

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

令和 2 年度 修士論文

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

2021 年 1 月 21 日提出

学籍番号 : 47-196666

氏名 : 福田 一峻

指導教員 : 大友順一郎准教授

目次

第 1 章	緒言	5
1.1	研究背景	5
1.1.1	世界のエネルギー事情	5
1.1.2	日本のエネルギー事情	6
1.2	エネルギーキャリア	8
1.2.1	蓄電技術	8
1.2.2	エネルギーキャリア	8
1.2.1	エネルギーキャリアとしてのアンモニア	11
1.3	アンモニア合成	12
1.3.1	アンモニア生成反応	12
1.3.2	ハーバー・ボッシュ法	14
1.3.3	その他のアンモニア合成法	15
1.4	アンモニア電解合成法	16
1.4.1	アンモニア電解合成法の概要	16
1.4.2	アンモニア電解合成の反応モデル	19
1.4.3	電解合成反応における評価関数と定義	20
1.4.4	当研究室の先行研究	21
1.5	電気化学的触媒促進(Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC)効果	25
1.5.1	EPOC 効果の概要	25
1.5.2	EPOC 効果と仕事関数	27
1.5.3	仕事関数と生成速度の関係による EPOC 効果の分類	27
1.6	研究目的と方針	32
1.6.1	本研究の目的と方針	32
第 2 章	実験方法	34
2.1	試料の作製	34
2.1.1	電解質の作製	34
2.1.2	電極の作製	35
2.1.3	電気化学測定用セルの作製	36
2.2	アンモニア電解合成装置と測定・分析手法	38
2.2.1	一室型電解合成装置	38
2.2.2	電解合成実験手順	41
2.3	キャラクタリゼーション	42
2.3.1	電気化学測定	42
2.3.2	アンモニアの捕集	43

2.3.3	X 線回折(XRD)測定	45
第 3 章	一室型装置での Pt/BCY10/Fe セル(BCY10 セル)でのアンモニア電解合成実験 46	
3.1	BCY10 のキャラクタリゼーション	46
3.1.1	X 線回折(XRD)測定	46
3.1.2	インピーダンス測定	47
3.2	アンモニア電解合成結果	49
3.2.1	測定条件と手順	49
3.2.2	定電位測定におけるアンモニア生成反応の時間依存性	54
3.2.3	定電位測定におけるアンモニア生成反応の流速依存性	56
3.2.4	アンモニア生成反応の反応解析	59
3.3	本章のまとめ	62
第 4 章	リチウムイオン伝導体を用いたアンモニア合成実験	63
4.1	リチウムイオン伝導体のキャラクタリゼーション	63
4.1.1	X 線回折測定	63
4.1.2	インピーダンス測定	64
4.2	アンモニア電解合成結果	66
4.2.1	測定条件と手順	66
4.2.2	リチウム伝導セルでのアンモニア生成速度の時間依存性	68
4.2.3	電解合成後のリチウム伝導セルの XRD パターン	69
4.3	本章のまとめ	72
第 5 章	結言	73
	参考文献	75
	謝辞	80

第1章 緒言

1.1 研究背景

1.1.1 世界のエネルギー事情

世界のエネルギー消費量は、石油換算で 2018 年には 139 億トンであった[1,2]。1965 年から年平均 2.5%で増加し続け現在も同様の増加率である。エネルギー消費量は一般に経済成長とともに増加する傾向があり、現在では、2000 年代以降アジア地域でのエネルギー消費量の伸びが大きくなっているように、発展途上国のエネルギー消費量の増大が世界のエネルギー消費量増大を牽引している [1]。

エネルギー消費量をエネルギー源別にみると、過去 50 年にわたり石炭、石油、天然ガスの化石燃料が大部分を占めている。再生可能エネルギーや水力、原子力発電の割合が増加した 2018 年においても 81.4%を化石燃料が占めており、94.2%であった 1965 年に比べて減少しているものの未だ高い割合である[1,2]。化石燃料の中でも、天然ガスは、石油や石炭に比べてクリーンであるためエネルギー消費量のシェアを拡大している。石炭と石油は、気候変動対策のため、発電用の需要が減少することが見込まれており、特に石炭は石油と異なり自動車の燃料としての需要がないためシェアが低下する見込みである [1]。化石燃料以外のエネルギー源では、水力、原子力、そして太陽光、風力などの再生可能エネルギー発電がある。これらのエネルギー源は、発電時に二酸化炭素を排出せず、温暖化対策のため導入が進んでいる。増加率としては、2017 年ごろの年平均で原子力は 9.2%、再生可能エネルギーは 12.4% [1]と急速にシェアを伸ばしている。シェアとしてはそれぞれ、4.4%、4.0% [1]ではあるものの、今後もシェアを伸ばすことが期待されている。国際エネルギー機関(International Energy Agency, IEA)のエネルギー需要予測の公表政策シナリオ(Stated policies scenario)では、石炭と石油の消費量がほぼ横ばいであるのに対し、再生可能エネルギー消費量は 2040 年で 2017 年の 1.99 倍になると予測されている [3]。

近年のエネルギー消費量の傾向に大きな影響を与えているのは、温暖化対策である。1997 年の地球温暖化防止京都会議(COP3)で採択された京都議定書をはじめとして、2015 年に気候変動枠組条約第 21 回締約国会議(COP21)でパリ協定が採択されるなど、温室効果ガスの排出削減が国際的に行われるようになった。パリ協定では、産業革命前と比べ、気温上昇を

2°C 以下に抑え、さらに 1.5°C まで抑えるよう努力することが盛り込まれているが、現行の政策では 2°C 以下に抑えることはできず [3]、さらなる努力が必要である。このような流れを受け、政府だけではなく投資家の間でも環境・社会・ガバナンス要素を投資判断に組み込む ESG 投資が盛んになっている。2018 年には、世界の ESG 投資額が 30.7 兆ドルと投資市場全体の約 3 分の 1 を占めており [4]、環境分野に取り組むことは資金提供を受けるうえでも避けられないものとなっている。

1.1.2 日本のエネルギー事情

日本ではエネルギー消費は 2000 年代の原油価格の高騰や 2011 年の東日本大震災に伴う節電意識の高まりなどにより 2005 年度をピークに減少傾向にある [1]。実質 GDP をエネルギー消費量で割ったエネルギー効率は世界的にみても高く、省エネルギーが進んでいる [5] [6]。消費エネルギーの内訳としては、約 75% が化石燃料由来で水力・再生可能エネルギーは約 12% である [7]。

日本のエネルギー消費の特徴として、エネルギー自給率が 2018 年で 11.8% [7] と小さいことが挙げられる。これは、化石燃料のほとんどを海外からの輸入に依存していることが原因であり、2 度のオイルショックに代表されるように海外、特に原油輸入量の大部分を賄う中東の情勢により安定供給が困難であるという課題がある。中東以外の原油の輸入先である、東南アジアや中国、イランなどでは、国内の需要増加に伴い輸出向け原油の割合が低下しており [6]、エネルギーを海外からの輸入に頼る以上海外情勢による影響は避けられない。また、原子力発電においては、2011 年の東日本大震災の影響で一時的に国内すべての原子力発電所が停止した。その後順次再稼働されているが、2018 年においても利用率は 19.3% と [8]、東日本大震災以前の 3 分の 1 程度となっている。

日本における再生可能エネルギーについては、2012 年に固定価格買取(FIT)制度が開始されたことにより導入が急激に促進された。導入価格が順調に低下していることもあり、太陽光発電は、日本は 2018 年で世界 3 位の導入量であり [9,10]、累計で 5377 万 kW の太陽光発電を導入している [1]。しかし、太陽光発電は天候などの影響により出力が不安定であり、太陽光発電を多く導入している九州電力では、2018 年に太陽光発電の出力抑制を行った。これは、太陽光の出力変動を火力や揚水発電では調整しきれなくなったためで、2018 年以降も出力抑制は行われている。今後、さらなる太陽光発電導入のためには、コスト低減のほか出力変動に対応するための蓄電技術などの対策が必要である。風力発電は、2017 年度末で 350 万 kW

を超える導入量がある [1]。日本は山が多く平地が少ないなどの理由により、風力発電の設置が進みにくく、環境アセスメントにも時間がかかる。このほか、バイオマス発電や小水力発電、地熱発電などの導入も進んでいる。

1.2 エネルギーキャリア

1.2.1 蓄電技術

近年、再生可能エネルギーの導入が環境問題への意識の高まりなどにより急速に進んでいる。しかし、もっとも導入の進んでいる太陽光や風力発電は天候や日照条件などにより出力変動が大きく、それ単体で運用することは不可能である。火力発電の発電量の調整だけでは、変動を補いきれないため、水を高所に揚げて位置エネルギーを蓄え、後で運動エネルギーから電気エネルギーに変換する揚水発電などの蓄電技術を用いている。

蓄電技術として身近なものとしては、リチウムイオン電池等の二次電池がよく知られている。リチウムイオン電池以外の二次電池として蓄電容量の大きいものは、NAS 電池やレドックスフロー電池などがあり、すでに実用化されているものもある。これらは、比較的短い時間サイクルでの電力変動に対応することに適している。

二次電池以外の蓄電技術としてはエネルギーを燃料に変換し化学エネルギーとして貯蔵する技術がある。変換される燃料をエネルギーキャリアと呼び、本研究で合成するアンモニアもその一つである。エネルギーキャリアは、物質であるため長期保存に適しており月や年単位のエネルギー貯蔵に向いている。この技術は Power-to-gas(P2G)とも呼ばれており [1]、日本において研究が盛んである。

1.2.2 エネルギーキャリア

エネルギーキャリアとして中心的な化学物質は水素である。水素は、燃焼時に二酸化炭素を排出しないエネルギー源であり、使用時には燃料電池の燃料として発電に使用するほか、ガスタービンによる発電も可能である [11]。しかし、水素は常温常圧で気体であり、常温常圧では運搬に向かない。水素は沸点が -253°C であり [12]、 -162°C 以下で運搬される液化天然ガスよりもさらに厳しい条件での運搬となる。そのため、水素をほかの化学物質と反応させ、運搬のしやすい物質に変えて運搬する方法も考えられている。この場合の物質の候補には、トルエン(水素化後はメチルシクロヘキサン)やアンモニア、水素吸着合金、メタノールなどがある。これらの物質と化石燃料について、発熱量を図 1-1 に示した。重量当たりの発熱量では水素が優秀であるが、体積当たりでみた場合、化石燃料やメタノールなど炭素を含む物質が高い発熱量を有する。燃焼時に二酸化炭素を排出しない化学物質では、アンモニアが体積当たりの

発熱量で優秀である。

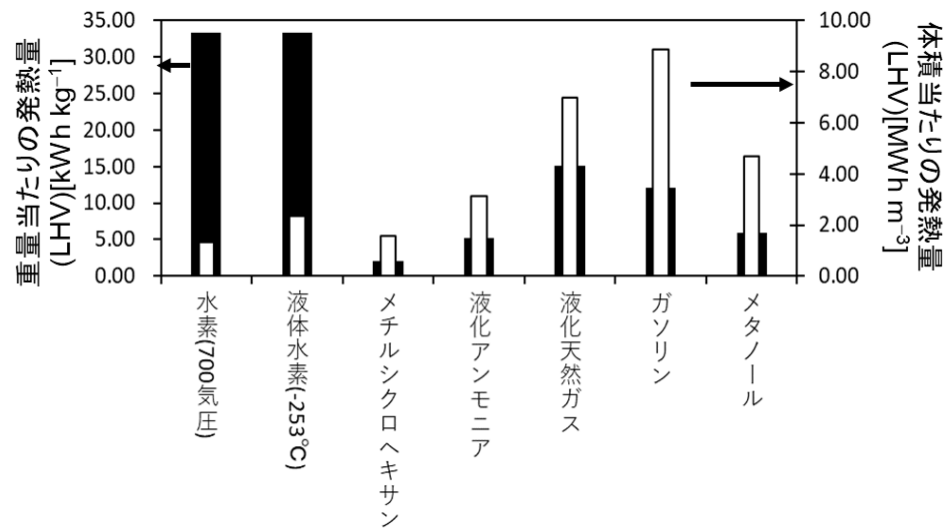


図 1-1 各エネルギーキャリアの発熱量比較[12,13,21,63]

※メチルシクロヘキサンは水素を分離した場合の値

表 1-1 各化学物質の物性[12-14]

名称	主成分	分子量 [g mol ⁻¹]	密度 (15°C) [kg m ⁻³]	沸点 [°C]	引火点 [°C]	発火点 [°C]	燃焼下限 [vol%]	燃焼上限 [vol%]
水素 (700 気圧)	H ₂	2.02	39.6	-253	-	500-571	4	76
液体水素 (-253°C)	H ₂	2.02	70.8	-253	-	500-571	4	76
アンモニア (液体)	NH ₃	17	603	-33.4	132	651	15.4	33.6
メチルシクロヘキサン	C ₆ H ₁₁ CH ₃	98.16	770	101	-6	258	1.2	6.7
液化天然ガス	CH ₄	16.04	460	-162	-	537	5	15
ガソリン	炭化水素	-	736	204	-45	約 300	1.3	6
メタノール	CH ₃ OH	32.04	791.8	64.7	12	464	6	36.5

エネルギーキャリアを運搬する具体的な取り組みとしては、水素をそのまま運搬する液化水素運搬船は 2019 年に進水式を終え、2021 年初頭にはオーストラリアから日本へ水素を初めて運搬する予定となっており、褐炭のガス化による水素製造を二酸化炭素貯留 (Carbon Capture and Storage, CCS) と組み合わせて CO₂ フリーな水素を運搬予定である [1]。すでに稼働しているものはメチルシクロヘキサンで、ブルネイで合成されたメチルシクロヘキサンを輸送し水素を取り出してトルエンをブルネイに送り返すというサイクルが行われている [15]。しかし、メチルシクロヘキサンから水素を取り出す反応は $67.5 \text{ kJ mol-H}_2^{-1}$ 吸熱反応であり [13]、余分なエネルギーを消費してしまうため、さらなる効率化が求められている。このように、CO₂ フリーな水素の国際的なサプライチェーンを構築する試みが進められている。

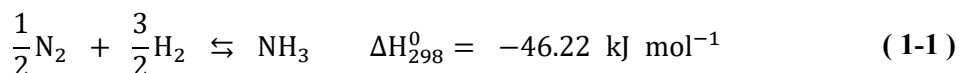
1.2.1 エネルギーキャリアとしてのアンモニア

アンモニア(NH₃)は炭素を含まない化学物質の中では高い体積当たりの発熱量を有する。また、液化には、-33℃以下の温度、または、25℃で 10 気圧の圧力が必要で [14]、液化しやすい物質であるといえる。また、引火点、発火点が比較的高いことから爆発の危険性も比較的低いといえる。毒性の面でみると空気中の許容濃度が 25 ppm であるが [14]、アンモニア自体に特有の臭いがあり 5 ppm で楽に匂いを感知できる [16]ことを考えると、健康に影響が出る前に臭いで感知でき、漏れに対しても機械に頼らずに検知できる点で、安全性が比較的高いといえる。さらに、都市ガスなどのように付臭剤を添加する必要がなく、燃焼効率が低下しない利点もある。加えて、アンモニアは長期間工業的に扱われている物質であり、運用に関する蓄積がある。以上のことより、アンモニアはエネルギーキャリアとして優秀な物質だといえる。表 1-1 に各物質の物性を示す。

1.3 アンモニア合成

1.3.1 アンモニア生成反応

アンモニア生成反応は以下の反応式で示される。



(1-1)に示されるようにアンモニア生成は発熱反応であり、低温で生成するほど熱力学的に有利になる。図 1-4 温度別アンモニア平衡転化率とギブズエネルギー変化に温度別のアンモニア平衡転化率とギブズエネルギー変化を示す。大気圧下で窒素と水素を化学量論比である体積比 1:3 で導入して平衡状態に達したときのアンモニア分圧とアンモニア 1 mol あたりのギブズエネルギー変化をプロットした。計算には HSC6 を用いた。温度が上がるにつれて平衡転化率が指数関数的に低下することがわかる。また、190℃前後でギブズエネルギー変化が 0 kJ mol⁻¹ になる。また、生成物側の分子数が少ないため、ルシャトリエの原理により高压での生成でアンモニア生成が有利になる。ギブズエネルギーと平衡転化率の関係式を示す。

$$\Delta_r G = -RT \ln K \quad (1-2)$$

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (1-3)$$

R は気体定数、T は絶対温度、K は平衡定数、G はギブズエネルギーを示す。

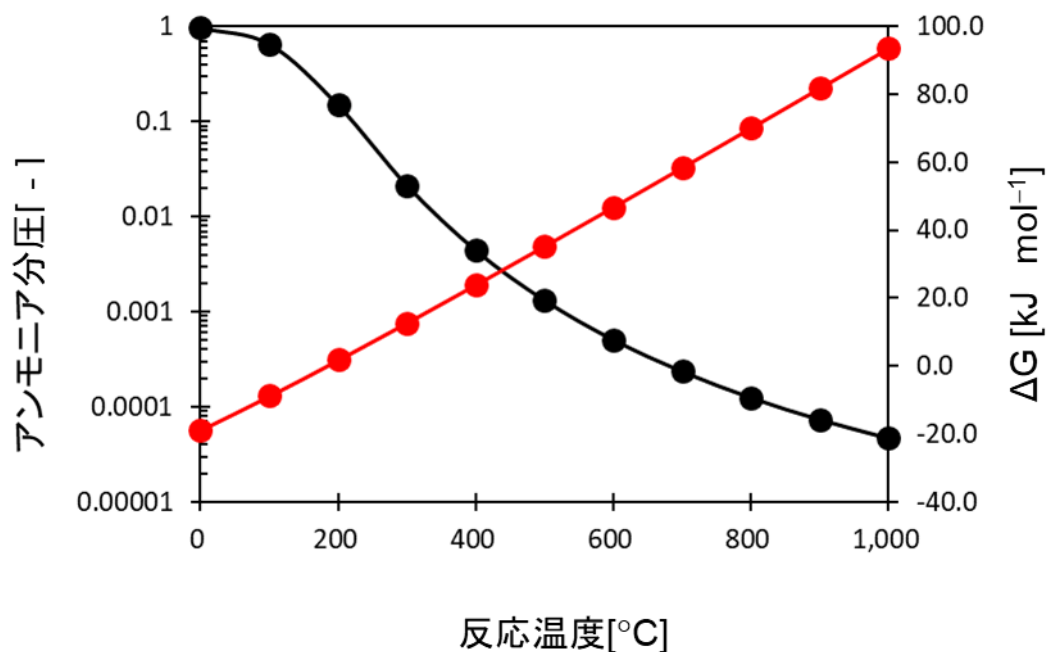
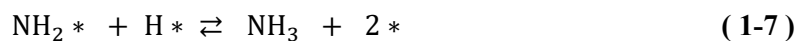


図 1-4 温度別アンモニア平衡転化率とギブズエネルギー変化

表 1-2 アンモニア生成に関する熱力学データ [17]

物質名	分子量 [g mol ⁻¹]	標準生成 エンタルピー [kJ mol ⁻¹]	標準生成 ギブズエネルギー ー [kJ mol ⁻¹]	標準エントロピー [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
N ₂ (g)	28.013	0	0	5.74
H ₂ (g)	2.016	0	0	130.684
H ₂ O(l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91
H ₂ O(g)	18.015	-241.82	-288.57	188.83
NH ₃ (g)	43.03	294.1	328.1	238.97
O ₂ (g)	31.999	0	0	205.138

アンモニア生成反応の反応機構としては、以下のモデルが提案されている [18]。





窒素分子が吸着し三重結合が切断されて窒素原子として吸着し、吸着水素と反応してアンモニアが生成されるという反応機構となっている。反応式(1-5)の反応の活性化エネルギーが最も高く 106 kJ mol^{-1} であるという計算がある [19]。反応式(1-4)窒素分子が解離する過程は図 1-5 窒素分子の解離過程のように end-on 分子状吸着種(γ 型)から、side-on 分子状吸着種(α 型)を経て原子状吸着種(β 型)へと変化する [20]。

