

Keywords: Ammonia electrosynthesis, Self-regeneration catalyst, Proton conductor,
 Mixed ionic-electronic conductor, Microstructural control

1. 緒言 地球温暖化対策に向けて、風力発電など再生可能エネルギーの導入量増加が見込まれている。しかし、再生可能エネルギーは天候による出力変動や、余剰電力が課題となっており、大量かつ安定的に電力を貯蔵できるエネルギーキャリアの開発が進められている。近年、化学物質での水素貯蔵が検討されており、その中でもアンモニア(NH₃)は常温で蒸気圧が約8.5気圧であるため、加圧液化状態で貯蔵輸送が容易なエネルギーキャリアとして注目されている。また、NH₃は利用時にCO₂を排出しないという利点に加え、Fig.1に示すように高いエネルギー密度を有するエネルギーキャリアである^[1,2]。

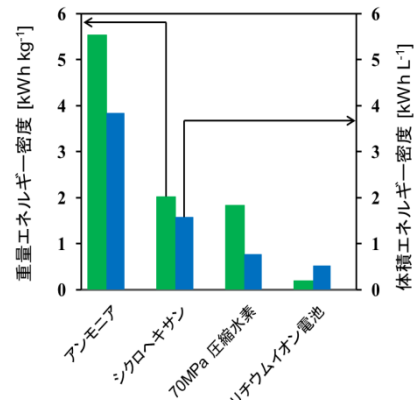


Fig.1 エネルギーキャリアのエネルギー密度比較

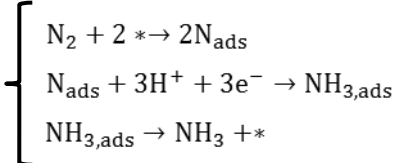
NH₃の可逆反応は中温域(300-600°C)で進行するため、中温域で作動可能なプロトン伝導性固体電解質を用いることで、NH₃の電気化学的合成が期待される。電解合成法によって、オンサイトでのNH₃製造や、触媒法に比べて消費電力低減が見込まれている^[3,4]。しかし、生成速度が低いという問題や、NH₃電解合成の反応機構は未だ不明瞭な点が多いなど多くの課題を抱えているのが現状である。

2. 研究目的 本研究では、プロトン伝導性固体電解質を用いたNH₃電解合成に適したカソード材料の作製・反応場の設計を目的とする。さらに、本研究で得られた結果から、電荷移動反応の寄与に関して、NH₃生成の電極反応機構を明らかにする。

3. 研究方針 NH₃合成におけるカソード反応は、主に電極・電解質の界面での反応が考えられ、以下の反応機構が提案されている。最初にN₂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、電解質から供給されたH⁺、電極材料中を拡散してきたe⁻との電荷移動反応によってNH₃が生成すると考えられる。従って、N₂解離反応が高活性な触媒材料を選択し、かつ界面構造の設計やイオン・電子の輸送特性の制御が電極反応促進に寄与すると考えられる。本研究では、(1) 触媒、(2) 電極材料、(3) 反応場の構造の三点に着目し、電極作製と電極反応評価を行った。

(1-1) 触媒材料：Ruの使用

→Ruは最適N₂吸着エネルギーを有し、律速過程と推測される窒素解離活性が高いため反応速度の向上が期待できる。



(1-2) 触媒材料：Pdの使用

→Pd水素透過性を有しており、水素生成を抑制した新たな反応場の形成が期待できる。

(1-3) 触媒材料：Feの使用

→Feは触媒上でのNH₃分解反応が起こりにくい触媒として期待されている。

(2) 電極材料：プロトン電子混合伝導体の利用

→プロトン伝導体であるBaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}(BCY10)のBサイトに触媒をドーピングすることによ

って電子（ホール）伝導性が発現し、プロトン電子混合伝導体となる^{[5][6]}。プロトン電子混合伝導体を電極材料として利用することで、反応に有効な触媒量の増大が期待できる。

(3-1) 反応場の構造：自己再生型触媒の利用（三相界面）

→自己再生型触媒では Fig.2 に示す様に還元の雰囲気下において結晶格子に固溶していた触媒がナノ粒子として析出することができ^{[6][7]}、気相-電極-電解質界面（三相界面）における反応活性点の増加が期待される。

