

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13764

研究課題名(和文) イオン導電体を用いた化学ポテンシャル制御による革新的アンモニア合成法の創生

研究課題名(英文) Development of novel ammonia synthesis by chemical potential control using ionic conductors

研究代表者

酒井 孝明 (Sakai, Takaaki)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：20545131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：窒化物イオン導電性材料としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を、プロトン導電性材料としてMgドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>板を使用し、これらのペレットと板をパラジウム電極によって張り付けて合成セルをとすることで、アンモニア合成セルの作製を行った。また、高プロトン導電性材料としてSrZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub>系酸化物を用いたブロッキング電極型セルについても作製を達成した。400°C～500°Cで電圧を最大10Vまで印加したものの、明確なアンモニア合成は確認されなかった。これにより、今後最適な電極材・電解質材・形状の制御の必要性の指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：The fabrication of ammonia synthesis cell was achieved by using Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pellet as nitride ionic conductor and Mg doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate as protonic conductor. In this case, these pellet and plate were assembled by using palladium paste. In addition, the blocking electrode type ammonia synthesis cell was also fabricated by using Sr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> series oxide. The ammonia synthesis tests were performed by using these cells. However the obvious data, which suggest the possibility of ammonia synthesis, were not obtained. This result suggested the additional necessity of the optimization of electrode material, ionic conductor and the shape control of these materials.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：アンモニア合成 電気化学合成 化学ポテンシャル制御 固体イオニクス

1. 研究開始当初の背景

現在、食糧となる作物の生産で必要となる三大栄養素は窒素、リンおよびカリウムである。このうち窒素は図1に示すハーバー・ボッシュ法で作成したアンモニア由来の化学肥料が比較的大きな部分を占めている。実際に、図2に地球上での窒素源の流れを示すが、総窒素量の40%にあたる1.4億tをハーバー・ボッシュ法による窒素源に依存していることが分かる。試算上では、ハーバー・ボッシュ法によるアンモニアは、約20億人分の食糧を賅っていることになっている。しかしながら、既に現時点においてハーバー・ボッシュ法は人類が年間に消費するエネルギーの数%程度消費しており、今後人口増加に伴いその更なるエネルギー消費が想定されるため、その省エネルギー化を望む声は根強い。

そこで本研究ではハーバー・ボッシュ法よりも省エネルギーでアンモニア合成を可能とする技術の創出を検討した。ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア製造でカギとなるのは、反応を促進するための“高

