

アンモニアを直接燃料とする低温作動燃料電池の開発

鈴木渉平・室山広樹・松井敏明・江口浩一

京都大学大学院工学研究科

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

Development of the direct ammonia fuel cell operating at low temperatures

Shohei Suzuki, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi

Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering,

Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

The feasibility of the direct ammonia fuel cells operating at low temperatures was investigated. In this study, the anion-exchange membrane (AEM) was used as an electrolyte. The performance of the fuel cells employing three-different anodes was evaluated by feeding NH_3 fuel. The open circuit voltage (OCV) was lower than the ideal electromotive force of 1.17 V and significantly dependent on the electrocatalysts. The obtained OCV was in the following sequence; Pt-Ru/C > Pt/C > Ru/C. This tendency agreed with the order of electrocatalytic activity of anodes evaluated in an alkaline aqueous solution with NH_3 . The OCV and performance continuously decreased during the consecutive $I-V$ characteristic measurements due to the N_{ad} poisoning over the electrocatalyst surface when the Pt/C was applied as an anode. Furthermore, a noticeable amount of ammonia fuel was permeated across the AEM, and the nitrogen species were detected as N_2 and NO in the cathode exhaust gas. This phenomenon also led to the reduction in OCV of the direct ammonia fuel cell.

Keywords: Anion exchange membrane, direct ammonia fuel cell, hydrogen carrier

1. 緒 言

水素は反応性が高く燃料電池に最適な燃料であるが、エネルギー密度が低いいため移動用電源の燃料として適さない。また、生産・貯蔵過程の分離・圧縮が難しく、生産コストが高いという問題もある。そのため、メタノールやボロハイドライドなどのより貯蔵・運搬に適した水素キャリアが検討されている[1,2]。

このような経緯の中、水素キャリアとしてアンモニアが近年注目を集めている[3-5]。アンモニアは約8 barで液化し、プロパンと同じように室温で保存でき、その単位体積あたりのエネルギー密度はガソリンと同等である。また、年間生産量が約1億トンであり供給インフラが既に整っている。その他にも以下のような特徴がある：

i) 分離・圧縮が容易で生産コストは水素と同等である。

ii) 燃料として使用した際に生成物として水と窒素しか排出せず、二酸化炭素排出のないエネルギーキャリアである。iii) 空気よりも軽いので放出時にも速やかに拡散し、燃焼範囲も非常に狭いため爆発の可能性が少ない。また、アンモニアには毒性があることが問題視されるが、その特徴的なにおいのために5ppm程度の濃度でも感知できることから危険性は少ない。以上のような特徴は、アンモニアが優れた水素キャリアであることを示している。

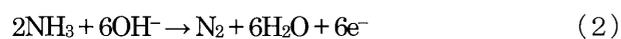
アンモニアは分解触媒を用いることで水素と窒素の混合ガスとして燃料電池に供給できる。アンモニア分解反応は式(1)のように表される。



この反応ではアンモニアの脱水素反応により窒素原子吸着種 (N_{ad}) が生成し、その後の窒素原子間の結合により、窒素分子となって触媒表面から脱着する。この分解反応に活性な金属種の序列は $Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe \gg Pt > Pd$ と報告されている[6]。現在、最も高活性な触媒として担持Ru触媒の研究が盛んに行われており、中でもRu/GC (グラファイトカーボン)やRu/CNT (カーボンナノチューブ)が極めて高い活性を示す[7-9]。また、YinらによりMgOの添加が効果的であることが見出され、Ru/MgO-CNTは400 °Cにおいてアンモニア転化率80% (平衡転化率: 99.1%)を達成している[10]。

