

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760726

研究課題名(和文)水素貯蔵媒体としての液体アンモニア利用のための高効率電気分解セルの構築

研究課題名(英文)Design of high efficiency electrolysis cell for liquid ammonia utilization as hydrogen storage carrier

研究代表者

花田 信子 (Hanada, Nobuko)

筑波大学・システム情報系・助教

研究者番号：00606634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：液体アンモニアから水素を取り出す高効率な電気分解セルの構築のために、電極形態及び電極材料の検討を行い液体アンモニア電気分解に対する過電圧低減効果を明らかにした。電気めっきにより作製した白金黒電極の電極形態の影響を調べた結果、電極反応表面積ではなく、Pt担持量とPt粒子径が過電圧低減に寄与することが示された。またPt電極を用いた電極反応において、アノード過電圧はカソード過電圧の5倍大きいことが分かった。アノード過電圧を低減するPt-Ru電極を適用することで、理論分解電圧付近である0.1Vでの液体アンモニア電気分解反応が示された。

研究成果の概要(英文)：The overvoltage reduction effects of electrode morphology and materials on liquid ammonia electrolysis were investigated to design high efficiency electrolysis cell for generating hydrogen from liquid ammonia. For Pt-black electrodes prepared by electrodeposition, it is clarified that the overvoltage reduction does not relate to the electrode surface area, but relates to both of Pt deposition amount and size of deposited Pt particles. For the electrolysis by using Pt plate electrode, anode overvoltage is five times as large as cathode one. Ammonia electrolysis with the emission of hydrogen gas was performed at 0.1 V around theoretical electrolysis voltage by adapting Pt-Ru electrode which can reduce the anode overvoltage.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：水素貯蔵媒体 液体アンモニア 水素生成 電気分解 過電圧低減 電気めっき

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーを蓄えるために水素を利用するエネルギー社会の実現に向け、体積エネルギー密度の低い水素を安全に輸送・貯蔵する技術の開発は、極めて重要な解決すべき課題である。課題解決に向け、圧縮水素、液体水素、各種水素貯蔵材料、有機ハイドライドなどを用いた水素供給システムが検討されてきた。これらと並ぶものとして、近年アンモニアを水素貯蔵媒体として利用することが日本やアメリカを中心に見直されている。アンモニアは約 1.0 MPa 下で室温にて液化する。そのため、液体アンモニアは液体水素の 1.5 倍の体積水素密度 ($107.3 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$) を有し、さらに水素吸蔵合金や有機ハイドライドを上回る 17.8 重量%もの質量水素密度を有するという優位性を持つ。毒性を持つため人体への影響が懸念されるが、デンマークの Risø National Laboratory での検討結果より総合的に見て現在使用されている燃料と危険度は変わらないとの報告がされている⁽¹⁾。アメリカでは 2004 年からアンモニアの国際会議が開催され、日本においても 2009 年頃より各種学会でアンモニア利用のシンポジウムが開かれており、これに伴いアンモニア利用に関する研究報告数が増加しつつある。

著者らは、液体アンモニアから水素を取り出す方法として液体アンモニアの直接電気分解に着目し、2010 年に世界で初めて成功した。アミドイオン (NH_2^-) を介した電気化学反応を仮定して、アルカリ金属アミドを支持電解質として加えた。その結果、液体アンモニアの直接電気分解により室温で水素が放出されることを実証した⁽²⁾。

支持電解質の種類について検討した結果、アルカリイオンの溶媒への溶解度に依存して $\text{LiNH}_2 < \text{NaNH}_2 < \text{KNH}_2$ の順番に電流密度が高くなり、検討したアルカリ金属アミドの中で、 KNH_2 が最も良い支持電解質であることが分かった。さらに、 KNH_2 の濃度について検討した結果、濃度が高いほど同電圧での電流密度が大きくなり、5 mol/L の濃度の場合に 2 V で $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を達成した。

液体アンモニアの熱力学的安定性は水に比べると 1/10 以下であることから理論分解電圧が 0.077 V となり、水の理論分解電圧 (1.23 V) のわずか 6% の電圧で水素を取り出せる。しかし、実験結果では支持電解質によらず分解開始電圧は 1 V 付近で、電極反応の過電圧が格段に大きいことを示していた。これを 0.077 V 付近まで下げるように改善し、反応のエネルギー変換効率を上げることが課題として挙げられた。

