

アンモニア電解合成の電気化学的触媒促進効果に対するセル設計と反応解析

環境化学エネルギー工学分野 2021 年 3 月修了 47-196666 福田 一峻

指導教員 大友 順一郎 准教授

Keywords : Ammonia electrochemical synthesis, Electrochemical promotion of catalysis

1. 緒言

アンモニアは工業的に重要な化学物質で 2019 年において約 1.5 億トンの生産量がある。そのほとんどが化学肥料の原料に使用されている[1]。加えて、アンモニアは炭素を含まない物質の中では高いエネルギー密度を有し液化が容易であることから、水素のエネルギーキャリアとしての利用も期待されている。主要なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法では、化石燃料から合成した水素と大気中から分離した窒素を混合し、約 400℃の温度域で数百気圧まで加圧して鉄やルテニウムなどの触媒を用いてアンモニアを合成している[1]。この合成法により温室効果ガスの 1%程度が排出されており、環境への影響も大きい。また、アンモニア生成反応は発熱反応であり、低温であるほど平衡論的には好ましく、作動温度を 400℃以下に下げるなど、合成の効率化を目指し現在も様々な観点から研究が続けられている。

本研究で扱う電解合成法は分極させた触媒によりアンモニアを合成する手法であり、比較的低压で合成でき、反応の起動と停止が容易である。そのため、オンサイトでの合成と消費エネルギーの低減が期待される合成法である。反応式を以下に示す。

アノード: $3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

カソード: $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$

総括反応: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$

アノードの反応では水素以外にも水をプロトン供給源として使用することも可能である[2]。

当研究室の先行研究[3,4]では、電解質として 500℃付近で高いプロトン伝導性を示す固体酸化物である $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCY10)を使用し、鉄を BCY10 粒子上に含浸した触媒(図 1 左)を用いてアンモニアの生成を確認した。また、カソードに水素を添加し電圧を-1.5 V 印加するとアンモニア生成速度が電圧を印加しない場合の 20 倍以上になることが報告されている[3]。最近の先行研究では純鉄触媒を用いると生成速度

が先の研究の 10 倍以上になった報告がある[4]。この研究では、電解質である BCY10 ペレット上に純鉄をそのまま担持した構造をしている(図 1 右)。アンモニア生成反応の律速段階である窒素分子の三重結合の切断はプロトンと電子と窒素分子の三種が存在する BCY10 と鉄と気相の三相界面で電荷移動を伴い進行すると考えられていた。しかし、三相界面が少ない純鉄触媒で高活性が示されたため、鉄表面に吸着した窒素分子が触媒表面から電子供与を受け窒素の三重結合が切断される電気化学的触媒促進(EPOC)効果の寄与が考えられた[4]。鉄触媒表面に水素が覆うことにより電気二重層(図 2)が形成され、鉄の仕事関数が変化し減少したことによる効果だと考えられる。EPOC 効果によりアンモニア生成が起こるとすると、反応には触媒の分極が必要であり、電解質のプロトン伝導が必要ではないため、電流値を抑制することで消費エネルギーの更なる低減につながる可能性がある。

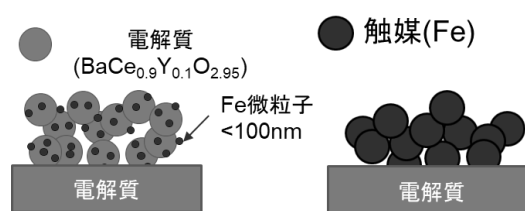


図 1 電極構造概図

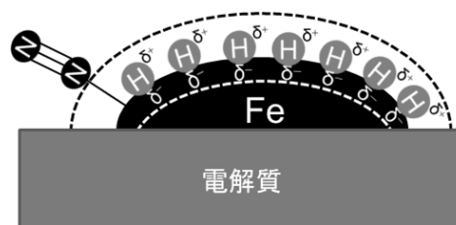


図 2 電気二重層概念図

2.研究目的と方針

以上を踏まえ、本研究ではアンモニア生成における EPOC 効果に基づきセル設計と反応解析を行い、EPOC 効果の検証、及びより低温での合成を目指したセル構造を提案することを目的とする。

