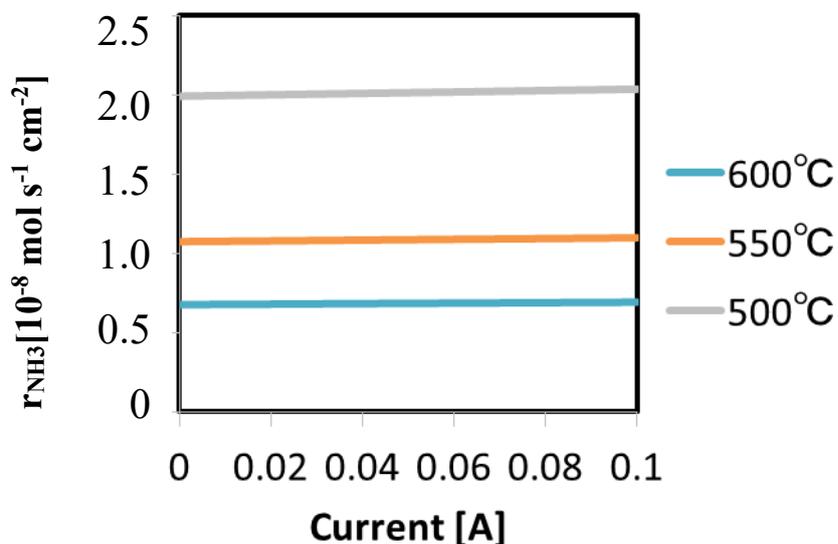
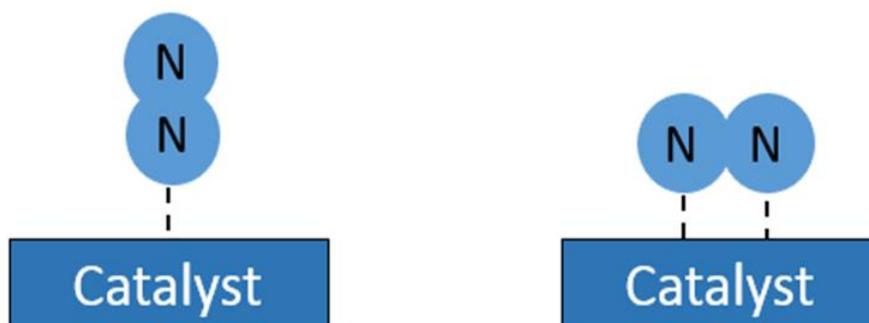
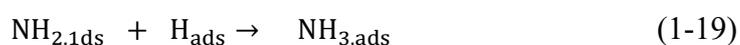
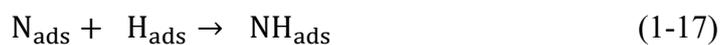


表 1.5 条件 2 における化学平衡時のアンモニア生成速度と電流値の関係  
(上 条件 1、下 条件 2)

## 1.9 アンモニア合成の反応機構と合成触媒

アンモニアの合成反応を構成する素反応として考えられている式を下 (1-20) ~ (1-25) で示す。式 (1-20) ~ (1-25) で示される反応、及び拡散は十分早いと考えられており、これらの素反応において窒素分子の解離反応が律速反応と考えられていて<sup>[39]</sup>、窒素分子の解離を促進することがアンモニア合成反応の促進に有効であると考えられる。一般的な触媒上での窒素分子の吸着の状態として、end-on 吸着、side-on 吸着がある。窒素分子解離反応は ①end-on 分子吸着 → ②side-on 分子吸着 → ③原子状吸着という順番で状態が進行していく。end-on 分子状吸着状態から side-on 分子状吸着状態への移行は触媒からの電子供与により N 結合を弱める電子供与効果が重要である。また、side-on 分子状吸着状態から原子状吸着状態への移行は触媒表面の複数金属原子の並び方に影響する。



① end-on 吸着

②side-on 吸着

図 1.6 触媒表面の窒素吸着状態

アンモニア電解合成反応では、主反応である窒素の会合反応及び直接解離反応によるアンモニア生成反応と、副反応である水素生成反応が競争的に進行する。そのため副反応である水素生成反応の抑制がアンモニア生成反応の促進や、ファラデー効率の向上に対し重要な要因となっている。そのため E.Skúlason らは窒素吸着エンタルピーとアンモ

ニア生成反応の素反応についてのギブズエネルギー変化の関係を示した図 1.6 の白い領域に存在している水素吸着エネルギーよりも窒素吸着エネルギーが高い金属種である Y、Ti、Zr などの金属利用によって、窒素吸着を水素吸着よりも優先的に生じさせられる可能性を示唆している<sup>[41]</sup>。

また、アンモニア合成においては触媒の選択も重要な要因となっており、図 1.6 に示した火山型プロットの頂点に近い触媒を用いることが良いとされている。具体的な触媒材料としては、Ru、Co、Mo、Ni 等の触媒が考えられる。触媒の選択には解離活性だけでなく、N 原子との吸着力も重要であり、火山型プロットの頂点に近い触媒は窒素解離に適した吸着エネルギーを有していると考えられている。吸着エネルギーが強い場合は解離した吸着 N 原子が金属表面から離れることが出来ず、逆に吸着エネルギーが弱い場合は解離した吸着 N 原子同士が反応し、再び N<sub>2</sub>に戻ってしまうために窒素解離の速度が抑制されてしまうと考えられる。

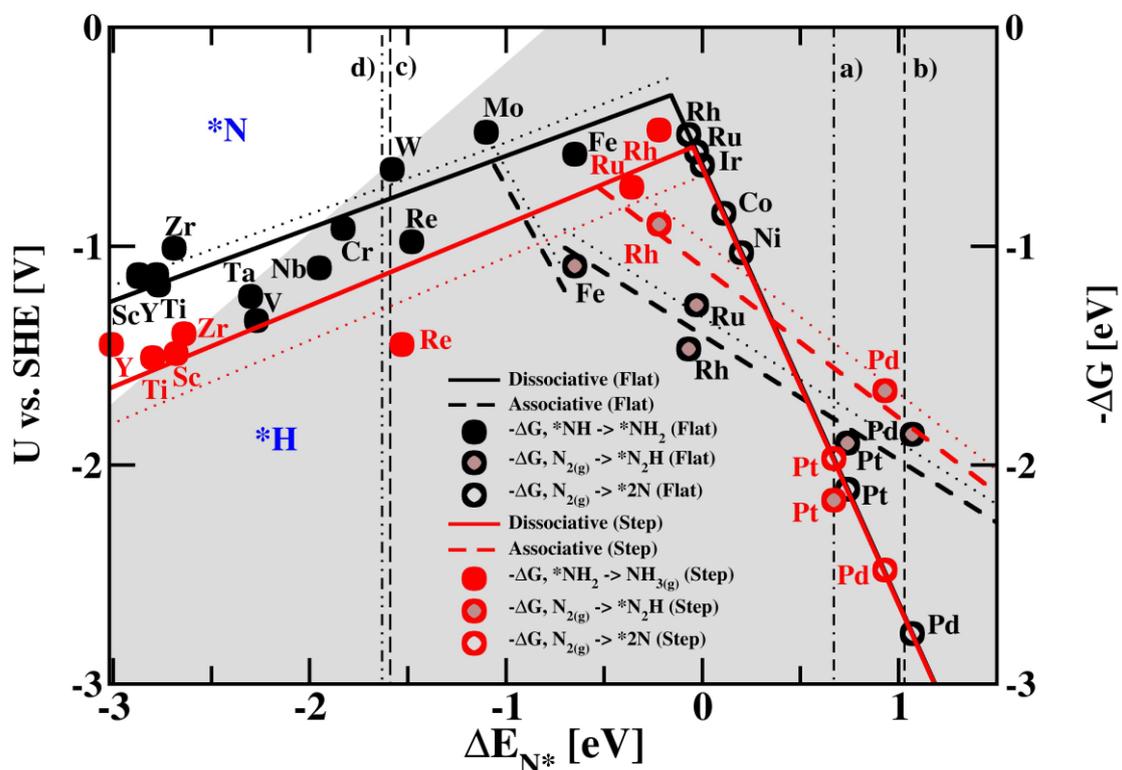


図 1.7 窒素吸着・水素吸着に関する火山型プロット<sup>[40]</sup>

## 1.10 研究目的と方針

### 1.10.1 研究目的

ここでアンモニアの可逆反応が起こる中温域で作動可能なプロトン伝導性固体電解質を用いることでアンモニアを電気化学的に合成するアンモニア電解合成はオンサイトでの合成や消費エネルギー量の低減、平衡を超えた生成量の上昇が期待されている。ここで先行研究<sup>[33,34]</sup>においてカソードに水素添加を行ったとき、アンモニア電解合成速度の特異的な向上が観測され、この現象について電気化学的促進効果であるという可能性が示唆されている。しかし、実用化のためにはアンモニア生成速度の更なる向上が必要である。

そこで、本研究ではプロトン伝導性固体電解質を用いたアンモニア電解合成における電気化学的促進効果を利用したセル構造と触媒材料の観点からのアンモニア生成速度向上を目的とする。

### 1.10.2 研究方針

アンモニア電解合成におけるカソード反応は、先行研究<sup>[40]</sup>により電極・気相の界面である二相界面での窒素の直接解離反応に基づくアンモニア生成反応が優位的であると考えられ、以下の反応機構が提案されている。最初に  $N_2$  の三重結合が触媒活性点で解離・吸着する。その後、触媒表面上に存在する吸着 N 原子と、気相から供給された H との電荷移動反応によってアンモニアが生成すると考えられる。この反応における律速段階は前述の通り吸着した窒素の解離反応であると考えられているため、電気化学的促進効果時には窒素解離が促進されたと考えられるが現状の電流効率については数%程度と非常に低く電子は水素生成反応に用いられている。よって当研究では電気化学的効果の解明のため (1)水素生成を抑制し、ファラデー効率を向上させると考えられる金属のカソードへの添加、(2)アンモニア電解合成について原料リサイクル法を用いた新たなシステムコンセプトの提案のための一室環境下でのアンモニア電解合成の 2 つに注目し、電極作製と電極反応評価を行った。

### (1-1) カソード材料：触媒としての Fe の使用

→Fe はハーバー・ボッシュ法における触媒として古くから用いられており、アンモニア合成について適した吸着エネルギーを有している<sup>[40]</sup>。また、触媒上での NH<sub>3</sub> 分解反応が起こりにくい触媒として期待されている。

### (1-2) カソード材料：添加剤としての Ag, Cu, Mo, Nb の使用

→水素生成の抑制のため、添加剤として交換電流密度が低く、水素生成反応の活性が低い Ag, Cu, Mo, Nb を選択し、カソードに添加させた。またこの時水素との吸着エンタルピーの大小にも着目し水素との吸着エンタルピーの大きい金属として Mo, Nb を、水素との吸着エンタルピーが小さい金属として Ag, Cu を選択した。

	交換電流密度 $\log i_0(\text{A cm}^{-2})$	M-H吸着 エンタルピー	M-N吸着 エンタルピー
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

表 1.4 金属と水素・窒素の吸着エンタルピー、  
交換電流密度のまとめ<sup>[41-43]</sup>

### (2-1) セル構造：一室雰囲気下でのアンモニア電解合成実験

→ (1) の実験において電流値を抑制し、電極へのより強い過電圧が電極へとかかる電極セルを用いることが重要である可能性が示唆されたため水素生成の反応場と考えられる三相界面を減少させることを意図して、多孔 Fe サーメット電極をカソードとして持つ電極セルを作成し、実験の雰囲気を従来のカソードとアノード雰囲気を分けた二室雰囲気下から一室雰囲気下へと変化させてアンモニア電解合成実験を行った。この際、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た。

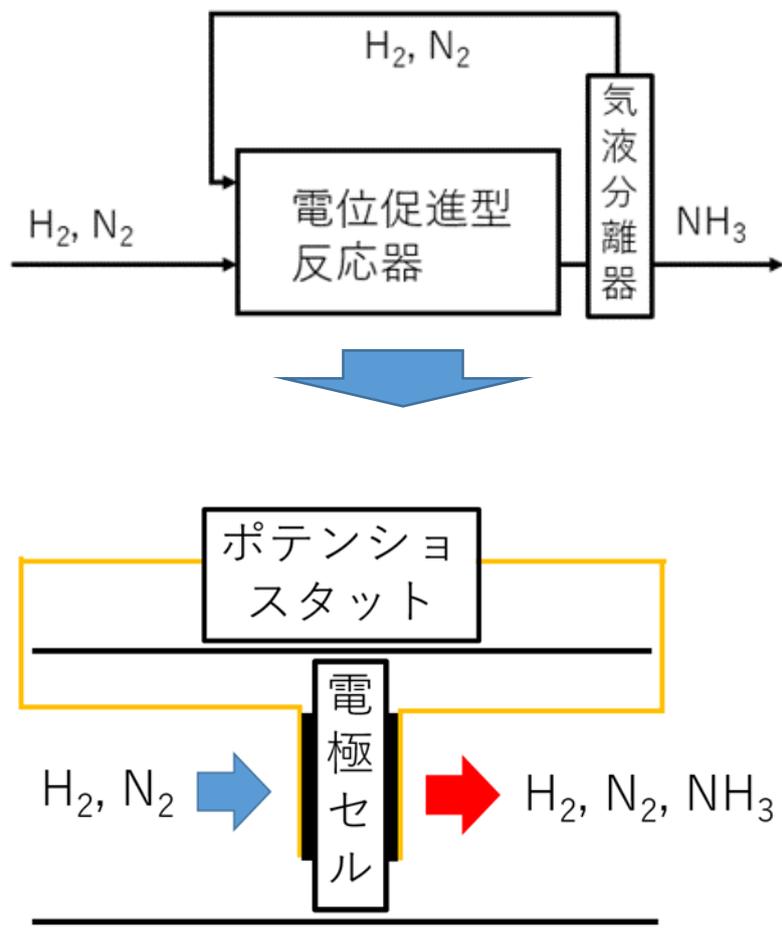


図 1.8 上：アンモニア電解合成を用いての原料リサイクル法概略図  
下：反応器概略図

**(2-1) セル構造：一室雰囲気下でのアンモニア電解合成実験**

→(1)の実験より電流値が低く、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大きくなるという傾向が確認されたため、従来の多孔 BCY に金属を含浸法を用いて担持させるカソード構造から三相界面を減少させるために多孔 Fe のみのカソード構造へと電極構造を変化させた電極セルを用い、実験を行った。

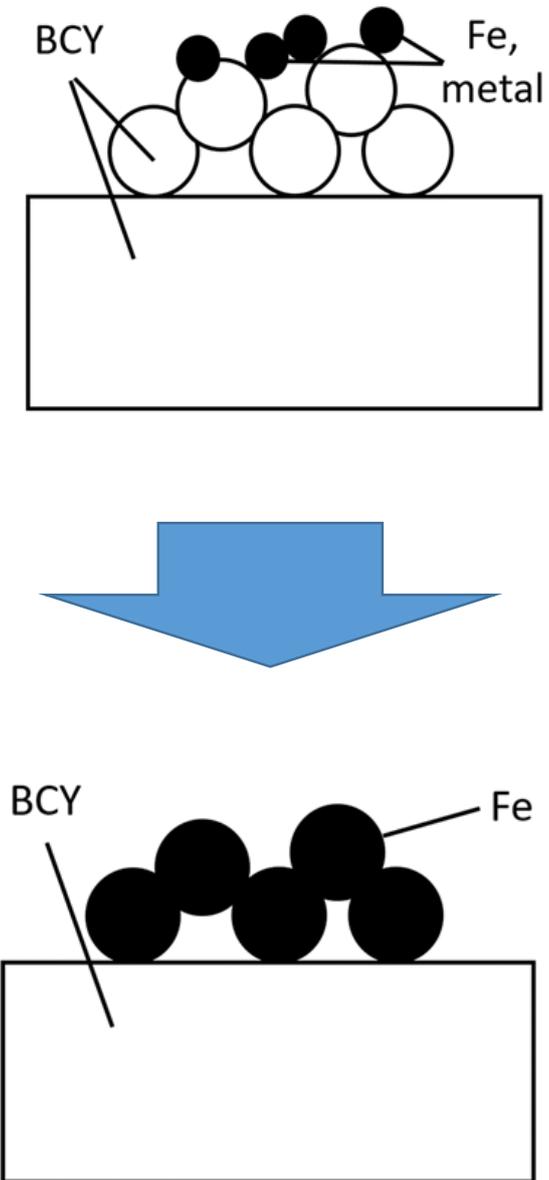


図 1.9 従来の電極構造と  
今回の電極構造の比較図

## 1-11 本論文の構成

本論文では、本章において緒言を述べる。その後第2章において材料作製・測定の方法を述べ、第3章でアンモニア電解合成をはじめとした実験結果について述べる。その後第4章で実験結果の解析・考察をまとめる。そして最後に第5章を結言として論文の総括を行う。参考文献と謝辞は最後に示す。

## 第 2 章 実験方法

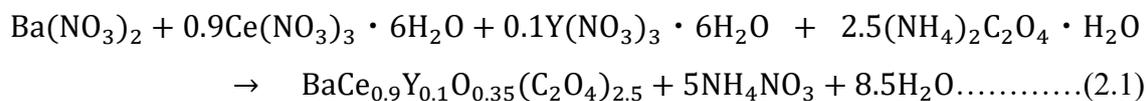
### 2.1 電解質 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>(BCY10)の作製

本研究ではバリウムセレートに 10% のイットリウムをドーブした BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>(BCY10)を共沈法により作製した。

