

## アンモニア電解合成反応における電気化学的反応促進効果

環境化学エネルギー工学分野 47-166647 及川 暁雄 指導教員 大友 順一郎 准教授

*Keywords: Ammonia electrochemical synthesis, Proton conductor, Electrochemical promotion, Microstructural control, electrode materials*

### 1. 緒言

地球温暖化対策や化石燃料の枯渇の問題から、太陽光発電など再生可能エネルギーの高効率な利用が望まれている。しかし、再生可能エネルギーは天候による出力変動が大きく、電力の平準化が求められており、大量かつ安定的に電力を貯蔵できる蓄電技術が必要とされている。そこで電力を化学エネルギーの形に変換し貯蔵・輸送を可能とするエネルギーキャリアの開発が進められている<sup>[1]</sup>。その中でもアンモニア (NH<sub>3</sub>) は常温加圧状態で容易に液化し、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、NH<sub>3</sub> は利用時に CO<sub>2</sub> を排出しないという利点に加え、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<sup>[2]</sup>。

NH<sub>3</sub> の合成反応は中温域 (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、NH<sub>3</sub> の電気化学的合成が可能であると考えられる。電解合成法は、オンサイトでの NH<sub>3</sub> 製造及び、触媒法に比べてエネルギー消費量の低減が期待されている<sup>[3]</sup>。更に触媒法とは異なり平衡による生成速度の制限がないと考えられる。

しかし、生成速度や NH<sub>3</sub> 合成に起因する電流値の割合を表すファラデー効率の値が低いことが課題である。生成速度が低い原因としては NH<sub>3</sub> 電解合成の反応機構において、窒素分子が三重結合を有し、窒素解離が律速であることが主に考えられ、ファラデー効率が低い原因としては NH<sub>3</sub> 合成反応に伴う H<sub>2</sub> 生成反応の進行が挙げられる。

NH<sub>3</sub>電解合成における先行研究では、H<sub>2</sub>生成反応の抑制を目指した構造制御及び窒素解離を促進すると考えられる添加剤を加えた電極による NH<sub>3</sub>電解合成が行われ、電位を負の方向に大きく振るにつれて生成速度が急増する (電気化学的反応促進効果) 現象が報告されている<sup>[4]</sup>。しかし、添加剤の定量的効果や構造解析の検討がされておらず、どの要因が支配的であるかを明らかにする必要がある。また、生成速度が未だに低く (約10<sup>-11</sup>~10<sup>-10</sup>mol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)、促進効果の機構が不明である。従って、NH<sub>3</sub>生成の反応機構を明らかにしたうえで、電極設計の指針を得る必要がある。

### 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 NH<sub>3</sub> 電解合成における電気化学的反応促進効果及びセルと操作条件の最適化による NH<sub>3</sub> 生成速度向上 (平衡生成速度の超過) を目的とした。さらに、本研究で得られた結果から、電気化学的反応促進効果に関して、NH<sub>3</sub> 生成の電極反応機構を明らかにする。

### 3. 研究方針

NH<sub>3</sub> 電解合成反応は、主に電極-電解質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 N<sub>2</sub> の三重結合の解離反応が触媒活性点で進行し、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<sup>+</sup>、電極材料中を拡散してきた e<sup>-</sup>との電荷移動反応によって NH<sub>3</sub> が生成すると考えられる。従って、N<sub>2</sub> 解離反応が高活性な触媒材料を選択し、窒素解離を促進すると考えられる添加剤を加え、かつ電気化学的な反応場である界面構造の設計やイオン・電子の輸送特性の制御が電気化学的反応促進効果に寄与すると考えられる。本研究では、(I) 触媒材料、(II) 添加剤効果、(III) 構造制御に着目した。

#### (I) 触媒材料 : Fe 及び Ru の使用

Fe は NH<sub>3</sub> 合成に対する触媒活性が知られた材料であり触媒上での 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。また、Ru は最適 N<sub>2</sub> 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触媒として期待されている。

### (II) 添加剤効果

低仕事関数材料であり電子供与性の期待できるアルカリ金属を添加することで N<sub>2</sub> 解離反応の促進が期待できる。更に添加量を変化させることで、添加量の最適化を行う。

### (III) 構造制御

含浸法により、Fig.1 のように電極上に触媒薄膜（二相界面）を形成させ、電極-電解質界面における H<sub>2</sub> 生成反応の抑制及び NH<sub>3</sub> 生成反応選択性の向上を目指す。

以上を踏まえ、本研究ではカソード電極の作製と評価及び NH<sub>3</sub> 電解合成を行った。また、得られた実験結果を基に、電気化学的反応促進効果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。

