

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：52601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06871

研究課題名(和文)窒素循環型システムのための中低温作動型窒素還元およびアンモニア酸化触媒の開発

研究課題名(英文)Development of nitrogen reduction and ammonia oxidation for nitrogen cycling system

研究代表者

城石 英伸 (Shiroishi, Hidenobu)

東京工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：30413751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：中低温領域において、電気化学的窒素還元触媒並びに、アンモニア酸化触媒の開発を目的とした。半経験的分子軌道計算による触媒のスクリーニングを行った結果、Fe/N/C化合物が有望な候補であると結論づけ、実際にモデル触媒に近い構造を有する触媒を調製し、窒素還元能があることを示した。アモルファス金属ナノ粒子担持TiO₂触媒の窒素還元能も明らかにした。また、中温度域においてAu/TiO₂触媒を用いて窒素還元能の評価を行った。Ptシェル被覆立方体形Irナノ粒子担持カーボン触媒は、25℃においてアンモニア酸化における過電圧を低下させることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、自然エネルギーを用いて空気中に豊富に存在する窒素低温常圧でアンモニアに変換し、貯蔵したり輸送することを可能にする触媒の研究を行い、Fe/N/C化合物が有望な候補になりうることを示した。また、アンモニアから電気を取り出して、窒素分子に戻す触媒の研究を行い、Ptシェル被覆立方体形Irナノ粒子担持カーボン触媒が有望であることを見いだした。

研究成果の概要(英文)： The purpose of this study was to develop electrochemical nitrogen reduction and ammonia oxidation catalysts in the intermediate and low temperature range (25 to 300 °C). Screening of the catalysts by semi-empirical molecular orbital calculations led to the conclusion that Fe/N/C compounds are promising candidates for nitrogen reduction, and a catalyst with a structure close to that of a model catalyst was actually prepared, which was found to be capable of reducing nitrogen. We also demonstrated the nitrogen reduction ability of amorphous metal nanoparticle-supported TiO₂ catalysts. Electrochemical nitrogen reduction using Au/TiO₂ catalysts in the intermediate temperature range showed that the energy conversion efficiency was high around 175 °C. Pt shell-Cubic Ir nanoparticle core supported on carbon catalysts reduced the overvoltage in ammonia oxidation at 25 °C.

研究分野：電気化学

キーワード：窒素還元 アンモニア燃料電池 低温常圧 中温 窒素循環型システム アンモニア酸化触媒

1. 研究開始当初の背景

アンモニア製造は、古くからハーバー・ボッシュ法が工業的に用いられてきた。しかし、この方法は改良されてきてはいるが鉄系触媒存在下 400~500°C・130~170 気圧という条件が必要であり、投入エネルギー量に対する変換効率も高くないのが現状である。このアンモニア製造のために実に全世界のエネルギー消費量の約 1.4%が現在使われており、地球温暖化を防ぐためにもエネルギー消費量の低減が必要である。中低温・常圧下で電気化学的にアンモニア等の窒素分子の還元化合物が合成できれば、アンモニア製造に伴うエネルギー消費を大幅に削減できるだけでなく、太陽光発電や風力発電等の自然エネルギーで発電した電力をアンモニアに変換し、貯蔵・運搬したのち、電力消費地や消費デバイスでダイレクトアンモニア燃料電池を用いて電力に変換するといったエネルギー循環システムを構築することができる。これは窒素化合物群を変動が大きい自然エネルギーのキャリアとして使用することが可能になることを意味する。

しかしながら、低温・常圧におけるアンモニア電解合成の研究例は圧倒的に少ないのが研究開始当初の状態であった。当時の総説¹⁾によると、500°C以上のアンモニア電解合成の報告例は 27 報あるのに対して、100°C~300°Cは 19 報、100°C以下は 9 報のみであり、エネルギー分野に残されたフロンティアの一つであった。

2. 研究の目的

本研究の全体構想として「窒素循環型システムのための中低温作動型窒素還元およびアンモニア酸化触媒の開発」を目指す。窒素分子を中低温にて電気化学的に還元し、アンモニアやヒドラジン類縁体等の高エネルギー窒素種を合成する電解触媒および高エネルギー窒素化学種から中低温型ダイレクト燃料電池によって電気エネルギーを取り出すためのアンモニア酸化触媒を開発し、窒素循環型エネルギーシステムを構築することによって、エネルギーキャリアの一つとして窒素化合物群を現実的な選択肢として選ぶことができるようにすることを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 低温における窒素分子還元(アンモニア合成)触媒の探索