#### 共沈法

目的とする金属イオン数種類を含む溶液に沈殿剤を添加し、溶液中のイオン濃度積が溶解度積よりも高くなる過飽和の状態にすることで、複数種の金属イオンの難溶解性塩を析出・沈殿させるという手法である。本実験においてはこの沈殿物を高温で熱処理することにより、高分散の酸化物を得ている。沈殿が起こる条件は金属イオンによって異なるため、試料に応じて水酸化ナトリウム、アンモニア、などの沈殿剤が用いられる。本研究では目的とする金属の硝酸塩を溶解させ、中性条件下で沈殿が生成する。そのため沈殿剤として、目的物へのナトリウム元素のコンタミネーションが懸念される水酸化ナトリウムではなく、シュウ酸アンモニウム水溶液を使用した。

本研究における BCY10 合成までの物質の変化は以下に示す式(2.1),(2.2)のようになる。



BCY10 作製に用いた試薬を示す。

- ・硝酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) : 関東化学純度 99.0%
- ・硝酸セリウム六水和物 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : 関東化学純度 99.99%
- ・硝酸イットリウム六水和物 ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : 関東化学純度 99.99%
- ・シュウ酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) : 関東化学純度 99.5%

BCY10 の詳細な作製方法を以下に示す。

### BCY10 粉末の作製

1. 蒸留水 312.96 ml が入った 500 ml ビーカーに  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  8.1789 g を加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌・溶解させた。その後同様にして  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  12.230 g,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をビーカーに加えて溶解させ 0.2 M ( $\text{Ba}^{2+}$  0.1M,  $\text{Ce}^{3+}$  0.09M,  $\text{Y}^{3+}$  0.01M) のカチオン溶液を精製した。
2. 蒸留水が 586.80 ml 入った 1000 ml ビーカーに、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を 16.678 g 加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌・溶解させ、0.2 M のシュウ酸アンモニウム溶液を精製した。今回の研究においてはカチオンを十分に沈殿させるためにシュウ酸アンモニウムを量論比の 1.5 倍使用した。
3. 2 で精製したシュウ酸アンモニウム溶液を攪拌しながら、1 で精製したカチオン溶液を分液漏斗に入れて約 1 時間かけゆっくりと滴下した。滴下後も 30 分ほど攪拌を続けた。
4. 真空ポンプ (ULVAC ; G-50SA) を用いて吸引濾過を行った。その後、白色の生成物を超純水を用いて洗浄し、シャーレ上に回収した。その後生成物を温度 90°C の乾燥機に入れ、一晩放置した。
5. 乾燥機から取り出した試料をメノウ乳鉢を用いて 30 分ほど粉碎し、その後管状炉

を用いて焼成温度 800°C、空気雰囲気下で 5 時間仮焼成した。

6. 仮焼を行った試料をメノウ乳鉢を用いて 30 分ほど粉碎し、その後高温管状炉を用いて焼成温度 1200°C、空気雰囲気下で 10 時間焼成した。
7. 焼成した試料をエタノール、ジルコニアボール (3 mm) とともにガラス瓶にいれ、一晚ボールミルを行った。
8. エタノールを熱を加えながらの攪拌で飛ばし、その後メノウ乳鉢を用いて粉碎し、直径が 75  $\mu\text{m}$  以下となった BCY10 粉末をペレット作成に使用した。

#### BCY10 ペレットの作製

- 1.1 上記で作製した BCY10 粉末を 1.2~1.3 g 程度秤量し、錠剤成型機 (日本分光) を用いて二室実験用 BCY10 ペレットの成型を行った。成型の際、真空ポンプ (ULVAC ; DA-20D) を利用し、減圧下で行い、プレス圧力は 4~8 MPa とした。目的とするペレットは寸法が 20 $\phi$  のダイスを用いて作製した。
- 1.2 上記で作製した BCY10 粉末を 0.3 g 程度秤量し、錠剤成型機 (日本分光) を用いて一室実験用 BCY10 ペレットの成型を行った。成型の際、1.1 と同様に真空ポンプ (ULVAC ; DA-20D) を利用し、減圧下で行い、プレス圧力は 4~8 MPa とした。目的とするペレットは寸法が 10 $\phi$  のダイスを用いて作製した。
- 2 成型した BCY10 ペレットをポリ袋に入れ、真空包装機 (TOSEI ; BMV-281) を用いてポリ袋中を減圧し、密封した。その密封した指サックごと CIP 成型機 (CPP-PS200) を用い全方向から等しい圧力をかけることにより更に密な BCY ペレットを作製した。CIP の際の圧力は 180 MPa で、時間は 5 min で行った。

- 3 成型が終了した BCY ペレットをジルコニア板の上に置きその上に BCY10 の犠牲粉末をかけ、その後高温管状炉を用いて焼成した。高温管状炉使用時の条件については以下の通りである。

雰囲気：空気

30°C→1630°C 6 h 30 min

1630°C 5 h

1630°C→30°C 7 h

- 4 焼成後のペレットを研磨紙を用いて研磨した。用いた研磨紙は #600、#1200、#2000 である。両面研磨後の BCY10 ペレットの寸法は二室実験用の 20φ ペレットで概ね直径 16 mm、厚さ 0.8 mm 程度、一室実験用の 10φ ペレットで概ね直径 0.8mm、厚さ 0.8 mm 程度となった。

## 2.2 二室型電極セルの作製

### 2.2.1 多孔 BCY10 電極

2.1 で作製した BCY10 粉末を、ドクターブレード法により 20φ の BCY10 ペレット上に塗布した。ドクタープレート法は SOFC の電極作製等に用いられており、均一な膜の作製を可能とする方法である。以下の分量（比）で調整されたスラリーを 120°C に加熱し、サーメット粉末 0.015 g と加熱したスラリー 0.015 g をスパチュラを用いてスライドガラス上で混合し、電極ペーストを作製した。作製した電極ペーストを図 2.1 (a) の電極デザインになる様に 30 μm のカプトンテープでマスキングを施した BCY10 ペレット上に塗布した。乾燥機中で乾燥させた後、マスキングした箇所を剥がし高温管状炉を用いて焼成温度 1300°C、空気雰囲気下で 2 時間焼成を行った。カソード部を焼成後、図 2.1 (b) の電極デザインになる様に 50 μm のカプトンテープでマスキングを施した BCY10 ペレットの反対面に Pt ペーストを塗布し、乾燥機で乾燥させた。その後、マスキングした箇所を剥がし、還元炉において焼成温度 900°C、3%水素雰囲気下で 3 時間焼成を行った。

用いたスラリーの試薬分量

- ・フタル酸ジ-n-ブチル（可塑剤）：0.5 g
- ・エチルセルロース（結合剤）：0.5 g
- ・ノニオン OP-83RAT（分散剤）：0.3 g
- ・ $\alpha$ -テルピネオール（溶媒）：3.7 g
- ・ポリメタクリル酸メチル樹脂（造孔剤）

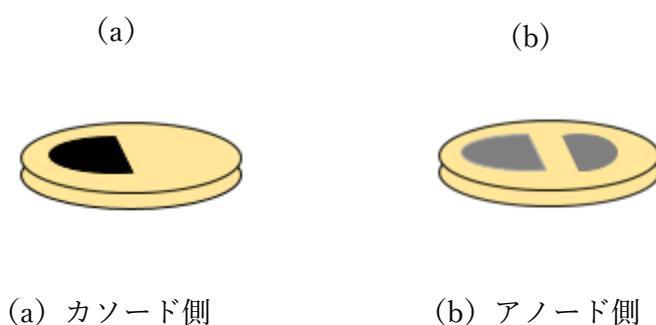


図 2.1 二室用電極セルの外観図

### 2.2.2 Ag,Fe 含浸多孔 BCY10 電極

2.2.1 で作製した多孔 BCY 電極のカソードに対し Ag の含浸を行った。Ag を溶質として持つ溶液を多孔 BCY 電極上に滴下した。硝酸銀溶液を一回当たり多孔 BCY 電極の空乏体積と同程度程度滴下した後、5 分ほど減圧乾燥させ、5 分程度乾燥機でさらに乾燥させた。この作業を硝酸銀が目標の量滴下されるまで繰り返し行った。全量を滴下した後、900°C、空気雰囲気下で 2 h 焼成を行った。

### 2.2.3 Cu,Fe 含浸多孔 BCY10 電極

1.0M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を触媒溶液として使い 2.2.2 と同様の手順で Fe 含浸多孔 BCY 電極セルを作製した後、0.5M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を用いて Fe や Ru と同様にカソード

に対して含浸法を行った。全量を滴下した後、900°C、空気雰囲気下で 2h 焼成を行った。

#### 2.2.4 Mo,Fe 含浸多孔 BCY10 電極

1.0M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を触媒溶液として用い 2.2.2 と同様の手順で Fe 含浸多孔 BCY 電極セルを作製した後、0.5M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を用いて Fe や Ru と同様にカソードに対して含浸法を行った。全量を滴下した後、900°C、空気雰囲気下で 2h 焼成を行った。

#### 2.2.5 Nb,Fe 含浸多孔 BCY10 電極

1.0M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を触媒溶液として用い 2.2.2 と同様の手順で Fe 含浸多孔 BCY 電極セルを作製した後、0.5M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を用いて Fe や Ru と同様にカソードに対して含浸法を行った。全量を滴下した後、900°C、空気雰囲気下で 2h 焼成を行った。

以下に含浸法に使用した溶液と各金属種の含浸量について示す。

使用した溶液

- ・ 0.5M 硝酸鉄(III) 水溶液
- ・ 0.25M 硝酸銀 水溶液
- ・ 0.25M 硝酸銅 水溶液
- ・ 0.25M セモリブデン酸六アンモニウム 水溶液
- ・ 0.25M ニオブ(V)酸シュウ酸アンモニウム 水溶液

	溶液（触媒）	含浸量
a1	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 水溶液 0.5M	10wt%

	溶液（添加剤）	含浸量
b1	Ag(NO <sub>3</sub> ) 水溶液 0.25M	3wt%
b2	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 水溶液 0.25M	3wt%
b3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> 水溶液 0.25M	3wt%
b4	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NNbO <sub>9</sub> 水溶液 0.25M	3wt%

表 2.1 各金属の含浸量についてのまとめ

## 2.3 一室型電極セルの作製

### 2.3.1 電極用触媒サーメット

#### 2.3.1.1 Fe 電極触媒サーメット

酸化鉄をエタノール、ジルコニアボール（3mm）とともにガラス瓶にいれ、一日中ボールミルを行った。その後エタノールを加熱しながらの攪拌で飛ばしたものを、メノウ乳鉢を用いて粉碎してから分級を行い、直径が 75 $\mu$ m 以下となった酸化鉄粉末を電極作製のための電極触媒サーメットとして作製した。

#### 2.3.2 Fe-BCY10 電極セル

2.3.1.1 で作製した酸化鉄粉末をドクタープレート法により 10 $\phi$  の BCY10 ペレット上に塗布した。2.2.1 と同様のスラリーを 80 $^{\circ}$ C に加熱し、サーメット粉末と加熱したスラリーを質量比 1 : 1 になるように秤量し、スパチュラを用いてスライドガラス上で混合

し、電極ペーストを作製した。作製した電極ペーストを図 2.2 (a) の電極デザインになる様に 50 $\mu\text{m}$  のテープを用いてマスクングを施した BCY10 ペレット上に塗布した。乾燥機中で乾燥させた後、マスクングした箇所を剥がし高温管状炉を用いて焼成温度 900 $^{\circ}\text{C}$ 、空気雰囲気下で 2 時間焼成を行った。カソード部を焼成後、図 2.2 (b) の電極デザインになる様にマスクングを施した BCY10 ペレットの反対面に Pt ペーストを塗布し、乾燥機で乾燥させた。その後、マスクングした箇所を剥がし、焼成温度 900 $^{\circ}\text{C}$ 、空気雰囲気下で 1 時間焼成を行った。

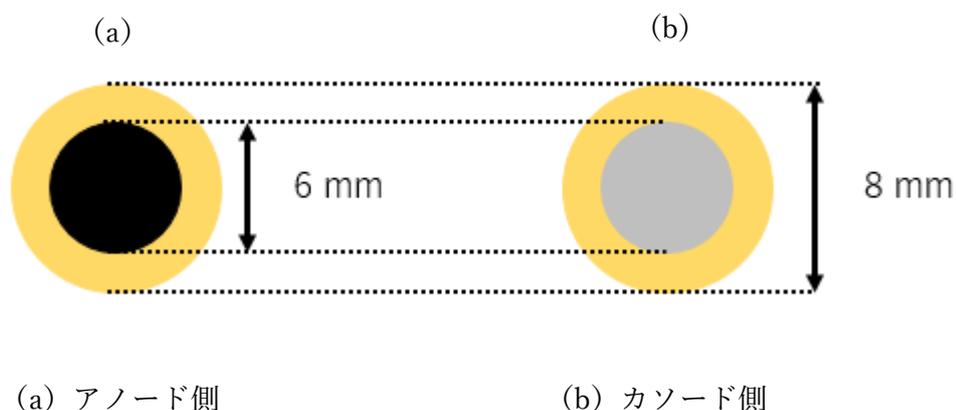


図 2.2 一室用電極セルの外観図

## 2.4 アンモニア電解合成装置と測定・分析手法

### 2.4.1 二室環境下アンモニア電解合成装置

本研究で用いた二室環境下でのアンモニア電解合成装置の概念図を図 2.2 に示す。

#### 反応装置について

図 2.2 に示すような石英ガラスの二重管を用いた。図 2.2 に示すように、種々のガスを内管（幕張理化学硝子製作所；外径 12mm  $\phi$ ，内径 10mm  $\phi$ ）から流入させ、電極表面

に供給している。その後、外管（幕張理化学硝子製作所；外径 16mm φ, 内径 14mm φ）と内管の間を通過して排気される構造の反応装置を用いた。また、石英管上部の 3 つに枝分かれした部分から金線を通すことによって、電極の導通を確保している。アノード側（水素供給側；下管）では対極と参照極用で 2 本の金線を通し、導通を取っている。反応ガスは導通用の金線が通っていない枝分かれ部から捕集を行っている。枝分かれ部に Swadgelok 製の Ultra-Torr を用い、配管には SUS316 製チューブ（外径 3.18mm; 内径 2.18mm）またはテフロン製チューブを使用した。最終的に硫酸 4ml が入ったスクリュウ瓶にバブリングすることで反応ガスの捕集を行った。

#### 加温に関して

シーリングや本実験を行うためには 500 から 900°C に加温することが必要であり、本研究では加温のために二ツ割形電気炉（石塚電機製作所製）を用いた。先に述べた石英管を電気炉内に設置し、温度コントローラ（チノー製）によって温度制御を行った。温度観測のための熱電対は試料の近傍に位置するように二ツ割形電気炉に差し込んでいる。

#### シーリングに関して

ガスシールには一般的な SOFC でも使用されるガラスシールを用い、シール材としてシール材にはパイレックス製ガラスリング（幕張理化学硝子製作所；外径 17 mm φ, 内径 13.8 mm φ, 厚さ 1 mm）を使用した。パイレックスガラスの軟化点は約 820°C であるため、実験を開始する前に 900 度まで昇温してガラスシールを融解させ、ステージの押上げと自重により石英管を押し付け電解質ペレットとガラスシールを熱圧着させる。捕集用のスクリュウ瓶に反応ガスがバブリングされていることを確認後、供給部と排出部の流量を石鹼膜流量計を用いて測定し、完全にシーリングできていることを確認した。測定温度までゆっくりと降温させることでガラスを固め、測定を行った。実際には 900°C までは 300°C/h で昇温し、900°C に到達後試料の還元のため 3% $\text{H}_2$ -97%Ar ガスを流量 100ml/min で 1h 供給し、その後 700°C まで約 200°C/h で降温した。

### ガス供給に関して

900°C まで昇温するまでは下管から Ar を供給し、上管（作用極部分）には N<sub>2</sub>（純度；99.99995%以上）を供給している。また、電解質のプロトン導電性を発現させるため、アノードへの供給ガスは供給前に水槽でバブリングした後に供給を行っている（反応条件によっては加湿無しで乾燥条件で行っている時もあり）。700°C まで降温した後は、陽極側に水素・窒素(・アルゴン)の混合ガスを 20ml/min で供給し、陰極側に水素 20%・アルゴン 80%の混合ガスを 30ml/min で供給しアンモニア電解合成実験を行った。

### 集電・導電に関して

電極の集電は金線（ニラコ製；純度 99.95%）を付けた金メッシュ（ニラコ製；純度 99.95%）を電極に貼り付け、先に述べた石英管中にある金線と結ぶことで集電・導通を確保している。金線と金メッシュを付けるに当たって、下図の装置を用いて行った。金メッシュと電極部の集電が非常に重要になっており、本研究では金メッシュの四隅に多孔の白金ペースト（田中貴金属工業）を塗り、金メッシュを電極部に押し付けた後、乾燥機中で乾燥させ貼り付けを行った。

