(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116194211 A
(43)申请公布日 2023.05.30

(21)申请号 202180055279.1

(22)申请日 2021.08.16

(30)优先权数据
2020-137105 2020.08.14 JP
2020-187615 2020.11.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/029956 2021.08.16

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/034928 JA 2022.02.17

(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 近藤章一 菊池隆正

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李渊茹 段承恩

(51)Int.Cl.
B01J 23/42(2006.01)

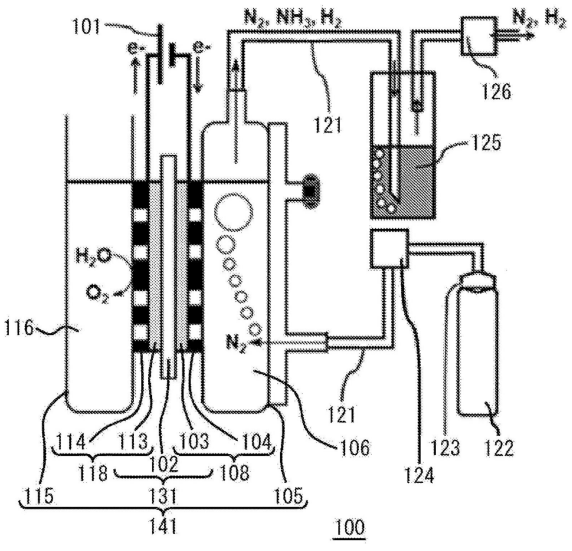
权利要求书3页 说明书31页 附图4页

(54)发明名称

氨的制造方法及制造装置

(57)摘要

本发明的课题是电化学地制造氨。本发明的氨的制造方法是，通过利用进行电解的制造装置，在阴极中的分子催化剂和固体催化剂的存在下，提供来自电源的电子、来自质子源的质子、和来自供给氮气的机构的氮分子，从而由氮分子制造氨的方法。关于分子催化剂和固体催化剂，例如，作为分子催化剂，使用双(环戊二烯基)二氯化钛，作为固体催化剂，使用金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。



CN 116194211 A

1.一种氨的制造方法,是利用进行电解的制造装置,在阴极中的分子催化剂和固体催化剂的存在下,提供来自电源的电子、来自质子源的质子、和来自供给氮气的机构的氮分子,从而由氮分子制造氨的方法,

所述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物,

所述固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合,

所述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者。

2.根据权利要求1所述的氨的制造方法,所述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

3.根据权利要求1所述的氨的制造方法,所述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的氨的制造方法,所述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

5.一种膜电极接合体,是利用阴极催化剂层和阳极催化剂层夹持电解质膜接合而得的膜电极接合体,

所述阴极催化剂层包含分子催化剂和阴极固体催化剂,

所述阳极催化剂层包含阳极固体催化剂,

所述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物,

所述阴极固体催化剂和所述阳极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

6.根据权利要求5所述的膜电极接合体,所述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

7.根据权利要求5所述的膜电极接合体,所述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

8.根据权利要求5～7中任一项所述的膜电极接合体,所述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

9.一种氨的制造装置,其具备权利要求5～8中任一项所述的由阴极催化剂层、电解质膜和阳极催化剂层制成的膜电极接合体,

阴极为在所述电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层,且在其外侧配置有阴极集电体的构成,并且,阳极为在电解质膜的另一侧接合有阳极催化剂层,且在其外侧配置有阳极集电体的构成,

所述阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体,

所述阳极具备阳极催化剂层和阳极集电体,

所述制造装置具备与所述阴极进行液体接触的阴极电解液槽,

所述制造装置具备与所述阳极进行液体接触的阳极电解液槽,

所述制造装置具备向所述阴极供给电子的电源,

所述制造装置具备向所述阴极供给质子的质子源，

所述制造装置具备向所述阴极电解液或阴极供给氮气的机构，

所述质子源为电解质膜、阳极电解液、或者电解质膜和阳极电解液两者，

通过电解而由氮分子制造氨。

10.一种氨的制造装置，其具备权利要求5～8中任一项所述的由阴极催化剂层、电解质膜和阳极催化剂层制成的膜电极接合体，

阴极为在所述电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层，且在其外侧配置有阴极集电体的构成，并且，阳极为在电解质膜的另一侧接合有阳极催化剂层，且在其外侧配置有阳极集电体的构成，

所述阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，

所述阳极具备阳极催化剂层和阳极集电体，

所述制造装置具备与所述膜电极接合体的阳极进行液体接触的阳极电解液的阳极电解液槽，

所述制造装置具备向所述阴极供给电子的电源，

所述制造装置具备向所述阴极供给质子的质子源，

所述制造装置具备向所述阴极供给氮气的机构，

所述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者，

通过电解而由氮分子制造氨。

11.一种气体扩散电极，是包含分子催化剂和阴极固体催化剂的气体扩散电极，

所述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，

所述阴极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

12.根据权利要求11所述的气体扩散电极，所述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

13.根据权利要求11所述的气体扩散电极，所述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

14.根据权利要求11～13中任一项所述的气体扩散电极，所述固体催化剂为铂、钯或金。

15.一种氨的制造装置，其具备权利要求11～14中任一项所述的作为阴极催化剂层的气体扩散电极，

所述制造装置在作为所述气体扩散电极的阴极催化剂层的一侧配置阴极集电体，并且具备与阴极催化剂层进行液体接触的电解液的槽，

阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，

阳极为金属板电极，

所述制造装置具备向所述阴极供给电子的电源，

所述制造装置具备向所述阴极供给质子的质子源，

所述制造装置具备向所述电解液或所述阴极供给氮气的机构，

所述质子源为电解液，

通过电解而由氮分子制造氨。

16.一种阴极膜电极接合体，是在电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层的阴极膜电极接合体，

所述阴极催化剂层包含分子催化剂和阴极固体催化剂，

所述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，

所述阴极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

17.根据权利要求16所述的阴极膜电极接合体，所述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

18.根据权利要求16所述的阴极膜电极接合体，所述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

19.根据权利要求16～18中任一项所述的阴极膜电极接合体，所述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

20.一种氨的制造装置，其具备权利要求16～19中任一项所述的在电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层的阴极膜电极接合体，

在所述阴极催化剂层的与电解质膜相反侧配置阴极集电体，

阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，

所述制造装置具备与电解质膜进行液体接触的电解液的槽，

阳极为金属板电极，

所述制造装置具备向阴极供给电子的电源，

所述制造装置具备向所述阴极供给质子的质子源，

所述制造装置具备向所述电解液或所述阴极供给氮气的机构，

所述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者，

通过电解而由氮分子制造氨。

氨的制造方法及制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及氨的制造方法以及制造装置。

背景技术

[0002] 在低温区域中的由氮分子利用电解而制造氨的方法中，有使用在碳毡上担载了钌的阴极、将铂电极用于阳极而在90℃下通过电解进行氨的制造的报告例(非专利文献1)。有产生氨的电极使用$Sm_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$等，利用电解而制造氨的报告例(非专利文献2)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 非专利文献

[0005] 非专利文献1:Chem.Commun.2000年,1673-1674页

[0006] 非专利文献2:Sci.Rep.2013年,3卷,1145-1151页

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 非专利文献1虽然为低温区域但在90～100℃附近工作，因此在作为室温的20～30℃附近的工作是课题。非专利文献2在将作为电解质膜而使用的Nafion膜并入到电解装置前有用氨处理膜的复杂的工序，从电解装置的再利用的观点考虑，不容易是课题。

[0009] 本发明是为了解决上述课题而提出的，其主要目的是不使用还原剂、避免电解质膜的前处理、在作为室温的20～30℃附近工作的电化学地制造氨的方法。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 为了实现上述目的，本发明人等发现，通过以以配位化合物催化剂等为代表的分子催化剂、与以金属催化剂或氧化物催化剂等为代表的固体催化剂的组合使用，可以电化学地制造氨，从而完成了本发明。上述非专利文献1和2为使用固体催化剂的电化学的氨制造的报告例，没有以分子催化剂与固体催化剂的组合制作膜电极接合体或气体扩散电极而使用的电化学的氨制造的报告例。

[0012] 基于这些认识的本发明例如为以下[1]～[20]。

[0013] [1]

[0014] 一种氨的制造方法，是利用进行电解的制造装置，在阴极中的分子催化剂和固体催化剂的存在下，提供来自电源的电子、来自质子源的质子、和来自供给氮气的机构的氮分子，从而由氮分子制造氨的方法，上述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，上述固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合，上述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者。

[0015] [2]

[0016] 根据[1]所述的氨的制造方法，上述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

[0017] [3]

[0018] 根据[1]所述的氨的制造方法，上述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0019] [4]

[0020] 根据[1]～[3]中任一项所述的氨的制造方法，上述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

[0021] [5]

[0022] 一种膜电极接合体，是利用阴极催化剂层和阳极催化剂层夹持电解质膜接合而得的膜电极接合体，上述阴极催化剂层包含分子催化剂和阴极固体催化剂，上述阳极催化剂层包含阳极固体催化剂，上述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，上述阴极固体催化剂和上述阳极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

[0023] [6]

[0024] 根据[5]所述的膜电极接合体，上述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

[0025] [7]

[0026] 根据[5]所述的膜电极接合体，上述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0027] [8]

[0028] 根据[5]～[7]中任一项所述的膜电极接合体，上述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

[0029] [9]

[0030] 一种氨的制造装置，其具备[5]～[7]中任一项所述的由阴极催化剂层、电解质膜和阳极催化剂层制成的膜电极接合体，阴极在上述电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层，且在其外侧配置有阴极集电体，并且阳极为在电解质膜的另一侧接合有阳极催化剂层，并且在其外侧配置有阳极集电体的构成，上述阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，上述阳极具备阳极催化剂层和阳极集电体，所述制造装置具备与上述阴极进行液体接触的阴极电解液槽，具备与上述阳极进行液体接触的阳极电解液槽，具备向上述阴极供给电子的电源，具备向上述阴极供给质子的质子源，具备向上述阴极电解液或阴极供给氮气的机构，上述质子源为电解质膜、阳极电解液、或者电解质膜和阳极电解液两者，通过电解而由氮分子制造氨。

[0031] [10]

[0032] 一种氨的制造装置，其具备[5]～[8]中任一项所述的由阴极催化剂层、电解质膜和阳极催化剂层制成的膜电极接合体，阴极为在上述电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层，且在其外侧配置有阴极集电体的构成，并且阳极为在电解质膜的另一侧接合有阳极催化剂层，并且在其外侧配置有阳极集电体的构成，上述阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，上述阳极具备阳极催化剂层和阳极集电体，

[0033] 所述制造装置具备与上述膜电极接合体的阳极进行液体接触的阳极电解液的阳

极电解液槽，具备向上述阴极供给电子的电源，具备向上述阴极供给质子的质子源，具备向上述阴极供给氮气的机构，上述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者，通过电解而由氮分子制造氨。

[0034] [11]

[0035] 一种气体扩散电极，是包含分子催化剂和阴极固体催化剂的气体扩散电极，上述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，上述阴极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

[0036] [12]

[0037] 根据[11]所述的气体扩散电极，上述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

[0038] [13]

[0039] 根据[11]所述的气体扩散电极，上述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0040] [14]

[0041] 根据[11]～[13]中任一项所述的气体扩散电极，上述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

[0042] [15]

[0043] 一种氨的制造装置，其具备[11]～[14]中任一项所述的作为阴极催化剂层的气体扩散电极，所述制造装置在作为上述气体扩散电极的阴极催化剂层的一侧配置阴极集电体，并且具备与阴极催化剂层进行液体接触的电解液的槽，阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，阳极为金属板电极，所述制造装置具备向上述阴极供给电子的电源，具备向上述阴极供给质子的质子源，具备向上述电解液或上述阴极供给氮气的机构，上述质子源为电解液，通过电解而由氮分子制造氨。

[0044] [16]

[0045] 一种阴极膜电极接合体，是在电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层的阴极膜电极接合体，上述阴极催化剂层包含分子催化剂和阴极固体催化剂，上述分子催化剂为氮分子能够与催化剂中心的金属配位而成为氮配位化合物的化合物，上述阴极固体催化剂为金属催化剂、氧化物催化剂或它们的组合。

[0046] [17]

[0047] 根据[16]所述的阴极膜电极接合体，上述分子催化剂为金属茂化合物、或半金属茂化合物。

[0048] [18]

[0049] 根据[16]所述的阴极膜电极接合体，上述分子催化剂为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、或外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0050] [19]

[0051] 根据[16]～[18]中任一项所述的阴极膜电极接合体，上述固体催化剂包含铂、金、钯、或氧化锌。

[0052] [20]

[0053] 一种氨的制造装置，其具备[16]～[19]中任一项所述的在电解质膜的一侧接合有阴极催化剂层的阴极膜电极接合体，在上述阴极催化剂层的与电解质膜相反侧配置阴极集电体，阴极具备阴极催化剂层和阴极集电体，所述制造装置具备与电解质膜进行液体接触的电解液的槽，阳极为金属板电极，所述制造装置具备向阴极供给电子的电源，具备向上述阴极供给质子的质子源，具备向上述电解液或上述阴极供给氮气的机构，上述质子源为电解质膜、电解液、或者电解质膜和电解液两者，通过电解而由氮分子制造氨。

[0054] 发明的效果

[0055] 根据本发明的氨的制造方法，通过利用进行电解的制造装置，在阴极中的分子催化剂和固体催化剂的存在下，提供来自电源的电子、来自质子源的质子、和来自供给氮气的机构的氮分子，从而可以由氮分子制造氨。

