「プロトン・水分子の制御」を軸とした窒素循環のための脱 窒用電気化学触媒

東海国立大学機構 名古屋大学 未来社会創造機構脱炭素社会創造センター 下山 雄人

1. はじめに

持続可能な社会の実現には水素利用技術の開発が重要である。窒素と水素からなるアンモ ニア(NH₃)は水素キャリアや CO₂フリー燃料として期待される。一方で NH₃利用により環 境汚染物質の窒素化合物の放出増加が懸念されるため、効率的な窒素化合物の浄化(脱窒: NO_x, NH₃→N₂)が不可欠である。また、浄化技術が発達した現在でも、例えば鉄鋼系の産業 排水には高濃度の硝酸イオンが含まれており、浄化が不可欠である。現在は、主に微生物を 用いた活性汚泥法による処理が最も広く用いられている。活性汚泥法は、大規模な施設と大 きな消費電力、排水の希釈や微生物の活動のためのリン、炭素源の添加などが必要であり、 環境負荷の大きなプロセスとなっている^{1,2}。電気化学的な脱窒は水中の窒素化合物を高速で 物質変換できるため、環境負荷の大きな生物脱窒法の代替手法として有望である。しかし、 水中のプロトン・水分子による窒素化合物の水素化などの副反応の併発が、実用化に向けた 課題である^{3,4}。以上から水中の窒素化合物の選択的脱窒が可能な電極触媒の開発が本研究の 目的とした。本研究では、触媒近傍の「プロトン・水分子の制御」に着目した触媒設計を行 い、反応中の窒素選択率の向上を目指した。

2. 実験方法

・試薬

カーボンナノチューブ (OCSiAl 社、TUBALL®01RW03)、酸化グラフェン (Wako、水分散 液 (10 mg/mL))、硝酸ロジウム(III)n 水和物(wako)、塩化ルテニウム(III)n 水和物、塩化コバルト(II)六水和物(wako)、塩化銅(II)(wako)を使用した。汎用溶媒には関東化学の特級試薬を使用 した。

・触媒担持還元型酸化グラフェン-CNT 複合体の合成(例:Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1))

DMF 10 ml 中に、カーボンナノチューブ 9.0 mg、 酸化グラフェン分散液 100µl (1.0 mg)、 塩化コバルト 10 mM 水溶液 Co 2.12 mg 分、塩化ルテニウム 10 mM 水溶液 Ru 0.40 mg 分(合 計 20 wt%分)を加えて、超音波ホモジナイザーで 10 分間分散させた。その後、ビーズバスを 用いて 150℃以上で加熱・乾燥させた。回収した粉末を横型管状炉で H₂/Ar 流通下、500℃、4 時間の還元処理を行うことで、Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)を得た。

なお、当初予定していた CNT への POM の導入も実施したが、電解中に POM が溶出する課題が明らかになり正確な活性評価が困難であったため、本報告では割愛した。

・触媒の物性評価

粉末X線回折測定、X線光電子分光法、走査型電子顕微鏡測定を実施して物性を評価した。

·触媒評価

触媒活性の測定は、Biologic 社のポテンショスタット VMP-300 と回転リングディスク電極 装置 RRDE-3A もしくはガラス製 H型セルを用いて実施した。連続フロー電解には、液フロー

セルを用いた。電解液に 0.1M HClO₄水溶液、1.0 M KOH 水溶液とそれらに 0.1 M 分の KNO₃ 加えたものを用いた。対極はカーボンペーパー、参照極は水銀/塩化水銀(飽和 KCl)、作用極 は、回転電極使用時はφ5mmの GC 電極、H型セルを用いた測定時には、1.0 cm²に規定した カーボンペーパー電極を用いた。フロー電解時は、作用極にカーボンフェルト、対極にニッケ ルフォームを用いて実施した。電解評価はすべて Ar バブリング下で実施した。

触媒インクは、触媒 10 mg に対して 5wt%Nafion 100µl、2-プロパノール 9.9 ml を混合し、超音波ホモジナイザーにより分散させることで調製した。活性測定時は、触媒量が 100µg/cm² となるように作用極上に塗布、乾燥させた作用極を用いた。

生成物の収量は、イオンクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、グリースロミイン呈色法を 用いた UV-Vis スペクトル測定によって定量した。

