

日本—EU 国際共同研究「高度バイオ燃料と代替再生可能燃料」 2022年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	代替再生可能燃料としてのアンモニアの新合成ルートと新触媒
研究課題名（英文）	Novel routes and catalysts for synthesis of ammonia as alternative renewable fuel
日本側研究代表者氏名	丸山 純
所属・役職	大阪産業技術研究所 環境技術研究部 先進炭素材料研究長
研究期間	2021年5月1日 ～ 2024年4月30日

## 1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
丸山 純	大阪産業技術研究所（ORIST） 環境技術研究部 先進炭素材料 研究室長	NH <sub>3</sub> 電解合成陽極触媒開発
丸山 翔平	大阪産業技術研究所（ORIST） 環境技術研究部 主任研究員	触媒物性評価
澁谷 節子	大阪産業技術研究所（ORIST） 環境技術研究部 派遣研究員	触媒作製・電気化学特性評価
城間 純	産業技術総合研究所（AIST） エネルギー・環境領域 電池技術 研究部門 主任研究員	触媒反応解析・電解セル作製
村井 嘉子	産業技術総合研究所（AIST） エネルギー・環境領域 電池技術 研究部門 契約職員	セル組み立て・データ取得・データ整理

## 2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

電解窒素固定化法において、濃厚電解液 (water-in-salt electrolyte, WIS) を適用することで陰極における競争反応である  $H_2$  発生反応を抑え、 $N_2$  還元反応電流効率向上を図る。その際に予想される高い陽極過電圧を低減するため、通常の水溶液系において極低過電圧  $O_2$  発生 (OER) が可能なステップエッジ富化触媒の適用を試みる。2022 年度は、系統的に選択した WIS における極低過電圧 OER 現象の基礎的解析を実施し、WIS 中の OER 反応機構を解明することを目標とする。

### 3. 日本側研究チームの実施概要

2021 年度において、電極反応の基礎的解析に適した理想的平面を有する高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を基材として、ステップエッジ富化処理を行った上で、鉄フタロシアニン(FePc)の昇華、析出、熱分解により、鉄フタロシアニン中心部に由来する Fe-N-C 触媒活性点を含む炭素薄膜を被覆したところ、長いステップエッジを有する特徴的な表面構造の形成に成功し、OER 促進効果を見出した。

2022 年度には、実電極の開発を目指し、ナノ炭素材料である多層カーボンナノチューブを基材として用い、2021 年度に得られた知見に基づいて、ステップエッジ富化処理と FePc 由来炭素薄膜被覆を行い、OER 触媒の開発を実施した。OER に対するステップエッジ富化処理の効果が確認され、また、WIS 中においても金属水酸化物の混合により低過電圧 OER が観察され、エネルギー効率向上に貢献可能であることが明らかになった。OER 挙動の理論的解析の結果、並列 Tafel 過程により説明可能であることがわかった。この触媒は、オース大学に提供し、2023 年度において全セル試験に使用する計画である。

ORR と  $N_2$  還元反応(NRR)の組み合わせで運転するためのセルとして 2 極式/3 極式共用セルを設計し、通常のアリカリ水溶液と WIS 型溶液とで運転できること、溶液抵抗の影響を補償した電極性能のみの挙動を抽出できることを確認した。また、欧州側で計画されている代替的な反応経路による合成のためのセルに用いるため、水素酸化電極と酸型イオン交換膜から成るセル構成要素を作製し、実験素材として欧州側研究パートナーに供給した。

電気化学インピーダンス(EIS)による電極反応解析を行う上で、ガス拡散由来の挙動は一般的に非理想性や解析者の恣意性が影響しやすい。そこで、本研究で EIS を用いてガス拡散電極の評価を行うため、特定の等価回路の想定を前提とせずに EIS 挙動を分類する客観的な新指標を考案した。また、ガス拡散だけでなく電極反応・反応阻害種吸着・ケーブル誘導成分など EIS に影響を及ぼす一般的な各種要因が新指標に作り出すふるまいを解析的・数値的に網羅し、汎用的な解析ツールとして使用するための方法論を確立した。