3.1.1 半経験的分子軌道計算による触媒のスクリーニング

本研究では、半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC2016²⁾、フロントエンドとして Facio³⁾を用いた。

また、計算には PM7 法を採用した。今回設計した触媒の分子構造を Fig. 1 に示す。グラフェンシートの一部を窒素に置換し、Mo 原子を単座(A)、二座(B)、三座(C)で配位させ残りの配位子を水分子とした錯体、プロトンが配位したピリジン型窒素(D)、ホウ素(E)を担持させた構造を設計し、活性中心候補と窒素との距離を 4.00 Å から 1.50 Å まで((D), (E)は 1.00 Å まで) 0.05 Å ずつ変化させながら各距離において構造最適化とエネルギー計算を行った。また、系全体に電子が 6 電子注入されたとして計算を行った。

上記の計算結果より、二座で Mo 原子が配位する活性点が安定であったため(Fig. 1(B))、この Mo 原子を他の金属原子(Ti, Cr, Fe, Ni, Ru, Pd, W, Os)に変えて計算を行った。

3.1.2 Fe 配位 N-doped KB の合成

KB(EC600JD, Lion specialty chemicals Co., Ltd.) 0.2 g, FeCl₂·4H₂O 26 μmol, ZnCl₂ 1 mmol, 1,10-Phenanthroline 3.0 mmol, メタノール 78 mL を 150 rpm, 75°C で 24 時間加熱還元し、蒸発乾固させ、触媒前駆体を得た。前駆体を石英ボートに乗せ、Ar 気流下(250 mL/min), 1050°C の管状炉で 60 分間熱処理し、触媒(N-doped KB)を得た。

酢酸緩衝溶液で pH 5.0 に調整した 1 mM FeCl₃ 水溶液に N-doped KB 77 mg を加え、500 rpm で 3 時間攪拌を行い、鉄(II)または鉄(III)イオンを配位させた後、遠心分離・デカンテーションを用いてイオン交換水で洗浄・乾燥し触媒を得た。

3.1.3 貴金属担持 TiO₂-xN_x ナノ粒子触媒の調製

TiO₂ ナノ粒子(P25, 日本アエロジル)を、管状炉を用いて 600~700°C, 300 mL min⁻¹ で 1~4 時間アンモニアを通気させることにより窒化チタンまたは窒素ドーパ TiO₂ を調製した。

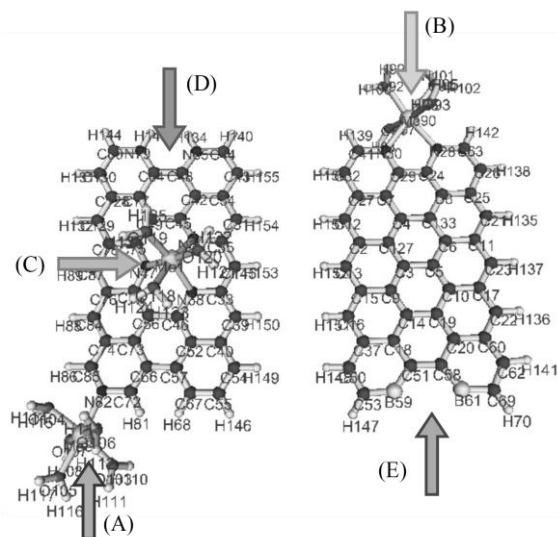


Fig. 1 Scheme of graphene sheets designed with various candidates for nitrogen reduction active centers.

Parameters: PM7 EF PRECISE PULAY CAMP ITRY=9999 SHIFT=50 STEP=-0.05 POINT=51 NOINTER GRAPHF CHARGE=0(A, C, D) or -4(B, E) EPS=78.5 NSPA=110 (add UHF if necessary)

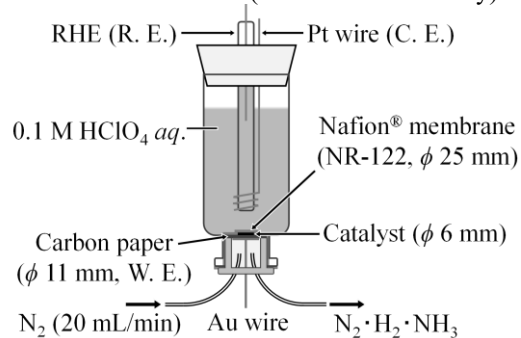


Fig. 2 Scheme of an electrochemical cell.

