

審査の結果の要旨

氏名 李 建毅

本論文は、プロトン伝導性固体電解質を用いたアンモニア電解合成反応における高性能電極設計と反応機構解明を目的とし、新規な電解合成手法と高効率合成プロセスの提案を行っている。電極材料や三相界面長に対するアンモニア電解反応特性の観測、反応速度解析、及び赤外分光法による同位体分析を通じて電極反応機構について考察すると共に、アンモニアの高効率電解合成プロセスの実現に向けて、該当プロセスのエネルギー変換効率について論じている。

本論文は8章からなる。第1章は緒言であり、研究背景と目的について述べている。アンモニアのエネルギーキャリアとしての利用を前提に、現在のハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成反応と共に、高効率かつ二酸化炭素排出量の少ない電気化学プロセスについて述べている。二室型反応器と一室型反応器を用いた電解合成プロセスを比較し、高いアンモニア生成速度が期待される水素と窒素の混合気体を導入した一室型反応器の検討、及び電解合成の反応機構や律速過程の解明の重要性について述べ、本研究の新規性や目的について論じている。

第2章では実験方法について述べている。本研究で用いた固体電解質や電極材料の合成方法、電解セルの作製方法、使用した試薬や実験装置、及び分光学的な分析手法について詳述している。

第3章では、イットリウムドーパセリウム酸バリウムと鉄あるいは鉄-タングステン電極触媒から成る比較的長い三相界面長を有するサーメット電極と、三相界面長が比較的短い多孔質金属鉄電極を用いたアンモニア生成速度の比較検討を通じて、アンモニア電解合成の反応機構について議論している。鉄-タングステン電極触媒を用いたサーメット電極では、カソード分極に伴う高いアンモニア生成速度と電流密度の抑制が観測され、アンモニア生成反応に対するカソード分極の重要性が示されている。一方、短い三相界面長を有する多孔質金属鉄電極において、最も高いアンモニア生成速度が観測されている。これらの結果に基づき、三相界面が支配的な反応場ではなく、電荷移動反応とは異なる反応機構の可能性について論じている。

第4章では、アンモニア電解合成に対する反応速度解析を行っている。アンモニア生成速度に対するカソード側の水素と窒素の分圧依存性を観測し、反応機構について検討を行っている。水素及び窒素の反応次数は、両者ともにカソード分極によって顕著には変化せず、電位変化によって反応機構は影響を受けないことが示唆されている。さらに、カソードの水素分圧増加に伴うアンモニア電解生成速度の向上の観測事実に基づき、触媒表面における反応機構について論じている。

第5章では、フーリエ変換赤外分光法により重水素を用いたアンモニア生成反応の同位体分析を行い、アンモニア電解合成の反応機構について検討している。観測されたアンモニア分子の組成 ($\text{NH}_{3-x}\text{D}_x$) とカソードに導入した水素種 (軽水素 (H_2) 及び重水素 (D_2)) は高い相関を示し、窒素とカソードに供給した水素による表面反応が支配的であることを論じている。

第6章では、第3章、第4章、及び第5章の結果を踏まえ、アンモニア電解合成の反応機構を提案している。カソード分極に伴う窒素分子の解離反応の加速と後続の窒素と水素の反応によりアンモニアが生成する、触媒作用の電気化学的促進 (Electrochemical promotion of catalysis (EPOC)) に基づく反応機構を提案している。さらに、EPOC 機構に基づく有効電気二重層を想定し、プロトン拡散長の推算を通じて、電極触媒表面の有効反応場について定量的に論じている。

第7章では、ハーバー・ボッシュ法、二室型反応器、および一室型反応器を用いたアンモニア合成プロセスを構築し、そのエネルギー効率の相互比較を行っている。一室型反応器の消費エネルギーはハーバー・ボッシュ法に匹敵することが示され、熱力学と速度論的分析の観点から、一室型反応器を用いたアンモニア合成プロセスの有効性について論じている。

第8章では、上述の結果を総括し、今後の展望について述べている。

なお、第3章から第6章の成果については、松尾拓紀および大友順一郎との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、電気化学と分光学の手法に基づき、アンモニア電解合成反応の新たな反応機構を見いだしたうえで、電極設計の開発指針と共に、その電解合成プロセスを提案している。高いアンモニア生成速度を示す EPOC 機構は、今後の電極設計の研究開発を促進し、アンモニア電解合成プロセスに貢献する成果である。このように、本論文は、電解合成分野の研究開発を促進し、将来の水素社会の実現と環境システム学の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 2028 字