方針として、従来の二室型装置を一室型装置に変更し、アンモニア合成実験を行う。EPOC 効果の仮説に基づく、反応に使用される水素はカソード側から供給されるため、水素と窒素の混合気体中でも高いアンモニア生成速度が期待される。先行研究[3, 4]では、カソードとアノードを別の部屋に分け二室型装置で実験を行っていたが、カソードに本来必要ではない水素を添加している。カソードに水素を添加するのは、カソードに純窒素を導入しても生成速度が遅いためである[3]。そのため、窒素と水素の混合気体を導入した一室型装置でも同等の反応性を有すると考えた。一室型装置が二室型と同等の生成速度を有すれば、二室型装置より簡便で小型かつ高圧力下で作動可能な装置開発につながると考えた。

加えて、電解質のプロトン供給を抑制したセルを作製することでアンモニア生成反応が EPOC 効果により促進されるかを検証し反応機構の解明を目指す。具体的には、電解質にプロトン伝導性ではない電解質であるリチウムイオン伝導性固体電解質を使用し、純鉄触媒でアンモニア生成反応が起きるか実験を行う。リチウムイオン伝導体が電解質の場合でもアンモニア生成が確認できれば、プロトンがカソードの三相界面に存在しないはずなので、EPOC 効果の寄与によるアンモニア生成の促進があるという証拠になると考えた(図 3)。

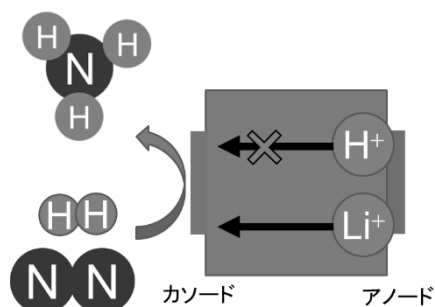


図3 リチウムイオン伝導体を電解質に使用したセルでのアンモニア生成概要図

3.実験方法

電解セルの電解質として使用する中温域で高いプロトン伝導性を示す $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCY10)は共沈法にて作製した。作製した粉末のうち分級によりふるいわけした粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を直径 20 mm 厚さ 1 mm のペレット状に成型し 1600°C で焼成した。アンモニアが生成するカソードには鉄触媒として、酸化鉄(III)粉末と分散剤を重量比 $1:1$ で混合したスラリーをドクターブレード法で塗布し、焼成して作製した。アノードは、多孔 Pt ペーストを塗布後焼成し作製した(BCY10 セル)。また、オハラ株式会社製の LICGCTTMAG-01 をリチウムイオン伝導体として電解質に用いて BCY10 と同様に電極を付けて電解セルとして使用した(リチウム伝導セル)。

実験装置としては、これまで当研究室で使用されてきたカソードとアノードが隔てられている二室型装置(図 4 上)ではなく、一室型装置を使用した(図 4 下)。先行研究と同様のセルを一室型装置に用いても同等の性能が確保できるか検証するため、先行研究と同様の作製方法で作製した BCY10 セルを用いて実験を行った。

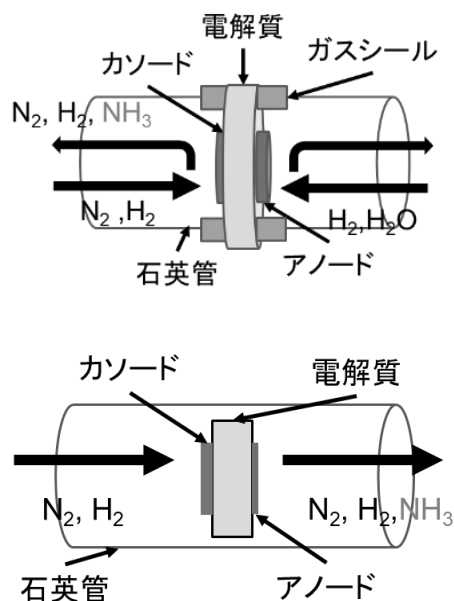


図 4 上: 二室型装置概要図
下: 一室型装置概要図

BCY10 セルとリチウムセルは測定を始める前に $3\%\text{H}_2\text{-Ar}$ ガスを 800°C 、 100 ml min^{-1} の流量

で 1 時間供給して酸化鉄(III)の還元を行い、純鉄触媒を得た。測定時は 550 または 600℃で窒素と水素の混合気体を供給し、出口気体中の生成したアンモニアを 0.1 mmol L^{-1} の希硫酸で捕集し高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)を用いて定量した。電気化学測定を開始する前にサイクリックボルタンメトリーを行い電極状態が安定した後電圧を印加した。その後、インピーダンス測定や定電位測定を行った。定電位測定におけるアンモニアの捕集は、アンモニア濃度を安定させるため、電位印加後からの流量の合計が装置体積(約 200 cm^3)の 10 倍以上になってから捕集を行った。