アンモニア燃料を燃料電池に直接供給できる場合には、分解反応器などが不要なため小型化に有利になる。このような直接アンモニア燃料電池は i) 600 °C以上の高温領域[11,12]、ii) 200-400 °Cの中温領域[13]、iii) 100 °C以下の低温領域[14-17]において報告がある。600 °C以上の高温領域では電解質として酸化物イオン伝導体およびプロトン伝導体が用いられている。この系では燃料極において式(1)の分解反応がおこるため、 H_2-N_2 混合ガスを供給した場合と同等の発電特性を得ることができる。中温領域においては、熔融アルカリ水酸化物を電解質とする系が報告されている。この温度域でも電極反応は十分に早く、燃料電池発電時の電圧損失はそのほとんどがオーム損によるものである。低温領域ではKOH水溶液またはアニオン交換膜が電解質として用いられる。ここでのアニオン交換膜は、4級アンモニウム塩基やピリジニウム塩基をイオン交換基として持つ塩基性の高分子膜である[18-21]。この温度領域では電子移動過程が律速であり、アンモニア酸化の電極電位依存性が特に顕著になってくる。

アルカリ水溶液中のアンモニアの電気化学的酸化反応は式(2)のように表される。



Pt電極上でのアンモニアの電気化学的酸化反応に関しては数多くの報告がなされており、Gerischerらによって提示された反応機構が支持されている[22-26]。この機構ではアンモニアの脱水素反応により生成した NH_{2ad} および NH_{ad} は反応活性な中間体であり、それらが窒素間結合を形成して N_2H_{xrad} ($x = 2-4$) を生成する。窒素分子の生成はこの中間体がさらに酸化されることで起こる。分

解反応の場合とは異なり、2つの N_{ad} の結合によって窒素が生成する反応は起こらず、 N_{ad} はPt表面に蓄積するため、電極反応を阻害する被毒種として考えられている[27]。この N_{ad} の生成は電極電位に依存し、可逆水素電極基準で0.56 V (vs. RHE) 以上で起こる。また、Pt表面に酸素が吸着する0.8 V (vs. RHE) 以上では NO_x の生成が認められる[22]。de Vooyrsらはこの反応機構がほかの白金族元素 (Ru, Pd, Rh, Ir) にも適用できることを見出した[24]。電極活性は N_{ad} の金属表面への親和力と関連付けられ、その親和力が強いほど電極活性は低下する。 N_{ad} の親和力の傾向は $Ru > Rh > Pd > Ir > Pt$ の順である。Ru, Rh, Pdの場合では低電位から N_{ad} が生成するため(2)の反応はほとんど起こらないか、もしくは起こったとしても連続的には進行しない。Ptは N_{ad} の生成が起こりにくく、この中で最も活性が高い。また、Ptの活性は合金化によってさらに向上することが知られており、たとえばPt-RuやPt-Irが挙げられる[28,29]。以上のように、低温領域においてアンモニアの電気化学的酸化反応は電極電位依存性が顕著であり、また電極による活性の違いが非常に大きい。しかしながら、低温作動燃料電池においてアンモニア供給時の発電特性の電極依存性、 N_{ad} 被毒の影響などについては詳細な検討は未だに行われていない。

そこで本稿では、直接アンモニア燃料電池の発電特性の電極依存性を調べた結果について概説する。なお、燃料電池の電解質には、固体高分子形燃料電池の電解質として近年注目を集めているアニオン交換膜を使用した。

2. H_2-O_2 燃料電池の発電特性

電解質にはトクヤマ製のアニオン交換膜 (A201) を使用した。アニオン交換膜にアニオン伝導アイオノマーと金属触媒を混合したスラリーを塗布し、膜電極接合体 (MEA) を作製した。アノードにはPt/C、Pt-Ru/C、またはRu/C触媒 (PtおよびPt-Ru担持量: 0.5 mg cm^{-2} 、Ru担持量: 1.2 mg cm^{-2}) を、カソードにはPt/C触媒を使用した。発電実験は作動温度50 °Cで行い、カソードに21% $O_2-79\% N_2$ (100 ml min^{-1})、アノードに H_2 (100 ml min^{-1}) を作動温度で加湿して供給した。アニオン交換膜を電解質とする燃料電池では水素燃料を供給した場合、カソードで酸素還元反応 (式(3)) が起き電解質中を OH^- が伝導、アノードで水素酸化反応 (式(4))