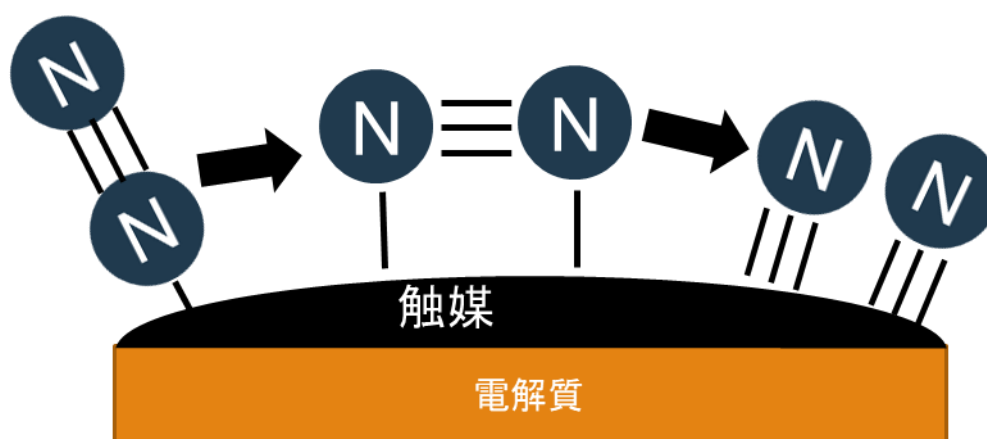


図 1-5 窒素分子の解離過程

1.3.2 ハーバー・ボッシュ法

ハーバー・ボッシュ法は 1913 年に実用化された工業的なアンモニア合成法である [18]。以来、100 年以上にわたりアンモニアを合成し続けている。以来、膨大な量の窒素分子を反応性の高い窒素化合物に変化(窒素固定)させており、2019 年においては世界で約 1.5 億トンの生産量がある [21]。そのほとんどが硫化アンモニウム(硫安)や尿素など化学肥料として利用されており、爆発的に増えている地球の人口を支えている合成法といっても過言ではない。また、アンモニア合成に使用する水素はほとんどの場合天然ガス等を水蒸気改質して合成した水素であり、世界のエネルギー消費量と二酸化炭素排出量の 1%以上を占めているといわれている [18]。このため、少しでも効率の良い触媒や合成法を実用化するだけで、莫大な量のエネルギーを節約することができる。

ハーバー・ボッシュ法では、 Fe_3O_4 にアルミナやカリウムなどを加えた触媒に 100 気圧以上に加圧した 400°C 前後の窒素と水素の混合気体を流して合成されている。 Fe_3O_4 が還元された金属鉄が主に触媒として機能し、アルミナが高温による焼結を防ぎ、カリウムなどのアルカリ金属

は鉄触媒に電子を供与し窒素分子の吸着エネルギーを高める促進剤の働きをしている [22]。

鉄以外の金属触媒としては、ルテニウムやオスmiumが鉄よりも活性の高い金属である [23]。触媒としての優秀さと窒素との吸着の強さの間には火山型の関係があることが知られており、ルテニウム、オスmium、鉄の順に優秀である [23]。ルテニウムについては、1992 年に産業利用が始まっているが、2010 年までに 16 プラントしか建設されていない [18]。これは、ルテニウムやオスmiumといった金属は極めて貴重な金属であり、コスト面で課題が大きいことが理由として挙げられる。そのため、金属単体ではなく合金の形で優秀な触媒を探す試みがなされた。窒素と強く結びつくモリブデンと弱く結びつくコバルトの合金が適切な窒素との吸着力を持つことが 2001 年に示され [24]、特に低アンモニア分圧下では $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ がルテニウムよりも触媒に適した材料であると判明した。最近の研究としては、2020 年に金属表面ではなく窒素空孔を新しく反応場として利用することで単体では活性を示さない金属でも優秀な触媒となることを示した研究がある [25]。このように、ハーバー・ボッシュ法は 100 年以上昔の反応でありながら現在も研究が進められている反応である。

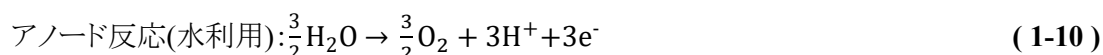
1.3.3 その他のアンモニア合成法

アンモニアの合成法として現在工業的に主流な手法はハーバー・ボッシュ法であるが、反応のエネルギー消費低減や反応温度の低温化、低圧力下などを目指し、現在も様々な合成法が研究されている [18]。本研究で扱う電解合成法もその一つである。これ以外のアンモニア合成法としては、プラズマ [26]や光触媒 [27]を用いた合成法などがある。アンモニアはエネルギーキャリアとしても注目されており、このような新しい合成法によるアンモニア合成が将来主流になる可能性を秘めている。

1.4 アンモニア電解合成法

1.4.1 アンモニア電解合成法の概要

アンモニア電解合成法は 1998 年に初めてプロトン伝導性固体酸化物電解質を用いて報告された [28]。アンモニアが発生するカソードにはパラジウムを使用しており、大気圧下、570°C での実験であった。以来、現在まで研究が続けられており、研究としては反応温度により高温域(>500°C)、中温域(100°C<500°C)、低温域(<100°C)の大きく三つに分けられている。各温度域に毎に電解質の種類が大まかに分かれており、本研究では主にプロトン伝導性固体酸化物を電解質に用いた中温域を扱っている。アンモニア電解合成の反応式を以下に示す



また、アンモニア電解装置合成装置の概要図を図 1-6 アンモニア電解合成装置の概要図に示した。このように、アノードにプロトン供給源である水素や水を導入する。そして、電解質中をプロトンが伝導しカソードで窒素と反応しアンモニアが生成される。プロトン供給源としては水素と水があるが、水素は水を電気分解することで生成されるので、全体のエネルギー消費量は同じである。反応の駆動力は外部電源で、カソード電極を分極(0 から-2V 程度)させて電子を供給することにより反応を促進している。反応式を見ると明らかなように 1 分子のアンモニアを生成するためには 3 電子が必要である。

プロトンを伝導させる電解質の材料としては $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY)、 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (DGC, CGO)といった固体酸化物のほか、塩である LiCl と KCl と CsC (0.5mol%Li₃N)の混合物や低温域では Nafion といった固体高分子を使用した研究もある [29]。アンモニアが生成するカソード材料としては、もっともよく研究されている材料が Pd-Ag で中温域から高温域でプロトン伝導性固体酸化物の電解質との組み合わせで多数の研究例がある [29]。それ以外には、ハーバー・ボッシュ法の触媒としても用いられる鉄や、ルテニウム、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N-Ag}$ 、Pt といった材料も用いられる。また、電解質にプロトン伝導性でない電解質であ

る K-β”アルミナを用いた研究も報告されている [30]。表 1-3 に一部ではあるが先行研究をまとめている。

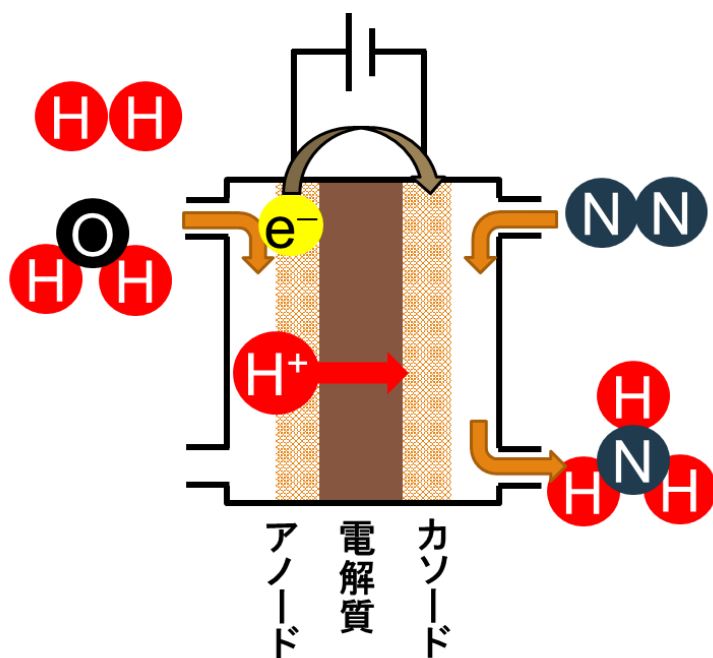


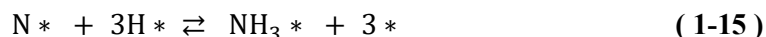
図 1-6 アンモニア電解合成装置の概要図

表 1-3 アンモニア電解合成の先行研究[31-40]

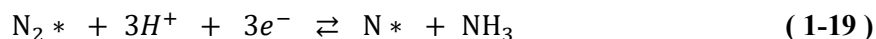
アンモニア 生成速度 [mol s ⁻¹ cm ⁻²]	ファラデー 効率[%]	温度 [°C]	電解質材料	カソード材料	アノード材料	アノード 雰囲気	カソード 雰囲気	文献 番号
2.90E-09	6.2	550	BCZY27	Ni-BCZY27	Rh	H ₂ -N ₂ (1:1)	H ₂ -N ₂ (1:1)	[31]
2.10E-09	6	500	BCY15	Ag-Pd	Ag-Pd	H ₂	N ₂	[32]
4.10E-09	6	530	BCY15	BSCF(Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃) /Ag-Pd	Ni-BCY15/Ag-Pd	H ₂	N ₂	[33]
7.20E-09	-	650	LDC (Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9})	Ag-Pd	Ag-Pd	H ₂	N ₂	[34]
7.7E-09	-	650	GDC (Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9})	Ag-Pd	Ag-Pd	H ₂	N ₂	[34]
4.63E-09	70	480	BaCe _{0.85} Gd _{0.15} O ₃	Ag-Pd	Ni-BaCe _{0.85} Gd _{0.15} O ₃	H ₂	N ₂	[35]
5.00E-12	2	500	BCY10	La _{0.5} Sr _{0.5} Ti _{0.6} Ru _{0.4} O ₃	Pt	H ₂	N ₂	[36]
4.00E-10	-	650	BCY10	1%W-10%Fe-BCY10	Pt	H ₂	H ₂ - N ₂ (1:9)	[37]
1.40E-08	15	550	BCY10	Fe	Pt	H ₂	H ₂ - N ₂ (1:1)	[38]
1.24E-08	12	250	CsH ₂ PO ₄ /SiP ₂ O	Ru/Cs ⁺ /MgO	Pt	Ar-H ₂ O(7 bar)	N ₂ (7bar)	[39]
4.50E-10	200	450	SZY (SrZr _{0.95} Y _{0.05} O ₃)	Fe	Ag	H ₂ - N ₂ (3:1)	H ₂ - N ₂ (3:1)	[40]

1.4.2 アンモニア電解合成の反応モデル

電解合成反応の反応機構として、大きく分けて直接解離による反応機構(dissociative)と会合反応による反応機構(associative)の二種類提案されている [41]。直接解離モデルでは



のような反応機構であり、吸着した窒素分子が解離して反応が進む。 $*$ は吸着サイトである。1.3.1 の反応式(1-4)から(1-8)と同様の反応であるが、吸着水素の代わりにプロトンと電子による反応も起こりうる。吸着水素を用いると EPOC 効果が起こることがある。会合反応モデルでは、



という反応機構が提案されている。こちらの反応では、反応の中盤まで窒素同士の結合は維持されており、窒素分子と水素が結合していった結果、三重結合が切断されアンモニアが生成される。図 1-7 会合反応モデルと三相界面に概要図を示した。このモデルでは、反応には窒素分子とプロトンと電子が必要になるため、主に三相界面(triple phase boundary, TPB)と呼ばれる場所で反応が進行する。三相界面は図 1-7 会合反応モデルと三相界面にあるように、気相と触媒と電解質の三相が交わる場所のことであり、気相からは窒素、金属触媒からは電子、電解質からはプロトンを受け取ることができる。三相界面量は固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)などでも重要な概念であり、三相界面量を増大させるため、電極は金属酸化物(還元して金属)と電荷室材料のサーメットが、SOFC でも電解合成でもよく用いられる。

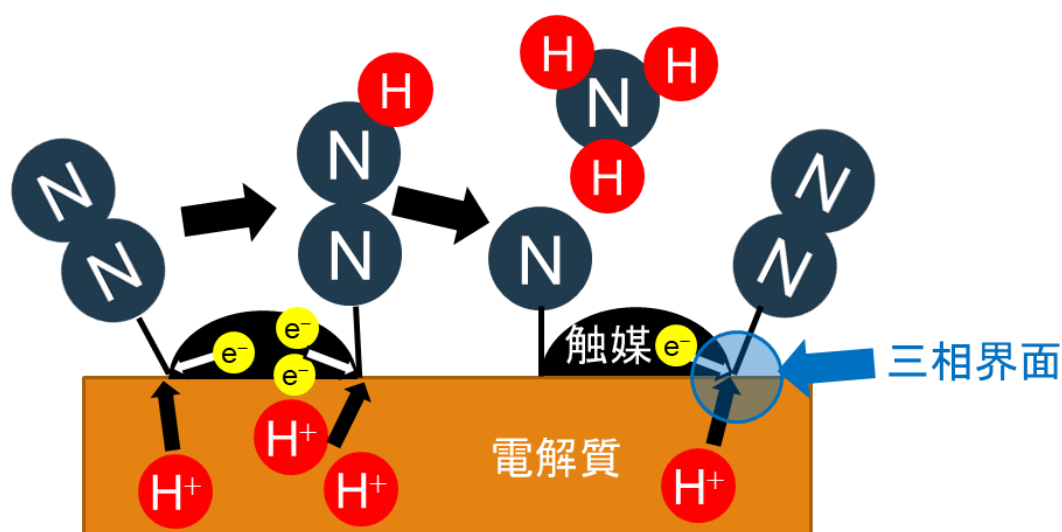


図 1-7 会合反応モデルと三相界面

1.4.3 電解合成反応における評価関数と定義

電解合成法における評価基準としては、アンモニア生成速度(電極面積当たり、触媒重量当たり)、ファラデー効率、平衡転化率などがある。

アンモニア生成速度は文字通り、生成されたアンモニアの時間当たりの量である。当然ながら、電極面積や触媒の量が多いほうが多くアンモニアが生成されるため、面積や重量で割ることにより標準化している。現在のアンモニア生成速度としては、 $10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーが大気圧下では最高である。

ファラデー効率(Λ)は、セルに流れた電流に占める反応に使用された電流の割合である。数式で表すと以下のようになる

$$\Lambda = (r - r_0)/(I/nF) \quad (1-23)$$

r は生成速度、 r_0 は開回路時の生成速度、 I は電流値、 n は移動するイオンの価数である。セルに流れる電流はすべてがアンモニア生成に使用されるわけではなく、セル内部に電子やホールが流れるリーク電流やカソードでのプロトンの再結合による水素生成に使用されるなど、使用されない電流が生じる。ファラデー効率が低いことは、エネルギー効率の悪化に直結するため、100%に近づけることが求められる。なお、ファラデー効率が 100%を超えることも報告されており [40]、NEMCA(Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) や電気化学低触媒促進(Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC)と呼ばれる現象がある [29]。これらは、電解合成とは別の反応機構によりアンモニアが生成されていると考えられており、ファラデー効率 100%を超えることが可能である。また、電圧印加を終了し開回路状態にした後

でアンモニアが生成される PELOCE(Post-Electrochemical Open-Circuit Enhancement)というような現象も報告されている [42]。

生成速度向上比(rate enhancement ratio) ρ は

$$\rho = r/r_0 \quad (1-24)$$

と定義される。は 100 を超える値も観測されており [43]、0 であれば、完全に触媒が被毒して活性を失っている。

反応促進指数(promotional index) PI_i 、 i は促進剤として働く化学種($O^{\delta-}$ 、 $Na^{\delta+}$)、は

$$PI_i = \frac{\Delta r/r_0}{\Delta \theta_i} \quad (1-25)$$

と定義される。 $\Delta r = r - r_0$ であり、 θ_i は i の触媒表面における被覆率である。 $PI_i > 0$ のときは、被覆率が増加するほど生成速度が向上しているため、促進剤が反応を促進していることを示す。反対に、 $PI_i < 0$ のときは促進剤が触媒を覆うと生成速度が低下するため、促進剤は触媒に対して毒になっている。

平衡転化率は、平衡状態でのアンモニア分圧に対する出口気体のアンモニア分圧である。窒素と水素の混合気体では式(1-1)で表されるような化学平衡があり、触媒などがなくともアンモニアが生成される。しかし、短い時間で平衡状態まで達する高い温度域では非常に低いアンモニア分圧となり、アンモニア合成としては非効率である。そのため、実用上は触媒を用いてアンモニア生成を促進させ、平衡状態に達する前の適当なところで反応を切り上げてアンモニアを捕集する。平衡転化率が高いほどより効率よくアンモニアを集めることができる。

このように、アンモニア生成反応には様々な評価基準があり、温度や圧力によっても大きく値が変わってくる。そのため、実機を見据えて総合的にアンモニア生成反応を評価することが必要である。実用化に向けてはアンモニア生成速度が $10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーと 50%以上のファラデー効率が必要とされており [44]、DOE(United States Department of Energy)の目標値としては $9.3 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の生成速度と 90%のファラデー効率が必要とされている [45]。

1.4.4 当研究室の先行研究

当研究室では、プロトン伝導性固体酸化物である $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10)を主に使用し 500°C付近の中温域でアンモニア合成を行ってきた。2015 年に $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.6}Ru_{0.4}O_3$ カソード触媒に用いて主にルテニウムによる触媒作用によりアンモニア合成を行い、 $5.00 \times 10^{-12} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の生成速度を確認した [36]。2017 年には、Ni- $BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ru_{0.1}O_{3-\delta}$ をカソードに用い

て Ru のナノ粒子を還元により生成し、ナノ粒子の効果により最大で $1.1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の生成速度を報告した [46]。

また、同じく 2017 年に、BCY10 ペレット上に BCY10 粒子を焼成し、その上に鉄を含浸し、カリウムをアルミニウムで修飾したものをカソード触媒として使用した。その結果、 650°C 、 -1.5 V で $6.7 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の生成速度を報告しており、 0 V と比較して 20 倍以上の値になっていた [47]。このとき、カソード側に窒素のみを導入した場合最大でも $2.4 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の生成速度しか観測されなかったが、15%の水素を導入した場合に 10 倍以上の生成速度になった。このことから、鉄をカソードに用いた場合カソードに水素を導入する必要があると判明し、以後鉄を用いる場合には水素をカソードに添加している [47]。

鉄触媒用いたアンモニア合成について、生成されたアンモニアの水素がアノードとカソードのどちら由来の水素であるのかを判別するため、水素の同位体である重水素(deuterium, D)を用いて生成されたアンモニアを FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy)測定し判別を試みた報告がある [37]。その結果、アノード側から重水素を導入すると、 NH_3 とともに NH_2D が観測され、 NHD_2 や NHD_3 が観測されなかったため、アンモニア生成では、窒素分子の三重結合を切断するためには電解質を伝導してきたプロトンが必要で、そのあとの反応ではカソード側の水素を利用していると考察している。この研究により、鉄触媒では直接解離モデルに近い反応機構でアンモニアが生成されている可能性が判明した。

これらの先行研究では、ファラデー効率が 10%未満であり実用化に向けてはさらにファラデー効率を高める必要がある。ファラデー効率が低い原因として、触媒表面でのプロトンの再結合による水素の再生成が挙げられる。水素の再生成を抑えるために鉄を用いた含浸触媒に金属を添加する試みが行われた [48]。添加する金属には銀、銅、モリブデン、ニオブを用いており、銀と銅は水素との吸着エンタルピーが小さく、モリブデンとニオブは吸着エンタルピーが大きい。モリブデンとニオブを含浸法により添加したセルでは、電流密度が抑えられ、ファラデー効率が上がり生成速度も上がった。逆に銀や銅では電流密度が大きくなり、ファラデー効率が下がり生成速度も落ちた。依然としてファラデー効率は低いものの水素の再生成は抑えることができたと考えられる。

当研究室では、アンモニア生成反応が会合反応モデルのように三相界面で反応が起きると考えていたため、ルテニウム、鉄を用いた触媒の構造は図 1-8 カソード触媒の構造左のように電解質の粒子の上にさらに細かい触媒粒子を含浸法により担持して作成していた。こうすることにより、触媒粒子と電解質の接点がすべて三相界面になり、反応が促進されと考えていた。ところが、2020 年に図 1-8 カソード触媒の構造右のように電解質の上に触媒である鉄の

粒子を担持したセルで $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の高い生成速度を観測した(550°C、50%N₂-50%H₂) [38]。この結果から、純鉄触媒では、三相界面ではなく、鉄触媒と気相の二相界面で主にアンモニア生成反応が起こっていると考えられる。二相界面で生成反応が促進される仮説として、電気二重層(effective double layer)が形成されたためであると考察している(図 1-9 純鉄触媒の電気二重層)。電気二重層はプロトンまたはカソード中の水素由来の水素と触媒の鉄の界面で形成され、水素が正に分極し鉄が負に分極すると考えられる。すると、鉄のフェルミ準位が上がり、仕事関数が小さくなり、窒素分子の反結合性軌道へ電子が移動しやすくなった結果、三重結合の切断が促進されると考察している。電気二重層については、次の 1.5 節で詳しく説明する。また、図 1-8 カソード触媒の構造左の構造の触媒との比較と電気二重層のモデルにより、電気二重層が形成されるのは、電解質から 1 μm 程度であると計算している。このモデルでは、生成反応が起きる際に電子が必ずしも必要でないため、電気化学的触媒促進(EPOC)効果が起きていると考えている。なお、ファラデー効率は 20%以下である。

電気二重層による窒素分子の解離の促進効果について、第一原理計算によりメカニズムを明らかにしようとした報告がある [49]。この研究では触媒としてルテニウムを用い、電子追加前後の状態密度(density of states, DOS)の比較や反応座標ごとの自由エネルギーの変化から、カソード分極時に反結合性軌道に電子が入りやすくなっていることや、窒素分子が end-on 型から解離反応が起きると知られている side-on 型へと電子追加後になりやすくなっていることを明らかにした。

