

研究成果報告書

所属機関
早稲田大学

職名
准教授

氏名
花田 信子

研究テーマ

水素発生のための液体アンモニア電解のアノード電流密度向上

研究報告

1. 研究の背景と目的

再生可能エネルギーの余剰電力を有効利用する手段として水素が注目されているが、貯蔵や輸送が課題である。そこで水素貯蔵媒体として液体アンモニアが注目されている。液体アンモニアは17.3 mass%の質量水素密度を持ち、優れたエネルギーキャリアである。また、室温で電解反応が進行し、水素生成が可能である。しかし理論分解電圧は0.077 Vであり、窒素発生反応であるアノード側で高い反応過電圧を持つことが課題である。従ってアノード電極の活性向上による低電位での電流密度の向上が求められる。これまでにRu電極がアノード反応に対して高い活性を持つことが分かっている。そこで本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)膜の3次元スポンジ構造にRuナノ粒子を担持したRu-CNT膜電極の作製を提案する。Ruナノ粒子を担持した3次元電極により電極触媒表面積を増加させ低電位での電流密度の向上を目的とする。ポリオール法によりナノ粒子をCNT膜に担持することによる触媒表面積増大と、水素アニール処理によるRuナノ粒子の還元電極触媒性能への影響を評価した。

2. 研究成果および考察

単層CNT (OCSiAl社製, TUBALLTM)をSDBS水溶液中に超音波で分散後、混酸(硫酸:硝酸=3:1)処理を行い酸化させた。Ruナノ粒子はポリオール法によりCNTに担持した。エチレングリコールに酸化させたCNTとRuCl₃およびNaOHを加え150℃で反応させた後、真空濾過を用いて膜状に成形し、Ru-CNT(φ8mm)を作製した。膜全体に対して、Ru質量割合が30, 60, 90 mass%になる仕込み比で試料を作製した。Ru-CNTに対し水素アニール処理を10 vol% H₂/Arガス中400℃で30分間行いRu粒子を追加還元をした。Ru-CNTは走査型電子顕微鏡(SEM)-エネルギー分散型X線分光(EDS)、X線光電子分光法(XPS)により分析した。Ru-CNT電極を作用極として、0.5 M KNH₂を支持電解質に用いた液体アンモニア中でクロノアンペロメトリー(CA)測定を行い、0.3 V(vs. H₂/NH₃)での電流密度から液体アンモニア電解のアノード反応への電極性能を評価した。ここで「vs. H₂/NH₃」は、 $3\text{NH}_3 + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_2 + 3\text{NH}_2^-$ の平衡電位(-2.59 V vs. SHE)を表す。CO吸着法によりRu触媒表面積測定を行った。

Ru-CNT(30, 60, 90 mass%)電極をEDSで分析したところ、各電極のRu質量割合は26.6, 46.1, 59.6 mass%であった。Fig. 1(a)にRu-CNT電極膜を用いた液体アンモニア電解の0.3 V (vs. H₂/NH₃)でのCA測定300秒における電流密度を示す。Ru担持質量増加に伴う電流密度の増加が確認でき、Ru-CNT(90 mass%)で最大電流密度3.71 mA cm⁻²が得られた。続けて、電極膜の秤量値とRu質量割合より担持Ru質量を算出、担持Ru質量当たりの電流値を求めた(Fig. 1(b))。担持Ru質量当たりの電流値は90 mass%が小さく、60 mass%以下で高い値が得られRuが有効的に反応へ寄与したことがわかる。Fig. 1(c)にRu質量当たりの表面RuへのCO吸着量を示す。30, 60 mass%では300℃水素アニール後に吸着量が増加し500℃水素アニール後には減少した。またFig. 1(b)は(c)とほぼ同じ傾向を示しており、全Ru原子に対する表面露出割合の増加がRu質量当たりの電流値向上につながると考えられる。