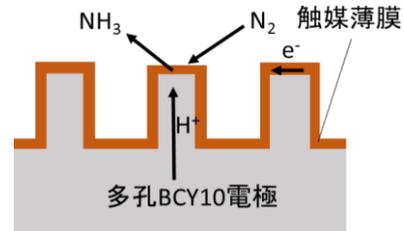


Fig.1 含浸法によって作製した電極の概念図

## 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 を共沈法により合成し、直径 20 mm の BCY10 ペレットを作製した。NH<sub>3</sub> 電解合成のカソード電極材料として、電解質上に BCY10 と造孔剤を混合した電極を作製し、作用極とした。また、電極重量の 10wt% の Fe と数 wt% の Al、K を含浸法によって担持させた電極と 10wt% の Ru と数 wt% の K を含浸法によって担持させた電極を作製した。対極、参照極としては Pt を用いた。作製した測定セルを Fig.2 に示すような反応装置に設置し、対極、参照極側に加湿した 20% H<sub>2</sub>/80% Ar を供給し、作用極側に 10% H<sub>2</sub>/90% N<sub>2</sub> を供給して 500~700°C において NH<sub>3</sub> 電解合成実験を行った。電極

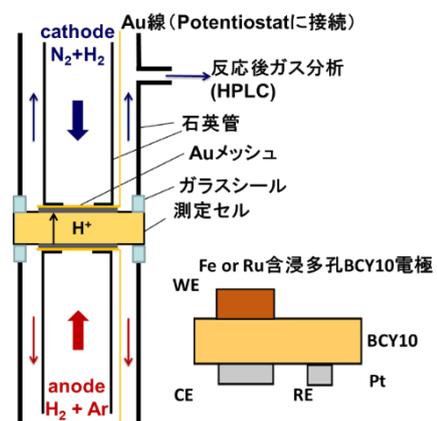


Fig.2 NH<sub>3</sub> 電解合成反応装置と測定セルの概念図

材料のキャラクタリゼーションとして X 線回折 (XRD)、SEM-EDX による材料・構造評価を行った。電気化学測定は、サイクリックボルタンメトリー、定電位測定を行い、NH<sub>3</sub> 定量分析は高速液体クロマトグラフィーを用いて行った。

## 5. 実験結果と考察

### 5-1. Fe 含浸多孔 BCY10 電極を用いたアンモニア電解合成実験の検討

Fig.3 は、SEM 観察により得られた Fe 含浸多孔 BCY10 電極の二次電子像 (Second Electron Image : SEI) である。Fig.3 の四角の白枠で囲まれた部分について EDX による定量分析を行った結果、Fe は 6.7 wt% 含まれていた。また線分析による定性分析を行った結果、やや局所的な分布は見られるものの、Fe が電極-電解質界面に存在していることを確認した。

Fig.4 に 2wt% Al, 2wt% K, 10wt% Fe 含浸多孔 BCY 電極での電解合成における NH<sub>3</sub> 生成速度の電極電位依存性を示す。特に 650°C において、自然電位からカソード分極させるに従い生成速度は大きくなり、-1.0 V 以降で指数関数的に生成速度の向上を確認した。その結果は NH<sub>3</sub> 合成過程の律速段階である窒素解離に電圧印加効果が強く影響を与えていると考えられる。また、650°C において、NH<sub>3</sub> 合成における反応次

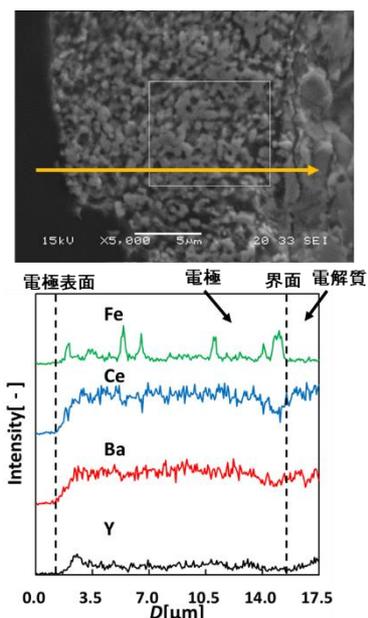


Fig.3 Fe 含浸電極の SEI と線分析結果

数の比較を行った。 $\text{NH}_3$  生成速度  $r_{\text{NH}_3}$  は式(1)で表され<sup>[5]</sup>、本研究においては窒素濃度、アンモニア濃度の変化は水素濃度の変化に比べ微小であるため一定とした。

$$r_{\text{NH}_3} = k[\text{H}_2]^m \quad (1)$$

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、約 13 となった。触媒反応の反応次数は -1~1 の間の値を取る<sup>[6]</sup>。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。