このように、当研究室ではアンモニア生成反応が純鉄触媒を用いると直接解離モデルにより進行すると考えており、アンモニア生成速度やファラデー効率を向上させるためアンモニア電解合成実験を行う一方、第一原理計算や FTIR を用いて生成反応の原理に迫る研究も同時に行っている。

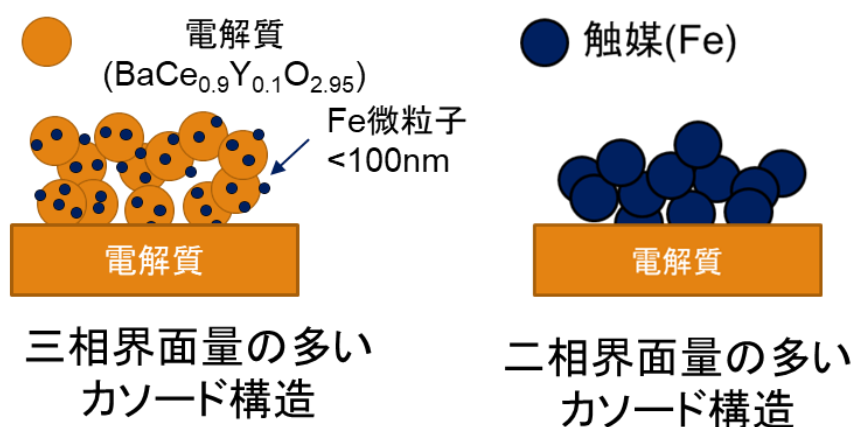


図 1-8 カソード触媒の構造

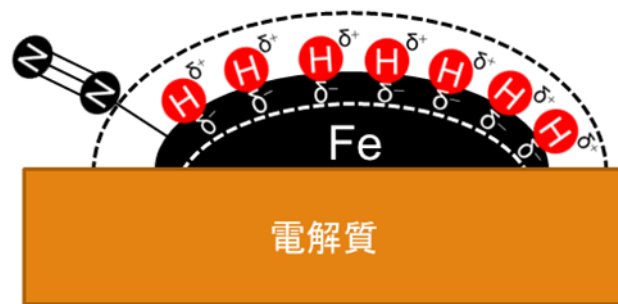


図 1-9 純鉄触媒の電気二重層

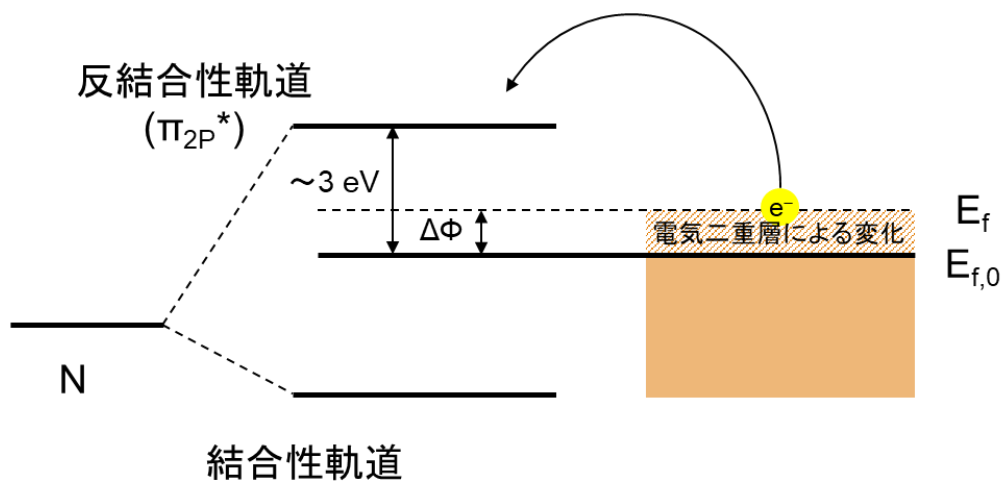


図 1-10 電気二重層による仕事関数の変化

1.5 電気化学的触媒促進(Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC)効果

1.5.1 EPOC 効果の概要

触媒化学において触媒性能を上げる促進剤(promoter)は大きく分けて構造的(structural)な促進剤と電子的(electronic)な促進剤に分かれる[50,51]。構造的な促進剤は触媒の活性相の分散性を保ち促進させるものであり、電子的な促進剤は、触媒の活性相の触媒的な性質自体を高めるものである。ハーバー・ボッシュ法では、前者は鉄触媒の焼結を防ぐアルミニウムが相当し、後者は鉄触媒に電子を与えて窒素との吸着性を変えるカリウムが相当する。電子的な促進剤は、触媒表面の化学吸着の状態へを変化させる機能があり、反応物や中間生成物の結合強度を変化させるため、触媒の性質自体を高めることができる。そのような促進剤の中で、分極をかけることにより触媒性能をさらに引き上げるものが存在する。そのような効果を電気化学的触媒促進(Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC)効果と呼び、NEMCA 効果(Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity effect)とも呼ばれる。NEMCA 効果については 1980 年代から報告されるようになっており [52]、1981 年の研究 [53]では、電解質にイットリア安定化ジルコニア(Yttrium stabilized zirconia, YSZ)、両電極には銀を用いたセルにより、エチレンと酸素の混合気体でエチレン酸化を試みた。エチレン(C_2H_4)は酸化されると二酸化炭素(CO_2)とエチレンオキシド(C_2H_4O)になる。ここで、酸化が起こるように電極に正の分極を印加する(アノード分極)と、電解質から酸化物イオンが供給(pumped)されるようになる。400℃で分極をかけたところ、エチレンオキシドの生成量が酸化物イオンの供給量を超えて増加し、選択率も変化した。同様の結果は、酸化物イオンを伝導するほかの電解質やナトリウムイオンを伝導するベータアルミナ($\beta''-Al_2O_3$)においても確認されており [54]、多くの研究がある [52]。

EPOC 効果が起きる原因として考えられているのが、電気二重層(Effective double layer)の形成である。電気二重層は図 1-11 と図 1-12 のように、伝導イオン種原子が金属触媒の表面を覆うことにより界面で形成され则认为られている。電気二重層が形成されることにより、金属触媒表面の電位が変化するため仕事関数が増加し吸着種の吸着エネルギーが増加し反応を促進すると考えられている。走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)を用いた研究により、ナトリウムイオンや酸化物イオンがプラチナ電極表面に電解質から流出し

ている(back-spillover, spillover)様子が観測されている[55,56]。また、触媒への被覆率(coverage)は電極電位により制御することが可能であり、最適な被覆率になるように電極電位を設定することにより効率的な反応が可能である。

EPOC 効果の制御は、電極電位のほか反応物の分圧や温度などにより主におこなわれるが、交流のように電極電位を周期的に変化させて制御する方法も考えられている [57]。フィッシャー・トロプシュ法(Fischer-Tropsch process, FT process)による研究で特定の周波数で転化率や選択率が変化することが報告されている。

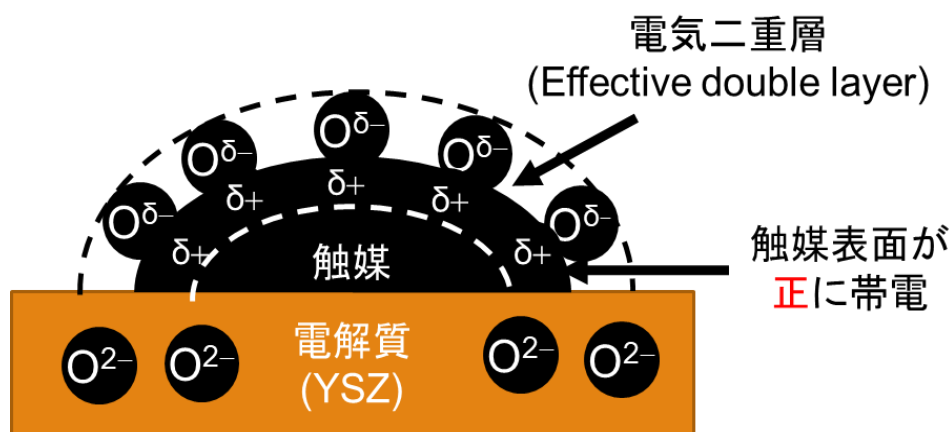


図 1-11 YSZ による電気二重層

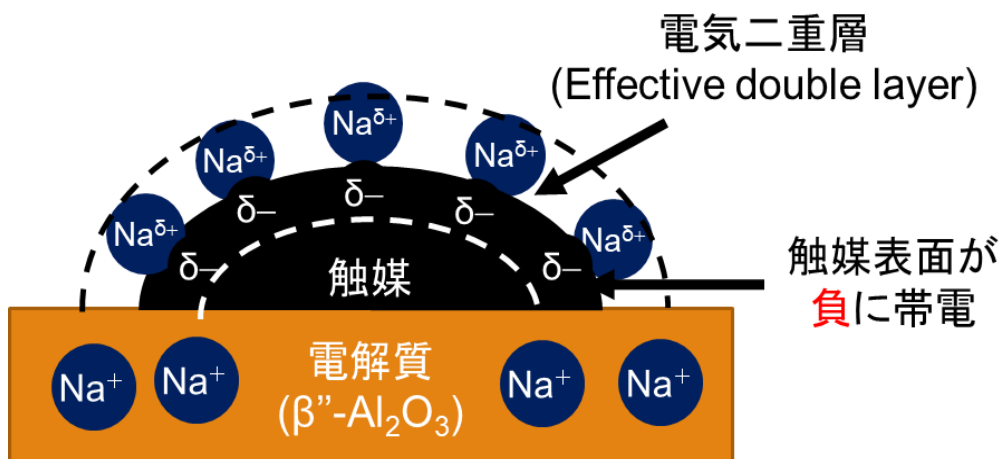


図 1-12 β'' -アルミナによる電気二重層

1.5.2 EPOC 効果と仕事関数

EPOC 効果の原因として考えられているのが、電気二重層の形成による触媒の仕事関数の変化である。仕事関数(Φ)の変化と電極電位の変化の関係式は

$$e\Delta U_{WR} = \Delta\Phi \quad (1-26)$$

であり、観測結果からも裏付けられている [58]。 U_{WR} は参照極(Reference electrode)と比べた作用極(Working electrode)の電極電位であり e は電気素量である。この式は一般的には以下のような関係式である。

$$e\Delta U_{WR} = -\Delta\bar{\mu}(= \Delta E_F) = \Delta\Phi + e\Delta\Psi \quad (1-27)$$

$\bar{\mu}$ は触媒電極の電子の電気化学ポテンシャル、 E_F は触媒電極のフェルミ準位、 Ψ は触媒-ガス界面の外部の触媒電極の外部(ボルタ)電位である。外部電位の変化は電極近傍の真空準位の変化としても表される [58]。なお、電気化学ポテンシャルは金属の場合フェルミ準位と同じであり、仕事関数は、金属の電子が金属表面に持ち出されるのに必要なエネルギーで、外部電位は、金属表面から無限遠まで電子を持っていくために必要なエネルギーである [59]。金属電気二重層が形成されるときには電気二重層は総合すると電氣的に中性であり、真空準位に影響を与えないため、 $\Delta\Psi = 0, \Psi = 0$ が成り立つ。そのため、電気二重層が形成されている場合(1-26)と(1-27)は同値である。また、触媒-ガス界面の正味の電荷による外部電位の変化は触媒の性能にほとんど影響を及ぼさない。これは、小さな電荷でも電位が変化する領域が μm 単位と狭いため大きな外部電位になってしまうからである [52]。この結果から、EPOC 効果に関係するのはフェルミ準位よりも仕事関数であることが考察できる。

1.5.3 仕事関数と生成速度の関係による EPOC 効果の分類

以下の議論については次の文献を主に参考にした[52,60]。

まず、おおざっぱに言って反応は電子を供与するドナー(D)と電子を受容するアクセプター(A)が反応して生成物ができると考える。



ドナーとアクセプターの関係は電気陰性度などによって決まり、エチレンや一酸化炭素等がドナーとして働きやすく、酸素や窒素はアクセプターとして働きやすい。アンモニア生成反応の場合は、(1-9)と(1-11)で見た通り窒素がアクセプターで水素がドナーとなる。また、反応物が

触媒表面に被覆すると、仕事関数が増加するが、変化の仕方はアクセプターとドナーで逆になる。アクセプターの定義として、アクセプターは電子を奪いやすいため、被覆率が上がるとフェルミ準位が下がり仕事関数も大きくなる。

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_A}\right)_{\theta_{i\neq A}} > 0 \quad (1-29)$$

同様に、ドナーの被覆率が上がると仕事関数が小さくなる。

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_D}\right)_{\theta_{i\neq D}} > 0 \quad (1-30)$$

EPOC 効果による反応促進には触媒表面の仕事関数の変化が重要であり、仕事関数の変化と生成速度の関係には以下の 4 種類に大きく分類できる(図 1-13 仕事関数と生成速度の関係による分類)。

1. 仕事関数が増加する(正に分極)につれて生成速度も上がる electrophobic 型
2. 仕事関数が減少する(負に分極)につれて生成速度が上がる electrophilic 型
3. 特定の仕事関数(電位)で生成速度が最大になる Volcano 型
4. 特定の仕事関数(電位)で生成速度が最小になる Inverted volcano 型

の4つである。アンモニア電解合成においては、electrophilic 型[37,38,47]と volcano 型[30,36,48]が報告されている。

また、個別の論文の実験結果をこの 4 種類を分類し、生成速度のドナー、アクセプター分圧依存性をまとめた時、以下の法則性が見られた [52]。

1. ドナー分圧が増加すると生成速度が増加。アクセプター分圧の増加では維持または減少。
2. アクセプター分圧が増加すると生成速度が増加。ドナー分圧の増加では維持または減少。
3. アクセプター分圧と生成速度に正の相関があるとき、ドナー分圧と生成速度には負の相関。その逆も同じ。
4. アクセプター分圧が増加してもドナー分圧が増加しても生成速度は増加。

以上のことから、ドナーとアクセプターの吸着力について以下のことがわかる。

1. 触媒表面のアクセプターの吸着力が強く、ドナーの吸着力よりも大きく強い。
2. 触媒表面のドナーの吸着力が強く、アクセプターの吸着力よりも大きく強い。
3. 触媒表面のアクセプターの吸着力もドナーの吸着力も強い。
4. 触媒表面のアクセプターの吸着力もドナーの吸着力も弱い。

以上を数式により表 1-4 にまとめた。なお、 k_A 、 k_D は吸着平衡定数である。

また、促進剤を添加して仕事関数を変化させるとアクセプターとドナーの被覆率は変化し、生成速度も変化する。仕事関数を減少させるような促進剤を添加するとアクセプターの被覆率が上がり、増加させるような促進剤を添加するとドナーの被覆率が上がる。数式で書くと

$$\left(\frac{\partial \theta_A}{\partial \Phi}\right)_{p_A, p_D} \leq 0 \quad (1-31)$$

$$\left(\frac{\partial \theta_D}{\partial \Phi}\right)_{p_A, p_D} \geq 0 \quad (1-32)$$

の関係がある。そのため、アンモニア電解合成でよくみられる **electrophilic** 型において生成速度を向上させるためには、アクセプターである窒素をより吸着させるため、仕事関数を減少させるような促進剤を添加することが効果的である。ハーバー・ボッシュ法の触媒においても、カリウムなどのアルカリ金属が鉄触媒への電子注入を促進することで、仕事関数が減少しており、その結果アンモニア生成速度が向上している。また、電解合成法では、1.4.4 で述べたように水素による電気二重層が形成されていれば、仕事関数が減少するのでアンモニア生成速度が向上することが予想できる。

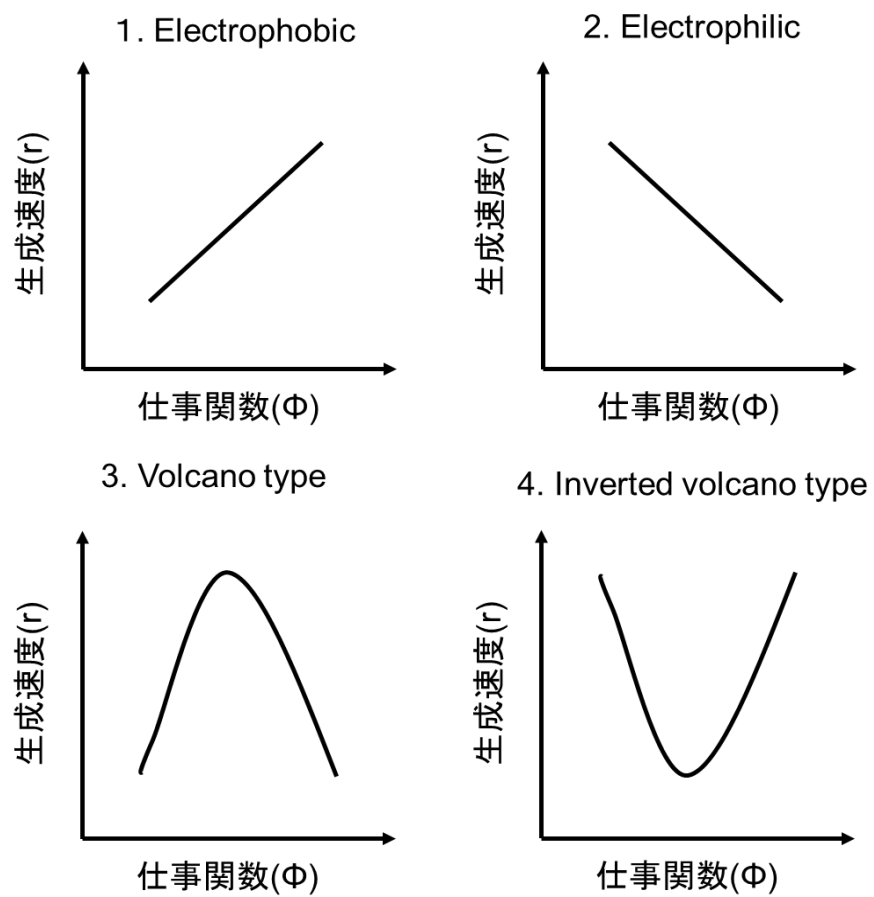


図 1-13 仕事関数と生成速度の関係による分類 [52]

表 1-4 生成速度と仕事関数の関係のまとめ [52]

	Type	Relation	Kinetics	Strength of adsorption
1	Electrophobic	$(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} > 0$	$(\frac{\partial r}{\partial p_A})_{\Phi} \leq 0$ $(\frac{\partial r}{\partial p_D})_{\Phi} > 0$	$k_A P_A \gg 1$ $k_A P_A \gg k_D P_D$
2	Electrophilic	$(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} < 0$	$(\frac{\partial r}{\partial p_A})_{\Phi} > 0$ $(\frac{\partial r}{\partial p_D})_{\Phi} \leq 0$	$k_D P_D \gg 1$ $k_D P_D \gg k_A P_A$
3	Volcano type	$(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} > 0, \Phi < \Phi_M$ $(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} = 0, \Phi = \Phi_M$ $(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} < 0, \Phi > \Phi_M$	$(\frac{\partial r}{\partial p_A})_{\Phi} (\frac{\partial r}{\partial p_D})_{\Phi} < 0$	$k_A P_A \gg 1$ $k_D P_D \gg 1$
4	Inverted volcano type	$(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} < 0, \Phi < \Phi_M$ $(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} = 0, \Phi = \Phi_M$ $(\frac{\partial r}{\partial \Phi})_{p_A, p_D} > 0, \Phi > \Phi_M$	$(\frac{\partial r}{\partial p_A})_{\Phi} > 0$ $(\frac{\partial r}{\partial p_D})_{\Phi} > 0$	$k_A P_A \ll 1$ $k_D P_D \ll 1$

1.6 研究目的と方針

1.6.1 本研究の目的と方針

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と、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。先行研究では、カソードとアノードを別の部屋に分け二室型装置(図 1-14 二室型装置の概要図)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 [38]。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 [47]。そのため、窒素と水素の混合気体を導入した一室型装置(図 1-15 一室型装置の概要図)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。