4.結果及び考察

BCY10 セルにおける電解合成

図 5 に BCY10 セルのアンモニア電解合成の結果を示す。測定条件は、温度 600°C で、雰囲気は窒素と水素体積比 1 : 1、流速が 200 mL min^{-1} である。開回路状態での生成速度を測定した後、 -0.25 V 、 -0.5 V 、そして再び -0.25 V でアンモニア生成速度を測定した。それぞれの電圧で 30 分間の生成速度の時間変化を観測し、ファラデー効率を図中に破線、白抜きでプロットした。ファラデー効率は流れた電流に占める反応に使用された電流の割合を示す。 -0.25 V (一回目)印加したときは、生成速度は 5 分以降安定し、約 $4.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の生成速度が得られた。先行研究[4]の二室のデータと比べてほぼ同じくらいの生成速度である。 -0.5 V 印加したときは、はじめの 10 分間では $6.6 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の生成速度であったが、時間経過に伴い生成速度が減少し、25 分後には $4.4 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ まで低下した。また、 -0.5 V におけるファラデー効率は -0.25 V より上昇した。そこで、再び -0.25 V (二回目)を印加すると、約 $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の生成速度になり、一回目と比べて 6 割程度の生成速度になった。ここでファラデー効率を見ると、 -0.25 V では、二回とも約 0.15 とほぼ同じ値を示しており、二室の条件で測定された先行研究と同程度の値が得られた[4]。そのため、アンモニア生成過程の反応機構に大きな変化はないと考えられる。

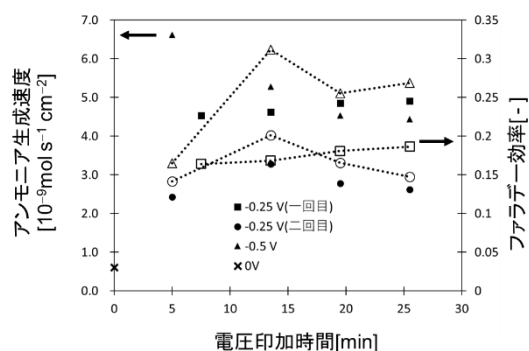


図 5 BCY10 セルの時間別のアンモニア生成速度とファラデー効率
(600°C 、 $-0.25 \text{ V} \rightarrow -0.5 \text{ V} \rightarrow -0.25 \text{ V}$)

このような結果になった原因について考察するために、図 6 に電圧印加時の電流値の時間変化を示した。の結果より、 -0.25 V 印加した場合と比較し -0.5 V 印加した場合は、電圧印加後 5 分前後で急激に電流値が減少し、半分程度の電流値になった。この原因として、電極-電解質界面が電圧を印加したことで、解離などにより電極-電解質界面が劣化した可能性が考えられる。電極が劣化した部分では、アンモニア生成反応が進行しないと考えられる。取り出したセルのカソード電極は電解質ごと剥離していた。

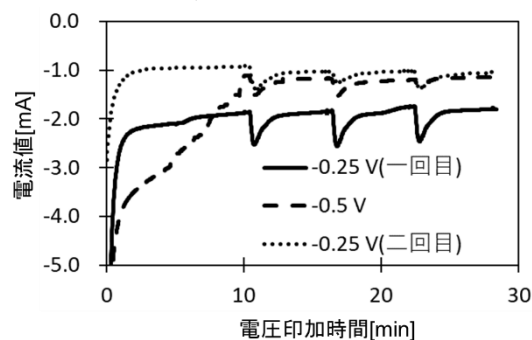


図 6 BCY10 セルの電流値の変化
(600°C 、 $-0.25 \text{ V} \rightarrow -0.5 \text{ V} \rightarrow -0.25 \text{ V}$)

また、 550°C において、窒素と水素の体積比 1 : 1 の条件下で、流速を 100、200、 300 mL min^{-1} に変化させ、アンモニア生成速度とファラデー効率を 0 V 、 -0.25 V 、 -0.4 V で測定した結果を図 7 に示す。図 7 の結果より、流速が早くなるにつれて生成速度とファラデー効率が向上した。流速が速くなるほど生成速度が高いため、アンモニア生成の反応速度は十分に早く、アンモニア生成反応は反応ガスの供給律速になっていると考えられる。また、ファラデー効率も

