

総論：新規反応場の開拓

菊地 隆司

1. はじめに

エネルギー的に、且つ、経済的に如何に効率良く目的物質を合成するか、物質合成に関するこのような観点は、今後も変わらず重視されるであろう。何故なら限りある資源の有効利用と経済的な合理性は、普遍的な価値であるためである。経済的な合理性と製造対象物質の利便性に重きが置かれた物づくりがこれまでおこなわれてきており、環境条件に近い温和な条件で反応を進行させる反応場の開拓・開発は昔から続いている。本稿では、アルミニウムやアンモニアの製造方法の変遷を例に、新規反応場の開拓・開発の意義を概説する。

2. アルミニウム製造

アルミニウムは、常温常圧で高い熱伝導性と電気伝導性を持ち、加工性が良く軽量であるため、広く用いられている。酸化されやすい物質ではあるが、空気中では表面にできた酸化被膜により内部が保護されるため高い耐食性を持つ実用金属である。アルミニウムは、地表近傍の地殻内における資源量においては、酸素(49%)、ケイ素(26%)について3番目(8%)に位置し、鉄(5%)よりも多い。地殻中には酸化アルミニウム(以下、アルミナ)として存在するため、これを還元しアルミニウムとする必要がある。

アルミニウムは標準電極電位が大きな負の値であるため、アルミナを還元するには大きなエネルギーが必要である。19世紀前半は、アルミナを含む鉱石と金属ナトリウムやカリウムと共に真空中で加熱することにより得られて

いた。この方法は複雑ではあるが、例えば金属ナトリウムは水酸化ナトリウムを約330℃で溶融させ、電気分解することで当時でも利用可能であった(カストナー法)。このような目的金属を含む塩を融解させて、電解により金属を得る方法は溶融塩電解と呼ばれる。目的とする金属の塩が、単独では融点の高いことが多く、一般に支持塩と言われる卑な金属の塩を混合し、目的金属塩単独での融点よりも低い温度で溶解させた電解浴として電解がおこなわれる。19世紀前半のアルミニウムが高価だったのは還元剤の金属ナトリウムが高価であったことが理由の1つであるが、カストナー法による金属ナトリウム製造以前は、金属ナトリウムは炭素を用いて炭酸ナトリウムを高温で還元して製造されており、更に高価であった。19世紀前半のアルミニウムが非常に高価で、泥から得られた銀と呼ばれることもあったようである。

19世紀後半にはアメリカ人のホールとフランス人のエルーがそれぞれ独自に溶融塩を電解してアルミニウムを製造する、いわゆるホール・エルー法を開発した。この方法は、現在でもアルミナの還元によりアルミニウムを工業的に製造する方法として実用化されている方法である。図1にホール・エルー法の工業用電解炉の一例を示す¹⁾。この電解炉はブリベーク炉と呼ばれる形式の炉で、炭素で作られた陽極と陰極が配置され、その間に溶融氷晶石(Na_3AlF_6)、アルミニウム溶湯がある。溶融氷晶石にはアル

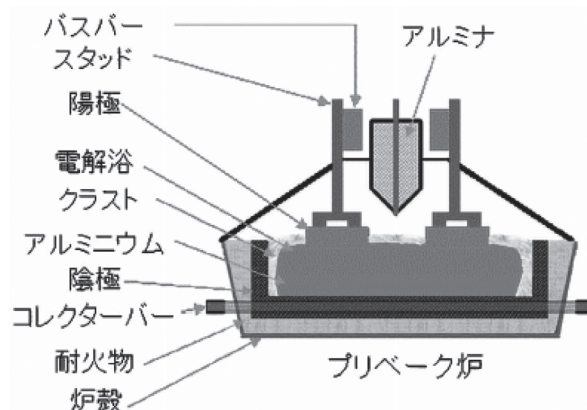


図1 アルミナ電解炉の一例
(引用文献1)の図5から転載)



General Introduction to the Next-Generation
Reaction Field
Ryuji KIKUCHI (正会員)
1997年 東京大学大学院工学系研究科化学シ
ステム工学専攻
現 在 北海道大学工学研究院応用化学部門
教授
連絡先: 〒060-8628 北海道札幌市北区北
13条西8丁目
E-mail rkikuchi8@eng.hokudai.ac.jp

2022年5月6日受理

ミナが溶解しており、熔融塩電解によりアルミニウムに還元される。陰極および陽極での反応は、それぞれ



となり、溶解水晶石に溶解したアルミナが陰極でアルミニウムに還元される。なお、原料のアルミナは、ホール・エルー法と同じ頃に開発されたバイヤー法により、ボーキサイトから製造される。ホール・エルー法の実現には、バイヤー法の貢献も大きかった。陽極で発生する酸素は、陽極中の炭素と反応し CO_2 となり、更に反応して CO を発生する。



