

2015年3月修了 新領域創成科学研究科環境システム学専攻 修士論文
プロトン伝導性電解質を用いたアンモニア電解合成反応における
電極触媒の開発と電極反応評価

環境化学エネルギー工学分野 47-136683 野田 直人 指導教員 大友 順一郎 准教授

Keywords: Ammonia electrolysis, Electrode reaction, Self-regeneration catalyst, Proton conductor, Mixed ionic-electronic conductor

1. 緒言 地球温暖化対策が進められるなか、太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーの普及促進が図られている。しかし、再生可能エネルギーは出力変動が大きく、余剰電力の取扱いが大きな課題となっている。そのため大量で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非常に重要となっている。アンモニア (NH_3) は加圧液化状態で貯蔵輸送が容易なエネルギーキャリアであり、温室効果ガスの CO_2 を排出しないことに加えて、図1に示すように圧縮水素やリチウムイオン電池と比較しても理論エネルギー密度が高い。

アンモニアの可逆反応は中温域 (400-600°C) で進行する。従って、中温域で作動可能なプロトン伝導性電解質を用いることで、再生可能エネルギー等の余剰電力を使ってアンモニアを合成する電解合成反応 (充電) と、アンモニアを直接燃料電池に利用する発電反応による充放電システムが期待される。アンモニア合成法は工業的にハーバー・ボッシュ法が広く利用されているが、反応には高压条件が必要である。固体電解質を用いたアンモニア電解合成法は、アンモニア生成時のエネルギー消費量の低減が見込まれ、オンサイトな新たな合成手法として近年注目が集められている^{[1][2]}。しかし、既往研究では触媒材料や構造の最適化に関する知見や電極反応機構まで詳細に解析した報告例は少なく、分散型電源として応用していくためには更なる反応速度の向上と機構の解明が必要である。

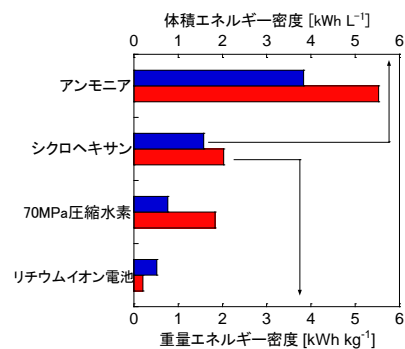


図1 エネルギー密度

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アンモニア電解合成における電極反応に着目した。アンモニア高効率合成と反応促進因子の抽出を目指し、材料・構造・輸送特性に着目し電極触媒の開発及び電極反応評価を行った。

3. 研究方針 アンモニア電解合成のカソード反応では、 N_2 の三重結合の解離反応が触媒活性点で進行し、吸着したNが表面拡散し、その後 H^+ と e^- との電荷移動反応が金属触媒-プロトン伝導体-気相界面 (三相界面) 上で進行すると推測される。従って、 N_2 解離反応が高活性な触媒材料を選択し、電気化学的な反応場である三相界面量を増やした構造設計が電極反応促進に有効であると考えられる。本研究では、(1) 触媒材料、(2) 構造、(3) 輸送特性の3つの着眼点による電極触媒開発と電極反応評価を行った。

(1-1) 触媒材料: Pdの使用

→高い電子伝導性を有し H_2 吸着効果が期待されるAgPd電極を用い、実験系構築を図った。

(1-2) 触媒材料: Ruの使用

→Ruは最適 N_2 吸着エネルギーを有し、律速過程と推測される N_2 結合の解離活性が高い。 H_2 吸着効果のAgPdとの比較検討をあわせて行う。

(2) 構造: ペロブスカイト型酸化物を用いたナノ粒子触媒 (自己再生型触媒) の作製

→自己再生型触媒では酸化還元雰囲気制御により、結晶格子に固溶していた貴金属がナノ粒子として析出することができ^[3]、反応活性点の増加が期待される。

(3) 輸送：プロトン電子混合伝導体

→プロトン伝導体である $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ や SrTiO_3 の B サイトに Ru をドーピングすると電子(ホール)伝導性が発現し、プロトン電子混合伝導体となる^{[4][5]}。プロトン電子混合伝導体では電荷移動反応が二相界面でも進行し反応場拡大が期待できる。

以上を踏まえ、本研究では図2のような理想的な電極構造の設計を目指し、電極触媒の作製及び電解合成反応の検討を行った。得られた実験結果を基に、材料・構造・輸送特性が反応に与える影響を評価し、高効率合成のための新規電極材料の提案と今後の指針を得る。

