



2022.10.7 モノづくりフェア2022（マリンメッセ福岡）

再エネ電力のアンモニアやメタンへの 直接変換

久保田 純

福岡大学工学部化学システム工学科

jkubota@fukuoka-u.ac.jp



福岡大学

将来の化学産業像

これまでの化学産業

石炭・石油・天然ガス・鉱物 $\Rightarrow$ 燃料・化成品・材料

これからの化学産業

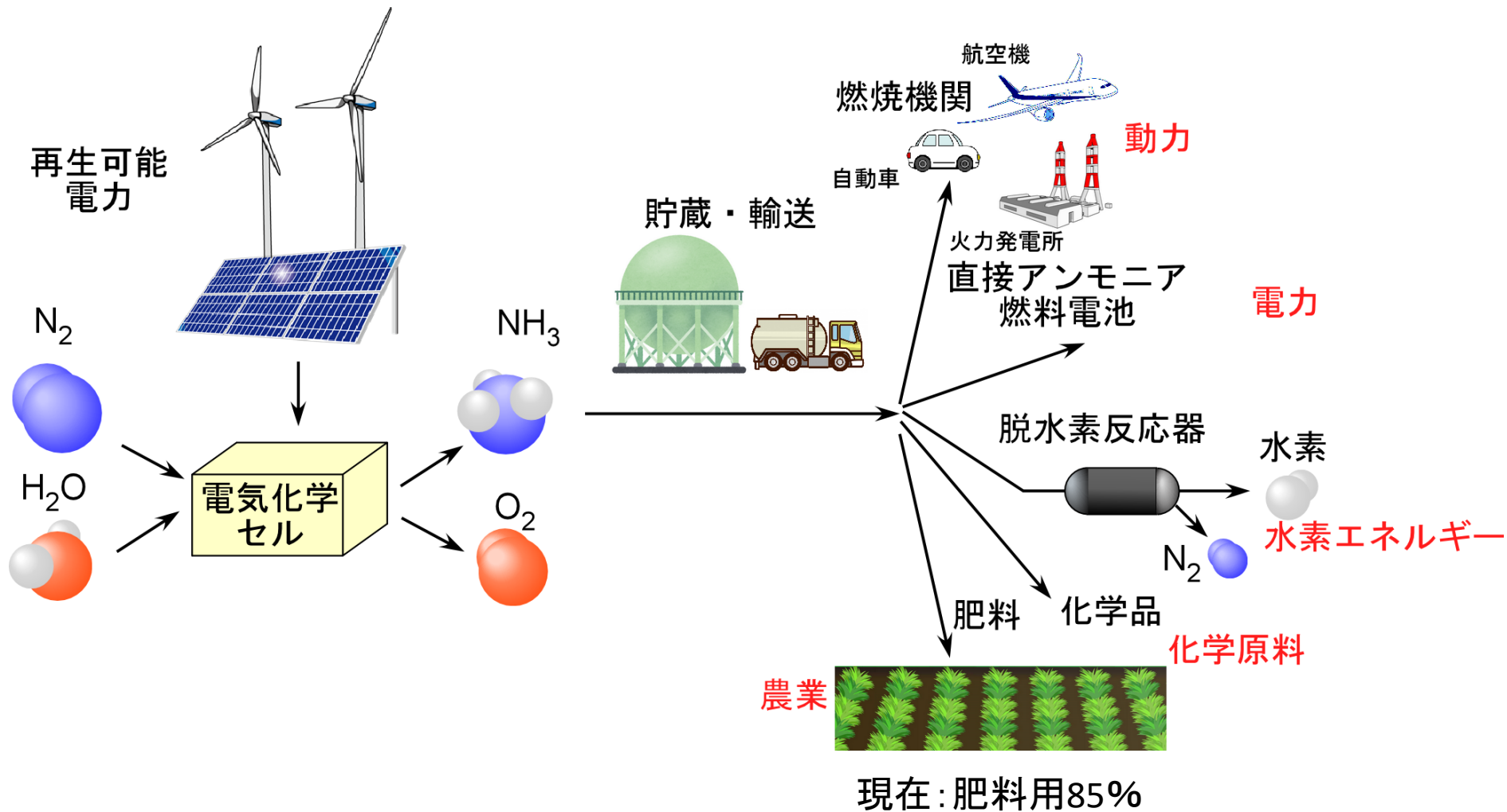
電気エネルギー + 水・ CO_2 ・ N_2 ・鉱物 $\Rightarrow$ 燃料・化成品・材料

欧米のPower to Xプロジェクトに遅れをとらない

震災後の我が国の将来のエネルギー像を見据えるプロジェクト

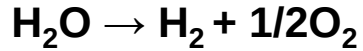
再生可能電力から化学品を作る、新たな化学技術の創生

グリーンアンモニア(NH₃) エネルギー



アンモニア直接電解合成

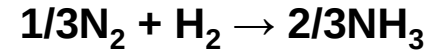
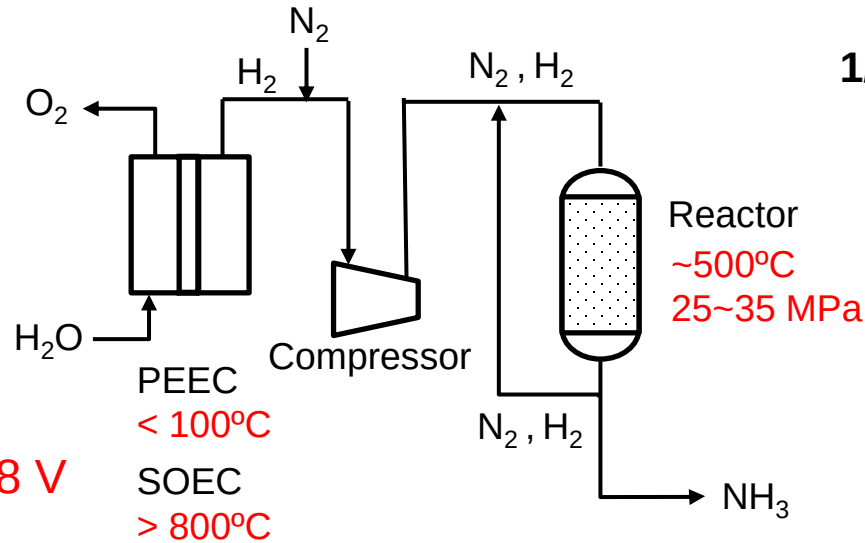
既存技術 水電解 + アンモニア合成



吸熱

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ &= 286 - 237 \\ &= 49 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2 \\ &(\Delta_r G^\circ = 1.23 \text{ V})\end{aligned}$$

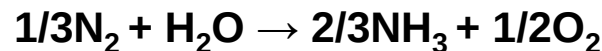
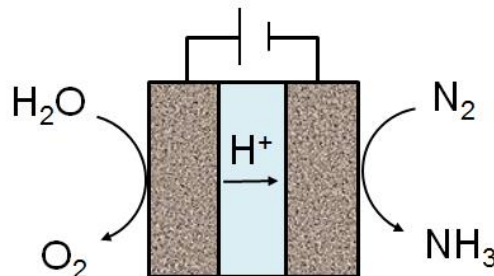
熱中立電位 $\rightarrow 1.48 \text{ V}$
 H_2O : Liq.



