

廃水中の硝酸イオンからアンモニア製造が 可能な電解還元技術

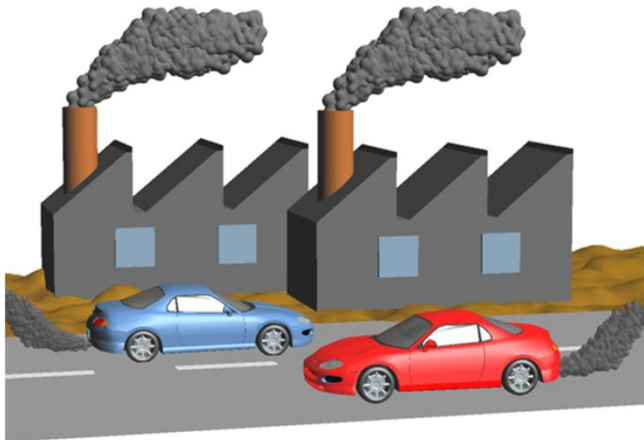
東北大学 多元物質科学研究所
准教授 川脇 徳久

2026年1月15日

世界的な電化の発展

- 1800 世界初の電池の発明 アレッサンドロ・ボルタ
- 1831 電磁誘導の原理の確立 (⇒発電機の発明) マイケル・ファラデー
- 1879 長時間点灯する実用的な白熱電球を発明 トーマス・エジソン
- 1920年代 家庭電化製品の登場
- 1950年代 トランジスタと集積回路の発明 (⇒情報革命)
- 2000年代 太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが急速に拡大
- 2010年代 高性能電気自動車の普及 (電気自動車 (BEV)+プラグインハイブリッド自動車 (PHEV))
- 現在 工業化学における電化の普及

カーボンニュートラルの達成



世界全体の電気自動車 (BEV+PHEV) 普及率
(新車販売に占めるEV/PHEVの割合)

2020年 4.6% ⇒ 2024年 22%

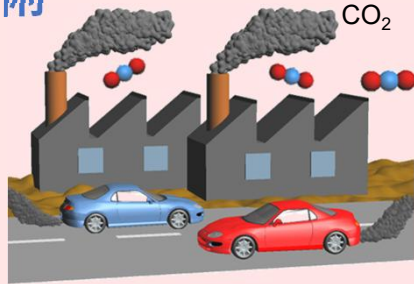
中国	EU	米国	日本
43%	45%	15%	2.7%

世界的な電化の著しい普及

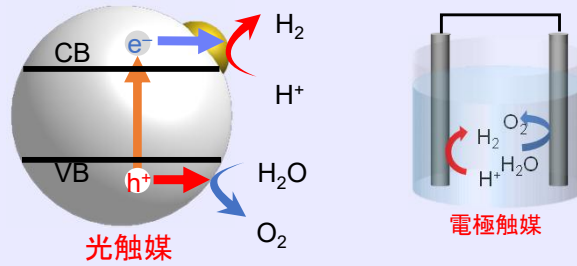
触媒化学分野の電化

※既存技術
※未来技術

CO₂循環



H₂循環



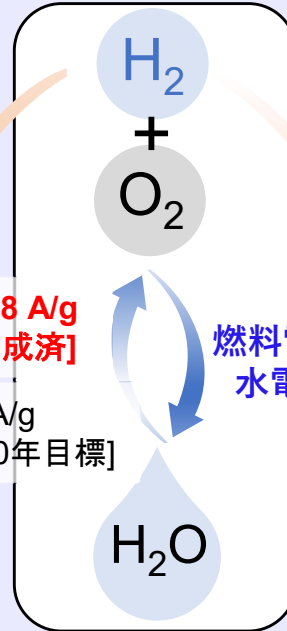
N₂循環



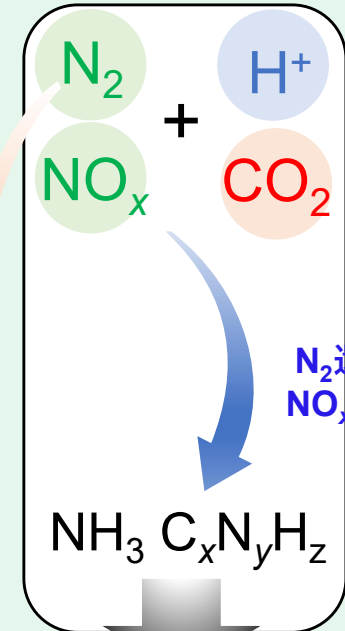
汚染物質除去



水蒸気改質
メタネーション



ハーバーボッシュ



燃料・化成品・医薬品・農薬

燃料・電力

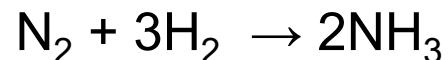
燃料・肥料

水素製造・利用と二酸化炭素還元における電化の実用化が進む
窒素循環に向けた電化はいまだ進んでいない

既存のアンモニア合成技術

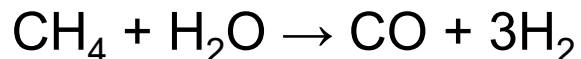
アンモニア合成法

ハーバーボッシュ (HB) 法

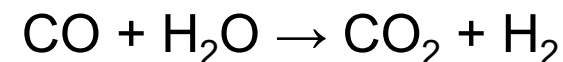


水素合成法

水蒸気メタン改質 (SMR) 法



水性ガスシフト反応 (WGSR)



課題

- 巨大なエネルギー消費

500°C・250気圧というの高温高压が必要。世界のエネルギー消費の約1~2%をHB法が占めている。

- 環境負荷

HB法に必要な水素は、化石燃料(天然ガス、石炭など)を原料とするSMRやWGSRによって製造されている。これらのプロセスでは最終的に大量のCO₂が排出される。

- 触媒の課題

鉄系触媒は、高温・高压環境下での活性は優れているが、劇的な効率向上が困難。貴金属触媒(ルテニウム系など)は高活性であるが高コストや触媒毒(メタンなど)に対する耐性が低い

水素 (燃料源・製鉄原料) の需要分散・二酸化炭素排出量低減の観点から窒素循環システムの構築が必要

既存のアンモニア合成技術

結合様式	結合エネルギー
$\text{N} \equiv \text{N}$	945 kJ/mol
$\text{C} = \text{O}$	799 kJ/mol
$\text{O} = \text{O}$	498 kJ/mol

N₂還元の課題

- 常温・常圧での反応の困難さ
比較的低温にて反応する触媒が開発されつつあるが、いまだ高温高压が必要
- 触媒安定性の低さ
空気中での取り扱いが困難なMoやFe触媒や還元剤としてヨウ化サマリウムが必要

環境中に排出されるNH₃の最終廃棄物とは

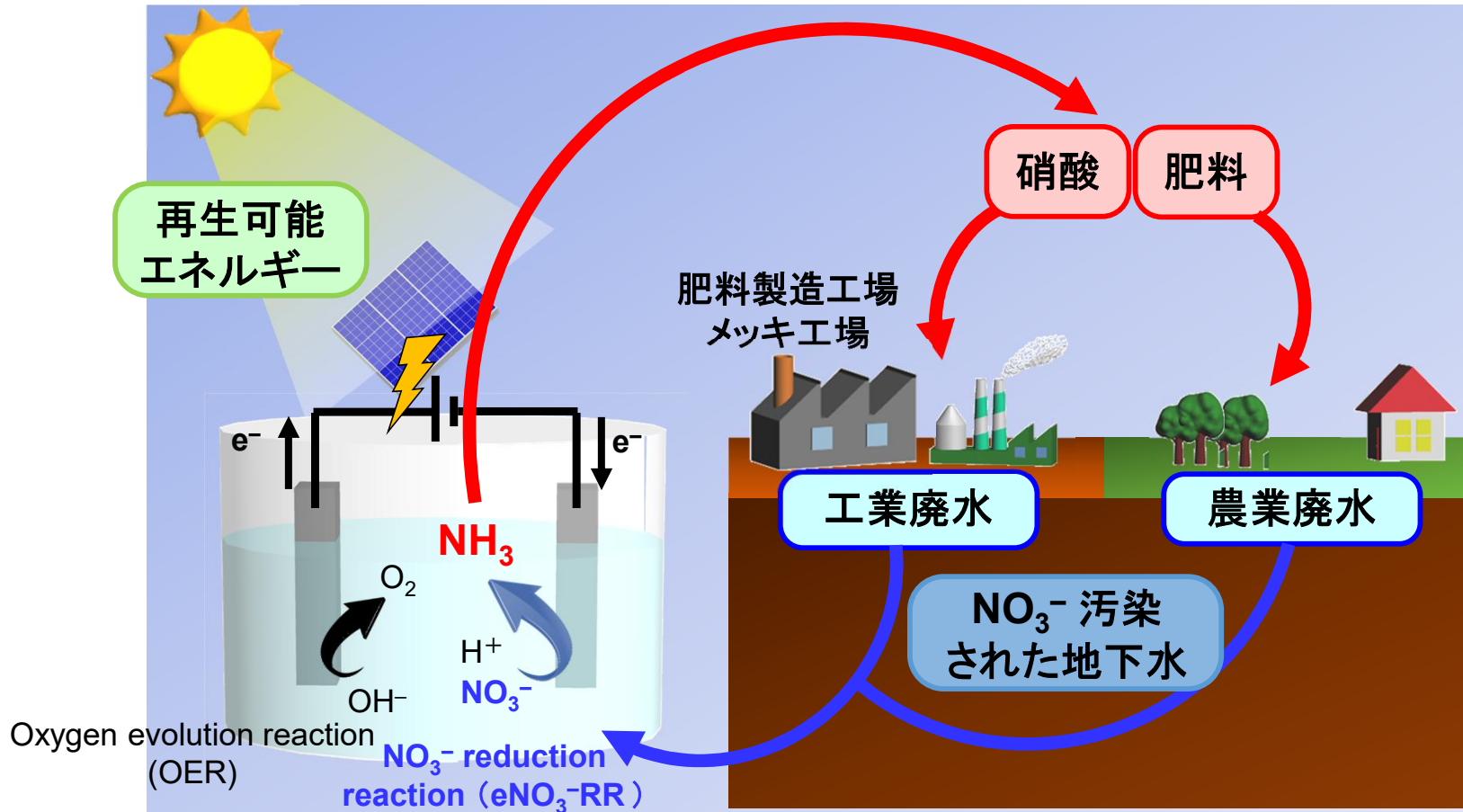
NH₃ガス、N₂Oガス、NO_xガス、NO₃⁻イオン

➡ 脱硝装置(尿素SCR)や微生物浄化装置を用いてN₂として排出

NH₃の最終廃棄物からNH₃を再生できないか？

硝酸塩(NO_3^-)還元反応(NO_3^- -RR)