2. 研究の目的

液体アンモニアから水素を取り出す高効率な電気分解セルの構築のために、電極形態及び電極材料の検討を行い、液体アンモニア電気分解に対する過電圧低減効果を明らか

にした。本研究にて行った各実験の目的を以下に示す。

(1) 白金黒電極適用による過電圧低減効果

電気めっきにより作製した白金黒電極の白金担持量と表面形態が液体アンモニアの電気分解特性及ぼす影響を評価する。

(2) 電極反応過電圧特性評価と過電圧低減に向けた適切な電極触媒の選定

Pt 電極を用いた場合のアノード及びカソード過電圧特性を評価する。さらに、それぞれの過電圧の低減に向けた最適な電極触媒の選定を行う。

3. 研究の方法

(1) 白金黒電極適用による過電圧低減効果

電気めっきの堆積電流密度と堆積時間を変化させて、Pt 板 (Pt plate: $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$) 上に Pt 粒子を担持し、様々な白金担持量や表面形態を有する白金黒 (Pt-black) 電極を作製した。電解液には 1M HCl と 1mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合したものを用い、温度 58°C 、攪拌回転数 60 rpm の条件で電気めっきを行った。

作製した Pt-black 電極に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) による表面形態観察を行うと共に、電極上粒子の粒径を複数個の平均より求めた。各電極の活性表面積を求めるために、硫酸水溶液 ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$) 中でのサイクリックボルタムメトリー (CV) 測定を走査速度 $10 \text{ mV}/\text{s}$ 、走査範囲 $-0.15 \sim 1 \text{ V}$ で行った。CV 曲線から水素原子脱着電荷量を求め、電極活性表面積を算出した。液体アンモニアの CV 特性は、図 1 に示す 2 電極系測定セルを用いて評価した。密閉セル内部に支持電解質として KNH_2 を 1 M 入れ、 NH_3 を 12 mL 導入した。測定条件として、走査速度 $1 \text{ mV}/\text{s}$ 、走査範囲 $0 \sim 2 \text{ V}$ 、走査回数 3 cycle、セル温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。

CV 測定で最も過電圧低減効果が得られた Pt-black 電極を用いて、クロノアンペロメトリー (CA) 法による定電圧での評価を行った。CV 測定結果より電圧は 0.5 V として、10 時間電解した。電気分解反応が正常に行われたかを確認するため、セル内部のガスをガスクロマトグラフィー (GC) 分析した。

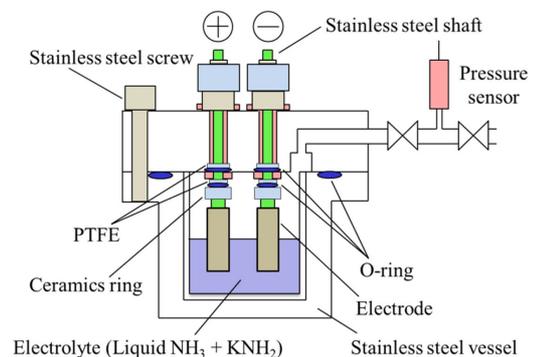


図 1 2 電極系液体アンモニア電気分解セル

(2) 電極反応過電圧特性評価と過電圧低減に向けた適切な電極触媒の選定

アノードおよびカソード過電圧の分離

アノードおよびカソード過電圧を3電極法により分離し、各過電圧の大きさを評価した。3電極系電気分解セルは2電極系電気分解セル(図1)と同じ構造であり、3電極が取り付けられるように拡張されている。密閉セル内部に支持電解質として KNH_2 を1M、 NH_3 を15mL導入し、作用電極と補助電極にPt plate、疑似参照電極としてPt線(0.8mm)を用いた。走査速度1mV/s、走査範囲-1~2V、走査回数1cycle、セル温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、CV測定を行った。