が起こる。

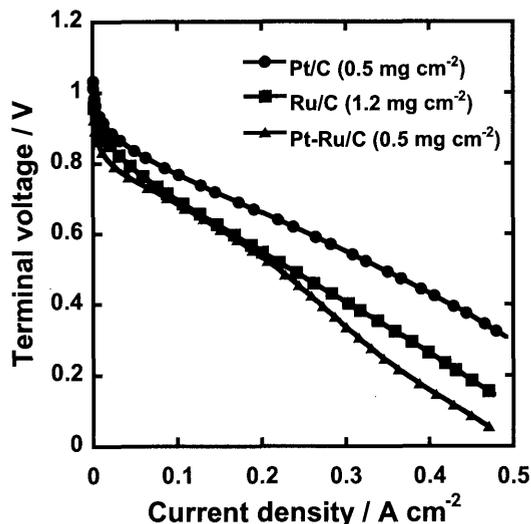
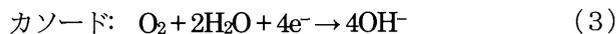


Fig. 1 I - V characteristics of anion exchange membrane fuel cells using Pt/C (●), Ru/C (■), and Pt-Ru/C (▲) anodes. Operating temperature: 50 °C, anode gas: H₂ (humidified at 50°C), cathode gas: 21% O₂-79% N₂ (humidified at 50°C), scanning rate: 1 mV sec⁻¹.

作製した電池の水素供給下における I - V 特性を Fig. 1 に示す。得られた開回路電圧は理論起電力 (1.23 V) よりも小さいが、報告されているものと同程度であった [30-32]。発電特性の序列は Pt/C > Ru/C ≒ Pt-Ru/C であった。触媒中の Pt 量が電池性能に大きく寄与するため、Pt-Ru/C は Pt/C を使用した場合よりも低い活性を示した。また Ru/C では、2倍以上の貴金属担持量を与えることで Pt-Ru/C と同等の性能を示した。今回得られた電池性能は、これまでに報告されているアニオン交換膜燃料電池のものに比べて大きく、良好な MEA が作製できたことを示している [30-32]。

3. 直接アンモニア燃料電池

3.1. 直接アンモニア燃料電池の発電特性

アノードに Pt/C, Pt-Ru/C, Ru/C を使用し、水素またはアンモニアを供給した場合の開回路電圧の時間変化を Fig. 2 に示す。水素供給時には開回路電圧に電極依存性はほとんど見られなかったが、アンモニア供給時には開回路電圧に大きな差が現れた。得られた開回路電圧の序

列は Pt-Ru/C > Pt/C > Ru/C であった。これまでの報告によると、アルカリ水溶液中のアンモニア電気分解に対する触媒活性の序列は Pt-Ru > Pt > Ru であり、上述の開回路電圧の序列と一致する。したがって、アノードの触媒活性は直接アンモニア燃料電池の開回路電圧に影響することがわかる。

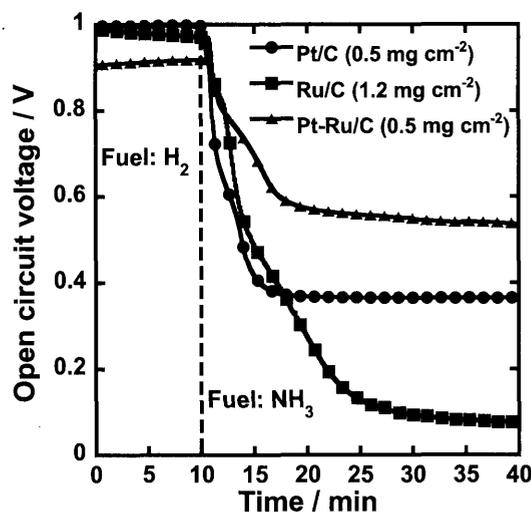


Fig. 2 Time course of open circuit voltage of anion exchange membrane fuel cells using Pt/C (●), Ru/C (■), and Pt-Ru/C (▲) anodes. Operating temperature: 50 °C, anode gas: H₂ or NH₃ (humidified at 50°C), cathode gas: 21% O₂-79% N₂ (humidified at 50°C).