これを RuCl_3 と混合して懸濁液とした後、pH 1.2 に調整し、攪拌しながら 6 mM タンニン酸水溶液をゆっくり添加した。得られた沈殿を洗浄し、乾燥を行うことによって触媒を得た(以後 TRRTN-処理温度-処理時間と称す)。

3.1.4 電気化学測定

遊星ボールミル容器に上述の触媒 50 mg, 5% Nafion® i-PrOH 溶液(Aldrich)を触媒と Nafion の質量比が 1:1 となるように入れ、イオン交換水 1.5 mL, ジルコニアボール(ϕ 4 mm) 5 個を加え、遊星ボールミル(LP-1, ITO)を用いて 180 rpm, 30 分間攪拌し、触媒インクを作製した。 ϕ 11 mm にカットしたカーボンペーパー(TGP-H060, 東レ)に触媒インクを ϕ 6 mm のサイズでスプレー法にて塗布し、 ϕ 25 mm にカットした Nafion®膜(NR212, 古川エージェンシー)に 135°C でホットプレスすることにより膜電極接合体(MEA)を作製し、Fig. 2 に示す三相界面を有する電解セルに組み込んだ。なお、触媒塗布量は 1 mg である。

電気化学測定は 3 電極法を用いて行った。作用極として MEA, 対極として Pt 線, 参照極として可逆水素電極(RHE)を用い、0.1 M 過塩素酸水溶液を電解液とし、気相部分に 20 mL/min で窒素を供給しながら -0.6 V vs. RHE で 10 分×6 回、室温で電解を行い、電気化学的窒素還元能の評価を行った。また、電解の前後において +0.1 ~ -1.0 V vs. RHE の範囲を 50 mV/s の走査速度でサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。

生成した気体を 4 mM メタンスルホン酸および 2 mL バイアル瓶で捕集し、アンモニアの定量を陽イオンクロマトグラフィー、水素の定量を TCD 検出器を有するガスクロマトグラフ測定装置(GC-8A, SHIMADZU)を用いて行った。陽イオンクロマトグラフィーは、電気伝導度検出器として CD-5 (Shodex), カラムに YS-50 (Shodex), 溶離液に 4 mM メタンスルホン酸を用い、カラム温度を 40°C, 送液速度を 1.0 mL/min に設定し、24 bit USB データロガー(ADC-24, Pico Technology)によりデータサンプリングを行った。

3.2 中温域用プロトン伝導電解質の改良とアンモニア電解合成への応用

当研究室では、 CsH_2PO_4 (以下 CHP と称す)とリン酸をガラス化したプロトン伝導ガラス(CHP- PO_4 と称す)が中温域(100°C~300°C)・無加湿条件下において CHP に匹敵するプロトン伝導率(10^{-2} S/cm)を示し、100 μm 程度の薄膜の透明なフィルムにできることを報告してきた⁴⁾。CHP- PO_4 電解質は CHP と 85 wt% リン酸を 1:1 のモル比で混合し、焼成、急冷することにより合成した。

CHP- PO_4 をプレス機にて 280°C, 1 MPa, 5 分間プレスし、200 μm 薄膜プロトン伝導電解質を作製した。

使用したタンニン酸還元 Au/TiO₂ 触媒(以降 TRAT)は、pH 3.6 の条件で調製されたものである。膜電極複合体(MEA)は以下の手順で作製した。アノード側は 46 wt% Pt/C (田中貴金属, TEC10E50E)および 85 wt% リン酸(純正化学, 特級)を重量比で 1:1, エタノールを分散媒とした触媒懸濁液を調製し、撥水処理したカーボンペーパー(東レ, TGP-H60)にスプレー法によって塗布した。カソード側は、TRAT, ケッチェンブラック(LION, ECP600JD)とイオノマー(85 wt% リン酸または CHP-0.1Al- PO_4 ガラス)を重量比で 0.46:0.54:1 になるようエタノールに分散させ、触媒懸濁液を調製した。Mo/N/C 触媒の場合は、85 wt% リン酸と触媒を重量比 1:1 でエタノールに懸濁させた。触媒懸濁液はアノードと同様にカーボンペーパーに塗布した。カソード, 電解質, アノードを接合した MEA を電解セル(Fig. 3)に組み込み、窒素ガス, 水素ガスをそれぞれ 50 mL/min で供給し、ファンクションジェネレーター(北斗電工, HB-105)およびポテンシostat(扶桑製作所, 1110)により窒素還元能を評価した。アンモニアの定量は陽イオンクロマトグラフィー(カラム: IC YS-50(Shodex), カラム温度: 40°C, 溶離液: 4 mM メタンスルホン酸)を用いて定量した。