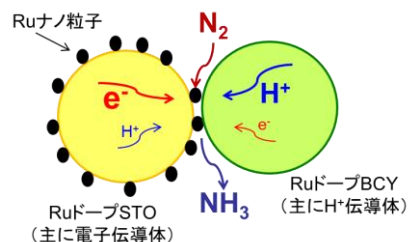


図2 電極モデル

4. 実験方法 電解質には中温域で高いプロトン伝導性を示す $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ を固相法で合成した。電極触媒として、 NH_3 合成電極のカソードには AgPd または固相法で作製した $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Ru})\text{O}_3$ 、 $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ti},\text{Ru})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Y},\text{Ru})\text{O}_{2.95}$ の各サーメット電極を用い、アノードには Pt を使用し、電解質基板に塗布することでセルを作製した。作製したセルを図3の反応装置に設置し、作用極(カソード)に N_2 、対極兼参照極(アノード)に H_2/Ar を供給し、半電池の状態では NH_3 電解合成反応の検討を行った。測定温度は 500°C とした。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、定電位測定を行い、 NH_3 定量分析はイオンクロマトグラフを用いた。

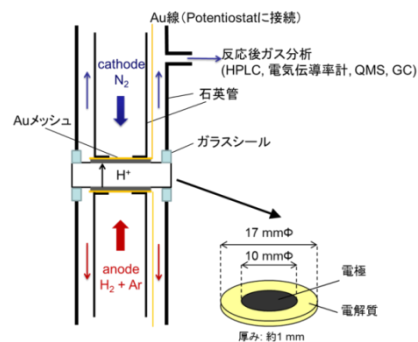


図3 反応装置図

5. 実験結果と考察

5-1. AgPd 電極によるアンモニア電解合成反応の検討

図4は、カソード電極に AgPd ペーストを使用したセルの断面SEM像である。電極電解質界面での密着及び AgPd 電極内での細孔の生成が観測されたが、一部で触媒凝集の進行が確認された。図5は定電位測定時における各電極電位の NH_3 生成量の結果である。各電極電位において NH_3 の生成が観測され、本実験系で NH_3 が電気化学的に合成されることが示唆された。電極電位 -390 mV で最も高い値($2.82 \times 10^{-11}\text{ mol s}^{-1}\text{ cm}^{-2}$)を観測し、ファラデー効率は 0.9% だった。また、 -500 mV 以下のカソード過電圧が大きい電位領域では NH_3 生成量が減少する傾向が見られ、 NH_3 生成反応と競争反応である H_2 生成反応が支配的になることで、 Pd 表面の H_2 被覆率が上昇し NH_3 生成反応が阻害された可能性が考えられる。

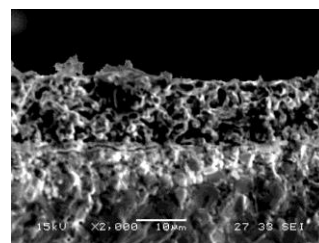


図4 断面SEM像

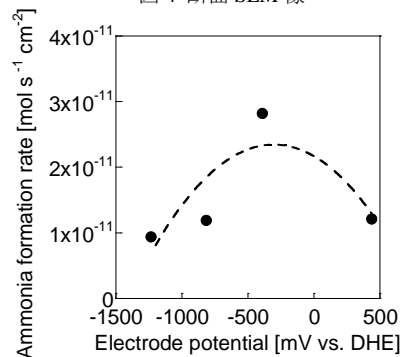


図5 電極電位と NH_3 生成量の関係

5-2. 新規電極触媒の開発

○自己再生型触媒の作製

本研究では、高い電子伝導性を有し還元雰囲気でも安定なペロブスカイト型酸化物として $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3$ に着目した。図6に、固相法で合成した $\text{Ru}10\%$ ドープ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ に関

して、(a)Air 焼成後、(b)3% H_2 還元処理後、(c)還元後 N_2 雰囲気下で焼成を施した試料に関する TEM 像を示す。図より、還元後において粒径 1~5 nm のナノ粒子がペロブスカイト結晶表面に高分散に析出している様子が観測された。析出した粒子の格子縞の面間隔を算出すると約 0.210 nm であり、金属 Ru 結晶の (101) 面間隔 0.206 nm とほぼ一致したことから、観測されたナノ粒子は Ru であると推測され、自己再生型触媒の合成に成功した。一方、 N_2 雰囲気下ではナノ粒子はほとんど観測されず、析出した Ru は再び結晶格子に固溶されたと考えられる。そこで Ru ドープ量及び La/Sr 比を変化させ N_2 雰囲気下での比較検討を行った。その結果、Ru40%の高ドープ LST では N_2 雰囲気後も安定にナノ粒子が析出する様子が確認された。また、(La,Sr)TiO₃ の La/Sr 依存性を確認したところ、La/Sr 比が小さいほど析出量は増加する傾向が見られた。以上を踏まえ本研究では、Ru40%La_{0.4}Sr_{0.4}Ti_{0.6}Ru_{0.4}O₃ (LSTR40)、Ru20%SrTi_{0.8}Ru_{0.2}O₃ (STRO20)、Ru40%SrTi_{0.6}Ru_{0.4}O₃ (STRO40) を使い、プロトン (電子混合) 伝導体の BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ru_{0.1}O_{2.95} と混合し電極に使用した。