3. 結果

第一に、担持する触媒金属のスクリーニングを実施した。触媒担体には、カーボンナノチュ ーブを用いた。触媒金属には、硝酸イオンの還元反応に高い触媒活性を示す、ロジウム、ルテ ニウム、コバルト、銅を選択し、含侵法により触媒担持を行った。ロジウム、ルテニウム、コ バルトをそれぞれ担持した触媒 Rh/CNT、Ru/CNT、Co/CNT、Cu/CNT を合成し、回転電極を用 いて 0.1M HClO₄ 水溶液、1.0 M KOH 水溶液とそれらに 0.1 M 分の KNO₃ 加えた溶液を電解液 として触媒活性評価を実施した。このうち Rh を担持した触媒では硝酸イオンを添加した際に +0.2 V ~0 V で還元ピークが観測され、硝酸イオン還元の進行が示唆された。電解液中の生成 物の定性分析の結果、硝酸イオンの2電子還元物である亜硝酸イオンと8電子還元物である アンモニアが確認された。一方で、0 V vs RHE 未満の電位では、激しい気泡の発生が確認され た。これは、硝酸イオン還元反応と競合する水素発生反応が原因であり、ガスクロマトグラフ による定性的な気体の分析でも多量の水素が検出された。Ru を担持した触媒では、Rh と類似 の傾向を示し、硝酸イオンを添加しても激しい水素気泡の発生が確認された。これは Ru の高 い水素化能により競合する水素発生が優先的に生じたためである。これら 2 つに金属は 1M KOH を用いた測定でも同様の傾向を示した。Co および Cu を担持した触媒では、触媒の耐酸 性の低さから 0.1 M HCIO4 を用いた測定ではすぐに触媒が溶解した。1 M KOH 中では Co/CNT は硝酸イオンの添加による大きな電流密度の向上とわずかな気泡の発生が確認され、高い硝酸 イオン還元活性が示された。そこで、生成物の定性的な分析のため、電解後の電解液のイオン クロマトグラフ測定、UV-vis スペクトル測定、発生気体のガスクロマトグラフ測定を実施し た。その結果、電解液からは亜硝酸イオンとアンモニアが、ガスクロマトグラフ測定からは水 素とわずかな窒素分子が確認された。亜硝酸イオンは硝酸イオンの2電子還元、アンモニアは 8 電子還元により生じる生成物である。これは、コバルトの強い硝酸イオン吸着能と適度な水 素化能により、硝酸イオン還元が優先的に進行したことを示唆する。1 M KOH 中では Cu/CNT も硝酸イオンの添加により大きく電流密度が向上した。一方で、気泡の生成はほとんど確認さ れなかった。生成物の定性分析の結果、多量の亜硝酸イオンとわずかなアンモニアが検出され た。銅は強い硝酸イオン吸着能を示す一方で、水素化能は低い。そのため、触媒表面に吸着し た硝酸イオンの還元の水素化をともなう還元が遅く、2 電子還元生成物である亜硝酸イオンが 多量に検出されたと考えらえる。以上の結果から、単金属の触媒では、酸性、塩基性いずれの

条件でも当初の目的としてた窒素の生成はほとんど確認できなかった。一方で、コバルト担持 触媒は、本研究の条件下での良好な硝酸イオン還元活性と多電子還元能を有することが分か った。また、塩基条件では、Coを用いることでわずかではあるが窒素の生成が確認された。

そこで、本研究では、コバルトをベースとして、塩基性条件で検討を続けることとした。また、触媒活性を向上させるために、少量のルテニウムを添加する検討も行った。

Co:Ru=9:1のモル比率となるように触媒前駆体を混合し、含侵法を行うことで Co₉Ru₁/CNT を合成した。Co₉Ru₁/CNT の粉末 XRD、XPS、SEM-EDS 測定結果の詳細は後述の Co₉Ru₁/CNTrGO(9:1)の検討の項にてまとめて記載した。

Ruの添加効果を明らかにするために、1 M KOH+0.1M KNO3 電解液中で硝酸イオン還元反応を実施した

(Fig.1)。Ruの添加によって、還元電流値の立ち上が り(-1mA/cm²到達電位)は-70mV vs RHE から+150 mV vs RHE まで大幅にシフトし、硝酸イオン還元反応の 過電圧の低減が示唆された。電解液と気相の定性分析 を行った結果、電解液からアンモニアと亜硝酸イオ ン、気相からわずかな水素が検出された。従って、