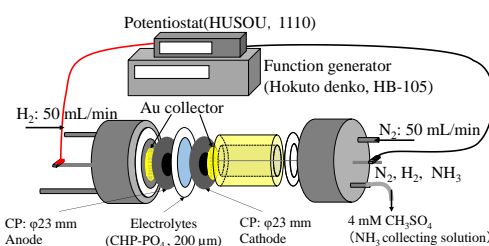


Fig. 3 Scheme of an electrochemical cell for N₂ electroreduction.

3.3 形状制御シェルコアナノ触媒の調製とアンモニア酸化反応メカニズムの研究

3.3.1 KBr 添加マイクロウェーブポリオール法による形状制御型 Ir ナノ粒子担持カーボンの合成

エチレングリコール 25 mL にケッチェンブラック(KB, ECP600JD)を 40 mg, 0.1 mM $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 1 mL, 0.4 mM KOH を 0.75 mL 混合した後、形状制御剤として Ir に対して x 倍当量の KBr を添加し、30 分間超音波分散した。500 W, 150 秒間マイクロウェーブ照射によって Ir ナノ粒子を KB に担持した後、遠心分離-デカンテーションによる洗浄、真空乾燥を行い、Ir ナノ粒子担持 KB を得た(Ir/KB (KBr-x)と称す)。

3.3.2 オレイルアミン-オレイン酸加熱による形状制御型 Ir ナノ粒子担持 Vulcan の合成

100 mL 三口フラスコに tris(acetylacetonido) iridium(III) ($\text{Ir}(\text{acet})_3$)を 12 mmol, カーボンブラック(Vulcan XC-72, Cabot)を 100 mg, オレイルアミンを 24 mL, オレイン酸を 6 mL を添加し、1 分間超音波照射することによって懸濁液を調製した。その懸濁液を窒素脱気および攪拌しながら溶液温度を 130°C まで昇温させ、 $\text{W}(\text{CO})_6$ を 0.213 mmol 添加した。240°C まで昇温し、60 分間保持した後、遠心分離-デカンテーションにより、エタノールおよびヘキサノールで洗浄し、80°C で真空乾燥を行うことにより Ir ナノ粒子担持 Vulcan を得た(Ir/Vulcan (OA)と称す)。

3.3.3 エタノール還元法による Ir-core/Pt-shell/Vulcan の合成

50 mL 三角フラスコに 0.41 mM K_2PtCl_6 -80 vol% エタノール水溶液を調製し, 20 mg の Ir/Vulcan (OA)を 10 秒間の超音波照射によって懸濁させた. 600 rpm で攪拌しながら, 3 時間 80°C で還流し, 遠心分離-デカンテーションにより, Milli-Q 水で洗浄を行い, 80°C で真空乾燥を行うことにより立方体形 Ir-core/Pt-shell/Vulcan 触媒(以降 C-Ir@Pt/Vulcan)を得た.

3.3.4 触媒のキャラクタリゼーションおよび電気化学的活性評価

XRD(D8 advance, Bruker), TEM(JEM2100, JEOL)および TG-DTA(EXSTAR TG/DTA 6000, HITACHI ハイテック)によって各触媒のキャラクタリゼーションを行った. ナノ粒子のサイズは, (2 2 0)面のピーク付近を 25 回積算した XRD パターンを用いて Scherrer 式により算出した. また, AO 活性は, 3 電極式セルを用いて, 0.1 M NH_3 -0.1 M KOH 電解液中で評価した. 触媒修飾電極は, グラッシーカーボンディスク電極の上に 0.1 wt% Nafion-2-PrOH を溶媒とした 2 mg/mL の触媒分散液を 10 μ L キャスト, 乾燥させることによって作製した. なお対極には Pt, 参照電極には RHE を用いた.

