

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア
アの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」
研究課題「固体電解質を用いた電解セルの電極触
媒高性能化によるアンモニア合成システムの開発」

研究終了報告書

研究期間 2014年 10月～2020年 3月

研究代表者：里川 重夫
(成蹊大学工学部 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は幅広く分布し変動の大きな再生可能エネルギーを利用してアンモニアを合成することを目的として、固体電解質を用いた電解セルを作製し、電極触媒の高性能化による性能向上を目指した課題である。システムの構成図と電極反応の概略を図1-1に示す。研究開始前までのアンモニア電解合成に関する報告例は、セラミックス系電解質や高分子系電解質を用いてアンモニアが生成したという事例報告に過ぎず、生成速度も遅く、ほとんどが金属電極を用いたものであった。本研究では窒素を還元するための多孔質電極を作ることとアンモニアの生成機構を解析することで、実用的なシステムとしての実現可能性を検討するために行うこととした。

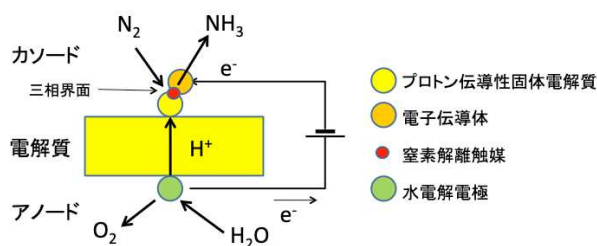


図1-1 アンモニア電解合成の概念図

研究チームは4つの研究グループで構成し、セラミックス系電解質を用いて多孔質電極を開発することを研究代表者である里川のグループが、電極上での反応機構に関する研究を大友のグループが担当した。また、電解セルと触媒効果の組み合わせに関する研究を久保田のグループが担当し、システム全体のエネルギー評価は菊地の研究グループが担当した。

この研究チームの特徴は、研究代表者と主たる共同研究者が1つの大きなテーマを分担するのではなく、それぞれ連携しながらも独立して研究を進めた点にある。その理由は、アンモニア電解合成技術というものが、「本当に電気化学的にアンモニアができるのか？」の確証がなく、1つのテーマとして進めるにはリスクがあると感じたからである。したがって、4つの研究グループはそれぞれ独自のアイデアの下に競い合うように研究を行い、研究代表者はその進捗を確認しながら、グループ間のシナジーを生み出し、どのようなゴールがあるのかを考えながら研究を進めた。具体的な研究成果を下記に記す。

① 里川グループは高温(500℃付近)で作動するセラミックス系電解質の性能向上と電極の多孔質化に取り組み、電解セルからのアンモニア合成を確認したが、大量の水素生成の中にわずかに存在するだけで、電気化学的に直接アンモニアが生成することは確認できなかった。水電解セルの性能向上や、久保田グループの開発した膜分離型電解セルに組み込めるアンモニア合成触媒の開発も行なった。

② 大友グループは高温(500℃付近)で作動するセラミックス系電解質を用いたセルの反応機構に関する研究を進めた。電解質を通過したプロトンによる直接アンモニア合成への寄与が非常に小さいことを確認した。一方、カソード上での電圧印加によるアンモニアの生成促進効果があることを見出した。

③ 久保田グループは、アンモニア合成触媒の特性を生かしたセル開発を模索する中で、熱力学的に有利な低温域での水素透過膜を用いたセル(膜分離型電解セル)によるアンモニア合成を提案した。安定的に水電解し、透過水素を同じセル内で触媒的にアンモニアに変換する条件として、リン酸塩電解質を用いた低温(250℃)での合成法を提案し、本研究の数値目標を達成した。

④ 菊地グループは、エネルギー計算により効率的にアンモニア電解合成できる条件や達成目標に関する検討を行なった。また、低温(250℃付近)で作動するリン酸塩系電解質によるアンモニア電解合成を初めて報告し、低温電解セルのカソード材料開発を行なった。

研究を進める中で、「本当に電気化学的にアンモニアは生成可能なのか？既存の論文の

結果は正しいのか(間違っているのか?)という疑問がチームの中で常につきまとい、海外での研究報告も注意しながら研究を進めた。その結果、アンモニア電解合成に関する研究は信頼性に欠けるものが多いと判断し、電気化学的に電極上でアンモニアが生成することを追求しつつも、数値目標達成に向けては「水電解+触媒の高性能化」の意義も大いにあるのではないかと考えた。その結果、久保田グループの膜分離型セルの開発につながった。この電解セルは現時点で最も高いアンモニア合成速度を出せるセルになっている。本技術の実用化にはまだ多くのハードルがあるが、これらの成果が今後のエネルギーキャリア技術の進歩につながるものと考えている。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 論文:F. Kosaka, T. Nakamura, J. Otomo, "Electrochemical Ammonia Synthesis Using Mixed Protonic-Electronic Conducting Cathodes with Exsolved Ru-Nanoparticles in Proton Conducting Electrolysis Cells", J. Electrochem. Soc., volume 164, issue 13, F1323-F1330, 2017.