NO_3^- -RR : NO_3^- から NH_3 への電気化学的変換



- ◎ 有毒な NO_3^- を有用な NH_3 へ変換
- ◎ 窒素サイクルの不均衡の回復

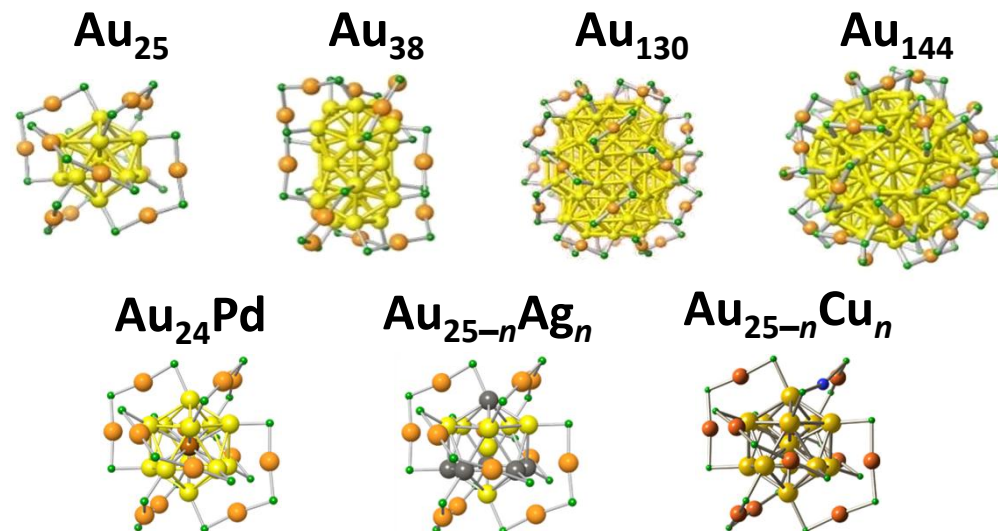
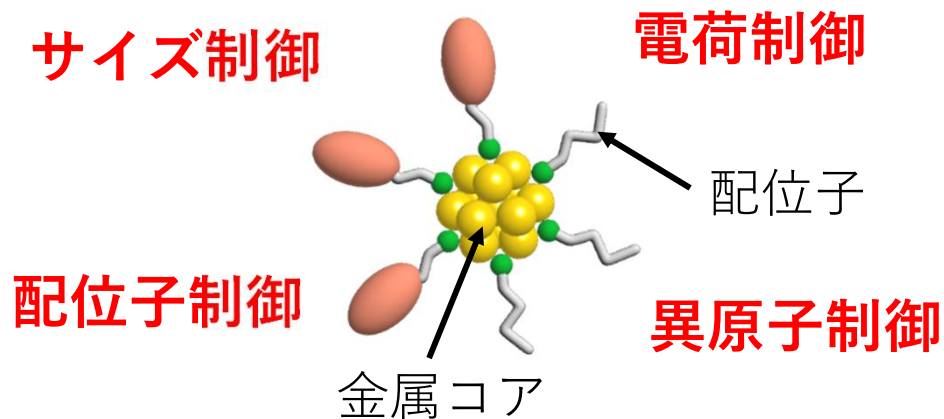
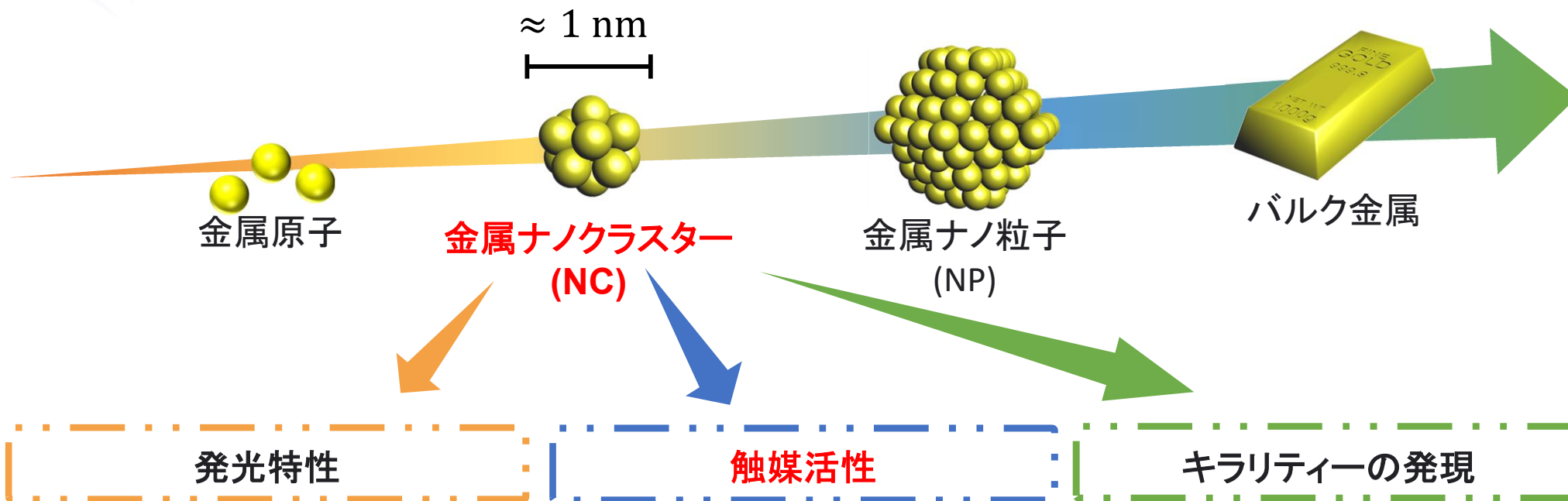
- ◎ 水素フリー
- ◎ 常温・常圧下での反応

一般的な、銅ナノ粒子担持触媒を用いても

- アンモニアのファラデー効率(反応選択性)が40%程度と低い
- 触媒比表面積が小さいため、アンモニア生成速度が低い

そのため、広く利用されるまでには至っていない。

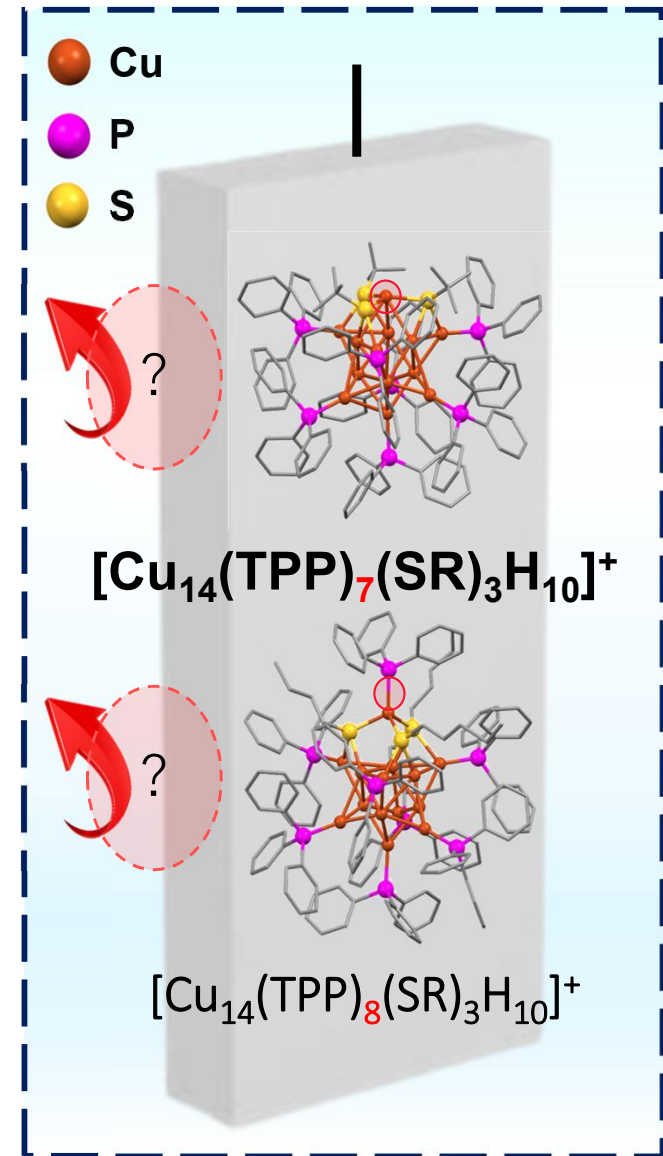
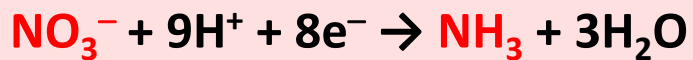
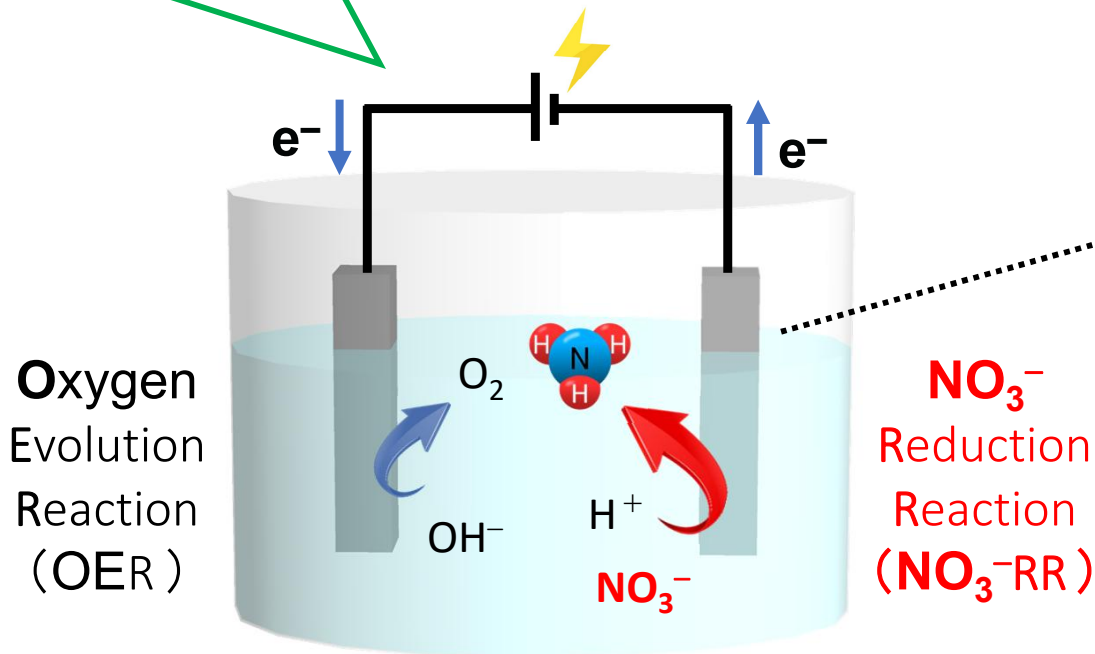
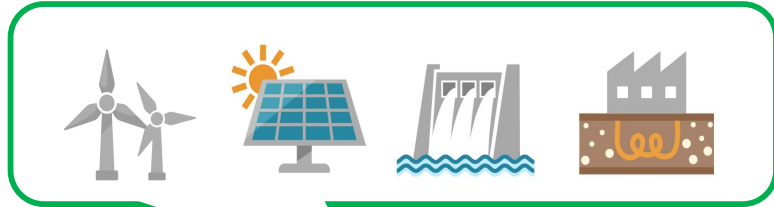
金属ナノクラスター(NC)