陽極での CO_2 発生までをアルミナの還元反応とすると、全体の反応は、炭素を還元剤として次の反応によりアルミナを還元する反応となる。



この反応を熱化学的に進行させようとするれば、ギブズ自由エネルギー変化が負になるのに約 $2,000^\circ\text{C}$ の温度が必要である。これに対し、ホール・エルー法では約 $1,000^\circ\text{C}$ でアルミナの還元反応が進行する。電力を投入することにより、反応温度を大きく低減させることができています。もし、アルミナを単独で熔融させて熔融塩電解をしようとするれば、アルミナの融点は $2,054^\circ\text{C}$ であるから、この高温に耐え得る耐熱材が必要になる。加えてアルミナはそもそも絶縁体であり、熔融塩電解という電流を流して塩を還元するという方法を適用した経緯、着想のきっかけを個人的には知りたい。当時でも塩化物系やフッ化物系支持塩を用いて熔融させ電解する、熔融塩法は広く知られていたであろうから、特に奇異な着想でもなかったかもしれない。しかしながら、アメリカのホール、フランスのエルーが同じ時期にそれぞれ独自にアルミナの電解還元法を開発したのは、大変興味深い。ホール・エルー法の重要な点をもう1つ挙げると、陰極で生成したアルミニウムは陰極にとどまり、陽極で発生する CO_2 とは接触し難いことである。アルミニウムは図1中下部の陰極近傍に滞留し、陽極で発生する CO_2 とは接触し難い。これら陽極および陰極の生成物が接触すると、



の反応が起こり、電流効率(流れた電流のうち、アルミニウム生

成に使われた分の割合)が低下することになる。電解槽は陽極と陰極とで、生成物の発生サイトが本質的に分かれているため、効率良く電解生成物を得ることができる。ホール・エルー法のアルミニウムの電流効率は93%から96%と報告されている¹⁾。

3. アンモニア合成

アンモニアは、可燃性のガスでありながら燃焼時に CO_2 の発生がないこと、8気圧程度に加圧することで容易に液化すること、水素含有率が高いことから、ゼロカーボン社会のエネルギーキャリアとして注目されている。工業的には窒素と水素を 500°C 、200から300気圧といった高温高压で直接反応させるハーバー・ボッシュ法でアンモニアが合成されている。アンモニアの年間製造量は1.5億トンに上り、同時に一次エネルギーの数%を消費している²⁾。原料となる水素を製造する際の CO_2 発生を考慮する必要がある、天然ガスや石炭から得た水素ではなく、再生可能エネルギーを利用して得た水素を原料として用いることで、カーボンフリーのグリーンアンモニアとみなすことができる。しかしながらハーバー・ボッシュ法は高温高压プロセスであるため、間欠的な再生可能エネルギーを利用する水素製造法とは接続性に課題があり、装置の大型化(水電解、水素貯蔵、ハーバー・ボッシュ法)によるコストも無視できない。

近年、再生可能エネルギーを利用し、温和な反応条件でアンモニアを合成する、電解合成法が報告されている³⁾。電解合成は燃料電池発電の逆反応である。ここで、水電解において水素が発生する電極側に適切な電極触媒を配置すれば、窒素還元によってアンモニアを合成することが可能となる(アンモニア電解合成、図2)。これまでに燃料電池に利用可能な電解質、Nafionといった固体高分子電解質やバリウムジルコネート(BZY)といった固体酸化物電解質を用いたアンモニア電解合成が報告されている³⁾。これらの操作

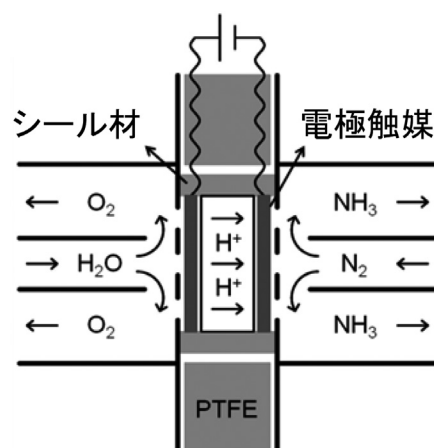


図2 電解セルを用いた窒素-水蒸気からのアンモニア合成

温度はそれぞれ80℃程度、500℃以上だが、前者は窒素分子の $N \equiv N$ 結合解離には不十分であり、後者は合成されたアンモニアの分解の可能性がある。また、200℃程度以下で水蒸気と窒素からアンモニアを合成する場合、水電解で一旦水素を発生させてから窒素と反応させるよりも、水素を発生させずに直接アンモニア合成の方が、熱力学的に有利にアンモニア合成ができる。加えて、電解セル1つで反応が進行するため、装置コストの抑制が期待できる。