4. 研究成果

4.1 低温における窒素分子還元(アンモニア合成)触媒の探索

4.1.1 半経験的分子軌道計算によるスクリーニング

(A)から(E)までの活性点について, 再安定距離での N-N 間の距離および経路毎の最も高い活性化エンタルピーを Fig. 4 に示す. これより, 最も活性化エンタルピーが低い活性点は(E)の系であることが明らかとなった. また, 窒素分子の結合次数が減少し, 結合距離が長くなった系は(B)であった. 吸着の過程において配位子の水分子から水素が供給され, 窒素分子に結合したことが大きな要因と考えられる.

(B)の活性点について, 中心金属を変えて計算した結果を Fig. 5 に示す. N_2 に対し H^+ が 2 つ結合したのは, Os, Mo, Fe を活性点とした場合のみであった. また, 活性化エンタルピーは $W < Fe < Ru$ の順に小さかった. これらの結果より, Fe 原子が窒素還元活性点として有望な候補であると結論づけた.

4.1.2 配位 N-doped KB の電解窒素還元

N-doped KB に鉄(III)イオンを配位させた触媒について窒素電解還元能を測定した(比較のために無配位のものについても掲載する). 電解電流を Fig. 6, アンモニア発生量, ファラデー効率, エネルギー変換効率を Fig. 7 に示す. Fe を配位することにより, アンモニア生成量が増加したことから, Fe が窒素還元反応の活性点として機能していることが示された. しかしながら, 電解電流密度もそれ以上に増加したため, 競争反応であるプロトン還元反応も Fe 原子によって触媒され, ファラデー効率, エネルギー変換効率が低下するという結果になった.

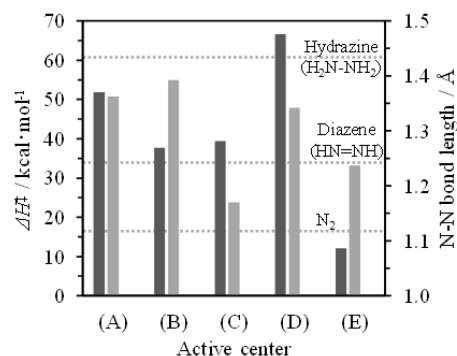


Fig. 4 Activation Enthalpy (ΔH^\ddagger , ■) and N-N bond length (■) at various active center. ((A) to (C): Mo).

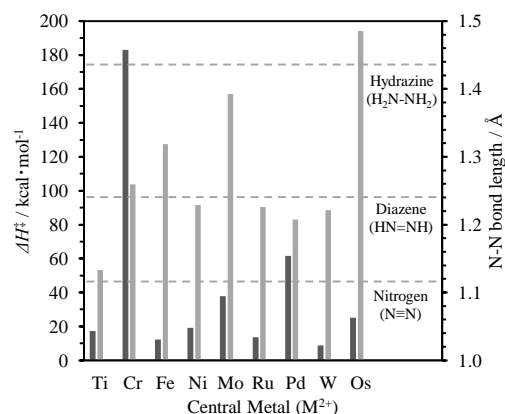


Fig. 5 Enthalpy of activation (ΔH^\ddagger , ■) and N-N bond length (■) at various central metal.

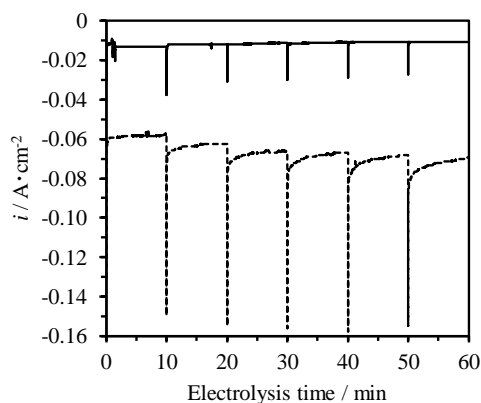


Fig. 6 Electrolysis current of N-doped KB (—) and Fe(III) coordinated N-doped KB (---).