Fig. 3 に Pt/C をアノードに使用した直接アンモニア燃料電池の I - V 特性を示す。電圧の掃引速度は 1 mV s⁻¹ であり、開回路電圧から 0.05 V まで電圧を下げる方向に掃引した。1 回目の電圧掃引 (図中 1st run) では、0.15 V 以下になると端子電圧の低下にともなって電流密度が減少に転じた。その後、連続して I - V 測定を行ったところ、開回路電圧の低下および得られる電流密度の減少が確認された。また、1 回の電圧掃引の後に供給ガスを NH₃ から H₂ に切り替え、電流密度 0.1 A cm⁻² で 1 分間通電保持した場合、2 回目の電圧掃引では 1 回目と同じ I - V 曲線が得られた。この結果から、Fig. 3 に見られる劣化現象は可逆的なものであることがわかる。Ru/C では開回路電圧が非常に低いため発電することができなかったが、上述のような挙動は Pt-Ru/C をアノードに使用した場合にも確認された。以上のことから、これらの劣化現象にはアノードの Pt 上におけるアンモニアの電気化学的酸化反応が寄与していることが示唆された。

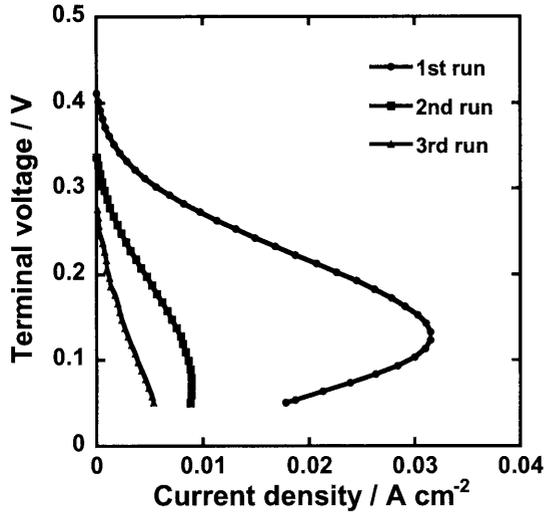


Fig. 3 I - V characteristics of the anion exchange membrane fuel cell. Operating temperature: 50°C , anode gas: NH_3 (humidified at 50°C), cathode gas: 21% O_2 -79% N_2 (humidified at 50°C), scanning rate: 1 mV sec^{-1} .

3.2. Pt/C電極におけるアンモニア酸化反応

Pt/C電極におけるアンモニア酸化反応を調べるために、三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。対極に白金線、参照極に可逆水素電極 (RHE) を用い、電解液には1 M KOH溶液及び (0.1 M NH_3 - 1 M KOH) 混合溶液を使用した。Fig. 4には0.05 - 0.9 Vの範囲で電位掃引を行った場合のサイクリックボルタモグラムを示す。なお、実線は電解液中に NH_3 を含む場合、点線は NH_3 を含まない場合の結果である。アンモニア酸化に対応する酸化ピークは0.45 Vから始まり、ピーク電位は約0.7 Vであった。また、約0.4 V以下の水素吸着領域付近では還元電流の増大が見られた。この還元ピークは白金表面の吸着種の還元脱着に対応している。この電位範囲で掃引した場合には、10回の連続測定を行っても同一のボルタモグラムが得られた。Fig. 5には NH_3 を含むKOH溶液中、0.5 - 0.9 Vの範囲で実施したサイクリックボルタモグラムを示す。この場合、サイクルを重ねるごとに電流密度の減少が見られた。この電位範囲では吸着種の還元はほとんど起こらず、 N_{ad} がサイクルごとに蓄積して酸化電流の減少をもたらしたと考えられる。以上のように、0.05 - 0.9 Vの電位範囲ではサイクルごとでアンモニア酸化電流の変化は観察されなかったが、0.5 - 0.9 Vの電位範囲ではサイクルごとに電流値の減少が見られた。一方、3.1項で述べたように、直接アンモニア燃料電池では連続して電圧掃引を行うと開回路電圧および電流密度の減少が見られたが、電圧掃引毎に燃