Co₉Ru₁/CNT は硝酸イオンのアンモニアへの変換に適した触媒であることが分かった。一方で、 当初の目的物であった窒素生成はほとんど起こらなかった。一方で、塩基中に存在するアンモ ニアは、単純なアノード酸化や塩素類の添加による間接的な酸化反応によって容易に窒素まで できることが知られており、高選択的なアンモニア生成は間接的な硝酸イオンの窒素への分解 の重要技術である^{5,6}。したがって、本研究のターゲットを間接的な硝酸イオンの窒素分子への 変換まで広げることとした。

まず、基準となる触媒として、Ru を添加していない Co/CNT を調整し、硝酸イオン還元反応の生成物定量を実施した。試験結果を Table 1 に示した。0 V vs RHE では、アンモニア生成効率が 14.9%、生成速度が 0.07 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²と非常に低く、硝酸イオン還元反応がわずかしか進行していないことが分かった。これは、Co/CNT の水素化能が低く反応が進行しないことを示唆する。-0.2 V、-0.4 V vs RHE では、アンモニア選択性が 90%以上、生成速度はそれぞれ 12.6、26.5 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²に達し、Co/CNT の良好なアンモニア生成活性が確認された。-0.6 V vs RHE では、水素発生の競合により、選択性が 48.8%まで低下したが生成速度は 61.0 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²に到達した。

設定電位	抵抗補正後の電位	NH3 生成効	NH3生成速度	NO2 ⁻ 生成効率
V vs RHE	V vs RHE	率 FE _{NH3} %	$mg_{\rm NH3}$ h ⁻¹ $mg_{\rm cat}$ ⁻¹ cm ⁻²	FE _{NO2-} %
0	0	14.9	0.06	9.1
-0.2*	-0.19	99.4	12.6	1.5
-0.4	-0.35	94.0	26.5	0.3
-0.6	-0.53	48.8	61.0	trace

Table 1. Co/CNT の硝酸イオン還元反応に対する触媒活性評価結果

*FE_{NH3}+FE_{NO2}->100%であるが測定誤差が主な原因である。

次に Ru の添加効果を明らかにするために、Co₉Ru₁/CNT の触媒活性評価を実施した。定量 結果を Table 2.に示す。0 V vs RHE では、アンモニア生成効率と速度が 67.5%、 4.31 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}-1 cm⁻² であり、<u>Co/CNT の約 70 倍の生成速度</u>を示した。また、中間体である亜硝酸イオン の生成効率が 14.6%であった。-0.2 V vs RHE での電解でアンモニア生成効率と速度が 94.5%、 29.7 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}-1 cm⁻² と高い選択性および反応速度を示した。中間体である 2 電子還元生成 物の亜硝酸イオンは 1.5 %、水素を主とするその他の生成物が 4%弱であり、中間体の水素化 と水素生成の抑制の両立が達成された。-0.4 V vs RHE では、アンモニア生成効率が 69.3 %、 その他の生成物が約 30%となり、水素生成の併発が示唆された。一方で、アンモニア生成速 度は 36.6 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}-1 cm⁻² に到達した。-0.6 V vs RHE では、水素発生の併発により、アンモ ニア生成効率は 56.2%、アンモニア生成速度は 61.7 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}-1 cm⁻² と Co/CNT と同程度で あった。以上より、Ru の添加で硝酸イオンの還元能、中間体の水素化能が向上し、高い電位 でのアンモニア選択性、生成速度が大幅に向上することが示された。

設定電位	抵抗補正後の電位	NH3 生成 効	NH3生成速度	NO2 ⁻ 生成効率
V vs RHE	V vs RHE	率 FE _{NH3} %	$mg_{\rm NH3}$ h ⁻¹ $mg_{\rm cat}$ ⁻¹ cm ⁻²	FE _{NO2-} %
0	0	67.5	4.31	14.6
-0.2	-0.18	94.5	29.7	1.5
-0.4	-0.37	69.3	36.6	0.3
-0.6	-0.53~-0.5	56.2	61.7	0.65

