

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02521

研究課題名(和文)アンモニア合成における電気化学的な促進効果の解明と高効率合成法への展開

研究課題名(英文)Electrochemical Promotion of Ammonia Synthesis in Electrolysis Cells with High Conversion Efficiency

研究代表者

菊地 隆司(Kikuchi, Ryuji)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：40325486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：リン酸塩複合体電解質を用いた電気化学セルを構成し、常圧200℃付近の温度域で窒素と水蒸気からのNH₃合成を実施した。Fe系カソードでは電圧を印加しないとNH₃は生成せず、電圧を印加しH⁺を供給することでNH₃が生成すること、NH₃の他にN₂H₄も生成することが分かった。開発した電極表面種のin situ 赤外分光測定により、220℃での電圧印加によりN₂H_x種が生成し、電圧増加でピーク強度が増加することを確認した。分極状態から電流を遮断する応答試験により、高電流密度下でNH₃生成速度が低下するのは、電極表面の吸着窒素原子数および水素原子/H⁺数の減少によるものであることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

NH₃は燃焼時にCO₂を排出せず、ゼロカーボン社会構築に向けたエネルギーキャリアとして注目されており、特に再生可能エネルギーを利用して合成されるNH₃合成は、グリーンNH₃として注目を集めている。本電解合成法は、常圧200℃付近でNH₃を直接合成する方法で、再生可能エネルギーの利用に好適である。得られた研究成果は、本電解合成法でのN₂の還元機構を明らかにするもので、窒素による電極の被覆率を高めることがNH₃生成速度向上につながることを過渡応答法により明らかにした成果や、220℃におけるNH₃合成において分極状態で電極上の中間体を赤外分光により初めて捕らえた成果は、学術的な意義が極めて高い。

研究成果の概要(英文)：An electrochemical cell using a phosphate-based electrolyte was fabricated, and NH₃ was synthesized electrochemically from N₂ and water vapor in a temperature range around 200 °C under atmospheric pressure. It was found that NH₃ is not produced in Fe-based cathodes unless a voltage is applied, but NH₃ is produced by applying a voltage and supplying H⁺, and N₂H₄ is also produced in addition to NH₃. In situ infrared spectroscopic measurements of the developed electrode surface confirmed that N₂H_x species were generated by applying voltage at 220 °C, and the peak intensity increased with applied voltage. A response study in which the current is interrupted from the polarized state suggests that the decrease in the NH₃ formation rate under high current densities is due to the decrease in the number of adsorbed nitrogen atoms and hydrogen atoms/H⁺ on the electrode surface.

研究分野：工学

キーワード：アンモニア 電解合成 プロトン伝導体 赤外分光 過渡応答法 鉄触媒 固体リン酸塩電解質 バリウムジルコネート

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

アンモニアは肥料などの原料として重要であるだけでなく、近年では炭素を含まないエネルギーキャリアとして着目されている。従来の工業的なアンモニアの生産は、高温(～500°C)、高圧(200-300気圧)の Haber-Bosch プロセスにより行われ、連続的に運転が行われる。このプロセスにより世界中で年間 1.5 億トンのアンモニアが合成され、世界の一次エネルギーの数%が使用されている[1]。アンモニア合成に用いられる水素は、天然ガスから変換されるため大量の CO₂ も排出されている。このような高温高圧の連続プロセスでエネルギー多消費型のプロセスである Haber-Bosch プロセスに代わる、環境負荷のより少ないアンモニア合成方法として、電解セルを用いたアンモニア合成が近年盛んに研究されている[2]。

電解セルは電極(アノード、カソード)と電解質(プロトン伝導体)からなり(図1)、アノード側に水もしくは水素を、カソード側に窒素を供給し、電圧を印加することでアノード側からプロトンが電解質を透過し、カソードで窒素と反応してアンモニアを生成する。電解質として液体や固体、カソード触媒として貴金属や卑金属を用いた研究など多様な構成の電解セルでのアンモニア合成が報告されている[2]。これらの報告では電解セルは常圧もしくは高々数気圧で操作されており、起動停止が容易であることから、間欠的な再生可能エネルギーとの接続性が良いことが期待できる。また電解セルの操作温度は、常温から 200°C 程度、および 400°C から 600°C と使用される電解質によって異なっているが、水と窒素からのアンモニア合成の場合、200°C 程度以下の温度域では、水から水素を一度生成させて窒素と反応させるよりも、水と窒素から直接アンモニアを合成する方が熱力学的には有利で、電解電圧が小さくてすむといった特長がある。このような利点がアンモニア電解合成にはあるが、既往の研究のほとんどはアンモニアが合成できたことを報告するのみで、電解セルを用いたアンモニアの生成機構に関する理解は深まっていなかった。そこで本研究では、電解セルでのアンモニア生成機構の解明を目的とした。すなわち、「電圧を印加することにより、アンモニア合成過程における、どの反応過程が促進されるのか？」を明らかにすることを目的とした。