発熱

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -30 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2 \\ \Delta_r G^\circ &= -11 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2\end{aligned}$$

直接アンモニア電解合成

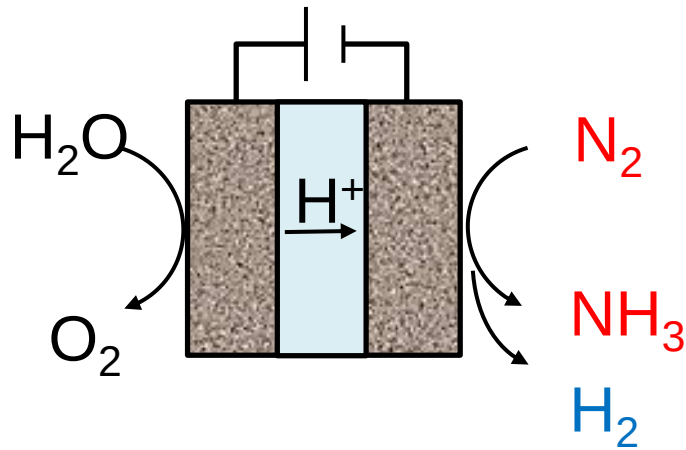


熱中立電位 $\rightarrow 1.32 \text{ V}$

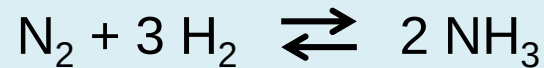
吸熱

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ &= 255 - 226 \\ &= 29 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2 \\ &(\Delta_r G^\circ = 1.17 \text{ V})\end{aligned}$$

直接アンモニア電解合成の長所



H₂Oから電解によってH₂を生成するより
N₂でHを引き抜いてNH₃を生成する方が
標準状態では熱力学的に有利



- H₂, N₂, NH₃間の化学平衡の制約は存在
(全て同じ側の電極に存在するため)

電気化学システム

小型化が容易
起動停止が容易

→ 燃料電池と同様

水電解+Haber-Bosch

水素のリザーバ
協調運転困難

→ 変動運転困難

アンモニア電解合成の数値目標(ARPA-E)

DOE Target (2017)

>300 mA cm⁻²

>90% Faraday E

>60% Energy E

↑ 実用化への指標

満たした例は未だない

アンモニア電解合成のための電解質

電解質	材料	作動温度℃
固体酸化物形 (O^{2-} 伝導)	Y-ZrO ₂ (YSZ) Gd-CeO ₂ (GDC)	600~1000
固体酸化物形 (H^+ 伝導)	BaCe _{1-x} Y _x O ₃ (BCY) BaCe _{1-x} Zr _x O ₃ (BCZ)	~500
熔融塩形 伊藤靖彦ら(同志社大)	LiCl-KCl, LiCl-KCl-CsCl	~450
リン酸塩形	CsH ₂ PO ₄ , CsH ₅ (PO ₄) ₂	200~250
H^+ 伝導高分子	Fluorine-type (Nafion)	<100
水溶液	HClO ₄ , LiClO ₄ , KOH	RT

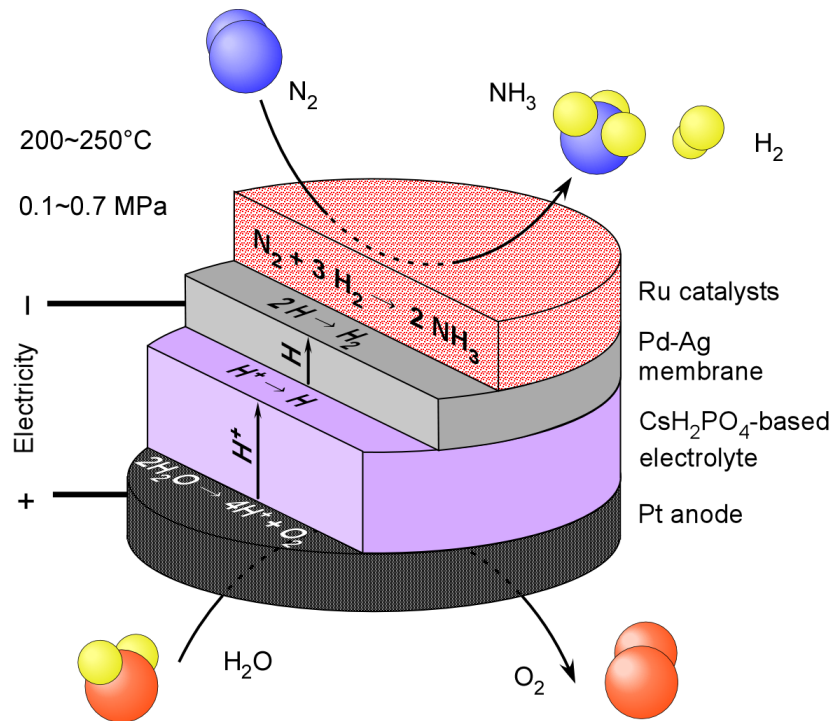
- 固体電解質が電極触媒の表面制御に有利
- 高温ではアンモニア分解が化学平衡的に不利
- 低温ではアンモニア合成は有利だが、反応速度が遅くなる

