

《様式B》

研究テーマ 「ナノ×マイクロスケール設計に基づく水と窒素を原料とする電解アンモニア合成触媒の開発」

研究責任者 所属機関名 東京都立大学

官職又は役職 助教

氏名 下山雄人 メールアドレス shimoyama-yuto@tmu.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(令和6年度募集) 第37回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1,000字程度)

窒素と水分子を原料とする常温での電気化学的なアンモニア合成反応

(electrochemical Nitrogen Reduction Reaction, ENRR) 用触媒の開発に取り組んだ。

eNRRでは、反応系内外からのアンモニア汚染によって、正確な触媒評価が非常に困難という課題がある。アンモニア汚染源は多岐にわたるため、実験環境や実験器具が異なるだけで全く異なる汚染源からのアンモニア汚染が発生することが予想される。そこで、第一に、研究実施環境におけるアンモニア汚染源の特定とeNRR用の評価プロトコルの開発を行った。その結果、試験場所の選定、電解や実験に用いる部材の選定、洗浄方法、器具の取り扱いがアンモニア汚染の有無に強く影響することが明らかとなった。また、評価プロトコルを最適化することで、アンモニア汚染量を減らし、かつ実験者ごとの誤差が少ない触媒評価が可能となった。

確立した評価プロトコルを用いて、既報の触媒及び新規に開発した触媒のeNRR触媒活性を評価した結果、アンモニア汚染由来のアンモニア検出を大幅に削減することができた一方でeNRRに由来する有意なアンモニア生成は確認されなかった。現状では、産業応用の可能性を見出すには至っていないが、確立した評価プロトコルを用いて、eNRR活性が再現可能な新規触媒を見出すことができれば、将来の産業利用に向けた基盤研究の道が開かれることが期待できる。

※ 産業技術として社会実装の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

1. 実施内容および成果の説明（A 4 で、5 ページ以内）

要旨

電気化学的窒素還元反応（electrochemical nitrogen reduction reaction、eNRR）は、窒素と水を原料として温和な条件でアンモニアを合成し得る反応であり、Haber-Bosch 法（HB 法）を補完する分散型の製造技術として検討されている。一方で、生成量が μg 程度にとどまる場合が多く、実験室環境、試薬、ガス、電解セル部材および消耗品に由来するアンモニアまたは窒素酸化物（nitrogen oxides、NO_x）が擬陽性の原因となる。本報告では、実験室内および部材由来の汚染調査、汚染を低減したフローセル評価系の構築、ルテニウム系触媒を対象とする評価結果を報告する。実験室内のアンモニア捕集量は測定点により、連続した実験室間でも約 9 倍の差が確認された。消耗品ではセルロースろ紙が最大であり、シリコン製ガスケット、キムワイプ、対極用グラファイトロッドも無視できない汚染源であった。初期スクリーニングでは N₂ 条件で Ar 条件より高い NH₃ 検出量を示す試料があった。しかし、再現性確認試験では N₂ 条件と Ar 条件の差は明瞭ではなかった。したがって、eNRR 活性の判定には、汚染源の事前検査、部材選定、定量法の確認、複数実験者による再現性確認が必要である。

1.背景および目的

アンモニアは肥料原料、化学品原料、エネルギーキャリアの候補として利用される基幹物質である。現行の工業生産は主として HB 法に依存しており、450°C超、20MPa 超の高温高压条件で運転される大規模集約型プロセスとして位置付けられている。これに対し、電解アンモニア合成は常温から 100°C程度、常圧から数気圧程度で実施可能であり、小規模需要地でのオンサイト生産に適する可能性がある。

eNRR は $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$ $E^0 = +0.056 \text{ V vs SHE}$ で表される。しかし、N₂ の三重結合の解離に 945kJ mol⁻¹ を要すること、水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, $E_0 = 0\text{V vs SHE}$) が競合すること、水中における N₂ 溶解度が $1.6 \times 10^{-2} \text{ mL/mL}_{\text{H}_2\text{O}}$ と低いことにより、アンモニア生成速度は $100 \mu\text{g}_{\text{NH}_3} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と非常に低い。そのため、 μg レベルのアンモニア汚染でもアンモニアの擬陽性が発生しうる。

