

平成30年 2月19日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成29年度

受付番号 553

氏 名 小川 敬也

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: Stanford University (国名: USA)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

電気化学的アンモニア合成のための高活性な触媒・電解質膜の理論的・実験的開発

3. 派遣期間: 平成 29年 4月 1日 ~ 平成 30年 1月 25日

4. 受入機関名及び部局名

Stanford University, SUNCAT

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意(A4判相当3ページ以上、英語で記入も可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式10-別紙1~4に記入の上、併せて提出すること。

スタンフォード大学の SUNCAT という研究施設で、10ヵ月程度研究活動に従事した。この施設では量子化学計算を基に新たな触媒をデザインして理論的提案を実験的にも検証する、というスタイルで研究しており、ここでは、アンモニアをより効率的に合成できる新たな触媒開発のために、これまで報告されてきた触媒に対し量子化学計算による研究を行い、触媒上で起こっている反応を解き明かし、かつそれに基づいた触媒をデザインする研究を行った。この研究は今も共同研究として続けており、特許化の可能性を考えて研究内容や現状の結果については公開できないが、特許化に支障の無い範囲で行った研究活動を報告する。

アンモニア合成は人工肥料の出発物質として大量に合成されている。400-500℃の高温、100気圧程度の高圧をかけて合成されるハーバーボッシュ法というプロセスであり、人類の総消費エネルギーの1~2%になるほど大量のエネルギーを消費している。そのため、より効率的な合成プロセスが求められる。さらに、この過酷条件に耐えうる頑強なプラントが必要であるため、経済的な効率性を保つためには巨大なプラントを建設する必要がある。そのため、一極集中的にアンモニアを大量合成して、アンモニアの需要がある場所へ輸送する必要がある。これでは輸送インフラの揃わない国では、運搬費用が嵩んでしまうので、人工肥料の価格が上がって使用できない。特に、サブサハラ・アフリカでは、上述の理由で人工肥料を利用することができず、他の国に比べて農業生産率が著しく低い。このため、食糧の価格が高騰し、飢餓問題を引き起こしているのが現状である。

これに対して、反応条件をより温和な条件に変更し、小規模スケールでのアンモニア合成が可能となれば、アンモニアの需要がある場所での合成を行うことができる。すなわち、運搬のロスを抑えることが可能であり、これらの国々での人工肥料の普及が進み、食料価格を抑えられるという恩恵を得ることができる。つまり、反応条件を温和にすることは、単純に効率化してエネルギー消費を抑えるだけでなく、食糧不足といった人類にとって根本的な問題を解決することができる。

また、アンモニアはエネルギーキャリアとしても注目を集めており、再生可能エネルギーを化学エネルギーとして貯蓄・運搬することができる。再生可能エネルギーは恒久的なエネルギー源として、効率的に利用するための研究が近年盛んになされているが、分散性が非常に高く、かつ時間変動が激しいといったデメリットを抱えている。これらのデメリットについては、蓄電池等で貯めることによって解決することができる。蓄電池は分散した「薄い」エネルギーも容易に貯めることができ、時間変動の激しさも平滑化してエネルギーを供給できる。しかし、蓄電池は重いために運搬が難しく、電線等で連絡した地域でしか利用ができない。将来的に再生可能エネルギーをメインの電力源として利用する場合、電線以外の手段での運搬も必要となる。さらに、利用が大規模であればあるほど、蓄電池の費用は大きくなる。一方、エネルギーキャリア利用がより有効な手段である。例えば、電力を水の電気分解に水素に変換することで、水素として運搬・貯蓄することができる。そのエネルギー貯蓄を大規模化するには、蓄電池のように金属イオンを多く供給する必要はなく、タンクを大きくするだけで十分で、豊富で安価にある水を反応物にすることができる。これは大規模な蓄エネルギーをする場合に非常にメリットがあると言える。しかし、水素は軽いので重量密度は高いが、液化が難しいために、体積密度が大きくなってしまい、運搬には高圧縮する必要がある。水素は圧縮にかかるエネルギーが非常に大きいため、エネルギー的に不利になってしまう。これに対して有望であるのはアンモニアである。アンモニアは常温で容易に液化することができ、エネルギー密度が非常に高い。さらに、アンモニア合成の反応物は窒素であり、大気の8割を占める気体で、どの地域であっても大気から得ることができる。反対に、使用後も大気に放出可能である。このメリットは、数あるエネルギーキャリアの中でも、アンモニアのみのメリットである（安全性の問題からヒドラジンを、液化が難しいことから水素を除いて）。例えば、他のエネルギーキャリアとして有望であるメチルシクロヘキサン/トルエンの系では、メチルシクロヘキサンから水素を取り出した後に、トルエンを回収・運搬する必要がある。つまり、再生可能エネルギーのエネルギーキャリアとして利用するには、使用後に再度エネルギーが得られる場所へ送り返す必要がある。その分のコストやエネルギーがアンモニアには必要無い。このメリットは国家間の大規模なエネルギー輸送にも向いている。また、石油代替燃料として、自動車などの動力源としても有望である。このため、アンモニアは最終的に行きつくエネルギーキャリアとも言える。しかし、アンモニア合成は前述のように非常に過酷な反応条件で、それに耐えうる巨大なプラントを用いて一極集中的に

