

令和元年6月13日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18255

研究課題名(和文) 触媒を付与した窒素吸蔵材料電極適用による液体アンモニア電気分解反応の過電圧低減

研究課題名(英文) Overtoltage decrease of liquid ammonia electrolysis by electrode of nitrogen absorbing material with electrocatalysts

研究代表者

花田 信子 (Hanada, Nobuko)

早稲田大学・理工学術院・講師(任期付)

研究者番号：00606634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：液体アンモニアから電気分解により水素を取り出す際の課題として、窒素放出を伴うアノード反応の過電圧が大きいことが挙げられる。一元系および二元系触媒電極を適用して、アノード反応の評価を行った。一元系触媒の効果を調べるために、窒素との結合のしやすさが異なる触媒金属を用いた。低電位での各触媒金属における電流密度を金属窒化物生成エンタルピーに対してプロットすることにより火山型の相関関係が得られることが明らかになった。二元系触媒はPt-Fe系を検討し、粒子レベルおよび原子レベルでの複合化どころにおいても、一元系触媒よりもアノード反応活性が下がることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素キャリアとしての液体アンモニアから電気分解により水素を取り出す方法の研究を行った。窒素放出を伴うアノード反応の過電圧を下げるために、一元系もしくは二元系触媒電極を適用した。窒素との結合のしやすさが異なる一元系触媒金属を用いた場合は、低電位での各触媒金属における電流密度と金属窒化物生成エンタルピーの間に相関関係が得られることが明らかになった。二元系触媒は粒子レベルおよび原子レベルでの複合化の影響を調べ、今回検討したPt-Fe系触媒では、一元系触媒よりもアノード反応活性が下がることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The anode reaction with nitrogen desorption has much larger overpotential than that of a cathode reaction in the electrolysis of liquid ammonia for hydrogen generation. The anode reaction properties were investigated using mono catalyst and binary catalyst electrodes. The catalyst effect on anode reaction was investigated by focusing on the metal nitride formation enthalpy which corresponds to the strength of metal-nitrogen bond. By plotting the current density at the low potential against the metal nitride formation enthalpy, the volcano plot was obtained. The binary metal catalysts of Fe and Pt (Fe-Pt) composited in nanoparticle size or atomic size (alloyed) were prepared. The current density of both Fe-Pt electrodes were lower than that of mono-Fe and mono-Pt at the low potential.

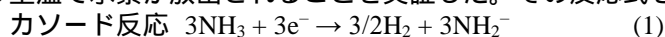
研究分野：材料科学

キーワード：液体アンモニア 水素キャリア 二元系触媒 電気分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は、エネルギー貯蔵・輸送のためのキャリアとして見ると体積エネルギー密度の低さが課題となる。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、さらに有機ハイドライドやメタノールを上回る 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。また、アンモニアは室温で約 1.0 MPa 下において容易に液化する。エネルギーの消費地において燃料電池により電力や熱を供給するためには、液体アンモニアから効率よく純水素を取り出す必要がある。アンモニアの一般的な分解方法である熱分解では、約 700°C という高温が必要になる。そのため、著者の提案している液体アンモニアの直接電気分解では、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、水の分解電圧(1.23 V)のわずか 6%の電圧により室温で水素を取り出せ得る。液体アンモニアの電気分解を実現させるために、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。その反応式を以下に示す。



分解電圧が 1.0 V と高すぎることが課題として挙げられ、窒素が放出するアノード反応の過電圧が格段に大きいことを明らかにした。理論分解電圧の 0.1 V 付近まで低電圧化させ、さらに十分な水素量を得るために高電流密度化をするためにはアノード過電圧の大幅な低減が必要である。