(3-2) 反応場の構造：含浸法による触媒薄膜の形成（二相界面）

→含浸法によって、Fig.3 の様に電極上に触媒薄膜を形成させ、電極-電解質界面（二相界面）における水素生成反応の抑制と Faraday 効率の向上を目指した。

以上を踏まえ、本研究では電極材料の合成及び電解合成におけるカソードの作製と評価を行った。また、得られた実験結果を基に、電荷移動反応の寄与についての考察を行い、電解合成における反応機構解明に向けた提案と新たな指針を得る。

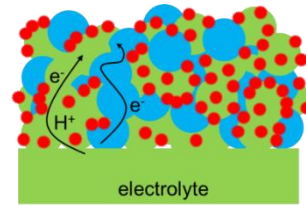


Fig.2 自己再生型触媒を用いた電極の概念図

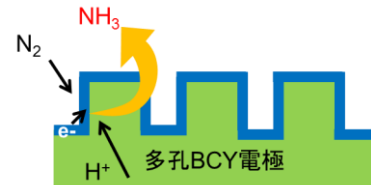


Fig.3 含浸法による電極の概念図

4. 実験方法 電解質として中温域で高いプロトン伝導性を示す BCY10 を共沈法で作製した。また、電極材料として $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCYR)、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCYP)、 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BZYR) を固相法によって合成した。また、電極の電子伝導性向上のために、電子伝導性の高い金属酸化物として知られている $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (LST) をクエン酸重合法で合成し、上述した電極材料とのサーメット電極を作製した。作製した測定セルを

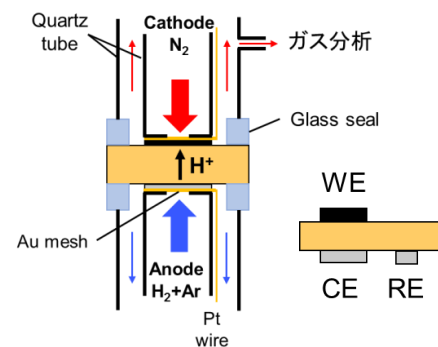


Fig.4 NH₃合成用反応装置図と測定セルの概念図

Fig.4 に示すような反応装置に設置し、NH₃ 電解合成実験を行った。測定温度は中温域で行い、電気化学測定は、サイクリックボルタンメトリー (CV)、交流インピーダンス測定、定電位測定を行い、NH₃ 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。

5. 実験結果と考察

5-1. 自己再生型電極触媒を用いたアンモニア電解合成の検討（三相界面での反応）

Fig.5 に電解合成実験におけるセル性能評価を行った CV 結果と 900 °C、3% H₂ 雰囲気下で還元処理した後の TEM 像を示す。BCYR_LST 電極、BCYP_LST 電極、BZYR_LST 電極においてアンモニア合成反応に寄与する還元電流が観測され、その値は -1.5 V において順に -46 mA cm⁻²、-98 mA cm⁻²、-107 mA cm⁻² となった。TEM 像の結果から、還元処理後に触媒ナノ粒子が析出していることが確認でき、NH₃ 合成反応における三相界面量の増大が期待できる結果となった。次に各電極において NH₃ 定量分析を行い、得られた電極電位と NH₃ 生成速度の関係を Fig.6 に示す。最大生成速度は BCYR_LST 電極では 1.0×10^{-11} mol s⁻¹ cm⁻²、BCYP_LST 電極では 1.4×10^{-12} mol s⁻¹ cm⁻²、BZYR_LST 電極では 5.3×10^{-12} mol s⁻¹ cm⁻² となり、BCYR_LST 電極が最も良い値を示すことが明らかになった。BCYR_LST 電極と BCYP_LST 電極の比較から、NH₃ 合成触媒は Pd よりも Ru の方が優れていることが示唆された。BCY10 への Ru ドープに関する既往研究からも、ドープによって電子伝導性が向上す

るに従い、プロトン伝導性は低下することが知られており^[5]、BaZrO₃系材料もRuドーパ量が多くなるにつれて、プロトン伝導性が低下すると考えられる。触媒量が一番多いBZYR_LST電極とBCYR_LST電極の生成速度を比較し、NH₃合成には触媒量だけでなく、プロトン導電性も重要な要因であることが明らかとなった。また、自然電位から約-100 mVカソード分極させた電位でNH₃生成速度が最大となり、その後カソード分極を大きくするに従って、H⁺量の増大によりRuの活性サイトが水素で覆われることによる触媒活性の低下による生成速度減少が示唆された。更なる生成速度向上に向けて、反応に有効な触媒量の増加や、水素生成反応を抑制した新たな反応場の検討が必要である。

