

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07029

研究課題名(和文) 自然エネルギー利用を想定したアンモニアの常温電解合成法の開発

研究課題名(英文) Electrochemical synthesis of ammonia on room temperature allow for use of natural energy

研究代表者

遠藤 宣隆 (Endo, Nobutaka)

山口大学・大学院創成科学研究科・講師

研究者番号：40314819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：市販の白金担持ガス拡散電極をアノードに、市販の白金・ルテニウム担持ガス拡散電極および白金・ルテニウム担持炭素粉末を用いて作成したガス拡散電極をカソードとして使用し、硝酸イオンおよび窒素ガスを窒素源として、アンモニアの電解合成を行った。硝酸イオン電解において硝酸イオンは最大57%の電流効率で処理されたが、アンモニア生成の効率は約3～5%と低い効率を示した。この時、pH増加とともに硝酸電解およびアンモニア生成とも向上しており、電極近傍の水素イオン濃度が増加すると水素生成が優先となり、反応が抑制されたと考えられる。窒素ガスにおける電解でも同様の傾向を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

活性の高い吸着水素による小分子の電解還元は、環境を汚染する硝酸性窒素の処理法だけでなく、温室効果を引き起こすCO₂の資源化にも応用でき、環境問題を解決できる技術だが、その効率は未だ低い。ガス拡散電極は高価な触媒の使用量を低減し、高効率で反応させる方法で、本研究成果は硝酸処理および窒素からのアンモニア合成に適用できることを示した。しかし本実験で用いた系は、反応場における水素イオンが過剰となりやすく、反応場において活性化された窒素と吸着水素が適切な比率で存在・反応させることが難しく、十分な効率は得られなかった。より窒素ガスを高密度に活性化させ、活性水素を適切に供給する系を目指す必要がある。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical synthesis of ammonia was carried out using gas diffusion electrodes(GDE). GDE was used commercially available one and prepared from Pt,Ru/C catalyst powder as the cathode. The nitrate ions in the aqueous solution and nitrogen gas were used as nitrogen sources. On the electrolysis experiment of nitrate ions, the reaction rate of nitrate ions reached at 57% at 0.6V. But the current efficiency of NH₃ synthesis is about 3-5%. In this case, the NH₃ amount is increasing with increasing pH value. It is considered that NH₃ synthesis is inhibited by the too much hydrogen generation due to the excess H⁺ supply from anode side. On the electrolysis experiment of nitrogen gas, NH₃ yield is low due to the excess H⁺ supply causes too much hydrogen generation and low potential electrode of cathode.

研究分野：電気化学・化学工学

キーワード：電解還元 アンモニア合成 ガス拡散電極 窒素還元 硝酸処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アンモニアは現在、ハーバー・ボッシュ法により大量生産が行われており、73 億人の人類を支える化学肥料など、様々な産業に年間 1.7 億トンを超える需要を支えている。この方法は空気中に無尽蔵にある窒素を水素と直接反応させて生成する反応だが、この反応では窒素原子の強固な三重結合を切断する必要があり、様々な改良が進められた現在においても、400~500 の高温と 100~300 気圧の高圧といった激しい反応条件が必要である。アンモニアおよびその関連化合物は水素キャリアとして利用できるなどの研究結果が報告されており、今後アンモニアのエネルギー分野への利用が期待されることから、アンモニアの製造コストの低減は不可欠かつ急務である。

その解決策の一つとして、電解法の研究が進められている。現在主流の常圧アンモニア電解合成法は LiCl-KCl-CsCl 溶融塩電解質や、酸化物イオン伝導体を固体電解質として用い、窒素を供給したガス拡散電極によりアンモニアを合成する方法である。溶融塩電解質を用いる方法では、常圧下において 90% 以上の高い電解効率を示すが、この反応にはおよそ 600K (327) で行われ、ハーバー・ボッシュ法よりは低いものの、高温条件が必要となる[1-3]。