附图说明

[0056] 图1为氨的电解装置(其1)的说明图。

[0057] 图2为氨的电解装置(其2)的说明图。

[0058] 图3为氨的电解装置(其3)的说明图。

[0059] 图4为氨的电解装置(其4)的说明图。

具体实施方式

[0060] 以下显示本发明的氨的制造方法和制造装置的适合的实施方式。

[0061] 本说明书中的“n”表示正，“s”表示仲，“t”表示叔，“o”表示邻，“m”表示间，“p”表示对。

[0062] 本说明书中的C_a～C_b烷基的表述表示从由碳原子数a～b个形成的直链状或支链状的脂肪族烃失去1个氢原子而产生的1价基团，可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1,1-二甲基丙基、正己基、异己基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、正庚基、2-甲基己基、3-乙基戊基、正辛基、2,2,4-三甲基戊基、2,5-二甲基己基、正壬基、2,7-二甲基辛基、正癸基等作为具体例，在各自指定的碳原子数的范围内设定。在表示碳原子数的“C_a～C_b”中，a为1以上的整数，b为a以上的整数。

[0063] 本实施方式的氨的制造方法可以利用进行电解的制造装置实施。在本说明书中有时将进行电解的制造装置记载为电解装置，由电解单元、氮气的供给机构、氨回收机构、排气用气体的排除机构构成，电解装置的详细内容后述。

[0064] 上述电解单元由电极、电解液槽、氮气的供给口、排气用气体的出口构成，关于上述电极，氧化反应发生的电极为阳极，还原反应发生的电极为阴极。

[0065] 本实施方式的氨的制造方法是通过在阴极中的分子催化剂和固体催化剂的存在下，提供来自电源的电子、来自配置于电解装置的质子源的质子、来自氮气的供给机构的氮分子，从而由氮分子制造氨的方法。在该方法中，作为进行氨的制造的催化剂，在阴极中以将分子催化剂与固体催化剂组合了的形态使用。有时将该分子催化剂与固体催化剂组合了的形态的催化剂在本说明书中记载为催化剂体。上述质子源在催化剂体被放置的环境为酸

性的情况下，优选为可以供给质子和水合氢离子中的至少1种的物质，在催化剂体被放置的环境为碱性的情况下，优选为可以供给水和氢氧根离子中的至少1种的物质，这些质子源可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0066] 本实施方式的氨的制造方法中的分子催化剂只要成为氮分子与上述分子催化剂的金属配位了的化合物，就没有特别限定。上述化合物有时也被称为氮配位化合物。

[0067] 具体而言，1965年初次发现作为非专利文献的Chem.Commun.、1965年、621-622页所记载的$[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$以来，在作为非专利文献的Science、1968年、159卷、320-322页，J.Am.Chem.Soc.、1968年、90卷、3263-3264页，J.Am.Chem.Soc.、1968年、90卷、5295-5296页，Chem.Lett.、1993年、22卷、1329-1332页，Polyhedron、1996年、24卷、4421-4423页，Chem.Rev.、2004年、104卷、385-401页中报告了氮配位化合物，它们可以作为成为上述氮配位化合物的例子而举出。

[0068] 进一步具体而言，可举出作为非专利文献的Science 2003年、301卷76-78页所记载的具有三酰胺单胺四齿配位体的钼氮配位化合物、作为非专利文献的Nature 2013年、501卷84-87页所记载的具有三膦硼烷四齿配位体的铁氮配位化合物、以作为专利文献的日本专利5729022号所记载的双(环戊二烯基)二氯化钛等为代表的金属茂化合物、半金属茂化合物等。金属茂化合物为具有2个环戊二烯、苯、环辛四烯、上述衍生物等环，且在上述环之间夹着金属原子的结构，有时也被称为夹层化合物。半金属茂化合物为具有1个上述环的结构，有时也被称为开放夹层化合物。

[0069] 作为本实施方式的金属茂化合物，可举出例如，双(环戊二烯基)二氯化钛、μ-氯-μ-亚甲基[双(环戊二烯基)钛]二甲基铝、双(环戊二烯基)二氯化锆、双(环戊二烯基)氢氯化锆、双(丁基环戊二烯基)二氯化锆(IV)、十甲基二茂二氯化锆双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆(IV)、1,1'-异亚丙基二茂二氯化锆、二氯化二茂铪、1,1'-二丙基二氯化二茂铪双(丙基环戊二烯基)二氯化铪(IV)、双(环戊二烯基)二氯化钒等，作为半金属茂化合物，可举出环戊二烯基三氯化钛(IV)、(五甲基环戊二烯基)三氯化钛(IV)、(茚基)三氯化钛(IV)三氯(茚基)钛(IV)、环戊二烯基三氯化锆(IV)、二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆等。其中，优选为双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二氯化锆、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0070] 本实施方式的氨的制造方法中的固体催化剂可举出例如，金属催化剂、氧化物催化剂等，也能够将这些固体催化剂多种组合而利用。

[0071] 金属催化剂可举出具有以单一组成被利用的情况和如合金催化剂那样将多种金属成分混合的情况的金属催化剂，也能够利用由表面活性剂等形成了金属纳米粒子的物质、具有利用硫醇化合物通过金属与硫醇的结合而自组装化了的部分的金属粒子、金属纳米粒子、金属膜、金属箔等。作为硫醇化合物，可以使用例如，R^1-SH(R^1与下述含义相同。)所示的化合物。这里R^1可以为考虑R^1-SH的沸点、采用色谱的离析的容易性等，没有特别限定而适当的物质，但优选为碳原子数1～20的有机基，更优选为碳原子数6～16的有机基。作为有机基，可举出例如，烃基、链式饱和烃基、链式不饱和烃基、环式饱和烃基、环式不饱和烃基、芳香族烃基、这些基团的碳-碳键的一部分被杂原子中断而得的基团、或被包含杂原子的取

代基取代而得的基团等。

[0072] 作为硫醇化合物的具体的化合物，可举出例如，2-甲基苯硫醇、3-甲基苯硫醇、4-甲基苯硫醇、苯基甲硫醇、1-丁硫醇、1-癸硫醇、1-十二烷硫醇、1-庚硫醇、1-十六烷硫醇、1-己硫醇、1-壬硫醇、1-十八烷硫醇、1-辛硫醇、1-十五烷硫醇、1-戊硫醇、1-丙硫醇、1-十四烷硫醇、1-十一烷硫醇、11-巯基十一烷基三氟乙酸酯、1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇、2-乙基己硫醇、2-甲基-1-丙硫醇、2-甲基-2-丙硫醇、3-甲基-1-丁硫醇、3-巯基丙酸甲酯、叔十二烷基硫醇、(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵、(11-巯基十一烷基)六(乙二醇)、(11-巯基十一烷基)四(乙二醇)、1-(11-巯基十一烷基)咪唑、1-巯基-2-丙醇、11-(1H-吡咯-1-基)十一烷-1-硫醇、11-氨基-1-十一烷硫醇盐酸盐、11-巯基-1-十一烷醇、11-巯基十一烷酰胺、11-巯基十一烷酸、11-巯基十一烷基氢醌、11-巯基十一烷基膦酸、12-巯基十二烷酸、16-氨基-1-十六烷硫醇盐酸盐、16-巯基十六烷酰胺、16-巯基十六烷酸、3-氨基-1-丙硫醇盐酸盐、3-氯-1-丙硫醇、3-巯基-1-丙醇、3-巯基丙酸、6-氨基-1-己硫醇盐酸盐、6-巯基-1-己醇、6-巯基己酸、8-氨基-1-辛硫醇盐酸盐、8-巯基-1-辛醇、8-巯基辛酸、9-巯基-1-壬醇、三甘醇单-11-巯基十一烷基醚、1,4-丁二醇二乙酸酯、[11-(甲基羰基硫基)十一烷基]六(乙二醇)、[11-(甲基羰基硫基)十一烷基]四(乙二醇)、[11-(甲基羰基硫基)十一烷基]三(乙二醇)乙酸、六(乙二醇)单-11-(乙酰硫基)十一烷基醚、S,S'-[1,4-亚苯基双(2,1-乙炔二基-4,1-亚苯基)]双(硫代乙酸酯)、S-[4-[2-[4-(2-苯基乙炔基)苯基]乙炔基苯基]硫代乙酸酯、S-(10-十一烷基)硫代乙酸酯、硫代乙酸S-(11-溴十一烷基)酯、S-(4-叠氮基丁基)硫代乙酸酯、S-(4-溴丁基)硫代乙酸酯、硫代乙酸S-(4-氰基丁基)酯、1,1',4',1"-三联苯基-4-硫醇、1,4-苯二甲硫醇、1-金刚烷硫醇、1-萘硫醇、2-苯基乙硫醇、4'-溴-4-巯基苯基、4'-巯基苯基甲腈、4,4'-双(巯基甲基)联苯、4,4'-二巯基芪、4-(6-巯基己基氧基)苄醇、4-巯基苯甲酸、9-芴基甲基硫醇、9-巯基芴、联苯基-4,4-二硫醇、联苯基-4-硫醇、环己硫醇、环戊硫醇、对三联苯基-4,4"-二硫醇、苯硫酚、氨基乙硫醇、氨基丙硫醇、氨基丁硫醇、甲基氨基乙硫醇、异丙基乙基氨基乙硫醇、二甲基氨基乙硫醇、二乙基氨基乙硫醇、二丁基氨基乙硫醇、巯基乙基咪唑、巯基丙基咪唑、巯基丁基咪唑、巯基己基咪唑、巯基三唑、巯基乙基三唑、巯基丙基三唑、巯基丁基三唑、巯基己基三唑、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、和3-巯基丙基三甲氧基硅烷物等。

[0073] 氧化物催化剂可举出有以典型元素的金属氧化物被利用的情况、以过渡金属氧化物被利用的情况或将多种金属氧化物混合的情况的氧化物催化剂等，金属氧化物可以作为固体催化剂的载体而被利用。

[0074] 作为本实施方式的氨的制造方法中的固体催化剂，可举出例如，氧化铱(IV)粉末催化剂、氧化铱催化剂、铂催化剂、金催化剂、银催化剂、钌催化剂、铱催化剂、铑催化剂、钯催化剂、锇催化剂、钨催化剂、铅催化剂、铁催化剂、铬催化剂、钴催化剂、镍催化剂、锰催化剂、钒催化剂、钼催化剂、镓催化剂、铝催化剂等金属和它们的合金、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、五氧化铌、氧化钼、氧化铈、氧化钐、氧化钌、氧化铑、氧化银、氧化钽、氧化钨、氧化锇、氧化铱、氧化铟、氧化铂、氧化金、氧化镁、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、或上述固体催化剂的组合等。

[0075] 作为铂催化剂、金催化剂和银催化剂，可举出例如，硫醇保护铂纳米粒子催化剂、

硫醇保护铂催化剂、硫醇保护金纳米粒子催化剂、硫醇保护金催化剂、硫醇保护银纳米粒子催化剂、或硫醇保护银催化剂等。

[0076] 其中，将在阴极侧使用的固体催化剂定义为阴极固体催化剂，优选的阴极固体催化剂可举出铂催化剂、硫醇保护铂纳米粒子催化剂、硫醇保护铂催化剂、金催化剂、硫醇保护金纳米粒子催化剂、硫醇保护金催化剂、铱催化剂、钯催化剂、氧化锌、氧化钼、氧化铈、和氧化钐，更优选可举出铂催化剂、硫醇保护铂纳米粒子催化剂、金催化剂、硫醇保护金纳米粒子催化剂、硫醇保护金催化剂、钯催化剂、和氧化锌。在将这些固体催化剂多种组合了的情况下，优选为铂催化剂与氧化锌的并用、铂催化剂与金催化剂的并用、铂催化剂与硫醇保护金催化剂的并用、铂催化剂与钯催化剂的并用、硫醇保护铂纳米粒子催化剂与氧化锌的并用、硫醇保护铂纳米粒子催化剂与金催化剂的并用、硫醇保护铂纳米粒子催化剂与硫醇保护金催化剂的并用、硫醇保护铂纳米粒子催化剂与钯催化剂的并用。

[0077] 将本实施方式的氨的制造方法中的作为分子催化剂与固体催化剂组合而得的催化剂的阴极侧的催化剂体定义为阴极催化剂体，作为上述阴极催化剂体的优选的组合，可举出双(环戊二烯基)二氯化钛与铂催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与硫醇保护铂纳米粒子催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与钯催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与金催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与硫醇保护金纳米粒子催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与硫醇保护金催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与氧化锌的组合、双(环戊二烯基)二氯化钛与铂催化剂和氧化锌的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与铂催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与硫醇保护铂纳米粒子催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与钯催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与金催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与硫醇保护金纳米粒子催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与硫醇保护金催化剂的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与氧化锌的组合、双(环戊二烯基)二氯化锆与铂催化剂和氧化锌的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与铂催化剂的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与硫醇保护铂纳米粒子催化剂的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与钯催化剂的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与金催化剂的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与硫醇保护金纳米粒子催化剂的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与氧化锌的组合、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆与铂催化剂和氧化锌的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与铂催化剂的组合，

[0078] 外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与硫醇保护铂纳米粒子催化剂的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与钯催化剂的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与金催化剂的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与硫醇保护金纳米粒子催化剂的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与氧化锌的组合、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆与铂催化剂和氧化锌的组合。