本研究では第一に、アンモニアおよび NO_x 汚染を検知し、汚染源を低減した評価環境の構築と生成アンモニアを再現性よく定量するためのプロトコルの開発を行った。

2.実験方法

2.1 実験室内および部材由来汚染の調査

実験室内のアンモニアおよび NO_x 汚染を調べるため、アンモニアトラップとして 0.1M 硫酸、NO_x トラップとして 0.1M 水酸化カリウムを用いた。各トラップ液 10mL を各実験室の 2 か所に 3 日間設置し、捕集後に定量した。アンモニアはイオンクロマトグラフ（IC）で定量し、溶離液は 30mM メタンスルホン酸、カラムは Dionex IonPac CS16 を用いた。NO_x は Griess-Romijn 法により評価した。

実験器具および消耗品からのアンモニア溶出は、各部材を超純水に 3 時間浸漬して抽出する手順で評価した。対象には Nafion 211 膜、カーボンペーパー、対極用グラファイトロッド、O リング、

ガスケット、シールテープ、送液用チューブ、キムワイプ、セルロースろ紙を用いた。

2.2 フローセル評価系および電解条件

評価系では、超高純度窒素を原料ガスとして使用し、NO_x 濃度を 0.01vol.ppm 未満とした。窒素流路と電解質流路を分離し、隔膜の清浄化、外部からの窒素源混入防止、セル部材の選定を組み込んだ。フローセルはガス流路付きカソードエンドプレート、触媒塗布カーボンペーパー、イオン交換膜、陽極側部材、集電板、PTFE 製ガスケットおよび PTFE 製シールテープなどから構成された。

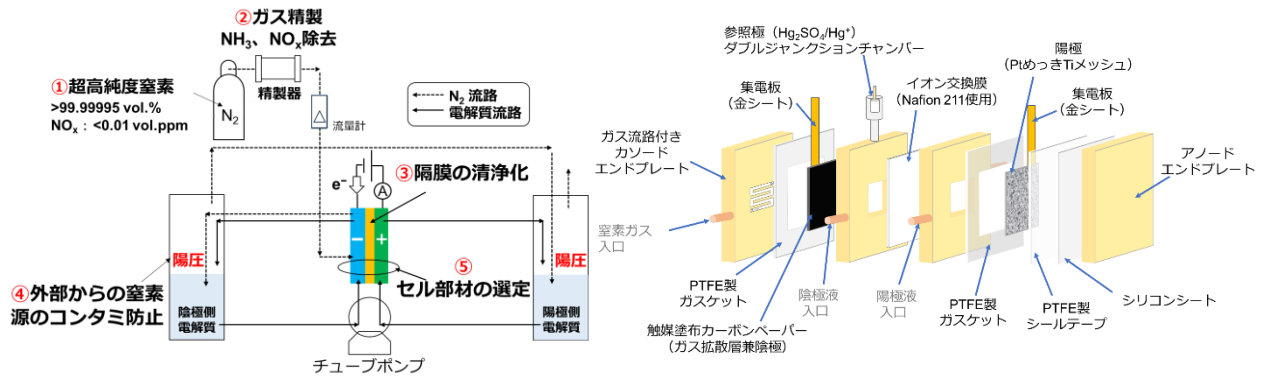


図 1 汚染低減を目的としたフローセル評価系およびセル構成の概略図

触媒評価では、pH 2 の 0.1M M₂SO₄ 水溶液を用いた。実験者 A では M=Na、実験者 B では M=K であり、電流密度は -0.1mA cm⁻²、電解時間は 20 h、温度は室温、ガス流量は 30mL min⁻¹、電解液流量は 20mL min⁻¹、触媒量は 0.2mg cm⁻²とした。アンモニア定量にはインドフェノール法または IC を用いた。

3.結果および考察

3.1 実験室内汚染の分布

実験室内に設置したトラップの分析結果を表 1 および図 2 に示す。NO_x はいずれもトレース量未満であった。アンモニア検出量は最小値と最大値には約 10 倍の差があり、連続した実験室間でもアンモニア汚染量に大きな差が存在した。