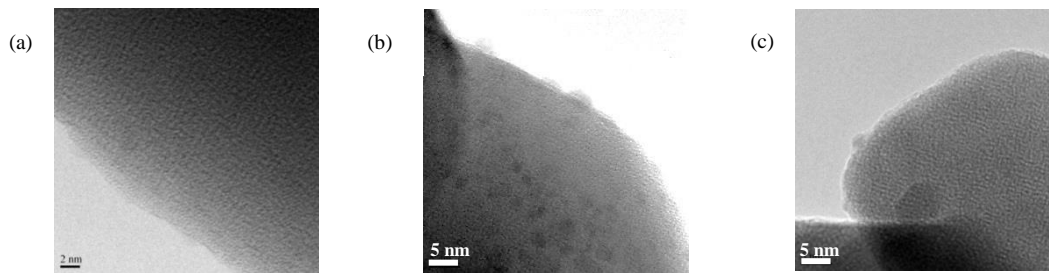


図 6 Ru ドープ LST における TEM 像 (a)Air 焼成後、(b)3% H_2 還元処理後、(c)還元後 N_2 雰囲気処理

○アンモニア電解合成反応の検討

図 7 に STRO40+BCYR10 混合電極における CV 測定結果を示す。カソード分極をかけるると還元電流が観測され、-500 mV (vs. DHE) より過電圧を大きくすると急激に還元電流が増加した。得られた CV より電極反応活性の指標である交換電流密度の算出を行った。ここでは、物質拡散の影響を無視して、Butler-Volmer (式(1)) から反応過電圧 η_{act} と電流密度 i の関係式(2)を算出した。

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \right\} \quad (1) \quad \eta_{act} = \frac{RT}{\beta F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2i_0}\right) \quad (2)$$

i_0 、 β をパラメーターとして過電圧と電流密度のプロットに対して図 8 のようにフィッティングを行い、交換電流密度 i_0 を算出したところ、 $i_0 = 0.0478 \text{ mA cm}^{-2}$ であった。図 9 は電極電位と NH_3 生成量の関係を表しており、 NH_3 生成量 $1.14 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (-806 mV)、ファラデー効率 1.85% (-393 mV) であった。AgPd 電極と比較すると、高分極領域においても高いファラデー効率が得られ、Ru では H_2 吸着被毒が抑制されたと考えられる。

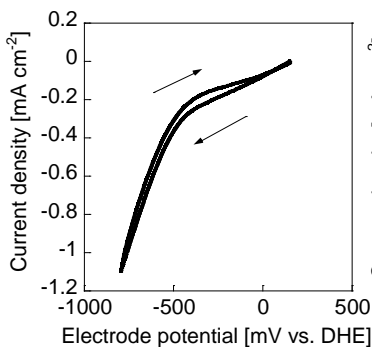


図 7 NH_3 電解合成における CV

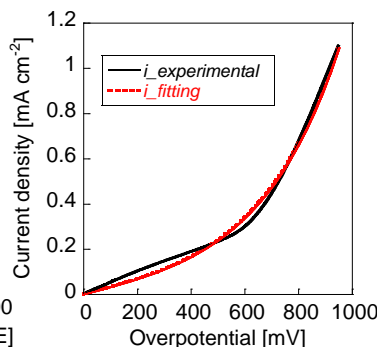


図 8 CV 曲線とフィッティング曲線

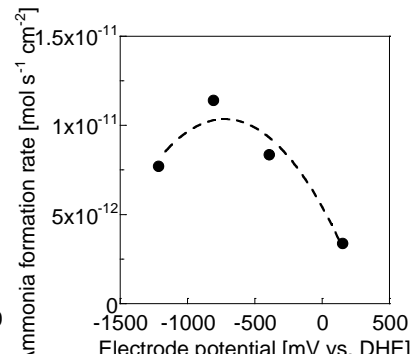


図 9 電極電位と NH_3 生成量の関係

○アンモニア触媒合成反応の検討（構造影響評価）

粒径の違いによる触媒活性を調べるため、AgRu 触媒と自己再生型触媒（STRO40+BCYR10）を用い、N₂ と H₂ を供給して NH₃ 触媒合成反応の検討を行った。図 10 より、Ru 重量あたりの NH₃ 生成速度を比較すると、自己再生型触媒では 10 倍以上速かった。自己再生型触媒では 1~5 nm の粒径であるのに対し、AgRu の粒径は SEM 観察より数 100 nm であった。従って表面積は 100 倍以上大きくなっていると推測され、自己再生型触媒による高分散ナノ粒子化によって単位重量あたりの N₂ 解離活性向上が示唆された。