[0079] 本实施方式的制造氨的阴极催化剂层103除了作为分子催化剂与固体催化剂组合而得的催化剂的阴极催化剂体以外，还具备催化剂载体、电子导体、电解质和气体扩散层。另外，在本说明书中，有时将具备将分子催化剂和阴极固体催化剂组合而得的阴极催化剂体、催化剂载体、电子导体、电解质和气体扩散层的阴极催化剂层103记载为气体扩散电极

133。

[0080] 本实施方式的阴极催化剂层103中的催化剂载体可以承担电子传导，只要担载本实施方式的催化剂，就没有特别限定。催化剂载体可举出炭黑、碳材料、金属网、金属发泡体、金属氧化物、复合氧化物、高分子电解质、离子液体等。此外，在电极中使用了上述催化剂载体的情况下，不仅承担担载催化剂的职责，而且也能够作为催化剂或助催化剂而参与到电极中发生的反应。

[0081] 作为炭黑，可举出例如，槽法炭黑、炉法炭黑、热裂炭黑、乙炔黑、科琴黑、科琴黑EC等，作为碳材料，可举出例如，将各种包含碳原子的材料碳化而进行了活化处理的活性炭、焦炭、天然石墨、人造石墨、石墨化碳等，作为金属网，可举出镍、钨、钛、锆或铪等的金属网，作为金属发泡体，可举出例如，铝、镁、钨、钛、锆、铪、锌、铁、锡、铅或包含它们的合金等的金属发泡体，作为金属氧化物，可举出例如，氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、五氧化铌、氧化钼、氧化钌、氧化铑、氧化银、氧化钽、氧化钨、氧化铱、氧化铱、氧化铟、氧化铂、氧化金、氧化镁或二氧化硅等，作为复合氧化物，可举出例如，二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁等。

[0082] 作为高分子电解质，可举出氟系高分子电解质、烃系高分子电解质、含有羧基的丙烯酸系共聚物、或含有羧基的甲基丙烯酸系共聚物等。

[0083] 作为氟系高分子电解质，可举出例如，デュポン社的ナフィオン(Nafion，注册商标)、ソルヴェイ社的アクイヴィオン(注册商标)、AGC社的フレミオン(注册商标)、旭化成社的アシプレックス(注册商标)等氟系磺酸聚合物、烃系磺酸聚合物、部分氟系导入型烃系磺酸聚合物、阴离子传导电解质等。

[0084] 作为烃系高分子电解质，可举出例如，磺化聚醚酮、磺化聚醚砜、磺化聚醚醚砜、磺化聚硫化物、磺化聚苯撑等。

[0085] 作为含有羧基的丙烯酸系共聚物，具体而言，可举出具有羧基和能够共聚的双键的、丙烯酸、丙炔酸、巴豆酸、异巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、反式十八碳烯酸、鳕油酸、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯、苯二甲酸单羟基乙基丙烯酸酯、丙烯酸二聚体、2-丙烯酰氧基丙基六氢苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、阿托酸、肉桂酸、亚油酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、亚麻酸、皮诺敛酸、桐酸(eleostearic acid)、二十碳三烯酸(mead acid)、二高-Y-亚麻酸、二十碳三烯酸(eicosatrienoic acid)、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、肾上腺酸、十八碳五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸(osbond acid)、鲡油酸、二十四碳五烯酸、二十二碳六烯酸、尼生酸、2,2,2-三丙烯酰氧基甲基琥珀酸、2-三丙烯酰氧基甲基乙基苯二甲酸等的均聚或共聚物、此外进一步加入了丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸硬脂基酯等丙烯酸烷基酯类、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺、2-羟基乙基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、丙烯酰基吗啉、丙烯酰基哌啶等丙烯酰胺类、[3-(丙烯酰氧基)丙基]膦酸、[3-(甲基丙烯酰氧基)丙基]膦酸等膦酸类、丙烯腈和乙烯基-正丁基醚等乙烯醇的酯类、丙烯酸四氢糠基酯、

丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基甲苯等具有能够共聚的双键的化合物的共聚物。上述均聚或共聚例如可以通过自由基聚合引发剂使自由基产生从而进行。作为自由基聚合引发剂，可举出例如，偶氮二异丁腈、偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒甲基]四水合物等偶氮系化合物、叔丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、过氧化二-叔丁基等有机过氧化物、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐、过氧化氢等，可以将它们单独使用或组合使用2种以上。

[0086] 作为含有羧基的甲基丙烯酸系共聚物，具体而言，可举出具有羧基和能够共聚的双键的、甲基丙烯酸、ω-羧基-聚己内酯单甲基丙烯酸酯、苯二甲酸单羟基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸二聚体、2-甲基丙烯酰氧基丙基六氢苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸等的均聚或共聚物、此外进一步加入了甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯等甲基丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺等甲基丙烯酰胺类、α-膦酰基-ω-(甲基丙烯酰氧基)聚(n＝1～15)(氧基丙烯)等膦酸类、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基甲苯等具有能够共聚的双键的化合物的共聚物。上述均聚、或共聚例如可以通过自由基聚合引发剂使自由基产生来进行。

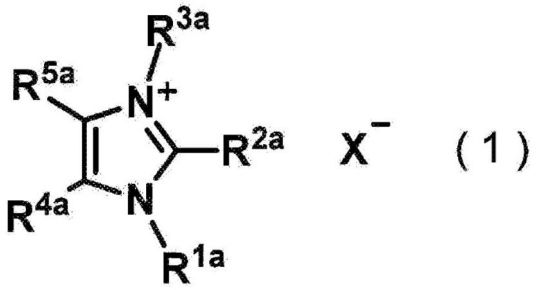
[0087] 作为自由基聚合引发剂，可举出例如，偶氮二异丁腈、偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒甲基]四水合物等偶氮系化合物、叔丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、过氧化二-叔丁基等有机过氧化物、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐、过氧化氢等，可以将它们单独使用或组合使用2种以上。

[0088] 作为阴离子传导电解质，可举出FUMATECH BWT GmbH社制的Fumion(注册商标)FAA-3-SOLUT-10，トクヤマ社制的A3ver.2，AS-4(A3ver.2和AS-4例如在杂志“水素エネルギーシステム”、Vol.35、No.2，2010年、9页中有记载。)，作为后述电解质膜，在使用阳离子交换膜(以下，也称为阳离子交换膜)的情况下，优选为Nafion(注册商标)和アクイヴィオン(注册商标)，在使用阴离子交换膜(以下，也称为阴离子交换膜)的情况下，优选为FAA-3-SOLUT-10和AS-4。

[0089] 作为高分子电解质，也能够将这些上述高分子电解质多种组合而利用，作为2种以上高分子混合了的聚合物合金，可以包含例如，2种以上高分子物理地混合而得的共混聚合物、网状结构缠绕而得的互穿聚合物网络(Interpenetrated Polymer Network(IPN))。

[0090] 以下对本实施方式的离子液体进行说明。作为离子液体，可举出例如，咪唑鎓盐、吡啶鎓盐、铵盐、鏻盐、吡咯烷鎓盐、哌啶鎓盐、或锍盐等。

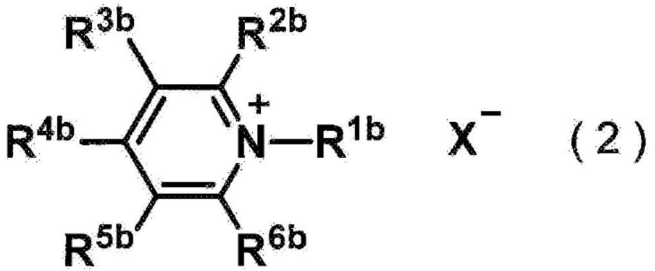
[0091] 作为咪唑鎓盐的具体例，可举出式(1)所示的物质。

[0092] 

[0093] 在式(1)中，R^{1a}～R^{5a}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、C_1～C_{10}烷基、烯丙基、或乙烯基等。此外，作为式(1)中的X^-，可举出例如，氯离子、溴离子、碘离子、四氟硼酸根、三氟(三氟甲基)硼酸根、二甲基磷酸根离子、二乙基磷酸根离子、六氟磷酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三氟乙酸根、甲基硫酸根、三氟甲烷磺酸根、双(三氟甲磺酰)亚胺等。

[0094] 作为式(1)的具体例，可举出例如，1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓离子、3-乙基-1-乙烯基咪唑鎓离子、1-甲基咪唑鎓离子、1-乙基咪唑鎓离子、1-正丙基咪唑鎓离子、1,3-二甲基咪唑鎓离子、1,2,3-三甲基咪唑鎓离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓离子、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓离子、1,2,3,4-四甲基咪唑鎓离子、1,3-二乙基咪唑鎓离子、1-甲基-3-正丙基咪唑鎓离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓离子、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎓离子、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓离子、1,3-二甲基-正丙基咪唑鎓离子、1,3,4-三甲基咪唑鎓离子、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎓离子、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓离子、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓离子、1-己基-3-甲基咪唑鎓离子、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓离子等咪唑鎓离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

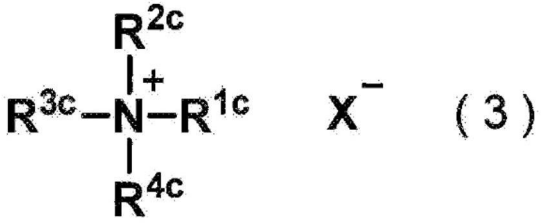
[0095] 作为吡啶鎓盐的具体例，可举出式(2)所示的物质。

[0096] 

[0097] 在式(2)中，R^{1b}～R^{6b}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、羟基甲基、或C_1～C_6烷基。此外，作为式(2)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0098] 作为式(2)的具体例，可举出例如，1-丁基-3-甲基吡啶鎓离子、1-丁基-4-甲基吡啶鎓离子、1-丁基-吡啶鎓离子、1-乙基-3-甲基吡啶鎓离子、1-乙基吡啶鎓离子、1-乙基-3-(羟基甲基)吡啶鎓离子等吡啶鎓离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

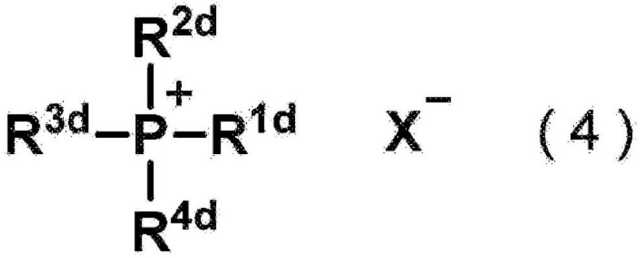
[0099] 作为铵盐的具体例，可举出式(3)所示的物质。

[0100] 

[0101] 在式(3)中，R^{1c}～R^{4c}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、甲氧基乙基、苯基乙基、甲氧基丙基、环己基、或C_1～C_8烷基。此外，作为式(3)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0102] 作为式(3)的具体例，可举出例如，三乙基戊基铵离子、二乙基(甲基)丙基铵离子、甲基三-正辛基铵离子、三甲基丙基铵离子、环己基三甲基铵离子、二乙基(2-甲氧基乙基)-甲基铵离子、乙基(2-甲氧基乙基)-二甲基铵离子、乙基(3-甲氧基丙基)二甲基-铵离子、乙基(二甲基)(2-苯基乙基)-铵离子等铵离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

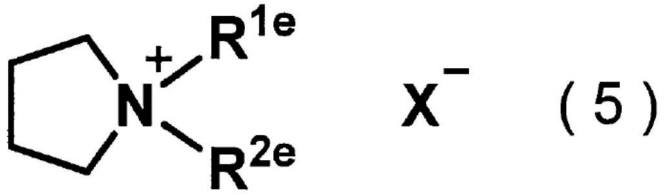
[0103] 作为鏻盐的具体例，可举出式(4)所示的物质。

[0104] 

[0105] 在式(4)中，R^{1d}～R^{4d}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、甲氧基乙基、或C_1～C_{10}烷基。此外，作为式(3)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0106] 作为式(4)的具体例，可举出例如，三丁基甲基鏻离子、四丁基鏻离子、三己基(十四烷基)鏻离子、三己基(乙基)鏻离子、三丁基(2-甲氧基乙基)-鏻离子等鏻离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

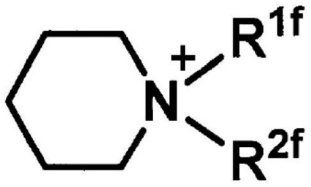
[0107] 作为吡咯烷鎓盐的具体例，可举出式(5)所示的物质。

[0108] 

[0109] 在式(5)中，R^{1e}～R^{2e}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、烯丙基、甲氧基乙基、或C_1～C_8烷基。此外，作为式(5)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0110] 作为式(5)的具体例，可举出例如，1-烯丙基-1-甲基吡咯烷鎓离子、1-(2-甲氧基乙基)-1-甲基吡咯烷鎓离子、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓离子、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓离子、1-辛基-1-甲基吡咯烷鎓离子、1-己基-1-甲基吡咯烷鎓离子等吡咯烷鎓离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

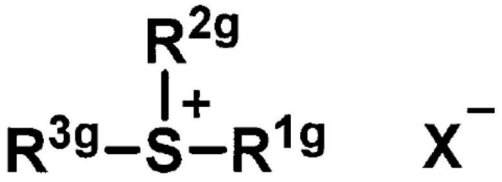
[0111] 作为哌啶鎓盐的具体例，可举出式(6)所示的物质。

[0112]  （6）

[0113] 在式(6)中，R^{1f}～R^{2f}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、或C_1～C_6烷基。此外，作为式(6)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0114] 作为式(6)的具体例，可举出例如，1-丁基-1-甲基哌啶鎓离子、1-甲基-1-丙基哌啶鎓离子等哌啶鎓离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