料を水素に切り替えて通電することで性能を回復させることができた。これらの結果から、直接アンモニア燃料電池で見られた劣化現象は N_{ad} による電極の被毒が原因だと考えられる。

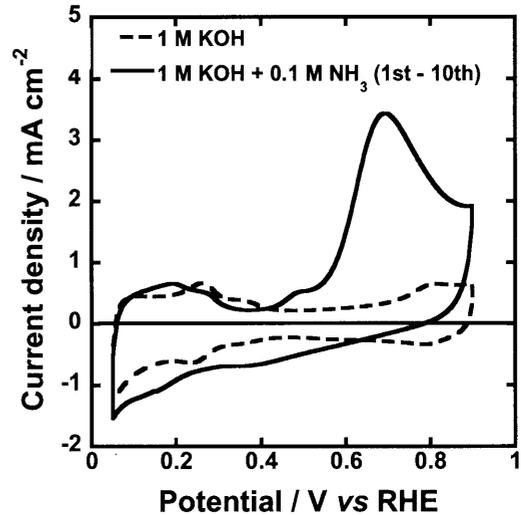


Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/C in the presence (solid line) and absence (dotted line) of 0.1 M NH_3 in 1 M KOH at 25°C with a scanning rate of 20 mV s^{-1} .

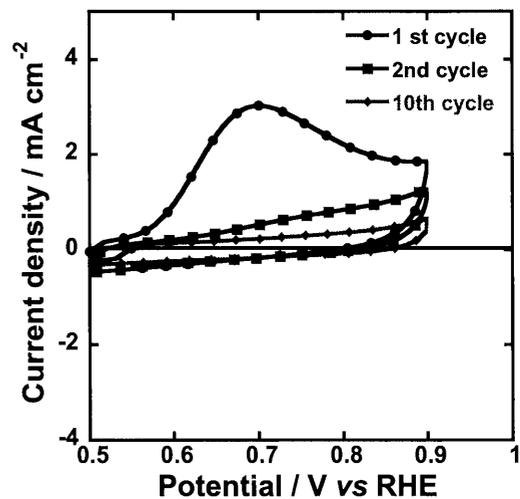


Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt/C in (0.1 M NH_3 - 1 M KOH) at 25°C with a scanning rate of 20 mV s^{-1} .

3.3. アニオン交換膜のアンモニア透過性

アニオン交換膜は膜中に水を含有している。このためアノードに供給された NH_3 は電解質膜中を溶解拡散し、カソード側に透過することが予想される。そこでアニオン交換膜を隔膜として、一方には NH_3 -Ar混合ガス、もう一方には N_2 ガスを供給し、アンモニア透過性を 50°C で評価した。Fig. 6にアンモニア透過流束の供給アンモ