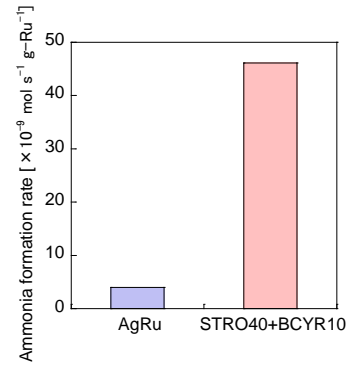


図 10 AgRu と STRO40+BCYR10 の NH₃ 生成量の比較

○プロトン電子輸送特性評価

自己再生型触媒の機能を併せ持ち、プロトン及び電子伝導度の異なる 3 つの電極材料を使用して、NH₃ 電解合成反応の電極物性による比較検討を行った。表 1 に、それぞれの電極における Ru 単位重量当たりの NH₃ 生成量、ファラデー効率、交換電流密度、及び物性値を基に算出した各電極のプロトン・電子伝導度を示す。NH₃ 電解合成反応は N₂ 解離反応(3)が Ru 活性点で進行し、電荷移動反応(4)がプロトン電子混合伝導体上で進行する反応機構が考えられる。表より、交換電流密度が増加するにしたがって、Ru 単位重量当たりの NH₃ 生成速度が速くなる傾向が見られ、電荷移動反応の促進と NH₃ 生成速度の相関関係が示唆された。電極構造や拡散など様々な因子を考慮する必要があるものの、プロトンまた特に電子伝導度の増加が交換電流密度の増大に効いており、NH₃ 電解合成反応の活性向上に有効であることが示唆された。

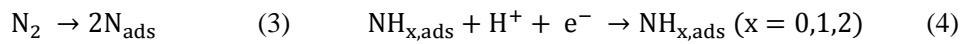


表 1 各電極における NH₃ 生成量・ファラデー効率・交換電流密度及び物性値の関係 (*は推測値を基に計算)

Electrode	STRO40+BCYR10	STRO20+BCYR10	LSTR40+BCYR10
Ammonia formation rate [$\text{mol s}^{-1} \text{ g-Ru}^{-1}$]	1.8×10^{-8}	8.1×10^{-9}	4.1×10^{-9}
Faraday efficiency [%]	1.9	0.23	2.2
Exchange current density i_0 [mA cm^{-2}]	0.048	0.029	0.0046
Proton conductivity [S cm^{-1}]	1.3×10^{-4} *	7.6×10^{-4}	2.1×10^{-5} *
Electronic conductivity [S cm^{-1}]	13	0.28	0.21

6. 結言

本研究では、材料・構造・輸送特性に着目し、NH₃ 電解合成反応における電極触媒の開発と電極反応評価を行った。水素吸着効果に着目し AgPd 電極を用いた検討では、カソード分極の増大により NH₃ 生成量が増加し本実験系での電解合成反応の進行が観測された一方、高分極領域では水素吸着による反応阻害が示唆された。Ru ドープ(La,Sr)(Ti,Ru)O₃ 及び Sr(Ti,Ru)O₃ を用いた検討では、高分散 Ru ナノ粒子の析出が確認され、触媒合成反応の結果から、自己再生型触媒による Ru 高分散微粒子化によって触媒活性向上が示された。また、電解合成反応の検討では、AgPd 電極と比較して各電極電位においてファラデー効率向上が観測された。さらに、輸送特性評価の検討より、交換電流密度と単位重量当たりの NH₃ 生成量に相関関係が見られ、電極におけるプロトン特に電子伝導度の増加が電解合成反応の活性向上に有効であることが示唆された。

参考文献 [1] I. Garagounis et al., *Frontiers in Energy Research*, **2**, 1 (2014). [2] D. Miura and T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428 (2014). [3] Y. Nishihata et al., *Nature*, **418**, 164-167 (2002). [4] H. Matsumoto et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, A488-A492 (2005). [5] H. Matsumoto et al., *Journal of Electroceramics*, **7**, 107-111 (2001).