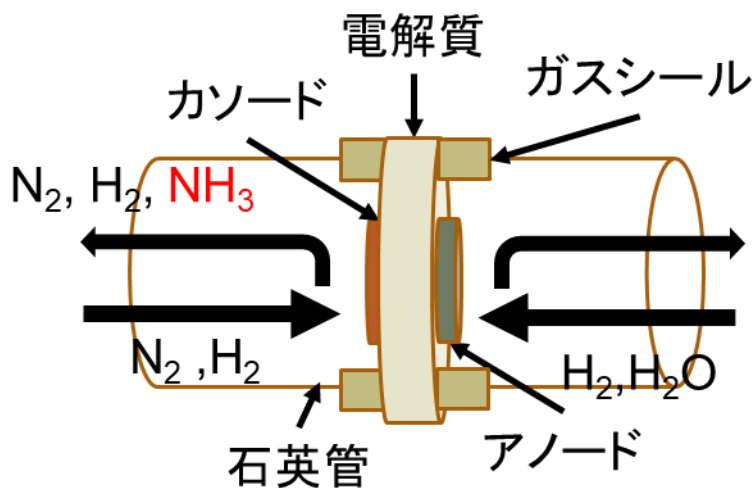


図 1-14 二室型装置の概要図

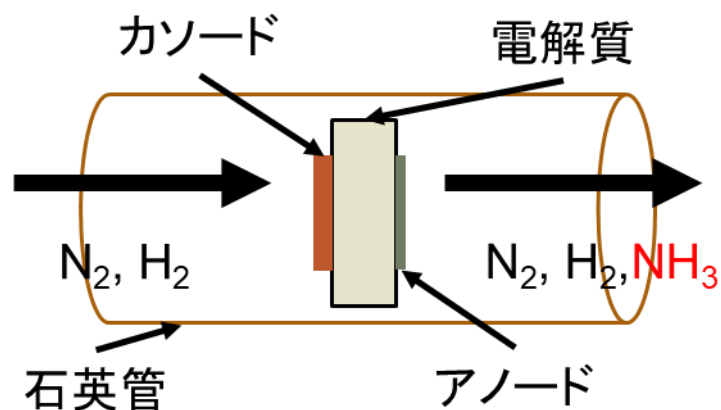


図 1-15 一室型装置の概要図

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 1-16 リチウムイオン伝導体電解質を使用したセルでのアンモニア生成概要図)。

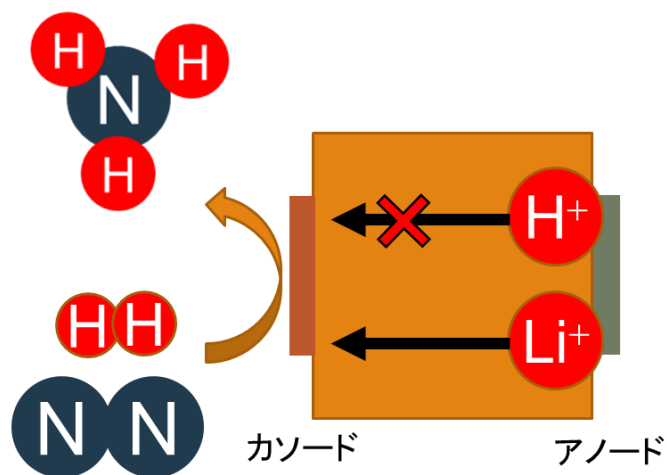


図 1-16 リチウムイオン伝導体電解質を使用したセルでのアンモニア生成概要図

第2章 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 電解質の作製

BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}(BCY10)の作製

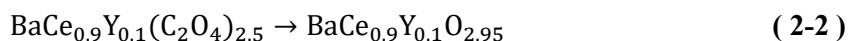
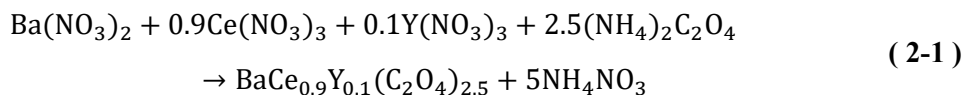
本研究では電解質として中温域で高いプロトン伝導性を有する固体酸化物であるバリウムセレートに 10%のイットリウムをドーピングした BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}(BCY10)を共沈法により作製し使用した。

共沈法は、金属イオン数種類を溶液に溶かして均一に混合された状態にしたのち、金属イオン難溶解性塩を析出・沈殿させ、均一に金属イオンが分散した沈殿物を高温で焼成することにより高分散の固体酸化物を得る手法である。本研究では、硝酸塩の金属イオンを水溶液中に均一に溶解させた水溶液をシュウ酸を含む水溶液に敵化することで、難溶解性のシュウ酸塩を析出・沈殿させて、仮焼成ののち本焼成することにより、BCY10 を得た。

BCY10 作製に用いた試薬を以下に示す

- ・硝酸バリウム、Ba(NO₃)₂：和光純薬、純度 99.9%
- ・硝酸セリウム六水和物、Ce(NO₃)₃・6H₂O：関東化学、純度 99.99%
- ・硝酸イットリウム六水和物、Y(NO₃)₃・6H₂O：関東化学、純度 99.99%
- ・シュウ酸アンモニウム、(NH₄)₂C₂O₄：関東化学、純度 99.5%

化学反応式は以下ようになる



詳細な作製手順(10 g)を以下に示す。

1. 超純水が約 313mL 入った 500 mL ビーカーに Ba(NO₃)₂ を 8.180 g、Ce(NO₃)₃ を 12.232 g、Y(NO₃)₃ を 1.199 g(すべて化学量論比)加えてマグネチックスターラーを用いて攪拌し溶解さ

せ、0.2M カチオン溶液を作製した。

2. 超純水が約 590 mL 入った 1000 mL ビーカーに $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を約 16.8g(化学量論比の 1.5 倍量)加えてマグネチックスターラーを用いて攪拌し溶解させ、0.2M シュウ酸アンモニウム溶液を作製した。

3. 2で作製したシュウ酸アンモニウム溶液を攪拌しながら、1で作製したカチオン溶液を分液漏斗により約 1 h かけて滴下した。滴下した後完全に混合するため約 1 h 攪拌した。

4. 3で作製した溶液を真空ポンプ(ULVAC : G-50SA)と定量ろ紙(5 種 C)により吸引ろ過した。その後、90℃の乾燥機内で一晩以上放置し水分を蒸発させた。

5. 乾燥した試料をメノウ乳鉢で乾式混合したのち、管状炉を用いて空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら 800℃、5 h で仮焼きを行った。昇温レートは 300°C h^{-1} であった。

6. 5の試料をメノウ乳鉢で乾式混合した後、高温管状炉を用いて空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら 1200℃、10 h で本焼成を行った。昇温レートは 300°C h^{-1} であった。

7. 6の試料を直径 3 mm のジルコニアボールとともに 50mL のスクリュウ瓶中にいれ、エタノールで満たして 24 h 転動ボールミルを行った。

8. 7の溶液をジルコニアボールを金網で濾したのち加熱攪拌しつつエタノールを蒸発させたのちメノウ乳鉢を用いて乾式混合を行った。

9. 8の粉末を $75 \mu\text{m}$ のふるいにより 15 分間分級し、BCY10 粉末を得た。

リチウムイオン伝導性固体酸化物

リチウムイオン伝導性固体酸化物としては、株式会社オハラの商品である LICGC™AG-01 を購入して使用した。使用理由としては、リチウムイオン伝導率が高く大気環境下で安定であり、中温域でも安定して使用できるという点が挙げられる。主結晶相は Li 置換 NASICON 型であり、組成としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 系である。

2.1.2 電極の作製

純鉄触媒

アンモニアが生成するカソードに使用した電極は、純鉄触媒である。作製方法としては以下の通しである

1. α -酸化鉄(III)を直径 3 mm のジルコニアボールとともに 50 mL のスクリュウ瓶にエタノールとともに入れ、24 h 転動ボールミルを行った。

2. 後に、ジルコニアボールを取り除きエタノールを加熱蒸発させて原料粉末を得た。

使用した試薬を以下に示す

α -酸化鉄(III)：和光純薬、純度 99.9%

2.1.3 電気化学測定用セルの作製

BCY10 ペレットの作製

1. 2.1.1 で作製した BCY10 粉末を秤量(直径 10 mm で成形時 0.3 g、直径 20 mm で成形時 1.2 g 程度)し、錠剤成型機(日本分光)を用いて 1.3 t cm^{-2} の圧力で 5 分間一軸成型した。
2. 成形した BCY10 ペレットをポリ袋に入れ、真空包装機(TOSEI, BMV-281)を用いてポリ袋の中を減圧し密封包装した。
3. 密封した BCY ペレットを冷間等方圧加圧(Cold Isostatic Pressing, CIP)成型機(CPP-PS200)を用いて 150 MPa で 10 分間加圧した。
4. CIP をかけ終わったペレットを濡れないように取り出し、アルミナ板の上に犠牲材(分級時にふるいの上に残った BCY10、粒形 $75 \mu\text{m}$ 以上) を敷いて、ペレットを載せ、その上からも犠牲材をかける。そして、高温管状炉で 1600°C 、5 h で空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら焼成した。昇温レートは $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ である。
5. 焼きあがった BCY10 ペレットは 10 mm で成形した場合、直径が 8 mm 程度、厚みが 0.95 mm 程度であり、相対密度は 90%以上であった。焼きあがったペレットの両面を耐水研磨紙により研磨した。用いた研磨紙は #1200 である。

カソード電極の作製

1. 研磨した BCY10 ペレットの両面に内径 6 mm、厚み $50 \mu\text{m}$ の穴あきシールを穴がペレットの中央に来るようにはる。
2. 純鉄触媒の原料を分散剤と重量比 1 : 1 で混合スラリーを作製した後、穴あきシールの穴を用いてドクターブレード法により厚み $50 \mu\text{m}$ の均一なスラリー膜を塗布した。このとき、塗布された酸化鉄粉末はおよそ 1 mg である。
3. スラリー膜をはがさないようにシールをはがし、管状炉を用いて空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら 900°C 、3 h で焼成する。昇温レートは $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ である。
4. 測定装置に入れ測定前に 800°C で $3\%\text{H}_2\text{-Ar}$ 100 mL min^{-1} を 1 h 流通して酸化鉄を還元し

て純鉄触媒を得る。

スラリー作製に使用した分散剤に用いた試薬

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

α -テルピネオール(溶媒) : 3.7 g

アノード電極の作製

1. 研磨した BCY10 ペレットの両面に内径 6 mm、厚み 50 μm の穴あきシールを穴がペレットの中央に来るようにはる。
2. 多孔 Pt ペーストを均一に塗布する。
3. ペーストをはがさないようにシールをはがし、管状炉を用いて空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら 900°C 、3 h で焼成する。昇温レートは $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ である。

使用した試薬を以下に示す

Pt ペースト(TR-7907) : 田中貴金属工業

リチウムイオン伝導性固体電解質 AG-01 についても同様に電極を取り付けた。

以下、BCY10 を用いたセルを BCY10 セル、リチウムイオン伝導体を用いたセルをリチウム伝導セルと呼称する。

集電体の取り付け

1. 電極の集電に用いる金メッシュ(ニラコ製、純度 99.95%)を外部回路をつなぐ直径 0.2 mm の金線(ニラコ製、純度 99.95%)に溶接により取り付ける。
2. 金メッシュに多孔 Pt ペーストを塗り、電極表面に乗せ軽くたたいて金メッシュと電極を接合させる。
3. 管状炉を用いて空気を 100 mL min^{-1} で流通させながら 900°C 、3 h で焼成する。昇温レートは $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ である。

2.2 アンモニア電解合成装置と測定・分析手法

2.2.1 一室型電解合成装置

一室型電解合成装置の全体図を図 2-1 一室型電解装置全体に示す。セル付近の様子については図 1-15 一室型装置の概要図を参照されたい。まず、内径 21 mm、長さ約 50 cm の石英管(体積約 200 cm³)が装置の外枠である。石英管中央部にセルを立てて設置し、効率よく反応させるため、カソードを入り口側、アノードを出口側に配置する。このとき、図 2-2 セル固定用セラミック板寸法のセラミック板(二枚)の間にセルを置き、アルミナねじとナットで固定する。石英管を管状炉の中に入れて両端を O-リングとステンレス治具で外気と遮断する。出口側には、三方バルブがあり、出口気体をドラフトへ直通させるかスクリー瓶で捕集するかを選択できる。

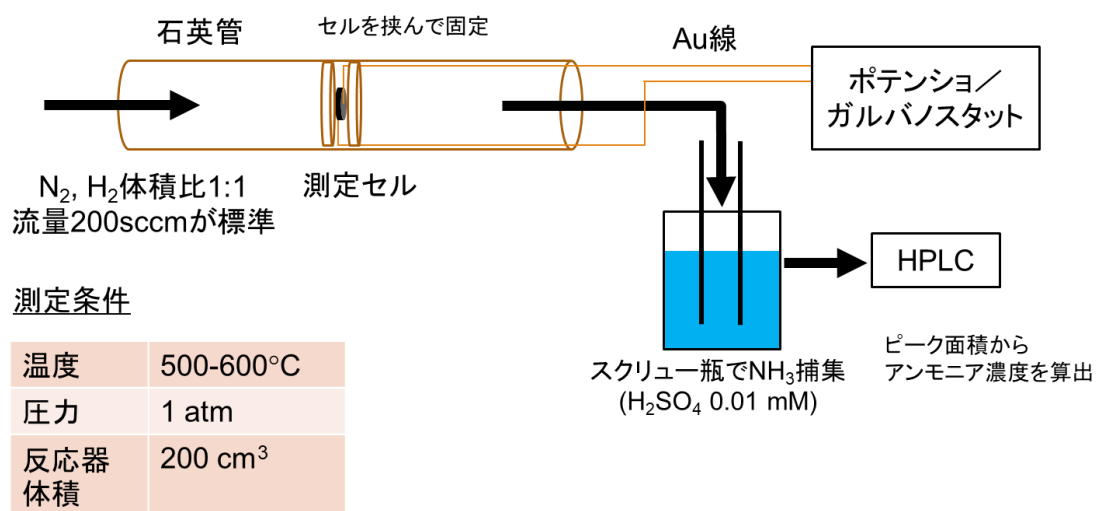


図 2-1 一室型電解装置全体図

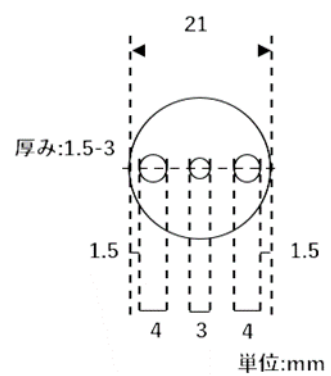


図 2-2 セル固定用セラミック板寸法



図 2-3 一室型測定装置



図 2-4 アンモニアの捕集用スクリュー瓶



図 2-5 セル固定用セラミック板



図 2-6 BCY10 セルカソード側(測定後)

2.2.2 電解合成実験手順

1. 2.2.1 のように測定セルを一室型装置にセッティングした後、純 Ar ガスを導入しつつ 800°C まで昇温する。
2. 800°C に達したところで、Ar ガスから 3% H_2 -Ar ガスを 100 mL min⁻¹ で導入し、1 h 放置することで酸化鉄(III)を完全に還元し、純鉄触媒を得る。
3. 3% H_2 -Ar ガスを流しながら測定温度(600°C、550°C)まで降温する。
4. 測定する組成のガスを流し、20 分間または累積流量が 2000 mL(装置体積の 10 倍)に到達するまで放置する。主に純窒素と純水素の混合気体を体積比 1 : 1(先行研究 [38]における最大の生成速度)で流す。
5. サイクリックボルタンメトリー(CV 測定)を行い、電極状態を安定化させる。
6. インピーダンス測定や定電位測定などの電気化学測定やアンモニアの捕集を行う。
7. 測定終了後不活性ガスを流しつつ降温し実験終了する。

2.3 キャラクターゼーション

2.3.1 電気化学測定

本研究での電気化学測定は、二極法と三極法の両方を使用しており、どちらを使用したかはそのつど示す。また、電気化学測定には、ポテンシostat(Autolab PGSTAT 30, Eco Chemie B.V.製)を主に使用している。一部のインピーダンス測定については、インピーダンスアナライザ(4192A、HP 製)を用いており、こちらでは、10 MHz までの周波数によるインピーダンス測定が可能である。

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)は、電極電位を初期電位から設定した電位までの間を設定した速度で掃引しつつ電流値を測定し、設定した電位で電位の変化を反転させて、初期電位まで再び同様に掃引しつつ電流値を測定する測定手法である。具体的には、0 V から +1 V まで掃引した後反転して -1 V まで掃引し、そこで再び反転して 0 V まで戻るといった測定である。本研究では、その操作を最低数十回行い、プロットされた点がサイクル間で変化しなくなるまでサイクルを回し、電極状態が安定したと判断している。

CV 測定の結果電流値が正であれば酸化反応が優先して進行し、負であれば還元反応が優先して進行していることを意味している。比較的容易な電気化学測定であり、酸化還元電位などの平衡論的なパラメータや拡散情報、電極反応などの速度論的パラメータも読み解くことができる。

交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、周波数を変化させながら交流をかけることにより、周波数ごとの電流値の変化と周波数応答性から、電解質の内部抵抗や粒界抵抗、電極抵抗などを分離することができる。また、電極反応なども解析することができる。

インピーダンス測定の結果を複素数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 軸との切片が電解質のオーム抵抗を示し、円弧が電極抵抗や電極反応やイオン伝導についてのキャパシタンスを示す。インピーダンス測定を行うことにより、電解質抵抗のほか、電位をかけながら測定することで電極反応のキャパシタンスの大きさがわかり、反応についての知見が得られる。

2.3.2 アンモニアの捕集

本研究では、アンモニアの生成量を定量的に測定することが必要である。そのため、出口気体を希硫酸中にバブリングさせることによりアンモニアを捕集し、高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) で分離しアンモニアのピーク面積から定量を行っている。

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かつ高速に分離して検出する分析法である。本研究では、電気伝導度の違いにより分離した物質を検出している。

捕集したサンプルを HPLC に注入すると図 2-7 HPLC クロマトグラムの例のようなクロマトグラム(1 ppmNH₃)が表示される。5.0-5.5 の間のピークがアンモニアのピークである。そのほかのピークは、左の大きなピークは硫酸、その右のピークとアンモニアの右隣のピークはスクリーン中のナトリウムやカリウムのピークである。検量線の作製にはアンモニア性窒素標準液(関東化学 : mg 1-1)を用い、硫酸で希釈し、重量分率で 0.001、0.003、0.01、0.03、0.1、0.3、1 ppm の溶液を調整し、クロマトグラムから検量線を作製した(図 2-8 アンモニアの検量線)。0.01 ppm あたりから、ピーク面積の変化が測定できるようになる。

HPLC に使用した装置等

電気伝導度検出器 : Shodex CD-200

インターフェースボックス : 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

カラム : Shodex Y-521

測定条件等

カラム温度 : 40℃

移動相キャリア : 4 mM 硝酸水溶液

流量 : 1.0 mL min⁻¹

サンプル注入量 : 10 μL

分析対象 : アンモニウムイオン

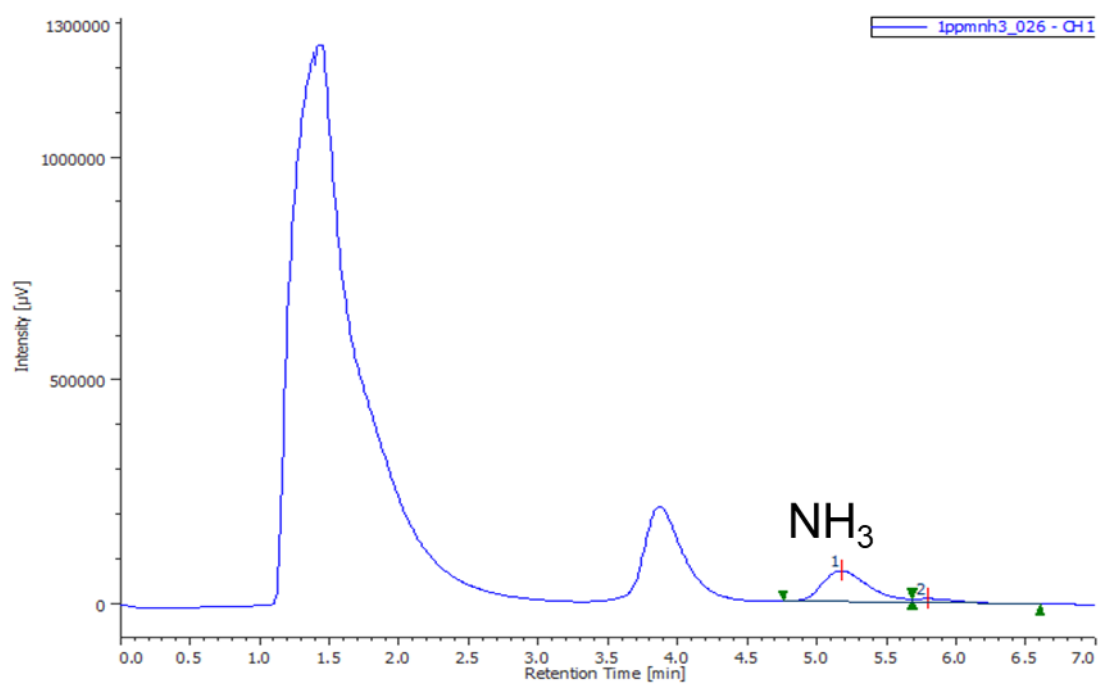


図 2-7 HPLC クロマトグラム の例

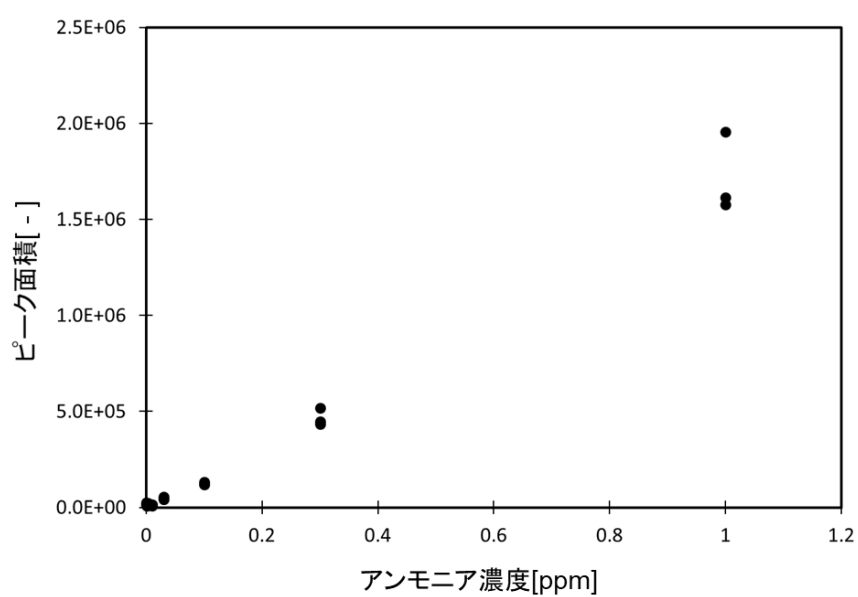


図 2-8 アンモニアの検量線

2.3.3 X線回折(XRD)測定

試料に X 線を照射したときに得られる回折光の角度や強度は、各化合物の結晶格子により変化する。この回折パターンは各化合物の結晶に応じた固有のパターンを示すため X 線回折 (XRD) 測定は、化合物の同定に使用することができる。また、ピークの幅などから結晶格子のサイズや結晶化度を調べることも可能である。本研究では、合成した試料の同定や測定後の試料の変化観察に使用した。