Fig.5 の K 添加量の比較から、 $\text{NH}_3$  生成速度の K 添加量増加に伴う向上が観測され、電気化学的反応促進効果が K の添加により促進されることが示された。また、10wt% K 添加、-2.0 V の条件下において、 $6.0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  の最大生成速度が観測され、この値は先行研究<sup>[4]</sup>と比べて約 10 倍高い値となった。要因として K 量の増加による窒素解離促進、電極の構造制御の改善による  $\text{H}_2$  生成反応の抑制が考えられる。

Fig.6 には Al を添加しない 10wt%K, 10wt%Fe 含浸多孔 BCY10 電極による電解合成での  $\text{NH}_3$  生成速度の電極電位依存性を示す。600°C、-2.0 V の条件下において、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  の最大生成速度が観測され、Al を添加した場合と比べ最大生成速度が更に向上していることから、Al の添加による反応阻害が起きている可能性が考えられる。

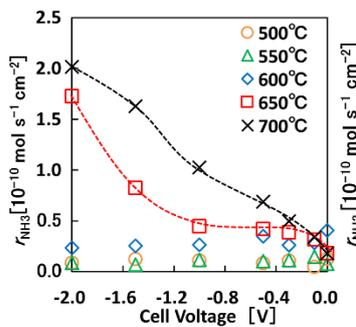


Fig.4  $\text{NH}_3$  生成速度と電極電位の関係 (2wt%Al, 2wt%K, 10wt%Fe-BCY)

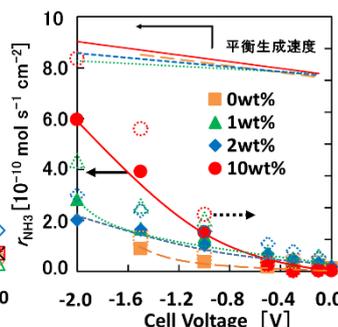


Fig.5 K 添加量の比較 (700°C) (2wt%Al, x wt%K, 10wt%Fe-BCY)

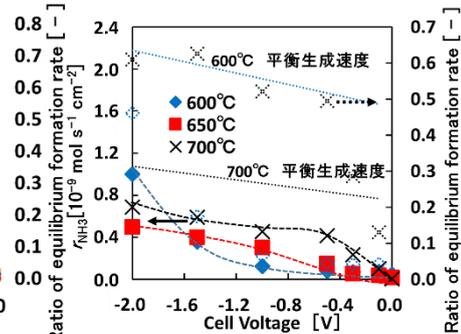


Fig.6  $\text{NH}_3$  生成速度と電極電位の関係 (10wt%K, 10wt%Fe-BCY)

## 5-2. Ru 含浸多孔 BCY10 電極を用いたアンモニア電解合成実験の検討

Fig.7 は、SEM 観察により得られた Ru 含浸多孔 BCY10 電極の二次電子像である。四角の白枠で囲まれた部分について EDX による定量分析を行った結果、Ru は 10wt% 含まれていた。また線分析による定性分析を行った結果、Fe と同様に、やや局所的な分布は見られるものの、Ru が電極-電解質界面に存在していることを確認した。

Fig.8 に 2wt%K, 10wt%Ru 含浸多孔 BCY10 電極を用いた電解合成実験における  $\text{NH}_3$  生成速度の電極電位依存性を示す。Fig.8 に示すように、最大生成速度が 550°C の条件下において約  $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  に到達しており、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向上することが示唆された。しかし、Fe を電極触媒として用いた時ほど明らかに促進される挙動は見られなかった。そこで、Fig.8 の結果に対し、Fe の場合と同様に (1) 式を用いて  $\text{NH}_3$  合成における反応次数の比較を行った。電流値か

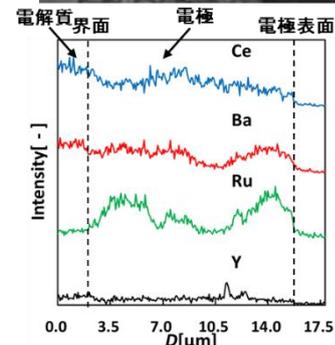
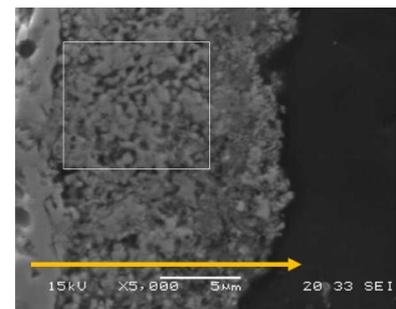