流速の上昇とともに向上したため、ガスを効率よく触媒と触れ合うようにすることで生成速度とファラデー効率はさらに向上すると考えられる。

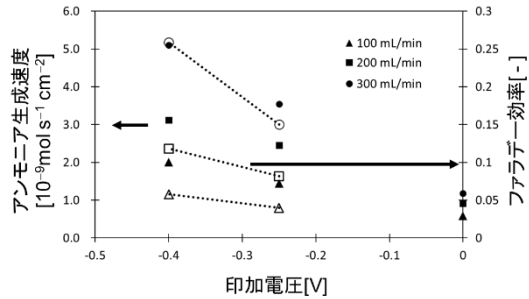


図 7 BCY10 セルの流量別のアンモニア生成速度とファラデー効率(550℃)

また、アンモニア生成反応について反応解析を行った。アンモニア生成反応を

$$r_{\text{NH}_3} = k p_{\text{N}_2}^\alpha p_{\text{H}_2}^\beta$$

のように表し(k : 速度定数、 p : 分圧)、反応次数である α と β の値を求めた。窒素と水素の分圧を 0.5、0.25、0.1 にして(一方は 0.5 で固定)それぞれアンモニア生成速度を測定した。測定した結果を表 1 に示す。窒素については、電圧を印加しても反応次数は顕著に変化せず、反応機構は電圧印加によらず一定であると考えられる。

表 1 アンモニア生成の反応解析

印加電圧	α	β
0 V	0.46 \pm 0.22	0.66 \pm 0.07
-0.4 V	0.54 \pm 0.15	1.00 \pm 0.10

リチウム伝導セルにおける電解実験

EPOC 効果によるアンモニア生成反応の促進を確認するために、リチウムイオン伝導体を電解質に用いたセルについて、550℃で窒素と水素を体積比 1:1 で導入し、-1 V、-1.5 V の順に印加し経過時間に対しアンモニア生成速度を測定した。測定結果を図 8 に示す。電圧印加後 20 分後にアンモニア生成量が、特に-1 V 大きく増加したが 30 分後には再びアンモニア生成速度が低下した。このことから、アンモニアは電圧を印加すると一時的に生成されるが、時間経過により生成速度が減少することが分かった。プロトン伝導体を電解質に用いた場合では、プロトンがカソードからアンモニアや水素の生成により気相中へ移動することができ、定常流となる。一方で、リチウムイオン伝導体では、リチウムがカ

ソードから移動することができず、非定常流となるためアンモニア生成が時間経過により阻害されるようになると考えられる。

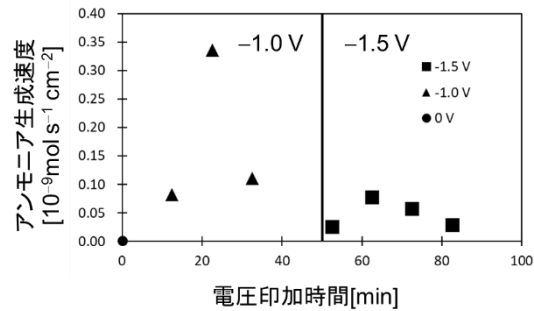


図 8 リチウム伝導セルのアンモニア生成速度の時間変化(550℃)

5.結言

BCY10 セルを用いた一室型装置においてもアンモニア生成反応が二室型装置同様に進行することが確認され、生成速度やファラデー効率もさほど変わらないことが判明した。また、ファラデー効率や反応次数が二室型装置と一室型装置で概ね変わらないため、どちらも同様の反応機構でアンモニア生成反応が進行していることが確認された。しかし、電極-電解質界面の安定性が低く、電圧を印加することで壊れてしまうため、界面状態の改善が必要である。

また、リチウム伝導セルにおいてもアンモニア生成が確認された。このことから、電極界面上でプロトンの存在がなくともアンモニア生成反応が起きる可能性がある。このことから、EPOC 効果によるアンモニア生成反応の促進が示唆された。しかし、長時間にわたるアンモニア生成は観測されなかった。このように、リチウムイオン伝導体がアンモニア生成に使用できると明らかになり、プロトン以外のカチオン種が伝導する電解質を使用することができ、材料の多様性が確保され作動温度の低温化に寄与すると期待される。

参考文献

- [1] D. R. MacFarlane *et al.*, (2020) *Joule* **4** 1186 - 1205.
- [2] K.Imamura *et al.*, (2019) *Sustainable Energy Fuels*. **3** 1406.
- [3] F. Kosaka *et al.*, (2017) *ACS Sustainable Chem. Eng* **5** 10439-10446.
- [4] Chien-I Li *et al.*, (2020) *Sustainable Energy & Fuels* in press