福岡大学のアンモニア電解合成技術

水電解 + 水素透過膜 + アンモニア合成

➤ 水素透過膜の利用

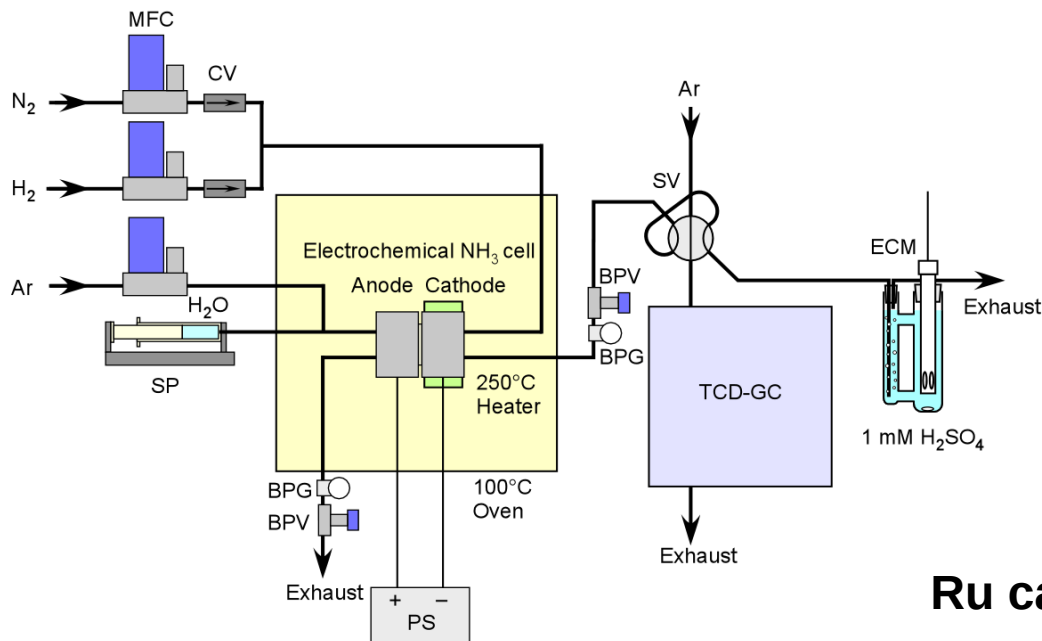
- 電解質へのアンモニア溶解の防止
- アンモニア合成触媒の表面の保護
- 水のアンモニアへの混入の防止



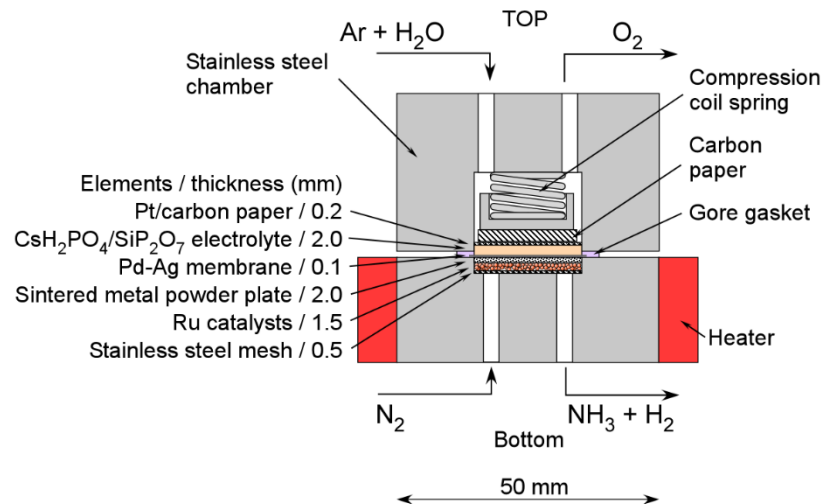
This figure is reproduced from K. Imamura, J. Kubota, Sustainable Energy & Fuels 3 (2019) 1406-1417 with permission of Royal Chemical Society.

実験装置

配管全体



電解合成セル



Ru catalyst | Pd-Ag | CsH_2PO_4/SiP_2O_7 | Pt

N_2 : $1\sim7\text{ cm}^3_{\text{-STP}}\text{ min}^{-1}$ Absolute pressure : $0.1\sim0.5\text{ MPa}$
 Ar : $10\text{ cm}^3_{\text{-STP}}\text{ min}^{-1}$ Current density : $3.2\sim10\text{ mA cm}^{-2}$
 H_2O : $1\text{ }\mu\text{L liq. min}^{-1}$ Cell temperature : $200\sim250^\circ C$

This figure is reproduced from K. Imamura, J. Kubota, Sustainable Energy & Fuels 3 (2019) 1406-1417 with permission of Royal Chemical Society.