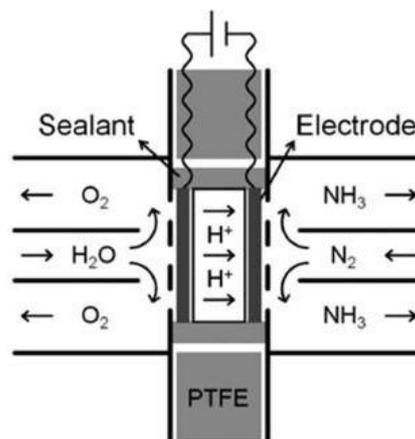


図1 電解セルを用いた窒素-水蒸気からのアンモニア合成

[1] P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A. W. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan M. Takahashi, *Nat. Mater.*, **16**, 342 (2016)

[2] C. Guo, J. Ran, A. Vasileff, S.Z Qiao, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 45-56 (2018)

2. 研究の目的

本研究の目的は、電気化学セルを用いたアンモニア合成における反応機構を解明し、高効率なアンモニア合成方法の開発へと展開することである。本研究の電解セルは 200°C 付近の温度で作動し、これは世界的にも未踏の温度領域で、触媒化学的および電気化学的な面から、電解セルを用いたアンモニア合成法におけるアンモニア生成機構の解明を進めることを目的とした。そのための、本提案で取り組む、電圧を印加した分極状態での分光法による電極表面種の解析は創造性が高く、近年研究が盛んになってきた他の化学物質の電気化学的合成や CO₂ の電解還元にも波及する効果が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 電気化学的な促進効果の解明と電流効率向上の要因の検討

Fe とバリウムジルコネート (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZY) の焼結体をカソード触媒、Pt/C をアノード触媒とし、電解質にリン酸二水素セシウム(CsH₂PO₄, CDP)と SiP₂O₇ の複合体電解質もしくは BZY 電解質を用いた電解セルを作製し、作動温度が 200°C 付近もしくは 500°C 付近でのアンモニア電解合成における電気化学的促進効果について検討した。CDP 複合体を電解質とした場合には、分極状態から開回路状態にステップ状に印加電圧を変化した際の、電流応答を解析することにより、電極表面の反応中間体の吸着量と印加電圧の関係を検討した。

(2) 分極状態での分光法による電極表面種の観察によるアンモニア生成機構の検討

Fe/BZY-RuO₂ をカソードとし、CDP 複合体を電解質とした電解セルを用いて 220°C で電圧印加したときの電極表面の吸着種をその場観察できる分光セルを開発し、印加電圧と赤外吸収スペクトルの関係からアンモニア生成機構の検討を進めた。

4. 研究成果

(1) Fe/BZY-RuO₂ カソードを用いた NH₃ 電解合成

Fe/BZY-RuO₂ をカソード、CDP/SiP₂O₇ を電解質として常圧 220°C でアンモニア電解合成した結果を図 2 に示す[3]。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(N₂H₄)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、i) 窒素分子の N-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、ii) 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 N₂H もしくは N₂H₂ が生成してから窒素原子間の結合が切れ、さら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。DFT 計算[4]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ほうが、エネルギー的に有利であると報告されており、図 2 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 H⁺ が吸着窒素に付加して窒素分子の解離が進行する associative 機構で電解合成が進行することを示唆している。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わずかに超える値となった。本電解セルによる NH₃ 生成は H⁺ 供給により促進される一方、生成した NH₃ の熱化学反応による分解は極めて小さいと考えられるため、電圧印加により熱化学的な平衡制約を超える可能性が十分考えられ、本形式の NH₃ 合成方法のメリットが大きい。