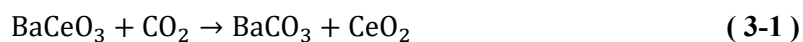
本研究で使用する X 線回折装置は、東京大学物性研究所 X 線測定室が所有する Smartlab、Rigaku 製を用いて測定した。X 線源は Cu K α を用いて行い、測定範囲は、 $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ で、サンプリング幅は 0.2° で行った。電圧は 40 kV、電流は 30 mA で行った。

第3章 一室型装置での Pt/BCY10/Fe セル (BCY10 セル)でのアンモニア電解合成実験

3.1 BCY10 のキャラクタリゼーション

3.1.1 X線回折(XRD)測定

BCY10 粉末の XRD パターンを図 3-1 BCY10 の XRD パターンに示し、その拡大図を図 3-2 BCY10 の XRD パターンの拡大図に示す。XRD パターンを見ると、以下の反応式のように二酸化炭素との反応により形成される炭酸バリウム(BaCO_3)のピークがわずかに見える。



若干の不純物は見えるものの、拡大してもピークの位置は BCY10 のリファレンスデータと同じであり、BCY10 の合成には成功したと考えられる。

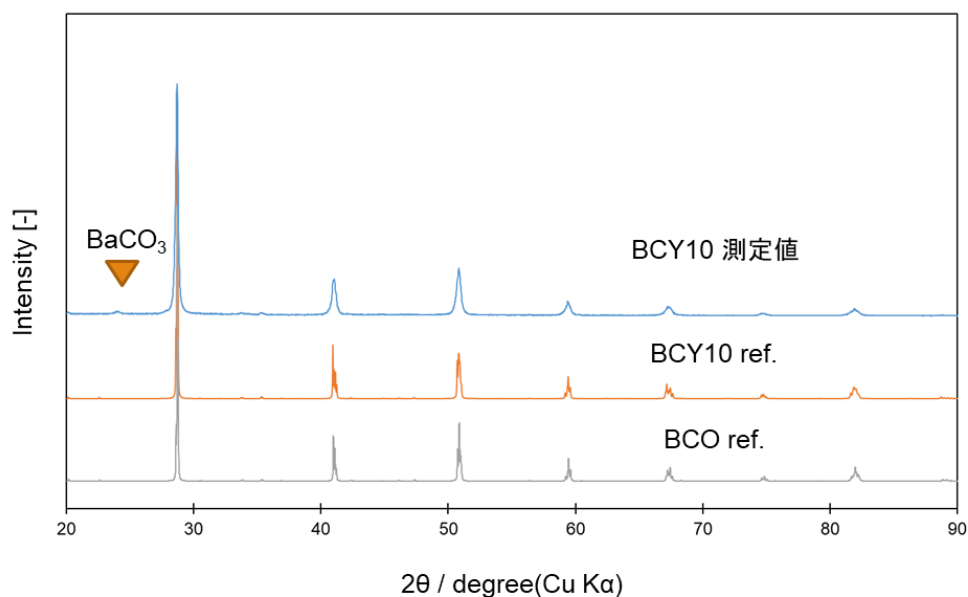


図 3-1 BCY10 の XRD パターン

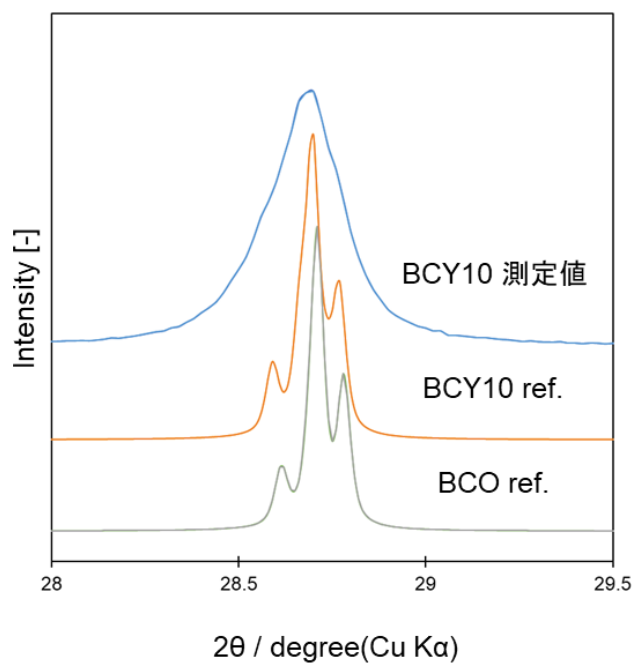


図 3-2 BCY10 の XRD パターンの拡大図

3.1.2 インピーダンス測定

直径 10 mm の成型機で作製した BCY10 ペレットの両面に多孔 Pt ペーストをつけて、インピーダンスを測定した。測定装置は 4192A (HP 製) である。測定条件は表 3-1 に示した。測定されたナイキストプロットを図 3-3 図 3-4 に示す。測定された抵抗値に電極面積をかけて標準化している。円弧が二つ見えており、左の頂点の周波数は約 100 kHz、右は約 1 kHz である。100 Hz 付近で再び立ち上がり電極での拡散であると思われる。電圧を印加するほど円弧が大きくなっているため、電極でのガス拡散による抵抗が大きいと考えられる。

表 3-1 BCY10 のインピーダンス測定条件

温度	550℃
雰囲気	N ₂ : H ₂ = 1 : 1
印加電圧	10 mV
測定周波数	10 Hz-10 MHz

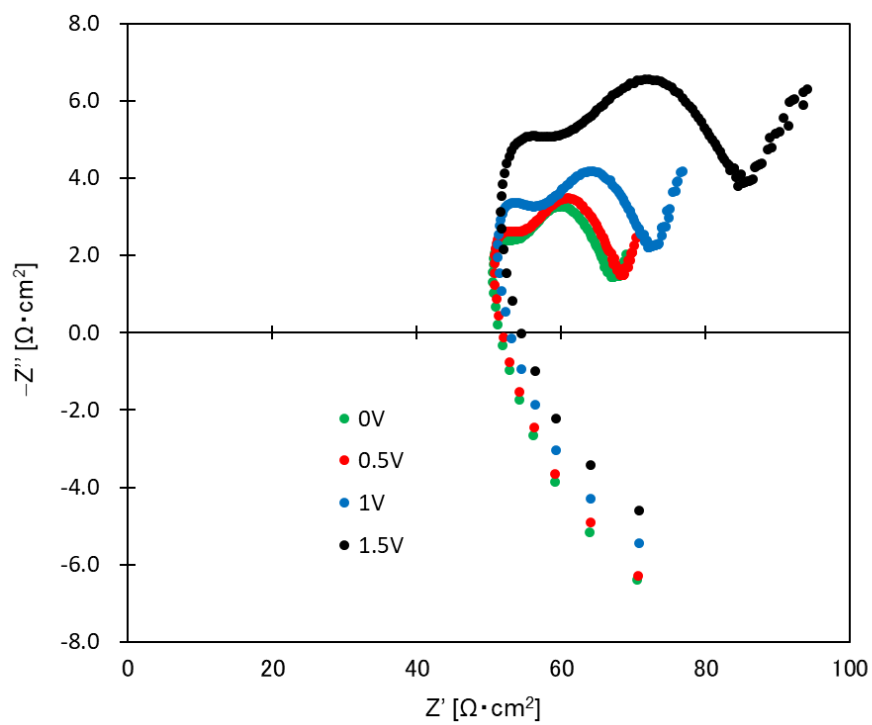


図 3-3 Pt/BCY/Pt セルのナイキストプロット(拡大図)

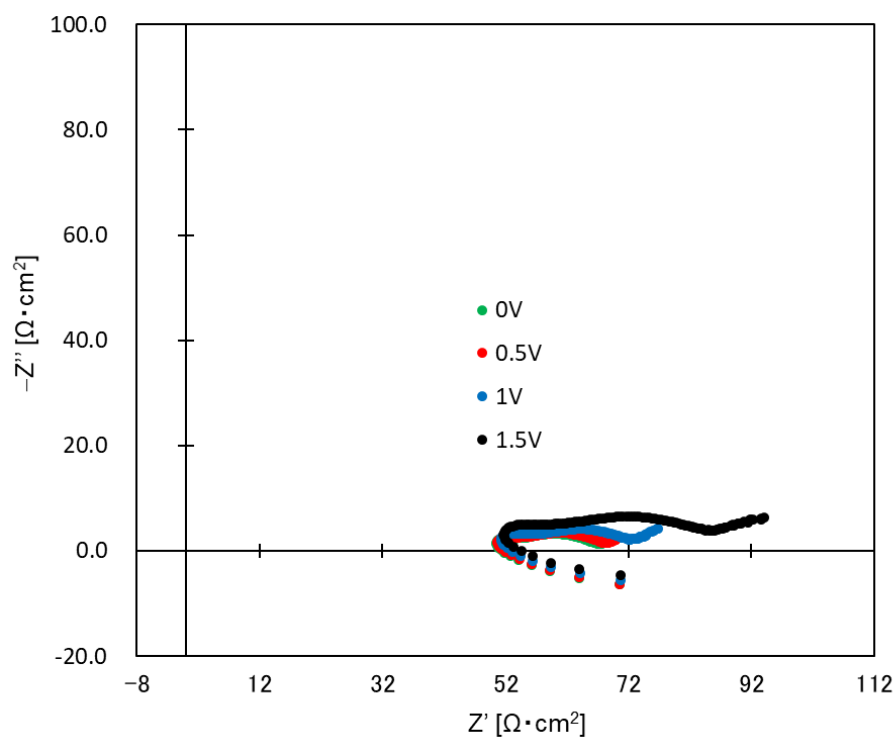


図 3-4 Pt/BCY/Pt セルのナイキストプロット

3.2 アンモニア電解合成結果

3.2.1 測定条件と手順

電解質材料やセルの作製方法は概ね 2.1 に記してある通りである。電極の作製において、カソードスラリーを塗布した後、真空ポンプで真空引きを 30 分間行う操作を付け加えている。20 mm の成型機を使用し、三極での測定を行った。

測定手順を以下に示す

1. 2.2.2 のとおり還元し、600℃まで降温し前処理を行った。
2. サイクリックボルタンメトリー(CV 測定、図 3-5)を行い電極状態が安定した後、30 分間放置後、5 分間アンモニアを捕集し 0 V の生成速度を測定した。CV 測定の条件は表 3-2 に示す。
3. インピーダンス測定を行った。測定には Autolab を用いた。インピーダンス測定条件は表 3-3 に示す。
4. 以下表 3-4 のように測定を行った。アンモニア生成速度の電圧依存性のほか、時間依存性や流量依存性、分圧依存性についての実験を行った。

CV 測定について一日目の図 3-5 では、-0.35 V に突起が見られ電流値が大きくなっており、ここで還元が起きている可能性がある。一方で、二日目の図 3-6 では、突起がなくなり域と帰りの電流値の違いも小さくなっている。そのため、実験途中で還元が進んでいった可能性がある。

インピーダンス測定について、一日目の 600℃、0 V の測定値である図 3-7 では、図 3-3 と図 3-4 と比較して、全体的に抵抗が小さくなっているが、形はさほど変わっていない。10 kHz 以上の円弧が垂直に立っているが、これは、二極測定から三極測定に変えたことによる金線のコイル成分であると考えられる。電極電位をかけた図 3-8 では、電極電位ごとに位置が左右にぶれている。これは、測定間での測定装置の温度差に起因するものである可能性がある。また、低周波数側の電極抵抗は、電極電位が大きくなるほど大きくなっている。

表 3-2 CV 測定条件

掃引速度	0.025 V s ⁻¹
測定間隔	0.01 V
開始電圧	0 V

上限電位	0.1 V
下限電位	-0.5 V
サイクル数	37

表 3-3 インピーダンス測定条件

電極電位	0 V, -0.25 V, -0.5 V
印加電圧	10 mV
測定周波数	0.1 Hz-100 kHz

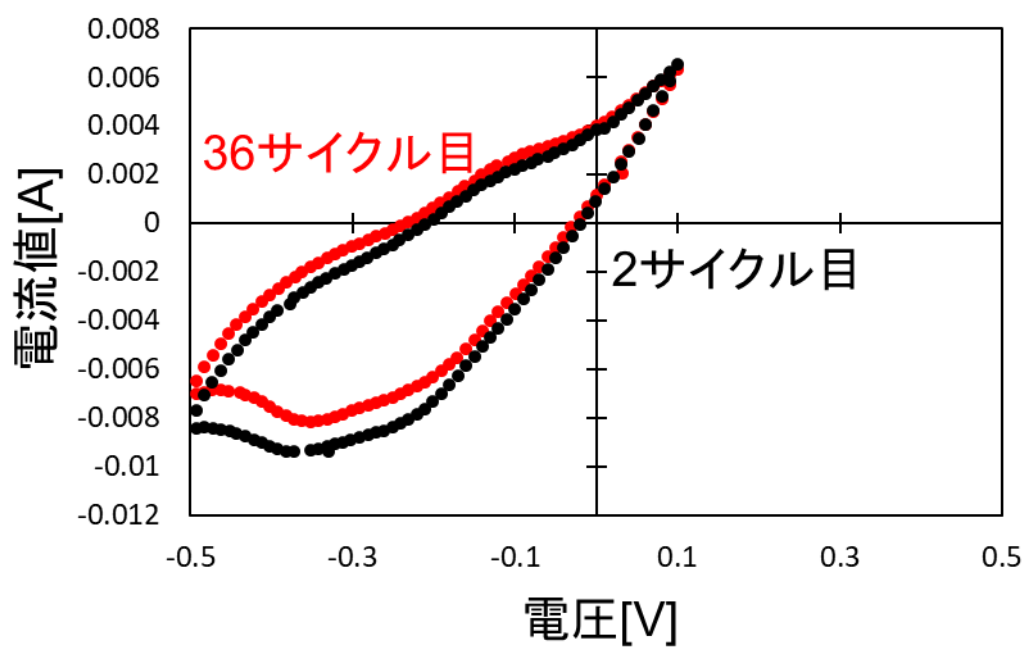


図 3-5 一日目の CV 測定結果(600°C)

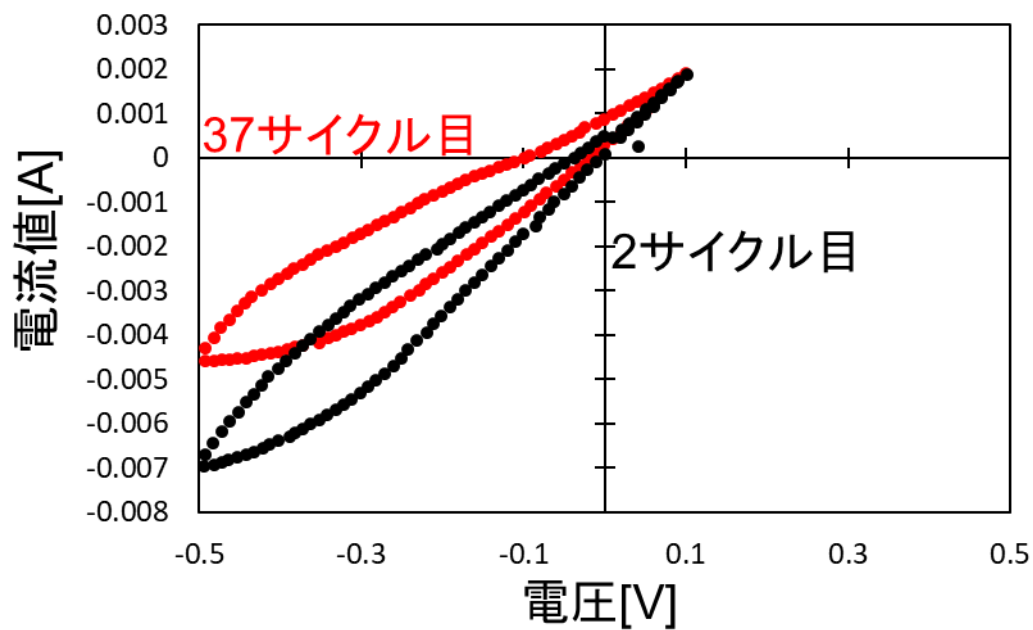


図 3-6 二日目の CV 測定結果(550°C)

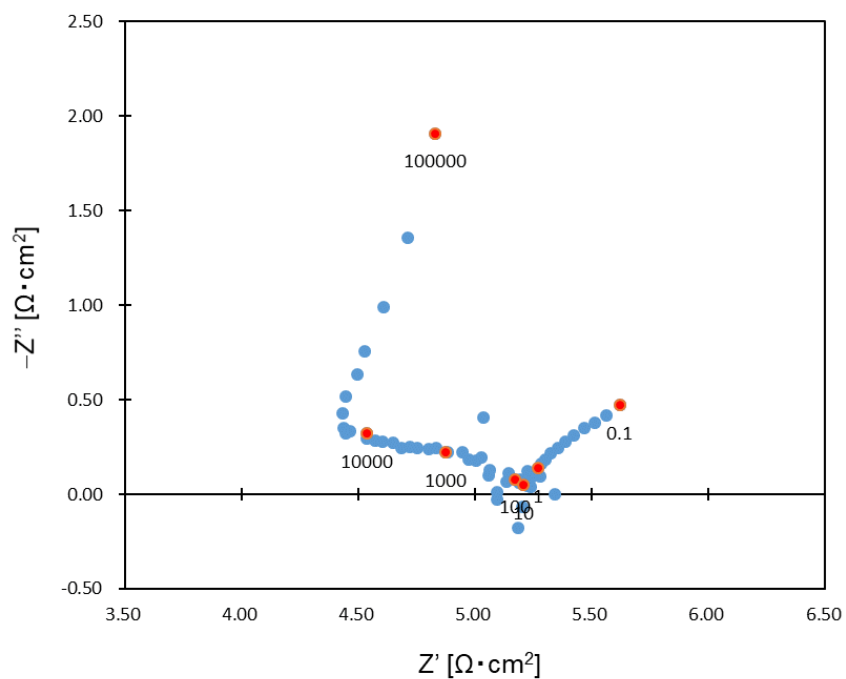


図 3-7 BCY10 のナイキストプロット(0 V、600°C)

赤点の数字は測定周波数(Hz)

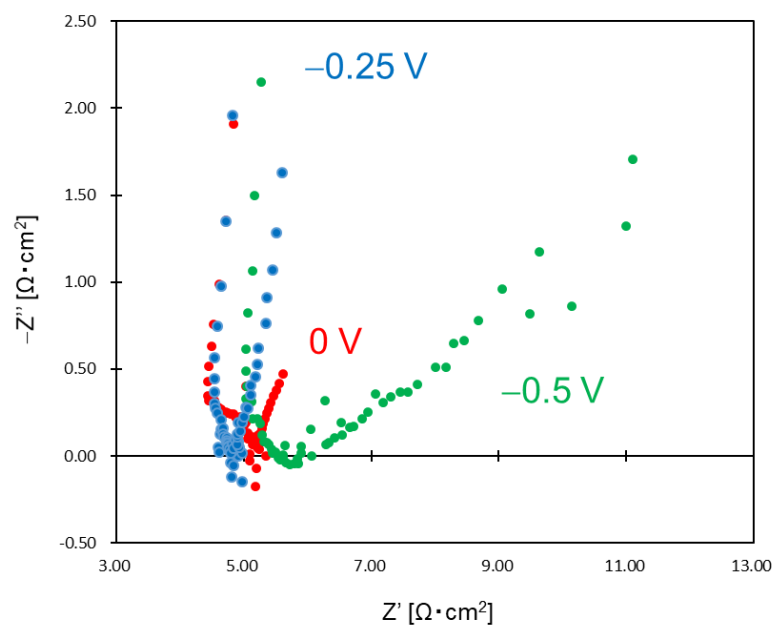


図 3-8 BCY10 の電極電位別のナイキストプロット(600°C)