装置写真

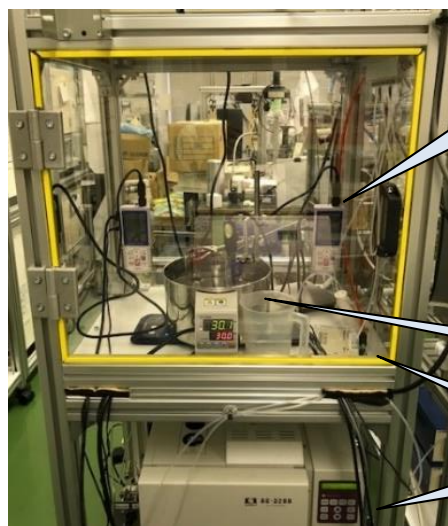
セル本体



CREST JST 科学技術振興機構

2018.8 JSTフェア出品

アンモニア検出・ガスクロ部



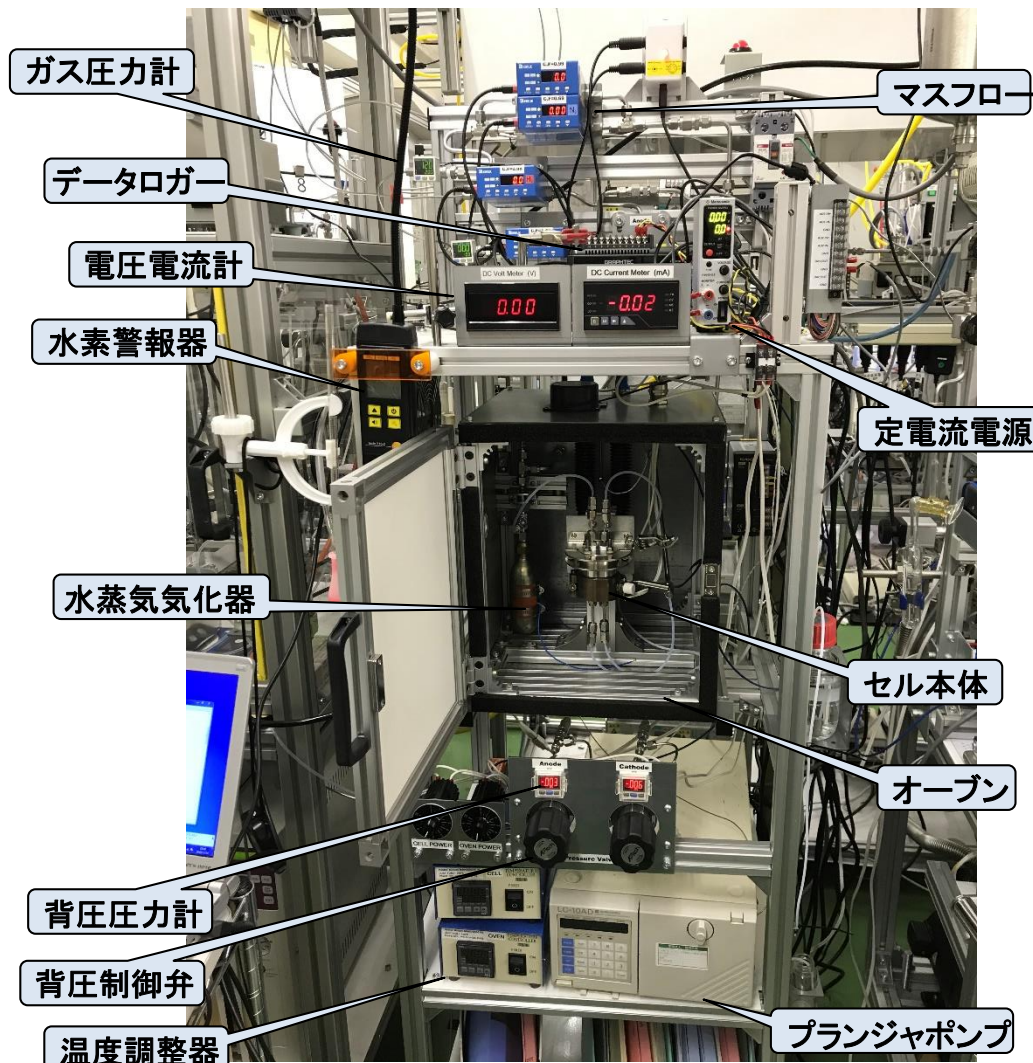
電気伝導度計

恒温水槽

恒温箱

TCD-GC

主装置



ルテニウム触媒の調製

- Ru-Cs⁺/MgO (0.6 g)
- Ru/CeO₂ (1.0 g)
- Ru-Cs⁺/CeO₂ (1.0 g)

Loading of Ru on supports

Ru₃(CO)₁₂

THF

Metal oxides

- Stirred at RT
- Dried at 40°C
- Calcined at 400°C for 2 h in vacuum

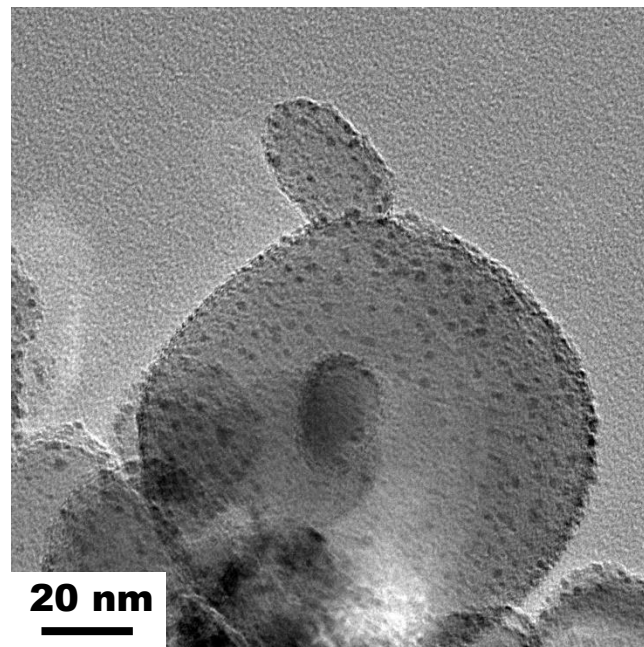
Addition of Cs⁺

Ru/Support

CsNO₃ aq.

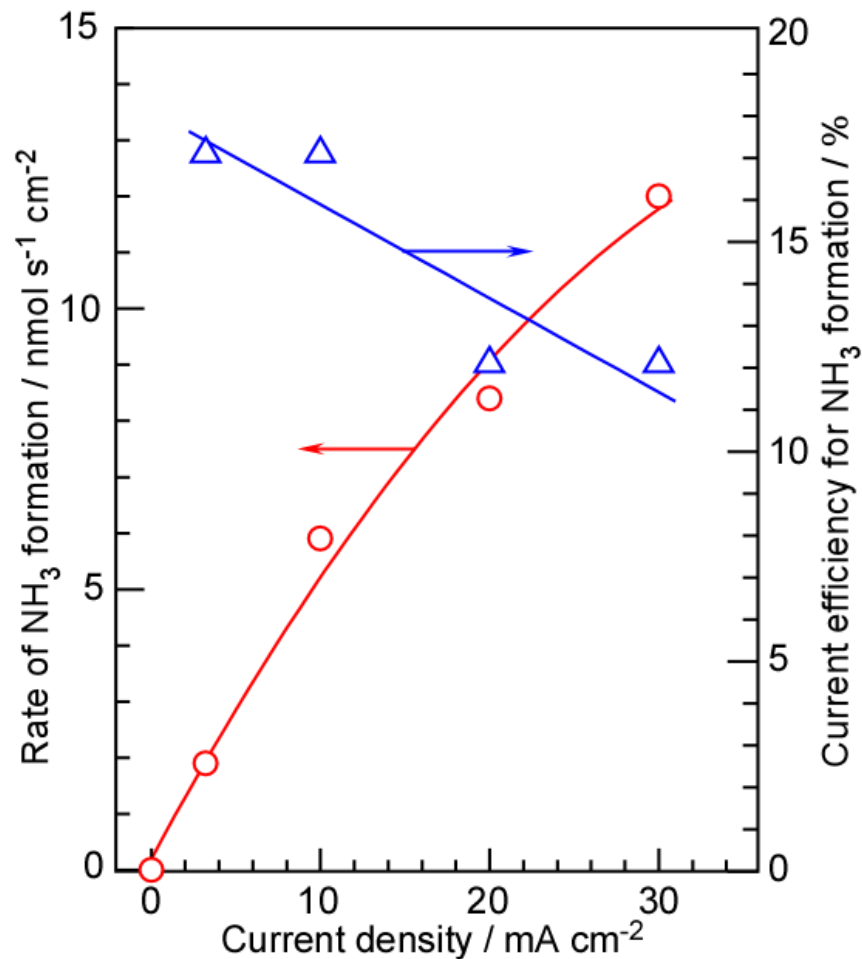
(Cs/Ru=1 mol/mol)

- Stirred at RT
- Dried at RT
- Reduced at 400°C for 2 h in H₂



TEM image of 5 wt%-Ru/MgO

アンモニア生成の電流効率



250°C

Ru/Cs⁺/MgO 0.4, 0.3 g

0.7 MPa, 3.2~30 mA cm⁻²

N₂ = 1~10 cm³_{-STP} min⁻¹ (H₂/N₂ = 0.07)