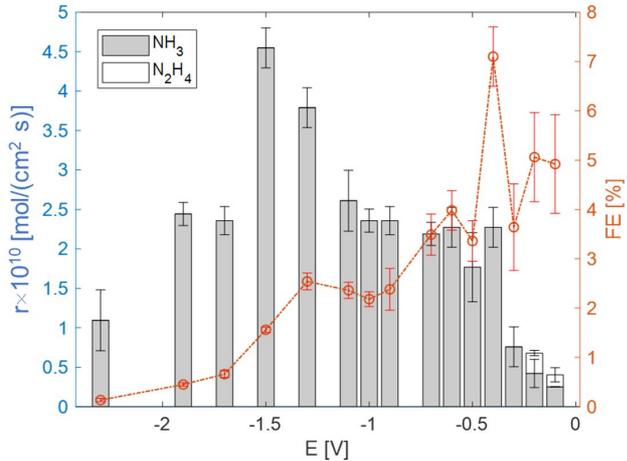


図 2 直接窒素還元型 NH₃ 電解合成反応における NH₃ および N₂H₄ の生成速度と電流効率[3]

本電解セルでの電極表面吸着種の解析のために、定電圧を一定時間印加した後、瞬時に開回路に切り替え、電圧を切り替えた後の電流の経時変化を観測した。この方法では、電圧を印加し NH₃ 合成が進行している状況から、電圧を開回路電圧に変更することで、電極表面上の吸着種が分解する際の逆電流を測定した。この際の電流変化を、(a)カソード触媒の表面に吸着した中間種の分解による電流、(b)カソード中に残留している水素原子の拡散による電流、(c)電気二重層による電流によるものとし、拡散方程式でモデル化した(図 3)。カソードに Ar もしくは乾燥窒素を供給して電流応答を測定し、Ar 供給時の電流応答試験から水素原子もしくは H⁺ の関わる反応に関する速度定数を導出し、乾燥 N₂ 供給時の電流応答試験から NH₃ 電解合成時の中間体の反応速度定数を導出した。N₂ 供給時の電極表面上の中間体として、N₂H* および NH* を仮定した。NH₃ 電解合成時の中間体の分解速度定数は、印加電圧によって異なり、印加電圧が小さく N₂H₄ が生成される範囲では、N₂ に H が付加した N₂H* の分解速度定数が小さいことが示された。また、印加電圧が高い範囲では電流密度が増加し、NH₃ の生成速度が低下する傾向が図 2 に示すように見られたが、電流応答の解析結果から、N 吸着種に対して H 吸着種の割合が高く

Discharging の i_{ocv} のモデル

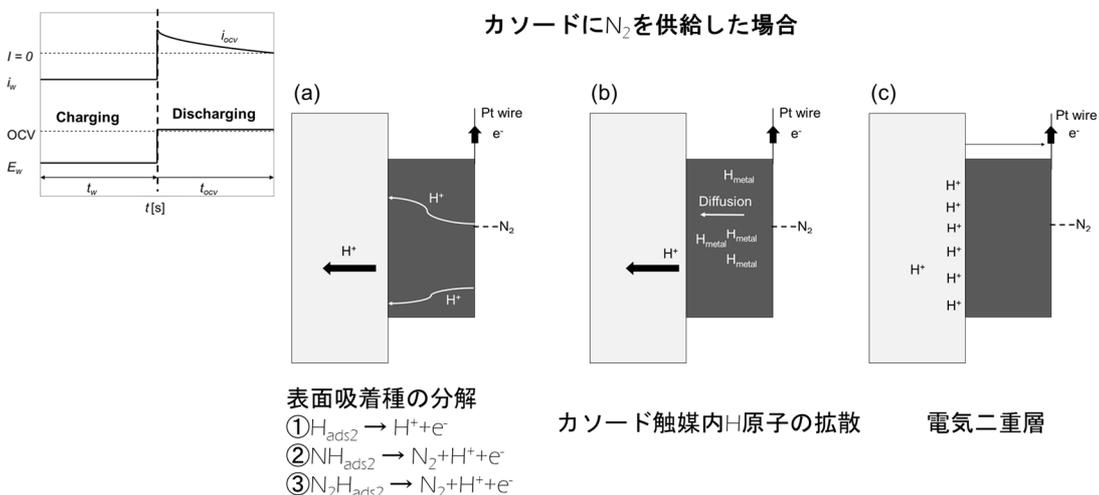


図 3 電流応答試験と逆電流のモデル化の模式図[3]