[0115] 作为锍盐的具体例，可举出式(7)所示的物质。

[0116]  （7）

[0117] 在式(7)中，R^{1g}～R^{3g}可以相同也可以不同，分别可举出氢原子、或C_1～C_4烷基。此外，作为式(3)中的X^-，可举出与上述式(1)中相同的X^-。

[0118] 作为式(4)的具体例，可举出例如，三乙基锍离子、三锍离子等锍离子与上述式(1)中的X^-形成的盐。

[0119] 作为离子液体，进一步具体而言，可举出1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑鎓溴化物、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓碘化物、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟三氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟(三氟甲基)硼酸盐、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟乙酸盐、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐、1,3-二甲基咪唑鎓二甲基磷酸盐、2,3-二甲基-1-丙基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-癸基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1,3-二甲基咪唑鎓甲基硫酸盐、1-癸基-3-甲基咪唑鎓溴化物、1-癸基-3-甲基咪唑鎓氯化物、1-癸基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟(三氟甲基)硼酸盐、3-乙基-1-乙烯基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓二乙基磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓氯化物、1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓溴化物、1-(2-羟基乙基)-3-甲基咪唑鎓氯化物、1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-(2-羟基乙基)-3-甲

基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓碘化物、1-甲基-3-丙基咪唑鎓碘化物、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓溴化物、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓氯化物、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-甲基-3-丙基咪唑鎓溴化物、1-甲基-3-丙基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-甲基-3-戊基咪唑鎓溴化物、1-甲基-3-正辛基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-甲基-3-丙基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基吡啶鎓四氟硼酸盐、1-丁基-4-甲基吡啶鎓四氟硼酸盐、1-丁基吡啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-乙基-3-甲基吡啶鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-(羟基甲基)吡啶鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、三乙基戊基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、二乙基(甲基)丙基铵双(氟磺酰)亚胺、二乙基(2-甲氧基乙基)甲基铵双(氟磺酰)亚胺、乙基(2-甲氧基乙基)二甲基铵双(氟磺酰)亚胺、乙基(2-甲氧基乙基)二甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、乙基(3-甲氧基丙基)二甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、乙基(二甲基)(2-苯基乙基)铵双(三氟甲磺酰)亚胺、甲基三-正辛基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、三丁基甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、三甲基丙基铵双(三氟甲磺酰)亚胺、三丁基甲基鏻双(三氟甲磺酰)亚胺、1-烯丙基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氟甲烷磺酸盐、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺、1-(2-甲氧基乙基)-1-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺、1-丁基-1-甲基哌啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(氟磺酰)亚胺、或三乙基锍双(三氟甲磺酰)亚胺、或上述离子液体的组合。

[0120] 其中,作为本实施方式的催化剂载体,优选为炭黑、科琴黑、科琴黑EC、Nafion(注册商标)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟三氟磷酸盐。这些催化剂载体可以单独使用1种,也可以并用2种以上,优选为炭黑与氧化锌的并用、科琴黑EC与氧化锌的并用、炭黑与氧化钼的并用、科琴黑EC与氧化钼的并用、炭黑与氧化锌与1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺的并用、科琴黑EC与氧化锌与1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺的并用、炭黑与氧化锌与1-丁基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟三氟磷酸盐的并用、科琴黑EC与氧化锌与1-丁基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟三氟磷酸盐的并用。

[0121] 本实施方式的阴极催化剂层103中的电子导体只要承担电子传导,就没有特别限定。可举出例如,槽法炭黑、炉法炭黑、热裂炭黑、乙炔黑、科琴黑、科琴黑EC等炭黑、将各种包含碳原子的材料碳化而进行了活化处理的活性炭、焦炭、天然石墨、人造石墨、石墨化碳等碳材料、镍或钛等金属网、金属发泡体等。

[0122] 其中,作为本实施方式的电子导体,在比表面积高、电子传导性优异方面,优选为炭黑、科琴黑、科琴黑EC、镍金属网、钛金属网和金属发泡体,进一步从耐久性优异考虑,更优选为钛的金属网和金属发泡体。

[0123] 本实施方式的阴极催化剂层103中的电解质只要承担离子传导,就没有特别限定。

可举出氟系高分子电解质、烃系高分子电解质、阴离子传导电解质等。作为氟系高分子电解质，可举出例如，デュポン社的Nafion(注册商标)、ソルヴェイ社的アクイヴィオン(注册商标)、AGC社的フレミオン(注册商标)、旭化成社的アシプレックス(注册商标)等氟系磺酸聚合物、烃系磺酸聚合物、部分氟系导入型烃系磺酸聚合物等。作为烃系高分子电解质，可举出例如，磺化聚醚酮、磺化聚醚砜、磺化聚醚醚砜、磺化聚硫化物、磺化聚苯撑等。作为阴离子传导电解质，可举出FUMATECH BWT GmbH社制的Fumion(注册商标)FAA-3-SOLUT-10、トクヤマ社制的A3ver.2、AS-4(A3ver.2和AS-4在例如杂志“水素エネルギーシステム”、Vol.35、No.2、2010年、9页中有记载。)，作为后述电解质膜，在使用阳离子交换膜(以下，也称为阳离子交换膜)的情况下，优选为Nafion(注册商标)和アクイヴィオン(注册商标)，在使用阴离子交换膜(以下，也称为阴离子交换膜)的情况下，优选为FAA-3-SOLUT-10和AS-4。

[0124] 它们之中，作为本实施方式的阴极催化剂层103中的电解质，优选为承担质子传导的物质，优选为Nafion、アクイヴィオン、フレミオン、アシプレックス。可以将上述电解质混合使用，优选包含Nafion等全氟酸系高分子。

[0125] 本实施方式的阴极催化剂层103中的气体扩散层只要承担电子传导、气体扩散、和电解液的扩散，就没有特别限定。可举出例如，碳纸、碳毡、或碳布等。另外，在本说明书中，有时将具备分子催化剂、阴极固体催化剂、或作为分子催化剂和阴极固体催化剂的催化剂体，并具备气体扩散层的阴极催化剂层103记载为气体扩散电极133。

[0126] 作为碳纸，可举出例如，東レ社的TGP-H-060、TGP-H-090、TGP-H-120、TGP-H-060H、TGP-H-090H、TGP-H-120H、エレクトロケム社的EC-TP1-030T、EC-TP1-060T、EC-TP1-090T、EC-TP1-120T、SIGRACET社的22BB、28BC、36BB、39BB等。作为碳布，可举出例如，エレクロトケム社的EC-CC1-060、EC-CC1-060T、EC-CCC-060、東レ社的トレカ(注册商标)布，可举出CO6142、CO6151B、CO6343、CO6343B、CO6347B、CO6644B、CO1302、CO1303、CO5642、CO7354、CO7359B、CK6244C、CK6273C、CK6261C等。作为碳毡，可举出例如，フロイデンベルグ社的H1410、H2415等。

[0127] 它们之中，本实施方式的阴极催化剂层103中的气体扩散层优选为TGP-H-060、TGP-H-090、TGP-H-060H、TGP-H-090H、EC-TP1-060T。

[0128] 在本实施方式的氨的制造方法中，作为配置于电解装置的质子源，可举出例如，配置于阴极催化剂层103的旁边的电解质膜102、来源于上述电解质膜的电解液、配置于阴极催化剂层103的旁边的电解液槽的电解液等，电解液只要是包含电解质的溶液且承担质子传导，就没有特别限定。这些质子源可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0129] 作为本实施方式的氨的制造方法中的电解液中的溶液，可举出例如，水、离子液体、甲醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二乙基胺、六甲基膦酸三酰胺、乙酸、乙腈、二氯甲烷、三氟乙醇、硝基甲烷、环丁砜、吡啶、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、碳酸亚丙酯等，优选为水和离子液体。

[0130] 作为离子液体，可举出例如，咪唑鎓盐、吡啶鎓盐、铵盐、鏻盐、吡咯烷鎓盐、哌啶鎓盐、或锍盐等上述物质。

[0131] 也能够在离子液体中添加硫酸、三氟甲磺酸等酸而使用，作为添加酸的离子液体而优选的是1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基

[0132] -1-甲基哌啶鎓双(三氟甲磺酰)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟三氟磷酸盐。

[0133] 作为本实施方式的氨的制造方法中的电解液中包含的电解质,可举出例如,质子、锂离子、钠离子、钾离子、咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、季铵离子、鏻离子、吡咯烷鎓离子、鏻离子等单独、或将多种组合了的阳离子,另一方面,可举出氯离子、溴离子、碘离子、四氟硼酸根、三氟(三氟甲基)硼酸根、二甲基磷酸根离子、二乙基磷酸根离子、六氟磷酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三氟乙酸根、甲基硫酸根、三氟甲烷磺酸根、双(三氟甲磺酰)亚胺、高氯酸根离子、硫酸根离子、硝酸根离子等单独、或将多种组合而得的阴离子。上述电解质可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0134] 作为上述电解质中的季铵离子,可举出三乙基戊基铵离子、二乙基(甲基)丙基铵离子、甲基三-正辛基铵离子、三甲基丙基铵离子、环己基三甲基铵离子、二乙基(2-甲氧基乙基)-甲基铵离子、乙基(2-甲氧基乙基)-二甲基铵离子、乙基(3-甲氧基丙基)二甲基-铵离子、乙基(二甲基)(2-苯基乙基)-铵离子、四甲基铵离子、四乙基铵离子、三乙基戊基铵离子、四-正丁基铵离子、二乙基(甲基)丙基铵离子、甲基三-正辛基铵离子、三甲基丙基铵离子、环己基三甲基铵离子、二乙基(2-甲氧基乙基)-甲基铵离子、乙基(2-甲氧基乙基)-二甲基铵离子、乙基(3-甲氧基丙基)二甲基-铵离子、乙基(二甲基)(2-苯基乙基)-铵离子等。

[0135] 作为上述电解质中的咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、鏻离子、吡咯烷鎓离子和鏻离子的具体例,可举出上述物质。

[0136] 作为本实施方式的电解液中包含的电解质的阳离子优选为质子、咪唑鎓离子、吡咯烷鎓离子,作为上述电解质的阴离子优选为高氯酸根离子、硫酸根离子。

[0137] 本实施方式的阴极电解液槽105所使用的阴极电解液106中优选的物质具体为水、硫酸水溶液、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0138] 本实施方式的阳极电解液槽115所使用的阳极电解液116中优选的物质具体为水、硫酸水溶液。

[0139] 作为本实施方式的氨的制造方法中的电解质膜102,可举出高分子电解质膜、增强膜等,根据1张膜中的固定化了的带电结构的不同,除了阳离子交换膜和阴离子交换膜以外,作为1张膜中的阳离子交换膜和阴离子交换膜的结构存在的复合带电膜,可举出双极膜、镶嵌带电膜,可以在本实施方式的氨的制造装置中任意选择而使用。作为这样的电解质膜的具体例,可举出デュポン社的Nafion膜(注册商标)、ソルヴェイ社的アクイヴィオン膜(注册商标)、AGC社的フレミオン膜(注册商标)、旭化成社的アシプレックス(注册商标)、ダウ社的ダウ膜(注册商标)、磺化聚醚酮聚合物膜、磺化聚醚砜聚合物膜、磺化聚醚醚砜聚合物膜、磺化聚硫化物聚合物膜、磺化聚苯撑聚合物膜、使用聚四氟乙烯(PTFE)多孔体作为增强材且含浸了全氟磺酸聚合物的日本ゴア合同公司的ゴアセレクト膜(注册商标)、用PTFE织布增强了的膜、使用聚乙烯(PE)多孔体、聚丙烯(PP)多孔体作为增强材的膜(例如,作为专利文献的WO98/20063记载)、使用PTFE原纤维的原纤维增强膜(例如,作为专利文献的US2001-026883A1、作为非专利文献的工业材料、2001年、49卷、31页记载)、アストム社的ネ

オセプタ(注册商标)、AGC社的セレミオン膜(注册商标)、旭化成社的アシプレックス膜(注册商标)、FUMATECH BWT GmbH社的Fumasep膜(注册商标)、FUMATECH BWT GmbH社的fumapem膜(注册商标)等。

[0140] 在本实施方式的氨的制造方法中的电解质膜102使用阳离子交换膜的情况下,优选为デュポン社的Nafion膜(注册商标)、ソルヴェイ社的アクイヴィオン膜(注册商标)和日本ゴア合同公司的ゴアセレクト膜(注册商标),在使用阴离子交换膜的情况下,优选为FUMATECH BWT GmbH社的Fumasep膜(注册商标)的FAP-450膜、FAA-3膜、AGC社的セレミオン膜(注册商标)的ASVN膜、和AHO膜。

[0141] 本实施方式的氨的制造方法中的电解质膜102更优选为作为阳离子交换膜的Nafion膜(注册商标)和アクイヴィオン膜(注册商标)。

[0142] 在本实施方式的氨的制造方法中,反应温度优选为-40℃～120℃,更优选为作为常温的0℃～50℃。反应气氛可以为加压气氛,通常可以为常压气氛。反应时间没有特别限定,但通常只要在数10分钟～数10小时的范围设定即可,能够连续地进行反应,也能够在中途停止,例如也能够在进行了数小时的反应后,暂时停止反应,再次进行反应。

[0143] 以下对作为本实施方式的氨的制造方法和制造装置的电解装置进行说明。这里,作为一例,图1显示用于氨的制造的例1的氨的电解装置(其1)100,图2显示用于氨的制造的例2的氨的电解装置(其2)200、用于氨的制造的例3的氨的电解装置(其3)300、图4显示用于氨的制造的例4的氨的电解装置(其4)400。