金属NCはバルク金属とは異なる物理化学的性質を示す

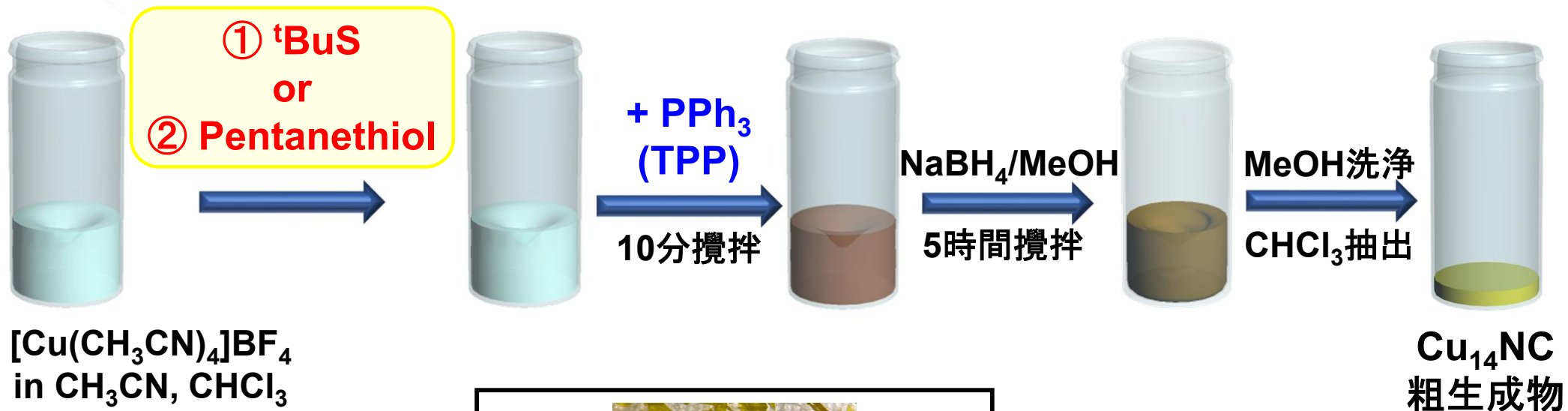
本研究の目的

再生可能エネルギー



2種類の Cu_{14}NC を用いてそれらの幾何構造が NO_3^- -RR活性に及ぼす影響の解明に取り組んだ

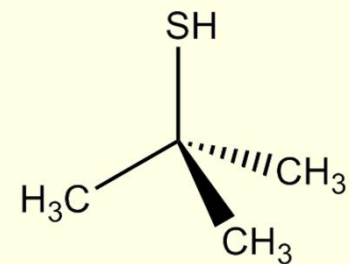
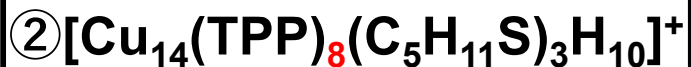
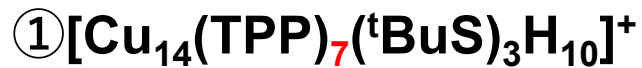
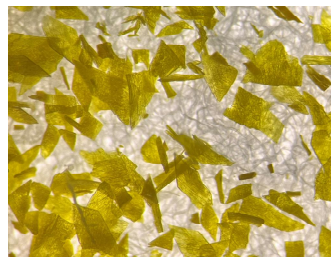
Cu₁₄ NCの合成



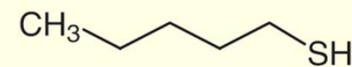
結晶化
(CHCl₃:Hexane
=1:1)