はなるが、吸着種の総量としては低下し、電極表面上には空きサイトが存在している可能性が示された。これは、熱触媒で見られる水素被毒による NH_3 生成速度の低下とは異なっており、電解合成では N による電極表面被覆率を高めることで、 NH_3 生成速度ならびに電流効率を大きく向上させることが可能であることが示唆された。

[3] Y. Yuan, S. Tada, R. Kikuchi, *Mater. Adv.*, **2**, 793 (2021)

[4] E. Skulason, T. Bligaard, S. Gudmundsdottir, F. Studt, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Vegge, H. Jonsson, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1235 (2012)

(2) 分極状態での分光法による電極表面種の観察によるアンモニア生成機構の検討

本電解セルでのカソード上の反応中間体を直接観測するため、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ を供給し、常圧 220°C 分極状態でのその場赤外吸収スペクトル(in situ DRIFT)を測定した(図4)。得られたスペクトルを図5に示す[5]。図5で、 1100 cm^{-1} のピークはN-Nに、 1301 cm^{-1} 、 1461 cm^{-1} 、 3300 cm^{-1} のピークは、 $-\text{NH}_2$ wagging、H-N-H bending、N-Hに割り当てられる。リン酸塩電解質を用いたサンプルでは、これらの四種類のピークがすべて現れ、電圧印加により NH_x に起因するピークの強度が増加がみられた。前述の電流過渡応答解析の際に仮定した中間体 N_2H および NH の存在を示す測定結果であり、常圧 220°C での NH_3 電解合成が associative 機構で進行することの裏付けとなる成果である。

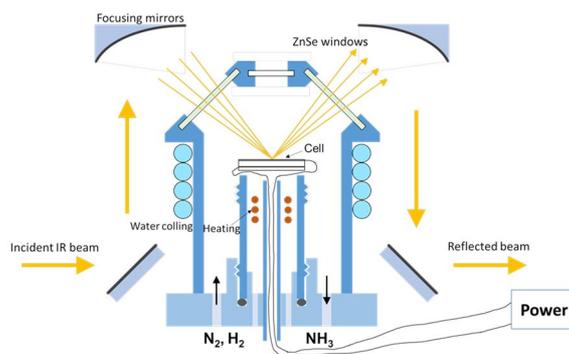


図4 in situ 赤外分光測定セルの模式図[5]

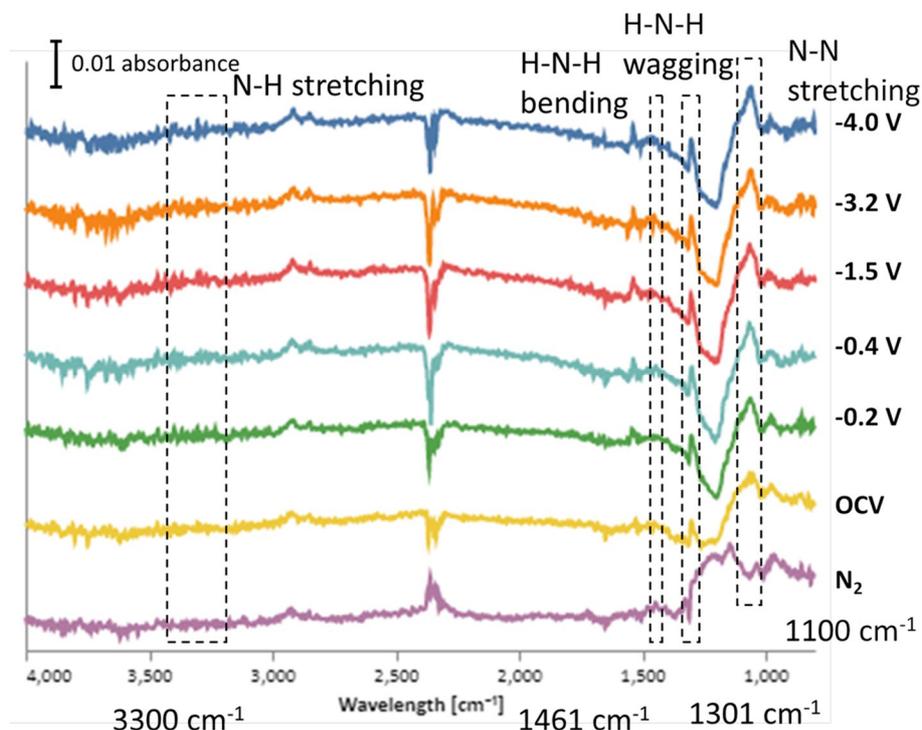


図5 常圧 220°C の NH_3 電解合成におけるカソード表面の in situ DRIFT スペクトル[3]