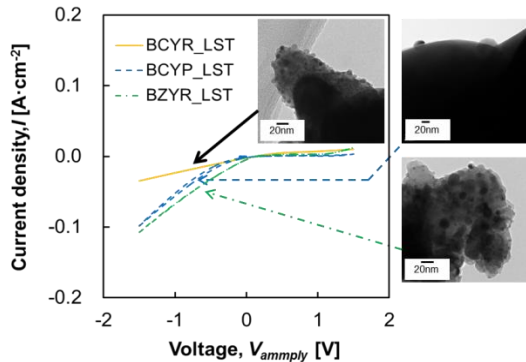


Fig.5 TEM 像およびアンモニア合成における CV 測定結果

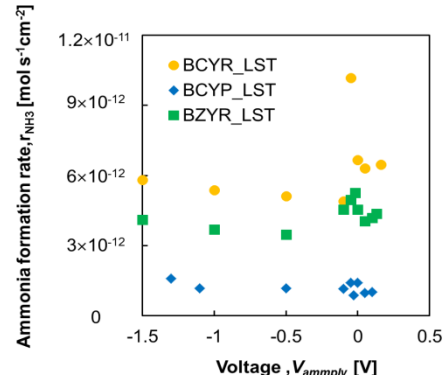


Fig.6 電極電位とアンモニア生成速度の関係

5-2. 触媒量を増やした際におけるアンモニア電解合成の検討 (三相界面)

三相界面量増加のために 5-1 では自己再生型電極触媒を用いた検討を行ってきた。しかし、今回用いた自己再生型電極触媒では触媒のドーパ量に限界があること、およびプロトン導電性が重要な要因となっていることから、更なる生成速度向上に向けて自己再生型電極触媒と含浸法を組み合わせた検討を行った。

BCYR_LST電極の電極重量に対して2wt%のRuを含浸法によって担持させ、触媒量増加を図った。また、含浸法を用いた電極には窒素の反結合軌道への電子供与性向上のために2wt%のKを含浸させた。電極電位とNH₃生成速度の関係をFig.7に示す。測定雰囲気は乾燥N₂、加湿N₂ともに触媒量増加による生成速度向上が確認された。また、乾燥N₂においてはカソード分極が大きくなるにつれて生成速度が向上した。この理由として、電圧印可によるエネルギーが窒素の三重結合の解離に寄与したか、もしくは触媒反動的に反応が進行した可能性が考えられる。得られた電流値に対し、電流値がNH₃生成に寄与した割合を表す指標としてFaraday効率、 η_{NH_3} を式(1)のように定義し、本実験の効率を算出したところ、最大Faraday効率は5%前後になり、その後水素生成反応に伴って減少していくことが明らかになった。

$$\eta_{\text{NH}_3} = nFr_{\text{NH}_3}/iA \quad (1)$$

5-3 含浸法による触媒薄膜化の検討 (二相界面)

5-1,2の知見から、更なる生成速度・Faraday効率の向上に向けて反応に有効な触媒量の増

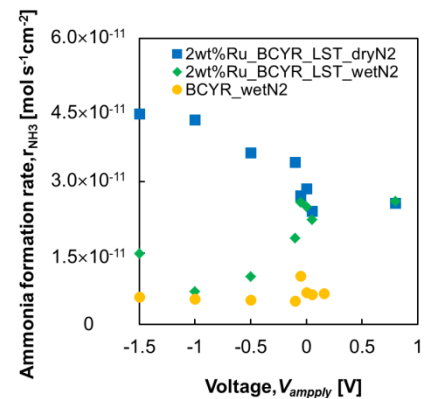


Fig.7 電極電位と生成速度 (2wt%Ru含浸BCYR_LST電極)

大と水素生成反応の抑制が本研究において重要であることが分かった。そこで Fig.3 に示す電極を作製し、水素生成反応を抑制した新たな反応場の提案を目指した。

触媒として、本研究からも高活性であることが確認されている Ru と NH₃ 分解反応が進行しにくい Fe を用いた。また電極は BCY10 に造孔剤としてグラファイト粒子を混合した電極を作製し、電極重量の 10wt% の触媒を含浸法によって担持させた。Ru と Fe を用いた際の電極電位とアンモニア生成速度と関係を Fig.8 に示す。