概要:カソードに Ru ナノ粒子を生成させ、カソードの三相界面を大きくして、速度論的な解析を行った研究成果。この研究をとおして、三相界面はアンモニア生成の選択性には寄与しないことを明らかにした成果。

2. 論文:F. Kosaka, T. Nakamura, A. Oikawa, J. Otomo, "Electrochemical Acceleration of Ammonia Synthesis on Fe-based Alkali-Promoted Electrocatalyst with Proton Conducting Solid Electrolyte", ACS Sustainable Chem. Eng., Volume 5, issue 11, 10439-10446, 2017.

概要:カソード側にも水素を流通させることで、電圧印加によるカソード上でのアンモニア生成が加速されることを証明した成果。

3. 論文:K. Imamura, M. Matsuyama, J. Kubota, "Ammonia synthesis from nitrogen and water by electricity using an electrochemical cell with Ru catalyst, hydrogen-permeable Pd-Ag membrane, and phosphate-based electrolyte", Chem. select, volume 2, issue 34, 11100-11103, 2017.

概要:膜分離型電解セルを用いてアンモニア合成を実証した初めての報告。水電解とアンモニア合成触媒を水素透過膜で仕切ったセルとすることで、一つのセルで水と窒素と電力からアンモニアを効率的に合成可能であることを実証した成果。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 論文:G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama, "Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in solid-state cells at 220° C and atmospheric pressure", J. Electrochem. Soc., vol. 163, pp. E282-E287, 2016.

概要:リン酸塩系固体電解質を用いてアンモニア電解合成を初めて行った報告である。電極は Pt/C など既存の電極を用いている。この研究は 200-250°Cでの電解セル開発を進める契機になった成果。

2. 論文:N. Shimoda, Y. Kobayashi, Y. Kimura, G. Nakagawa, S. Satokawa, "Electrochemical synthesis of ammonia using a proton conducting solid electrolyte and nickel cermet electrode", J. Ceram. Soc. Jpn., vol. 125, issue 4, pp. 252-256, 2017.

概要:プロトン伝導度の高い電解質を用い、Ni-BCY サーメットを電極として水-窒素原料からアンモニア電解合成の性能を伸ばした成果。

3. 論文:K. Imamura, J. Kubota, "Ammonia synthesis from nitrogen and water at intermediate temperatures and elevated pressures by using an electrochemical hydrogen-membrane

reactor with supported Ru catalysts and phosphate electrolytes”, Sustainable Energy & Fuels, volume 3, issue 6, 1406-1417, 2019.

概要:膜分離型電解セルを改良し、電解電流を高くして、カソード触媒への供給ガス圧力を高くできるように改良した。さらに、性能の高い触媒を用いることで、アンモニア生成速度、電流効率ともに大きく改善できることを実証した成果。

<代表的な論文>

- G. Qing, R. Kikuchi et al., “Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in solid-state cells at 220° C and atmospheric pressure”, J. Electrochem. Soc., vol. 163, pp. E282-E287, 2016.
- F. Kosaka, T. Nakamura, J. Otomo, “Electrochemical Ammonia Synthesis Using Mixed Protonic-Electronic Conducting Cathodes with Exsolved Ru-Nanoparticles in Proton Conducting Electrolysis Cells”, J. Electrochem. Soc., vol. 164, No. 13, F1323-F1330, 2017.
- K. Imamura, J. Kubota, “Ammonia synthesis from nitrogen and water at intermediate temperatures and elevated pressures by using an electrochemical hydrogen-membrane reactor with supported Ru catalysts and phosphate electrolytes”, Sustainable Energy & Fuels, vol. 3, No. 6, 1406-1417, 2019.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「里川」グループ

研究代表者: 里川 重夫 (成蹊大学理工学部 教授)

研究項目

- ・固体電解質を用いたアンモニア合成装置の電極触媒設計、新規セル開発

② 「大友」グループ

主たる共同研究者: 大友 順一郎 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授)

研究項目

- ・プロトン伝導性固体電解質を用いた中温作動燃料電池によるアンモニア合成の速度論的解析

③ 「久保田」グループ

主たる共同研究者: 久保田 純 (福岡大学工学部 教授)

研究項目

- ・アンモニア合成触媒の原理を応用した電解合成用電極触媒の研究開発

④ 「菊地」グループ

主たる共同研究者: 菊地 隆司 (東京大学大学院工学系研究科 准教授)

研究項目

- ・アンモニア電解合成セルおよび電解合成システムの最適設計