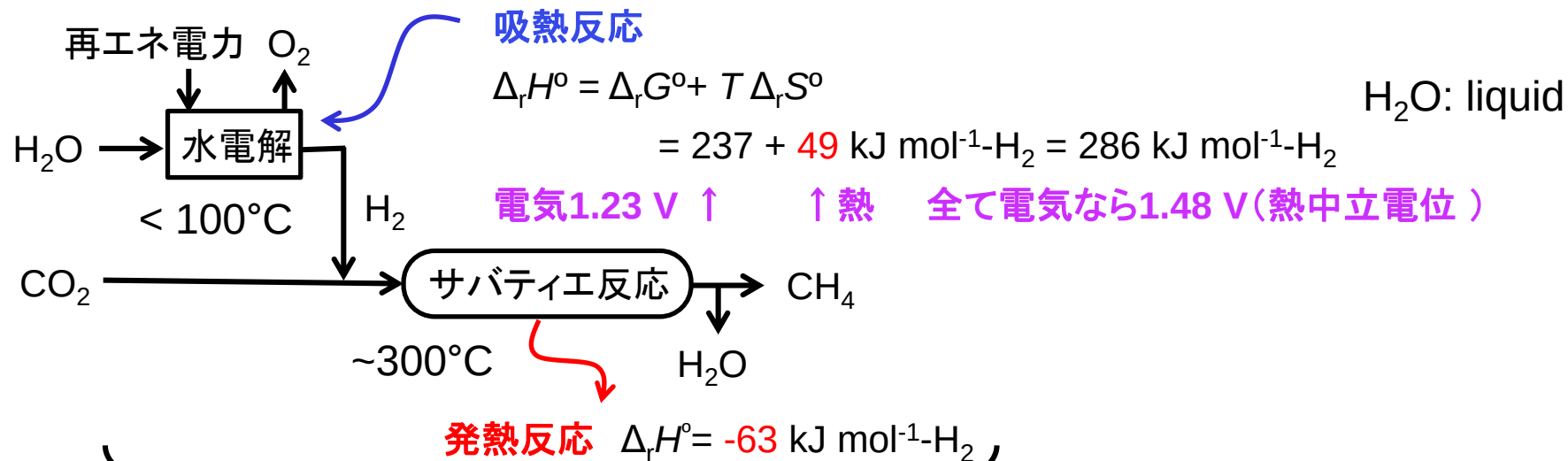
This figure is reproduced from K. Imamura, J. Kubota, Sustainable Energy & Fuels 3 (2019) 1406-1417 with permission of Royal Chemical Society.

福岡大学のアンモニア電解合成技術

250°Cで水と窒素からアンモニアを得る独自の電気化学セル

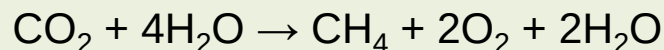
- Ru触媒、Pd-Ag水素透過膜、リン酸塩電解質、白金電極を用いる。
- 1 MPa, 250°Cのアンモニア電流効率は最大で25%、残部は水素発生。
- 化学平衡からの理論電流効率は36%。実験での最大値は25%。化学平衡でアンモニア・水素の比率は支配されている。

電気化学セルを用いた水とCO₂からメタンの直接合成



熱平衡にあるひとつの温度の装置内で同時に行えば相殺

直接電解メタン合成



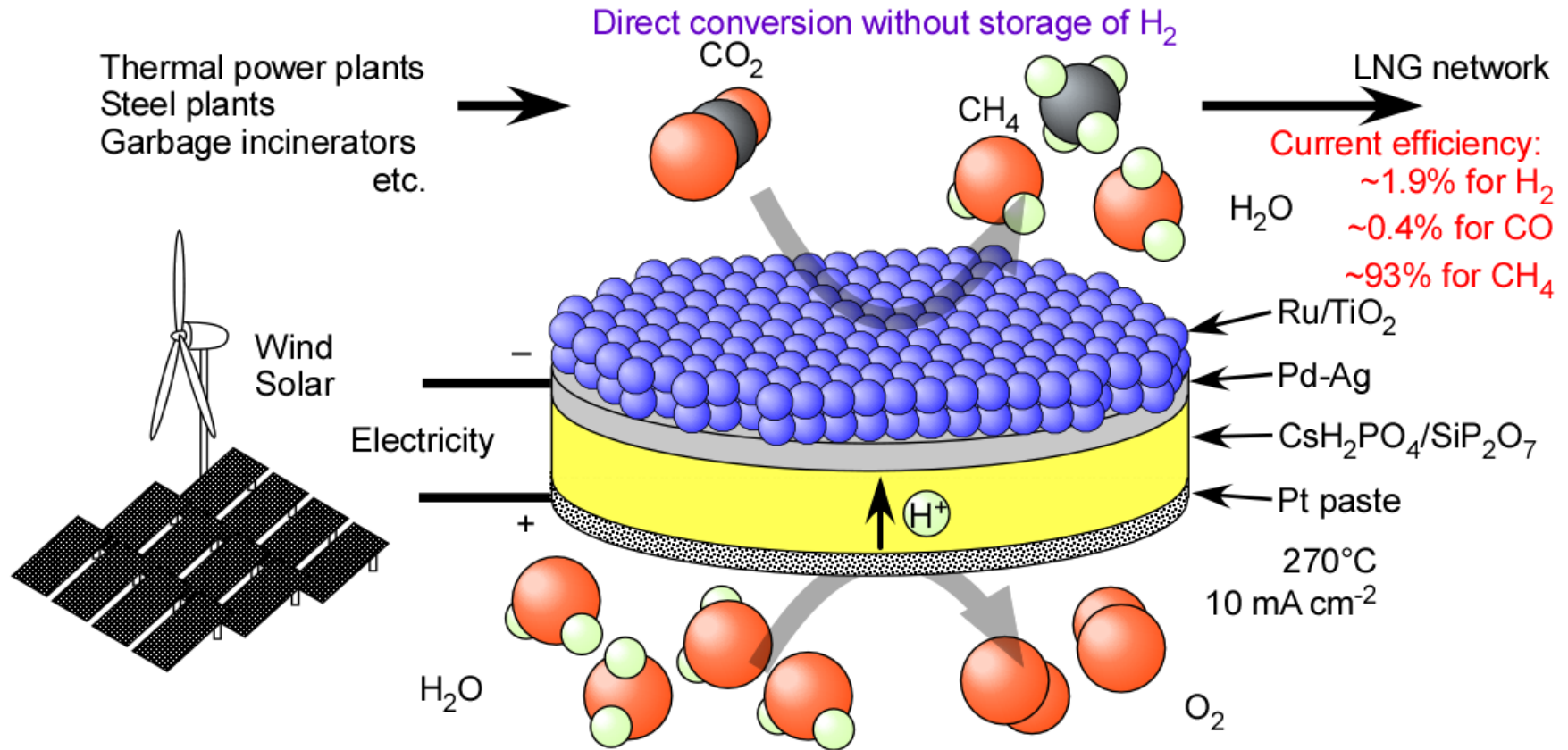
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

$$= 205 + 18 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2 = 223 \text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2$$