これに対し、低温で高分子固体電解質を用いる手法も研究が進められており、燃料電池などにも用いられている Nafion を用いて、25~160 においてアンモニアを合成した例が報告されている[4-6]。また、神戸大学からはダイヤモンド電極を用い、硝酸性窒素含有液を窒素源としてアンモニアを合成した特許が出願されている[7]。

2. 研究の目的

東京工業大学の細野秀夫教授らはハーバー・ボッシュ法に用いる触媒としてルテニウム修飾 C12A7 エレクトライドを開発しており、ルテニウムを介して窒素・水素分子に電子供給され、窒素原子の三重結合が切断されるメカニズムを解明されている。そこで、直接メタノール型燃料電池に用いられる白金・ルテニウム担持ガス拡散電極における電解合成においても同様の機能が得られるかの検討を主軸とした。電流としてルテニウム粒子表面に電子供給することで窒素分子がルテニウム表面に活性化状態で結合し、同時に周囲の白金粒子表面に水素イオンが還元されて生じる活性な吸着水素との結合により、アンモニアが生成すると仮定し、検討を行った。

3. 研究の方法

市販の白金担持ガス拡散電極をアノードに、白金・ルテニウム担持ガス拡散電極および市販の白金・ルテニウム担持炭素粉末を用いて作成したガス拡散電極をカソードとして使用した。自作の電極は白金・ルテニウム担持炭素粉末とグラファイト粉末をイオノマー（イオン伝導性接着剤）である 1% Nafion 溶液を加えて粉碎・攪拌して得られた触媒インクをキャストし、これをヒートプレスにより高分子電解質膜に転写して使用した。このとき、その裏面に対極となる白金担持ガス拡散電極も接合させ、膜電極接合体(MEA)とした。

得られた MEA を燃料電池用の電解セル内に固定し、アノード側には水素ガスを、カソード側には窒素ガスまたは硝酸イオンを含む水溶液を流通させ、定電圧で電解を行った。アノード側は水素電極として機能するため、ここを参照極として印加電圧がカソード側の電位を制御した。

通気した水素ガスおよび窒素ガス中に含まれるアンモニアはバブラーにより水中に捕集し、サリチル酸法を用いて吸光光度法により定量した。

4. 研究成果

(1) 硝酸イオン溶液を窒素源とした電解実験

2.0×10^{-4} mol/L の硝酸ナトリウム溶液を電解液としてカソード側に流通して電解を行った。電解時間に対する硝酸イオンの反応率を Fig.1 に示す。-0.6 V を印加しての電解において、硝酸イオンは時間軸に対してほぼ直線的に近い挙動で減少していることが示された。通常、溶液濃度の低下に従い、反応率の傾きは徐々に低下すると考えられるため、この挙動はそれを打ち消すように反応量が増加していることが推察される。電流値の挙動を見ると、電解初期は徐々に電

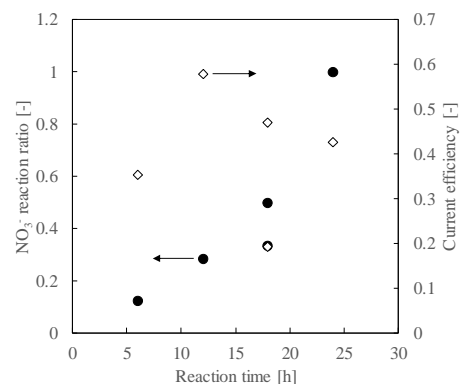


Fig.1 Effect of reaction time on the NO₃⁻ reaction ratio (●) and current efficiency (○) at 0.6 V.

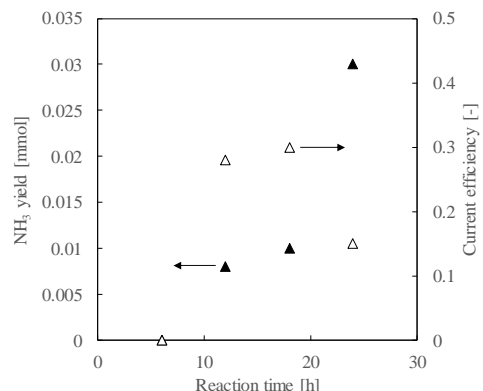


Fig.2 Effect of reaction time on the NH₃ yield (△) and current efficiency (▲) at 0.6 V.

