

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－EU 共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「代替再生可能燃料としてのアンモニアの新合成ルートと新触媒」
2. 研究期間：令和3年5月～令和7年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	丸山 純	研究室長	大阪産業技術研究所	触媒作製
主たる共同研究者	城間 純	主任研究員	産業技術総合研究所	電気化学反応解析
研究参加者	丸山 翔平	主任研究員	大阪産業技術研究所	触媒評価
研究参加者	澁谷 節子	派遣研究員	大阪産業技術研究所	電気化学的評価
研究参加者	村井 嘉子	契約職員	産業技術総合研究所	電極作製・電気化学的評価
研究期間中の全参加研究者数			7名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Emil Dražević	Associate Professor	Aarhus University	電気化学触媒反応器
主たる共同研究者	Sašo Gyergyek	Assistant Professor	Jožef Stefan Institute	モデリングとシミュレーション
主たる共同研究者	Vesna Middelkoop	Project Engineer	Flemish Institute for Technological Research	熱触媒反応器
主たる共同研究者	Mihalis Tsampas	Group Leader	Dutch Institute for Fundamental Energy Research	プラズマ触媒反応器
主たる共同研究者	Farnaz Sotoodeh	Founder & Director	C2CAT	シミュレーション、触媒合成
主たる共同研究者	Alberto Garbujo	Research Engineer	Casale	ライフサイクルアセスメントと技術経済評価
研究期間中の全参加研究者数			21名	

4. 国際共同研究の概要

本研究は、大気中の窒素からアンモニアをカーボンフリーで生産する手段として、従来のハーバーボッシュ法に代わる、起動・停止が迅速な、小規模・分散型で高効率に稼働する反応器と、そのための触媒を開発し、代替再生可能燃料としてのアンモニアを提供することを目的とした。アンモニア合成反応経路として、電気化学触媒反応、プラズマ触媒反応、熱触媒反応の3種類の経路に着目した。モデリングとシミュレーションにより、反応の効率およびシステム寿命の定量的な評価を行い、社会実装の実現性を明らかにするため、また、ライフサイクルアセスメント、経済性評価も実施した。

電気化学触媒反応に関しては、反応器(電解槽)陰極でのアンモニア合成反応(窒素還元反応)の副反応となる水素発生を抑制するため、水の活量を下げる濃厚電解液(water-in-salt 型電解液)を採用し、それに適した触媒探索を行い、また、非水溶液系でのセル運転方法探索により、供給ガスの組成の影響や添加するメディエーターの影響、開回路電位(混成電位)保持も含めた電位制御の影響を系統的に明らかにした。プラズマ触媒反応に関しては、電極触媒の開発、プラズマ反応器の新規開発と、プラズマの診断のための新規プローブを開発し、効率を向上させる指針を得た。熱触媒反応に関しては、小規模生産に適した局所加熱機構を有する新規反応器を開発した。上記のプラズマ触媒反応と熱触媒反応ではアンモニア製造の連続運転に成功した。

日本側は、主に電気化学触媒反応器とその触媒開発を担当し、濃厚電解液系での高効率電解を実現可能とする陽極触媒を開発した外、プラズマ反応器から中間体ガスを還元してアンモニアを生成させる非貴金属触媒・電解セルを開発し実証した。電気化学触媒反応に関しては研究最終盤に有望な結果が得られたことから、引き続き日-EUが協働して研究を発展させる予定である。アンモニア合成を共通の目的としながらもアプローチの異なる複数の国際的な機関が共同でクロズドなディスカッションを持つことにより、密で迅速な意見交換ができ研究成果に結実した。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

国際共同研究で取り組んだアンモニア合成の 3 プロセスのうち、当初、日本側は電気化学触媒反応器の陽極に使用する酸素発生反応触媒の開発を担当した。系統的に選択した濃厚電解液における酸素発生反応挙動を、ステップエッジ富化した炭素系触媒において基礎的に調べ、有望な濃厚電解液を特定し、また、電気化学触媒反応器陰極で想定された高過電圧を補うための極低過電圧酸素発生反応を実現した。さらに、ナノ炭素材料を用いてステップエッジ富化炭素系触媒を作製し、実電極に使用可能な高い有効表面積を有し、かつ濃厚電解液中で機能する極低過電圧酸素発生触媒の開発に成功した。プロジェクト終盤には、プラズマ触媒反応器で生成させた前駆体ガスを電気化学触媒反応器で還元させるための触媒・電解セル作製も担当し、EU側で実験を共同で実施してアンモニア合成を実証した。