[0144] 本实施方式的氨的电解装置(其1)100是具备阴极108和阳极118、具备将阴极催化剂层103与阳极催化剂层113经由电解质膜102而一体化了的膜电极接合体131的氨的制造装置。是在上述电解质膜102的一侧接合有阴极催化剂层103,并且在其外侧配置有阴极集电体104,并且在电解质膜102的另一侧接合有阳极催化剂层113,并且在其外侧配置有阳极集电体114的构成。

[0145] 阴极催化剂层103具备分子催化剂和阴极固体催化剂,阳极催化剂层113具备阳极固体催化剂。

[0146] 上述制造装置具备与膜电极接合体131的阴极108进行液体接触的阴极电解液106的阴极电解液槽105,具备与膜电极接合体131的阳极118进行液体接触的阳极电解液116的阳极电解液槽115,具备向阴极108供给电子的电源(电源装置101)、向阴极108供给质子的质子源、和向阴极电解液106和阴极108供给氮气的机构。质子源为电解质膜102、阴极电解液106、阳极电解液116、电解质膜102和阴极电解液106两者、或者电解质膜102和阳极电解液116两者。进一步为通过电解而由氮分子制造氨的氨的制造装置。

[0147] 供给氮气的机构为从氮气瓶122经由氮气瓶的调节器123和氮气的质量流量控制器124通过配管121而供给的机构。

[0148] 在阴极108生成的氨可以利用阴极电解液106的阴极电解液槽105和氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125而捕集。副生的氢和未反应的氮穿过配管121,通过氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125,穿过牵伸装置126而排出至外部。

[0149] 本实施方式的氨的电解装置(其2)200为具备由阴极催化剂层103和阴极集电体104构成的阴极108,并且阳极具备金属板电极117的氨制造装置。

[0150] 阴极催化剂层103具备分子催化剂和阴极固体催化剂,为气体扩散电极133。

[0151] 上述制造装置具备与阴极催化剂层103进行液体接触的阳极电解液116的阳极电解液槽115，具备向阴极108供给电子的电源(电源装置101)、向阴极108供给质子的质子源、和向阴极108供给氮气的机构。阴极催化剂层103的气体扩散层优选将利用由聚四氟乙烯(有时简称为PTFE)制成的氟树脂进行了拒水处理的碳纸用于阴极催化剂层103，具体而言，优选为TGP-H-060H、TGP-H-090H、TGP-H-120H、EC-TP1-030T、EC-TP1-060T、EC-TP1-090T或EC-TP1-120T。质子源为阳极电解液116。进一步为通过电解而由氮分子制造氨的氨的制造装置。

[0152] 供给氮气的机构为从氮气瓶122经由氮气瓶的调节器123和氮气的质量流量控制器124穿过配管121而供给的机构。

[0153] 在阴极108生成了的氨可以利用阳极电解液116的阳极电解液槽115和氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125而捕集。副生的氢和未反应的氮穿过配管121，通过氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125，穿过牵伸装置126而向外部排出。

[0154] 本实施方式的氨的电解装置(其3)300为具备阴极108和阳极118，并具备将阴极催化剂层103与阳极催化剂层113经由电解质膜102进行了一体化的膜电极接合体131的氨的制造装置。是在上述电解质膜102的一侧接合有阴极催化剂层103，并且在其外侧配置有阴极集电体104，并且在电解质膜102的另一侧接合有阳极催化剂层113，并且在其外侧配置有阳极集电体114的构成。

[0155] 阴极催化剂层103具备分子催化剂和阴极固体催化剂，阳极催化剂层113具备阳极固体催化剂。

[0156] 上述制造装置具备与膜电极接合体131的阳极118进行液体接触的阳极电解液116的阳极电解液槽115，具备向阴极108供给电子的电源(电源装置101)、向阴极108供给质子的质子源、和向阴极电解液106和阴极108供给氮气的机构。质子源为电解质膜102、阳极电解液116、或者电解质膜102和阳极电解液116两者。进一步为通过电解而由氮分子制造氨的氨的制造装置。

[0157] 供给氮气的机构从氮气瓶122经由氮气瓶的调节器123和氮气的质量流量控制器124穿过配管121而供给的机构。

[0158] 在阴极108生成的氨可以利用氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125而捕集。副生的氢和未反应的氮穿过配管121，通过氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125，穿过牵伸装置126而向外部排出。

[0159] 本实施方式的氨的电解装置(其4)400为具备在电解质膜102的一侧接合有阴极催化剂层103的阴极膜电极接合体132和由阴极集电体104制成的阴极108，并且阳极具备金属板电极117的氨的制造装置。

[0160] 阴极催化剂层103具备分子催化剂和阴极固体催化剂。

[0161] 上述制造装置具备与阴极膜电极接合体132的电解质膜102进行液体接触的阳极电解液116的阳极电解液槽115，具备向阴极108供给电子的电源(电源装置101)、向阴极108供给质子的质子源、和向阴极108供给氮气的机构。质子源为电解质膜102、阳极电解液116、或者电解质膜102和阳极电解液116两者。进一步为通过电解而由氮分子制造氨的氨的制造装置。

[0162] 供给氮气的机构为从氮气瓶122经由氮气瓶的调节器123和氮气的质量流量控制

器124穿过配管121而供给的机构。

[0163] 在阴极108生成的氨可以利用氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125而捕集。副生的氢和未反应的氮穿过配管121，从氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125通过，穿过牵伸装置126而向外部排出。

[0164] 本实施方式的制造装置中的阴极集电体104和阳极集电体114可举出例如，碳、金属、氧化物、含有2种以上金属的合金、含有2种以上金属的氧化物、不锈钢、铟锡氧化物、铟锌氧化物等。其中作为金属，可举出钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铌、钼、钌、铑、银、钽、钨、铱、铼、铂、金等，作为氧化物，可举出氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、五氧化铌、氧化钼、氧化钌、氧化铑、氧化银、氧化钽、氧化钨、氧化铼、氧化铱、氧化铟、氧化铂、氧化金等。

[0165] 集电体的形状只要是气体、电解液可以通过的形状，就没有特别限定，可举出例如，开孔状、线状、棒状、板状、箔状、网状、织布、无纺织物、膨胀(expand)、多孔体、发泡体等。为了防止利用电解而制造时的腐蚀，也能够使用进行了镀金等的集电体。

[0166] 本实施方式的电解装置中的氮气的供给也能够从氮气瓶122通过氮气瓶的调节器123和氮气的质量流量控制器124控制流量而供给。例如，也能够为在图1的阴极电解液槽105内和图2的阳极电解液槽115的电解液中鼓泡氮气而供给的方法，如图3和图4所示那样，也能够穿过阴极集电体104的孔，直接向阴极催化剂层103供给氮气。

[0167] 对本实施方式的电解装置中的阴极催化剂层103中的进行氨的制造的电解反应进行说明。通过本实施方式的催化剂体，由从电源装置101被供给的电子、被供给到阴极108的氮气、和被供给到阴极108的质子源这3个，发生生成氨的反应，反应式在催化剂体被放置的环境为酸性的情况下，为“$N_2+6e^-+6H^+\rightarrow 2NH_3$”、或“$N_2+6e^-+6H_3O^+\rightarrow 2NH_3+6H_2O$”，在催化剂体被放置的环境为碱性的情况下，可以以“$N_2+6e^-+6H_2O\rightarrow 2NH_3+6OH^-$”，在形式上记载。

[0168] 在阴极催化剂层103中制造氨，另一方面，关于水合氢离子或水与电子这2种，也在阴极催化剂层中反应，因此副生氢。该副生了的氢也能够采用在固体催化剂上、催化剂载体上解离了的形式，例如，由在金属催化剂的铂催化剂上吸附的氢向氢原子均等解离、由在作为金属氧化物的氧化锌上吸附的氢不均等解离为质子和氢化物在作为非专利文献的シュライバー・アトキンス無機化学(上)第6版358页有记载。推测固体催化剂上被活化了的氢原子、质子和氢化物促进使氨生成的反应。

[0169] 在阴极108生成的氨也能够与副生的氢和未反应的氮一起向氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125输送，也能够捕集到在阴极电解液槽105或阳极电解液槽115中使用的电解液中。在该情况下，在阴极电解液槽105中使用的电解液从回收再利用的观点考虑，优选为水或稀硫酸水溶液，也能够通过将阴极电解液槽105的电解液进行泵循环而提高氨捕集的效率。

[0170] 由在本实施方式的电解装置中的阴极催化剂层103中生成的氨、副生的氢和未反应的氮构成的混合气体如上述那样，通过使用水、稀硫酸水溶液从而可以选择性地捕集氨，因此也能够同时得到副生了的氢和氮的混合气体，从能量载体的观点考虑有用的氢也可以在本实施方式中获得。此外，为了安全，副生的氢也可以穿过牵伸装置126而向外部排出。

[0171] 也可以在与气体配管、电解液槽的连接部分，使用油灰或密封剂等而防止漏气、漏液。

[0172] 对本实施方式的电解装置中的阳极催化剂层113或金属板电极117中的电解反应

进行说明。通过阳极118的催化剂，发生从水生成氧、电子和质子的反应，反应式可以以“$2H_20 \rightarrow 0_2+4e^-+4H^+$”记载。生成了的质子穿过电解质膜102或电解液而向阴极108移动，电子穿过阳极集电体114或金属板电极117而向电源装置101移动。产生的氧一部分溶解于阳极电解液槽115的水中，同时也可以向大气释放，通过向阳极电解液槽115鼓泡氮气，从而也可以强制地赶出氧。

[0173] 本实施方式的电解装置中的阳极催化剂层113除了固体催化剂以外，还具备催化剂载体、电解质和气体扩散层。另外，在本说明书中，有时将具备阳极固体催化剂、催化剂载体、电子导体、电解质和气体扩散层的阳极催化剂层113记载为气体扩散电极133。

[0174] 将作为本实施方式的电解装置的阳极催化剂层113中的固体催化剂定义为阳极固体催化剂。作为上述阳极固体催化剂，可举出与在本实施方式的氨的制造方法中的固体催化剂和阴极固体催化剂中记载的物质相同的物质，作为具体例，可举出例如，氧化铱(IV)粉末催化剂、氧化铱催化剂、铂催化剂、金催化剂、银催化剂、钌催化剂、铱催化剂、铑催化剂、钯催化剂、锇催化剂、钨催化剂、铅催化剂、铁催化剂、铬催化剂、钴催化剂、镍催化剂、锰催化剂、钒催化剂、钼催化剂、镓催化剂、铝催化剂等金属和它们的合金等。其中，作为阳极固体催化剂，优选为氧化铱(IV)粉末催化剂、氧化铱催化剂、铂催化剂。

[0175] 本实施方式的阳极催化剂层113中的催化剂载体可以承担电子传导，只要担载本实施方式的催化剂，就没有特别限定。催化剂载体可举出炭黑、碳材料、金属网、金属发泡体、金属氧化物、复合氧化物等。

[0176] 作为炭黑，可举出例如，槽法炭黑、炉法炭黑、热裂炭黑、乙炔黑、科琴黑、科琴黑EC等，作为碳材料，可举出例如，将各种包含碳原子的材料碳化而进行了活化处理的活性炭、焦炭、天然石墨、人造石墨、石墨化碳等，作为金属网，可举出镍或钛等的金属网，作为金属发泡体，可举出例如，铝、镁、钛、锌、铁、锡、铅或包含它们的合金等的金属发泡体，作为金属氧化物，可举出例如，氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、五氧化铌、氧化钼、氧化钌、氧化铑、氧化银、氧化钽、氧化钨、氧化锇、氧化铱、氧化铟、氧化铂、氧化金、氧化镁或二氧化硅等，作为复合氧化物，可举出例如，二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁等。其中，作为催化剂载体，在比表面积高、电子传导性优异方面，优选为炭黑、科琴黑、科琴黑EC、镍金属网、钛金属网、氧化钛和金属发泡体，进一步从耐久性优异考虑，更优选为钛的金属网、氧化钛和金属发泡体。

[0177] 本实施方式的阳极催化剂层113中的电解质只要承担离子传导，就没有特别限定。可举出在本实施方式的阴极催化剂层103中的电解质中记载的物质相同的物质，作为具体例，在电解质膜使用阳离子交换膜的情况下，可举出例如，デュポン社的Nafion(注册商标)、ソルヴェイ社的アクイヴィオン(注册商标)、AGC社的フレミオン(注册商标)、旭化成社的アシプレックス(注册商标)等氟系磺酸聚合物、烃系磺酸聚合物、部分氟系导入型烃系磺酸聚合物等。它们之中，作为电解质，优选为承担质子传导的物质，优选为Nafion、アクイヴィオン、フレミオン、アシプレックス。可以混合使用上述电解质，优选包含Nafion等全氟酸系高分子。在电解质膜使用阴离子交换膜的情况下，优选为承担氢氧根离子的传导的物质，优选为FAA-3-SOLUT-10和AS-4。

[0178] 本实施方式的阳极催化剂层113中的气体扩散层只要承担电子传导、气体扩散、和电解液的扩散，就没有特别限定。可举出在本实施方式的阴极催化剂层103中的气体扩散层

中记载的物质相同的物质，优选为碳纸，作为具体例，可举出例如，東レ社的TGP-H-060、TGP-H-090、TGP-H-120、TGP-H-060H、TGP-H-090H、TGP-H-120H、エレクトロケム社的EC-TP1-030T、EC-TP1-060T、EC-TP1-090T、EC-TP1-120T、SIGRACET社的22BB、28BC、36BB、39BB等。它们之中气体扩散层优选为TGP-H-060、TGP-H-090、TGP-H-060H、TGP-H-090H、EC-TP1-060T。