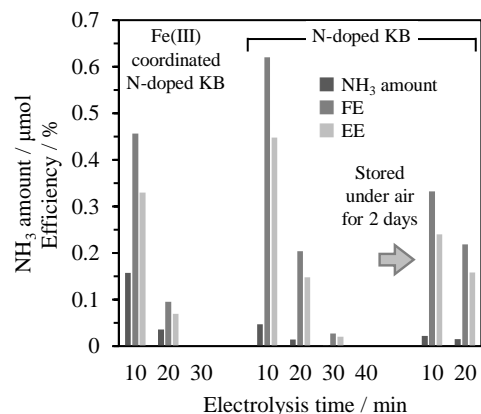


Fig. 7 Effect of Fe coordinate and recovery of catalytic ability by storage under air for 2 days.

また、N-doped KB は 30 分、Fe 配位 N-doped KB は 20 分間電解を行うことで窒素還元能を失った。配位させた Fe 原子上で窒素還元が起こるといふ仮定の下に Fe 配位 N-doped KB のターンオーバー数を算出したところ、4.93 であったことから、触媒として機能していることが示された。電解後の N-doped KB を 2 日間デシケータ中(空気下)で保管した結果、一度は失われた窒素還元能が回復したことから、触媒が空気によって酸化されたことにより活性が回復した可能性がある。

4.1.3 貴金属担持 TiO_{2-x}N_x ナノ粒子触媒による電解窒素還元

XRD, XPS 測定の結果、TiO₂ をアンモニア気流下 600°C で 4 時間熱処理すると窒素ドーパ TiO₂ が生成した。TiO₂ を担体とした TRRT の方が、3 つのパラメーター全てにおいて高いことが明らかとなった。これは、TRRTN-600°C-4h 触媒において、窒素還元ではなくプロトン還元がより優先的になり、水素が多く発生したためであると考えられる。

4.2 中温域用プロトン伝導電解質の改良とアンモニア電解合成への応用

Fig. 8 にアンモニアの生成速度および各種効率を示す。TRAT 触媒においてアンモニアの生成速度は 200°C において高く、逆にファラデー変換効率とエネルギー変換効率は 175°C において高いことが明らかとなった。カソード側では窒素還元以外にプロトン還元による水素発生も同時に起こる。高温の場合にアンモニアの生成速度は高いが、水素発生も速くなり、ファラデー効率、エネルギー変換効率が低下したと考えられる。Mo 触媒を用いた場合、アンモニア生成速度および各種効率が TRAT より低い値を示した。その理由として窒素還元活性が低いこと、水素発生がより優位に働いたことが考えられる。

4.3 形状制御シェルコアナノ触媒の調製とアンモニア酸化反応メカニズムの研究

4.3.1 Ir ナノ粒子担持カーボンのキャラクターゼーションおよび電気化学的活性

Fig. 9 に TEM 像を示す。式(1)に示すナノ粒子の外周(l_{outer})と、ナノ粒子が四角形であると仮定したときの外周との比 p を形状制御の指標とした(楕円様の場合: $p = 0.785$, 四角形の場合: $p = 1$ となる)。

$$p = l_{outer} / (2a + 2b) \quad (1)$$

その結果、TEM 像から得られた p 値は 0.975 であったことから、立方体に近い Ir ナノ粒子が生成したことが示された。

4.3.2 電気化学測定

0.1 M NH₃-0.1 M KOH 中のサイクリックボルタモグラム(CV)の電流値から 0.1 M KOH 中におけるブランク電流を差し引いて算出した AO 電流を Fig. 10 に示す。立方体形 Ir ナノ粒子では、AO 過電圧が大幅に低下した。また、C-Pt@Ir/Vulcan は形状制御していない Pt@Ir/MWCNT²⁾と比較して過電圧が 10 mV 低下し、AO 電流値が増加した。これは立方体形の Ir ナノ粒子上に Pt シェルが生成したことによる活性向上であると考えられる。

- 1) V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros, M. Stoukides, *Catal. Today*, **286**, 2–13 (2017).
- 2) MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016).
- 3) M. Suenaga, *J. Comp. Chem., Jpn.*, **7**, 33–54 (2008).
- 4) 小笠原気八, 城石英伸, 齋藤守弘, 田中優実, 太陽/風力エネルギー講演論文集, 395-398 (2017).