流値が低下しており、徐々に定常に向かっている過程が見受けられるが、10 時間以降において電流値の増加が見られた。後述するが、電解液の pH が低いほどその傾向は強く、水素極からの水素イオンの供給は電流に基づいて安定して行われることから、電極近傍の pH はその水素イオン供給量と電解液 pH の両者により影響を受けており、電解反応が長時間において促進される結果になったものと推測される。

しかし、アンモニアの生成量は低く、電流効率は最大で約 3% を示した (Fig.2)。電流効率は 6 時間より 12~18 時間の方が高く、24 時間では逆に低下した。これは電解当初の電流値が低下しているフェーズではアンモニアの合成は進んでおらず、時間を経て定常に至り、アンモニアの生成が進むことが予想される。また、長時間においては電流が逆に増加傾向を示し、電極近傍の pH 変化によりアンモニアの生成が抑制されていると考えられ、競合反応である水素生成が進行する条件になっていることが考えられる。電解初期および長時間経過後は電極近傍の pH が低下し、水素生成が進行することでアンモニアの生成が抑制されていることが推察される。この系では 12~18 時間においてアンモニアの生成に適した条件となっていることが示唆された。

pH を変化させた電解では (Fig.3,4)、pH が高いほど硝酸イオンの利用率は高く、pH9.5 において約 45% まで向上した。これは電極近傍の pH は水素極から供給される水素イオンと電解液の pH の影響を受けており、電極近傍の水素イオン濃度により電極表面に生成する活性な吸着水素の濃度が変化するため、競合する硝酸イオンの還元と水素生成の選択性に影響を与えるためと考えられる。そのため、塩基性であるほど電極近傍の吸着水素濃度が低く、水素生成を抑制して硝酸イオンを効率よく還元したと考えられる。このときのアンモニア生成量は pH の上昇とともに増加する傾向は示したものの低く、最大で 4% であった。硝酸還元は進行したものの、窒素まで還元が進行したか、水素側のトラップからもアンモニアが検出されていることから、電解液が塩基性であるため、電解液を循環させる系からアンモニアが遊離した可能性が考えられる。

(2) 窒素ガスを窒素源とした電解実験

同様に作成した MEA を用いて、アノード側に水素ガスを、カソード側に窒素ガスを 50 ml/min の流量で流通して電解を行った。ガスはどちらも 25 でパプリングにより加湿した。印加する電圧に対して電流量は増加したが、アンモニアの生成量は非常に低い結果となった。測定精度を考慮すると濃度比較は難しいが、電流の増加とともに生成量は増加したことが推察された。これは硝酸イオン溶液の電解と同じく、電極表面に生成した活性な吸着水素が窒素ガスと反応してアンモニアを形成すると考えられるが、電流値の増加とともに吸着水素濃度および生成が増加したため、アンモニアの生成量は増加したものの、吸着水素同士の反応による水素生成が支配的となり、電流効率は大きく低下したと考えられる。活性な吸着水素量の過大な生成を抑制するため、イオン交換膜のイオン伝導度を下げる目的で、加湿を行わず、乾燥ガスを供給しての実験も行ったが、この場合は伝導度が極端に低下し、電流が非常に低くなり、アンモニア生成が確認できない結果となった。本装置は加湿度を温度により制御するため、室温での実験において加湿度が自在に制御できず、実際の検討は行えなかったが、窒素を活性化させるルテニウムの有効面積に対し、活性な吸着水素の生成量を水素イオン供給量または吸着水素を生成する白金サイトの有効面積などにより最適化することで、アンモニア生成の最適化は可能ではないかと考えられる。