[0179] 关于本实施方式的金属板电极117的金属，作为具体例，可举出例如，不锈钢、铟锡氧化物、铟锌氧化物、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铌、钼、钌、铑、银、钯、钨、锇、铱、铂、金的金属和它们的合金等。其中，优选为铂。此外，金属板电极117的形状可举出例如，线状、棒状、板状、箔状、网状、织布、无纺织物、膨胀、多孔体和发泡体等，优选可举出网状、多孔体。

[0180] 另外，本发明不受上述实施方式任何限定，只要属于本发明的技术范围，就能够通过各种方案而实施是不言而喻的。

[0181] 实施例

[0182] 以下对本发明的实施例进行说明。另外，以下实施例丝毫不限定本发明。

[0183] [实施例1]

[0184] 1.进行氨的制造的电解装置的制作

[0185] 如以下那样操作而制作出作为进行氨制造的催化剂层的阴极催化剂层103。阴极108所使用的催化剂油墨A为将本实施方式的阴极固体催化剂向阴极催化剂层103涂布的油墨。使用作为固体催化剂的炭黑担载铂催化剂(田中贵金属工业社制，铂含量:46.6重量%，品名“TEC10E50E”)、去离子水、乙醇和作为电解质的Nafion分散溶液(富士フイルム和光純薬社制，品名“5%Nafion分散溶液DE520 CS型”)而调制出催化剂油墨A。以下，有时将炭黑担载铂催化剂简单记载为碳担载铂催化剂。在玻璃制的小瓶中依次加入碳担载铂催化剂、去离子水、乙醇和Nafion分散溶液，将所得的分散溶液使用マイクロテック・ニチオン社制的超声波均化器Smurt NR-50M将超声波设定为输出40%而照射30分钟，从而调制出催化剂油墨A。接下来，将该催化剂油墨A涂布于固定在成为80℃的热板上的碳纸(東レ社制，品名“TGP-H-060H”)，使乙醇和水干燥。涂布量以每1cm^2的铂量成为1.0mg的方式调整而涂布。这样操作而制作出包含作为电解质的Nafion和作为固体催化剂的碳担载铂催化剂的气体扩散电极133(Gas Diffusion Electrode，以下有时简称为“GDE”)。具体而言，上述气体扩散电极133为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)的、2.8×2.8cm^2的正方形的气体扩散电极133，将其设为“GDE-阴极-0”。

[0186] 接下来，制作出将本实施方式的分子催化剂向阴极催化剂层103涂布的催化剂油墨B。作为分子催化剂，将双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(5.0mg，20.1μmol)溶解于二氯甲烷(1.0mL)而得的溶液设为催化剂油墨B。将该催化剂油墨B(50μL)涂于上述作为气体扩散电极133的“GDE-阴极-0”，使二氯甲烷干燥，从而制作出阴极催化剂层103。具体而言，作为该阴极催化剂层103的气体扩散电极133为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、和双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(1μmol)的、2.8×2.8cm^2的正方形的气体扩散电极133，将其设为“GDE-阴极-1”。

[0187] 对上述催化剂油墨中的Nafion(以下，简写为离子交联聚合物)的比例进行说明。催化剂油墨的调制中使由下述式算出的离子交联聚合物的比例(重量%)为28重量%。

[0188] 离子交联聚合物的比例(重量%)

[0189] ＝[离子交联聚合物的固体成分(重量)/{{碳担载铂催化剂(重量)+离子交联聚合物的固体成分(重量)}]×100

[0190] 具体而言,在离子交联聚合物为Nafion的情况下,将碳担载铂催化剂的量设定为100.0mg,将Nafion分散溶液的量设定为837μL,将去离子水的量设定为0.6mL,将乙醇的量设定为5mL。Nafion分散溶液(837μL)中的Nafion固体成分为38.9mg。

[0191] 如以下那样操作而制作出阳极催化剂层113。通过相同方法而制作阴极催化剂层103所记载的催化剂油墨A,通过相同方法进行涂布,从而制作出作为包含作为电解质的Nafion和作为固体催化剂的碳担载铂催化剂的阳极催化剂层113的气体扩散电极133。具体而言,作为该阳极催化剂层113的气体扩散电极133为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)的、2.8×2.8cm^2的正方形的气体扩散电极133,将其设为“GDE-阳极-0”。

[0192] [电解装置(其1)]

[0193] 如以下那样操作而制作出由电解质膜102、阴极催化剂层103和阳极催化剂层113制成的膜电极接合体(Membrane Electrode Assembly,以下有时简称为“MEA”)。电解质膜102所使用的离子交换膜使用了デュポン社的Nafion212膜(注册商标)(膜厚50μm,5cm×4cm)。在离子交换膜的一面配置作为阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-1”,在另一面配置了作为阳极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阳极-0”后,在上下盘温度132℃、荷重5.4kN、压接时间240秒的条件下热压接,制作出作为膜电极接合体的“MEA-1”。

[0194] 在所得的“MEA-1”的两面,将开了25个直径2.5mm的圆状的孔的不锈钢制的集电体与作为垫圈的テフロン(注册商标)的片一起安装于电解槽,组成图1所记载的电解装置(其1)100。

[0195] [电解装置(其3)]

[0196] 利用上述“MEA-1”,组成不具有阴极电解液槽的图3所记载的氨的电解装置(其3)300。

[0197] [电解装置(其2)]

[0198] 对图2所记载的氨的电解装置(其2)200的制作进行说明。阴极在作为阴极催化剂层103的气体扩散电极133的“GDE-阴极-1”安装了开了25个直径2.5mm的圆状的孔的不锈钢制的集电体。阳极使用了铂网状电极作为金属板电极117。组成具备上述两电极的、图2所记载的氨的电解装置(其2)200。

[0199] [电解装置(其4)]

[0200] 对图4所记载的氨的电解装置(其4)400的制作进行说明。如以下那样操作而制作出由电解质膜102和阴极催化剂层103制成的阴极膜电极接合体132。电解质膜102所使用的离子交换膜使用了デュポン社的Nafion212膜(注册商标)(膜厚50μm,5cm×4cm)。在离子交换膜的一面配置上述作为气体扩散电极133的“GDE-阴极-1”,在上下盘温度132℃、荷重5.4kN、压接时间240秒的条件下热压接,制作出作为阴极膜电极接合体132的单面膜电极接合体的“MEA-2”。阴极在“MEA-2”的不是电解质膜侧的面安装了开了25个直径2.5mm的圆状的孔的不锈钢制的集电体。阳极使用了铂网状电极作为金属板电极117。组成具备上述两电极的、图4所记载的氨的电解装置(其4)400。

[0201] 2.采用氨的电解装置的制造

[0202] 使用如以上那样操作而组成了的进行氨的制造的电解装置(其1)在以下条件下实

施利用氨的电解的制造。

[0203] 装置主体的温度:25～28℃(室温)

[0204] 电源装置101:使用Princeton Applied Research社制的Versa STAT4而进行了电压和电流的测定。

[0205] 阴极电解液槽105:0.02mol/L的硫酸水溶液(6mL)

[0206] 阳极电解液槽115:0.02mol/L的硫酸水溶液(6mL)

[0207] 氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125:0.02mol/L的硫酸水溶液(10mL)

[0208] 测定条件:在-2.3V下进行了恒定电位测定。

[0209] 氨的定量使用了Thermo社制的Thermo Scientific Dionex离子色谱仪(IC)系统,Dionex Integrion。定量氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125的硫酸水溶液、和阴极电解液槽105的硫酸水溶液的氨量而求出氨生成量。

[0210] 将催化剂体中的相对于单位配位化合物的氨的生成量定义为催化剂转化数,利用下述式而算出。由电源装置101的Versa STAT4的数据求出使用电量,算出了转换效率。

[0211] 催化剂转化数(mol/mol)＝[氨生成量(μmol)/分子催化剂(μmol)](mol/mol)

[0212] 将本实施例的结果示于下述表1中。

[0213] [表1]

[0214]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)	使用电量(C)	转换效率(%)
1	0.17	0.17	79.1	0.06
2	0.26	0.26	125.7	0.06

[0215] [实施例2]

[0216] 变更了作为阴极催化剂层所使用的分子催化剂的双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)的使用量,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。具体而言,将上述催化剂油墨B(100μL)涂于上述气体扩散电极133的“GDE-阴极-0”,制作涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、和双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(2μmol)的气体扩散电极133,设为“GDE-阴极-2”。

[0217] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-2”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法制作出膜电极接合体。使用配置了作为阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-2”,阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了“GDE-阳极-0”的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表2中。

[0218] [表2]

[0219]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)	使用电量(C)	转换效率(%)
1	0.55	0.28	20.5	0.78
2	0.98	0.49	42.1	0.67
4	1.49	0.75	110.5	0.39
7	2.45	1.23	183.5	0.39

[0220] [实施例3]

[0221] 变更作为阴极催化剂层所使用的固体催化剂的铂催化剂的使用量,变更作为阴极催化剂层所使用的分子催化剂的双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)的使用量,且追加了添加剂,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。

[0222] 具体而言,以与上述气体扩散电极133的“GDE-阴极-0”同样的实验操作,制作以涂布量成为相对于每1cm^{2}的铂量为0.19mg的方式调整而涂布了的气体扩散电极133,设为“GDE-阴极-3A”。接着,作为分子催化剂,对于向将双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(5.0mg,20.1μmol)溶解于二氯甲烷(1.0mL)而得的溶液中加入了氧化锌(6.8mg,83.6μmol)的溶液,使用アズワン社制的超声波洗涤器ASU-6,将振动功率设定为High照射超声波5分钟,从而调制出催化剂油墨C。将该催化剂油墨C(100μL)涂于上述气体扩散电极133的“GDE-阴极-3A”,制作涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(1.5mg)、双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(2μmol)、和氧化锌(0.68mg)的气体扩散电极133,设为“GDE-阴极-3”。

[0223] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-3”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法制作出膜电极接合体。使用配置有阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-3”,阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了“GDE-阳极-0”的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表3中。

[0224] [表3]

[0225]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)	使用电量(C)	转换效率(%)
1	0.36	0.18	3.7	2.86
2	1.22	0.61	17.9	1.95
4	2.64	1.32	47.7	1.61
7	4.32	2.16	155.1	0.81

[0226] [比较例1]

[0227] 阴极催化剂层103不使用作为固体催化剂的炭黑担载铂催化剂,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。制作出将上述催化剂油墨B(50μL)涂布于尺寸为2.8×2.8cm^{2}的碳纸(東レ社制,品名“TGP-H-060H”)的阴极催化剂层103。具体而言,为涂布了双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(1μmol)的气体扩散电极133,使用上述电极而制作电解装置

(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表4中。

[0228] [表4]

[0229]

反应时间 (小时)	氨生成量 (μmol)	催化剂转化数 (mol/mol)	使用电量 (C)	转换效率 (%)
1	0.06	0.06	17.8	0.10

[0230] [比较例2]

[0231] 阴极催化剂层103不使用双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)作为分子催化剂,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。使用不进行催化剂油墨B的涂布、仅涂布了催化剂油墨A的上述"GDE-阴极-0"作为阴极催化剂层。具体而言,为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)的气体扩散电极133,使用上述电极而制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表5中。

[0232] [表5]

[0233]

反应时间 (小时)	氨生成量 (μmol)	使用电量 (C)	转换效率 (%)
1	0.11	13.6	0.23

[0234] [比较例3]

[0235] 阴极催化剂层103不使用作为固体催化剂的炭黑担载铂催化剂、和作为分子催化剂的双(环戊二烯基)二氯化钛(IV),除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。具体而言,将碳纸(東レ社制,品名"TGP-H-060H")直接作为阴极催化剂层使用而制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表6中。

[0236] [表6]

[0237]

反应时间 (小时)	氨生成量 (μmol)	使用电量 (C)	转换效率 (%)
1	0.06	85.4	0.02

[0238] [考察]

[0239] 表7显示实施例1～实施例3的实施例的结果、和比较例1～比较例3的空白试验的结果。

[0240] 表7

[0241]

项目	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
分子催化剂Cp_2TiCl_2 [μmol]	1	2	2	1	-	-
固体催化剂Pt/C [mg]	7.8	7.8	1.5	-	7.8	-
向催化剂层的添加[mg]	-	-	ZnO_2=0.68	-	-	-
NH_3生成量[μmol] (反应时间[hr])	0.17 (1hr) 0.26 (2hr)	0.55 (1hr) 0.98 (2hr) 1.49 (4hr) 2.45 (7hr)	0.36 (1hr) 1.22 (2hr) 2.64 (4hr) 4.32 (7hr)	0.06 (1hr)	0.11 (1hr)	0.06 (1hr)
催化剂转化数: NH_3/分子催化剂Cp_2TiCl_2 [(mol/mol)] (反应时间[hr])	0.17 (1hr) 0.26 (2hr)	0.28 (1hr) 0.49 (2hr) 0.75 (4hr) 1.23 (7hr)	0.18 (1hr) 0.61 (2hr) 1.32 (4hr) 2.16 (7hr)	0.06 (1hr)	-	-

[0242] 在使仅比较例1的分子催化剂为催化剂的情况下,为与比较例3的不使用催化剂的情况下的空白试验同等的结果(0.06μmol),在使仅比较例2的固体催化剂为催化剂的情况下,利用1小时反应时间,氨生成量为0.11μmol。

