

非貴金属触媒を使って常温でアンモニアを窒素と水素に変換 —アンモニアのエネルギー利用によってカーボンニュートラルに貢献—

【研究の概要】

山口大学大学院創成科学研究科 中山雅晴教授、片山 祐助教、藤井健太教授らの研究グループは、アンモニアの電気化学的触媒酸化において、有害な窒素酸化物(NO_3^- 、 NO_2^- など)を発生せず、無害な窒素のみを生成する非貴金属触媒の開発に成功しました。

アンモニアは肥料を始めとする化学原料として世界中で使われてきましたが、最近、エネルギー分野での利用が注目されています(経済産業省資源エネルギー庁ホームページより)。その理由の一つは、アンモニアがカーボンニュートラルを実現するための切り札である水素の「キャリア(輸送媒体)」となる可能性があるからです。アンモニア(NH_3)は分子中に 17.8wt%もの水素を蓄えています。水素は燃焼時に CO_2 を発生しないクリーンな燃料ですが、常温・常圧で気体であり、液化するためには極低温(-253°C)が必要です。このため、水素を安全かつ大量に貯蔵・輸送することは困難です。一方、アンモニアは液化が容易なことから、すでに液化アンモニアとして広く利用されており、貯蔵・輸送技術や安全対策は確立されています。そこで、水素をアンモニアの形でいったん貯蔵・輸送し、利用する場所で水素に変換する方法が注目されています。もちろん、水素に変換する工程で CO_2 や有害物質を出してしまえば意味がありません。

再生可能エネルギー由来の電力を使って、アンモニアを水素と窒素に分解できれば、ゼロエミッション^[1]が達成されることとなります。アンモニアの電気分解では陰極で水素が発生し^[2]、陽極でアンモニアが酸化されます^[3]。白金系触媒は電気化学的アンモニア酸化に対して高い活性をもつことが知られていますが、高価である上、有害な含酸素窒素種(NO_3^- 、 NO_2^- など)が多く生成するという問題がありました。本研究グループは、積層二酸化マンガンの 1 ナノメートル程度の層間にニッケルイオンと銅イオンを同居させ、アンモニア含有水を電気分解したところ、100%に近いファラデー効率^[4]で無害な窒素に変換されることを発見しました。

この研究成果は、2021 年 5 月 27 日にアメリカ化学会誌「Applied Materials & Interfaces」のオンライン版で公開され、表紙絵(Supplementary cover)にも選定されました。

【論文情報】

論文題目: Ni- and Cu-co-intercalated Layered Manganese Oxide for Highly Efficient Electro-oxidation of Ammonia Selective to Nitrogen

著者: Kenji Nagita, Yoshiki Yuhara, Kenta Fujii, Yu Katayama, Masaharu Nakayama*

掲載誌: ACS Applied Materials & Interfaces

DOI: 10.1021/acami.1c04422

【詳細な説明】

今回の電気分解で使用した電極(触媒)は、電気めっき^[5]と同じ方法で電極基材に被覆した二酸化マンガン薄膜です。マンガンは地球上に豊富に存在し、安価で環境負荷が低い元素の一つです。この材料はナノシートの積層構造からなり、1 ナノメートル程度の層間にニッケルイオンと銅イオンがサンドイッチされています(図 1)。

図 2 に示すように、ニッケルと銅を同居させた触媒のアンモニア酸化に対する電流は、ニッケルのみをサンドイッチした触媒、銅のみをサンドイッチした触媒の電流に比べて、はるかに大きく、両者のシナジー効果を反映しています。さらに、アンモニア酸化が低い電位から始まっており、過電圧^[6]が著しく小さくなったことが分かります。生成ガスの分析をしたところ、窒素のファラデー効率がほぼ 100%であることが明らかに

なりました。これは小さな過電圧でアンモニア分解が進むため、より高酸化状態にある窒素酸化物の生成や水の酸化による酸素生成が抑えられたためと考えられます。

ニッケルイオンと銅イオンが二酸化マンガン層間に共存しないと、この効果が現れないところが、本研究の興味深いところであり、ニッケルイオンがアンモニア分子を捕捉する役割を、銅イオンがアンモニア-ニッケル間の電子移動を促進する役割をそれぞれ分担していると考えています。