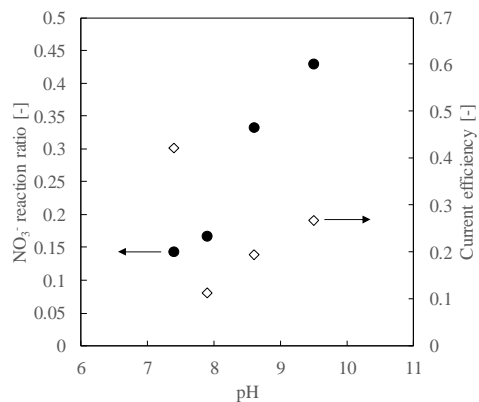


Fig.3 Effect of pH in the solution on the NO₃⁻ reaction ratio (●) and current efficiency (◇) at 0.6 V.

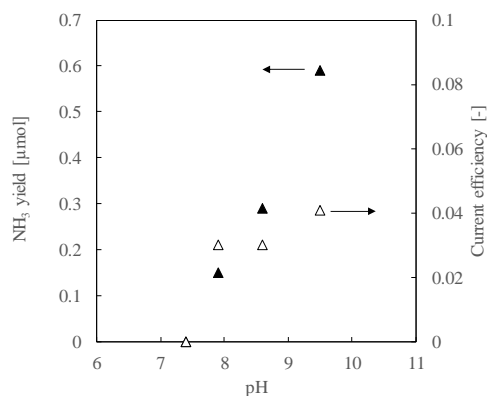


Fig.4 Effect of pH in the solution on the NH₃ yield (▲) and current efficiency (◇) at 0.6 V.

[1] Electrochim. Acta, 43 [21-22], 3379-3384 (1998), [2] J. Am. Chem. Soc., 125, 334 (2003), [3]

<http://www.imsep.co.jp/index.php?ammonia-synthesis>, [4] Chem. Commun., 2000, 1673-1674, [5] Chin.

J. Chem., 27, 677-680 (2009), [6] Chin. J. Chem., 28, 139-142 (2010), [7] 特開 2010-270385

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Nobutaka ENdo |
| 2. 発表標題 Effect of electrolysis cell structure and flow conditions on the seawater electrolysis |
| 3. 学会等名 第18回アジア太平洋化学工学連合会議 (APCChE2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 遠藤 宣隆 |
| 2. 発表標題 海水と淡水から電力をつくる逆電気透析発電技術 |
| 3. 学会等名 第637回高崎研オープンセミナー（リサーチ）（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 遠藤宣隆, 仙波和也, 伊達友宣, 石川新茄 |
| 2. 発表標題 薄板状の流路における低流量時の圧力損失の検討 |
| 3. 学会等名 日本海水学会第71年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 遠藤宣隆, 板谷尚樹, 岡本雄大, 田中翔吾, 国居明生 |
| 2. 発表標題 海水電解における電解セルの構造および運転条件による影響 |
| 3. 学会等名 日本海水学会第71年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 N. Endo, N. Itaya, Y. Okamoto and S. Tanaka |
| 2. 発表標題 Electrochemical analysis of hydrogen and oxygen production cell for direct seawater electrolysis. |
| 3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 N. Endo, K. Senba, T. Date and K. Tatsumi |
| 2. 発表標題 Experimental study of pressure loss in the thin platy flow channel for electrodialysis |
| 3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 仙波和也、遠藤宣隆 |
| 2. 発表標題 電気透析セルの構造および供給する溶液の水質による送液条件への影響 |
| 3. 学会等名 第32回中国四国地区高分子若手研究会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐伯宜胤、遠藤宣隆 |
| 2. 発表標題 ポリビニルアルコール系イオン交換樹脂を用いたDMFC用セルの作製と性能評価 |
| 3. 学会等名 第32回中国四国地区高分子若手研究会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|--|---|----|
| 研究 分担 者 | 比嘉 充 (Higa Mitsuru) (30241251) | 山口大学・大学院創成科学研究科・教授 (15501) | |