[0243] 将分子催化剂与固体催化剂组合了的实施例1的氨生成量变为0.17μmol,如果利用反应时间1小时与比较例1相比,则确认了2.8倍的生成量的增加。接下来,使该分子催化剂为2倍量的实施例2的氨生成量变为0.55μmol,相同地如果与比较例1相比,则确认了9.2倍的生成量的增加。

[0244] 在将氧化锌添加于催化剂层的实施例3中,在与实施例2比较的情况下,在反应时间1小时,氨生成量变为0.36μmol,低于实施例2,但反应时间2小时以后的实施例3的生成量高于实施例2的生成量,在反应时间7小时,与实施例2相比确认了1.8倍的生成量的增加。这些结果显示出:通过将分子催化剂与固体催化剂组合了的催化剂体的体系,从而氨的生成量提高了。

[0245] [实施例4]

[0246] 在阴极催化剂层的制作中,变更了将作为阴极催化剂层所使用的分子催化剂的双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)涂于气体扩散电极133时的溶剂和使用量,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。

[0247] 具体而言,将作为离子液体的1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(1.0mL)选择为溶剂,将溶解了双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(5.0mg,20.1μmol)的溶液设为催化剂油墨D。将该催化剂油墨D(50μL)涂于上述“GDE-阴极-0”,制作涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(1μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(50μL)的气体扩散电极133,设为“GDE-阴极-4”。

[0248] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-4”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法而制作出膜电极接合体。使用配置了阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-4”,阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了“GDE-阳极-0”的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表8中。

[0249] [表8]

[0250]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)	使用电量(C)	转换效率(%)
1	1.83	1.8	33.6	1.58

[0251] [实施例5]

[0252] 在阴极催化剂层的制作中,追加了作为固体催化剂的金催化剂,除此以外,进行了与上述实施例2同样的实验操作。

[0253] 具体而言,将在使金箔(1.4mg,膜厚0.025mm,Alfa Aesar社制)悬浮于四氢呋喃(200μL)的混合物中加入了3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷(2.5mg,0.014μmol)而得的混合物,使用超声波洗涤器ASU-6,将振动功率设定为High照射超声波5分钟,从而调制出催化剂油墨E。在该催化剂油墨中,包含金与3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷反应而得的金催化剂。将该催化剂油墨E的总量涂于上述"GDE-阴极-0",使作为溶剂的四氢呋喃干燥的工序分成4次进行,制作出"GDE-阴极-5A"。

[0254] 接下来,调制出作为将双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(5.0mg,20.1μmol)溶解于作为离子液体的1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(1.0mL)的溶液的催化剂油墨D。通过将该催化剂油墨D(50μL)涂于上述"GDE-阴极-5A",从而制作涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、金(1.4mg)与3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷反应而得的金催化剂、双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(1μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(50μL)的气体扩散电极,设为"GDE-阴极-5B"。

[0255] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为"GDE-阴极-5B",除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法而制作出膜电极接合体。使用配置了阴极催化剂层的气体扩散电极133的"GDE-阴极-5B",阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了"GDE-阳极-0"的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表9中。

[0256] [表9]

[0257]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	2.16	2.2
2	2.98	3.0

[0258] [实施例6]

[0259] 在阴极催化剂层的制作中,将阴极催化剂层所使用的分子催化剂变更为外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆,变更了涂于气体扩散电极133时的溶剂和使用量,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。

[0260] 具体而言,将作为离子液体的1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(2.4mL)选择为溶剂,将溶解了外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(9.0mg,20μmol)的溶液设为催化剂油墨E。将该催化剂油墨E(30μL)涂于上述"GDE-阴极-0",制作出作为涂布了

作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(0.25μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(30μL)的气体扩散电极133的“GDE-阴极-6”。

[0261] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-6”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法而制作出膜电极接合体。使用配置了作为阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-6”,阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了“GDE-阳极-0”的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表10中。

[0262] [表10]

[0263]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	1.65	6.6
2	2.11	8.4

[0264] [实施例7]

[0265] 在阴极催化剂层的制作中,将阴极催化剂层所使用的分子催化剂变更为外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆,变更了涂于气体扩散电极133时的溶剂和使用量,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。具体而言,将作为离子液体的1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(2.4mL)选择为溶剂,将溶解了外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(8.5mg,20μmol)的溶液设为催化剂油墨F。将该催化剂油墨F(40μL)涂于上述“GDE-阴极-0”,制作出作为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(0.33μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(40μL)的气体扩散电极133的“GDE-阴极-7”。

[0266] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-7”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法而制作出膜电极接合体。使用配置了阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-7”,阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了“GDE-阳极-0”的膜电极接合体,制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表11中。

[0267] [表11]

[0268]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	1.81	5.5
2	2.22	6.7

[0269] [实施例8]

[0270] 在阴极催化剂层的制作中,变更了将作为阴极催化剂层所使用的分子催化剂的双

(环戊二烯基)二氯化钛(IV)涂于气体扩散电极133时的溶剂和使用量,除此以外,进行了与上述实施例1同样的实验操作。具体而言,将作为离子液体的1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(1.0mL)选择为溶剂,将溶解了双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(5.0mg,20.1μmol)的溶液设为催化剂油墨D。将该催化剂油墨D(10μL)涂于上述"GDE-阴极-0",制作出作为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、双(环戊二烯基)二氯化钛(IV)(0.2μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(10μL)的气体扩散电极133的"GDE-阴极-8"。

[0271] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为"GDE-阴极-8",除此以外,通过与上述电解装置(其2)同样的方法而制作。使用阴极催化剂层的气体扩散电极133的"GDE-阴极-8",制作出电解装置(其2)。使用组成了的电解装置(其2)在以下条件下,实施了采用电解的氨的制造。

[0272] 装置主体的温度:25～28℃(室温)

[0273] 电源装置101:使用Princeton Applied Research社制的Versa STAT4而进行了电压和电流的测定。

[0274] 阳极电解液槽115:0.02mol/L的硫酸水溶液(8mL)

[0275] 氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125:0.02mol/L的硫酸水溶液(10mL)

[0276] 测定条件:在-2.3V下进行了恒定电位测定。

[0277] 定量氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125的硫酸水溶液、和阳极电解液槽115的硫酸水溶液的氨量而求出氨生成量。将本实施例的结果示于下述表12中。

[0278] [表12]

[0279]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	0.12	0.6
2	0.19	1.0

[0280] [实施例9]

[0281] 在阴极催化剂层的制作中,进行与上述实施例8同样的实验操作,制作出作为气体扩散电极133的"GDE-阴极-8"。

[0282] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为"GDE-阴极-8",除此以外,通过与上述电解装置(其3)同样的方法而制作出膜电极接合体。使用配置了阴极催化剂层的气体扩散电极133的"GDE-阴极-8",阳极催化剂层的气体扩散电极133配置了"GDE-阳极-0"的膜电极接合体,制作出电解装置(其3)。使用组成了的电解装置(其3),在以下条件下,实施了采用电解的氨的制造。

[0283] 装置主体的温度:25～28℃(室温)

[0284] 电源装置101:使用Princeton Applied Research社制的Versa STAT4而进行了电压和电流的测定。

[0285] 阳极电解液槽115:0.02mol/L的硫酸水溶液(6mL)

[0286] 氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125:0.02mol/L的硫酸水溶液(10mL)

[0287] 测定条件:在-2.3V下进行了恒定电位测定。

[0288] 定量氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125的硫酸水溶液、和将阴极催化剂层103用0.02mol/L的硫酸水溶液(6mL)冲洗了的硫酸水溶液的氨量而求出氨生成量。反应时间每1小时而停止电源装置,使用0.02mol/L的硫酸水溶液,进行了阴极催化剂层的冲洗。将本实施例的结果示于下述表13中。

[0289] [表13]

[0290]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	0.41	2.1
2	0.67	3.4

[0291] [实施例10]

[0292] 在阴极催化剂层的制作中,进行与上述实施例8同样的实验操作,制作出作为气体扩散电极133的“GDE-阴极-8”。

[0293] 接下来在电解装置的制作中,将阴极侧所使用的气体扩散电极133变更为“GDE-阴极-8”,除此以外,通过与上述电解装置(其4)同样的方法而制作出单面膜电极接合体。使用配置了阴极催化剂层的气体扩散电极133的“GDE-阴极-5B”的单面膜电极接合体,制作出电解装置(其4)。使用组成了的电解装置(其4),在以下条件下,实施了采用电解的氨的制造。

[0294] 装置主体的温度:25～28℃(室温)

[0295] 电源装置101:使用Princeton Applied Research社制的Versa STAT4而进行了电压和电流的测定。

[0296] 阳极电解液槽115:0.02mol/L的硫酸水溶液(6mL)

[0297] 氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125:0.02mol/L的硫酸水溶液(10mL)

[0298] 测定条件:在-2.3V下进行了恒定电位测定。

[0299] 定量氨捕集用的稀硫酸水溶液槽125的硫酸水溶液、和阳极电解液槽115的硫酸水溶液的氨量而求出氨生成量。将本实施例的结果示于下述表12中。

[0300] [表14]

[0301]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	0.09	0.5
2	0.13	0.7

[0302] [实施例11]

[0303] 如以下那样操作而制作出阴极催化剂层103。阴极108所使用的催化剂油墨G为将本实施方式的阴极固体催化剂向阴极催化剂层103涂布的油墨。使用作为固体催化剂的炭黑担载铂催化剂(田中贵金属工业社制,铂含量:46.5重量%,品名“TEC10E50E”)、2-丙醇(纯正化学社制)和作为电解质的Nafion分散溶液(富士フイルム和光純薬社制,品名“5%

Nafion分散溶液DE520 CS型”)而调制出催化剂油墨G。对于在玻璃制的小瓶中依次加入了碳担载铂催化剂、Nafion分散溶液、2-丙醇的分散溶液,使用アズワン社制的超声波洗涤器ASU-6,将振动功率设定为High而照射30分钟超声波,从而调制出催化剂油墨G。对上述催化剂油墨中的Nafion(以下,简写为离子交联聚合物)的比例进行说明。催化剂油墨的调制使由上述式算出的离子交联聚合物的比例(重量%)为28重量%。具体而言,将碳担载铂催化剂的量设为100mg,将Nafion分散溶液的量设为837μL(分散溶液中的Nafion固体成分量为38.9mg),将2-丙醇的量设为2.5mL。

[0304] 催化剂油墨的涂布通过以下操作进行。使碳纸(東レ社制,品名“TGP-H-060H”)以可以将进行涂布的面设定为6.8cm×6.8cm的正方形的方式安装于固定具,使用涂布器进行了催化剂油墨的涂布。使用调制出的催化剂油墨全部量进行涂布,使Nafion分散溶液中的溶剂和2-丙醇干燥,从而制作出涂布了的面的每1cm^{2}的铂量成为1mg的气体扩散电极133。具体而言,上述气体扩散电极133为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)的、2.8×2.8cm^{2}的正方形的气体扩散电极133,将其设为“GDE-阴极-11A”。接着,通过与上述实施例6同样的实验操作而制作催化剂油墨E,将该催化剂油墨E(30μL)涂于上述“GDE-阴极-11A”,制作出作为涂布了作为固体催化剂的铂催化剂(7.8mg)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(0.25μmol)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺(30μL)的气体扩散电极133的“GDE-阴极-11”。

[0305] 作为阳极催化剂层113的气体扩散电极133使用了在碳纸(東レ社制,品名“TGP-H-060H”)上涂布了氧化铱和Nafion的气体扩散电极(ケミックス社制,氧化铱的目付量为2mg/cm^2,Nafion固体成分的目付量为0.8mg/cm^2)。将其设为“GDE-阳极-11”。

[0306] 接下来在电解装置的制作中,将阴极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阴极-11”,将阳极催化剂层的气体扩散电极变更为“GDE-阳极-11”,除此以外,通过与上述电解装置(其1)同样的方法而制作出膜电极接合体,然后制作电解装置(其1),与实施例1同样地操作,实施了采用电解的氨的制造。将本实施例的结果示于下述表15中。

[0307] [表15]

[0308]

反应时间(小时)	氨生成量(μmol)	催化剂转化数(mol/mol)
1	2.22	8.9
2	2.89	11.6

[0309] 产业可利用性

[0310] 本发明能够利用于氨的制造方法。

[0311] 符号的说明

[0312] 100 氨的电解装置(其1)

[0313] 101 电源装置

[0314] 102 电解质膜

[0315] 103 阴极催化剂层(制造氨的催化剂层)

[0316] 104 阴极集电体

[0317] 105 阴极电解液槽

[0318] 106 阴极电解液

[0319] 108阴极(阴极催化剂层与阴极集电体)

[0320] 113 阳极催化剂层

[0321] 114 阳极集电体

[0322] 115 阳极电解液槽

[0323] 116 阳极电解液

[0324] 117 金属板电极

[0325] 118阳极(阳极催化剂层与阳极集电体、或金属板电极)

[0326] 121 配管

[0327] 122 氮气瓶

[0328] 123 氮气瓶的调节器

[0329] 124 氮气的质量流量控制器

[0330] 125氨捕集用的稀硫酸水溶液槽

[0331] 126 牵伸装置

[0332] 131 膜电极接合体

[0333] 132 阴极膜电极接合体

[0334] 133 气体扩散电极

[0335] 141 电解单元

[0336] 200氨的电解装置(其2)

[0337] 300氨的电解装置(其3)