表 3-4 BCY10 セルの測定手順(空白の欄は上と同じ測定条件)

No.	温度 [°C]	流量 [mL min ⁻¹]	雰囲気	印加電 位 [V]	時間 [min]	備考
1	600	200	50N ₂ -50H ₂	0	120	CV、インピーダンス測定
2				-0.25	30	
3				-0.50	30	
4				-0.25	30	
5	550			0	90	インピーダンス測定
6				-0.2	33	
7				-0.4	30	
8				-0.5	30	
9		30	Ar	0	720	測定終了
10		200	50N ₂ -50H ₂	0	60	還元、CV、インピーダンス測定
11				-0.25	30	
12				-0.4	30	
13		100		0	40	
14				-0.25	40	
15				-0.4	40	
17		300		0	25	
18				-0.25	15	
19				-0.4	15	
20		200	25N ₂ -50H ₂ -25Ar	0	20	
23				-0.4	20	
24			10N ₂ -50H ₂ -40Ar	0	20	
25				-0.4	20	
26			50N ₂ -25H ₂ -25Ar	0	20	
27				-0.4	20	
28			50N ₂ -10H ₂ -40Ar	0	20	

29				-0.4	20	
----	--	--	--	------	----	--

3.2.2 定電位測定におけるアンモニア生成反応の時間依存性

BCY10 はプロトン伝導性固体酸化物であり、水素雰囲気中で電位をかけるとプロトンがアノードからカソードへ伝導し、水素またはアンモニアが生成する。そのため、電解質中のプロトンフラックスは、一定時間後に定常状態(定常流)となることが予想される。実際に定常状態になるか検討するために、表 3-4 の No.2-4 において、定電位を 30 分間維持したときのアンモニア生成速度と電流値を測定した。

図 3-9 に定電位測定におけるアンモニア生成速度とファラデー効率を 30 分間にわたり測定し時間依存性を調べた結果を示す。丸い点がアンモニア生成速度を、破線がファラデー効率を示す。また、定電位測定中の電流値の変化は、図 3-10 に示した。電流値が負になっているのは、電極電位が負であるからである。2 つの図において青色は一回目の-0.25 V、赤色は-0.50 V、黒色は二回目の-0.25 V を印加したときの測定データである。-0.25 V を二回測定した理由は後述する。

-0.25 V(一回目)(青)を印加したとき、5 分以降安定して約 $4.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の生成速度が得られた。また、流れた電流のうち反応に使用された電流の割合であるファラデー効率は 15-20%であった。この値は、先行研究 [38]と比較して同等の値である。また、図 3-10 の電流値を見ると時間経過に伴い減少し、5 分後にはほぼ一定値を示した。以上より、-0.25 V(一回目)では、安定してアンモニアが生成されており、定常流であると考えられる。

しかし、-0.50 V(赤)を印加すると、アンモニア生成速度が、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、20 分まで低下していき-0.25 V(一回目)と同程度の値となった。しかし、ファラデー効率は-0.25 V(一回目)よりも向上し、25%以上となり、30%を超えた測定点もあった。一方、図 3-10 の-0.50 V(赤線)の電流値の時間変化を見ると、5-10 分にかけて非連続な電流値の減少が見られ、-0.25 V(一回目)の約半分の電流値になった。このため、生成速度が同程度でもファラデー効率が異なる。-0.50 V(赤)での定電位測定で電流値の非連続な現象が見られたため、電極-電解質界面の劣化の可能性があり、再び-0.25 V で測定し劣化の様子を観察した。

-0.25 V(二回目)(黒)の生成速度は-0.25 V(一回目)の 60%程度の値である約 $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。また、ファラデー効率は-0.25 V(一回目)と同じ 15-20%程度であった。また、電流値の時間変化は-0.25 V(一回目)と同様の形であった。以上の結果から、-0.50 V の電圧印加により、電極-電解質界面は劣化したものの半分程度の活性は残っており、同じ促

進機構によりアンモニア生成反応が促進されていると考えられる。

以上の検討により、BCY10 セルでは、二室型装置での先行研究 [38]と同様の反応機構によりアンモニア生成反応が進行していると考えられ、生成速度やファラデー効率も遜色ないものである。そのため、純鉄触媒では一室型装置における実験でも二室型装置と同様の結果が得られることが推測される。しかし、電極-電解質界面の劣化が -0.5 V 程度の電位で起きてしまうので、これを防ぐ必要がある。電極-電解質界面の劣化の原因としては、二室型装置で用いられたセルと比べて表面の粗さや電解質表面の平滑性に違いがあるので、装置由来ではなく、実験者由来の原因の可能性がある。

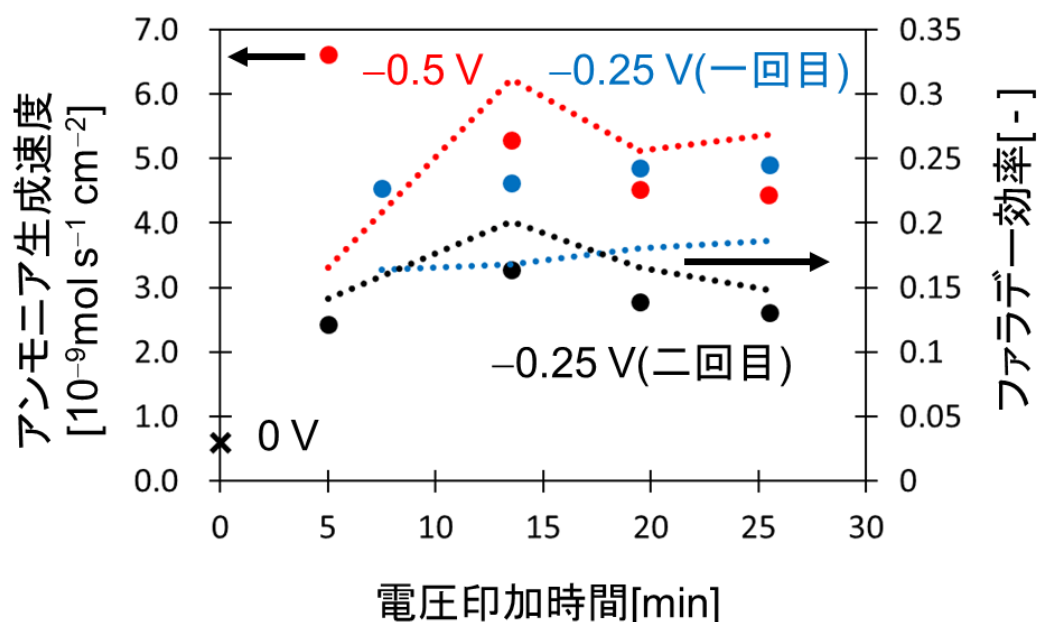


図 3-9 BCY10 セルのアンモニア生成速度(点)とファラデー効率(破線)の時間依存性
(600°C)
-0.25 V(一回目)、-0.5 V、-0.25 V(二回目)の順に測定

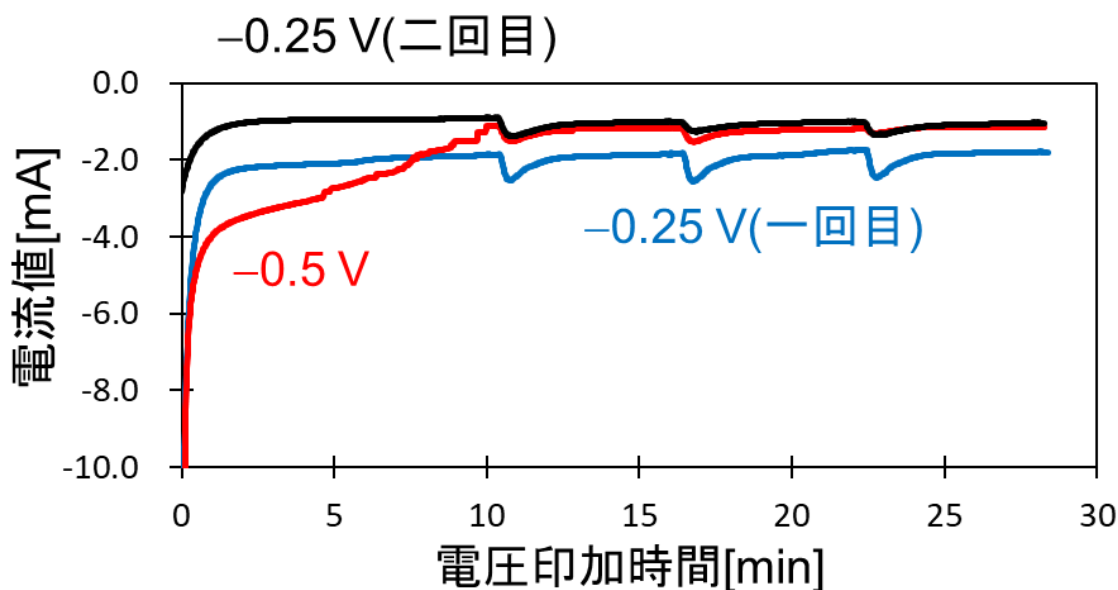


図 3-10 BCY10 セルの定電位測定における電流値の変化(600°C)

3.2.3 定電位測定におけるアンモニア生成反応の流速依存性

アンモニア生成反応において、流速は重要であり同じ大きさのセルでもより速い流速で動作させることができれば反応器体積の削減につながる。反応速度論的には、流速が速くなるに従い生成速度が上昇すると、生成反応自体は十分早く進行しており、反応が起こる場(本研究では純鉄触媒表面)への反応物の供給が律速段階であることを示す。また、流速に依らず生成速度が一定ならば、反応が起こる場には反応物が十分にあり、生成反応自体の反応速度が律速段階であることを示す。どちらが律速段階であるかにより、セル設計の目指す方向性が変わるため、流速と生成反応の関係は重要といえる。本研究では、 200 mL min^{-1} の流速を標準にしているが、これは事前の予備実験により、流量の合計が反応器体積の約 10 倍(2000 mL)になると出口気体の組成が一定になることが判明しているからである。流速 200 mL min^{-1} では、約 10 分で組成が一定になり、実験上都合がよいためこの流量を標準としている。

本研究では、表 3-4 の No.10-19 においてアンモニア生成反応の流速依存性について測定した。測定温度は 550°C で雰囲気は窒素と水素が体積比で 1 : 1 の混合気体である。流速は、100、200、 300 mL min^{-1} で測定した。

図 3-11 にアンモニア生成速度とファラデー効率の流速依存性を示す。点が左軸の生成速度で破線が右軸のファラデー効率である。また、 100 mL min^{-1} は赤色、 200 mL min^{-1} は青色、 300 mL min^{-1} は黒色で示してある。生成速度を見ると、印加電圧の増大に従って一次関数的

に生成速度が増加している。また、流速別にみると、流速が速いほうが生成速度も高くなっている。このことから、BCY10 セルでのアンモニア生成反応はガス供給律速になっていると考えられる。また、図 3-12 に生成速度に加えて出口気体でのアンモニア濃度を示した。なお、表 3-5 に実験条件下で平衡状態に達したときのアンモニア濃度を示す。100 mL min⁻¹ ではアンモニア濃度が高いが、200、300 mL min⁻¹ ではほぼ同じで 100 の半分以下の濃度である。図 3-13 に-0.4 V 印加したときの電流値の時間変化を流量別に示した。流量と色の関係は上のグラフと同じである。すると、流量が小さいほど電流値も大きいことがわかる。これは、反応がガス拡散律速であるため、カソード表面では、アンモニア生成が十分に進んでおり、アンモニア 1 分子の生成には 1.5 分子の水素が必要であるため、水素濃度が薄い状態であるため、水素の再結合が起こりやすく、電流値も大きくなりファラデー効率も悪化した可能性がある。

以上の検討により、300 mL min⁻¹ 程度の流速ではアンモニア生成はガス供給律速になっていることが推測された。触媒表面での反応速度は十分早いと考えられるため、効率よくガス供給できるよう、触媒表面の空孔を大きくすることや電極-電解質界面付近にガス供給することなどにより、生成速度とファラデー効率の向上が期待される。

表 3-5 実験条件下で平衡状態に達したときのアンモニア濃度

温度[°C]	450	500	550	600	650
アンモニア濃度[ppm]	1794	1018	615	392	262

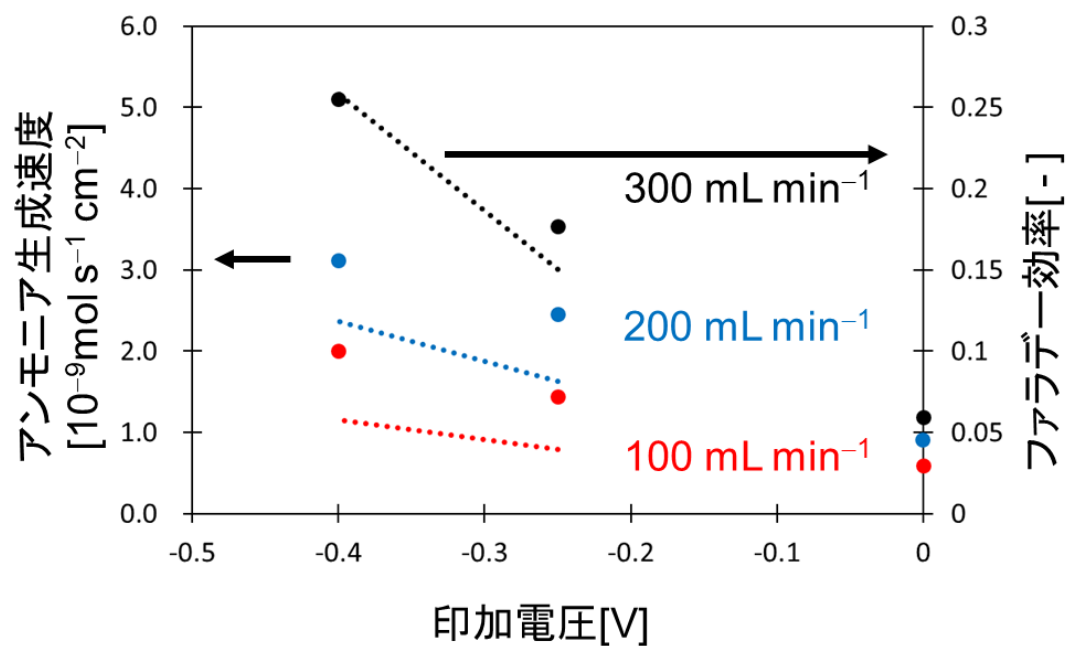


図 3-11 BCY10 セルの生成速度(点)とファラデー効率(破線)の流速依存性(550℃)

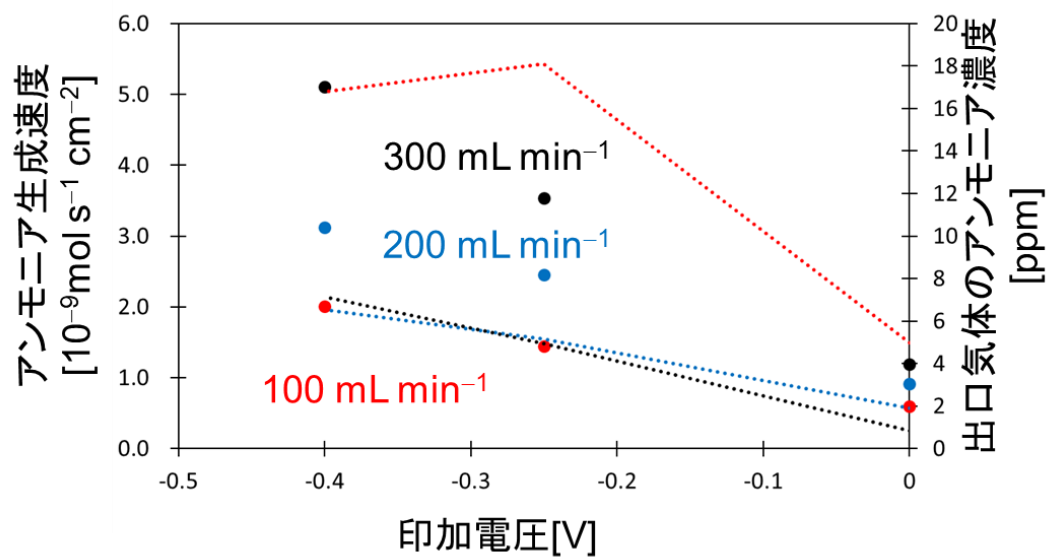


図 3-12 BCY10 セルのアンモニア生成速度(点)と出口気体のアンモニア濃度(破線)の速度依存性

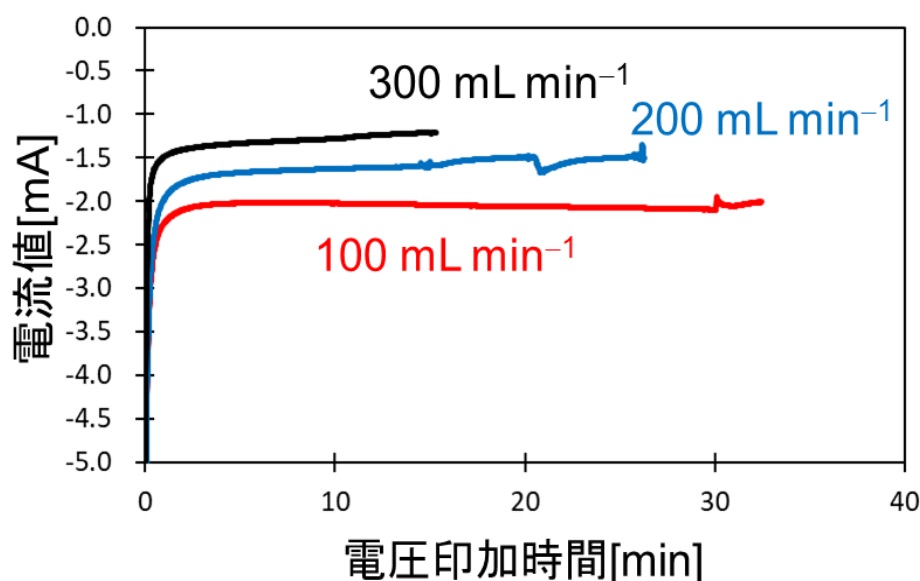


図 3-13 – 0.4 V における電流値の流速依存性

3.2.4 アンモニア生成反応の反応解析

1.4.2 で述べたようにアンモニア生成反応の反応機構は、会合反応モデルと直接解離モデルの二種類が提案されている。ここで、アンモニア生成反応を

$$r_{\text{NH}_3} = k p_{\text{N}_2}^{\alpha} p_{\text{H}_2}^{\beta} \quad (3-2)$$

と表す(k : 速度定数、 p : 分圧)。 p_{N_2} と p_{H_2} はそれぞれ窒素と水素の分圧である。アンモニア生成反応が、同じ反応機構であるならば、反応次数である α と β は同じ値を示すはずである。電圧の印加により反応機構が変化しているかどうかを検証するため、表 3-4 の No.20-29 のように、窒素分圧と水素分圧を 0.1、0.25、0.5 に変化させて(一方は 0.5 で固定)、0、-0.4 V での生成速度をそれぞれ測定した。すると、電圧の有無にかかわらず、窒素分圧、水素分圧ともに上昇するにつれてアンモニア生成速度も向上した。実験条件下においては、窒素分子も水素分子もアンモニア生成反応の抑制剤ではないことが示された。1.5.3 を参照すると、反応速度がドナー分圧とアクセプター分圧の上昇に伴い向上しているので、表 1-4 を見ると Inverted volcano type に分類される。しかし、先行研究 [47]や本実験の予備実験において、逆の電位を印加した場合ではアンモニア生成速度の向上は見られなかったため、この分類は誤りであると考えられる。そこで、3.2.3 で示したように、このセルでのアンモニア生成反応がガス供給律速になっているとすると、分圧が上昇するにつれ、ガス拡散が早くなるため、アンモニア生成速度も向

上し実験結果と矛盾しない。この実験では、表面の反応よりもガス拡散による反応性の変化を観測したと考えられる。

また、測定結果から両対数グラフにより求めた α と β とその標準誤差を表 3-6 に示す。窒素の反応次数については標準誤差の範囲内に収まっているが、水素の反応次数は、標準誤差から外れているように見える。しかし、今回の測定では測定データが三点のみであるため、信頼性は低い。