★：酸・塩基トラップ設置箇所

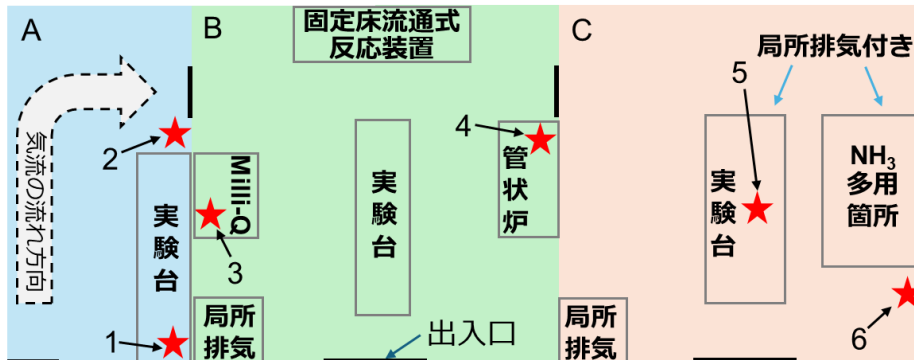


表 1 実験室内トラップで捕集された NH₄⁺量

測定点	NH ₄ ⁺ /μg	NO _x
1	<1	トレース量未満
2	<1	トレース量未満
3	<1	トレース量未満
4	>1	トレース量未満
5	>4	トレース量未満
6	>5	トレース量未満

図2 実験室内トラップにおけるNH₄⁺捕集量

アンモニア発生源から離れ、かつ風上に位置する測定点で汚染が少ないことから、実験室 A の測定点 1 付近を電解アンモニア合成の実施場所として選定した。これは、同じ建物内であっても局所排気、管状炉、アンモニア多用箇所、気流方向が低生成量反応の評価に影響し得ることを示す。したがって、eNRR 評価では、実験開始前だけでなく、装置の移設、周辺作業の変更、試薬使用状況の変化に応じた汚染測定が求められる。

3.2 実験器具および消耗品からのアンモニア汚染

部材浸漬試験の結果を表 2 に示す。超純水、PTFE 製シールテープ、PTFE 製ガスケット、送液用シリコンチューブ、未処理カーボンペーパーはいずれもごくわずか程度であり、比較的低い溶出量であった。一方、セルロースろ紙は 10 μg 以上であり、重大なアンモニア汚染源であることが分かった。シリコン製ガスケット、キムワイブ、対極用グラファイトロッド、ゴム製 O リングからはいずれも有意なアンモニア検出が確認された。

表 2 部材および消耗品浸漬後のアンモニア検出量

部材・条件	NH ₄ ⁺ /μg	部材・条件	NH ₄ ⁺ /μg
超純水	trace	シリコン製 O リング	>1
0.1M H ₂ SO ₄	trace	バイトン製 O リング	>1
0.1M H ₂ SO ₄ 密閉保管 6 か月	trace	シリコン製ガスケット	>1
N ₂ ガス、20h	trace	PTFE 製ガスケット	trace
清浄化済み Nafion 211、3x3cm	trace	PTFE 製シールテープ	trace
カーボンペーパー	trace	送液用シリコンチューブ	trace
カーボンペーパー、H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 洗淨	<1	キムワイブ	>1
グラファイトロッド	>1	セルロースろ紙、ADVANTEC	>10

これらの結果から、紙製品、ゴム系シール材、対極用グラファイトロッドは、低生成量のアンモニア評価では汚染源となり得る。グラファイトロッドの代替としてカーボンペーパーまたは金属材料、ゴム製 O リングおよびガスケットの代替としてフッ素樹脂系シーリング材、セルロースろ紙の代替として PTFE 製メンブレンフィルターを用いることで、これらに由来するアンモニア汚染を排除できる。また、電解セルを紙製品で拭き取り乾燥する操作は避けるべきであることが分かった。

酸化性洗浄を行ったカーボンペーパーではアンモニアが検出されており、洗浄操作そのものが汚染原因となりうることを示している。

3.3 触媒スクリーニング

汚染源を排する前に実施した実験者 A によるスクリーニング試験の NH₃ 生成速度を図 3 に示す。Ru/V₃O₇ の N₂ 条件で 2.3 μg cm⁻² mg_{cat}⁻¹ h⁻¹ と最も高く、有意なアンモニア生成が示唆された。0.1wt%Ru/CeO₂ や 5wt%Ru/SiO₂ でも有意なアンモニア生成が示唆される結果が得られた。