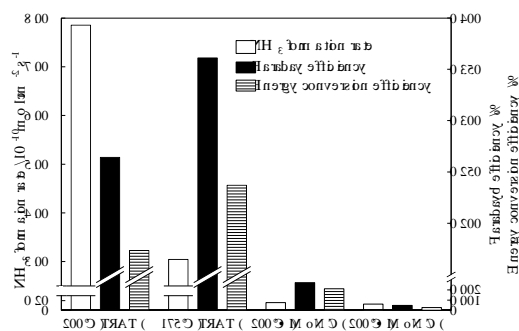


Fig. 8 NH₃ formation rate, Faraday efficiency and energy conversion efficiency.

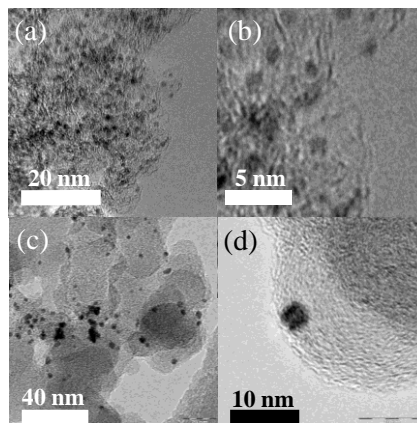


Fig. 9 TEM images of a) b) Ir/KB (KBr-50), and c) d) Ir/Vulcan (OA).

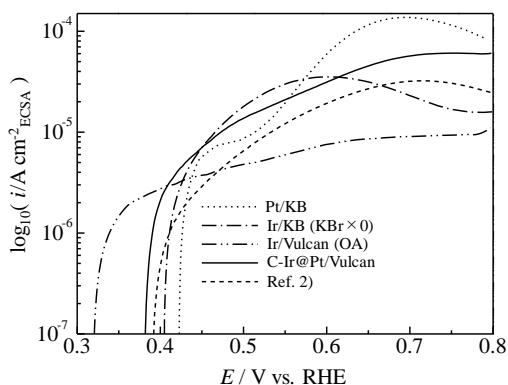


Fig. 10 AO oxidation current of various catalysts in 0.1 M NH₃-0.1 M KOH under N₂ at scan speed of 20 mV s⁻¹.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前 文四郎, 城石 英伸, 宮澤 薫一, 菅野 康仁, 田中 優
2. 発表標題 Au/TiO ₂ およびAuOx/TiO ₂ ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元
3. 学会等名 平成30年度 日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩浪 滉毅, 城石 英伸
2. 発表標題 低温常圧電解に向けた窒素還元触媒のスクリーニング
3. 学会等名 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今野 龍刀, 前 文四郎, 城石 英伸, 白石美佳, 蒲生西谷 美香
2. 発表標題 Au/N-dope TiO ₂ ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 志田 敦, 城石 英伸, 齋藤 守弘, 田中優実
2. 発表標題 プロトン伝導性リン酸塩ガラスを用いた中温域におけるアンモニア電解合成
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中駿乃介, 城石英伸, 平出有吾, 小野遼真
2. 発表標題 常温常圧下における電気化学的窒素還元触媒の探索 (1)
3. 学会等名 平成29年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー協会合同研究発表会(発表番号111)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩浪 滉毅、前 文四郎、城石 英伸
2. 発表標題 半経験的分子軌道計算による電気化学的窒素還元触媒のスクリーニング
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前 文四郎、田中 駿乃介、小笠原 気八、城石 英伸、堀口 元規、刀川 祐亮、齋藤 守弘、平岡 紘次、遠藤 可菜枝、関 志朗
2. 発表標題 W/Ruナノ粒子担持カーボン触媒の調製
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田 祐弥、城石 英伸、高橋 圭太郎、関 志朗、山田 晋矢、齋藤 守弘
2. 発表標題 Pt/C上でのアンモニア酸化時に生成する窒素被毒種の脱離過程の解析
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今野 龍刀、城石 英伸、白石 美佳、蒲生西谷 美香
2. 発表標題 貴金属担持 TiO ₂ -xNx ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(1)
3. 学会等名 2019年度電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上およびアンモニア電解合成への応用
2. 発表標題 志田 敦、城石 英伸、齋藤 守弘、田中 優実
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 貴金属担持TiO ₂ -xNx ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(2)
2. 発表標題 今野 龍刀、城石 英伸、白石 美佳、蒲生西谷 美香
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----