表 3-6 アンモニア生成の反応次数解析

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

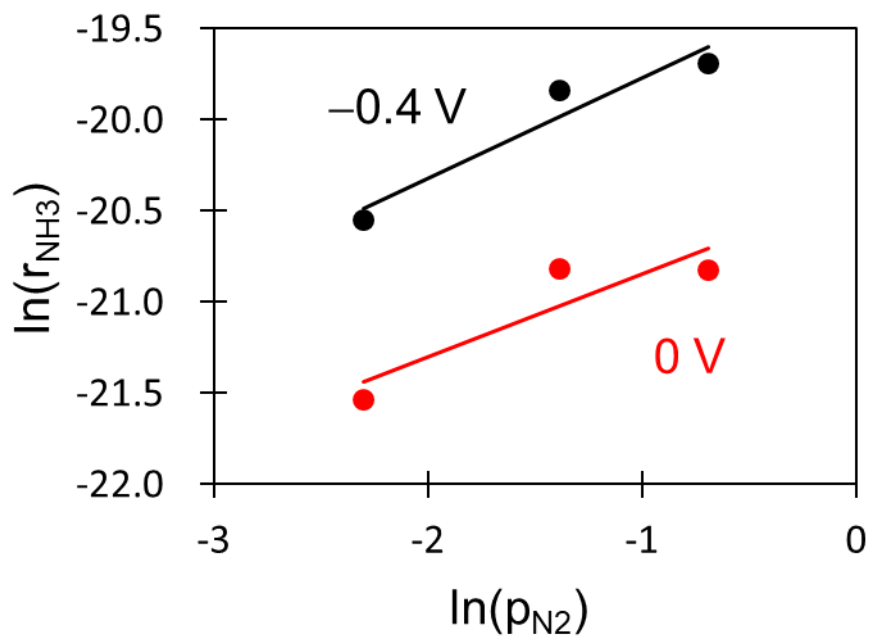


図 3-14 窒素分圧と生成速度の関係

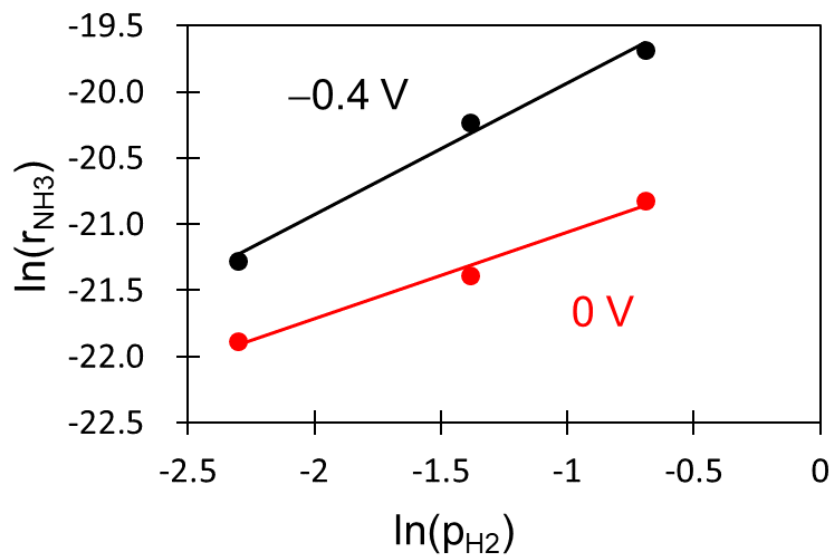


図 3-15 水素分圧と生成速度の関係

3.3 本章のまとめ

本章では、EPOC 効果による生成反応促進が提案されている純鉄触媒を用いて従来は二室型装置で行っていた実験を一室型装置で実施した。結果、二室型装置で実験した場合と同様の実験結果が得られた。そのため、純鉄触媒では一室型装置を用いても反応性に変化がなく、装置の構造が単純で高圧化が容易な一室型装置が電解合成に適しているといえる。また、入口ガスの流量を変化させた実験(3.2.3)ではアンモニア生成反応がガス供給律速であることが判明した。純鉄触媒の性能向上にはガス供給を効率よく行う必要があると考えられる。一方、電解合成実験における反応温度は 550-600°C とハーバー・ボッシュ法と比べても高い温度域で行っている。アンモニア生成は低温であるほど平衡論的に有利であるため、低温でも純鉄が触媒活性を保つようにアルカリ金属の添加などの工夫が必要である。

第4章 リチウムイオン伝導体を用いたアンモニア合成実験

4.1 リチウムイオン伝導体のキャラクタリゼーション

4.1.1 X線回折測定

株式会社オハラ製のリチウムイオン伝導体 (LICGCTMAG-01)の XRD パターンを図 4-1 に示す。Li 置換 NASICON 構造を持つ $\text{Li}_{1.2}(\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.6})(\text{PO}_4)_3$ の XRD パターンと似ている。

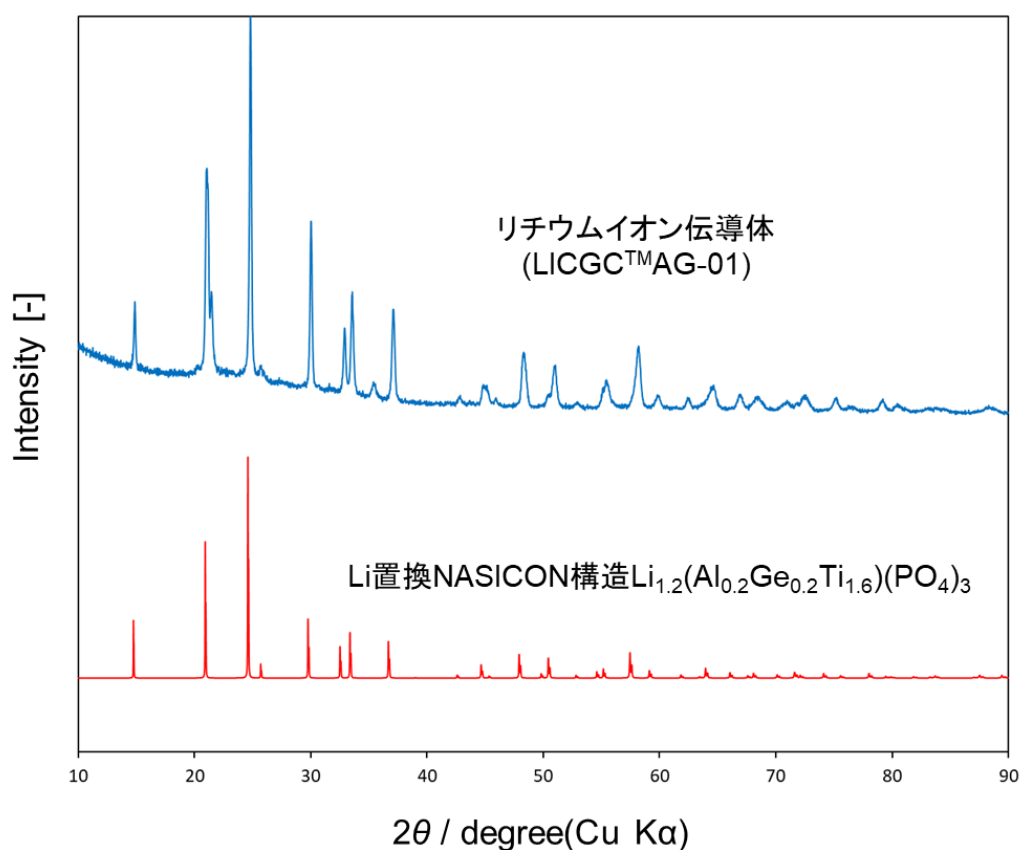


図 4-1 リチウムイオン伝導体の XRD パターン

4.1.2 インピーダンス測定

リチウムイオン伝導体の両面に多孔 Pt ペーストを取り付けて二極測定にてインピーダンスを測定した。測定装置は 4192A (HP 製) である。測定条件は表 4-1 に示した。雰囲気を変化させ、還元雰囲気下で導電率が上昇すると、イオン伝導以外の伝導があると判断できる。中温域でのインピーダンス測定は、実施したものの電解質の抵抗が極めて小さく装置の測定レンジの外に出たため、150℃にて測定を行った。図 4-2 に室温、空気雰囲気下でのインピーダンス測定例を示す。赤点の数字は測定周波数(kHz)である。同じ系の材料の導電率を測定した研究 [61]では、600kHz を頂点とするピークが電解質抵抗であり、円弧の大きさは製品の室温での公称値 [62]($1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 25℃)とおおむね一致する。また、150℃での雰囲気を変化させた場合のナイキストプロットを図 4-3 に示す。電解質抵抗はさほど変わらないが、より低周波で大きい円弧が見えている。

表 4-1 インピーダンス測定条件

温度	室温、150℃
雰囲気	Air、Ar、1%H ₂ - Ar
印加電圧	10 mV
測定周波数	10 Hz-10 MHz

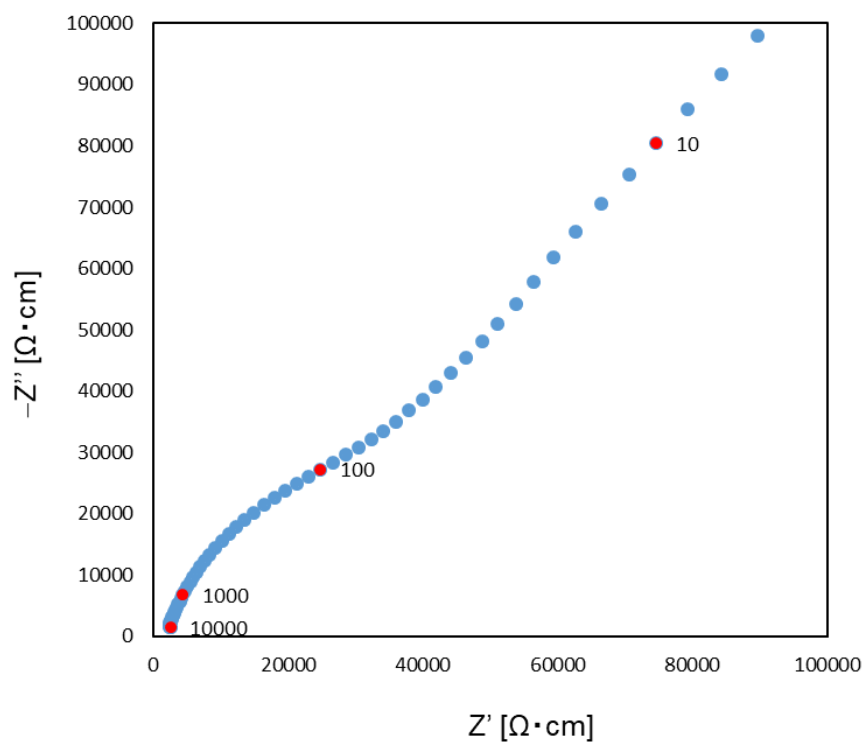


図 4-2 リチウムイオン伝導体のナイキストプロット(室温、空気雰囲気)
赤点の数字は測定周波数(kHz)

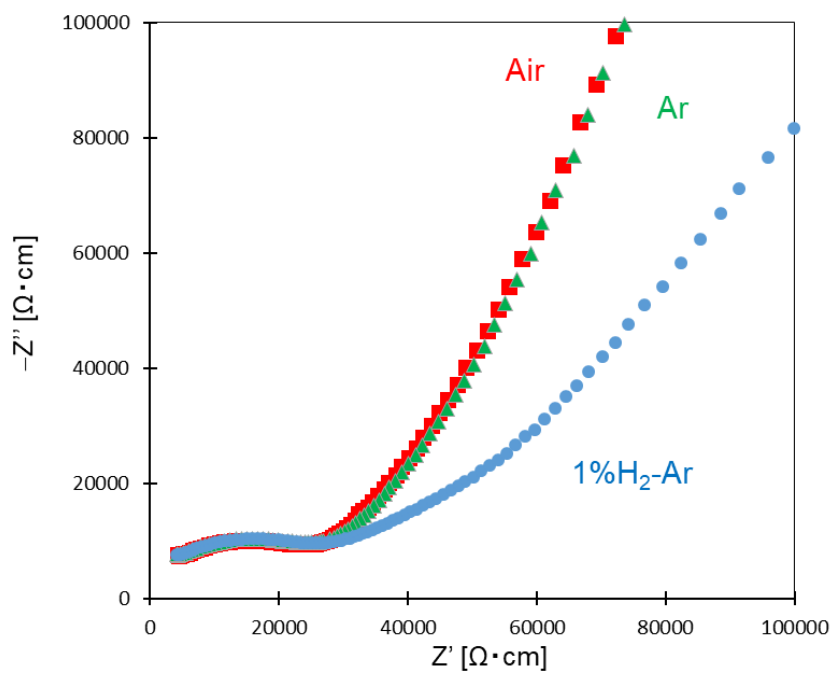


図 4-3 リチウムイオン伝導体の雰囲気別ナイキストプロット(150°C)

4.2 アンモニア電解合成結果

4.2.1 測定条件と手順

電解質材料株には、式会社オハラの商品である LICGC™AG-01 を購入して使用した。セルの作製方法は概ね 2.1 に記してある通りである。二極での測定を行った。

測定手順を以下に示す

1. 2.2.2 のとおり還元し、550℃まで降温し前処理を行った。
2. サイクリックボルタンメトリー(CV 測定、図 4-4)を行い電極状態が安定した後、30 分間放置後、5 分間アンモニアを捕集し 0 V の生成速度を測定した。CV 測定の条件は表 4-2 に示す。
4. 以下表 3-4 のように測定を行った。−1.0 V の印加と−1.5 V の印加を続けて行い、アンモニア生成速度の時間変化を観察した。

CV 測定では、−0.2 V から 0.2 V の間で行きと帰りで電流値に差があり酸化還元反応が起きていると思われる。上限電位と下限電位の値が大きすぎた可能性がある。

表 4-2 リチウム伝導セルの CV 測定条件

掃引速度	0.02 V s ^{−1}
測定間隔	0.02 V
開始電圧	0 V
上限電位	1.0 V
下限電位	−1.0 V
サイクル数	13

表 4-3 リチウム伝導セルの測定条件

No.	温度 [°C]	流量 [mL min ⁻¹]	雰囲気	印加電位 [V]	時間 [min]	備考
1	550	200	50N ₂ -50H ₂	0	60	CV 測定
2				-1.0	50	
3				-1.5	40	

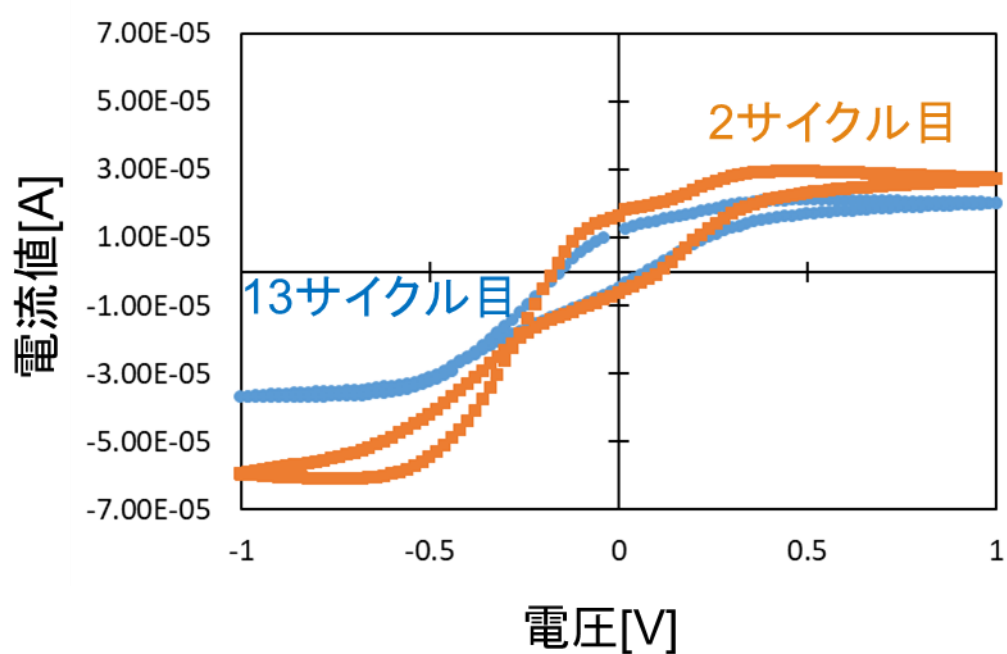


図 4-4 リチウム伝導セルの CV 測定(550°C)

4.2.2 リチウム伝導セルでのアンモニア生成速度の時間依存性

リチウムイオン伝導体を電解質に使用した電解セルではプロトンが伝導しないため、リチウム伝導セルでアンモニアが生成されれば、1.4.2 で表したようにプロトンの存在が必要ではない直接解離モデルによりアンモニア生成反応が起きた可能性を示せると考え、リチウムイオン伝導体を電解質に用いた。プロトン伝導体を電解質に用いた場合との違いとしては、プロトンはカソードから水素やアンモニアとして気相へ移動することができるが、リチウムイオンはカソードに溜まる状態になると予想される。そのため、リチウム伝導セルではリチウムイオンは非定常流になると考えられる。EPOC 効果によるアンモニア生成反応の促進が起こるには、触媒表面にリチウムが被覆する必要があるため、理想的には、印加された電位の大きさにより、リチウムの触媒表面への被覆率を制御して最適な電位を見つけることが可能である。また、リチウムイオン伝導体は固体酸化物でありながら、低温でも高いイオン伝導率を持つため、作動温度の低温化が容易になる。

図 4-5 にリチウム伝導セルのアンモニア生成速度の時間依存性を示す。電圧印加後 20 分経過したところで、特に -1.0 V 印加したときにアンモニア生成速度が向上している。しかし、30 分後には生成速度は低下した。繰り返し電圧を印加した場合にアンモニアが生成されている。リチウム伝導セルではプロトンが流れにくいので、カソード表面の三相界面で会合反応モデルによりアンモニアが生成されているとは考えにくい。そのため、プロトンを媒介せずに(リチウムを使用して)窒素分子を解離させる直接解離モデルによりアンモニア生成反応が促進されたと考えるほうが自然である。30 分後にアンモニア生成速度が低下した原因としては、リチウムイオンは非定常流であるため、時間経過とともにアンモニア生成を促進する触媒状態から促進しない触媒状態へと移行したと考えられる。これを解決するためには、印加電圧の大きさを小さくしアンモニア生成を促進する状態が平衡状態になるように調整することや、負の電位をかけたのちに正の電位をかけてリチウムイオンをカソードから逃がすことにより、再びアンモニア生成を促進する触媒状態に移行させることなどが考えられる。これらの解決策には、印加電位の大きさのほか、印加時間や交流の周波数など多数のパラメータを調整する必要があり、数多くの検証実験を行う必要があるといえる。

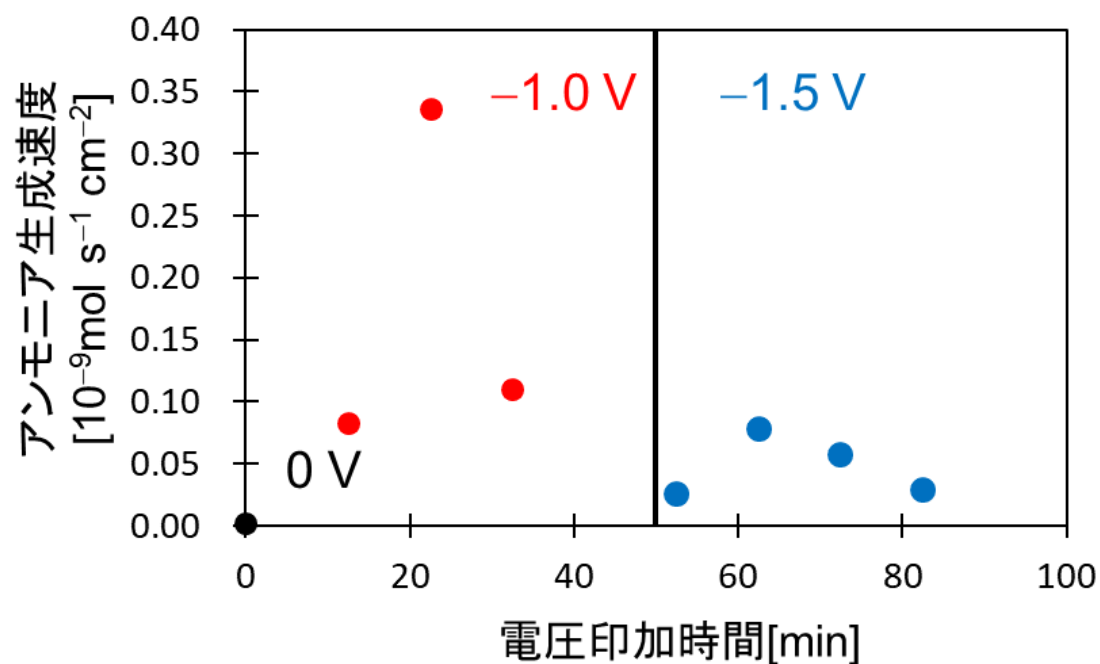


図 4-5 リチウム伝導セルのアンモニア生成速度の時間依存性

4.2.3 電解合成後のリチウム伝導セルの XRD パターン

図 4-8 に電解合成実験後のリチウム伝導セルの XRD パターンを示す。測定面はカソード側で、リチウム伝導セルは電解合成実験後、実験前は白かった電解質が濃い灰色になっており、鉄触媒との反応などにより構造が変化した可能性がある。XRD パターンを見ると Li 置換 NASICON 型の XRD パターンには見られなかった 18° 前後のピークが存在している。また、全体的にピークの高さが低くなっている。 18° 付近にピークのある化合物としては $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ などが該当し、鉄触媒が電解質と反応していることが示唆された。この化合物によりアンモニア生成反応が促進された可能性も考える必要がある。