日本側担当の反応解析・セル設計では、計画に基づき、EU側研究機関における水溶液系実験に用いるための膜・電極接合体を作製・提供した。また、種類の異なる複数の活性点が存在することを前提とした定常反応速度式による電流-電位曲線の解析法を開発し、酸素発生反応に適用した。さらに、ガス拡散電極のインピーダンス挙動を規定する諸要因を切り分ける上で恣意性を排除するため、電気化学インピーダンスの新規図示法を提案した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

アンモニア合成を共通の目的としながらもアプローチの異なる複数の国際的な機関が共同でクロズドなディスカッションを持つことにより、論文発表ベース、学会発表ベースのやりとりよりも密で迅速な意見交換ができた。とりわけ計算化学の実験化学へのフィードバック、水溶液系電気化学と高温固体電気化学の比較検討は本プロジェクトの優位性が発揮されたと思われる。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本プロジェクトの枠組みでは、計画当初は電気化学反応器のアンモニア生成反応の触媒は日本メンバーの分担外であったが、計画変更により一部分担し、最終年度に有望な成果を得た。本プロジェクトの活動で得られた知見をもとに、日本側研究機関においても引き続き取り組み、かつEU側研究機関との連携も継続している。また、本プロジェクトで日本メンバーが開発した電気化学分析法はアンモニア合成反応に限定されず広く適用可能であるため、一般的な解析方法としての普及を図る。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – EU Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. **Project title** : Novel routes and catalysts for synthesis of ammonia as alternative renewable fuel
2. **Research period** : May 2021 to March 2025
3. **Main participants** :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Jun Maruyama	Head, Carbon Materials Laboratory	Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology	Catalyst synthesis
Co-PI	Zyun Siroma	Group Leader	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Electrochemical cell fabrication, reaction analysis
Collaborator	Shohei Maruyama	Senior Researcher	Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology	Catalyst characterization
Collaborator	Setsuko Shibuya	Temporary Researcher	Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology	Electrochemical evaluation
Collaborator	Yoshiko Murai	Technical Staff	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Electrode fabrication, electrochemical evaluation
Total number of participants throughout the research period:				7

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Emil Dražević	Associate Professor	Aarhus University	Electrochemical reactor
Co-PI	Sašo Gyergyek	Assistant Professor	Jožef Stefan Institute	Modelling and simulation
Co-PI	Vesna Middelkoop	Project Engineer	Flemish Institute for Technological Research	Thermal reactor
Co-PI	Mihalis Tsampas	Group Leader	Dutch Institute for Fundamental Energy Research	Plasma-assisted chemical reactor
Co-PI	Farnaz Sotoodeh	Founder & Director	C2CAT	Simulation, catalyst synthesis
Co-PI	Alberto Garbujo	Research Engineer	Casale	Life cycle assessment and techno-economic analysis

4. Summary of international joint research

This joint research project worked on developing alternative reaction processes and catalysts for decentralised production of ammonia as a renewable fuel from nitrogen in the atmosphere. Three strands for ammonia synthesis were developed: electro-catalytic, plasma-aided electrocatalytic, and thermal catalysis process. The electro-catalytic process was designed to use water-in-salt electrolytes (WiSEs) to mitigate the hydrogen evolution as the side reaction in the cathode of the reactor and catalysts suitable for the electrolytes were explored. The research project also systematically clarified the influence of gas compositions, mediators, and cell voltage by surveying operation modes in non-aqueous systems. A new plasma reactor and electrocatalysts were developed as well as a probe for the plasma analysis to improve reaction efficiency. A new thermal reactor was also developed for localized heating suitable for on-site ammonia production. Continuous ammonia production was achieved by the plasma-aided and thermal catalysis processes. The Japanese team led the development of new electrochemical reactors and electro-catalysts, successfully creating active anode catalysts that enabled efficient electrolysis in WiSEs. Additionally, a non-noble-metal catalyst and an electrolysis cell were developed to produce ammonia by reducing intermediate gases from the plasma-aided electrocatalytic reactor.

5. Outcomes of international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of joint research

Among the three processes investigated by the international joint research project for ammonia production, the development of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER) as the anode reaction of the electro-catalytic reactor was carried out in the Japanese team. A promising WiSE was identified through fundamental studies on OER behavior using step-edge-enriched carbon catalysts, achieving an ultra-low OER overpotential to offset the high cathodic overpotential. Practical catalysts for the extremely low-overpotential OER with a step-edge enriched high effective electrode area were also developed by using nano-carbon materials. The Japanese and EU partners performed experiments jointly to attain the ammonia production at electrolysis cells with a non-noble-metal cathode catalyst by reducing intermediate gases from the plasma-aided electrocatalytic reactor. In accordance with their responsibilities, the Japanese team designed and fabricated membrane-electrode assemblies, which were then supplied to the EU partners. A new method to interpret steady-state current–potential relationships—based on the assumption of multiple parallel reaction pathways with different active sites—was developed and applied to analyze the OER behavior. In addition, to reduce arbitrariness in the interpretation of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a new graphing method was proposed.