Fig.8 に示す様に、500 °C、N₂ 条件下では Ru を電極触媒として用いた方が Fe の時よりも生成速度が速く、乾燥 N₂ 条件下、-1.5V において $4.2 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の値が観測された。また、触媒法における Fe 触媒の表面は一部が窒化して存在することによって活性を維持しているとされているが、今回の実験では Fe の窒化状態が維持出来ていなかった可能性が考えられる。

5-4 カソードに水素添加した際のアンモニア合成

Fe を触媒として用いた際、Ru と同一条件では NH₃ 合成に対し、高い活性を示さなかった。そこで、電気化学反応と触媒反応の両者の寄与度を検討するために、カソード側に 10%H₂ 添加を行った。水素添加した際の結果は Fig.9 のようになり、-0.5 V 以降で急激な生成速度の向上を確認した。このような電位依存性は触媒反応だけでは説明が出来ず、反応律速である窒素解離に電位の効果が表れていると考えられる。そこで、Fig.9 の結果に対し、アンモニア合成における反応次数の比較を行った。アンモニア生成速度 r_{NH_3} は式(2)で表され^[8]、本研究においては窒素濃度、アンモニア濃度は一定とした（水素濃度の変化に比べて微小であるため）。

$$r_{\text{NH}_3} = k[\text{N}_2]^n[\text{H}_2]^m[\text{NH}_3]^a \quad (2)$$

電流値から水素濃度を算出し、水素濃度の反応次数を求めると、650 °C、10%H₂ 添加では反応次数が約 15 となった。Fe 系における触媒反応の既往研究では、水素の反応次数が 0.88 とされている^[9]。以上より、触媒反応以外の反応が起こっており、電気化学的に反応が進行している可能性が示唆された。

6. 結言

本研究では、材料合成や電極構造に着目し、NH₃ 電解合成反応の機構解明を行った。三相界面量増加のため、プロトン電子混合伝導体や自己再生型電極触媒の検討を行い、その結果、BCYR_LST 電極において NH₃ 生成速度が $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ に到達した。本結果より Ru の NH₃ 合成に対する活性やプロトン伝導性の重要性が示された。また、有効触媒量増加を目的とした Ru 含浸 BCYR_LST 電極において生成速度の向上だけでなく、Faraday 効率の向上も確認した。Fe を 10wt% 含浸させた際、乾燥 N₂ 条件では活性が見られなかったが、カソードに 10%の水素を添加することで活性を示し、-0.5 V からの急激な生成速度の向上を確認した。本結果より反応次数の検討を行ったところ、水素濃度の反応次数が 15 となり、既往の触媒反応の次数とは異なる傾向得られ、電気化学反応の関与が示唆された。

参考文献 [1] M.Hosseini *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 5063-5071 (2012). [2] 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). [3] I. Garagounis *et al.*, *Frontiers in Energy Research*, **2**, 1 (2014). [4] D. Miura and T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428 (2014). [5] H. Matsumoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A488-A492 (2005). [6] 野田直人、東京大学修士論文 (2015). [7] F. Kosaka *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **52**, 2825-2835 (2016). [8] H. Liu, *Ammonia synthesis Catalysts*, World Scientific (2013). [9] P. Wang *et al.*, *Nature chem.*, **22**, 1-7 (2016).

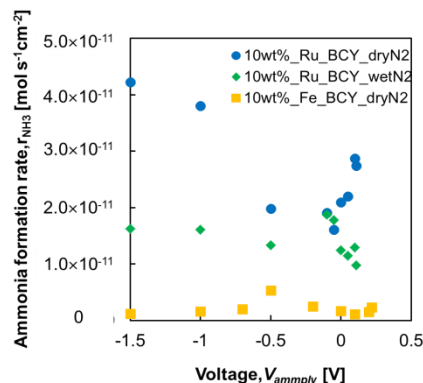


Fig.8 電極電位とアンモニア生成速度の関係(Ru と Fe の比較)

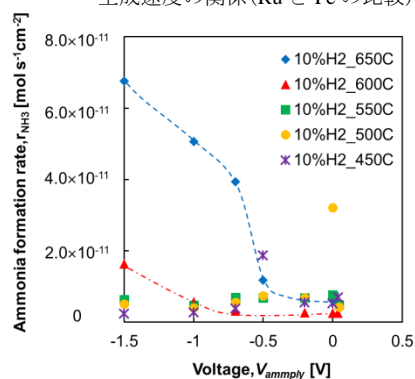


Fig.9 電極電位とアンモニア生成速度の関係 (10 wt%Fe 含浸電極)