

「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革
新的基盤技術の創出」

H27 年度
実績報告書

平成 26 年度採択研究代表者

里川 重夫

成蹊大学
教授

固体電解質を用いた電解セルの電極触媒高性能化による
アンモニア合成システムの開発

§ 1. 研究実施体制

(1)「里川」グループ

① 研究代表者: 里川 重夫 (成蹊大学理工学部、教授)

② 研究項目

固体電解質を用いたアンモニア合成装置の電極触媒設計、新規セル開発

(2)「大友」グループ

① 主たる共同研究者: 大友 順一郎 (東京大学大学院新領域創成科学研究科、准教授)

② 研究項目

プロトン伝導性固体電解質を用いた中温作動燃料電池によるアンモニア合成の速度論的解析

(3)「久保田」グループ

① 主たる共同研究者: 久保田 純 (福岡大学工学部、教授)

② 研究項目

アンモニア合成触媒の原理を応用した電解合成用電極触媒の研究開発

(4)「菊地」グループ

① 主たる共同研究者: 菊地 隆司 (東京大学大学院工学系研究科、准教授)

② 研究項目

アンモニア電解合成セルおよび電解合成システムの最適設計

§ 2. 研究実施の概要

平成 27 年度は高温域(500°C付近)と中温域(200°C付近)で作動する電解セルを試作してアンモニア電解合成を試みた。500°Cの高温型は $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-d}$ (BZY) 及び $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-d}$ (BCY) 系ペロブスカイト型酸化物を中心としたプロトン伝導型電解質となりうる固体材料にアンモニア合成活性の高い Ru を担持した触媒を調製し、触媒単独でのアンモニア合成活性を評価した。既存の高活性触媒(Cs-Ru/MgO)と同程度の高い触媒活性を示すことを確認した。そこで、BCY に Ru 成分を複合化した BCY 系サーメット電極を用いたセルを作製し、アンモニア電解合成実験を行ったところ、Ag-Pd などの既存の金属電極材料を用いた場合に比べて高いアンモニア生成速度が得られることがわかった。

プロトン伝導性固体電解質に $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ を使い、電極触媒には電子・イオン混合伝導体である $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ に Ru をドーピングした材料(LSTR)を還元して、図1のように Ru ナノ粒子を表面に析出させた電極触媒を用いた単セルによる電気化学的なアンモニア合成を試みた。LSTR 複合電極触媒を用いることで、電子およびプロトンを窒素解離能のある Ru の反応場に供給でき、ファラデー効率が上昇することを確認した。

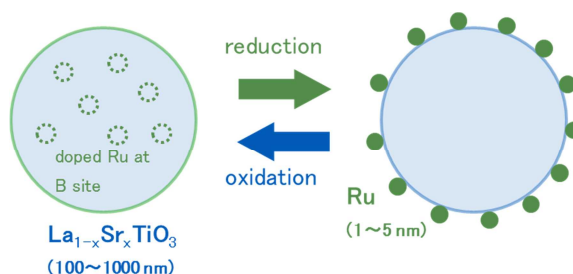


図 1 電極材料(LSTR)からの Ru 析出イメージ

一方、アンモニア合成は熱力学的に低温域の方が有利であることから、中温域(200°C付近)で作動する $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ を電解質に用いた一室型および二室型の電解セルを作製し、水蒸気と窒素から 220°C で電気化学的なアンモニア合成を試みた。どちらのタイプでも $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ オーダーの高いアンモニア生成速度が得られ、ファラデー効率も約 5%を達成するなど、既往の研究よりも優れた性能が得られた。

アンモニア電解合成システム設計においては、電解セルで合成したアンモニアを分離する分離器の検討を行った。分離するガスに水蒸気が含まれる場合は、単純な気液平衡を利用した分離方法ではアンモニアと水蒸気を完全に分離することは不可能であった。はじめに水蒸気を分離することで、気液平衡を利用した分離方法でもアンモニアを分離できることがわかった。