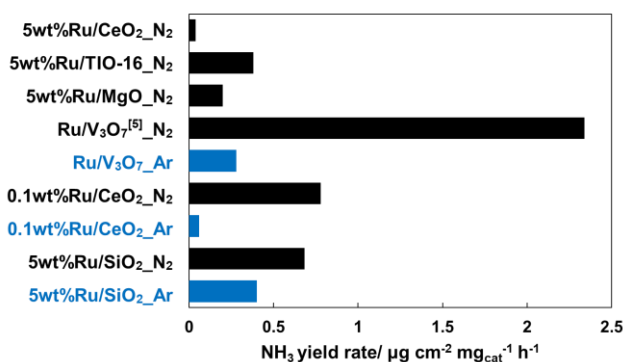


図 3 実験者 A による Ru 系触媒の NH₃ 生成速度

3.4 再現性試験と活性判定上の制約

汚染源調査に基づき、NH₃ および NO_x 汚染を排除したフローセル評価系を構築した。原料ガス精製、Nafion 211 膜の清浄化、電解液流路の分離、外部窒素源の混入防止、PTFE 系部材の使用を組み合わせることで、評価系由来の擬陽性を低減した。構築した評価系とプロトコルを用いて、触媒のスクリーニング結果の再現性を確認した。

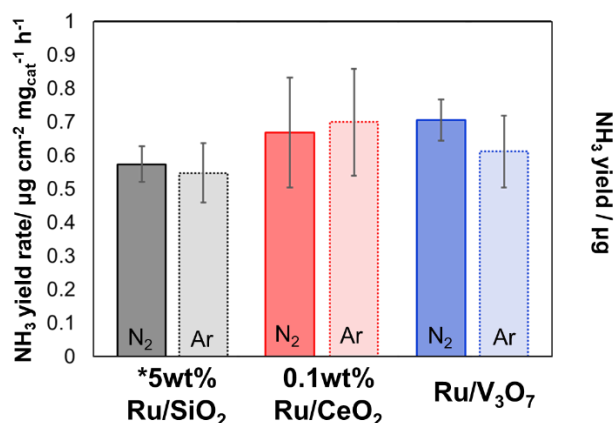


図 4 実験者 B による確立したプロトコルを用いた再現性試験結果

実験者 B による繰り返し試験では、5wt%Ru/SiO₂、0.1wt%Ru/CeO₂、Ru/V₃O₇ について、N₂ 条件と Ar ブランク条件の NH₃ 検出量に有意差が認められなかった。この要因はプロトコル変更による測定精度の向上、実験者依存性（セル組立、触媒層の取扱い、液移送、洗浄操作、サンプリング、定量操作における熟練度や手順の差）、触媒の経時劣化、電解条件のわずかな変化が考えられる。この結果は、eNRR 評価において適切なプロトコルでの複数人の試験者による再現確認が重要であることを示している。

4. 結論

電解アンモニア合成の評価では、反応そのものに加えて、環境、ガス、電解セル部材、消耗品、定量法、実験者操作を含む測定系全体を管理する必要があることが確認された。実験室内のアンモニア捕集量は測定点により約 9 倍異なり、セルロースろ紙、シリコン製ガスケット、キムワイプ、対極用グラファイトロッドなどは明確な汚染源であった。

Ru 系触媒のスクリーニングでは一部の N₂ 条件で Ar ブランクを上回る NH₃ 生成速度が得られたが、異なる実験者による繰り返し試験では有意差が確認されなかった。このため、現時点ではこれらの触媒の eNRR 活性を断定することはできない。今後は、汚染源の定期検査、PTFE 系部材など低汚染材料の選択、紙製品の排除、原料ガスと隔膜の清浄化、定量法の相互確認、複数実験者による再現性試験を標準プロトコルとして運用したうえで、Ru 系触媒の組成、担体、電解条件、中性条件での評価を進めることが必要である。

今後は、確立した評価プロトコルを用いて、再現性のある eNRR 活性を示す触媒の開発を目指し、ナノ構造に着目した触媒開発を続けていく予定である。

参考文献

- [1] Z. D. Rosli et al., ACS Catal. 2025, 15, 3134.
- [2] B. IzeLaar et al., ACS Energy Lett. 2023, 8, 3614.
- [3] S. Z. Andersen et al., Nature 2019, 570, 504.
- [4] F. Hanifpour et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 22938.
- [5] Y. Sun et al., J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 7752.
- [6] T. Y. Dai et al., Adv. Funct. Mater. 2024, 34, 2400773.