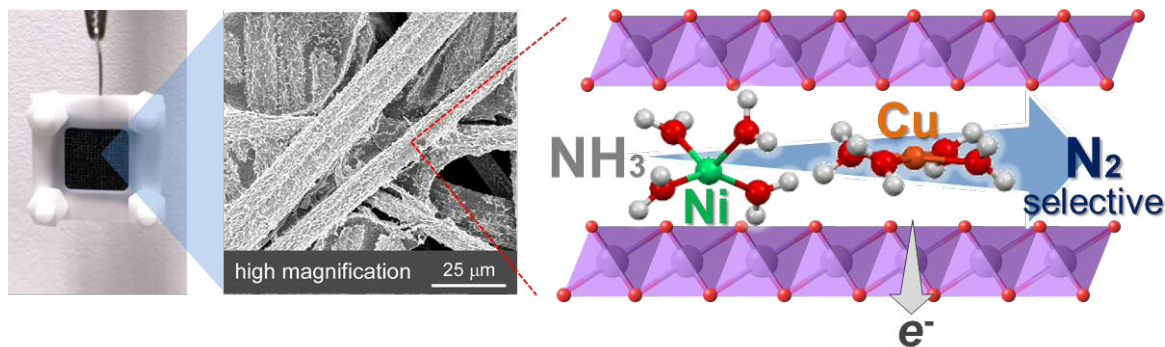


図1. 開発した触媒の構造

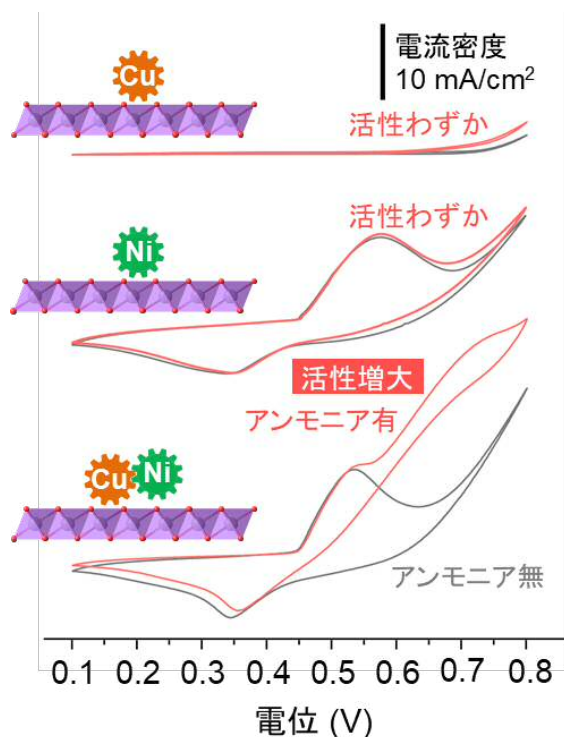
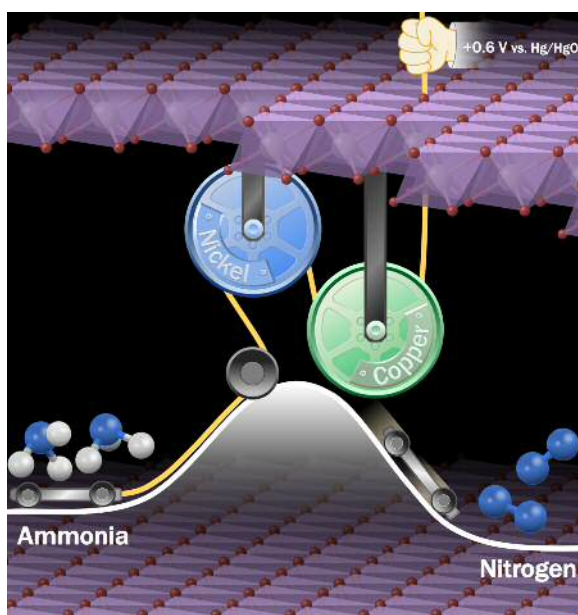


図2. アンモニア存在下、非存在での各触媒の電流応答



※表紙デザイン(Supplementary cover)、片山助教作成

【今後の展望】

二酸化マンガンのナノ層間で何が起きているかを「その場」計測により、詳細に考察する予定です。また、長期耐久性試験、スケールアップを行い、実用化を目指します。

【謝辞】

この研究は日本学術振興会、科学研究費補助金基盤研究(B)の助成を受けて実施しました。

【用語の説明】

- [1] ゼロエミッション 廃棄物を一切出さない資源循環型のシステム
- [2] 水素発生反応 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- [3] アンモニア酸化反応 $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
- [4] ファラデー効率 電気分解に要した全電気量と物質の生成に寄与した電気量との割合
- [5] 電気めっき めっきしたい金属イオンを含む水溶液中に電気エネルギーを加えて金属の薄い皮膜を基材に析出させる技術
- [6] 過電圧 反応が起こる理論的(熱力学的)な電位と実際に反応が進行するときの電極の電位との差