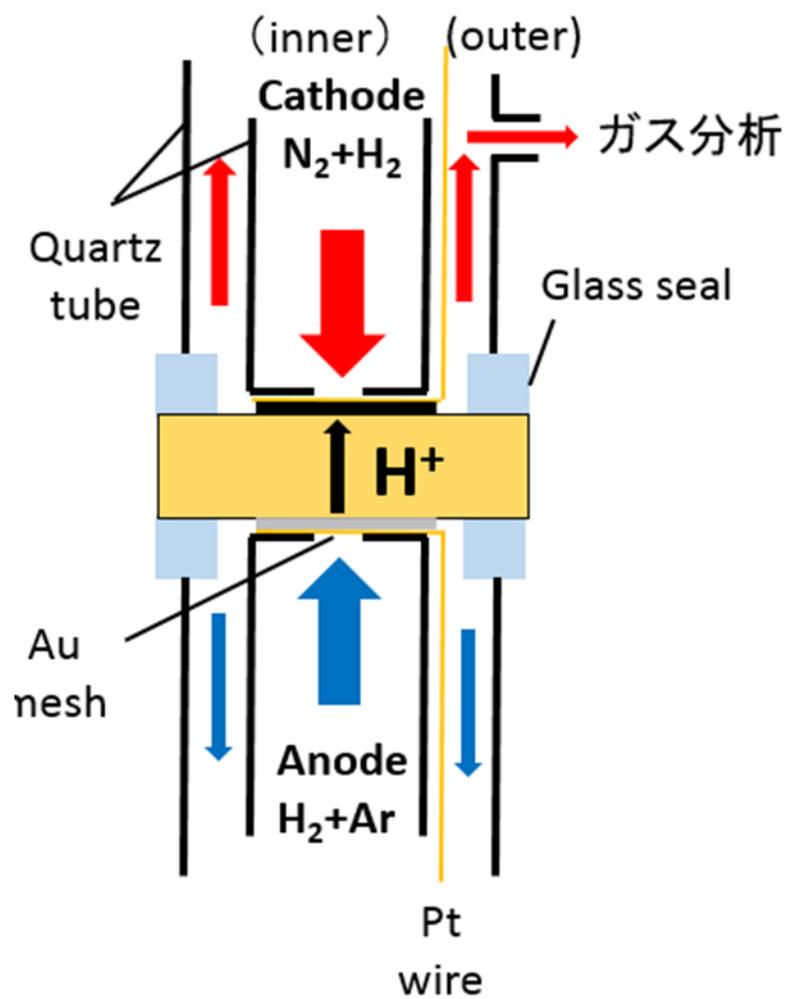


図 2.3 二室用アンモニア電解合成装置概略図

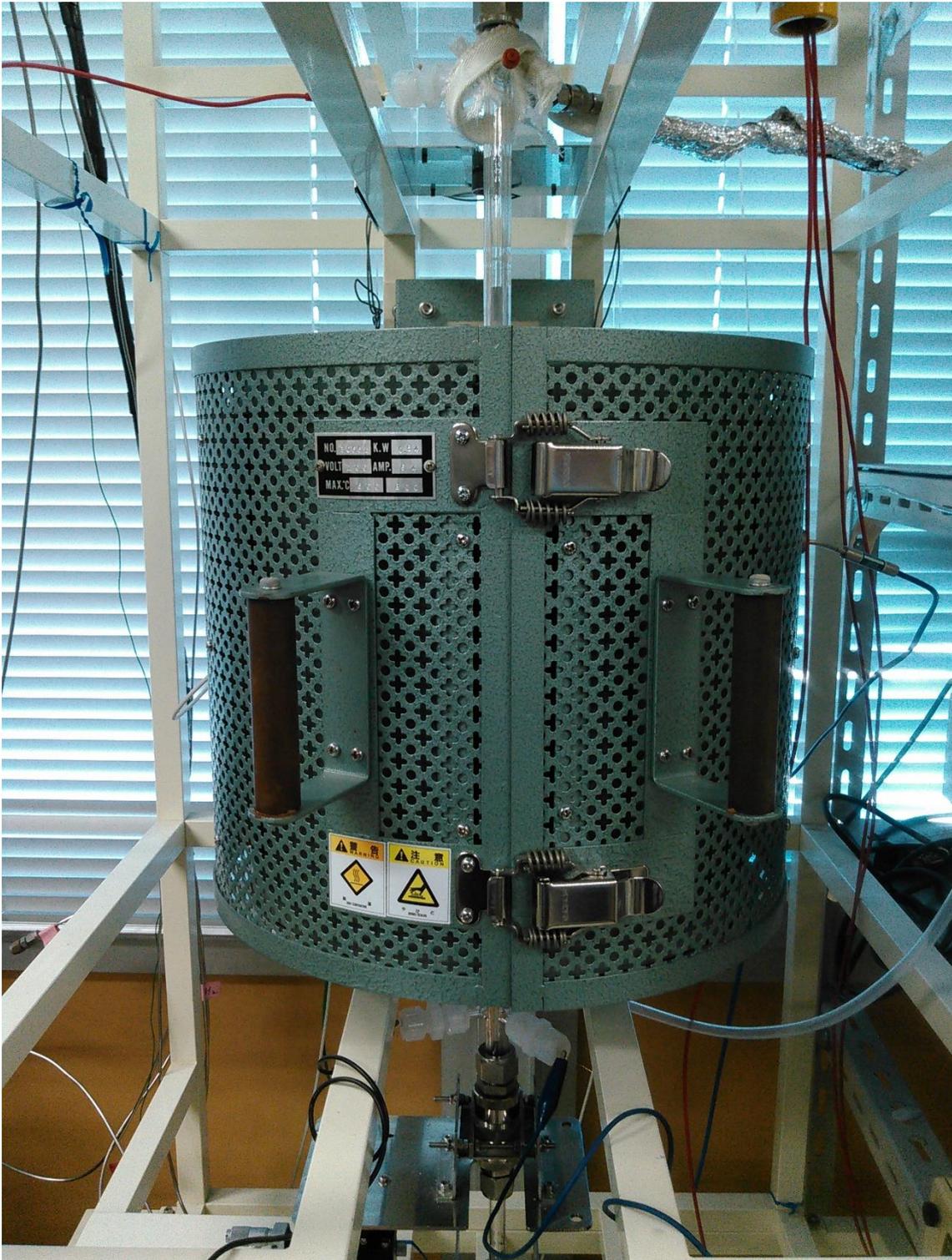


図 2.4 二室用アンモニア電解合成装置の全体写真

#### 2.4.2 一室環境下アンモニア電解合成用装置

本研究で用いた一室環境下でのアンモニア電解合成装置の概略図として図 1.8 で示したものと同一ものを再度図 2.3 として示す。

##### 反応装置について

図 2.3 に示すような石英ガラス管（幕張理化学硝子製作所；外径 24mm φ, 内径 22mm φ）を用いた。図 2.3 に示すように、種々のガスを石英ガラス管の片側から流入させ、電極表面に供給している。その後、管の逆側から排気される構造の反応装置を用いた。また、石英ガラス管の中に両端を細いアルミナ管に金銭を通し、両端をセメントで密閉したものを挿入することによって、気密性を保って電極の導通を確保している。反応ガスは最終的に硫酸 10ml が入ったスクリュウ瓶にバブリングすることでアンモニアの捕集を行った。

##### 加温に関して

本実験を行うためには 500 から 800°C に加温することが必要であり、本研究では加温のために二ツ割形電気炉（石塚電機製作所製）を用いた。先に述べた石英管を電気炉内に設置し、温度コントローラ（チノー製）によって温度制御を行った。この時昇温は 300°C/h 程度の速度で行い、高温については 200°C/h 程度の速度で行った。温度観測のための熱電対は試料の近傍に位置するように二ツ割形電気炉に差し込んでいる。

##### ガス供給に関して

実験開始時から 800°C まで昇温するまでは石英管に Ar を供給している。そして 800°C に達した後は試料の還元のため 3% $H_2$ -97%Ar ガスを流量 100ml/min で 1h 供給した。また、供給ガスについては加湿無しの乾燥条件で供給している 600°C まで降温した後は、石英管に水素・窒素・アルゴンの混合ガスを 100ml/min で供給しアンモニア電解合成実験を行った。

### 集電・導電に関して

電極の集電は金線（ニラコ製；純度 99.95%）を付けた金メッシュ（ニラコ製；純度 99.95%）を電極に貼り付け、先に述べた石英管中にある金線と結ぶことで集電・導通を確保している。金メッシュと電極部の集電が非常に重要になっており、本研究では金メッシュの四隅に多孔の白金ペースト（田中貴金属工業）を塗り、金メッシュを電極部に押し付けた後、乾燥機中で乾燥させ、その後空気雰囲気酸化で 900°C, 2h 焼成を行い、金メッシュの電極への貼り付けを行った。

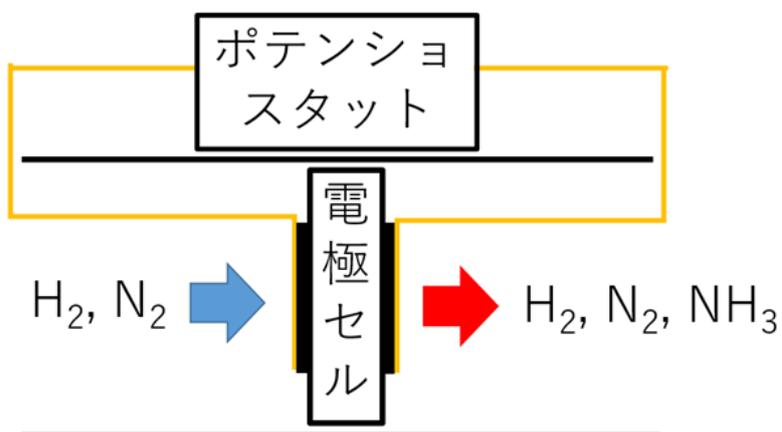


図 2.5 一室用アンモニア電解合成実験装置の概略図

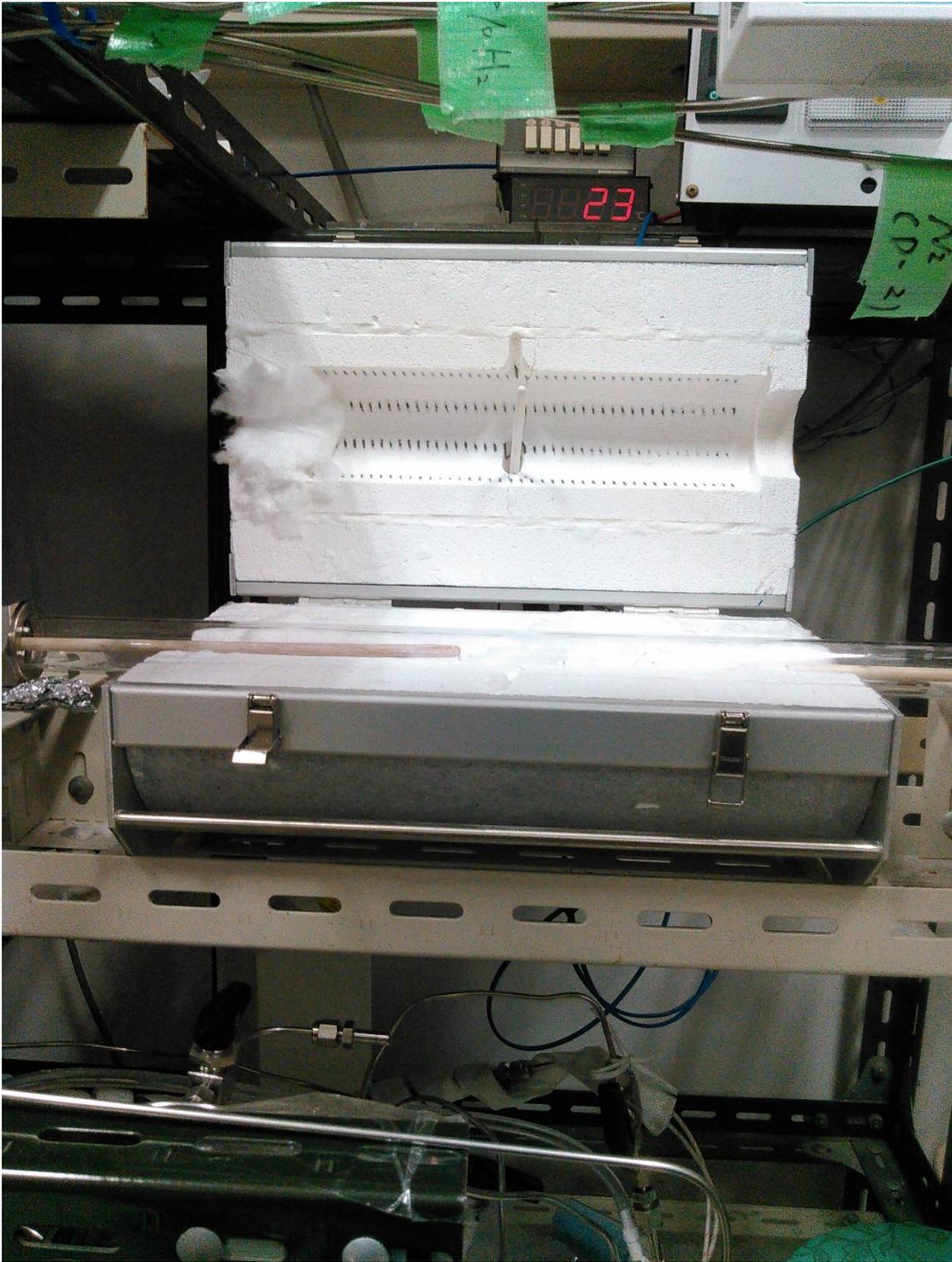


図 2.6 一室用アンモニア電解合成装置の全体写真

### 2.4.3 電気化学測定

本研究での電気化学測定はすべて周波数応答解析モジュール (FRA2) 内蔵ポテンシヨスタット (Autolab PGSTAT 30, Eco Chemie B. V. 製) を用いており、測定ソフトとしては GPES を用いて測定を行った。電気化学測定は二室環境下での実験では三極法、一室環境下での実験では二極法で行っており、本研究ではサイクリックボルタンメトリー、定電位測定およびインピーダンス測定を行った。以下に、測定した各電気化学手法について述べる。

#### サイクリックボルタンメトリー (CV 測定)

サイクリックボルタンメトリー (CV 測定) とは、電極電位を初期電位から設定した速度で掃引してある電位で掃引速度を反転させ、初期電位まで戻す間の電流値を観測する電気化学的測定手法である。CV 測定の結果を分析する際正の電流値は酸化反応が優先して進行し、逆に負の電流値では還元反応が優先的に進行していることを意味している。一般的に CV は比較的測定が容易であり、酸化還元電位などの平衡論的なパラメーターや拡散情報、電極反応などの速度論的パラメーターもグラフから読み取ることができる。本研究ではセルの性能との比較材料として反応中の電極触媒についての酸化・還元状況・電極反応の電位依存性の測定のために CV 測定を行った。

#### 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は電解質抵抗や電極反応及びイオン伝導等様々な原因によって発生する過電圧について交流信号の周波数を変化させながらかけることによって周波数応答性の違いによってそれぞれの過程を分離して測定する手法である。インピーダンス測定の結果を複素平面上に示した図をナイキスト線図と呼び、ナイキスト線図における X 切片が電解質の抵抗を示し、円弧が電極での電気化学的反応やイオン電導についてのインピーダンスを示す。交流インピーダンスのフィッティングや雰囲気を変化させての測定を行うことで測定した円弧についての現象としての詳細について知ることができる。本研究においては主に電解質のオーム抵抗を測定するためにインピーダン

ス測定を行い、この結果を用いて IR 補正を行って電極への過電圧を計算した。

### 定電位測定

定電位測定は、定常状態における電極電位と電流密度の関係を調べるため、電極電位を一定に制御した定常状態での電流を測定する手法である。本研究では定電位測定を行い、本研究の目的生成物であるアンモニアを硫酸で一定時間トラップすることで定常状態における生成したアンモニアの定量分析を行った。測定する電極電位に保持し、電流値が安定するまで安定待ちを行った。電流値が安定になったところで測定状態を維持し、アンモニアの捕集を行った。なお測定の際、電流値の経時変化を 0.5s ごとに記録した。測定は CV 測定時と同様のポテンショスタットを用いた。

#### **2.4.4 アンモニアの捕集と定量分析**

本研究の目的生成物であるアンモニア捕集は硫酸中へのバブリングで行い、定量分析は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて行った。

#### **高速液体クロマトグラフィー (HPLC)**

HPLC は、液体の移動相 (本研究では硝酸) をポンプなどによって加圧してカラムを通過させ、分析種を固定相及び移動相との相互作用の差を利用して高性能に分離して検出する分析手法である。

捕集したサンプルを HPLC に注入し、ピーク面積からアンモニアの定量分析を行った。また検量線の作成には、市販のアンモニア性窒素標準液 (関東化学; mg l<sup>-1</sup>) を用い、硫酸で希釈し、0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0 ppm の溶液を調製した。

以下に本研究で使用した HPLC の型式と分析条件を示す。

#### 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

電気伝導度検出器 Shodex CD-200

インターフェイスボックス Jasco LC-NetII/ADC

送液ポンプ Jasco PU-4180

カラムオーブン Jasco CO-4061

解析プログラム chrom NAV ver.2

#### 陽イオン分析

カラム Shodex Y-521

カラム温度 40°C

移動相キャリア 4 mM 硝酸水溶液

流量 1.0 mL min<sup>-1</sup>

サンプル注入量 100 μL

分析対象 アンモニウムイオン

## 2.5 作製試料のキャラクタリゼーション

### 2.5.1 X線回折 (XRD)

X線回折 (XRD) は、X線をホルダーに充填した試料に照射した際に生じる回折 X線の回折角ごとの強度を測定することで、物質の同定、結晶構造を特定することが可能な分析手法である。回折パターンから定性、回折強度から定量分析ができる。本研究では、合成した電解質や、電極触媒の同定を行うために XRD を用いた。測定装置は東京大学物性研究所所有の SmartLab (Rigaku 社製) を使用した。なお、試料の同定には JCPDS のカードデータを用いた。

#### XRD 測定条件

線源 CuK (波長: 1.5443 Å)