Cu₁₄NC
結晶

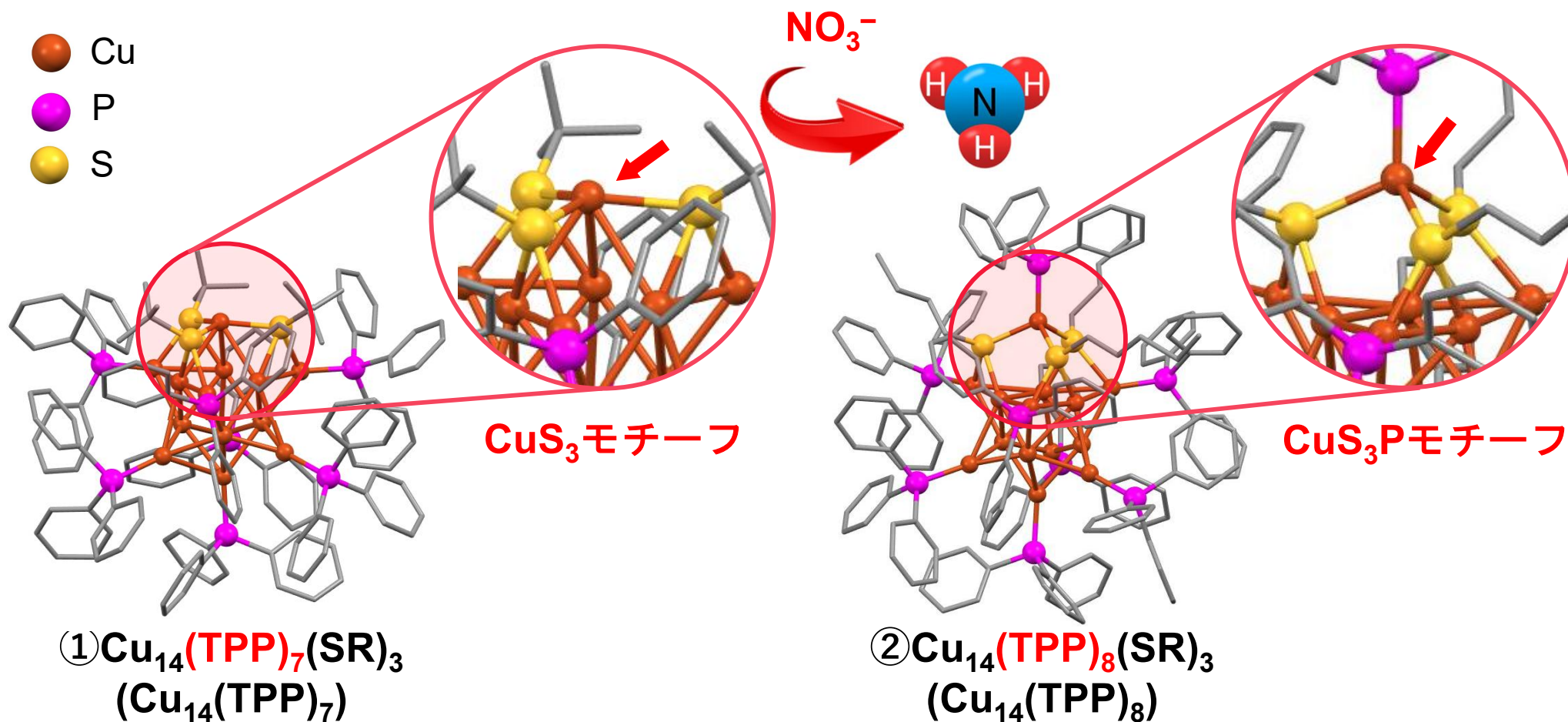


① **tert-Butylthiol(^tBuS)**

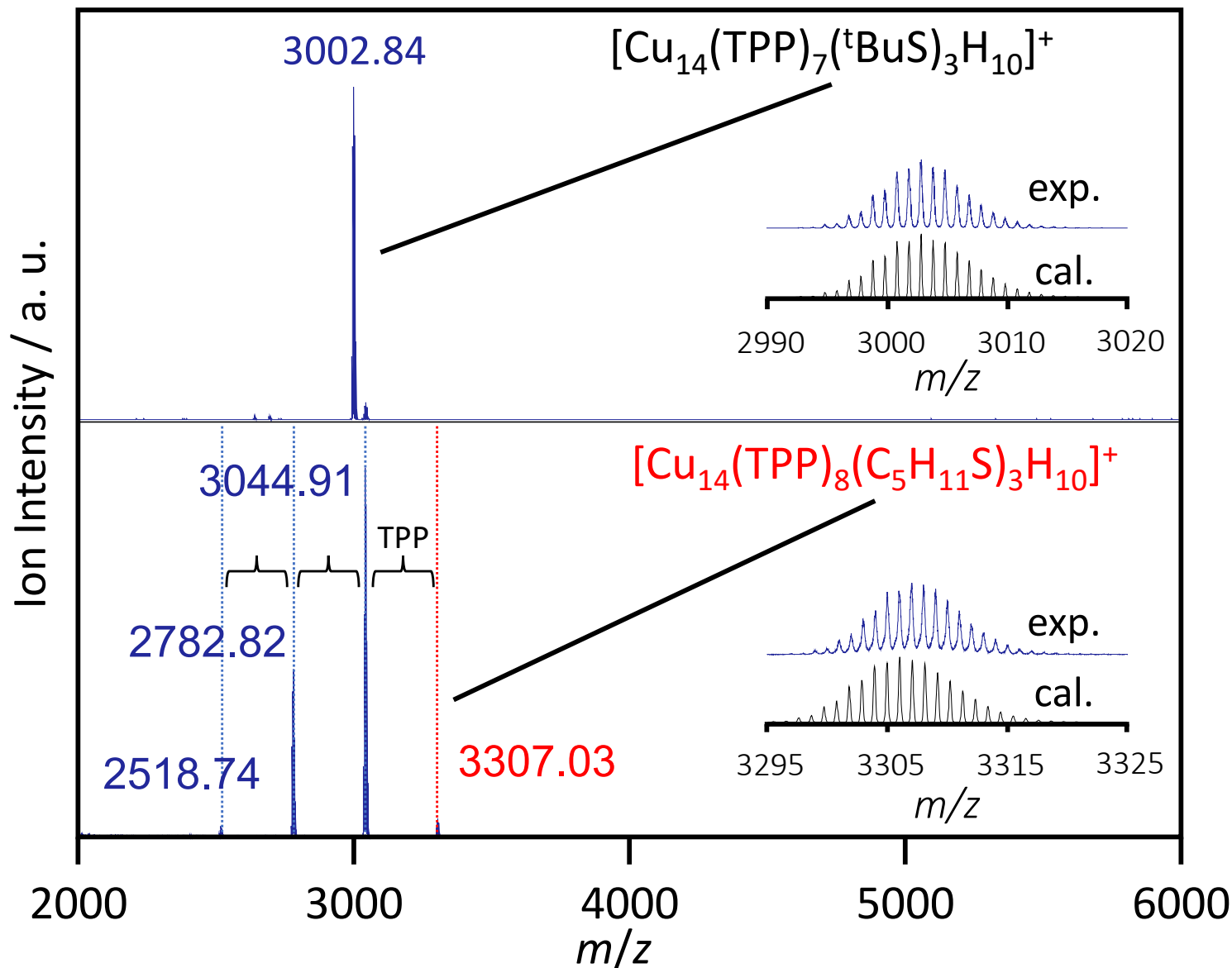


② **Pentanethiol**

* 単結晶X線構造解析



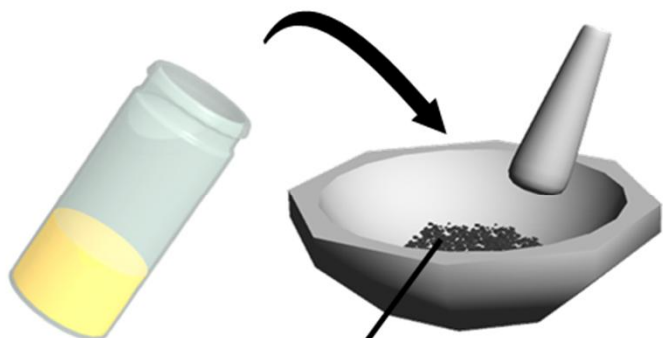
TPPの配位構造に違いが見られた



ヒドリドを含む化学組成を確認した

触媒調製法

$\text{Cu}_{14}/\text{CHCl}_3$

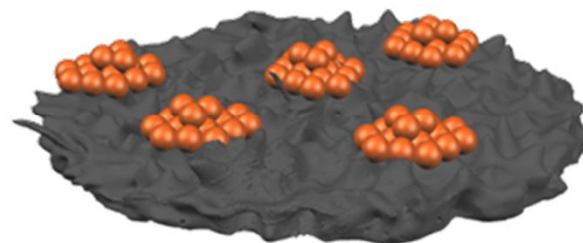


カーボンブラック
(CB)

担持

含浸

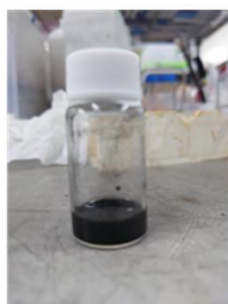
Cu担持率 : 5 wt%



$\text{Cu}_{14}\text{NC}/\text{CB}$ 触媒

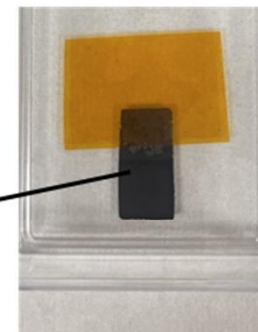
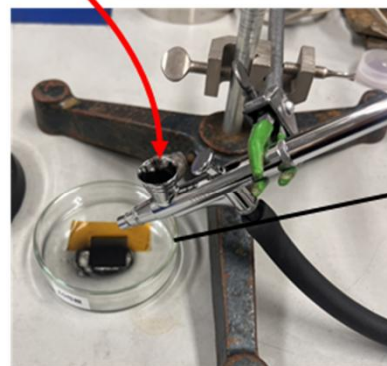
超純水
2-プロパノール
ナフィオン®

超音波処理



触媒
スラリー

スプレー
コーティング

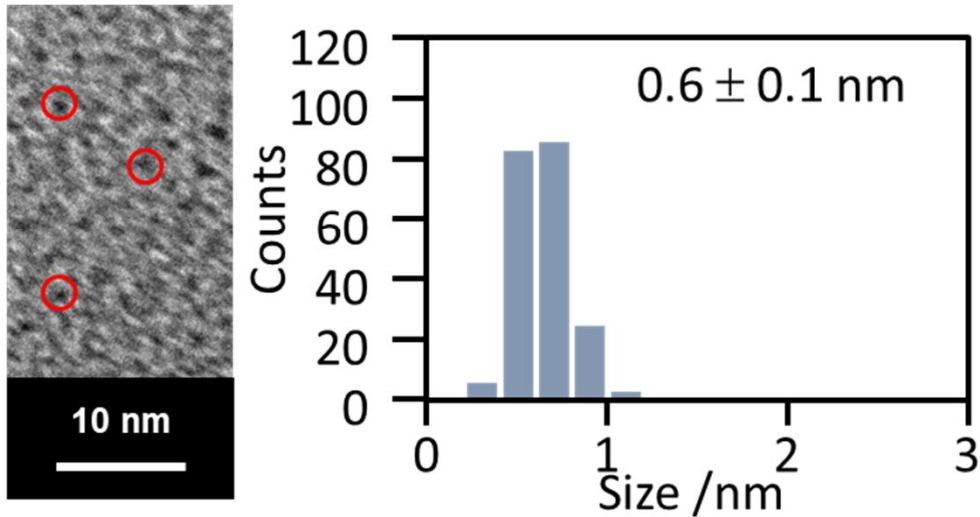


Cu_{14}/CB
カーボンペーパー(CP)