Fig.7 Ru 含浸電極の SEI と線分析結果

ら水素濃度を算出し、水素濃度の反応次数を求めると、500、600、700 °Cにおいて、それぞれ約 2.4、3.3、6.8 となった。以上より、5-1 と同様に 500~700 °Cにおいて触媒反応以外の寄与の可能性が挙げられ、Ru 触媒においても電気化学的に反応が進行している可能性が示唆された。

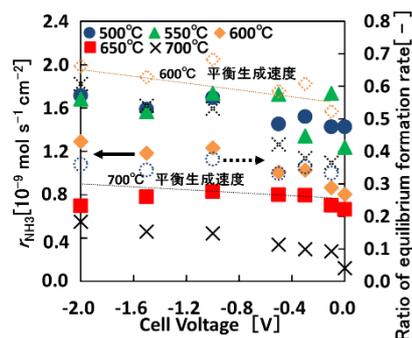


Fig.8 NH<sub>3</sub> 生成速度と電極電位の関係

### 5-3. 反応機構の考察

Fe、Ru 含浸電極どちらの場合も 600 °C 以上の高温域において電気化学的反応促進効果が現れた。温度が 600 °C 以上の場合、電解質である BCY のイオン・電子伝導の輸率に変化があると報告がされており<sup>[7]</sup>、BCY の輸送特性の変化が NH<sub>3</sub> 生成速度の急激な上昇に影響を与えたのではないかと考えられる。具体的には高温域においてプロトン伝導性が低下し、H<sub>2</sub> 生成反応の選択性が下がり、相対的に NH<sub>3</sub> 生成反応の選択性が向上したのではないかと考えられる。

Ru 含浸多孔 BCY10 電極において、生成速度の急激な上昇が見られなかったのは、Ru の NH<sub>3</sub> 分解活性が強く、生成した NH<sub>3</sub> が逆反応により分解するからだと考えられる。

Fe 含浸多孔 BCY10 電極での電解合成時に 650 °C、-1.0 V 以降でカソード分極時に指数関数的な生成速度の向上を確認したことから、NH<sub>3</sub> 合成過程の律速段階である窒素解離に電圧印加効果が強く影響を与えていると考えられる。このことから Fig.9 (2) 式が電圧印加効果により促進されていることが示唆された。また、K 添加量の比較において、K 添加量増加に伴い-1.5 V において NH<sub>3</sub> 生成速度が向上したことから、K 添加量増加も窒素解離を促進している可能性が挙げられた。つまり、K の電子供与により電圧印加効果が増大し、窒素解離が促進されると考えられる。以上のことから、電気化学的反応促進効果は、電位印加及び K の添加による窒素解離促進によって大きくなることが示唆された。

#### 窒素の反結合性軌道へ電子供与の促進

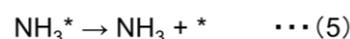
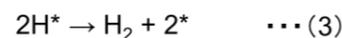
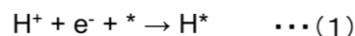


Fig.9 N<sub>2</sub> 解離促進機構の反応式

## 6. 結言

本研究では、添加剤効果や電極構造に着目し、Fe や Ru を含浸させた電極を用いた NH<sub>3</sub> 電解合成を行い、電気化学的反応促進効果の機構解明を行った。Ru 含浸電極を用いた場合は、電気化学的反応促進が高温域において進行している可能性が示唆されたが、Ru の NH<sub>3</sub> 分解能の高さにより逆反応が進行し、生成速度の急激な上昇は観測されなかったと考えられる。Fe 含浸電極を用いた電解合成においては、先行研究<sup>[4]</sup>と比べ生成速度が 10 倍向上し、K 量の増加による窒素解離促進、電極構造制御の改善が要因として考えられる。また、本研究において、K を添加していない場合と K 添加量を増加させた場合に NH<sub>3</sub> 生成速度は 4 倍向上した。以上のことから、電気化学的反応促進効果は、電位印加及び K の添加による窒素解離促進によって増大する可能性が示された。

参考文献 [1] M.Hosseini *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 5063-5071 (2012). [2] R. Lan *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 1482-1494 (2012). [3] D. Miura, T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428-436 (2014). [4] 中村剛久, 第 82 年会化学工学会 PA161(2017). [5] H. Liu, *Ammonia synthesis Catalysts*, World Scientific (2013). [6] P. Wang *et al.*, *Nature chem.*, **22**,1-7 (2016). [7] M.Oishi *et al.*, *Solid State Ionics*,**179**,2240-2247(2008). [8] A.Hellman *et al.*, *J.Phys.Chem B*,**110**,17719-17735(2006).