電流 20 mA

電圧 40 kV

測定範囲 10~90 degree

ステップ幅 0.02 degree

スキャン速度 5 degree min<sup>-1</sup>

### 2.5.2 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X線回折 (TEM・EDX)

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電子銃から絞った電子ビームを試料表面上で走査した際に試料から放出される二次電子や反射電子を検出することで、試料の表面の形態を観察する分析手法である。SEM は通常の光学顕微鏡に比べ焦点深度が深く、高い分解能で観察が可能であるため、広範囲にわたり立体感のある鮮明な像が得られる。また、エネルギー分散型 X線分析は、二次電子や反射電子と同時に放出される元素固有の特性 X線を検出することで、試料の構成元素の定性・定量分析や試料表面上の元素分布 (マッピング) を行う分析手法である。

本研究では、作製した電極及び電解質-電極界面の微構造を観察するために SEM 観察を行

った。また、界面近傍における元素の偏析や分布を分析するために合わせて EDX を用いた。測定には、東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の走査型電子顕微鏡 IT-100SEM（日本電子社製）を使用した。

## 2.6 本章のまとめ

本章では実験に用いる電解質材料の合成法や電極セルの作成法、試料のキャラクタリゼーションとして行う XRD や SEM 及び EDX の原理等について述べた。また、アンモニア電解合成における二室型あるいは一室型装置の構成や実験前の準備について述べ、更に実験中に行う電気化学的測定（CV、定電位測定、交流インピーダンス測定）や捕集した HPLC を用いたアンモニアの定量分析の方法についても述べた。

## 第3章 二室環境下でのアンモニア電解合成実験

### 3.1 概略・本章の狙い

#### 3.1.1 概略

第3章では、高いプロトン伝導性を有する BCY10 を電解質として用い、触媒として Fe、また水素を抑制するために水素生成反応の活性が低い Ag, Cu, Mo, Nb を担持させたカソードを持つ電極セルを使用してのアンモニア電解合成実験結果を示す。具体的には、定電位測定、CV 測定及びインピーダンス測定を行いセルの性能評価を行い、さらに XRD による構造解析と SEM-EDX による組成分析から最適な調製方法の確立を目指した。

#### 3.1.2 本節の狙い

本節においては先行研究により電気化学的促進効果が確認され、アンモニア分解への活性が低く、なおかつアンモニアの合成反応への活性を有し、現在工業的なアンモニア合成で広く用いられる Fe を触媒として用い、加えて電子の選択制を向上させアンモニア生成速度の向上させることを意図し、水素生成反応の交換電流密度と水素との吸着エンタルピーに着目して水素との吸着エンタルピーについても低い Ag, Cu と同じく水素生成活性は低い水素との吸着エンタルピーは高い Mo, Nb をカソードに対し添加した。

### 3.2 電極セルのキャラクタリゼーション・実験条件

本節では、カソード電極触媒の担体として用いた BCY10 powder 及び BCY10 powder を用いて作製した Fe, (Ag or Cu or Mo or Nb)含浸多孔 BCY 電極のキャラクタリゼーションの結果を記す。

#### 3.2.1. BCY10 Powder の XRD 構造解析

図 3.1 と図 3.2 に共沈法で調製した BCY10 の XRD 測定結果を記す。BCY10 のカードデータより本研究において、BCY10 が単相合成されていることを確認した。

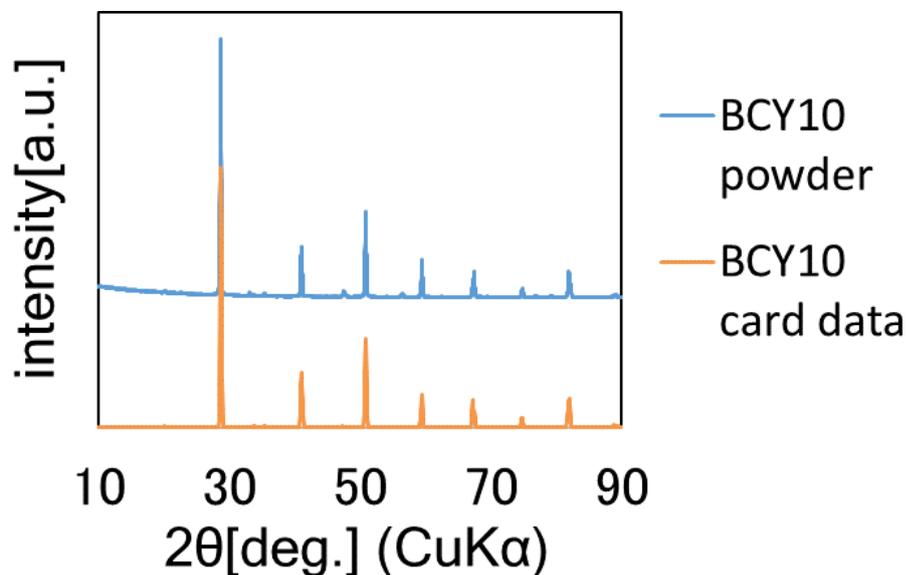


図 3.1 作製した BCY10 の XRD パターン

### 3.2.2 Fe, (Ag or Cu or Mo or Nb)含浸多孔 BCY 電極のキャラクタリゼーション

図 3.2 及び図 3.3 に多孔 BCY10 に、Fe を触媒として、また Ag, Cu, Mo, Nb を添加物として担持させた電極セルのキャラクタリゼーションの一例として Fe, Ag-BCY10 電極セルについての XRD パターンと Fe, Nb-BCY10 電極セルについての SEM-EDX による元素マッピング画像を示し、また図 3.4 に実験後の Fe, Ag-BCY10 電極セルについての SEM 観察による反射電子像を示す。図 3.2 及び図 3.3 より触媒として担持させた Fe については金属 Fe としての存在を確認したが、添加剤として加えた Ag, Nb については Ag についてはその存在を確認することはできず、Nb については Pt とピークが重なってしまいその正確な量や分布について検討することができなかった。また、Mo 及び Cu においても同様にその存在を確認することはできず、この要因として添加量の不足や処理の際の温度等が不適切であった等の原因で添加した金属が電極外へと移動してしまい濃度が不十分であった可能性が考えられる。

また図 3.4 より電極について数百 nm 程度の BCY 粒子がネットワーク構造を構成している厚さ 20 $\mu\text{m}$  程度の電極を観察することができ、アンモニア合成のために十分なガス拡散の可能であるような電極が作成されたと考えられる。

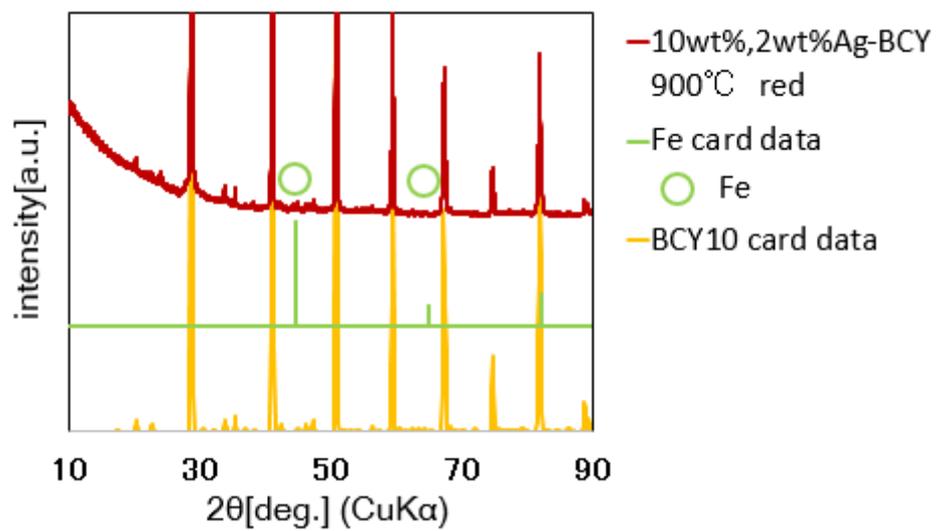


図 3.2 作製した Ag, Fe-BCY10 電極セルの XRD パターン

電極

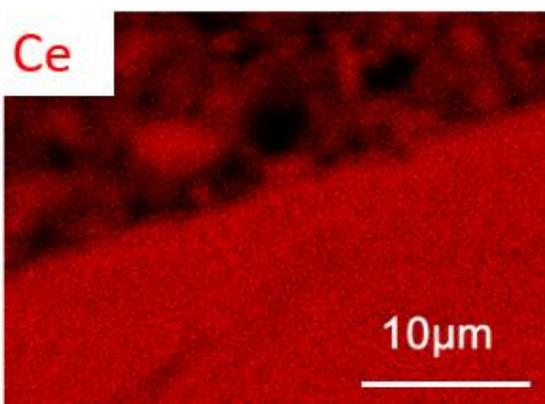
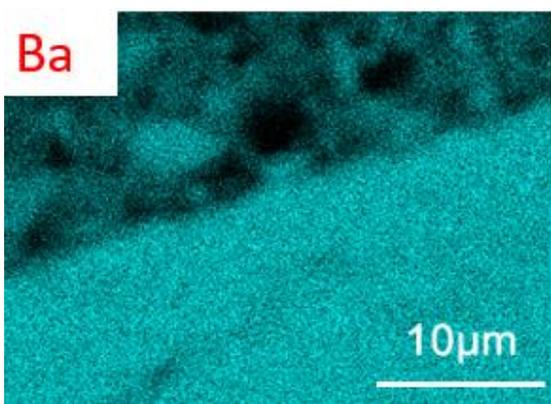
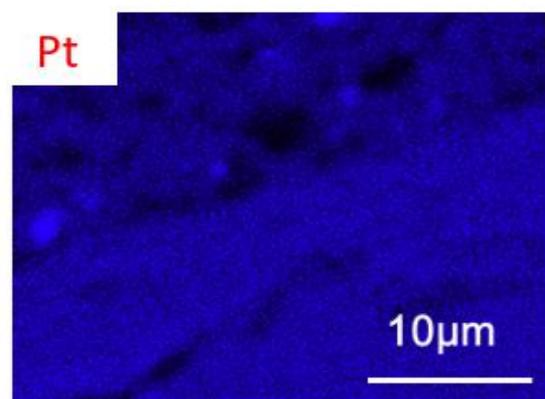
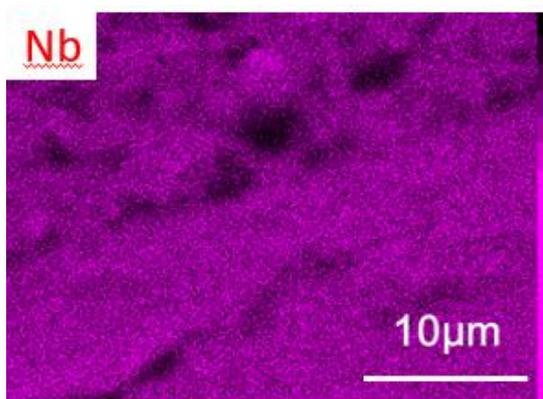
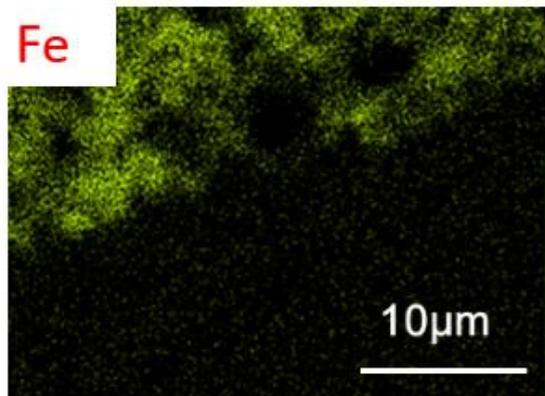
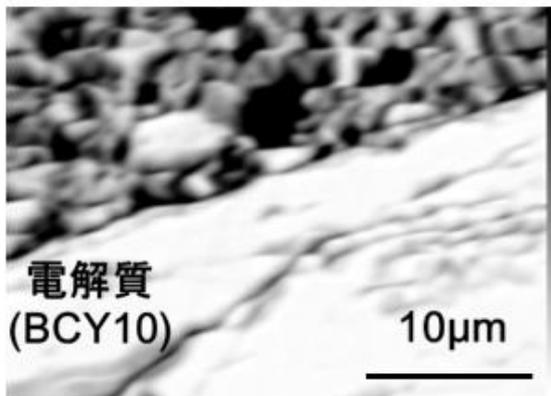
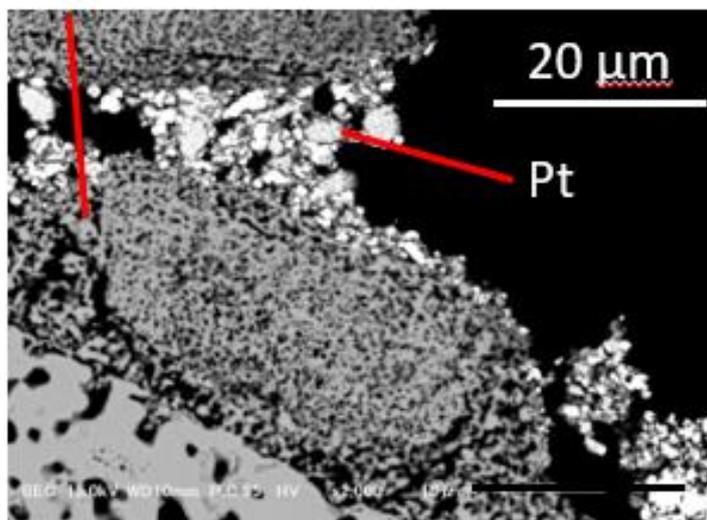


図 3.3 作製した Nb, Fe-BCY10 電極セルの元素マッピング画像

Ag, Fe-BCY



電解質  
(BCY10)

図 3.2 作製した Ag, Fe-BCY10 電極セルの反射電子像

### 3.2.3 実験条件

また本実験においては、前処理として 900°C、3% H<sub>2</sub>/97%N<sub>2</sub> 雰囲気下で 1 h 焼成を行った。Fe を触媒として用いる際には加湿してしまうと Fe の表面が酸化され触媒活性を失ってしまうという問題が存在する。そのため本研究におけるカソードの条件は必ず dry 条件で行っている。その他実験や電気化学的測定の条件について示す。

～実験条件～

測定温度	600, 650, 700°C
気圧	1 atm
Cathode 分圧比	dry N <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> = 9 : 1 (20ml/min)
Anode 分圧比	wet Ar : H <sub>2</sub> = 4 : 1 (30ml/min)
定電位測定	

印加電圧 OCV, 0.2 V, 0.5 V, 0.8 V, 1.0 V, 1.5 V

CV 測定

印加電圧 OCV

電位範囲 -1.5 V ~ 0.1 V

掃引速度 2 mV/s

回数 1 もしくは 2 回

インピーダンス測定

印加電圧 OCV

周波数 1000000 ~ 0.1 Hz

アンモニアの定量分析については前述の HPLC を用いた場合に検出されるアンモニウムイオンのピーク面積から事前に作成した検量線を用いて行った。用いた検量線について図 3.7 に示す。検量線の作成について各 ppm でのピーク面積の測定は 2 回行った。

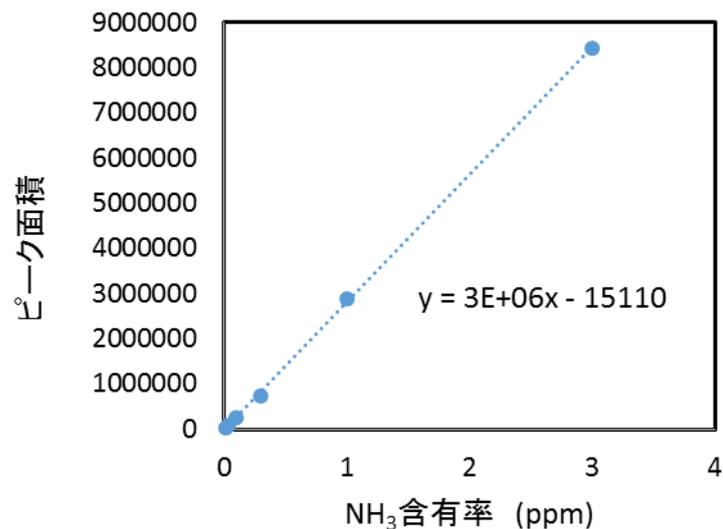


図 3.5 本研究で使用した検量線

また、本章においては交流インピーダンス測定を除くアンモニア電解合成実験や電気化学的測定の結果を示す際に横軸として電極への過電圧 (Potential)を用いる。電極過

電圧については回路全体に引火した電圧から三極法による交流インピーダンスより確認された電解質の抵抗と電流値から計算されるオーム損とカソードとアノードの水素濃度の差による濃度過電圧を除き、さらに水素電極電位に対する補正をかけて算出した以下の式(3-1)～(3-5)に具体的な電極過電圧の計算式を示す。

電極過電圧  $E_0$  (V)は回路全体への印加電圧、オーム損、濃度過電圧及び水素電極電位に対する補正値をそれぞれ  $E$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  (V)とすると式(3-1)のように示すことができる。

$$E_0 = E - E_1 - E_2 - E_3 \quad (3-1)$$

ここでオーム損、濃度過電圧及び水素電極電位に対する補正値は電解質の抵抗  $R$  ( $\Omega$ )、電流値  $I$  (A)、気体定数  $R$  ( $J K^{-1} mol^{-1}$ )、温度  $T$  (K)、ファラデー定数  $F$  (C / mol) 及びカソード、アノードの水素濃度  $P_{H_2,cat}$ 、 $P_{H_2,ano}$  (atm)を用いるとそれぞれ式(3-2)～(3-4)のように示すことができる。

$$E_1 = RI \quad (3-2)$$

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2,ano}}{P_{H_2,cat}} \quad (3-3)$$

$$E_3 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{P_{H_2,ano}} \quad (3-4)$$

式(3-2)～(3-4)を式(3-1)に代入して整理することで電極過電圧を計算するための式(3-5)が得られる。

$$E_0 = E - RI - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{P_{H_2,cat}} \quad (3-5)$$