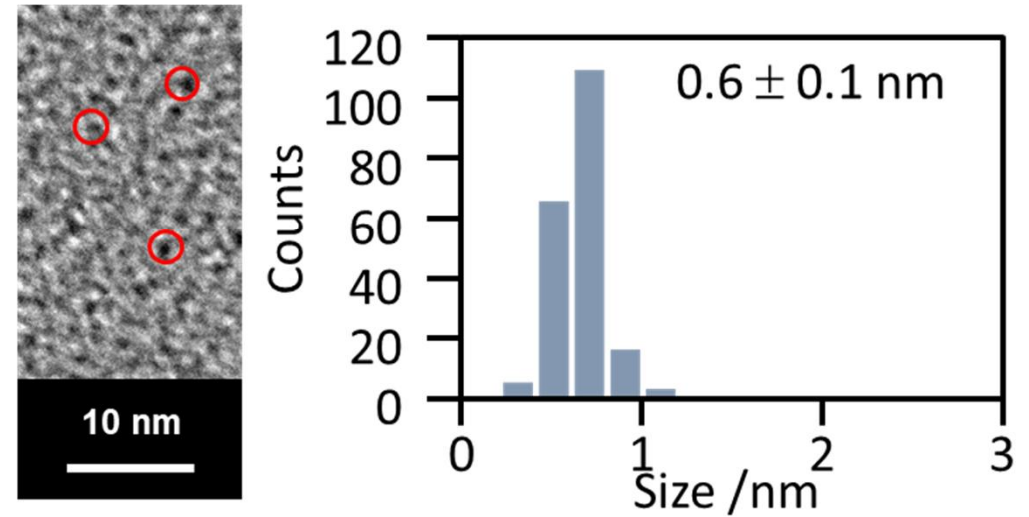
5 wt% の Cu_{14}NC を CB 上に担持し、触媒を調製した

透過型電子顕微鏡(TEM)像

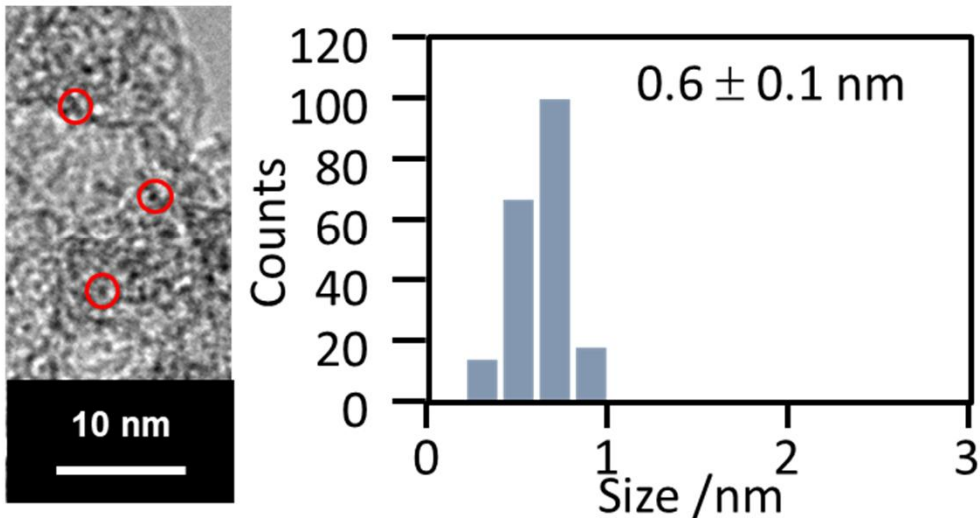
$\text{Cu}_{14}(\text{TPP})_7$



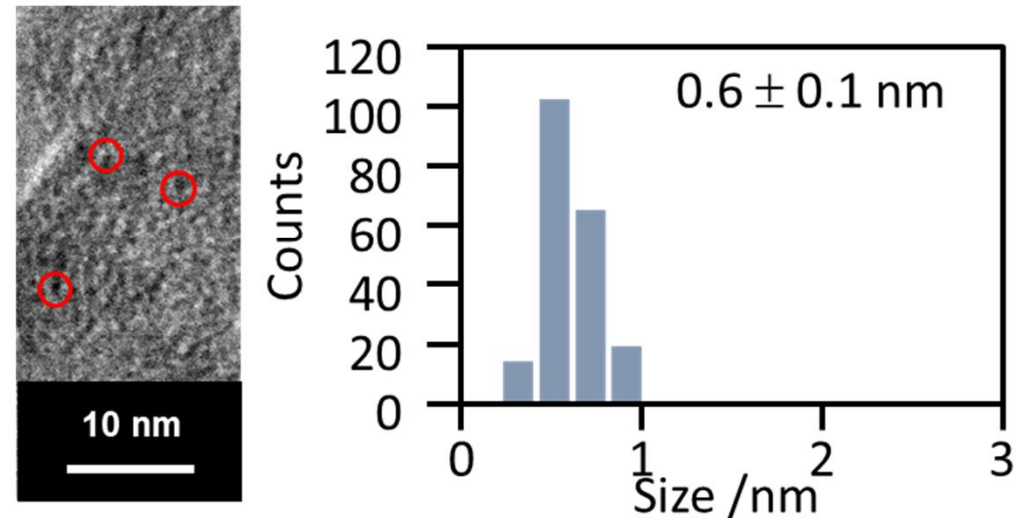
$\text{Cu}_{14}(\text{TPP})_8$



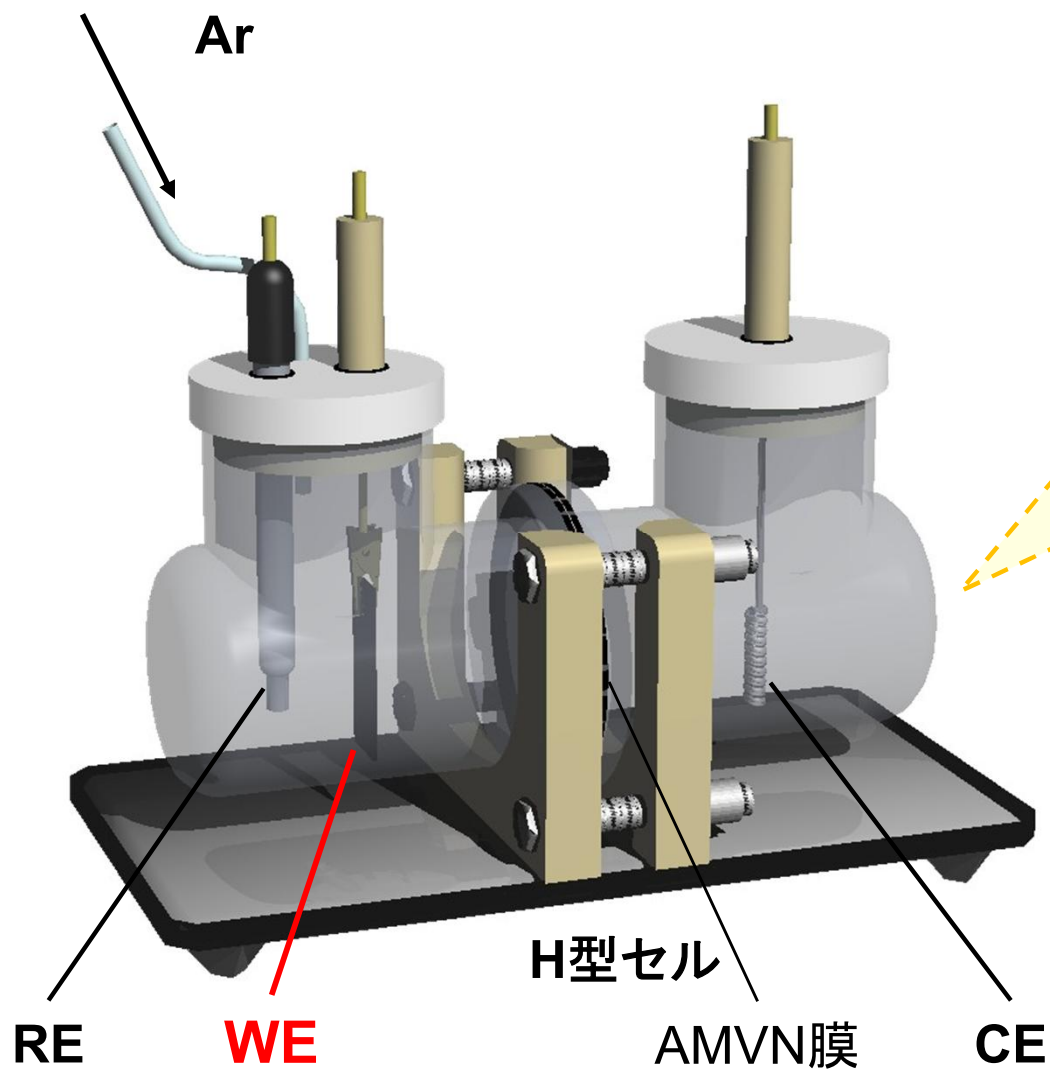
$\text{Cu}_{14}(\text{TPP})_7/\text{CB}$



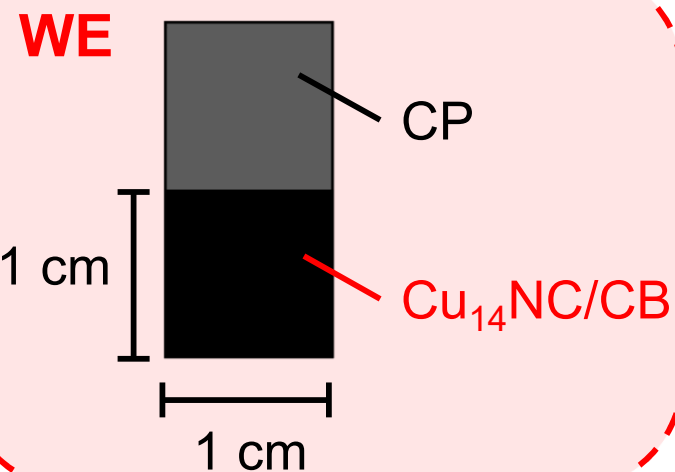
$\text{Cu}_{14}(\text{TPP})_8/\text{CB}$



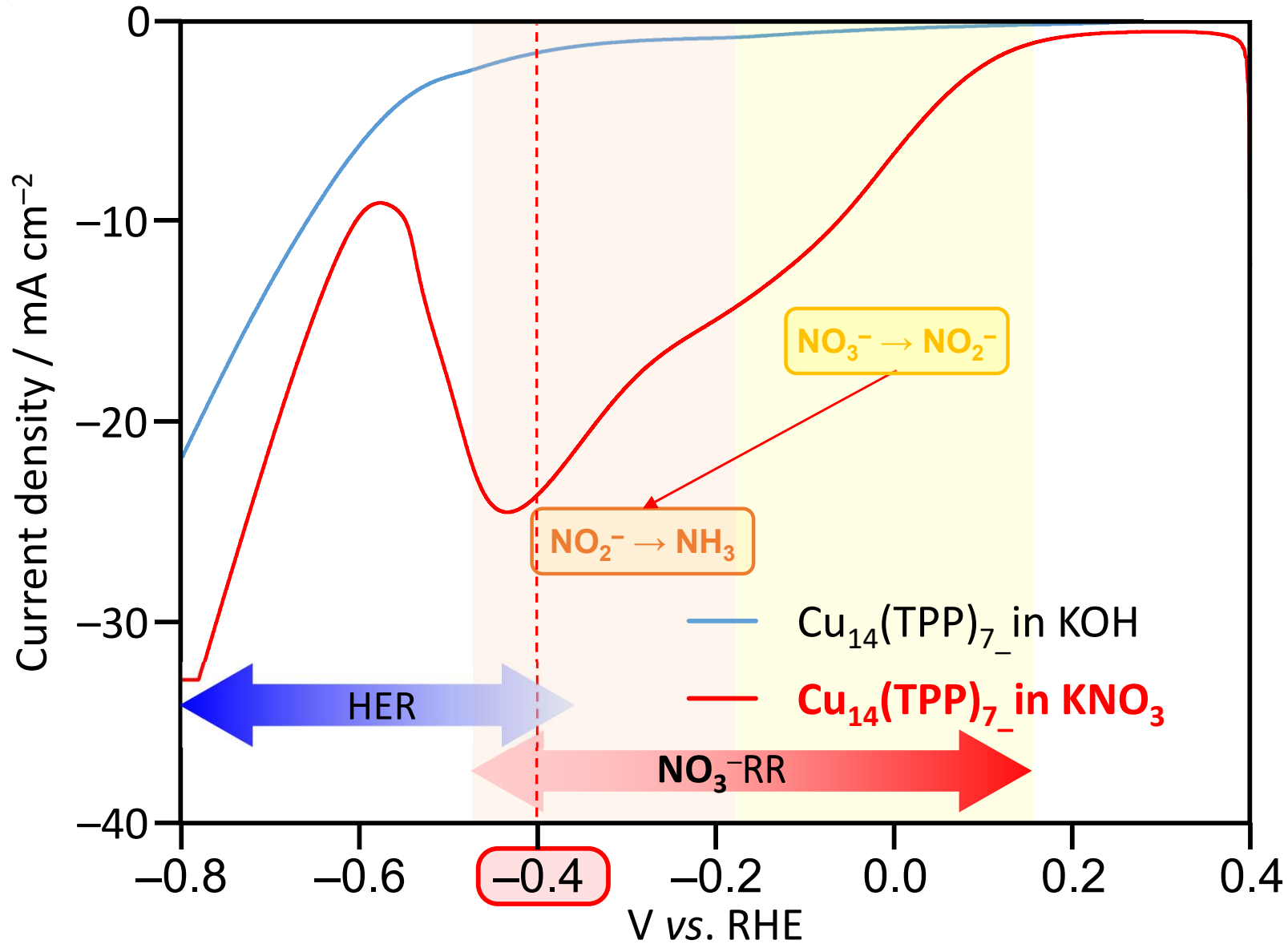
各 Cu_{14}NC はCB上に微細に担持されていることが確認できた



作用極(WE) : CP(Cu₁₄/CB)
対極(CE) : Pt電極
参照極(RE) : Ag/AgCl電極
イオン交換膜 : AMVN膜
電解液 : 0.1 M KOH aq.
+ 0.1 M KNO₃ aq.
フローガス : アルゴン(Ar) ガス

