

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」 2021 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 主任研究員
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・環境技術研究部・主任研究員	NH <sub>3</sub> 電解合成陽極触媒開発
城間 純	産業技術総合研究所・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
丸山 翔平	大阪産業技術研究所・環境技術研究部・主任研究員	触媒物性評価

## 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<sub>2</sub> 発生反応を抑え、N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。本年度は、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

電極反応の基礎的解析に適した理想的平面を有する HOPG を基材として、ステップエッジ富化処理を行った。金属酸化物ナノ粒子と炭素表面の反応を利用して、HOPG 表面に極微細なエッチング処理を施した上で、鉄フタロシアニンを昇華、析出、熱分解させて、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。その結果、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た。

ステップエッジ富化した Fe-N-C 触媒活性点含有炭素薄膜を電極触媒表面モデルとして、WIS 中における OER 電流と電極電位の関係を測定した。カチオン種を変え、また OER 促進のための添加物も混合し、系統的に OER 挙動を調べた。その結果、特定のカチオン種でのみ、添加物の効果が大きく現れ、明確な極低過電圧 OER が観察された。ステップエッジ富化した場合この現象が顕著に観察された。この添加物効果のカチオン種による違いは分光学的に明らかになった。

また、極低過電圧 OER は並列した 2 つの反応経路（Butler-Volmer 式に従う経路、Tafel 式に従う経路）を考えることにより説明しうることを見出した。ただし、このような 2 反応経路による説明において、高過電圧領域で発生する反応については、モデルと実験値の乖離が大きい場合があった。そのようなデータにおいては、反応経路に抵抗成分を直列に想定することで「抵抗つき Butler-Volmer 式」「抵抗つき Tafel 式」に修正したところ、実験値とよく一致することを見出した。この修正モデルを用い、条件の異なる各種 OER 電流から反応性に関するパラメーターを抽出した。