合成される。このプロセスのエネルギー効率自体は非常に高いものの、再生可能エネルギーのような分散された薄いエネルギーで行うには、太陽集光熱のような限られた方法でしかできない。また、恒常的に運転することで効率性を保つプラントの運転には不適格であると言える。より温和な反応条件でアンモニアを合成する必要がある。さらに、このプロセスの水素源は化石燃料である。化石燃料からでしかアンモニアが合成できない場合は、その化石燃料自体を運搬すれば良いので、アンモニアをエネルギーキャリアとして扱う必要はないが、水と再生可能エネルギーから合成できれば石油代替燃料となる可能性も出てくる。また、水素が化石燃料から取り出されると、アンモニア合成は二酸化炭素排出につながってしまう点も問題点である。

以上の理由から、アンモニア合成の触媒は近年、盛んに研究されており、触媒は目覚ましい性能向上を示して反応条件の温和化に成功している。しかし、これらの研究は基本的に水素と窒素を熱化学的な合成であることは変わらない。その一方で、水と窒素を基に電気化学的にアンモニアを合成するプロセスが提案されている (Ref.)。水を水素源とするため、サブサハラ・アフリカでも容易に手に入れることができ、二酸化炭素を排出することなく、エネルギーキャリアとしての利用も拓ける。電気化学合成は 100℃ 程度・常圧の温和な条件下でも合成可能で、熱平衡の制限を受けずにアンモニアを合成できる。窒素と水素を基にしたアンモニア合成は発熱反応であるため、通常は高温においてアンモニア分解が起こってしまい転化率は低く、反応ガスから低濃度のアンモニアを回収する際には圧力をかけて液化することで行っている。アンモニア電気化学合成は熱平衡の制約を受けず、回収においてもメリットがある。

しかし問題点として、水を水素源とした場合に、アンモニア合成よりも水の電気分解による水素発生の方が多く起こってしまう (Ref.)。これはいずれの金属触媒でも同様に起こってしまうが、フラットな表面における、金属が比較的水素発生を抑えて、アンモニア合成を促進する金属は解明されている。それに対し、実用的には触媒の値段を低減するため、単位重量当たりの触媒表面は大きいことが好ましく、微粒子化が望まれているため、微粒子ではフラットな表面はあまり現れない。凹凸のあるステップサーフェスの解析がより重要である。近年のアンモニア合成触媒の研究では、エレクトライドといった電子供与が高い担持体に焦点があたっているが、その担持体に載せる触媒金属は依然として重要であり、ステップサーフェスの触媒表面の活性を見ることは重要である。本研究では、アンモニア電気化学合成で広く重要であると言えるステップサーフェスにおける水を水素源とした場合の反応について量子化学計算による解析を行った。結果については論文等の形で追って報告する。

Reference: Singh, A. R. ; Rohr, B. A. ; Schwalbe, J. A. ; Cargnello, M. ; Chan, K. ; Jaramillo, T. F. ; Chorkendorff, I. ; Nørskov, J. K.
Electrochemical ammonia synthesis-the selectivity challenge. ACS Catal. 2017, 7, 706-709.