各電極反応過電圧低減に向けた触媒選定

過電圧低減に向けた各電極反応における電極材料の検討を行った。(2)-と同様の3電極系電気分解セルを用い、各種電極を作用電極としてCV測定を行った。測定条件は、(2)-と同一とした。3d、5d遷移金属の中から選定したNi、Co、Fe、Pt、Ir板電極およびアンモニア水溶液の電気分解において、アノード過電圧の低減効果のあるPt-Ir板電極(Pt 80%-Ir 20%)を作用電極とした。また、電気めっき法により作製したRu、Pt-Ru電極も作用電極として用いた。Ru電極は、電解液に1M HClと5mM $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を混合したものをを用いて 78°C で攪拌回転数60rpmで保持し、 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 、3000sで電気めっきして作製した。Pt-Ru電極は、電解液に1M HClと5mM $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、5mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合したものをを用い、Ru電極と同一条件で保持して、 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 、3000sで電気めっきして作製した。

4. 研究成果

(1) 白金黒電極適用による過電圧低減効果

表1にPt plate電極及びPt-black電極のPt担持量とPt粒子粒径、電極活性表面積を示す。Pt-black電極(b)~(e)は、堆積時間が長くなるにつれてPt担持量が増加しており、(b)では最も多い10.1mgとなった。Pt担持量をさらに増やすために、堆積時間を(b)の2

倍にして電極(f)を作製した結果、12.1 mgのPtが担持された。

SEM観察像から概算したこれら電極のPt粒子粒径は、堆積電流密度が高いほど小さくな

り、Pt-black電極(e)で $0.2\ \mu\text{m}$ と最も小さくなった。堆積電流密度が高いことにより、Pt核生成のためのサイトがPt基板上で増加するためと考えられる。粒子サイズの影響を確認するために、Pt粒子粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ でPt-black電極(f)と同等のPt担持量を持つPt-black電極(g)を作製した。SEM観察の結果、電極(f)、(g)それぞれ $0.4\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m}$ のPt粒子層の上に、 $1.0\ \mu\text{m}$ 、 $0.6\ \mu\text{m}$ のPt粒子の塊が形成されていた。Pt担持量が10mg以上になると粒子の塊が形成され、それ以上担持層は厚くならず担持量がほぼ飽和に達していると考えられる。

図2にPt plate電極(a)およびPt-black電極(b)~(g)を用いた液体アンモニアの電気分解におけるCV特性を示す。CV曲線は反応が落ち着いた3cycle目の順方向を用いた。電極(b)~(f)に関して、Pt担持量が増加するにつれて、電流密度 $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ での電圧値はPt-black電極(e) $0.76\ \text{V}$ 、(d) $0.54\ \text{V}$ 、(c) $0.50\ \text{V}$ 、(b) $0.45\ \text{V}$ 、(f) $0.44\ \text{V}$ と低減した。最も多いPt担持量を持つ電極(f)は、Pt-plate電極(a)の $1.0\ \text{V}$ に対して $0.56\ \text{V}$ 低減した。白金黒電極は、アンモニア電気分解反応の過電圧を低減する効果を持つことが明らかになった。

これらの電極の電極活性表面積を比べると、表1に示すように(f)を除いて、Pt担持量が増加しても表面積はほぼ一定となっ

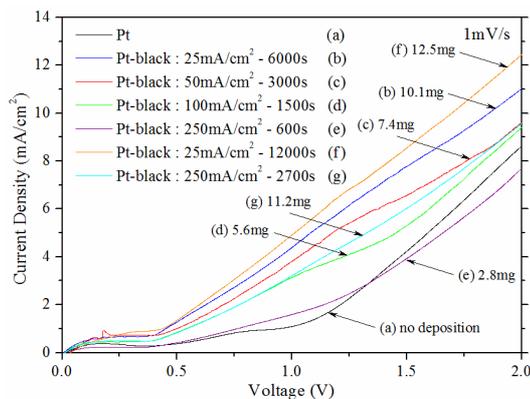


図2 Pt-plate電極(a)及びPt-black電極(b)~(g)を用いた液体アンモニアCV特性(3cycle目)