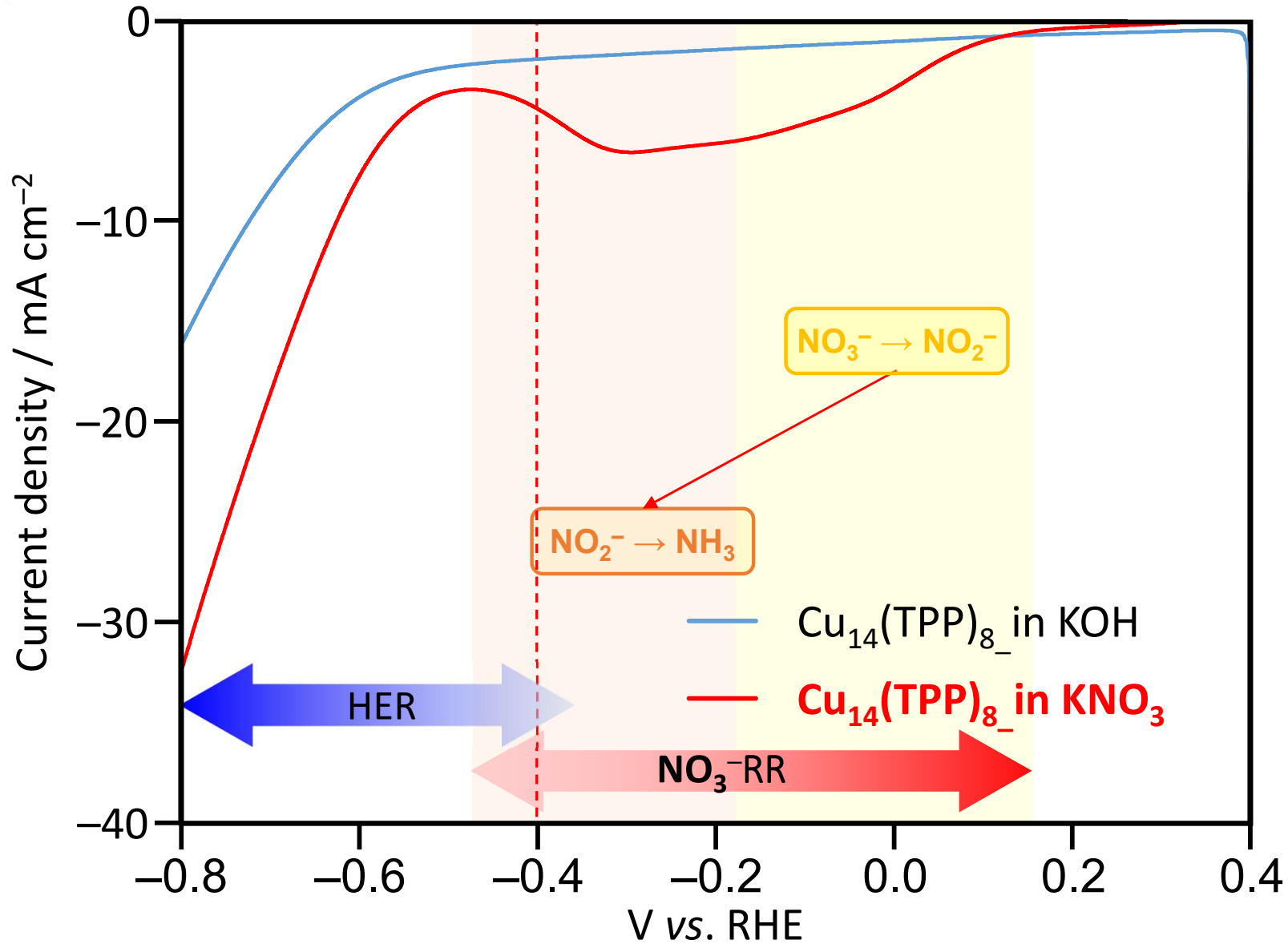


リニアスイープボルタモグラム(LSV)



0~-0.5 V vs. RHEでNO₃⁻RRに起因する電流波が確認された

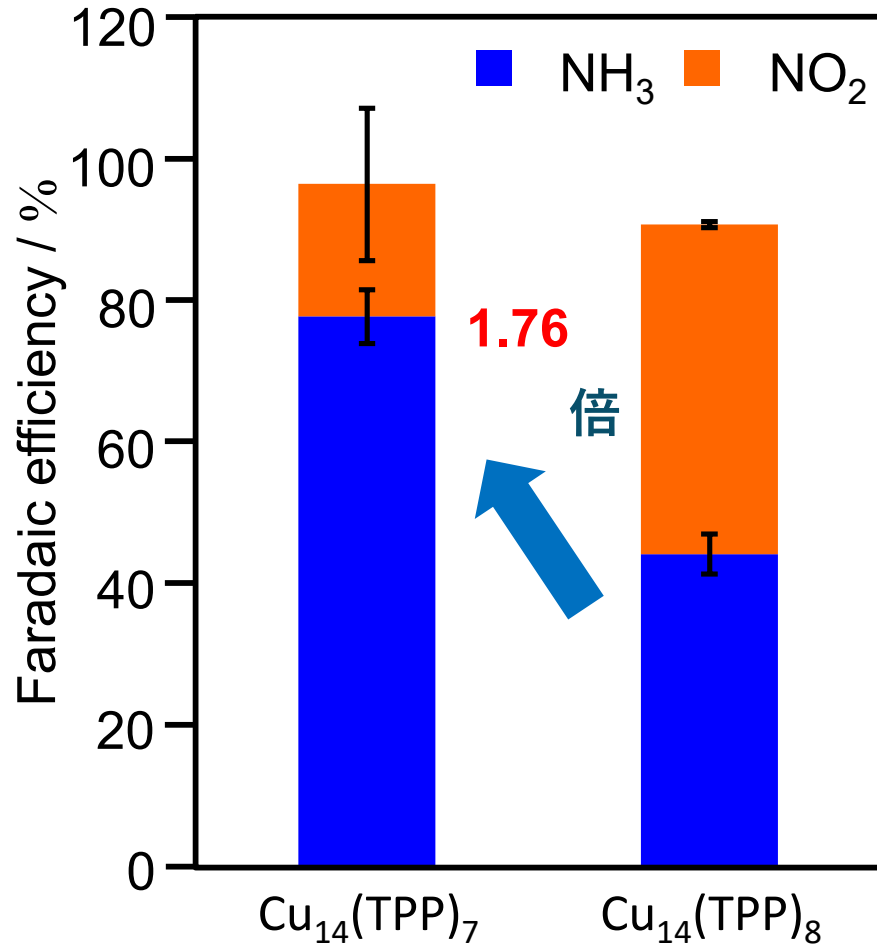
リニアスイープボルタモグラム(LSV)



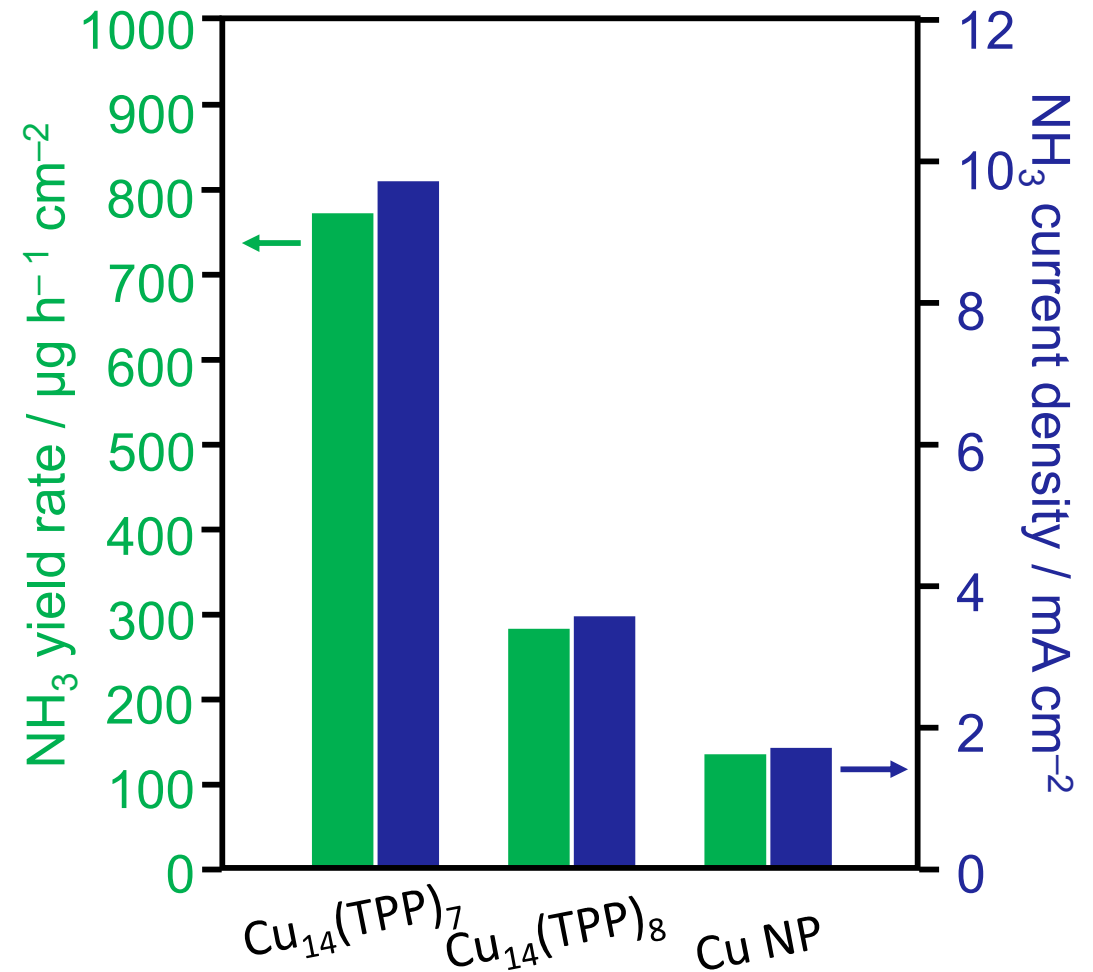
0~-0.5 V vs. RHEでNO₃⁻RRに起因する電流波が確認された

NO₃⁻RR活性

* FE



* 生成速度とNH₃の電流密度

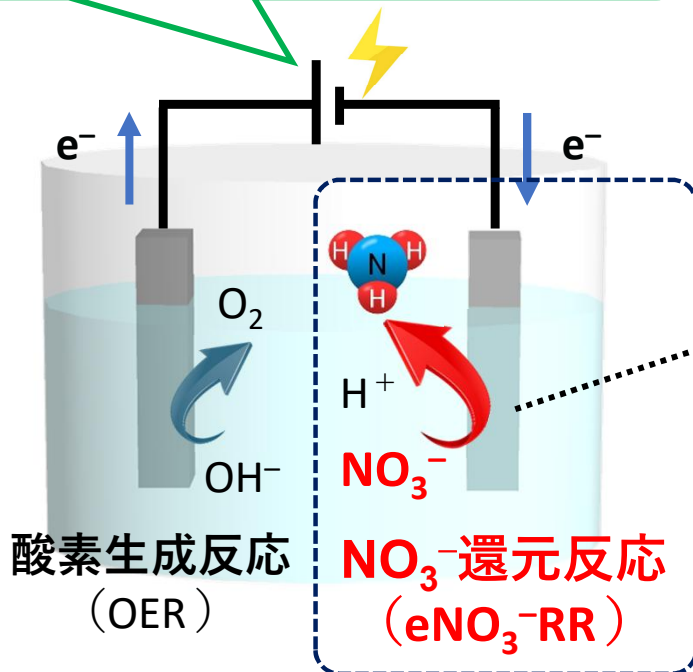
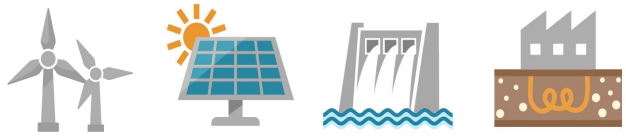