電気1.06 V $\uparrow$ $\uparrow$ 熱 全て電気なら1.16 V (熱中立電位)

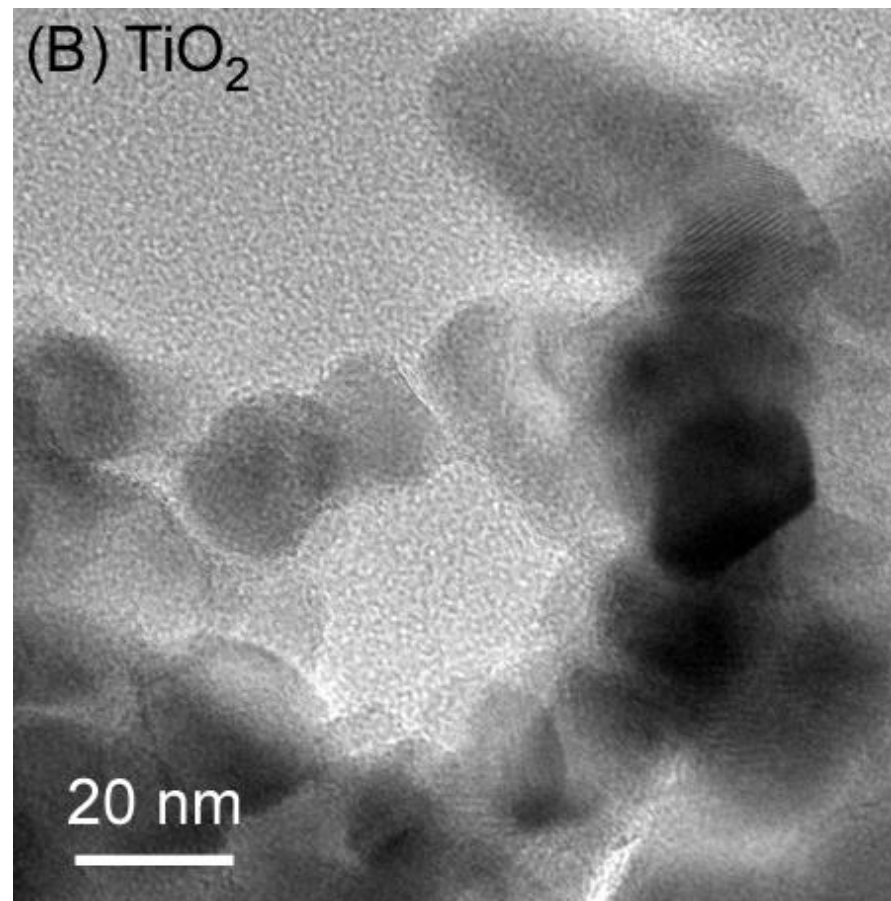
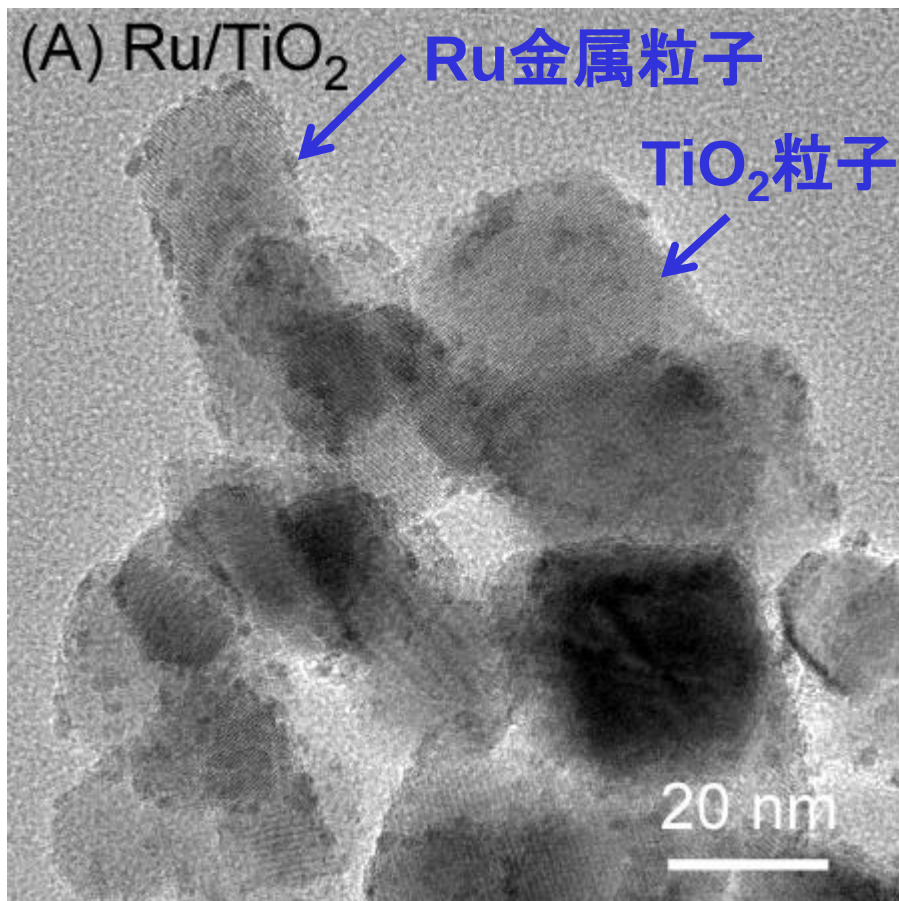
- H_2 のバッファータンクが必要がない。
- 単一の装置であり加熱部が一つなので起動停止が容易。
- 分散型の小規模システムでも高効率。

水とCO₂からメタンの直接合成セル



This figure is reproduced from J. Kubota, T. Okumura, Sustainable Energy & Fuels 5 (2021) 935-940 with permission of Royal Chemical Society.