表1 Pt電極及びPt-black電極の堆積電流密度、堆積時間とPt担持量、粒子粒径、電極活性表面積

電極	堆積電流密度 [mA/cm ²]	堆積時間 [s]	Pt担持量 [mg]	Pt粒子粒径 [μm]	電極活性 表面積 [cm ² /cm ²]
Pt plate (a)	-	-	-	-	3.7
Pt-black (b)	25	6000	10.1	0.4	45.6
Pt-black (c)	50	3000	7.4	0.4	41.9
Pt-black (d)	100	1500	5.6	0.3	58.5
Pt-black (e)	250	600	2.8	0.2	52.8
Pt-black (f)	25	12000	12.5	0.4 and 1.0	126.4
Pt-black (g)	250	2700	11.2	0.2 and 0.6	126.9

いることが分かる。このことから、電気分解開始電圧の低下は、白金黒電極の活性表面積とは関係はなく、Pt 担持量の増加のみに依存していることが明らかになった。これは、Pt 担持層が厚くなっていることに関係すると考えられる。

2.0 V での電流密度も白金担持量が増えるにしたがって、Pt-black 電極(d)9.4 mA/cm²、(c)9.5 mA/cm²、(b)10.8 mA/cm²、(f)12.2 mA/cm²と増加しており、高電位での電気化学特性も改善されている。しかし、粒子粒径が0.2 μm と小さい電極(e)については、2.0 V での電極密度はPt plate 電極(a)の値よりも低くなった。Pt 粒子粒径が0.2 μm でPt-black 電極(f)と同等の10 mg 以上のPt 担持量を持つPt-black 電極(g)についても、(f)に比べると2.0 V での電流密度が小さくなった。これは、粒径が小さいために粒子間に水素ガスや窒素ガスの気泡がつまり、電流密度が高くなるにつれて気泡を放出させるための過電圧が大きくなったことが要因と考えられる。

これらの結果から、平板電極にPt 粒子を担持させる場合には粒径の大きさが重要なパラメータとなり、ある程度は粒子間に隙間を形成させてPt 担持量を増やすことで過電圧を低減できることが分かった。

また、Pt-black 電極(f)を用いて0.5V での定電圧測定を行った際のCA 特性およびセル温度と圧力変化を図3 に示す。CA 特性の初期電流密度は2.6 mA/cm²であり、電極表面に電気二重層領域の形成が行われることで大きな値となっている。電気分解反応は4 時間後に落ち着き、電流密度は0.53 mA/cm²付近にて一定値となる。圧力は0.968 MPa から0.989 MPa まで変化し、最終的に0.021 MPa のガス生成が確認された。ここで、表2 に生成されたガスのGC 分析結果を示す。5 回の平均値か

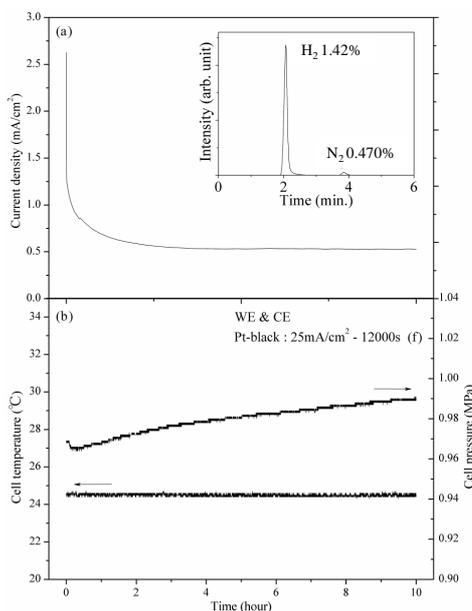


図3 Pt-black 電極(f)を用いた0.5 V-10 hour 定電圧電気分解試験((上図): CA 特性、(下図): セル温度および内部の圧力変化

表2 Pt-black 電極(f)を用いた定電圧電気分解試験(0.5 V-10hour)後のセル内部に存在するガスに対する5回のGC分析結果

	H ₂ 濃度 [%]	N ₂ 濃度 [%]
1st	1.4250	0.4740
2nd	1.4331	0.4701
3rd	1.4143	0.4666
4th	1.4053	0.4683
5th	1.4050	0.4685
平均値	1.42 ± 0.01	0.470 ± 0.003
H ₂ /N ₂	3.02 ± 0.02	

ら水素および窒素ガスは H₂ / N₂ = 3.02 ± 0.02 の割合であり、電気分解反応が起こっていることが分かる。また、生成ガス濃度が非常に低い理由としては、0.5 V 時の電流密度が0.53 mA/cm² と小さな値であることが原因と考えている。