### 3.3 Ag, Fe - BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成

10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成実験についてそれぞれ図 3.6、図 3.7、図 3.8 にポテンシャルとアンモニア生成速度の関係、ポテンシャルと電流密度の関係、CV 測定の結果について示す。また、以下の表 3.1 に OCV、各温度におけるインピーダンス測定により得た、ポテンシャル導出のために用いた電解質抵抗について示す。

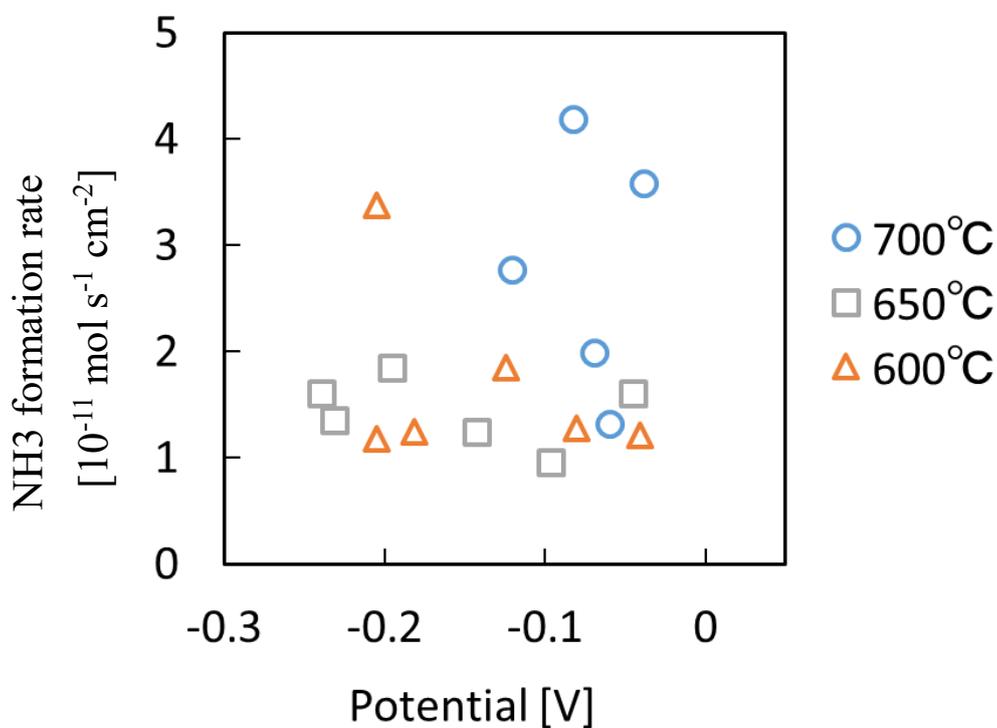


図 3.6 10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極セルについてのポテンシャルとアンモニア生成速度の関係

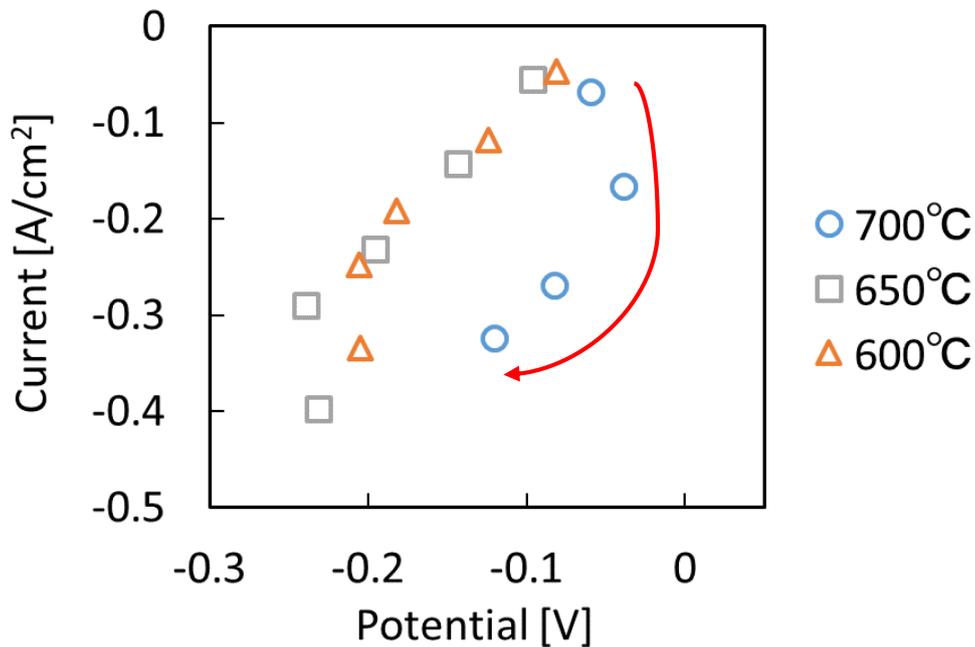


図 3.7 10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極セルについての  
ポテンシャルと電流密度の関係

	700°C	650°C	600°C
電解質抵抗 (Ω)	8	8	10

表 3.1 10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極セルについての  
各温度における電解質抵抗 (OCV 時)

図 3.6 より Ag を添加した電極セルを用いたときのアンモニア生成速度について生成速度のオーダーは  $10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度と非常に低い水準となり、温度に対する依存性や印加電圧に対する依存性も確認することはできなかつた。電流値についても全体的な傾向として電流値が大きく、比較的 700°C 時の電流密度が大きいことが確認されたが、650, 600°C の電流密度に関しては温度による電流密度の変化を確認することはできなかつた。今回の実験では印加した電圧に対する電極への過電圧が 2 割程度しかかか

っていないこと、さらに 700°Cにおいて過電圧が印加電圧を強めることで逆に小さくなる現象が確認された。このことから今回の実験においては電極に対して過電圧が十分にかかっておらずアンモニア電解合成がうまく行われなかったと考えられ、この要因として添加した Ag による水素生成反応経路への影響や Ag が電解質部分に入り込み、電解質抵抗に影響を与えた可能性が考えられる。

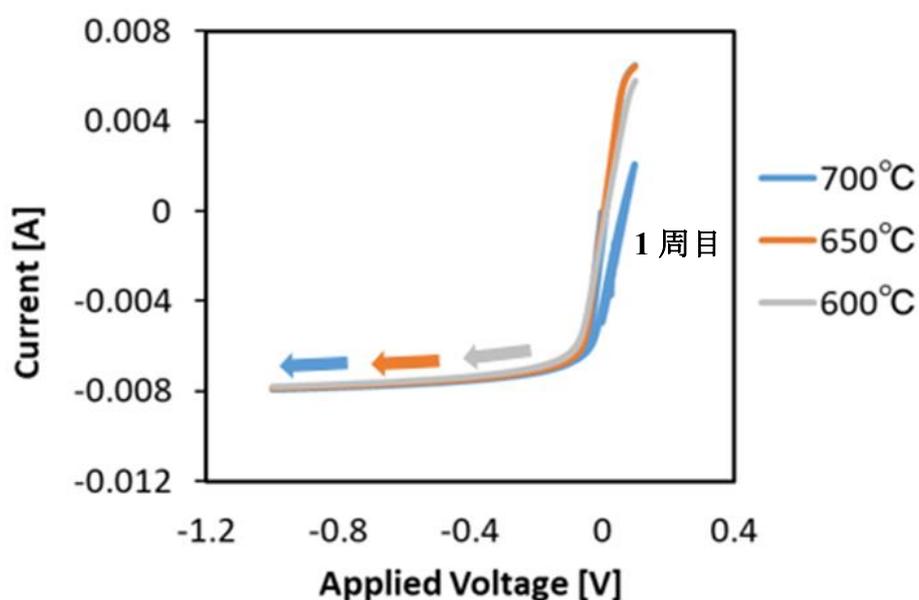


図 3.8 10 wt% Fe, 3 wt% Ag 含浸 BCY10 電極セルについての CV 測定結果

図 3.8 から負の電位を印加した際の温度依存性についてはほとんど観察されなかったが、正の電位を印加した際に 700°C の一周目のみ電流値が増大することが観察された。この要因について考えると 700°C の一周目の時点では鉄についての還元が不十分であり、電極の表面状態が完全に還元されていなかった可能性が考えられる。

### 3.4 Cu, Fe - BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成

3.3 と同様に 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成実験についてそれぞれ図 3.9、図 3.10、図 3.11 にポテンシャルとアンモニア生成速度の関係、ポテンシャルと電流密度の関係、CV 測定の結果について示す。また表 3.2 にインピーダンス測定より算出した電解質抵抗について示す。

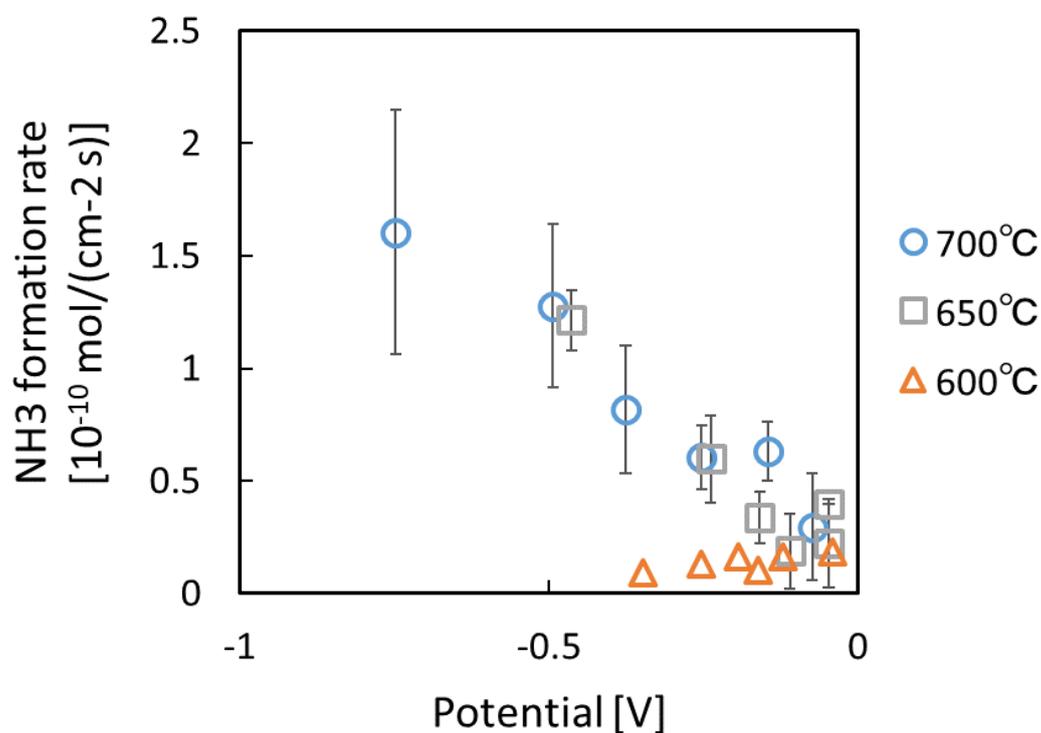


図 3.9 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルについてのポテンシャルとアンモニア生成速度の関係

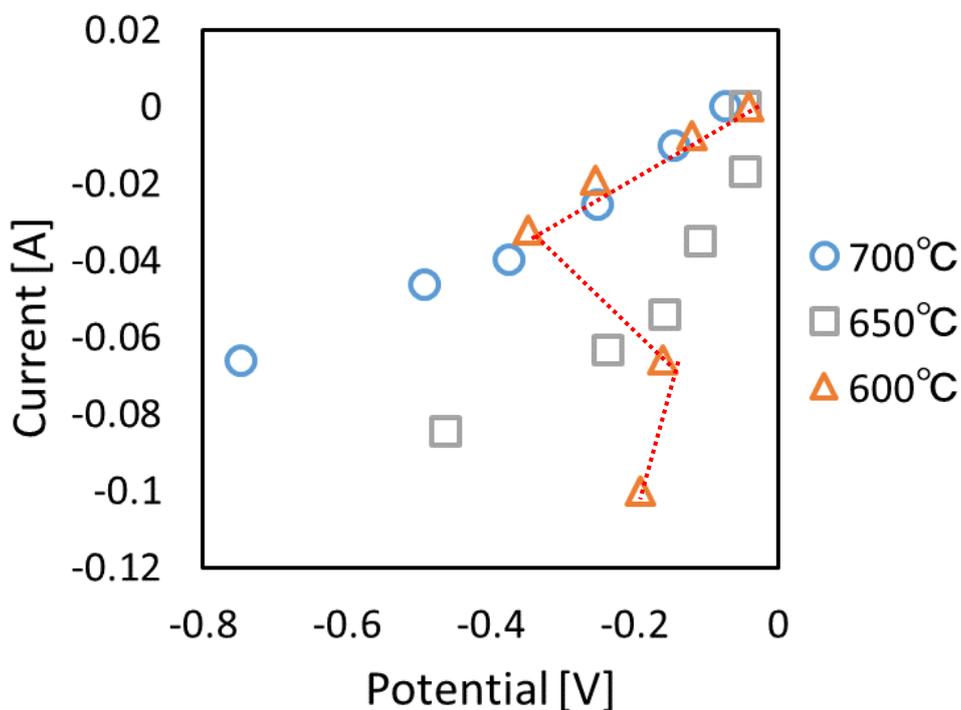


図 3.10 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルについての  
ポテンシャルと電流密度の関係

	700°C	650°C	600°C
電解質抵抗 (Ω)	32.2	34.8	48.2

表 3.2 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルについての  
各温度における電解質抵抗 (OCV)

図 3.9 と 3.10 からアンモニア生成速度について 700°C と 650°C については同程度のアンモニア生成速度が観測され、600°C ではアンモニア生成速度が減少することが確認され、生成速度のオーダーは最大で  $10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度となった。また 700°C と 650°C のアンモニア生成速度についてはカソードへの過電圧を強めることでアンモニア生成

速度が上昇する電位に対する依存性が確認され、600°Cにおいてはアンモニア生成速度が減少し電位に対する依存性も確認されなかった。600°Cにおいては触媒である Fe の活性の減少よりアンモニア生成速度が低下したと考えられる。また電極への過電圧についてもアンモニア生成速度と同様の温度上昇に応じて過電圧も増加するような温度依存性が確認され、過電圧とアンモニア生成速度の相関関係が確認された。また電流密度に関してはアンモニア生成速度と同様の過電圧の増加に対して電流密度も同様に増加するような電位依存性は確認されたが、温度条件に関して電流密度は 700°Cの時に最も電流密度が小さく、650°Cでより大きい電流密度が確認された。また 600°Cにおいては印加電圧が 1 V 以上に強めていくと電流値が大きくなり、電極への過電圧が低下するという現象が確認された。この要因について考えると電解質抵抗は温度上昇とともに上昇することや電位と共にアンモニア生成速度は温度上昇と共に生成速度が向上していくことから電解質抵抗やアンモニア生成反応が原因でないと考えられ、この時の電流密度の上昇は水素の生成反応が促進されたことによるものであると考えられ、今回添加した Cu は水素との吸着エンタルピーが小さいため式(4-1)で表される再結合した水素分子の脱離反応に影響を与えた可能性が考えられる。



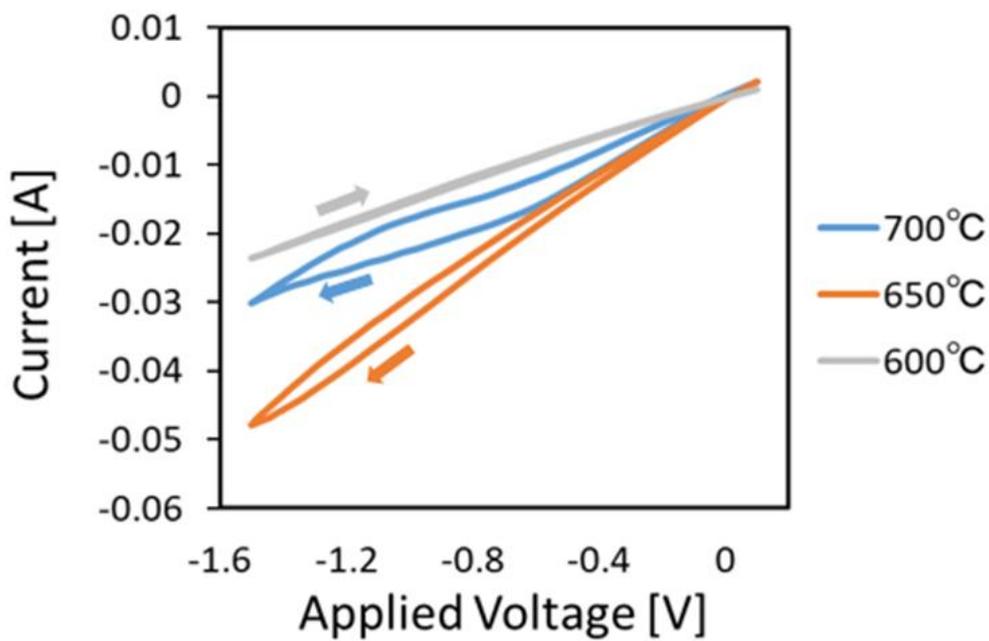


図 3.11 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルについての CV 測定結果

図 3.11 より電流値は定電位測定の結果と同様に 650°Cが最も大きく、次いで 700°C、600°Cの順番に大きくなっていくことが確認された。このことから添加した Cu が水素生成反応と水素生成反応に伴うプロトン電流に影響を与えていることが可能性の一つとして考えられる。