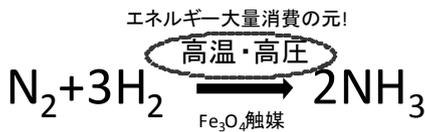


図1 ハーバー・ボッシュ法

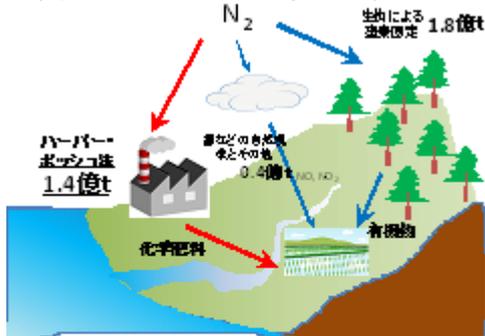


図2 地球上の窒素固定の流れ

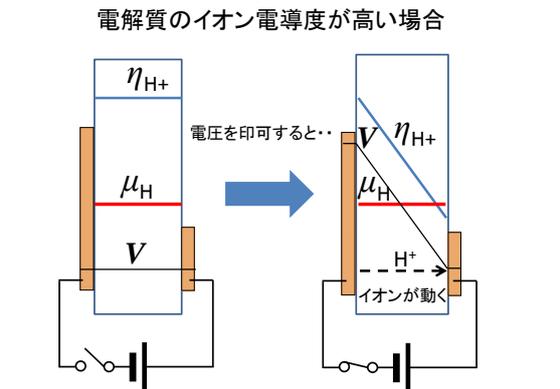
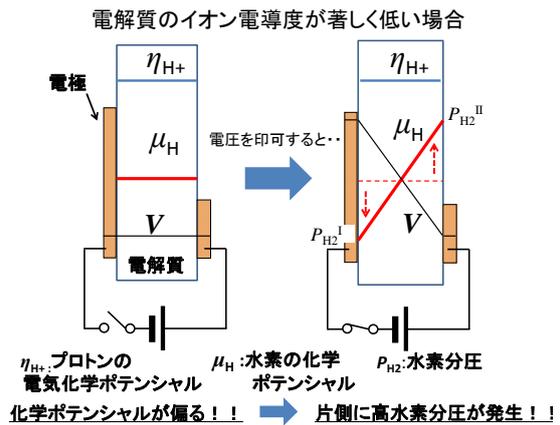
$$V_{emf} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{II}}{P_{H_2}^I} \quad \dots \text{式(1)}$$

温”とそして反応の平衡を生成側に偏らせるための“高圧”であり、またこれらがエネルギー大量消費の元となっている。本研究提案は、このうち高圧を機械的ではなく、電気化学バイアスを用いた化学ポテンシャルにて代替の可能性を検討した。

例えば、燃料電池などの電解質に用いられるイオン導電体(プロトン導電体など)は両端に異なるガス圧( $P_{H_2}^{II}$ ,  $P_{H_2}^I$ )が掛かった場合、式(1)のネルンスト式に従う起電力( $V_{emf}$ )を発生する。これは言い返せば、印可電圧  $V$  をかけることによってそれぞれのガス分圧雰囲気を生み出すことも可能であることも意味する。例えば、プロトン導電体

に0.6Vの電圧を印可した場合、その印可電圧が有効に化学ポテンシャルへと変化される状態であったなら、1気圧水素・400°C下ならば、固体電解質表面は30,000気圧水素に変化する事になり、ハーバー・ボッシュ法で使われる400気圧以上の気圧を容易に生み出すことが出来る。

また、本アイデアでは燃料電池などの電解質に用いられるイオン導電体を用いるが、燃料電池とは真逆にほんどイオンの流れない材料を用いることが出来る。その理由は以下の通りである。図3にイオン電導度が高い場合および低い場合の電圧印可時の化学ポテンシャルの偏りを示す(プロトン導



可動イオンが動いてしまい、化学ポテンシャルの偏りが生まれない

$$\eta_{H+} = \mu_H + FV \quad , F: \text{ファラデー定数} \quad \dots \text{式(2)}$$

図3 化学ポテンシャルの勾配

電体を例にする)。このように通常燃料電池で用いられるイオン導電度の高い材料は電圧印可とともに可動イオンが動いてしまい、化学ポテンシャルの偏りが生まれない(図3下)。一方イオン導電度が著しく低いと中でイオンが動きにくい=電気化学ポテンシャル  $\eta_{H+}$  が傾かず一定になる(図3上)。電気化学ポテンシャル  $\eta_{H+}$ 、化学ポテンシャル  $\mu_H$ 、印可電圧  $V$  には式(2)に示す関係性があるため、イオンが動かない(=電気化学ポテンシャルが傾かない)場合は、化学ポテンシャルが電圧と真逆に傾くことで電気化学ポテンシャルを一定にすることが知られている。従って、この場合、一方は高化学ポテンシャル(高ガス圧)場となっている。