(2) 電極反応過電圧特性評価と過電圧低減に向けた適切な電極触媒の選定

アノードおよびカソード過電圧の分離

3 電極法において、Pt 電極を用いた際のアノードおよびカソード反応における CV 曲線を図4 に示す。正電位ではアノード反応(N₂ 生成)、負電位ではカソード反応(H₂ 生成)が起きる。電流密度±1 mA/cm² における電位を比較した結果、アノード反応では1.05 V、カソード反応では-0.22 V となった。この結果より、N₂ を生成するアノード過電圧絶対値はH₂ を生成するカソード過電圧絶対値の約5 倍大きいことが分かった。このことから、N₂ を生成するアノード反応が液体アンモニア電気分解反応における律速であることが示唆された。以上の結果により、更なる過電圧低減を目指すためには、アノード過電圧を減らすことが可能な電極触媒の選定が必要である。

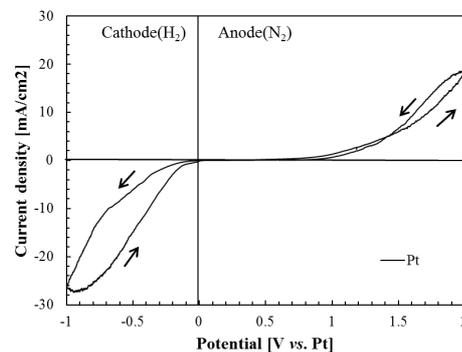


図4 3 電極法によるPt 電極を用いた際のアノードおよびカソード反応のCV 曲線(1cycle 目)

各電極反応過電圧低減に向けた触媒選定
 3d 遷移金属(Ni, Co, Fe)を作用電極に用いた場合の3電極法による液体アンモニア電気分解反応における順方向の CV 曲線を図 5 に示す。アノード反応において、高電位側では Ni 電極を用いることで Co, Fe 電極よりも高い電流密度が得られた。また、Ni 電極を用いることで Co, Fe 電極と比べてより低い電位で電流密度が上昇し始めた。カソード反応において、低電位側(絶対値)では各電極触媒ともに電流密度に顕著な差は見られなかったが、-1.0 V では Ni 電極を用いることで Co, Fe 電極よりも高い電流密度が得られた。これにより、3d 遷移金属電極の中では Ni 電極が最も優れた CV 特性を示すことが分かった。5d 遷移金属(Pt, Ir, Pt-Ir)を用いた際の結果を図 6 に示す。アノードおよびカソード反応において、低電位側(絶対値)では各電極触媒における電流密度に顕著な差が得られず、過電圧は同等であることが分かった。高電位側(絶対値)では Pt-Ir 電極を用いることで Pt, Ir 電極よりも高い電流密度が確認できた。以上の結果より、3d, 5d 遷移金属電極の中では、Ni と Pt-Ir 電極が良い触媒特性を有することが分かった。

また、アンモニアの熱分解に対して高い触媒効果を発揮する Ru を液体アンモニア電気分解へ適用して触媒効果を評価した。電気めっき法により作成した Ru 電極と Pt-Ru 電極、および比較のために Ni 電極と Pt 電極の CV 測定結果を図 7 に示す。Ru 電極及び Pt-Ru 電

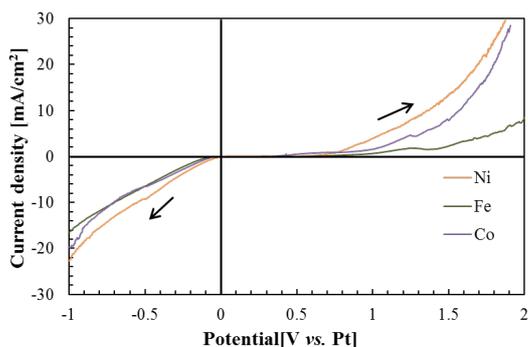


図 5 3電極法による3d遷移金属電極を用いた際のCV曲線(1cycle目)