Cu₁₄(TPP)₇は-0.4V vs. RHEでCu₁₄(TPP)₈の1.76 倍のFE_{NH₃}を示した

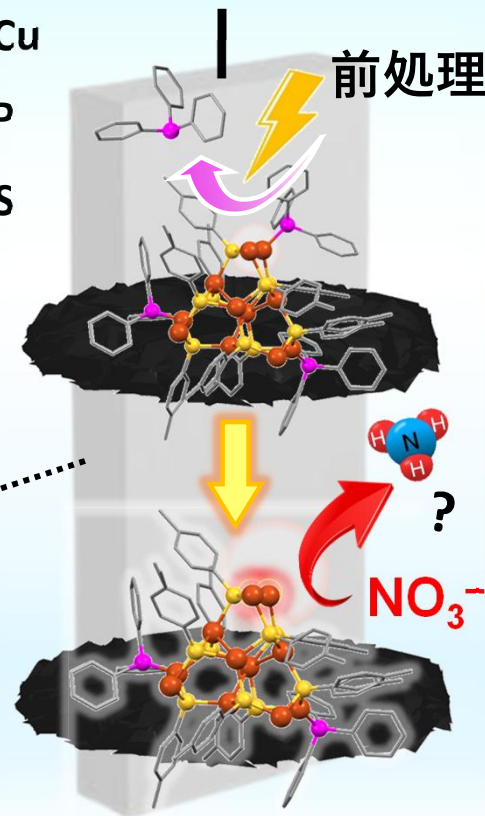
汎用的電極活性化手法の確立

課題：多くのCu NCは、活性サイトとなる表面Cu原子が配位子で覆われている

再生可能エネルギー

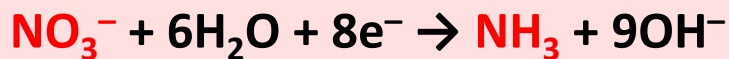


● Cu
● P
● S



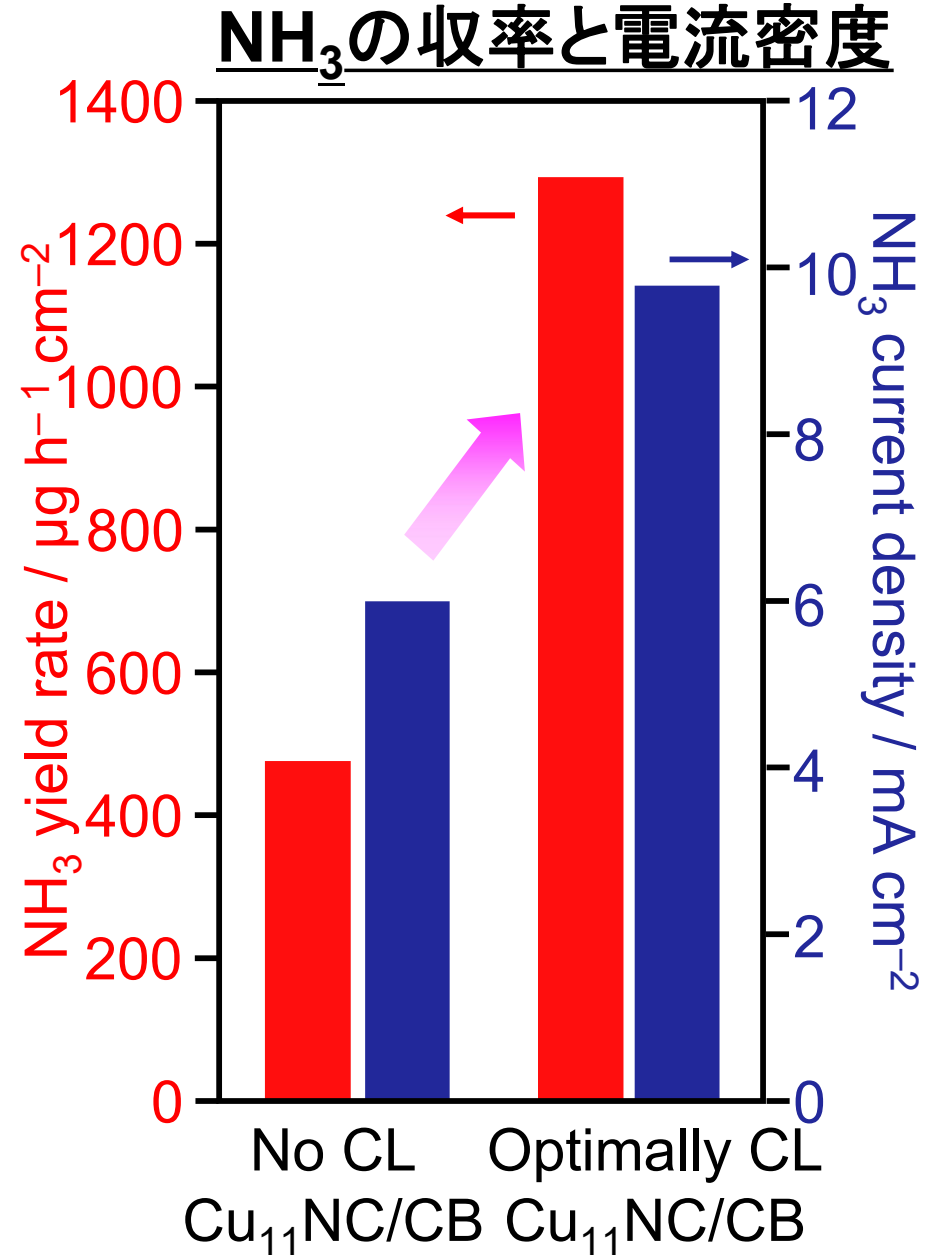
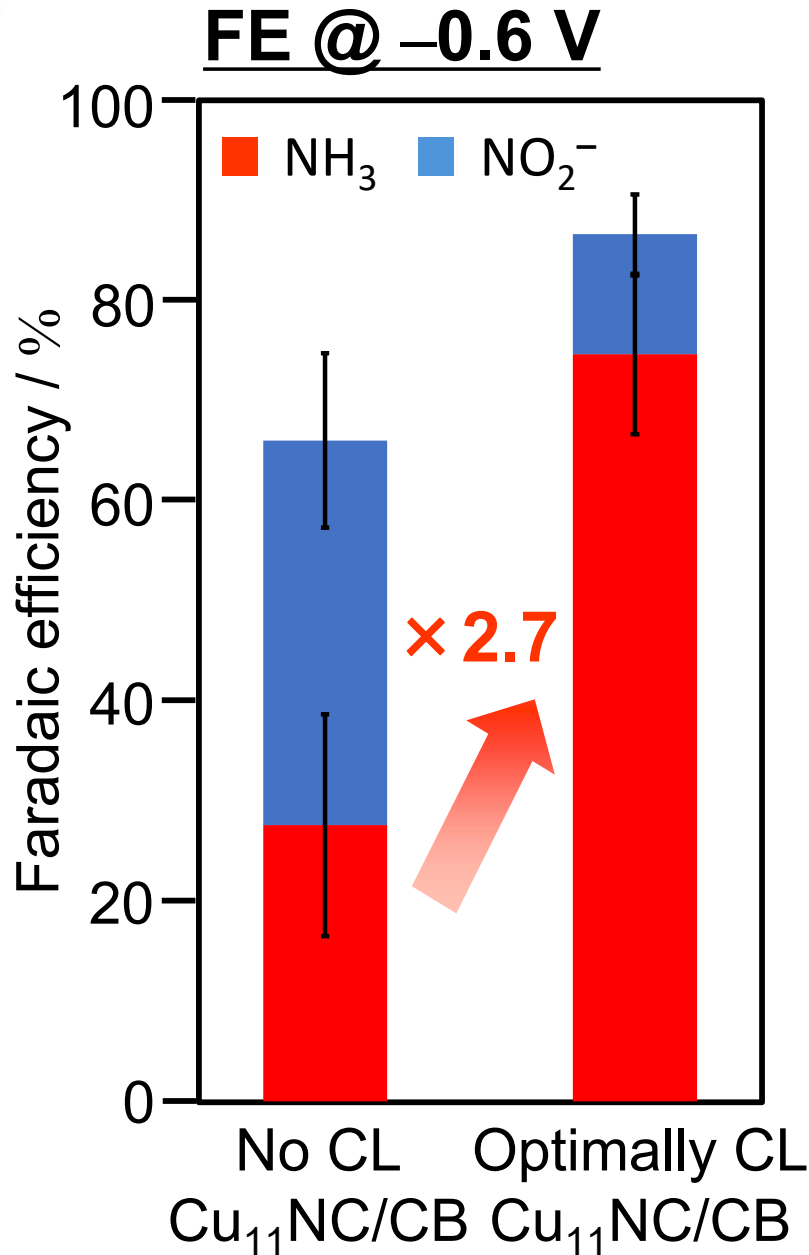
戦略：