そこで、図4に示すようにそれぞれの導電体に電圧を印可して高化学ポテンシャル面のみを接続すれば、高窒素・水素雰囲気

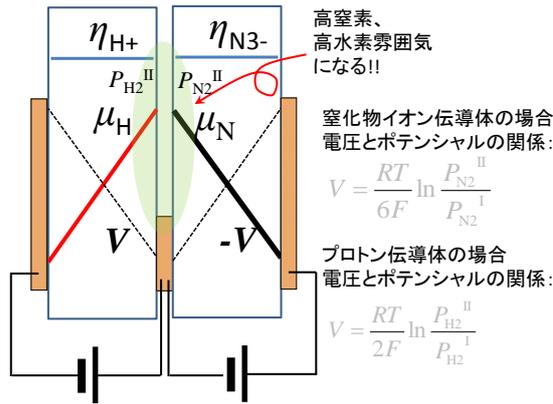


図4 張り合わせによる高圧場の形成

生み出せる可能性がある。

アンモニア合成は1906年にハーバー・ボッシュ法によって行われており、この100年間ハーバー・ボッシュ法を超える技術革新は現れなかった。従って、本研究申請はハーバー・ボッシュ法の変わる革新的技術の創出に挑む研究であり、成功した場合の学術的インパクトは非常に大きい。

実際に成功した場合、本手法は単に電圧印可装置、イオン導電体が2枚と外部から熱を投入する電気炉さえあれば良いだけであり、構造は非常にシンプルである。従って、ハーバー・ボッシュ法のような大型な高圧容器は不要であり、製造は簡易でありかつ小型化が容易であるというメリットも有する。つまり、アンモニアのオンサイト生成装置などにはうってつけの構造である。また、消費エネルギー現行のハーバー・ボッシュ法は26MJ/kgアンモニアに対し、本手法では3MJ/kgアンモニアと約数分の1程度になる試算である。

そこで本研究提案では、イオン導電体に電圧印可し化学ポテンシャル制御をした場にてアンモニア合成を行い、より省エネルギーなアンモニア合成法の創出を目指した。

## 2. 研究の目的

前述のように本研究ではハーバー・ボッシュ法よりもエネルギー消費の少ない代替技術の創出を目的とした。詳しくはハーバー・ボッシュ法が必要とされる、高温・高圧反応場のうち高圧場を化学ポテンシャルで代替することで省エネルギー化する事を目指した。これが達成された場合従来の数分の1程度のエネルギー消費でアンモニア合成が可能となる。本研究提案では、イオン導電体に電圧印可して実際にアンモニア合成を行い、化学ポテンシャル制御型アンモニア合成の可能性を検討し、より省エネルギーなアンモニア合成法の創出を目的と

した。

## 3. 研究の方法

まず電解質の選択となるが、この場合前述のように“出来る限りイオン導電性が低い材料”を使用する。しかしながら、さらに留意すべき点としてはイオン導電性が低くかつ電子伝導を有さない材料を選ぶことである。この場合、高い電子伝導を有する材料は印可した電圧がすべて電子ポテンシャルの勾配に使われるため化学ポテンシャルが発生しないためである。具体的な候補材としては、プロトン導電体にはMgドープした $Al_2O_3$ を用いることを検討する。本材