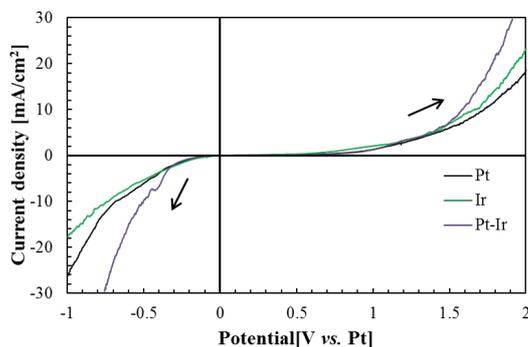


図 6 3電極法による5d遷移金属電極を用いた際のCV曲線(1cycle目)

極は1cycle目のCV曲線が安定しなかったため、3cycle目のCV曲線で比較する。Ru電極の電極表面構成元素はRu:100at%、Pt-Ru電極はPt:51at%、Ru:49at%でありほぼ同じ割合で存在している。アノードおよびカソード反応において、Ru電極により1.0V以下の低電位でのCV特性が改善した。しかしながら、高電位側ではPtを有するPt-Ru電極を用いることでCV特性が改善した。これらの結果より、Ru触媒は1.0V以下の領域に対して過電圧低減に有効であるが、2.0V付近に関してはPt触媒に優位性があると推察された。Pt-Ru電極は両方の特性を併せ持っているため、全体的にCV特性が改善した。Pt-Ru電極を用いることで、アノード反応の過電圧を大幅に低減させPt板と比べて0.84V過電圧が低下した。以上の結果から、両電極反応の過電圧低減に効果があった触媒の活性は「Pt-Ru > Ru > Ni >> Pt」であった。

最も良い特性を示したPt-Ru電極を両極に用いた際の2電極法によるCV測定結果の3サイクル目の順方向CV曲線を図8に示す。電流密度が1.0 mA/cm²のときの電圧値をPt電極と比較すると、Pt電極では1.0Vであったのに対しPt-Ru電極では0.13Vであった。このことからPt-Ru電極を用いることで0.1Vでの電気分解も可能であると考えられる。そこで、Pt-Ru電極を用いて、0.1VでCA測定を行い、生成ガスをGC分析した。CA測定時のCA特性とGC分析プロファイルを図9に、GC分析結果を表3に示す。CA特性の初期電

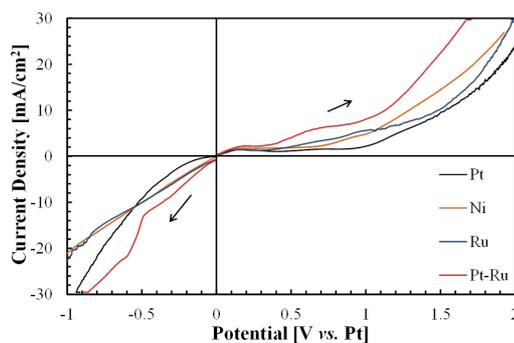


図 7 3電極法によるPt, Ni, Ru, Pt-Ru電極を用いた際のCV曲線(3cycle目)

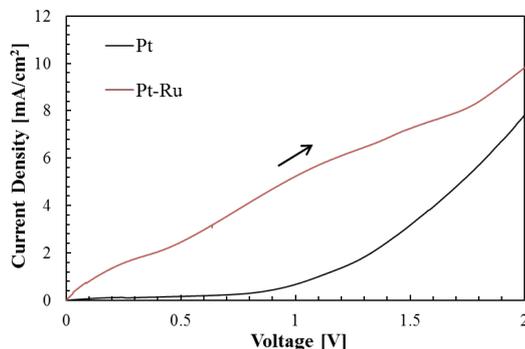


図 8 2電極法によるPt及びPt-Ru電極を用いた際のCV曲線(3cycle目)