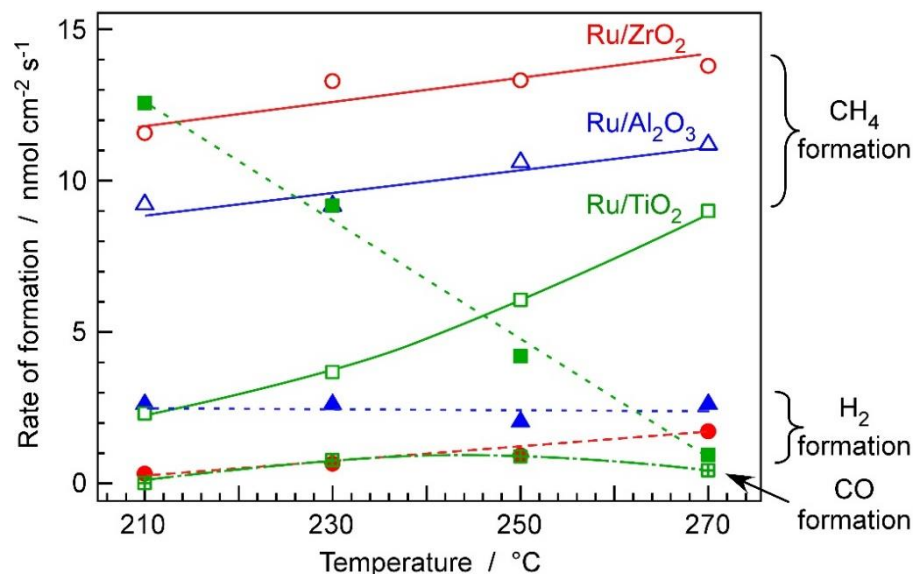
CH₄合成触媒のRu/TiO₂のTEM像



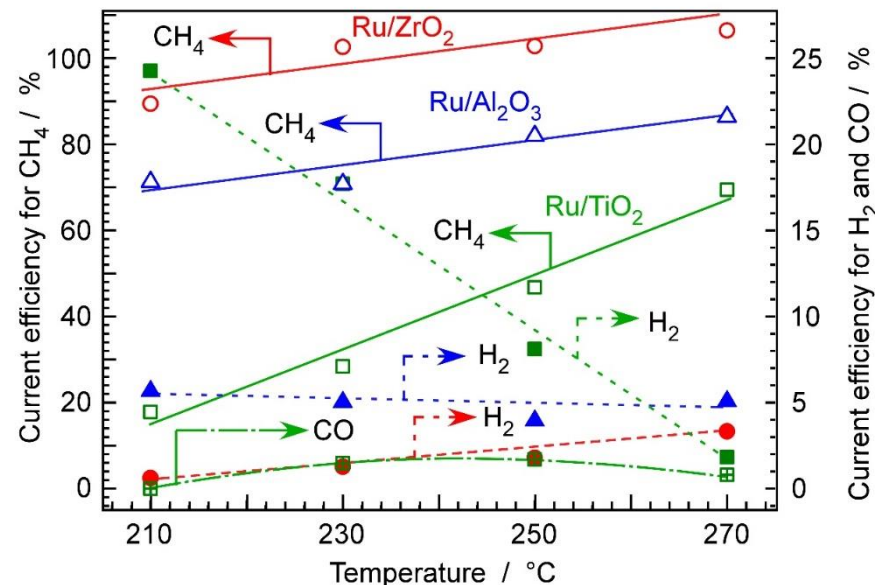
30～50 nmのTiO₂粒子の表面に、～2 nmのRu金属粒子が広く分散

This figure is reproduced from J. Kubota, T. Okumura, Sustainable Energy & Fuels 5 (2021) 935-940 with permission of Royal Chemical Society.

各種のRu触媒を用いたH₂OとCO₂からの電力によるCH₄合成



$\text{Ru/ZrO}_2 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/TiO}_2$



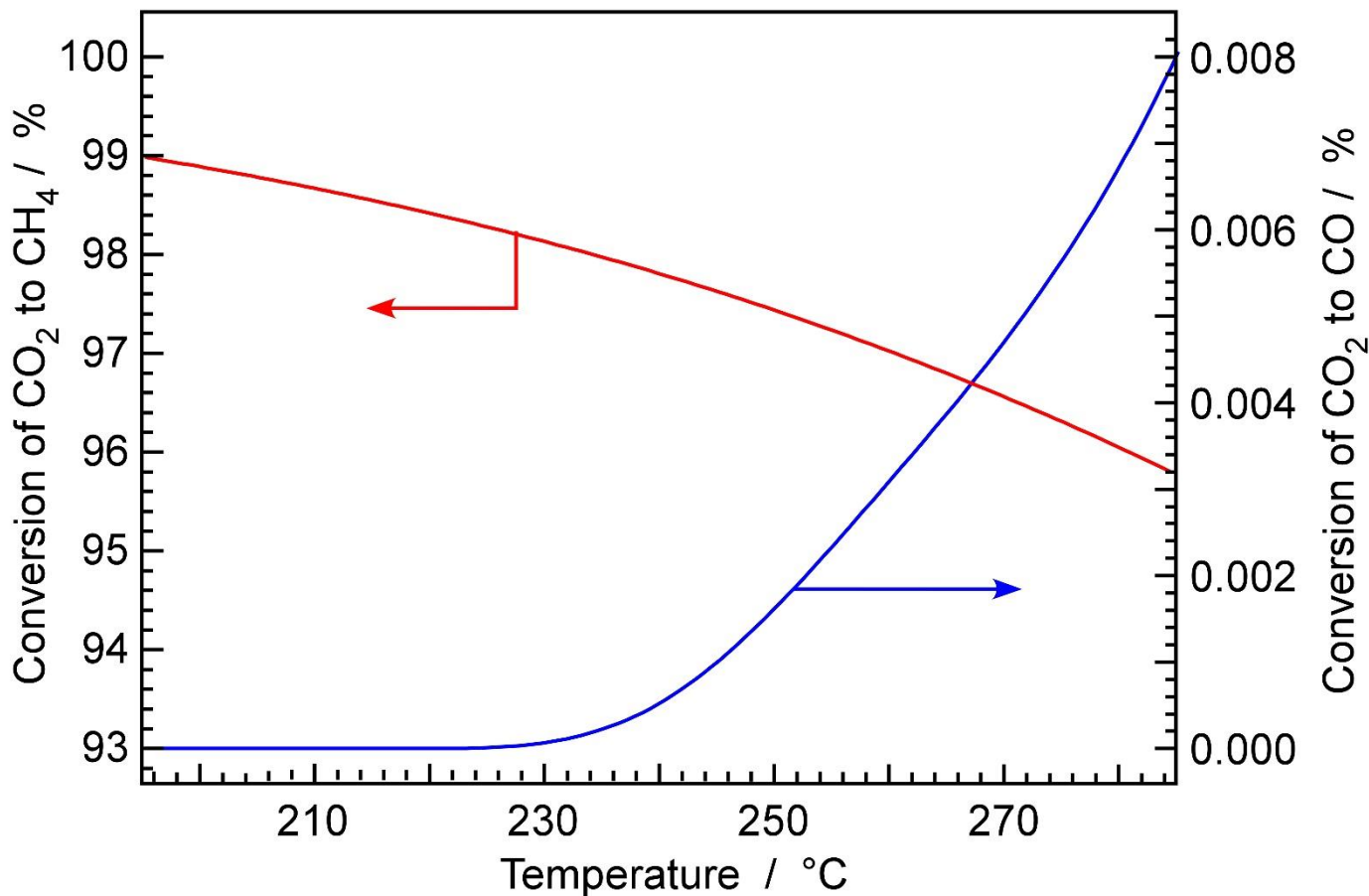
Cathode: 0.055 cm³_{STP} min⁻¹ CO₂
 Anode: 10 cm³_{STP} min⁻¹ Ar + 10 μL min⁻¹ H₂O
 Catalyst: 10 wt%-Ru/oxides
 Current density: 10 mA cm⁻²

副生水素の電流効率 <5%
 メタンの電流効率 >95%

This figure is reproduced from J. Kubota, T. Okumura, R. Hayashi, Sustainable Energy & Fuels 6 (2022) 1362-1372 with permission of Royal Chemical Society.