結合性の異なる配位子で
保護されたCu NCを用い、
室温にて還元力を制御
できる電気化学的配位子
脱離法で前処理する



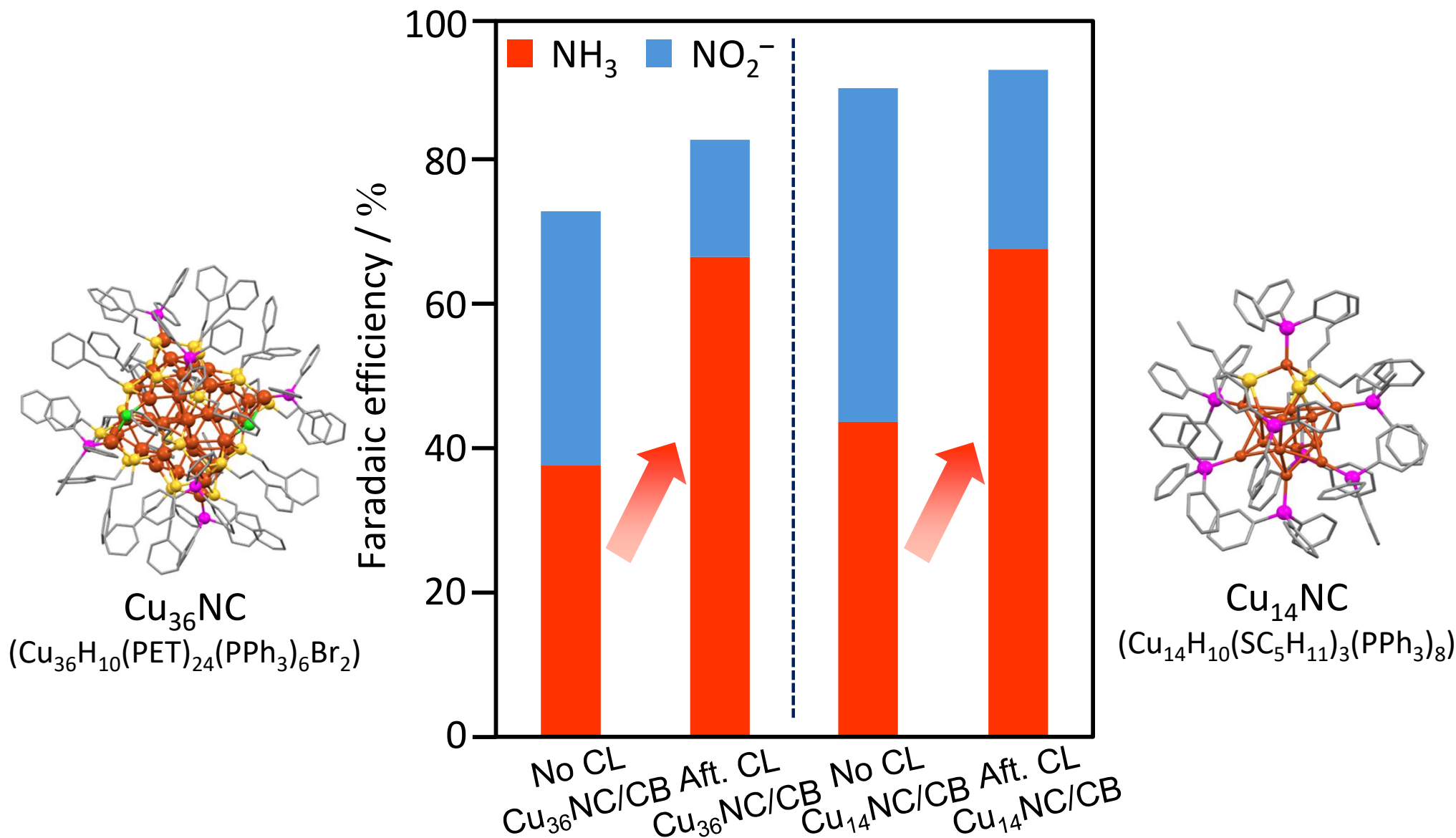
Cu NCの構造を維持しつつ活性サイトを露出させる
汎用的な電気化学的前処理方法の確立に取り組んだ

活性評価結果



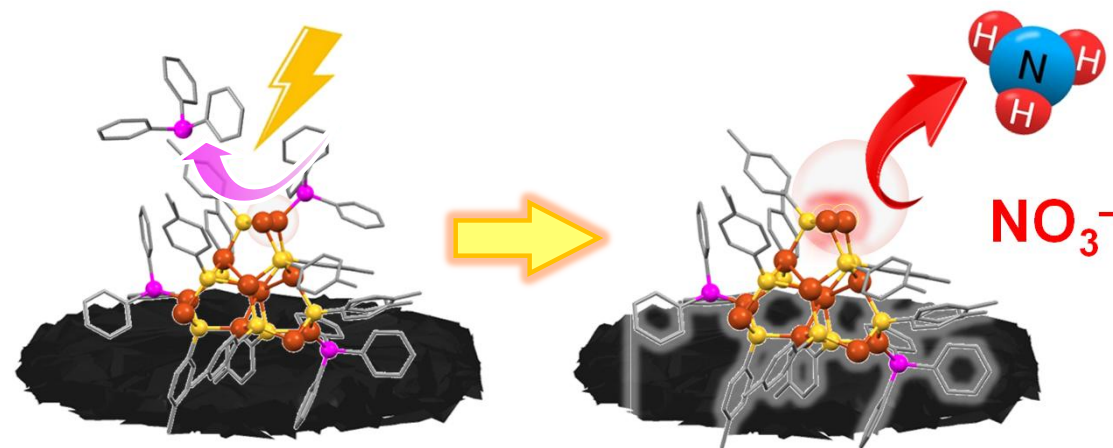
最適化した前処理により、eNO₃⁻RRにおけるFE_{NH₃}が約2.7倍向上した

FE (前処理有無比較)



同様の前処理法で他のCu NCのeNO₃⁻RR活性も向上した

- ◆ 2種類の配位子で共保護された Cu_{11}NC を高純度で新規合成することに成功し、 Cu_{11}NC の構造を維持したまま配位子を部分的に除去し、**活性サイト露出**を促進できる、**汎用的な電気化学的前処理方法を確立**した。
- ◆ 最適化した前処理を行うことで、 $\text{eNO}_3^- \text{RR}$ における FE_{NH_3} が約**2.7倍向上**した。
- ◆ XAFS測定を利用することで配位子の脱離種やCuクラスターの電子状態変化をin situで追跡することに成功した
- ◆ 今回の結果は、様々な電極触媒（水電解、 CO_2 還元など）に応用が可能であり、in situ XAFS測定を通じた活性種の解明や、触媒反応における被毒元素（SやCl）を明らかにできる重要なツールとなるだろう



T. Kawawaki*, Y. Negishi *et al.*,
ACS Catal. 15, 20853-20863.
 東北大プレスリリース
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2025/12/pre-ss20251211-01-ion.html>

- ◆ 銅ナノクラスターの構造を維持したまま反応活性点を作り出すことが可能な、
**配位子を部分的に除去する合成法、および
活性サイト露出を促進できる汎用的な電気化学的前処理方法を
確立した。**
- ◆ 露出した活性サイトを有する**銅ナノクラスター触媒は、硝酸イオンから、著しく高い選択性にて、アンモニアを合成**
できることがわかった。
- ◆ 今回の結果は、様々な電極触媒（**水電解、CO₂還元**など）に
応用が可能である

想定される用途

- ◆ **メッキ工場や肥料製造工場における、比較的高濃度硝酸イオン廃水からアンモニアを再生できる**ため、より低環境負荷なアンモニア利用法の確立が期待できる。
- ◆ アンモニア以外の**様々な有用炭化窒素化合物の合成にも利用できる**可能性がある。
- ◆ 上記以外に、様々な電極触媒（**水電解、CO₂還元、燃料電池**など）で同様の効果が得られることも期待される。

解決済

- 現在、比較的優れた選択性を示すCu触媒は開発済み。
- 比較的耐久性の高い触媒は開発済み。
- 数百mg程度は触媒の合成が可能

課題

- 低濃度硝酸イオン(0.01-0.05 M程度)での選択性評価
- 合成されたNH₃の濃縮技術の開発
- 既存の電解デバイスと組み合わせたセルの開発
- 触媒の大量合成技術の確立
- 現物サンプルでのテスト

社会実装への道筋

時期	取り組む課題	社会実装へ取り組みについて
これまで	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒の設計が完了 ・触媒の大量合成法の確立 	
現在	<ul style="list-style-type: none"> ・反応セルのプロトタイプを作成 ・希薄濃度における高選択NH₃合成 ・希薄NH₃の濃縮技術の確立 	
1年後	<ul style="list-style-type: none"> ・反応セルのプロトタイプの実現 ・希薄濃度における高選択NH₃合成の実現 (FE: 80%以上) ・硝酸イオンを窒素源にしたその他の有用化合物合成 	<ul style="list-style-type: none"> ・デモンストレーション実施 ・JSTのA-STEP事業へ応募し研究資金獲得
3年後	<ul style="list-style-type: none"> ・希薄NH₃の濃縮技術の確立が実現 ・触媒の大量合成法の確立が実現 ・反応セルの改良 ・現物サンプルでの実証実験 	<ul style="list-style-type: none"> ・評価基礎データの提供 ・サンプル提供が実現 ・JSTのSTART事業へ応募し研究資金獲得
5年後	<ul style="list-style-type: none"> ・反応セルの完成 ・現物サンプルでの実証実験が実現 	<ul style="list-style-type: none"> ・試験サービスの実現 ・NEDOのSTS事業へ応募し研究資金獲得

- 以下の技術を有する企業との共同研究を希望

NH₃の濃縮技術を有している

現実サンプルの入手が可能

電解デバイスのセル開発

- また、以下の分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる

電解合成による有用化合物合成

脱硝装置を用いた浄化

水や空気の浄化

- 本技術は、環境・エネルギー・食料問題の同時解決が出来る次世代新技術である
- アンモニアに限らず様々な炭化窒素有用化合物の合成にも利用できる可能性がある
- 今後、特に海外では、様々な工業触媒での電化技術の浸透はますます進むと考えられ、それらの要素技術となりうる(低濃度電解・濃縮技術)
- 本格導入にあたっての技術指導等も可能

- 発明の名称 : Cuクラスター、Cuクラスターの製造方法、Cuクラスター含有材料、および電極材料
- 出願番号 : 特願2025-152041
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 根岸雄一、川脇徳久、富張志保、
神山真帆、中谷利毅、近藤歩

国立大学法人東北大学
産学連携機構 知的財産部

TEL 022-795-5273

e-mail chizaibu@grp.tohoku.ac.jp