2. 研究の目的

アノード反応の過電圧低減を図るために当初は、2 種類の触媒を付与した窒素吸蔵材料をアノード電極として適用することを計画した。窒素吸蔵材料をアノード電極として窒素原子を電気化学的に移動させることで律速となる 2 種類の素反応の場を分離させ、それぞれ適切な触媒上で進めさせることで、アノード反応の過電圧低減を図ることを目的としていた。しかし、窒素吸蔵材料の種類を検討するために、水素透過係数が大きいとされる bcc 型金属に対して窒素の拡散係数を調査した結果、水素拡散係数に対して 10 桁程度小さかった。窒素拡散係数が小さすぎることから窒素移動が律速になる可能性が考えられ、2 種類の素反応の場を分離させるのではなく、触媒を直接ナノメートルサイズで複合化させた電極の作製を検討した。複合ナノ粒子を作製する方法として、スパッタ法を採用した。アノード反応は NH_2^- の吸着反応もしくは N_2 の脱離反応が律速になっていると考えられるため、触媒金属と窒素との結合のしやすさが重要となる。そこでまずは、窒素との結合のしやすさが異なる触媒金属を用いて液体アンモニア電気分解を行って、一元系の触媒効果を調べた。次に二元系触媒として、最も窒素との結合の強さが異なる Fe と Pt の二元系金属触媒を作製し評価を行った。粒子レベルの複合化および原子レベルの複合化(合金化)をさせた Fe-Pt 電極に対して、アノード反応活性の違いを調べた。

3. 研究の方法

三電極系にて液体アンモニア電気分解のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を走査速度 10 mV/s 、走査範囲 $0-0.5 \text{ V}$ 、室温で行った。支持電解質として 0.5 M KNH_2 を液体アンモニア中に溶解させた。対極に Pt 板(電極面積: 2 cm^2)、作用極に触媒金属電極(1.5 or 2 cm^2)を用いた。1 MPa 前後と高圧条件下で測定するため、参照極に Pt 線($0.8 \text{ mm}\phi$)を用いた。なお、(2)式の可逆反応が Pt 線上で起こることが分かっており、(2)式の平衡電位(-2.59 V vs. SHE)を基準とした。触媒金属には金属板の電極(Pt, Ni, Fe, Co, Ti, Ta, Ir)、または Ti 板上にスパッタ法で担持した電極(Ru, Au, Ag)を使用した。Fe-Pt 二元系触媒電極は、Ti 板上にスパッタ法で Pt および Fe を担持したものをを用いた。

4. 研究成果

4.1 一元系触媒

図1に一元系触媒金属(Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Ir, Au, Ag, Ti, Ta)電極を用いた場合の液体アンモニア電気分解のアノード反応のCV測定結果を示す。触媒金属の種類によって液体アンモニア電気分解への性能が異なった。 0.3 V にてTi, Ta は約 0.005 mA/cm^2 となり、その他の触媒金属では 0.015 mA/cm^2 以上となった。特にNi, Co, Ru, Irでは、 0.3 V において 0.1 mA/cm^2 以上となり、高い電流密度を示した。図2に示すように、 0.3 V での電流密度を金属窒化物生成エンタルピー ΔH_{MNx} に対してプロットした結果、相関関係が得られることが分かった。窒素