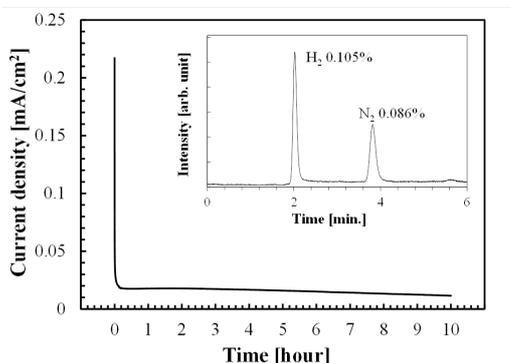


図9 Pt-Ru 電極を用いた 0.1 V-10 hour 定電圧電気分解試験における CA 特性、(挿入図): GC 分析結果

表3 Pt-Ru 電極を用いた定電圧電気分解試験(0.1 V-10hour)後のセル内部に存在するガスに対する 5 回の GC 分析結果

	H ₂ 濃度 [%]	N ₂ 濃度 [%]
1st	0.0114	0.0856
2nd	0.0108	0.0830
3rd	0.0102	0.0852
4th	0.0100	0.0868
5th	0.0099	0.0901
平均値	0.0105 ± 0.0006	0.086 ± 0.002
H ₂ /N ₂	0.122 ± 0.009	

流密度は 0.218 mA/cm² であり、数秒後に急峻な電流密度の低下が見られた。これは電極表面に電気二重層領域の形成が行われていることを意味する。電気分解反応は 1000 s 後には 0.018 mA/cm² 付近にて落ち着き、その後は時間経過と共に徐々に電流密度の減少が見られた。電流密度が低い状態が続くと、発生する気泡が電極表面に留まることで反応面積が徐々に減少し、過電圧が時間経過と共に上昇してしまうと考えられる。総電荷量は 2.3C と非常に低い値であった。表3の GC 分析結果から電解後に水素および窒素ガスの生成が認められた。これまで液体アンモニアの電気分解反応は Pt-black 電極を用いた 0.5 V が最低値であったが、Pt-Ru 電極を用いることで 0.5 V 以下の電極過電圧が減少し、電気分解反応はほぼ理論分解電圧値 (0.077 V) 通り、0.1 V で起こることが実験により明らかになった

(3)まとめ

電極形態及び電極材料の検討を行い液体アンモニア電気分解に対する過電圧低減効果を明らかにした。電気めっきにより作製した白金黒電極の電極形態の影響を調べた結果、電極反応表面積ではなく、Pt 担持量と Pt 粒子径が過電圧低減に寄与することが示され、0.5V での水素放出反応が確認された。また Pt 電極を用いた電極反応において、アノード過電圧はカソード過電圧の 5 倍大きいことが明らかになった。アノード過電圧を低

減する Pt-Ru 電極を適用することで、理論分解電圧付近である 0.1V での液体アンモニア電気分解反応が示された。今後は、理論分解電圧付近での電流密度の向上をアノード過電圧低減メカニズムの解明とともに進めていく。

参考文献

- (1) N. J. Duijn, F. Markert, J. L. Paulsen, <http://130.226.56.153/rispubl/SYS/syspdf/ris-r-1504.pdf>
- (2) N. Hanada, S. Hino, T. Ichikawa, H. Suzuki, K. Takai and Y. Kojima, "Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia", Chem. Commun. 46 (2010) 7775-7777

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計6件)

Nobuko Hanada, Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia, 6th Forum on New Materials(招待講演), 2014年6月16日、Montecatini Terme, Italy
北川卓、花田信子、石田政義、液体アンモニア電気分解への Ru 電極触媒適用による過電圧低減、2014年電気化学会第81回大会、2014年3月31日、関西大学
Nobuko Hanada, Rai Dan, Suguru Kitagawa, Masayoshi Ishida, Takayuki Ichikawa and Yoshitsugu Kojima, Reduction of electrolysis voltage of liquid ammonia for hydrogen generation, THERMEC ' 2013(招待講演), 2013年12月6日、Rio Hotel, Las Vegas, USA
段磊、花田信子、石田政義、液体アンモニア電気分解におけるアノード及びカソード反応での過電圧特性評価、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月18日、岡山大学
北川卓、花田信子、石田政義、市川貴之、小島由継、液体アンモニア電気分解への白金黒電極適用による過電圧の低減、2013年電気化学会第80回大会、2013年3月31日、東北大学
花田信子、段磊、北川卓、石田政義、市川貴之、小島由継、液体アンモニア電気分解における電気化学特性、化学工学会第44回秋季大会、2012年9月21日、東北大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

花田 信子 (HANADA, Nobuko)
筑波大学・システム情報系・助教
研究者番号: 00606634