Fig. 2にRu-CNT(90mass%)の水素アニール処理前後でのRu 3dのXPSスペクトルを示す。アニール前には23.8%のRuO₂が存在するが、500℃での処理後には10.5%まで減少しRuO₂が還元されていることが分かる。Fig. 3に示すRu-CNT(90mass%)の水素アニール前のSEM像では、Ru表面に粒子の析出が見られる。さらに、500℃水素アニール処理後は、CNT粒子表面全体に粒子の析出が観察された。これらから、300℃水素アニール後にRuO₂が還元されRu表面割合が増加するが、500℃水素アニールではRuナノ粒子が凝集してRu表面割合が減少したと考えられる。最後にCO吸着より求めた表面Ru原子数に対する触媒回転数(TOF(surface))をFig. 1(d)に示す。全てのRu-CNTで同程度の値であり、表面Ru原子あたりの活性は変わらなかった。これらの結果より、CNTへのRu担持量増加により電流密度は向上するが、Ru質量当たりのアノード電流は表面Ruの割合が重要と分かった。

3. 将来展望

CNTにRuを担持したRu-CNT電極を開発、液体アンモニアを電解し、0.3 V (vs. H_2/NH_3)の低過電圧で 3.71 mA cm^{-2} のアノード電流密度を得た。さらなる電流密度向上のためには、Ru担持量、担持したRuの表面露出割合、露出した表面Ruあたりの電解活性の3つを増加させることが必要である。本研究結果では、Ru担持量は増加できたものの、Ruの表面露出割合は10%以下であった。担持Ru粒子を小さくして、表面露出割合を増加させることを検討する。また、表面Ruあたりの活性の向上を図るため、助触媒等の添加を検討する。

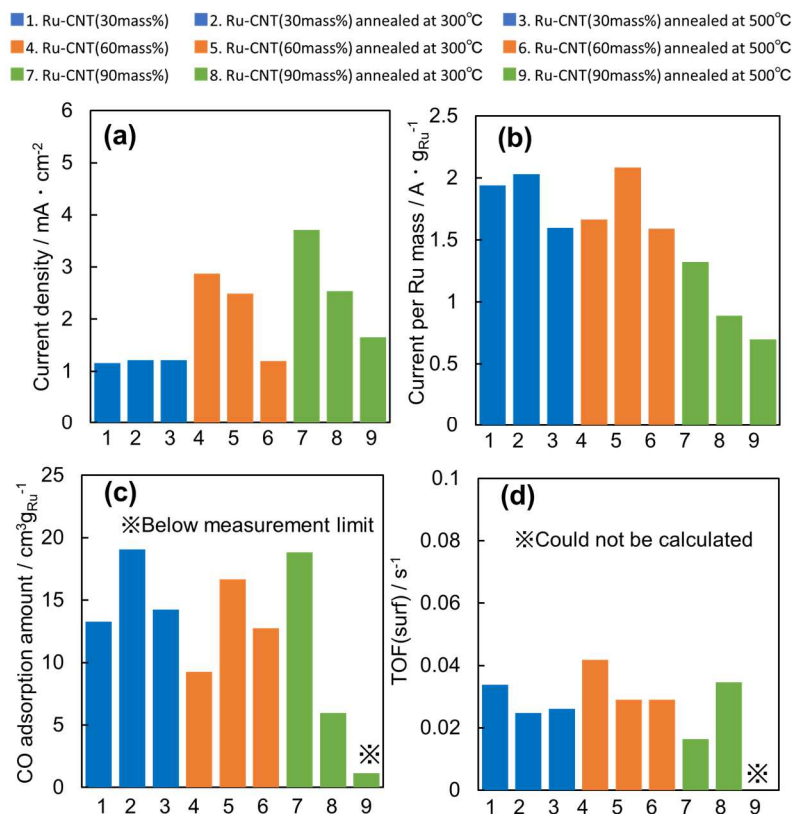


Fig. 1 (a) Current density, (b) Current per Ru mass, (c) CO adsorption amount per Ru mass, (d) TOF per surface Ru site for Ru-CNT electrodes at 0.3 V(vs. H_2/NH_3) in CA measurements after 300 s.