[5] Y. Yuan, N. Fujiwara, S. Tada, R. Kikuchi, *RSC Adv.*, **12**, 8474 (2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuan Yao, Fujiwara Naoya, Tada Shohei, Kikuchi Ryuji	4. 巻 12
2. 論文標題 An in situ DRIFTS study on nitrogen electrochemical reduction over an Fe/BaZr _{0.8} Y _{0.2} O ₃ -Ru catalyst at 220 °C in an electrolysis cell using a CsH ₂ P ₀₄ /SiP ₂₀₇ electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 8474 ~ 8476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00224H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yuan Yao, Tada Shohei, Kikuchi Ryuji	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrochemically promoted ammonia synthesis on an Fe/BaZr _{0.8} Y _{0.2} O ₃ - catalyst at ambient pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 458 ~ 465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SE01712H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuan Yao, Tada Shohei, Kikuchi Ryuji	4. 巻 2
2. 論文標題 Ammonia synthesis using Fe/BZY-RuO ₂ catalysts and a caesium dihydrogen phosphate-based electrolyte at intermediate temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 793 ~ 803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00905A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fujiwara Naoya, Nagase Hironori, Tada Shohei, Kikuchi Ryuji	4. 巻 14
2. 論文標題 Hydrogen Production by Steam Electrolysis in Solid Acid Electrolysis Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 417 ~ 427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202002281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 久保田純	4. 巻 86
2. 論文標題 水素透過膜型電解セルを用いた電力による水と窒素からのアンモニア合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学工学	6. 最初と最後の頁 621-624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 菊地 隆司、袁 瑤、藤原 直也、多田 昌平
2. 発表標題 プロトン型電解セルを用いたN ₂ -H ₂ からの常圧アンモニア合成
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊地隆司
2. 発表標題 固体リン酸塩電解質を用いた中温域における物質・エネルギー変換
3. 学会等名 第 5 回 東日本キャタリシスセミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊地 隆司、袁 瑤、多田 昌平
2. 発表標題 Fe-バリウムジルコネート触媒におけるアンモニア合成の電気化学的促進
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊地 隆司、藤原 直也、多田 昌平
2. 発表標題 固体リン酸塩電解質を用いた中温作動型水蒸気電解セルの開発
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原直也
2. 発表標題 固体リン酸塩電解質を利用した中温作動型電解セルの開発
3. 学会等名 材料化学システム工学討論会2020（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 袁瑤、多田昌平、菊地隆司
2. 発表標題 Fe/BZY-RuO ₂ 触媒とリン酸二水素セシウム電解質による中温域におけるアンモニア合成
3. 学会等名 第40回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊地隆司
2. 発表標題 窒素や二酸化炭素の電気化学的還元によるエネルギーキャリア合成
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryuji Kikuchi
2. 発表標題 Electrochemical Synthesis of Energy Carrier for Efficient Use of Renewable Energy
3. 学会等名 The 4th Materials Research Society of Thailand International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菊地隆司
2. 発表標題 電解セルを用いた物質合成
3. 学会等名 セラミックス協会北海道支部地区セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊地隆司
2. 発表標題 電気化学セルを用いた選択的水素化および酸化反応
3. 学会等名 触媒学会北海道支部 札幌講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jun Kubota
2. 発表標題 Ammonia Synthesis from H ₂ O and N ₂ Using Ru Catalysts and Electrochemical Cells with Phosphate Electrolytes
3. 学会等名 7th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Jun Kubota	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 697
3. 書名 CO2 Free Ammonia as an Energy Carrier	

1. 著者名 菊地隆司	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 500
3. 書名 アンモニアの低温・低圧合成と新しい利用技術 ～ 燃焼・混焼技術、水素キャリア～	

1. 著者名 久保田純	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 500
3. 書名 アンモニアの低温・低圧合成と新しい利用技術 ～ 燃焼・混焼技術、水素キャリア～	

〔産業財産権〕

〔その他〕

アンモニアの電解的合成法の研究 https://cse-lab.eng.hokudai.ac.jp/research.html 応用化学のものづくり～世界初！常圧220℃でのアンモニア電解合成～ https://apchem.eng.hokudai.ac.jp/article/493/
--

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	久保田 純 (Kubota Jun) (50272711)	福岡大学・工学部・教授 (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関