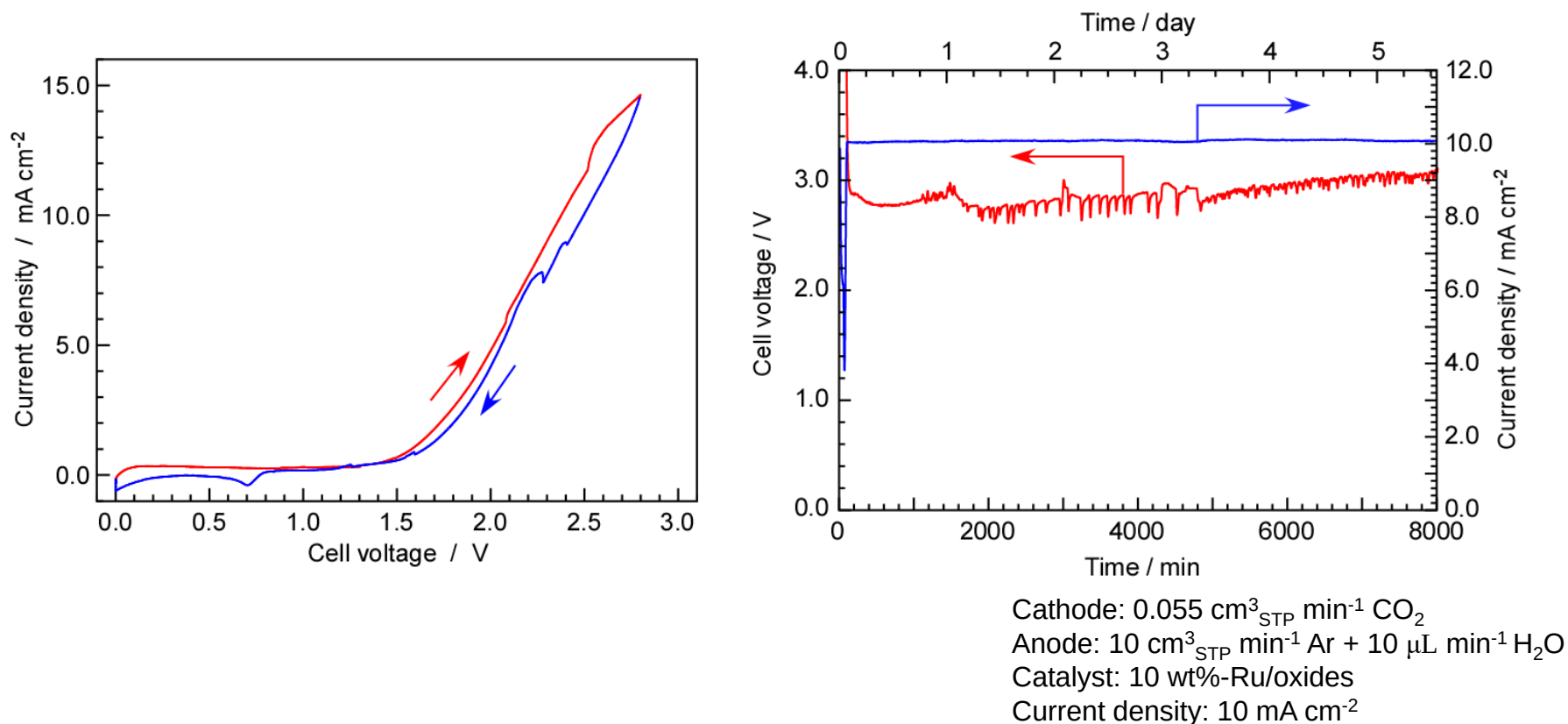
CH₄合成の理論平衡転化率

Total pressure of 101 kPa



This figure is reproduced from J. Kubota, T. Okumura, R. Hayashi, Sustainable Energy & Fuels 6 (2022) 1362-1372 with permission of Royal Chemical Society.

電解によるCH₄合成の電流電圧特性と電圧の時間変化



This figure is reproduced from J. Kubota, T. Okumura, R. Hayashi, Sustainable Energy & Fuels 6 (2022) 1362-1372 with permission of Royal Chemical Society.

250°Cで水とCO₂からメタンを得る独自の電気化学セル

- Ru触媒、Pd-Ag水素透過膜、リン酸塩電解質、白金電極を用いる。
- 常圧,250°Cのメタン電流効率は95%、残部は水素発生。
- 電流密度は30 mA cm⁻²程度までで、実用化には10倍以上に上げる必要がある。
- セル電圧は3 V程度で、電圧から計算される効率は39%。
更なる低電圧・高効率化が必要（2 V以下に）

Acknowledgements

アンモニア電解合成については、JST/CREST「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」領域、「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（研究代表者・里川重夫）」（2014～2019年度）の助成により行われた。

研究代表者	里川 重夫	先生	（成蹊大）	
主たる共同研究者	大友 順一郎	先生	（東京大）	
主たる共同研究者	久保田 純		（福岡大）	
主たる共同研究者	菊地 隆司	先生	（東京大）	
領域総括	江口 浩一	先生	（京都大）	
領域アドバイザー	秋鹿 研一	先生	（東京工大名誉教授）	他の先生方

アンモニア電解合成については、NEDO先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム／再エネ電力からの高効率NH₃電解合成技術（2022年度・2023年度予定）からの、研究支援を受けている。

委託先機関	北海道大学	（菊地 隆司 先生）
委託先機関	福岡大学	（久保田 純）
委託先機関	東京大学	（高鍋 和広 先生）
委託先機関	株式会社IHI	
委託先機関	デノラ・ペルメレック株式会社	

福岡大学 化学システム工学科

久保田研究室

博士課程前期	今村 佳奈子	（2018年度修了）
博士課程前期	奥村 貴也	（2022年度修了予定）
研究支援員	林 里香	・ 末吉 千夏

アンモニア電解合成
メタン電解合成