著者らは、 MH_2PO_4 ($M = Na, K, Rb, Cs$) で表されるプロトン伝導体を電解質とした電解セルを検討してきている。中でも200℃～300℃の温度域で良好なプロトン伝導特性を示すリン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4) に着目した開発を進めている^{4,5)}。アンモニア電解合成において、競合する水素発生を抑制し、アンモニア合成の電流効率を高めることがプロセスの効率的な運用の面から必須である。Ruなどの貴金属触媒は窒素分子の $N \equiv N$ 結合解離に活性が高いことが知られているが、電解合成の電極として用いる場合、水素発生が進みやすいため、電流効率の面からは不利である⁶⁾。図3は遷移金属のテラスサイトへの窒素吸着エネルギーとそのサイトで水素が発生するポテンシャルおよび窒素還元が進行するポテンシャルの関係の計算結果を表している⁶⁾。MoやFe、Wの表面は窒素の吸着エネルギーが適度で、また水素発生しやすい(図3赤点線およびプロット)と窒素分子の還元のされやすさ(図3黒線およびプロット)の差が小さい。そこで、著者らはFeの電極触媒としての可能性を検討した⁵⁾。Feとプロトン伝導体であるBZY、Feの還元を促進するためのRuを添加したFe/BZY-Ruを電極触媒として用い、常圧220℃でのアンモニア電解合成した結果を図4に示す⁵⁾。電圧を印加しない開回路状態では、アンモニアは

生成しなかった。また、印加電圧が小さい場合には、アンモニアに加えてヒドラジン (N_2H_4) の生成が確認できた。窒素と水素からのアンモニア合成では、1) 窒素分子の $N \equiv N$ 結合が解離し、解離したNにHが付加してアンモニアが生成する dissociative 機構と、2) 窒素分子が触媒に吸着した後、吸着窒素分子にHが付加して N_2H もしくは N_2H_2 が生成してから窒素原子間の結合が切れ、更に水素原子が付加してアンモニアが生成する associative 機構がある(図5)。DFT計算⁶⁾によれば、吸着窒素分子にプロトン(H^+)が付加して窒素還元が進む方が、エネルギー的に有利であると報告されているが、図4に示したように、開回路では窒素還元が進行せず、電圧印加することでアンモニアとヒドラジンが生成することから、Fe/BZY-Ruでは associative 機構で電解合成が進行することを示唆している⁵⁾。電圧を印加した状態での、電極上における N_2H もしくは N_2H_2 の生成は、水素-窒素気流中で電圧を印加した状態での赤外分光測定により、これを支持する結果が得られている⁷⁾。また、印加電圧が小さい領域では電流効率が7%を超える結果が得られており、反応条件から求めた熱力学的な平衡値を僅かに超える値となった。前述のように、電圧を印加しない開回路状態では、電極へのプロトン供給がなくアンモニアもしくはヒドラジンの生成は確認されなかったが、電圧印加をすることで反応場にプロトンが供給され、窒素還元が進行することが示唆される。一方で電極触媒における逆反応のアンモニア分解は、熱化学的な経路で進行すると考えられ、このためプロトンが関与してアンモニアが合成される経路とは別な経路で反応が進行したと推測される。この結果、熱化学的な平衡値を超えるアンモニア合成の電流効率が得られたものと推察する。

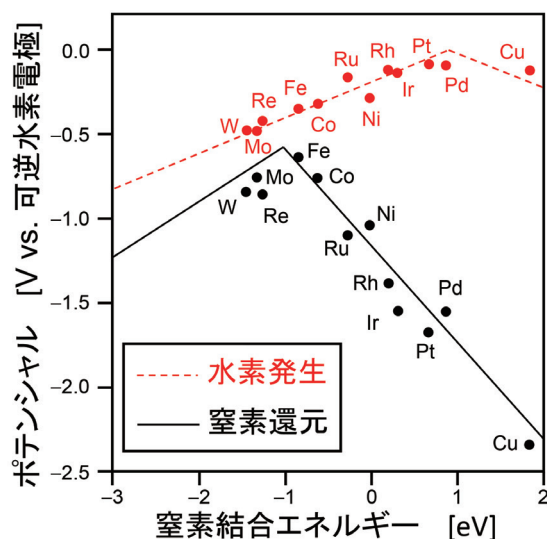


図3 遷移金属表面への窒素吸着エネルギーと水素発生ポテンシャルおよび窒素還元ポテンシャルの関係(参考文献6)のFig. 2から一部改変して転載)