ニア分圧に対するプロットを示す。なお、wet condition は供給ガスを50℃で加湿した場合であり、dry condition は加湿せずに供給した場合である。乾燥条件でのアンモニア透過量は加湿条件と比べて60分の1であり、膜中の含水率はアニオン交換膜のアンモニア透過性に大きく影響することがわかる。供給NH₃分圧とNH₃透過流束が線形性を示すことから、溶解拡散型の透過を考えると考えられる。また、加湿条件では水素の場合のおよそ2千倍のアンモニアが膜を透過した。アニオン交換膜のアンモニア透過量は顕著であることから、カソードにおいてアンモニアの酸化が起こると推測される。前述の通り作製したMEAを使用してカソードに21% O₂-79% Ar (100 ml min⁻¹)、アノードにNH₃ (15 ml min⁻¹) を加湿供給し、作動温度20℃にて開回路電圧を測定した。また、カソード排ガスを質量分析計により分析した。Fig. 7にアノードガスをH₂からNH₃に切り替えた場合の開回路電圧の経時変化ならびに対応する質量分析の結果を示す。燃料をNH₃に切り替えると開回路電圧は5分程度かけて約0.4 Vまで減少した。質量分析ではNH₃に切り替えて約5分後からN₂ (m/e = 28)、NO (m/e = 30)が検出された。これらことから、電解質膜を透過したNH₃はカソードで酸化され、N₂やNOを生成することが明らかとなった。このカソードにおけるNH₃酸化は、開回路電圧の低下要因の1つであると考えられる。

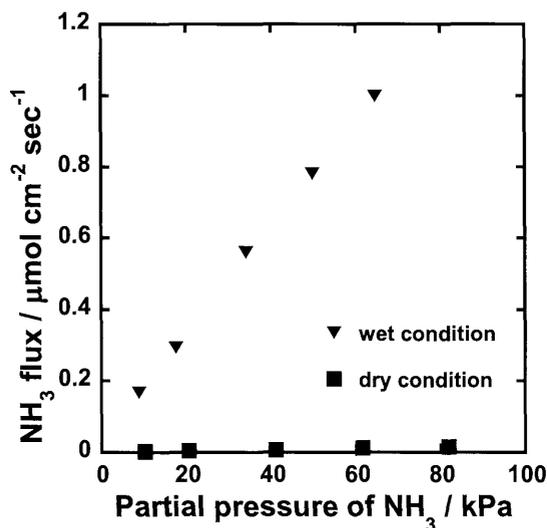


Fig. 6 NH₃ flux across the anion exchange membrane at 50 °C as a function of NH₃ partial pressure. The gas was fully humidified in the case of wet condition.

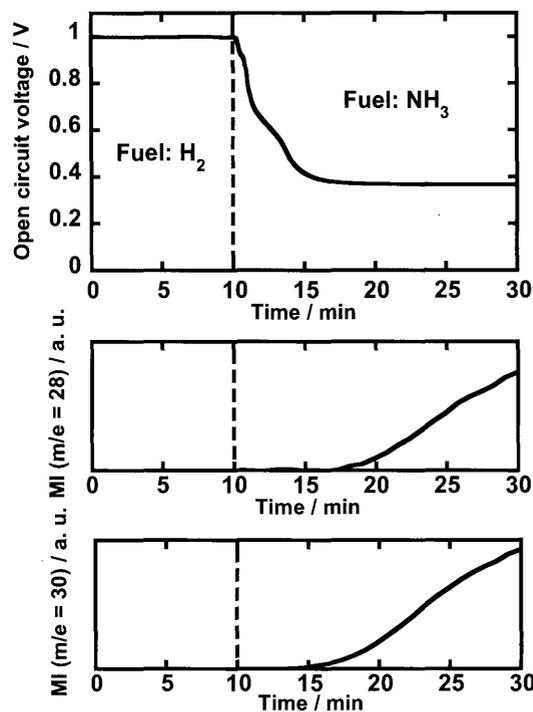


Fig. 7 Time courses of open circuit voltage of the anion exchange membrane fuel cell and mass signals for the components in the exhaust cathode gas. Operating temperature: 20 °C, anode gas: H₂ or NH₃ (humidified at 20 °C), cathode gas: 21% O₂-79% Ar (humidified at 20 °C).