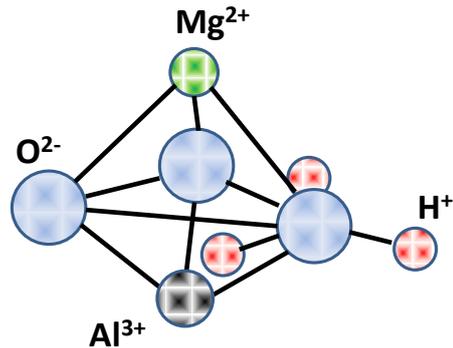


図5 Mgドープ $Al_2O_3$ のプロトンの位置

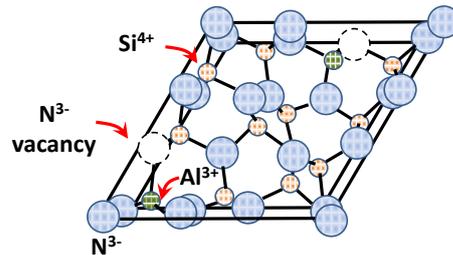


図6 Alドープ $Si_3N_4$ の構造

料は $Al^{3+}$ サイトに $Mg^{2+}$ がドープされており、電荷補償のため図5に示すようにプロトンが固溶しており、プロトン導電性(侵入型イオン導電)を有する事が知られている[1]。また、その伝導率は $1000^{\circ}C$ でも $10^{-6} Scm^{-1}$ と低く、 $400^{\circ}C$ の温度域ではさらに低いと予測され、非常に好適な材料と言える。また、窒化物イオン導電体としては窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )や窒化アルミニウム( $AlN$ )などの室温において電子伝導の非常に低い材料を主眼とする。特に、窒化ケイ素は焼結の際、不純物としてAlが添加されており、図6に示すように一部の4価の $Si^{4+}$ イオンサイトが3価の $Al^{3+}$ イオンに置き換わっていることが考えられる。これにより電気的中性を保つため、 $N^{3-}$ イオンが欠損し $N^{3-}$ イオン空孔が導入されていると推測され、この $N^{3-}$ イオン空孔を介した $N^{3-}$ イオン導電(欠陥型イオン導電)を有すると考えられる。従って、まず現時点で最も有望なこれらの材料を用いて、図7に示すセルを作成した。まず、それぞれの $N^{3-}$ イオン導電体とプロトン( $H^+$ )導電体を図のようにサン

ドイチ状に張り付けることで合成セルとする。

この場合、それぞれの背面および間に電極を取り付けるが、これには  $\text{NH}_3$  の分解特性の低い金などの電極を用いる。そして、外部から電気炉にて  $400^\circ\text{C}$  程度に加熱を行い、また電圧印可も外部からの印可装置にて行う。そしてこの化学ポテンシャル差(局所的高ガス分圧)がついた状態で  $\text{N}_2$  および

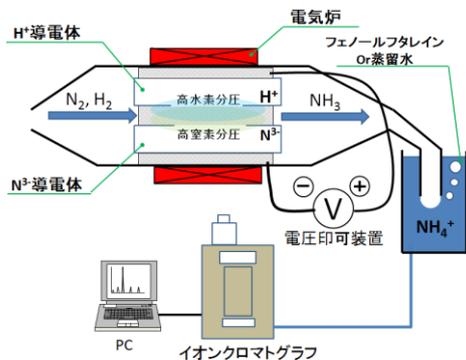


図 7 実験装置

$\text{H}_2$  を導入する事でアンモニア合成が行われるかを確認する。まず簡易的に出口ガスをフェノールフタレイン溶液に通し、 $\text{NH}_3$  が存在するかどうかを確認し、確認された場合はさらに蒸留水に  $\text{NH}_3$  をトラップし、その溶液をイオンクロマトグラフで定量分析することでアンモニア合成量を定量した。

また、さらに高いイオン導電率を有する材料を使用してアンモニア合成も行った。この場合、イオン導電性の高い材料には背面にブロッキング電極を設けてイオンブロッキング状態で化学ポテンシャル差をかけることで用いた。これは前検討でイオン導電性の低い材料ではアンモニア合成が出来なかった場合の異なるアプローチ法でもある。

#### 4. 研究成果

窒化物イオン導電性材として市販の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を、プロトン導電性材料として市販の不純物ドープ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mg ドープ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 板を使用した。これらのペレットと板をパラジウム電極によって張り付けて合成セルを作製した。また、これらのセルのカウンター電極には金電極など塗布して取り付け、集電材には白金リボン付きの白金メッシュを使用した。実際に作製したセルの外観を図 8 に示す。このように合成セルに関しては問題なく作製が達成された。その後、図 8(a) 示すセルを図 8(b) に示すように石英ガラス製の容器に入れ、窒素/水素ガスを混合比 1 : 3 で流量を  $100\text{cm}^3$  として流通させ、 $400\sim 500^\circ\text{C}$  において、最大  $0\text{V}\sim 10\text{V}$  まで印加を行い、そのアンモニア合成の有無を検討した。