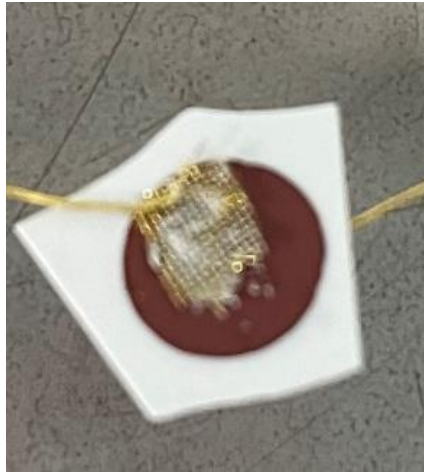


図 4-6 実験前のリチウム伝導セル

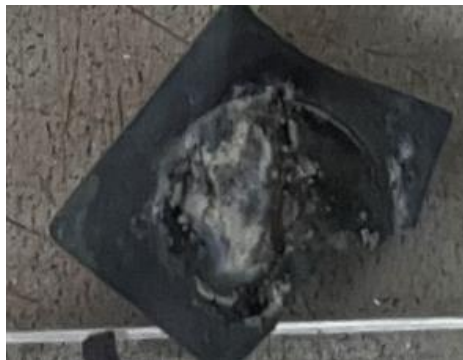


図 4-7 実験後のリチウム伝導セル

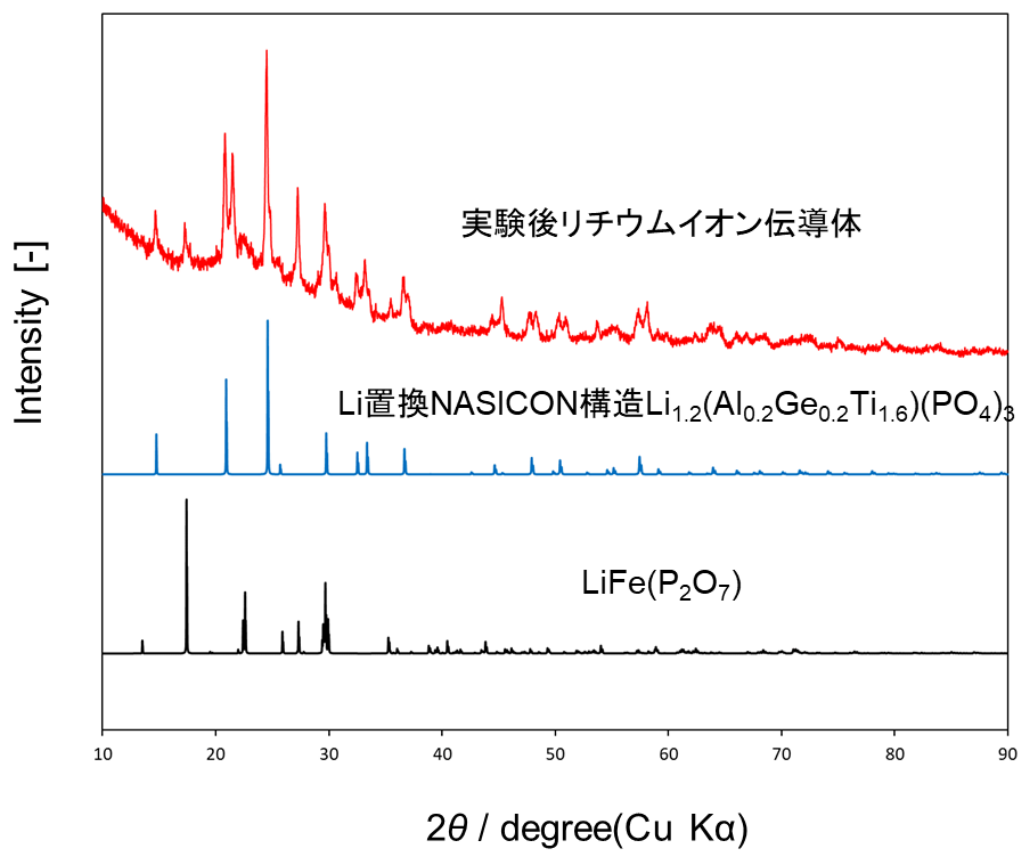


図 4-8 電解合成後のリチウム伝導セルのカソード側 XRD パターン

4.3 本章のまとめ

電気二重層が形成されることによりアンモニア生成反応が促進される EPOC 効果が純鉄触媒で起こるのであれば、プロトン伝導性を有さない電解質でも電気二重層の形成によりアンモニア生成が促進されたと考えた。そこで、低温でもイオンが伝導するリチウムイオン伝導体を電解質に用いてアンモニア合成実験を実施した。結果、電圧印加後 20 分後にアンモニアが生成したことを確認した。しかし、30 分後には生成速度が大きく下がったため、安定的なアンモニア生成はできなかった。この原因として、リチウムイオン伝導が非定常流であることが考えられる。リチウムイオンはカソードに伝導した後、行き場を失い触媒を被覆すると考えられるが、非定常流であるためアンモニア生成に適した触媒状態を安定的に保つことができない可能性がある。しかし、本研究では、カソードでのリチウムイオンの挙動について十分に検討できるほどのデータは得られなかった。同様のセルにおいて、印加電圧を変化させてアンモニア生成速度の時間変化を観測するほか、より低温でもアンモニア生成反応が促進される触媒を用いて低温で実験を行うことにより、セルの劣化を抑制しつつ測定できると考えられ、より詳細な反応機構を推定することが可能である。

第5章 結言

アンモニア合成は、100 年以上前から工業化された合成法であり、現在も世界のエネルギー消費量の 1%を使用しているなどインパクトの大きい合成法である。また、アンモニアはエネルギーキャリアとしての利用も期待されており、今後さらに需要が伸びる可能性のある物質である。主流なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法よりも高性能な合成を目指し現在もアンモニア合成に関する研究が続けられており、アンモニア電解合成法もその一つである。電解合成法は、触媒の分極によりアンモニア生成を促進させる合成法であり、オンサイトでの合成や消費エネルギーの低減が期待されている。近年アンモニアが生成するカソードに純鉄触媒を使用した当研究室の先行研究 [38]で非常に高いアンモニア生成速度が観測されており、三相界面の少ない触媒構造であることから、三相界面でアンモニアが生成する会合反応モデルではなく、触媒表面での窒素分子の解離によりアンモニアが生成する直接解離モデルによりアンモニア生成が進行していると考えられている。具体的なアンモニア生成反応促進機構としては、触媒表面に電気二重層が形成されることによる鉄触媒の仕事関数が変化するという EPOC 効果による機構が提案されている。

一室型装置でのアンモニア電解合成実験

電気二重層の形成によるアンモニア生成反応の促進 (EPOC 効果) が純鉄触媒で起きたとすると、より簡便な装置である一室型装置を用いても同等の反応性が確保できると考えた。

- ・アンモニア生成速度とファラデー効率は二室型装置と同等の値を示した。このことから、純鉄触媒では一室型装置でも性能は変化しないことが確認された。
- ・流速を変化させたアンモニア電解合成実験により、反応の律速がガス供給であることが考えられた。今後の純鉄触媒の構造改善の方向性を示すことができた。

リチウムイオン伝導体を電解質に用いたアンモニア電解合成実験

純鉄触媒ではアンモニア生成反応の促進が電気二重層の形成により起きるとすると、プロトン伝導性ではないイオン伝導性電解質を用いても電気二重層による促進が起きると考えた。そこで、低温でも動作可能なリチウムイオン伝導性固体酸化物を電解質に使用しアンモニア電解合成実験を実施した。

- ・リチウムイオン伝導性酸化物を電解質に、純鉄をカソード触媒に用いた場合でもアンモニアの生成を確認し、EPOC 効果によるアンモニア生成反応促進の可能性を示唆した。
- ・アンモニア生成速度は電圧を印加すると増加し、印加後 20 分から 30 分の間に最大値を取り、その後低下し一定とならなかった。このことから、電位を印加することでリチウムイオンの流れが定常流にならないため、非定常の現象が起きていると推測できる。

本研究のまとめ

純鉄触媒を使用したアンモニア電解合成において、一室型装置においても EPOC 効果が起きることを確認した。加えて一室型装置では、二室型装置と同等の反応性を有し、同様の反応機構でアンモニア生成反応が促進されていることが判明した。また、プロトン伝導性固体酸化物以外のイオン伝導性固体酸化物を電解質に用いた場合でもアンモニア生成反応が促進され得ることを示した。以上のことから、鉄触媒において、電気二重層の形成によるアンモニア生成反応促進の可能性がより強く示唆された。

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, “エネルギー白書 2020,” 2020.
- [2] BP, "Statistical Review of World Energy 2019," 2019.
- [3] IEA, "World Energy Outlook 2019," 2019.
- [4] Global Sustainable Investment Alliance, "Global Sustainable Investment Review 2018," 2019.
- [5] World bank, "World Development Indicators 2019," 2019.
- [6] IEA, "World Energy Balances 2019 Edition," 2019.
- [7] 資源エネルギー庁, “総合エネルギー統計,” 2019.
- [8] IAEA, "Power Reactor Information System," 2019.
- [9] IEA Photovoltaic Power Systems Programme, "Trends in Photovoltaic Applications 2019," 2019.
- [10] IEA Photovoltaic Power Systems Programme, "2019 Snapshot of Global PV Markets," 2019.
- [11] 古川 一夫, “水素専焼タービンの先導的研究開発等に着手,” 5 7 2016. [オンライン]. Available: https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100596.html. [アクセス日: 11/1/2021].
- [12] 阿部勲夫, “水素の物性,” 水素エネルギーシステム, 第 巻 27, 第 1, 2002.
- [13] 塩沢 文朗, “アンモニア:エネルギーキャリアとしての可能性(その1),” 国際環境経済研究所, 23 5 2017. [オンライン]. Available: <http://ieei.or.jp/2017/05/exp1170523/>. [アクセス日: 11/1/2021].
- [14] 厚生労働省, “職場のあんぜんサイト,” 厚生労働省, [オンライン]. Available: https://anzeninfo.mhlw.go.jp/user/anzen/kag/kagaku_index.html. [アクセス日: 21/1/2021].
- [15] 石塚博昭, “世界初、水素を輸送する国際実証試験を本格開始,” 25 6 2020. [オンライン]. Available: https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101322.html. [アクセス日: 12/1/2021].
- [16] 悪臭法令研究会, ハンドブック悪臭防止法, 2001.
- [17] J. Phys. and Chem. Reference Data, "NBS tables of chemical thermodynamic properties," *J. Phys. and Chem. Reference Data.*, vol. 11, p. Supplement 2, 1982.
- [18] H. Liu, "Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 1619-1640, 2014.

- [19] G. Ertl, "Surface Science and Catalysis—Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis," *Catal Rev Sci Eng*, vol. 21, p. 201, 1980.
- [20] 触媒学会編, 触媒便覧, 講談社サイエンティフィク, 2008.
- [21] M. R. Douglas, C. V. Pavel and et al., "A roadmap to the Ammonia Economy," *Joule*, vol. 4, pp. 1186-1205, 2020.
- [22] G. Ertl, M. Weiss and S. Kee, "The role of potassium in the catalytic synthesis of ammonia," *Chemical Physics Letters*, vol. 60, no. 3, pp. 391-394, 1979.
- [23] A. Ozaki and K. Aika, *Catalysis, Science and Technology*, vol. 88, 1985.
- [24] C. J. Jacobsen, S. Dahl and et al, "Catalyst Design by Interpolation in Periodic Table Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 123, pp. 8404-8405, 2001.
- [25] T.-N. Ye, S.-W. Park and et al, "Vacancy-enabled N₂ activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst," *nature*, vol. 583, pp. 391-395, 2020.
- [26] 良. 田中, 剛. 山本, 義. 板谷, "マイクロ波プラズマを用いたアンモニア合成," *化学工学論文集*, 第 42, 第 3, pp. 119-124, 2016.
- [27] X. Xue, R. Chen, C. Yan, P. Zhao, Y. Hu, W. Zhang, S. Yang and Z. Jin, "Review on photocatalytic and electrocatalytic artificial nitrogen fixation for ammonia synthesis at mild conditions: Advances challenges and perspectives," *nano research*, vol. 12, no. 6, pp. 1229-1249, 2019.
- [28] G. Marnellos and M. Stoukides, "Ammonia synthesis at atmospheric pressure," *Science*, vol. 282, no. 5386, pp. 98-100, 1998.
- [29] V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros and M. Stoukides, "Progress in the Electrocatalytic Synthesis of Ammonia," *Catalysis Today*, vol. 286, pp. 2-13, 2017.
- [30] J. Diez-Ramirez, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, P. Sanchez, F. Dorado and M. Stoukides, "Enhancement of Ammonia Synthesis on a Co₃Mo₃N-Ag Electrocatalyst in a K-βAl₂O₃ Solid Electrolyte Cell," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 8844-8851, 2017.
- [31] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Aragounis and et al, "Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{2.9} solid electrolyte cell," *Solid State Ionics*, vol. 275, pp. 110-116, 2015.
- [32] Y. Guo, B. Liu, Q. Yang, C. Chen and G. Ma, "Preparation via microemulsion method and proton conduction at intermediate-temperature of BaCe_{1-x}Y_xO_{3-α}," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 153-156, 2009.
- [33] X. C. W. G. F. Z. G. M. W.B. Wang, "Ammonia synthesis at atmospheric pressure using a

- reactor with thin solid electrolyte $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ membrane," *Journal of membrane science*, vol. 360, pp. 397-403, 2010.
- [34] Y.-H. X. J.-D. W. Z.-J. L. B.-H. W. Rui-Quan Liu, "Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) and their proton conduction at intermediate temperature," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 73-76, 2006.
- [35] G. M. Cheng Chen, "Proton conduction in $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, pp. 69-72, 2009.
- [36] N. N. F. K. Junichiro Otomo, "Electrochemical Synthesis of Ammonia with Proton Conducting Solid Electrolyte Fuel Cells at Intermediate Temperatures," *The electrochemical Society*, vol. 68, p. 2663, 2015.
- [37] H. M. J. O. Chien-I Li, "Deuterium Isotope Analysis of Electrochemical Promotion in Ammonia Synthesis on Iron-Based Catalyst," *ECS Trans.*, vol. 91, p. 2761, 2019.
- [38] . M. O. Chien-I. Li, "Effective electrode design and the reaction mechanism for electrochemical promotion of ammonia synthesis using Fe-based electrode catalysts," *Suitabel Energy & Fuels*, vol. in press, 2020.
- [39] J. K. Kanako Imamura, "Ammonia synthesis from nitrogen and water at intermediate temperatures and elevated pressures by using an electrochemical hydrogen-membranereactor with supported Ru catalysts and phosphateelectrolytes," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, p. 1406, 2019.
- [40] A. S. C. K. M. S. Martha Ouzounidou, "Catalytic and electrocatalytic synthesis of NH_3 in a H^+ conducting cell by using an industrial Fe catalyst," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 153-159, 2007.
- [41] E. Skulason, T. Bligaard, S. Gudmundsdottier, F. Studt, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Vegge, H. Jonsson and J. K. Norskov, "A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N_2 reduction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 1235-1245, 2012.
- [42] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, A. Manerbino, W. Coors and M. Stoukides, "Reaction Rate Enhancement During the Electrocatalytic Synthesis of Ammonia in a $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ Solid Electrolyte Cell," *Top Catal.*, vol. 58, pp. 1193-1201, 2015.
- [43] C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas and C. Vayenas, "Electrochemical promotion of NO reduction by C_3H_6 on Rh/YSZ catalyst-electrodes," *Solid State Ionics*, Vols. 136-137, no. 2, pp. 767-773, 2000.
- [44] S. Giddey, S. Badwal and A. Kulkarni, "Review of electrochemical ammonia production

- technologies and materials," *International Journals of Hydrogen Energy*, Vols. 14576-14594, p. 38, 2013.
- [45] J. R. Gomez, J. Baca and F. Garzon, "Techno-economic analysis and life cycle assessment for electrochemical ammonia production using proton conducting membrane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 721-737, 2020.
- [46] F. Kosaka, T. Nakamura and O. Junichiro, "Electrochemical Ammonia Synthesis Using Mixed Protonic-Electronic Conducting Cathodes with Exsolved Ru-Nanoparticles in Proton Conducting Electrolysis Cells," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 164, no. 13, pp. F1323-F1330, 2017.
- [47] F. Kosaka, T. Nakamura, A. Oikawa and O. Junichiro, "Electrochemical Acceleration of Ammonia Synthesis on Fe-Based Alkali-Promoted Electrocatalyst with Proton Conducting Solid Electrolyte," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 10439-10446, 2017.
- [48] 山本和範, "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," 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, 2020.
- [49] 村瀬文弥, "電気化学的反応促進効果に基づく窒素分子の表面反応の理論的研究," 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, 2020.
- [50] L. L. Hegedus, R. Aris, A. T. Bell, M. Boudart, N. Y. Chen, B. C. Gates, W. O. Haag, G. A. Somorjai and J. Wei, *Catalyst Design: Progress and Perspective*, Wiley, 1987.
- [51] M. Kiskinova, *Poisoning and Promotion in Catalysis Based on Surface Science Concepts and Experiments*, Elsevier, 1992.
- [52] C. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, "Rules and Mathematical modeling of Electrochemical and Chemical Promotion: 1. Reaction Classification and Promotional Rules," *Journal of Catalysis*, vol. 203, pp. 329-350, 2001.
- [53] M. Stoukides and C. G. Vayenas, "The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver," *Journal of Catalysis*, vol. 70, pp. 137-146, 1981.
- [54] I. V. Yentekakis, G. Moggridge, C. Vayenas and R. M. Lambert, "In Situ Controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA" The Effect of Na on the Pt-Catalyzed CO Oxidation," *Journal of Catalysis*, vol. 146, pp. 292-305, 1994.
- [55] M. Makri, C. Vayenas, S. Bebelis, K. Besocke and C. Cavalca, "Atomic resolution STM imaging of electrochemically controlled reversible promoter dosing of catalysts," *Surface Science*, vol. 369, pp. 351-359, 1996.
- [56] D. Archonta, A. Frantzis, D. Tsiplakides and C. Vayenas, "STM observation of the origin of

electrochemical promotion on metalcatalyst-electrodes interfaced with YSZ and β'' -Al₂O₃," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2221-2225, 2006.

- [57] S. Sharma, "Dynamic Electrochemical Promotion of Catalysis," the Delft University of Technology, in Mechanical Engineering, 2020.
- [58] C. Vayenas and D. Tsiplakids, "On the work function of the gas-exposed electrode surfaces in solid state electrolyte cells," *Surface Science*, vol. 10, pp. 23-34, 2000.
- [59] S. Bebelis and C. G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity 5. Oxygen Chemisorption on Silver," *Journal of Catalysis*, vol. 138, pp. 570-587, 1992.
- [60] S. Brosda and C. Vayenas, "Rules and Mathematical Modeling of Electrochemical and Classical Promotion," *Journal of Catalysis*, vol. 208, pp. 38-53, 2002.
- [61] J. Fu, "Superionic conductivity of glass-ceramics in system Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅," *Solid State Ionics*, vol. 96, pp. 195-200, 1997.
- [62] 株式会社オハラ, "LICGC™ AG-01," 株式会社オハラ, [オンライン]. Available: https://www.ohara-inc.co.jp/product/licgc_ag01/. [アクセス日: 21/1/2021].
- [63] 北陸エルネス株式会社, "LNG とは," 北陸エルネス株式会社, [オンライン]. Available: <http://www.lnes.co.jp/lng/>. [アクセス日: 11/1/2021].

謝辞

本論文は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環境化学エネルギー分野大友研究室において 2019 年 4 月から 2021 年 1 月までの 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、多くの方々からのご助言やご協力をいただきました。心より感謝いたします。

主査で指導教員である新領域創成科学研究科環境システム学専攻大友順一郎准教授には、全体でのゼミのほかグループディスカッションなどの場において、熱のこもったディスカッションをしていただきました。深く感謝いたします。

副査の国立環境研究所社会環境システム研究センター藤井実教授には、副査面談を通じて研究室の中では気づきにくい点をご指摘いただき、自分の研究と社会との関係を考えるきっかけをいただきました。心より感謝いたします

東京大学物性研究所 X 線測定室の矢島健助教と電子顕微鏡室の浜根技術職員には、XRD 測定や SEM-EDX 測定の際にお世話になりました。

大友研究室、並びに大島・秋月研究室のスタッフ・学生の皆様には公私にわたり大変お世話になりました。特に松尾拓紀特任助教には、学部 4 年の頃から 3 年間にわたり研究内容から実験操作に至るまで広範にわたりご指導いただきました。心より感謝いたします。

最後に学生生活を経済的・精神的に支えてくださった家族に感謝の意を表します。

2021 年 1 月 福田一峻