[0338] 400氨的电解装置(其4)。

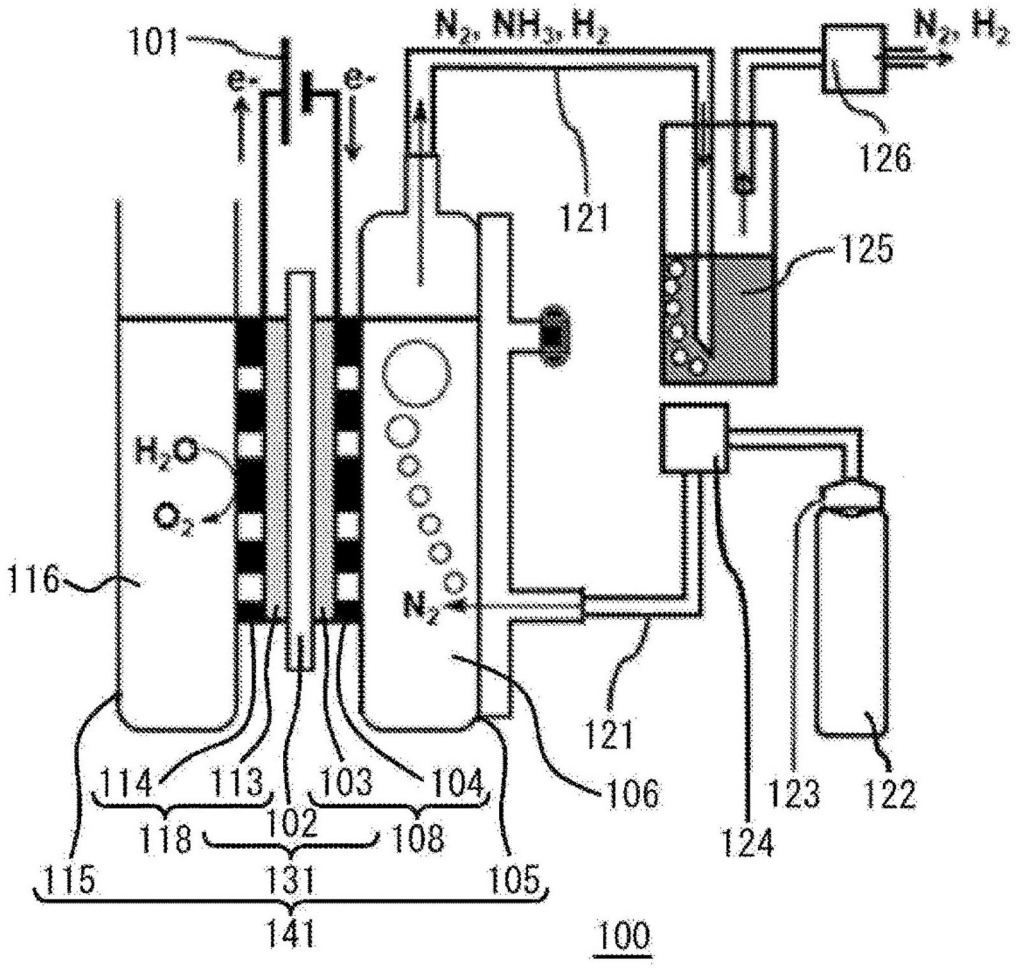

101
e-
e-
N2, NH3, H2
121
N2, H2
126
125
H2O
O2
116
N2
121
106
123
122
124
114
113
103
104
118
102
108
115
131
105
141
100

图1

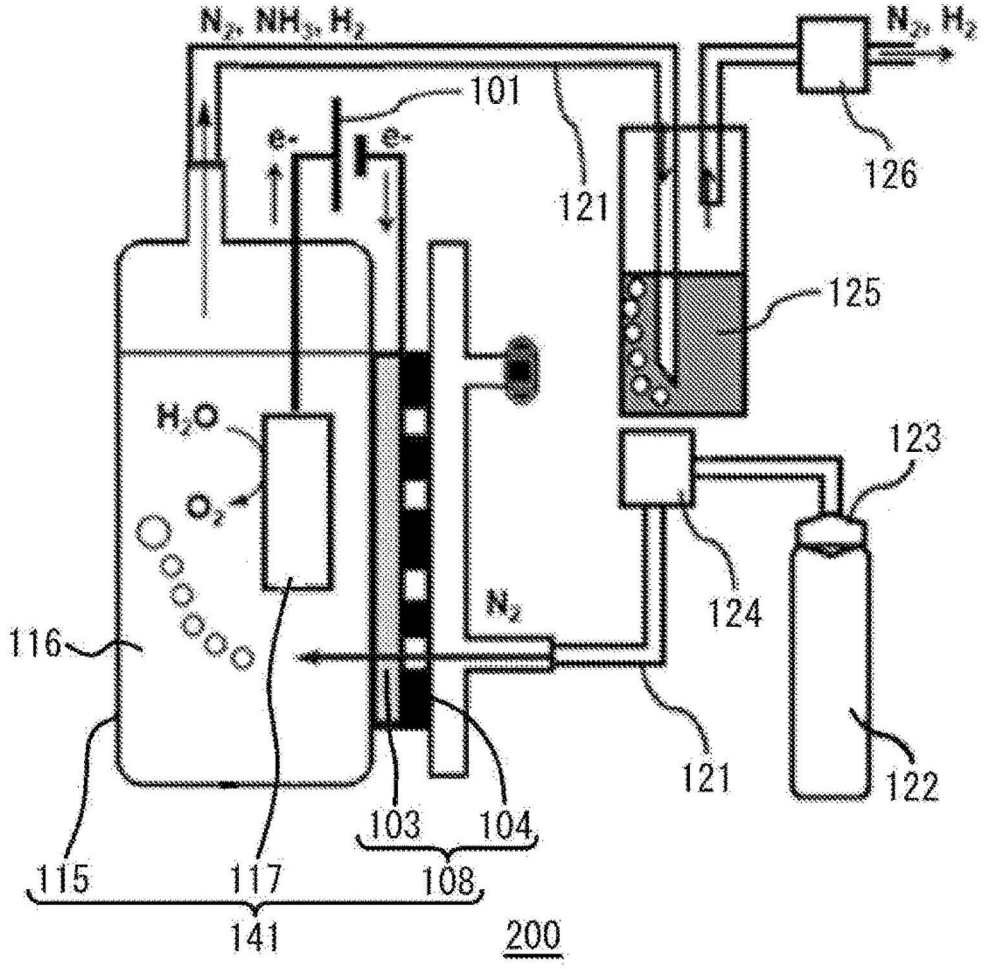

N_2, NH_3, H_2
N_2, H_2
101
e-
e-
121
126
125
H_2O
O_2
123
N_2
124
116
121
122
103
104
115
117
108
141
200

图2

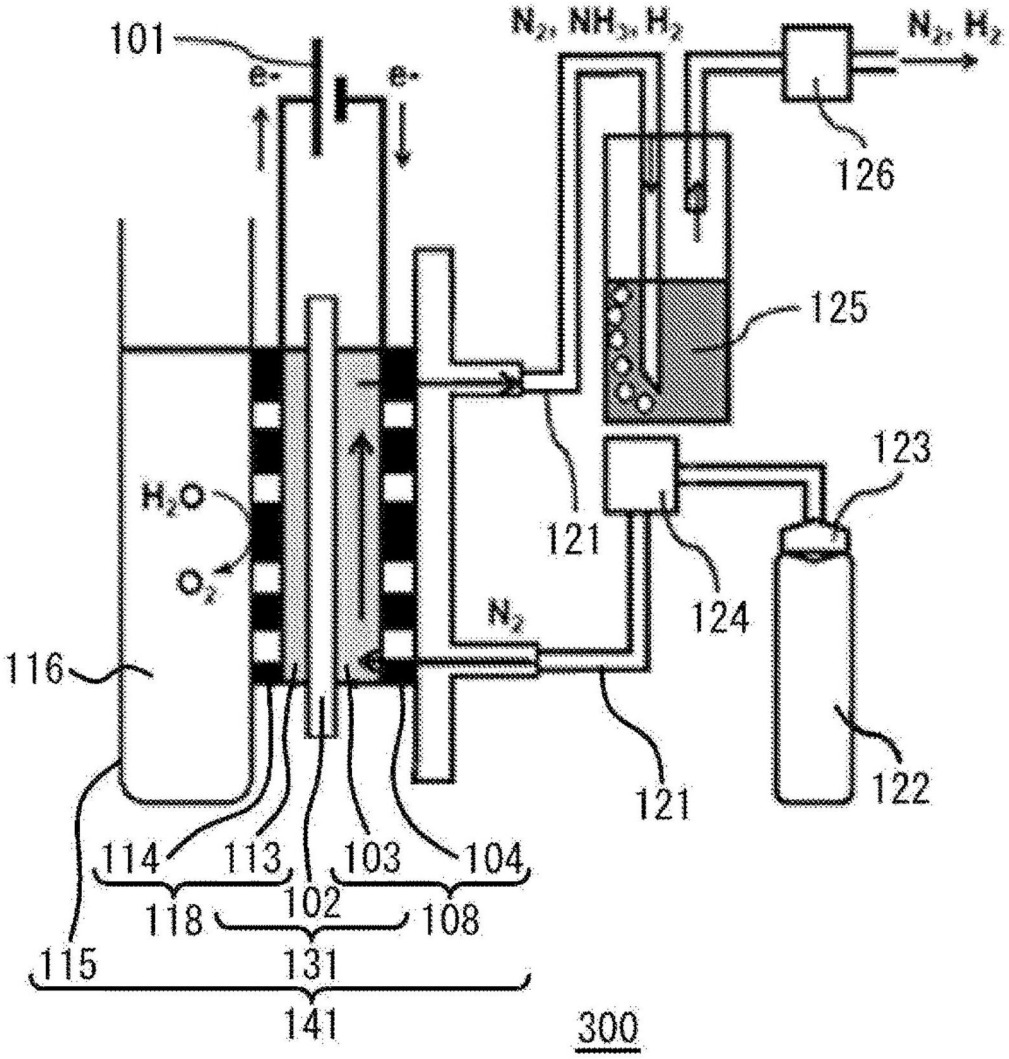

101
e-
e-
N_2, NH_3, H_2
N_2, H_2
126
125
123
121
H_2O
O_2
N_2
124
116
121
122
114
113
103
104
118
102
108
115
131
141
300

图3

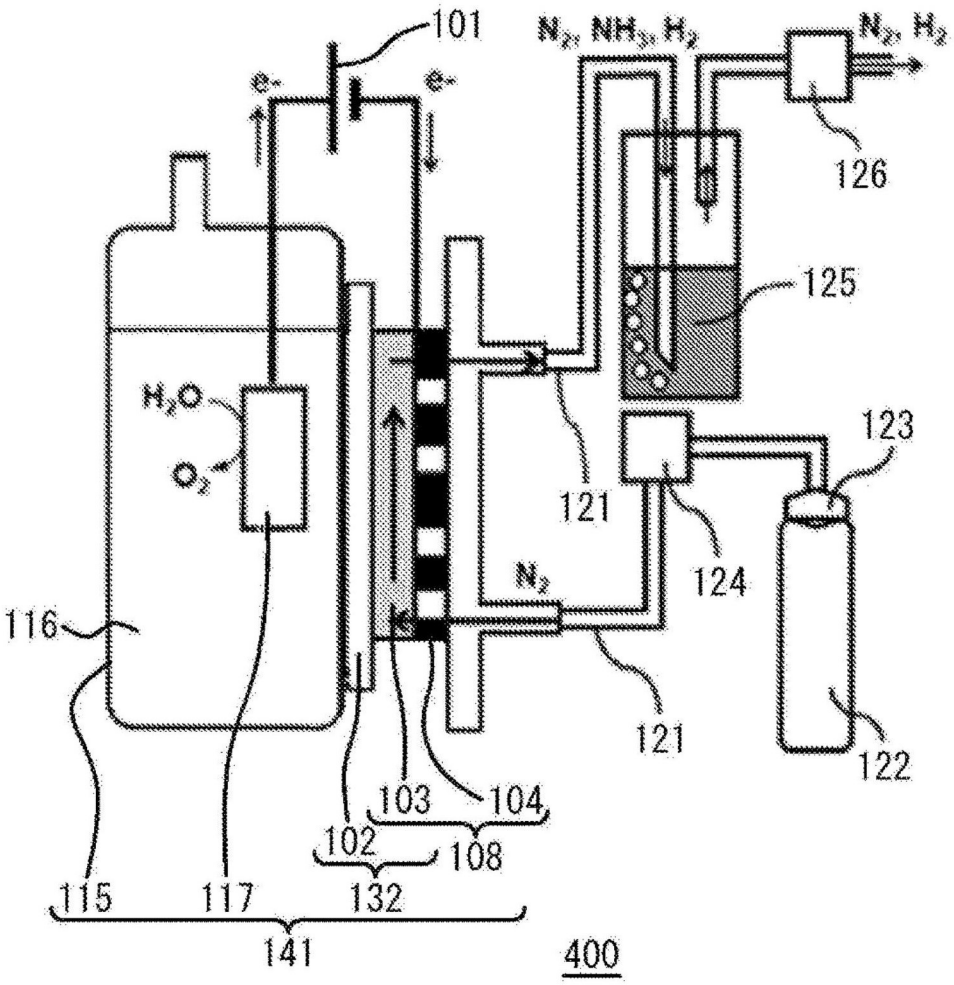

101
e-
e-
N_2, NH_3, H_2
N_2, H_2
126
125
H_2O
O_2
123
121
124
N_2
116
121
122
103
104
102
108
115
117
132
141
400

图4