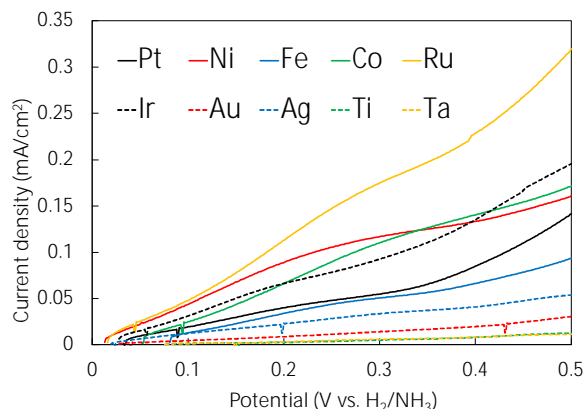


図1 一元系触媒金属電極のCV曲線

との結合が特に強いTi やTaは電流密度が低くなった。また、 ΔH_{fMNx} が $-50 \sim 50 \text{ kJ/mol}$ の領域では火山型のプロットが得られ、窒素との結合が中間の強さである触媒金属にて高電流密度を示すことが明らかになった。電気化学測定前後での金属電極表面の化学状態変化を調べるために、窒素との結合の強さが異なるTi, Fe, Ni, Ptに対してXPS(X線光電子分光)測定を行った。その結果、図3(a)-(c)に示すようにTi, Fe, Niにおいては、CV測定前に金属に起因する Ti^0 , Ni^0 , Fe^0 のピークが見られるが、CV測定後にはこれらのピークが無くなった。つまり、電気分解を行ったことで酸化数が高い触媒金属表面が増加しており、触媒金属表面が窒化していると考えられる。ただ、測定の都合上、一度、空気に晒した後のXPS測定であるため、酸化による影響も一部見えている可能性がある。一方、図3 (d)に示すようにPt のXPS スペクトルを電気分解前後で比較したとき、 Pt^{2+} と Pt^0 のピークの変化は見られなかった。Pt の窒化物生成エンタルピーは $H = 37 \text{ kJ/mol}$ 、酸化物生成エンタルピーは $H = 0 \text{ kJ/mol}$ である。つまり他の金属に比べてPtが酸化数の変化がなかったのは、窒化や酸化がされにくい金属であるためと考えられる。

4.2 二元素系触媒

窒化物生成エンタルピーが正に大きいPt と窒化物生成エンタルピーの小さいFeを組み合わせて二元素系触媒電極を作製し、一元系触媒との比較を行った。Fe-Pt 二元素系触媒電極はスパッタ法により作製し、粒子レベルの複合化および原子レベルの複合化の影響を調べた。図4(a)に示すように粒子レベルの複合化の影響を調べるために、Ti plate上に3nmのFeおよび3nmのPtをスパッタした電極(Pt-Fe)を作製した。3nmのスパッタは完全に膜にはならないので、表面には粒子状のFeおよびPtが存在すると考えられる。また、図4(b)に示すように原子レベルの複合化の影響を調べるために、スパッタしたPtとFeを合金化させた電極(Alloyed Pt-Fe)を作製した。PtとFeが下地のTi plateに拡散するのを防ぐために、まずTi plate表面を窒化させTiN層を形成させた。その上に3nmのFeおよび3nmのPtをスパッタして、PtとFeの合金化および酸化膜除去のために水素雰囲気下600 で熱処理を行った。さらに、スパッタによる影響を確認するためにTi plate上に40nmのPtをスパッタした電極(Pt/Ti plate)を作製して比較を行った。図5にそれぞれの触媒電極に対するアノード反応領域でのCV測定時の0.3Vにおける電流密度の比較を示す。PtのみをスパッタしたPt/Ti plate電極において、電