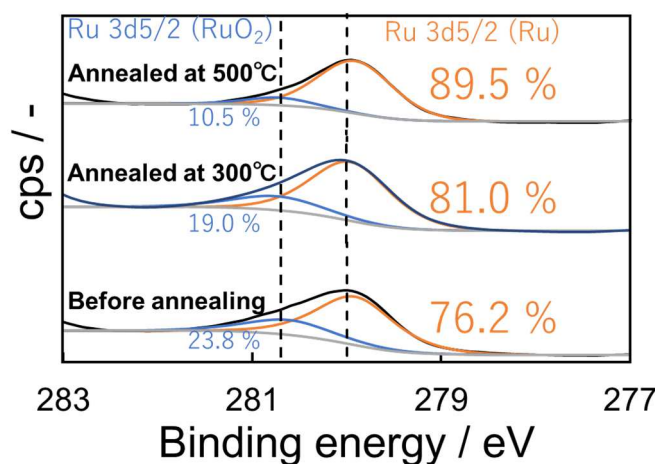


Fig. 2 XPS spectra of Ru 3d in a narrow scan mode for Ru-CNT(90mass%) before annealing and after annealing at 300 and 500 °C.

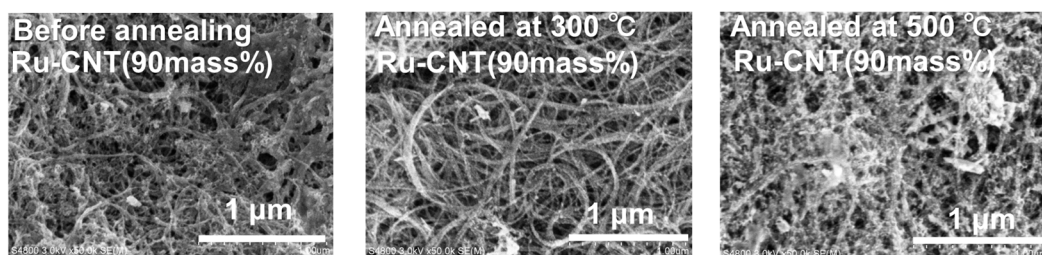


Fig.3 SEM images of Ru-CNT(90mass) before annealing and after annealing at 300 and 500 °C

4. 研究発表

[学会発表]

1. 花田信子、宮越 すみれ、小林 靖和、野田 優「Ru 担持カーボンナノチューブ膜電極を用いた水素生成のための液体アンモニア電気分解」 第 33 回日本エネルギー学会大会，4-1-4，早稲田大学，東京都新宿区，2024 年 8 月 7-8 日 予定.
2. 宮越 すみれ、小林 靖和、野田 優，花田 信子「Ru 担持カーボンナノチューブ膜電極を用いた水素生成のための液体アンモニア電気分解」 "Liquid ammonia electrolysis for hydrogen production using Ru-supported carbon nanotube film electrodes," 化学工学会第 89 年会，PB246，大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス，大阪府堺市，2024 年 3 月 19 日 (poster).
3. 村上路有久，野田優，花田信子「液体アンモニア電解による水素生成における副反応の検討」 日本金属学会 「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」 東京工業大学大岡山キャンパス，東京都目黒区，2023 年 12 月 7-8 日.
4. 村上 路有久，野田 優，花田 信子「液体アンモニア電解による水素生成の電流効率に対するカソード副反応が及ぼす影響」 "Effect of cathodic side reaction on current efficiency of hydrogen generation in liquid ammonia electrolysis," 化学工学会山形大会 2023，A213，山形テルサ，山形県山形市，2023 年 8 月 9 日 (学生奨励賞).