### 3.5 Mo, Fe - BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成

10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成実験の結果についてそれぞれ図 3.12、図 3.13 にポテンシャルとアンモニア生成速度の関係、ポテンシャルと電流密度の関係について示す。また表 3.3 にインピーダンス測定より算出した電解質抵抗について示す。

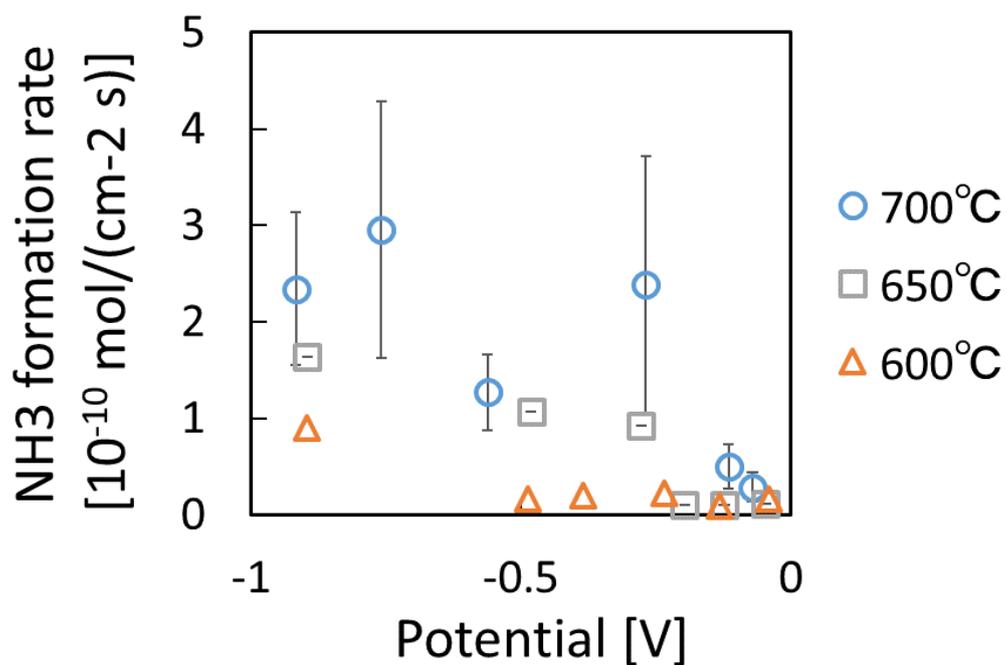


図 3.12 10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極セルについてのポテンシャルとアンモニア生成速度の関係

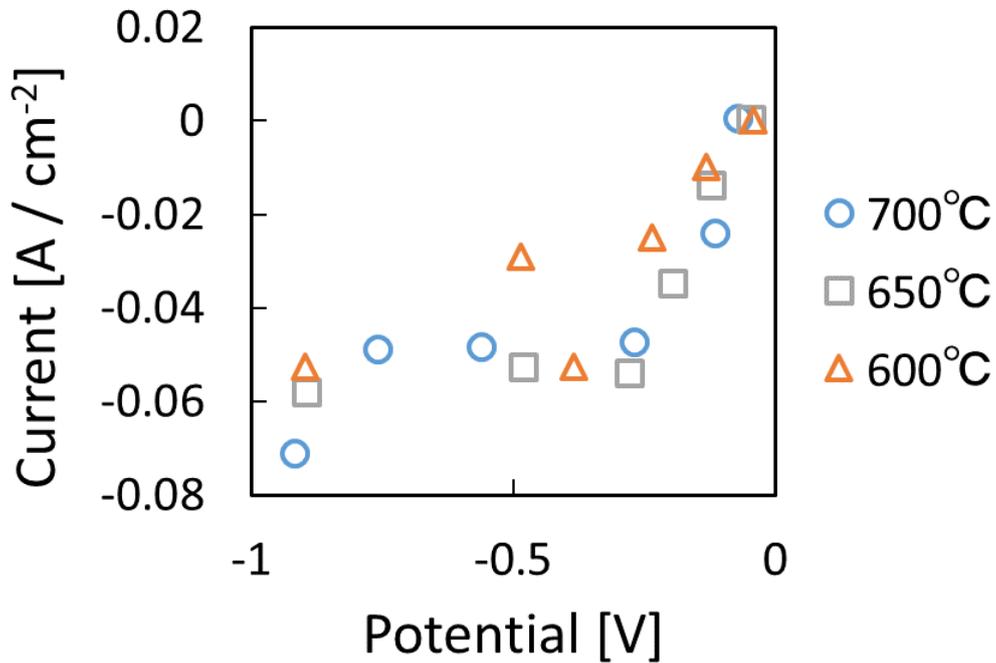


図 3.13 10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極セルについての  
ポテンシャルと電流密度の関係

	700°C	650°C	600°C
電解質抵抗 (Ω)	16.7	26.6	35

表 3.3 10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極セルについての  
各温度における電解質抵抗 (OCV)

図 3.12 と 3.13 からアンモニア生成速度について 700°C、650°C、600°Cの順にアンモニア生成速度が大きくなるという温度依存性が確認され、生成速度の最大値は 700°C、印加電圧 -1 V の時の  $3.0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  となった。また 700°C、650°C、600°Cの各温度についてアンモニア生成速度のカソードへの過電圧を強めることでアンモニア生成速度が上昇するといったアンモニア生成速度の電位に対する依存性が確認された。しかし、700°Cの時印加電圧を -1.5 V としたときアンモニア生成速度は印加電圧 -1.0 V としたときと比較して低下するということが確認された。この要因について考える

と生成したアンモニアの逆反応による分解や水素による触媒表面の被毒等が可能性の一つとして考えられる。また Cu を添加した場合と同様に電極への過電圧についてもアンモニア生成速度と同様の温度上昇に応じて過電圧も増加するような温度依存性が確認され、さらに過電圧とアンモニア生成速度の相関関係が確認された。また電流密度に関してはアンモニア生成速度と同様の過電圧の増加に対して電流密度も同様に増加するような電位依存性は確認され、温度についても温度が下がっていくにつれて電流密度が減少していく傾向が確認された。さらに、Ag や Cu を添加した場合と比較して全体的に電流密度が減少していることが確認され、Mo が式(4-2)水素の再結合反応に対して影響を及ぼし、水素生成反応が抑制された可能性が考えられる。



### 3.6 Nb, Fe - BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成

3.3～3.5 と同様に 10 wt% Fe, 3 wt% Nb 含浸 BCY10 電極セルを用いてのアンモニア電解合成実験についてそれぞれ図 3.14、図 3.15、図 3.16 にポテンシャルとアンモニア生成速度の関係、ポテンシャルと電流密度の関係、CV 測定の結果について示す。また表 3.4 にインピーダンス測定より算出した電解質抵抗について示す。

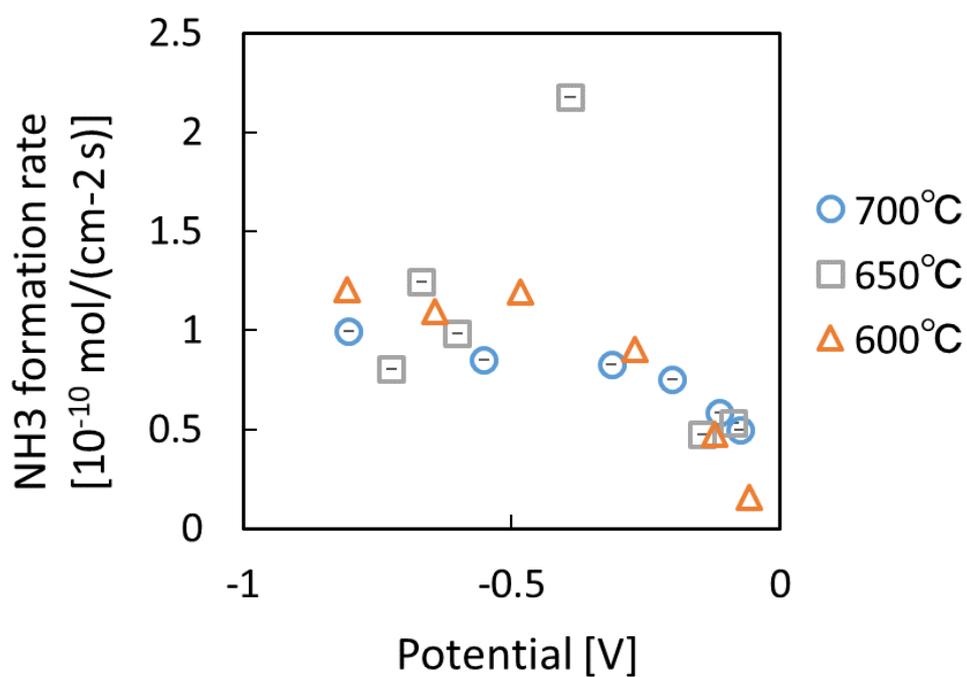


図 3.14 10 wt% Fe, 3 wt% Nb 含浸 BCY10 電極セルについてのポテンシャルとアンモニア生成速度の関係

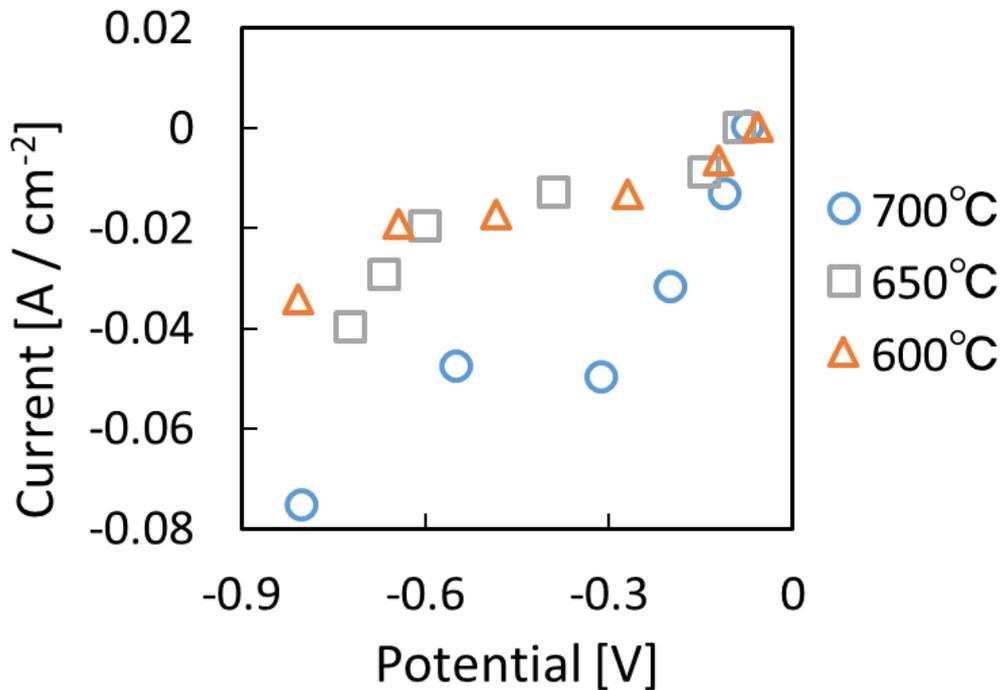


図 3.15 10 wt% Fe, 3 wt% Nb 含浸 BCY10 電極セルについての  
ポテンシャルと電流密度の関係

	700°C	650°C	600°C
電解質抵抗 (Ω)	32.4	36	58

表 3.4 10 wt% Fe, 3 wt% Mo 含浸 BCY10 電極セルについての  
各温度における電解質抵抗 (OCV)

図 3.14 と 3.15 からアンモニア生成速度について温度の変化に対してアンモニア生成速度はほとんど変化がなく、温度依存性が確認されなかった。また 700°C、650°C、600°C の各温度についてアンモニア生成速度のカソードへの過電圧を強めることでアンモニア生成速度が上昇するといったアンモニア生成速度の電位に対する依存性が確認され、生成速度の最大値は 650°C、印加電圧 -0.5 V の時の  $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  となった。しかし、650°C においてはその後印加電圧を -0.5 V よりも大きくしていった際にアンモニア生成速度は印加電圧 -0.5 V としたときと比較して低下するということが

確認された。この要因について考えると本実験において濃度のむらが存在し実際の値よりも多くのアンモニアが定量された可能性や 3.3.4 と同様の生成したアンモニアの逆反応による分解や水素による触媒表面の被毒等の可能性が考えられ、今後再実験も含めた検討が必要であると考えられる。また Cu, Mo を添加した場合と同様に電極への過電圧についてもアンモニア生成速度と同様の温度上昇に応じて過電圧も増加するような温度依存性が確認され、過電圧とアンモニア生成速度の相関関係が確認された。また電流密度に関しては温度についても温度が下がっていくにつれて電流密度が減少していく傾向が確認されたが、過電圧との関係については基本的に各温度で過電圧の増加に対する電流密度の増加が確認されたが過電圧が  $-0.3\text{V}$  から  $-0.6\text{V}$  の間付近にある時過電圧の増加に対して各温度の電流密度は同程度の値を示した。この要因について考えると、この区間ではアンモニア生成速度に関しても各温度で全体的な変化は確認されていないため、当初の意図通りにカソードに添加した Nb が水素生成反応について抑制したことが可能性の一つとして考えられる。また、Ag や Cu を添加した場合と比較して全体的に電流密度が減少していることが確認され、このことから Mo と同様に Nb が水素の再結合反応に対して影響を及ぼし、水素生成反応が抑制された可能性が考えられる。



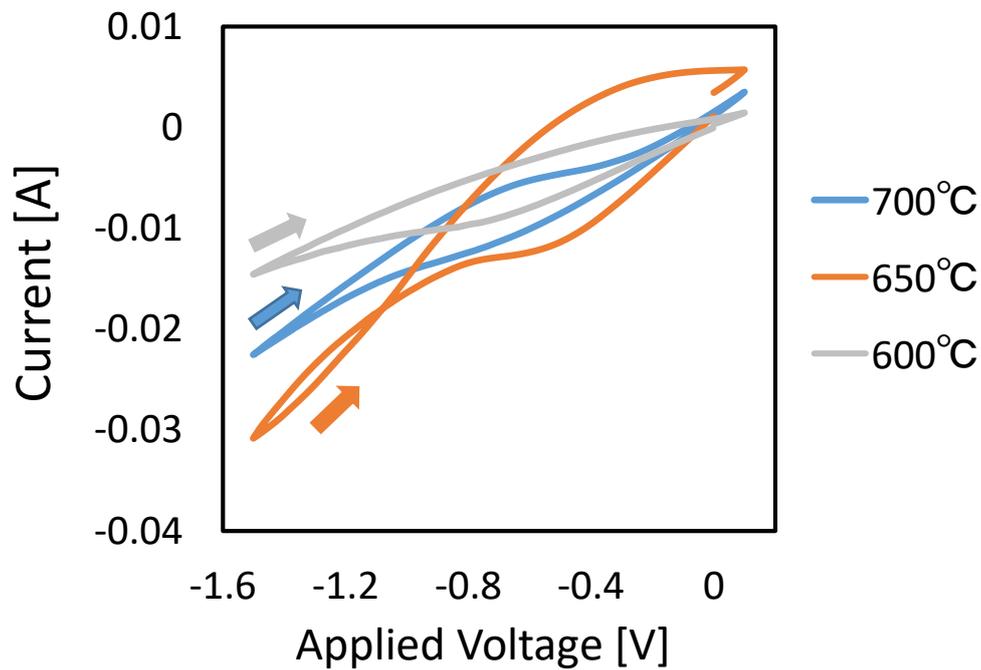


図 3.16 10 wt% Fe, 3 wt% Cu 含浸 BCY10 電極セルについての CV 測定結果

図 3.16 から電流値は定電位測定の結果と同様に 650°C が最も大きく、次いで 700°C、600°C の順番に大きくなっていくことが確認された。また 650°C において IV 曲線のヒステリシスの正負が掃引の途中で入れ替わる現象が確認され、このことから添加した Nb が水素の生成反応に影響を与えた可能性や電位の掃引中に Nb の形態が変化し、電極の特性が変化していた可能性が考えられる。

### 3.7 各金属添加剤間での実験結果の比較検討

本節では 3.3 から 3.6 で行ったアンモニア電解合成実験の結果について各添加剤間での比較検討を行い、アンモニア電解合成に適した金属添加剤やその傾向についての解明を目標とする。ここで主に実験結果の比較を行う温度としてアンモニア生成速度に大きく影響すると考えられるアンモニアの触媒反応の平衡が低温でよりアンモニア生成方向に進むという点、実用化を考える際により低温で低エネルギー消費のアンモニア合成が求められているという背景から実験を行った中で最も低い温度である 600°C において比較検討を行った。以下の図 3.17 から図 3.20 に 600°C における各金属添加剤のポテンシャルに対するアンモニア生成速度、電流密度、実験系で確認された電流についてアンモニア合成反応への選択率（電流効率）、触媒反応のアンモニアの平衡濃度に対する実験系のアンモニア濃度の比（平衡転化率）それぞれについての関係を示す。