4. 結 言

アニオン交換膜を電解質とした直接アンモニア燃料電池性能の電極依存性を調べた。開回路電圧は電極触媒活性に依存しPt-Ru/C > Pt/C > Ru/Cの序列であった。Pt/C、Pt-Ru/Cを用いた場合には発電を行うことができたが、Na_{ad}による性能劣化が起きた。また、アニオン交換膜は多量のアンモニアを透過し、カソードで酸化された。このことも開回路電圧低下の要因の1つである。

本研究から、100℃以下の低温で作動する直接アンモニア燃料電池では、アノードの触媒活性が重要であることが明らかとなった。Ptの使用量を抑えることが燃料電池の実用化において不可欠であること、アニオン交換膜においては卑金属が使用可能であることを考えると、卑金属系の新規アンモニア酸化触媒の開発が求められる。今後は電極の設計指針を確立することで、電池性能の飛躍的な向上を目指す必要がある。

謝 辞

アニオン交換膜・アニオン伝導アイオノマーは (株)

トクヤマに提供頂いた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- H. Liu, C. Song, L. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **155**, 95 (2006).
- B. H. Liu, Z. P. Li, *J. Power Sources*, **187**, 291 (2009).
- K. Kordes, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R. R. Aronson, *J. Power Sources*, **86**, 162 (2000).
- C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sørensen, J. K. Nørskov, *Catal. Today*, **111**, 140 (2006).
- R. Metkemeijer, P. Achard, *J. Power Sources*, **49**, 271 (1994).
- J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, R. I. Masel, *Catal. Lett.*, **96**, 117 (2004).
- L. Li, Z. H. Zhu, Z. F. Yan, G. O. Lu, L. Rintoul, *Appl. Catal. A: Gen.*, **320**, 166 (2007).
- S. F. Yin, B. Q. Xu, C. F. Ng, C. T. Au, *Appl. Catal. B: Environ.*, **48**, 237 (2004).
- S. J. Wang, S. F. Yin, L. Li, B. Q. Xu, C. F. Ng, C. T. Au, *Appl. Catal. B: Environ.*, **52**, 287 (2004).
- S. F. Yin, B. Q. Xu, S. J. Wang, C. F. Ng, X. P. Zhou, C. T. Au, *Catal. Lett.*, **96**, 113 (2004).
- L. Pelletier, A. McFarlan, N. Maffei, *J. Power Sources*, **145**, 262 (2005).
- Q. Ma, R. Peng, Y. Lin, J. Gao, G. Meng, *J. Power Sources*, **161**, 95 (2006).
- A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, J. V. Herle, *J. Power Sources*, **118**, 342 (2003).
- E. J. Cairns, E. L. Simons, A. D. Tevebaugh, *Nature*, **217**, 780 (1968).
- E. L. Simons, E. J. Cairns, D. J. Surd, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 556 (1969).
- D. W. McKee, A. J. Scarpellino, I. F. Danzing, M. S. Pak, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 562 (1969).
- R. Lan, S. Tao, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, B83 (2010).
- J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *Fuel Cells*, **5**, 187 (2005).
- K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **150**, 27 (2005).
- K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1 (2007).
- L. A. Adams, S. D. Poynton, C. Tamain, R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, *ChemsusChem*, **1**, 79 (2008).
- J. F. E. Gootzen, A. H. Wonders, W. Visscher, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *Electrochim. Acta*, **43**, 1851 (1998).
- F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **588**, 331 (2006).
- A. C. A. de Vooy, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *J. Electrochem. Soc.*, **506**, 127 (2001).
- A. C. A. de Vooy, M. F. Mrozek, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, M. J. Weaver, *Electrochem. Commun.*, **3**, 293 (2001).
- F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, A. Perez, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, **8**, 102 (2005).
- H. Gerischer, A. Mauerer, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 421 (1970).
- K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **49**, 2503 (2004).
- F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Power Sources*, **171**, 448 (2007).
- J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *Electrochem. Commun.*, **8**, 839 (2006).
- C. Tamain, S. D. Poynton, R. C. T. Slade, B. Carroll, J. R. Varcoe, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18423 (2007).
- S. D. Poynton, J. P. Kizewski, R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, *Solid State Ionics*, **181**, 219 (2010).