5-2 Synergistic effects of joint research

The Japanese and EU partners exchanged knowledge actively between the participating institutes working on different ammonia production approaches, at a higher pace than that of formal publications and conference presentations. Notably, the project's strengths lay in the integration of computational and experimental science and in comparative studies between aqueous and solid-state electrochemical systems.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of outputs

In its final stage, the project scope was revised, and the Japanese team took partial responsibility for electrocatalyst synthesis, yielding promising results. Based on this achievement, a collaborative study on electrocatalysts will continue in both the Japanese and EU teams. The new EIS graphing method is planned to be adopted as a standard analysis technique.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

* 原著論文（相手側研究チームとの共著論文）発表件数：計 0 件

* 原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計 3 件
・ 査読有り：発表件数：計 3 件

1. J. Maruyama, S. Maruyama, S. Shibuya, Z. Siroma, "Oxygen Evolution Reaction on an Fe–N–C Catalyst Model in Water-in-Salt Electrolytes", *The Journal of Physical Chemistry C*, **2023**, 127(4), 1855–1862. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c08303

2. J. Maruyama, S. Maruyama, S. Shibuya, Y. Nonoguchi, Z. Siroma, "Nano-etching of carbon nanofiber surface and subsequent FeNC thin film coating for enhancement of oxygen evolution reaction", *Thin Solid Films*, **2024**, 800, 140412. DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140412

3. Z. Siroma, K. Kuratani, "New method for graphing impedance values as an analytical tool suitable for electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, **2024**, 509, 145305. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.145305

・ 査読無し：発表件数：計 0 件

該当なし

* その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

* その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

2. 学会発表

* 口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 2 件（うち招待講演：2 件）

* 口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 10 件（うち招待講演：2 件）

* ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

* ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 0 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

JST SICORP 日本-EU 共同研究プロジェクト公開ミニシンポジウム、主催者：丸山 純（大阪産業技術研究所・研究室長）、オンライン、2022 年 5 月 13 日、参加人数 33 名

4. 研究交流の実績（主要な実績）

【プロジェクト全体会議】

・ 2021 年 5 月 25 日：オンライン

- ・ 2021年 11月 19日：ハイブリッド、AROS museum、オーフス、デンマーク
- ・ 2022年 7月 7日：オンライン
- ・ 2022年 11月 29日：産業技術総合研究所関西センター、池田、日本
- ・ 2023年 5月 18日：ハイブリッド、ヨゼフ・シュテファン研究所、リュブリャナ、スロベニア
- ・ 2023年 12月 14日：ハイブリッド、オランダ基礎エネルギー研究所、アイントホーフェン、オランダ
- ・ 2024年 5月 27～28日：オンライン
- ・ 2024年 11月 7日：ハイブリッド、ヘンドリック・コンシャス・ビル、ブリュッセル、ベルギー

【施設見学】

- ・ 2022年 6月 3日：オーフス大学バイオガス製造プラント、オーフス、デンマーク
- ・ 2022年 9月 13日：オランダ基礎エネルギー研究所、アイントホーフェン、オランダ
- ・ 2022年 9月 15日：オーフス大学生物化学工学部、オーフス、デンマーク
- ・ 2022年 11月 28日：大阪産業技術研究所、大阪、日本
- ・ 2023年 5月 19日：ヨゼフ・シュテファン研究所、リュブリャナ、スロベニア
- ・ 2024年 11月 6日：フランダース技術研究所、モル、ベルギー

【電解実験（短期）】

- ・ 2023年 5月 22～23日：オーフス大学生物化学工学部、オーフス、デンマーク
- ・ 2023年 11月 11～12日：オーフス大学生物化学工学部、オーフス、デンマーク

【研究者の派遣】

- ・ 2024年 10月：日本側研究代表者が1ヶ月間 EU側オーフス大学に滞在し、プロジェクトの総括のため、日本から持参した試料を用いて電解実験を実施した。

【日本-EU 共同研究3プロジェクト合同ワークショップ】

- ・ 2023年 11月 22日：東京大学山上会館、東京、日本
- ・ 2024年 11月 8日：スペイン科学研究高等評議会ブリュッセル事務所、ブリュッセル、ベルギー

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：1件

6. 受賞・新聞報道等

該当なし

7. その他

該当なし