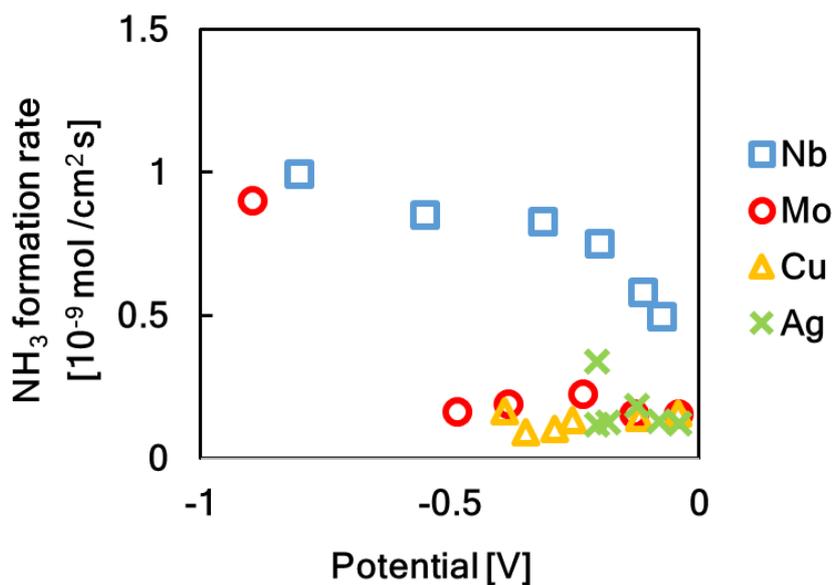


図 3.17 600°Cでの各金属添加剤のポテンシャルとアンモニア生成速度の関係

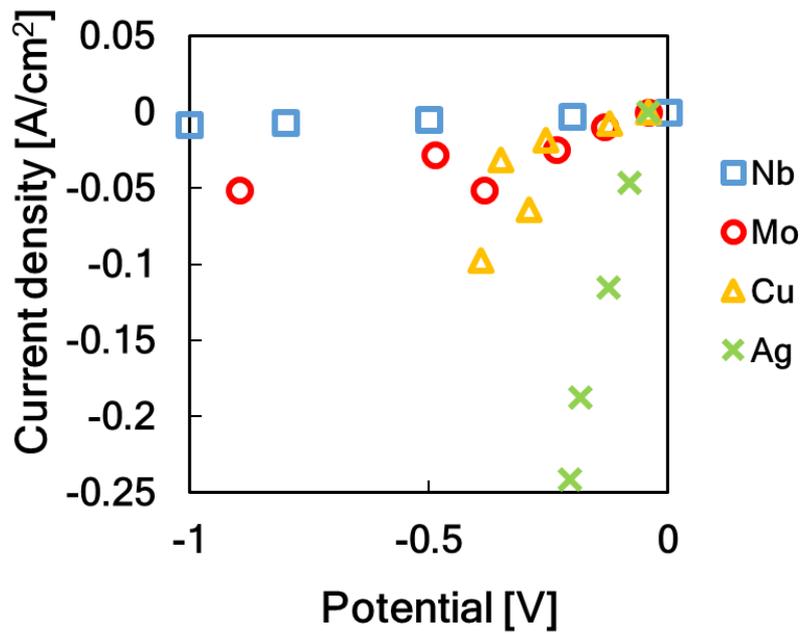


図 3.18 600°Cでの各金属添加剤の  
ポテンシャルと電流密度の関係

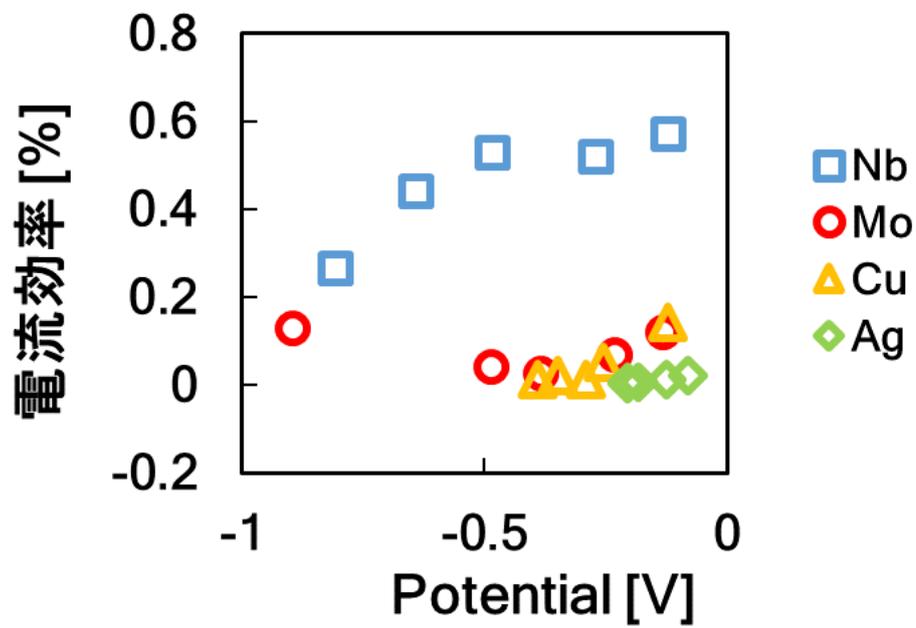


図 3.19 600°Cでの各金属添加剤の  
ポテンシャルと電流効率の関係

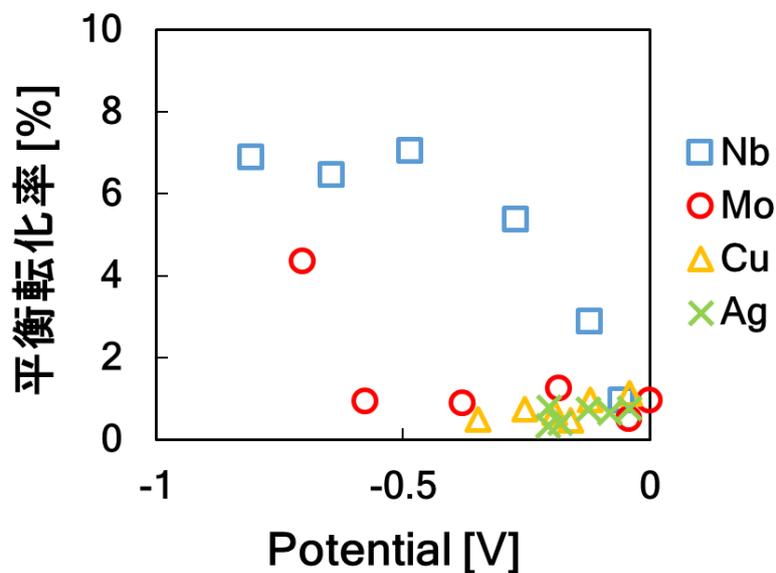


図 3.19 600°Cでの各金属添加剤の  
ポテンシャルと平衡転化率の関係

図 3.17、図 3.18 の結果の比較検討により、アンモニア生成速度については水素との吸着エンタルピーが大きい Nb や Mo の結果が吸着エンタルピーの小さい Cu や Ag と比較して高く、また電流密度についても Nb や Mo の結果が Cu や Ag と比較して低いという事が確認され、Nb と Mo の比較についてもより水素との吸着エンタルピーが大きい Nb を添加した電極を用いた実験結果の方がアンモニア生成速度が大きく、電流密度は小さいということが確認された。本章の結果より用いた金属添加剤の中で最も Nb がアンモニア電解合成に適していると考えられ、また水素吸着エンタルピーやまた窒素の吸着エネルギーの大きい金属が金属添加剤としてよい結果を示す傾向があることが確認された。この要因について考えると、Nb や Mo と Cu や Ag の水素吸着の強さが式アンモニア電解合成における水素生成反応の脱離過程について影響を及ぼし、水素の再結合反応を抑制した可能性や添加した金属がアンモニア生成に対する触媒として働きこの時の窒素との吸着エネルギーが鉄のものに近い<sup>[41]</sup>添加剤表面でもアンモニア生成が促進されていた可能性が考えられる。また、電流効率や実験雰囲気下でのアンモニア平衡濃度に対する実験でのアンモニア濃度の比を表す平衡転化率につ

いても Nb や Mo の方が Cu や Ag と比較して高いという事が確認されたが、全体として生成速度のオーダーが  $10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、電流効率の最大値として 0.5% 程度、平衡転化率の最大値として 7% 程度とアンモニア電解合成のパフォーマンスとしては高いとは言えないという結果が得られた。この要因について考えると添加した金属が触媒である Fe の表面上に存在し、吸着サイトの活性を阻害した可能性や添加した金属の量が不適切であった可能性が考えられ、今後アンモニア生成速度を向上させていくために添加剤の量や含浸法についての作成手順の検討が必要であると考えられる。

### 3.8 本章のまとめ

本章では、水素生成反応の抑制を目的として 2.2.2 から 2.2.5 で作製した Ag, Fe - BCIY10 電極、Cu, Fe - BCIY10 電極、Mo, Fe - BCIY10 電極、Nb, Fe - BCIY10 電極をカソードとして用いた電極セルによるアンモニア電解合成実験を行った。Cu, Mo 及び Nb を添加剤として用いた電極セルによるアンモニア電解合成実験ではアンモニア生成速度に対する電気化学的促進効果が発現した。また各金属添加剤の実験結果の比較からアンモニア生成速度や電流密度について水素との吸着エンタルピーが大きい Nb や Mo を添加することで吸着エンタルピーの小さい Cu や Ag を添加した場合と比較し生成速度の向上や電流密度の抑制が確認され、水素吸着エンタルピーやまた窒素の吸着エネルギーの大きい金属が金属添加剤としてよい結果を示す傾向があることが確認された。この要因について考えると、Nb や Mo と Cu や Ag の水素吸着の強弱が式(3-1)水素生成反応の脱離過程等について影響を及ぼした可能性や窒素との吸着エネルギーが鉄のものに近い Nb や Mo がアンモニア生成に対する触媒として働いていた可能性が考えられる。



## 第4章 一室環境下でのアンモニア電解合成実験

### 4.1 概略

第4章では、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、実験の雰囲気は従来のカソードとアノード雰囲気を分けた二室雰囲気下から一室雰囲気下へと変化させてアンモニア電解合成実験を行った。3章と同様に高いプロトン伝導性を有する BCY10 を電解質として用い、三相の結果から電流値を抑制し、電極へのより強い過電圧が電極へにかかる電極セルを用いることが重要である可能性が示唆されたため水素生成の反応場と考えられる三相界面を減少させることを意図して、多孔 Fe サーメット電極をカソードとして持つ電極セルを作成し、具体的な実験内容として、定電位測定、CV 測定を行いセルの性能評価を行った。

### 4.2 Fe サーメット電極セルでのアンモニア電解合成実験

本節では Fe サーメット電極セルを用いてのアンモニア電解合成実験の結果について示す。ここで電解質に用いた BCY10 については XRD より単層合成を確認し、また HPLC によるアンモニア定量測定には図 3.5 と同じ検量線を用いた。以下に本実験の測定条件について示す。

～実験条件～

測定温度	500, 550, 600°C
気圧	1 atm
Cathode 分圧比	dry N <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> : Ar = 1 : 3 : 6 (100ml/min)
Anode 分圧比	dry N <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 (100ml/min)

定電位測定

印加電圧 OCV, 0.2V, 0.5V, 0.8V, 1.0V, 1.5V

アンモニア捕集時間 3min

捕集液量 10ml

CV 測定

印加電圧 OCV

電位範囲 -1.5V ~ 0.1V

掃引速度 2 mV / s

回数 1 もしくは 2 回

図 4.1 にポテンシャルとアンモニア生成速度の関係について示す。

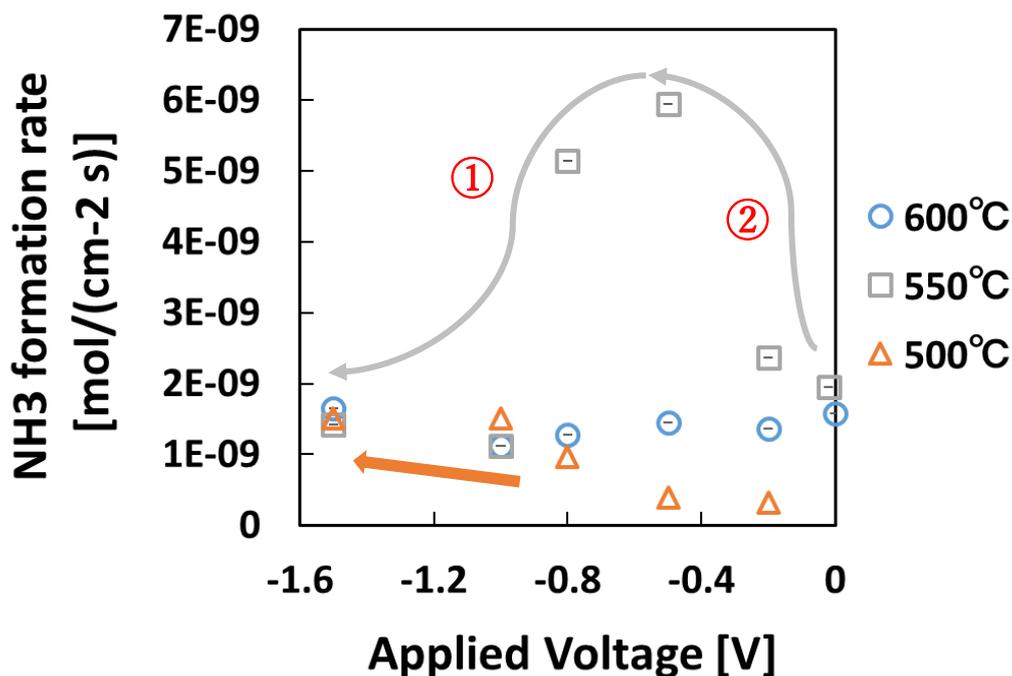
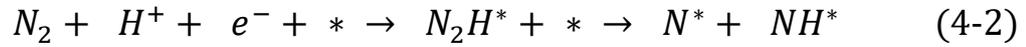


図 4.1 Fe サーマット電極セルについての  
印加電圧とアンモニア生成速度の関係

図 4.1 からアンモニア生成速度について温度が 550°Cにおいて最もアンモニア生成速度について高い値を示し、この時生成速度の最大値として印加電圧が-0.5V のとき  $5.9 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  を確認した。600°Cと 500°Cにおいてもアンモニア生成速度の最大値として  $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  を確認した。印加電圧に対しては 600°Cにおいて印加電圧に対する依存性は確認されなかったが、500°Cにおいては印加電圧の増加に対するアンモニア生成速度の向上が確認され、また 550°Cにおいて OCV から印加電圧-0.5V の地点(図 4.1 の①)まで印加電圧に対するアンモニア生成速度の向上が確認された。この時一室環境下においてもカソードへの過電圧の増加による電気化学的促進効果が起こり、式(4-1)、(4-2)で表される窒素の直接解離反応、または会合解離反応が電気化学的に促進された可能性が考えられる。しかしながら-0.5V 以降の区間(図 4.1 の②)においては印加電圧を強めていくとアンモニア生成速度は減少していくことが確認された。この要因について考えると、一室での実験に使用した実験層の中でアンモニアが分解した可能性や、以下の式(4-3)で表されるカソード表面でのアンモニア分解反応が電位によって促進した可能性が考えられる。



今後電極セルなしの実験装置にアンモニアを流通する実験や、電極セルについてアンモニア雰囲気下での定電位測定を行い、その時のアンモニアの濃度を測定するといった実験で各分解反応についての検討を行うことが重要であると考えられる。またアンモニアの分解反応についてその温度依存性も含めて検討することで本実験でのアンモニア生成速度についての温度依存性についても説明が可能になる可能性が考えられる。