この場合、申請書の計画に従って、セル流通後のガスをフェノールフタレイン溶液にてトラップすることで、その変色の有無を確認し、それによりアンモニア合成の有無を検

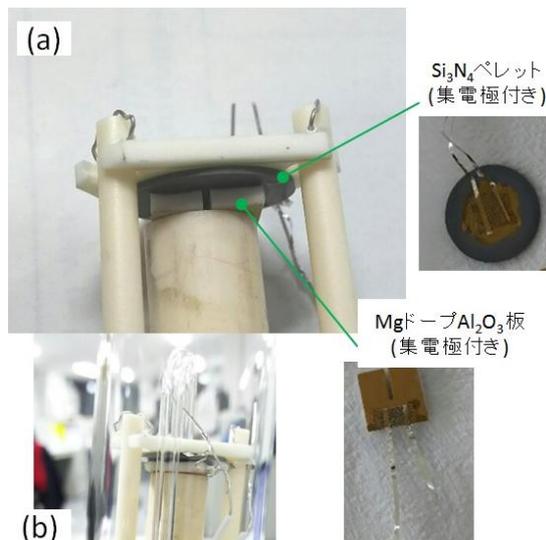


図 8 合成セルの外観

討した。様々な条件下にて実験を行ったものの、フェノールフタレイン溶液の変色等が一切確認されなかったため、アンモニア合成の可能性は確認されなかった。

その理由の一つとしては、イオン導電性が余りにも低い材料を用いたため、適切なケミカルポテンシャルがかからなかったことが考えられる。

そこで、よりイオン導電性の高い材料として、プロトン導電体側を  $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-5}$  (SZCY) に置き換えて実験を行った。この場合、SZCY は固相法にて作製を行い、単相でかつ焼結密度の高いペレットを作製した。これと前述の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ペレットと張り合わせてセルとし、実験を行った。この場合、張り合わせには白金ペーストを用いた。また、流通ガスは同様の窒素/水素ガスが 1 : 3 の混合ガスを流量  $100\text{cm}^3$  で流し、また流通ガスを蒸留水でトラップし、イオンクロマトグラフ (DX-120, 日本ダイオネックス株式会社) にて分析し、アンモニア合成の評価を行った。 $400^\circ\text{C}$ 、 $2\text{V}$  で約 2 時間流通したもののトラップ液のイオンクロマトグラフの結果を図 9 に示す。

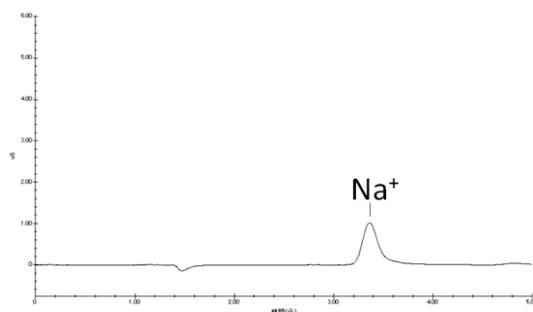


図 9 SZCY 使用セルの  $400^\circ\text{C}$ 、 $2\text{V}$ 、2 時間のイオンクロマトグラフの結果

結果より、セルから蒸発したと思われるナトリウムイオンに帰属されるピークは得られたものの、アンモニウムイオンに帰属されるピークは全く得られなかった。今後電極をルテニウム系に変えるなどの適切な電極・電解

質材の選択や、最適なセル形状の影響についても詳細に吟味する必要が示唆された。

[1]Y.Okuyama, et al., Ionics 18 (2012)85-90

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

1. Takaaki Sakai, Junji Hyodo, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara, “Oxide Ion Conductivity of LaYbO<sub>3</sub> type Proton Conducting Oxide Evaluated by Oxygen Isotope Exchange Method”, 18<sup>th</sup> international conference on solid state protonic conductors (SSPC-18), 2016年9月20日, Oslo, Norway.

2. 酒井孝明, 兵頭潤次, 石原達己, 奥山勇治, 「LaYbO<sub>3</sub>系プロトン伝導性酸化物の酸素イオン伝導度の評価」, 第83回電気化学会 2016年3月29日, 吹田市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 孝明 (SAKAI TAKAAKI)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20545131