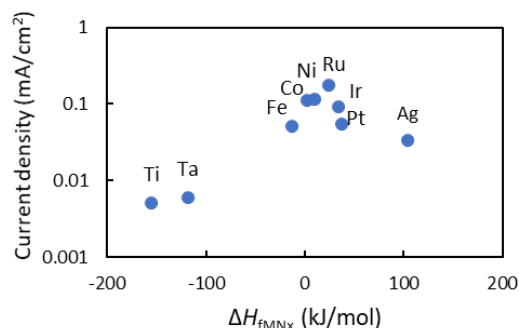


図2 窒化物生成エンタルピー ΔH_{fMNx} と一元系触媒金属電極での電流密度(0.3V vs. H_2/NH_3)の関係

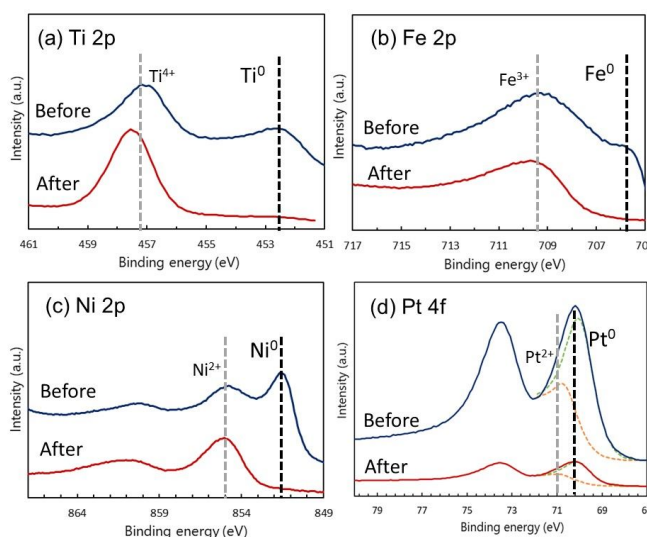


図3 (a) Ti 電極、(b) Fe 電極、(c) Ni 電極、(d) Pt 電極におけるCV測定前後のXPSスペクトル



図4 (a)Pt-Fe および(b)Alloyed Pt-Fe 触媒電極の構造および熱処理条件

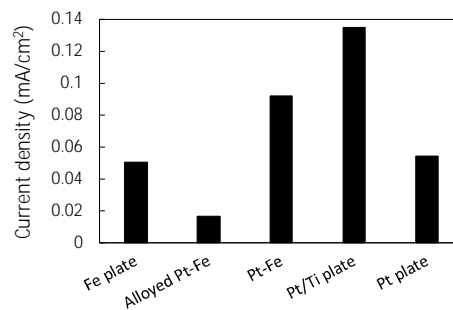


図5 Pt-Fe 触媒電極、Pt 電極、Fe 電極の電流密度(0.3V vs. H_2/NH_3)の比較

流値がPt plateのみよりも2倍以上大きくなった。これはPt/Ti plateの表面積がPt plateに対して2倍程度増加することが確認されており、その影響によるものと考えられる。これに対して、粒子レベルでの複合化を行ったPt-Fe電極では、Pt/Ti plateよりも電流値が下がっておりFe粒子の存在により逆に活性が下がることが分かった。さらに、PtとFeを合金化させたAlloyed Pt-Fe電極では、Pt-Feに比べて1/5以下まで電流密度が減少した。また、Fe plateと比較しても電流密度が低下した。これらの結果より、Pt-Fe二元触媒では、粒子および原子レベルでの複合化どちらにおいても、一元系触媒よりもアノード反応活性が下がることが明らかになった。これは、Feの窒化物生成エンタルピーが大きすぎるために窒化物形成および窒素吸着がしやすく、窒化物生成エンタルピーが小さいPt上でのN₂の脱離反応が起こりにくかったためと考えられる。今後は、窒化物エンタルピーが同等のCo, Ni, Ru, Irの組み合わせにおいて2元系触媒電極の効果を調査する。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)

1. 赤木夏帆, 堀圭祐, 杉目恒志, 野田優, 花田信子, 液体アンモニア電気分解による水素発生のためのアノード触媒の探索, 化学工学会第84年会, 2019年3月13日, 芝浦工業大学, 東京都江東区
2. 花田信子, 水素発生のための高効率アンモニア電気分解, 化学工学会第50回秋季大会(依頼講演), 2018年9月20日, 鹿児島大学, 鹿児島県鹿児島市
3. 花田信子, 液体アンモニア電気分解による水素生成の電気化学特性解明と電極触媒開発, 第130回金属物性研究会「固体中の水素と材料特性」(招待講演), 2018年2月9日, 岡山理科大学, 岡山県岡山市
4. 花田信子, 液体アンモニア電気分解の過電圧低減のための電極触媒開発, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2017年10月27日, 沖縄産業支援センター, 沖縄県那覇市
5. 花田信子, 水素キャリアとしてのアンモニアからの電気分解による水素生成技術, 化学工学会東京大会2017, 2017年8月9日, 早稲田大学, 東京都新宿区
6. Nobuko Hanada, Effect of Pt deposition amount and surface morphology of Pt-black electrodes on liquid ammonia electrolysis for hydrogen generation, The 1st International Symposium on Fuel and Energy HU-ACE (Hiroshima University Advanced Core for Energetics), 2017年7月11日, 広島大学, 広島県東広島市
7. 花田信子, 水素キャリアとしての液体アンモニアの電気分解による水素生成技術, 電気化学会第27回電解プロセス研究会(招待講演), 2016年9月20日, 京都大学, 京都府宇治市

〔図書〕(計1件)

1. 花田信子, 液体アンモニアからの電気分解による水素製造(第5章第3節), 再生可能エネルギーからの水素製造, S&T出版, 2016年, 7ページ

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：野田優

ローマ字氏名：Suguru Noda

研究協力者氏名：杉目恒志

ローマ字氏名：Hisashi Sugime

研究協力者氏名：堀圭祐

ローマ字氏名：Keisuke Hori

研究協力者氏名：赤木夏帆

ローマ字氏名：Natsuho Akagi