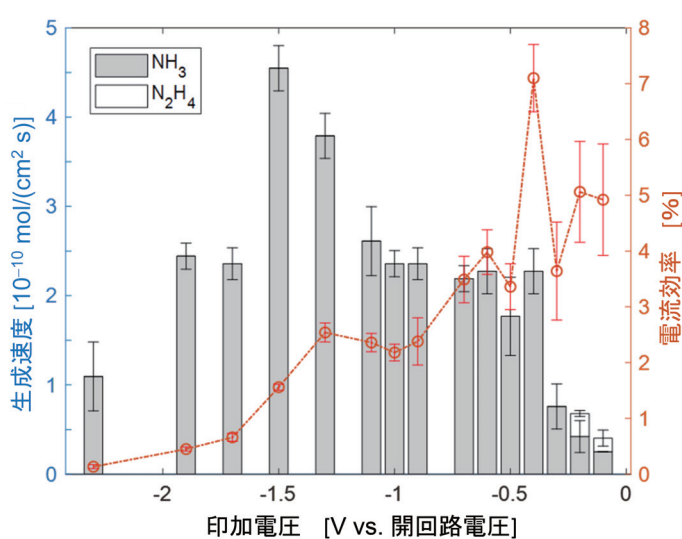
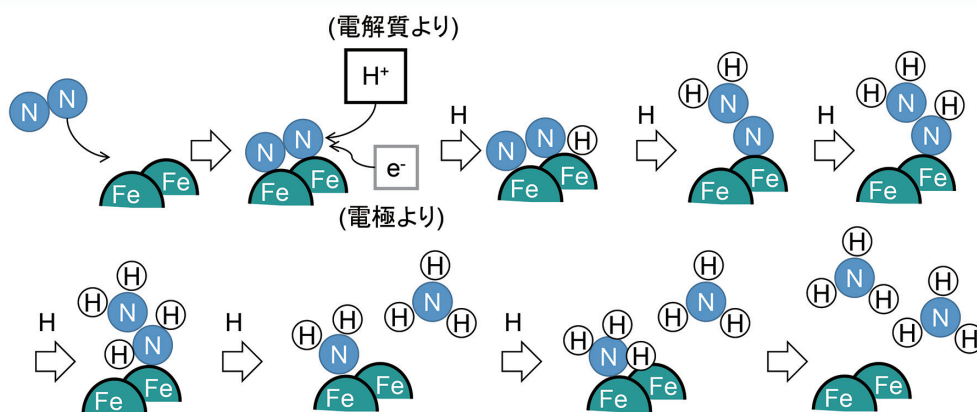


図4 常圧220℃におけるアンモニア電解合成の電流効率とアンモニアおよびヒドラジンの生成速度(参考文献5)のFig. 1を一部改変して転載)

図5 Fe電極触媒上における H^+ が関与する associative機構による窒素の電解還元

4. おわりに

化学反応の効率化を考えると、既存の技術の延長ではない、新規反応場の開拓・開発が不可欠である。例えば、アルミニウム製造では、100年以上の開拓・開発を経て、製造温度を約 $2,000^\circ\text{C}$ から約 $1,000^\circ\text{C}$ へ下げること成功している。またアンモニア合成では、再生可能エネルギー活用を可能とする新規反応場として、 200°C 程度での電解合成の開発について紹介した。 200°C 以上で作動する、電子やイオンが関わる反応場の検討においては、酸化物イオン⁸⁾や水蒸気電解における含酸素種⁹⁾が関わる部分酸化反応に

関しても、興味深い反応成績が得られており、特に環境状態に近い温度や圧力での有効な物質変換方法の開発が期待される。反応物や生成物の流れを工学的に捉えることで、新規反応場の創出ができるのではないかと著者は考える。

引用文献

- 1) 村上智矢：まてりあ, **58**(10), 553-556 (2019)
- 2) Falcaro, P. et al. : *Nat. Mater.*, **16**, 342-348 (2016)
- 3) Guo, C. et al. : *Energy Environ. Sci.*, **11**, 45-56 (2018)
- 4) Qing, G. et al. : *J. Electrochem. Soc.*, **163**, E282-E287 (2016)
- 5) Yuan, Y. et al. : *Mater. Adv.*, **2**, 793-803 (2021)
- 6) Singh, A. R. et al. : *ACS Catal.*, **9**, 8316-8324 (2019)
- 7) Yuan, Y. et al. : *RSC Adv.*, **12**, 8474-8476 (2022)
- 8) Kodama, S. et al. : *ECS Trans.*, **91**(1), 2697-2705 (2019)
- 9) Honda, Y. et al. : *Chem. Commun.*, **56**, 11199-11202 (2020)

2020年4月より「化学工学－電子版－」を配信しています

化学工学会情報サービスセンター

PC, スマホに対応。お気に入り記事登録機能付き！
(毎月の10日頃発行です。)