加えて、図 4.2～図 4.4 にそれぞれポテンシャルと電流密度、電流効率、平衡転化率の関係について示す。

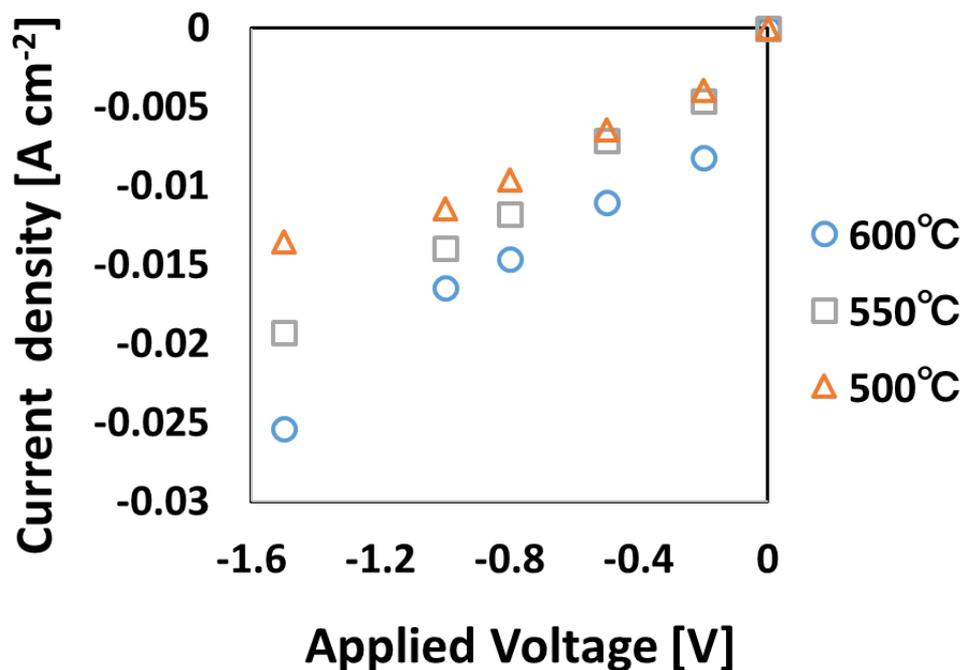


図 4.2 Fe サーメット電極セルについての印加電圧と電流密度の関係

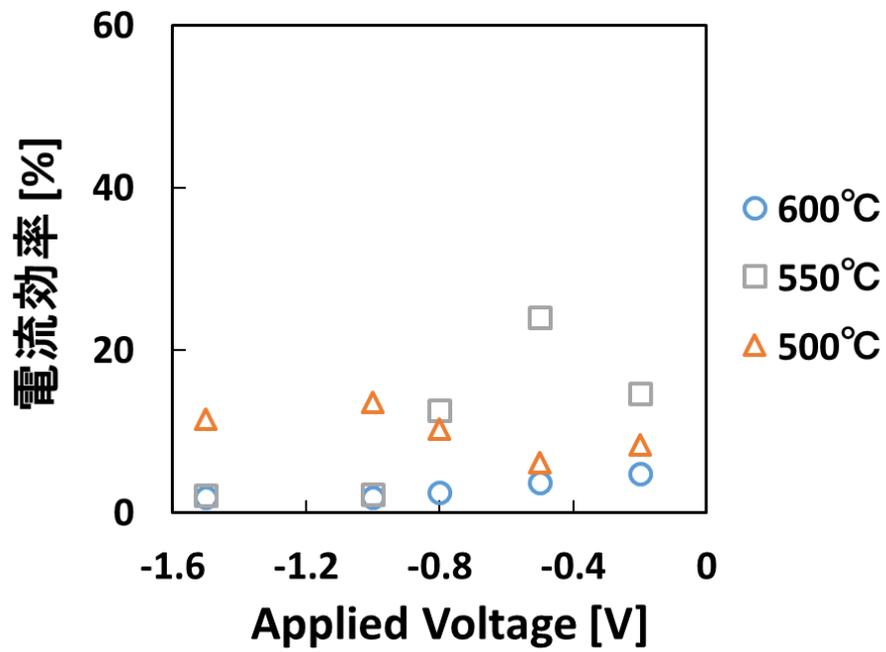


図 4.3 Fe サーメット電極セルについての  
印加電圧と電流効率の関係

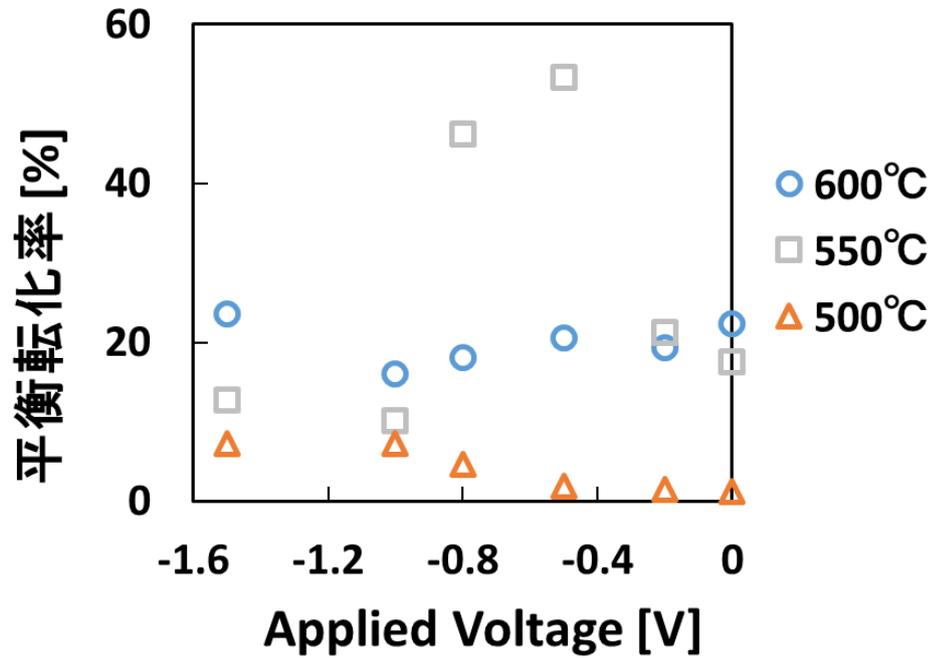


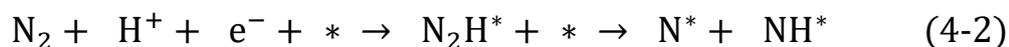
図 4.4 Fe サーメット電極セルについての  
印加電圧と平衡転化率の関係

図 4.2～図 4.4 から電流密度について、温度の上昇に応じて電流密度も増加する温度依存性と印加電圧の増加に応じて電流密度も増加する電位依存性が確認された。この要因について考えると電流効率について最大で 30%程度であるため、本実験においても水素の生成反応が大半の電子を消費していることが考えられ、温度上昇や印加電圧の増加による水素生成反応の活性化が要因の一つとして考えられる。また平衡転化率に関しては 550°Cにおいて最大 50%程度、600°Cにおいて平均 20%程度であることが確認され本実験平衡転化率について現在のハーバーボッシュ法と同程度の水準であるといえることができる。また 550°Cにおいてアンモニア生成速度と同様に OCV から印加電圧-0.5V の地点まで印加電圧に対するアンモニア生成速度の向上が確認された。しかしながら-0.5V 以降の区間(図 4.1 の②)においては印加電圧を強めていくとアンモニア生成速度は減少していくことが確認された。この要因について考えると、アンモニア生成速度の場合と同様に一室環境下においてもカソードへの過電圧の増加による電気化学的促進効果が起こり、窒素の直接解離反応、または会合解離反応が電気化学的に促進されたが、-0.5 V 以降では一室での実験に使用した実験装置の中でアンモニアが分解した可能性や、カソード表面でのアンモニア分解反応が電位によって促進した可能性が考えられる。今後 3 章で用いた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、よりアンモニア生成に適した電極セルを作製する事ができると考えられる。

## 4.2 本章のまとめ

本章では、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、実験の雰囲気から従来のカソードとアノード雰囲気を分けた二室雰囲気下から一室雰囲気下へと変化させてアンモニア電解合成実験を行った。3 章と同様に高いプロトン伝導性を有する BCY10 を電解質として用い、カソードとして Fe 触媒サーメット電極を作成し、アンモニア電解合成実験を行った。その結

果として一室型電極セルを使用した場合でも  $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度のオーダーのアンモニア生成速度が確認され、550°Cと 500°Cにおいて印加電圧の増加に伴うアンモニア生成速度の向上が確認された。この時式(4-1)、(4-2)で表される窒素の解離反応が電気化学的に促進された可能性が考えられる。



しかしながら 550°Cにおいては印加電圧を-0.5V 以上に強めていくとアンモニア生成速度が低下することが確認され、この時式(4-3)で表される生成したアンモニアがカソード表面で分解する反応についても電気化学的に促進される可能性が考えられ、今後アンモニア雰囲気下で電極セルを用いて定電位測定を行い、実験的に検討していくことが必要であると考えられる。

## 第5章 結言

水と窒素から電気化学的にアンモニアを合成するアンモニア電解合成法はハーバーボッシュ法と比較してエネルギーの低減が見込まれていることや、より小規模な施設でのアンモニア合成が可能であり、オンサイトでのアンモニア合成という需要に応えることができるという点から新たなアンモニア合成法として着目されている。近年、主にカソード雰囲気窒素と水素の混合ガスとして行われた実験で、印加電圧を負の方向に強めていくことで、電気化学的促進効果と考えられるアンモニア生成速度の急激な向上が確認されている。しかし、この現象についての詳細な反応経路が不明であることや実用化のためにはアンモニアの生成速度を更に向上させる必要があることが現状のアンモニア電解合成の課題である。そこで本研究では、アンモニア電解合成における特異的な電位効果が発生した際の、アンモニア生成速度と選択性を①電極触媒の材料の観点②セル構造の観点の2点から向上させることを目的とし、2つの方針に基づいた実験を行った。以下に2つの方針の詳細な内容とその実験の結果について示す。

### (I) 水素生成を抑制するような金属添加剤を加え、

#### 二室雰囲気下で行ったアンモニア電解合成実験

本実験では水素生成反応を抑制するような金属添加剤をカソードに加えた電極セルを用いてアンモニア電解合成実験を行った。この時水素生成反応を抑制する金属種として各金属についての交換電流密度と水素との吸着エンタルピーを参考として低交換電流密度で水素生成反応についての活性が低く、水素との吸着エンタルピーが小さい Ag、Cu と水素との吸着エンタルピーが大きい Mo、Nb をそれぞれ金属添加剤として選択し、各電極へ含浸法を用いて触媒である Fe と共に担持した。各金属添加剤の実験結果の比較からアンモニア生成速度や電流密度について水素との吸着エンタルピーが大きい Nb や Mo を添加することで吸着エンタルピーの小さい Cu や Ag を添加した場合と比較し生成速度の向上や電流密度の抑制が確認され、この要因として電流密度の抑制に基づく電極過電圧の増加により電気化学的促進が強まった可能性が考えられ、更に水

素吸着エンタルピーやまた窒素の吸着エネルギーの大きい金属が金属添加剤としてよい結果を示す傾向があることが確認された。この要因について考えると、Nb や Mo と Cu や Ag の水素吸着の強弱が水素生成反応の脱離過程等について影響を及ぼした可能性や窒素との吸着エネルギーが鉄のものに近い Nb や Mo がアンモニア生成に対する触媒として働いていた可能性が考えられる。

## (II) 一室環境下でのアンモニア電解合成

本実験では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ような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へと変化させて実験を行った。また、(I)の結果から電流値を抑制し、電極へのより強い過電圧が電極へとかかる電極セルを用いることが重要である可能性が示唆されたため水素生成の反応場と考えられる三相界面を減少させることを意図して、多孔 Fe サーマット電極をカソードとして持つ電極セルを作成し、アンモニア電解合成実験を行った。その結果として一室型電極セルを使用した場合でも  $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度のオーダーのアンモニア生成速度が確認され  $550^{\circ}\text{C}$  と  $500^{\circ}\text{C}$  において印加電圧の増加に伴うアンモニア生成速度の向上が確認された。しかしながら  $550^{\circ}\text{C}$  においては印加電圧を  $-0.5\text{V}$  以上に強めていくとアンモニア生成速度が低下することが確認され、生成したアンモニアがカソード表面で分解する反応についても電気化学的に促進される可能性が考えられ、今後アンモニア雰囲気下で電極セルを用いて定電位測定を行い、実験的に検討していくことが必要であると考えられる。

(I)、(II)の実験結果より一室でのアンモニア電解合成が可能であり、 $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度のオーダーのアンモニア生成速度が確認されたことから、アンモニア電解合成のハーバーボッシュ法と同様の原料リサイクルを行うような新たなシステムへの利用についての可能性が示された。今後(I)で用いた Mo や Nb 等の電流密度の抑制や電極への過電圧の増加が期待できるような金属添加物を、(II)で用いた一室型電極セルに添加することで、よりアンモニア電解合成に適した電極セルが作製される可能性が今後期待できる。

## 参考文献

- [1] 小島由継, アンモニアを用いた水素エネルギーシステム, 株式会社シーエムシー出版, 2015
- [2] 独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター 環境・エネルギーユニット, 再生可能エネルギーの輸送・貯蔵利用に向けたエネルギーキャリアの基盤技術, 2013
- [3] 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 編著, “水素エネルギー最前線”, 工業調査会.
- [4] NEDO 水素エネルギー白書, 2015 年度.
- [5] Sigma-Aldrich 材料科学の基礎, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/.../1/saj1226\\_mmb2.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/.../1/saj1226_mmb2.pdf)
- [6] 田川博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境, 株式会社アグネ承風社, 2010
- [7] 工藤徹一、日比野光宏、本間格著, リチウムイオン電池の科学, 内田老鶴圃 (2010).
- [8] D. Miura and T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428 (2014).
- [9] P. C. Rieke et al., *Journal of Membrane Science*, **32**, 313-328 (1987).
- [10] J. Otomo et al., *Journal of Membrane Science*, **279**, 256-265 (2006).
- [11] J. Otomo et al., *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 865-870 (2005).
- [12] K. D. Kreuer et al., *Annual Review of Materials Research*, **33**, 333-359 (2003).
- [13] K. Nomura et al., *Solid State Ionics*, **178**, 661-665 (2007).
- [14] K. D. Kreuer, “Proton-Conducting Oxides”, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 333-359 (2003).
- [15] S. Gopalan et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, 1060-1065 (1993).
- [16] M. J. Scholten et al., *Solid State Ionics*, **61**, 83-91 (1993).
- [17] F. Iguchi et al., *Solid State Ionics*, **180**, 563-568 (2009).
- [18] H. Matsumoto et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, B77-B80 (2007).
- [19] S.V.Bhide et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **146**(6), 2038-2044 (1999).
- [20] P. Pasierb et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **96**, 475-480 (2009).
- [21] G. Marnellos and M. Stoukides, *Science*, **282**, 98-100 (1998).
- [22] I. Garagounis et al., *Frontiers in Energy Research*, **2**, 1 ,(2014).
- [23] I. A. Amar et al., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 1845-1860 (2011).
- [24] Z. J. Liet al., *Solid State Ionics*, **176**, 1063-1066 (2005).
- [25] Z. J. Liat al., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **9**, 201-204 (2005).
- [26] Y. Guo et al., *Electrochemistry Communications*, **11**, 153-156 (2009).
- [27] F. Zhang, Q. Yang et al., *Materials Letters*, **61**, 4144-4148 (2007).

- [28] M. Ouzounidou et al., *Solid State Ionics*, **178**, 153-159 (2007).
- [29] A. Skodra and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **180**, 1332-1336 (2009).
- [30] W. B. Wang et al., *Journal of Membrane Science*, **360**, 397-403 (2010).
- [31] E. Vasileiou et al., *Solid State Ionics*, **275**, 110-116 (2015)
- [32] 野田直人, 東京大学修士論文 (2015).
- [33] F. Kosaka et al., *J Mater Sci*, **52**, 2825-2835 (2016)..
- [34] 及川 暁雄、 東京大学修士論文(2017)
- [35] F. Kosaka et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (11) 10439-10446 (2017)
- [36] J.T.S. Irvine et al., *Catalysis Today* **286**, 41-50, (2017).
- [37] E. Stoukides et al., *Top Catal* **58**, 1193-1201, (2015).
- [38] F. Kosaka et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, 13, F1323-F1330 (2017).
- [39] K. Aika, *Catalysis* **45**(1), 17-19, (2003).
- [40] Li et al., 第 27 回 SOFC 研究発表会 173C
- [41] E. Skúlason et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 1235-1245 (2012)
- [42] A. R. Zeradjanin et al., *Electroanalysis* , **28**, 2256-2269 (2016).
- [43] F. P. Cometto et al., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 46, 21737-21748 (2005).

## 謝辞

本論文は東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻大友研究室において2018年4月から2020年1月までの約2年間の研究成果をまとめたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々からご助言、ご協力を頂きました。心より感謝致します。

主査である新領域創成科学研究科准教授大友順一郎先生には、時間や場所を問わず熱心にグループディスカッションやゼミにおいてディスカッションの機会を設けて頂きました。自身の研究テーマであるアンモニア電解合成についての研究方針や実験方法、考察に至るまで様々な御指導、御指摘を頂くことで論理的かつ研究活動を進めることができました。また、自身は就職活動に苦戦して夏の終わりまで就職活動を行っていたのですが、先生はその時期の自身の研究のことや精神面のことについて非常に配慮をしていただいたことが非常に私の心に残っています。心より感謝しています。

新領域創成科学研究科教授大島義人先生には、修士になってからはゼミでお会いすることはありませんでしたが、学部時代での合同ゼミで自身の研究に対しての意見をいただき、大友研究室では気づくことが出来なかった別の着眼点からのご指摘や本研究の研究意義について考える機械を頂きました。厚く御礼申し上げます。

副査の新領域創成科学研究科助教授秋月先生には、副査面談を通じて研究や自身の発表についての改善点についての確なご指摘を下さり、本研究をより有意義なものにする助言を頂きました。心より感謝致します。

大友研究室の松尾拓紀特任助教には、実験室での実験装置の立ち上げからゼミやグループディスカッションでの研究に対する意見やアドバイスに至るまで、懇切丁寧なご指導を頂きました。普段の研究の方針や内容についてだけでなく、中間発表や最終発表での自身の要旨や発表原稿についての改善点も懇切丁寧に教えていただいて深く感謝を申し上げます。

前大友研究室特任助教の高坂文彦さんには、アンモニア電解合成の研究者として、また大友研究室の大先輩として研究室に入りたてで右も左もわからなかった私に実験のやり方について親身になって教えていただいたり、また論文の読み方や調べ方もよくわかっていなかった私に論文を紹介して頂いてもらい非常にありがたかったです。本当にありがとうございました。

また、大友研究室 D3 の李建毅さんには同じ研究テーマのリーダーとして実験データについての解釈や考察についてのアドバイスや実験についての注意をしていただきました。重ねてお礼申し上げます。

大友研究室秘書の小川杏奈さんには研究室関連の事務作業等を通して私たち学生の研究室での活動をサポートしていただきました。この場を借りてお礼を申し上げたいと思います。

物性研究所電子顕微鏡室特任専門職員浜根大輔さんには、SEM の測定で幾度となくお世話になりました。浜根さんに対しては感謝の気持ちと申し訳ない気持ちで一杯です。2年間本当にありがとうございました。また、物性研究所 X 線測定室の矢島健助教には

XRD 測定で大変お世話になりました。感謝申し上げます。

そして、大友研究室の同期である今田佳那さん、阪田一真君、中西泰介君、那須雄太君、七瀬浩希君、引間脩君、村瀬文弥君、大島研究室の同期の皆様には研究は勿論、私生活においても大変お世話になりました。皆さんのおかげで、高いモチベーションを維持しながら、切磋琢磨できたことと思います。また、修士論文の追い込み時期には、研究室の後輩である山村泰平君や福田一俊君等のサポートが非常に助けになりました。最後に、7年間の大学生活を常に支えて頂いた家族に心から感謝し、謝辞も締めくくりとさせていただきます。有り難うございました。

2020年2月25日

山本 和範