Table 2. Co₉Ru₁/CNT の硝酸イオン還元反応に対する触媒活性評価結果

次に、触媒への酸化グラフェンの添加効果を検証した。酸化グラフェンはグラフェンシート が酸化された材料であり、還元処理によりグラファイト構造が復元され還元型酸化グラフェン (rGO)に変化する。酸化グラフェンは多数の欠陥と酸素官能基を有するため、触媒金属の分散 性、安定性の向上が期待できる。また、rGO と CNT を複合化することでミクロな空間が形成 され、高表面積化による触媒の利用効率の向上や疎水化による水素生成の抑制が期待できる ^{7,8}。カーボンナノチューブと酸化グラフェンの重量比を 9:1 として Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)を合 成し、酸化グラフェンの添加効果を検証した。Co₉Ru₁/CNT と Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)の XRD, XPS, SEM-EDS の測定結果を Fig 3.に示す。

XRD パターンより Co₉Ru₁/CNT のコバルトナノ粒子の結晶子径は約 24 nm であり、Cubic と Hexagonal の相が共存していることが分かった。また、ルテニウムやルテニウム酸化物のピー クは観測されなかった。XPS 測定の結果、触媒表面上の Co と Ru はそれぞれ主に Co²⁺, Ru³⁺の 状態であり、表面への酸化層の形成が示唆された。SEM-EDS 測定の結果より、Co と Ru は触 媒全体に分布していることが分かった。一方で、EDS マッピングの結果からコバルトに比べ、 ルテニウムは均一に分布していることが分かった。つまり、ルテニウムはコバルトと合金化す る以外に、微小な Ru ナノ粒子単体として触媒全体に分散していることが示唆された。

Co₉Ru₁/CNT-rGO では、結晶子径が約 9.7 nm のコバルトナノ粒子のピークが観測され、Cubic と Hexagonal の相の共存も確認された。また、ルテニウムや酸化ルテニウムに由来するピーク は観測されなかった。Co₉Ru₁/CNT 上のコバルトナノ粒子(約 24 nm)から粒子径が半減し、酸化グラフェンの添加による触媒の高分散化が示唆された。XPS 測定の結果、Co₉Ru₁/CNT と

同様の Co, Ru の化学シフトを示した。SEM-EDS 測定では、表面に百 nm~1µm 程度の数珠状 に連なった触媒粒子と 10-40 nm 程度の球状の触媒粒子が観測された。XRD 測定の結果から 算出された粒子径よりも粗大な粒子が多数観測されたが、これらは多数の 1 次粒子が集合し て形成されたものである可能性が高い。Co₉Ru₁/CNT-rGO においても、Co と Ru の分布の不一 致が観測され、微小な Ru ナノ粒子単体の存在が示唆された。



Fig. 3 S Co₉Ru₁/CNT(a~e)と Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)(f~k)の SEM 像および EDS マッピング像

Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)を触媒とする硝酸イオン還元反応の評価結果を Table 3 に示した。

設定電位	抵抗補正後の電位	NH3 生成効	NH3生成速度	NO2 ⁻ 生成効率
V vs RHE	V vs RHE	率 FE _{NH3} %	mg_{NH3} h ⁻¹ mg_{cat} ⁻¹ cm ⁻²	FE _{NO2-} %
0*	0	95.6	7.68	10.6
-0.2	-0.18	90.6	36.1	0.70
-0.4	-0.35	76.0	40.0	0.54
-0.6	-0.53	39.6	41	trace

*FE_{NH3}+FE_{NO2-}>100%であるが測定誤差が主な原因である。

Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)は、Co₉Ru₁/CNTと比較して高い水素化能を示し、0V vs RHEの印加で アンモニア生成効率 95.6%, 生成速度 7.68 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²に達した。-0.2 V vs RHE でもア ンモニア生成効率 90.6%, 生成速度 36.1 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²を示し、高い電位でも高いアンモ ニア選択性と生成速度が実現できることが分かった。一方で、-0.6 V vs RHE では、アンモニ ア生成効率が 39.6%と低く生成速度は向上しなかった。これは、水素化能の向上より、高過 電圧領域では水素生成反応が優先的に生じるようになったこと、電流密度の向上や水素発生に 伴う泡の発生により硝酸イオンの拡散が不足したことが原因と考えられる。以上より、酸化グ ラフェンは、特に高い電位における触媒活性の向上に寄与することが示された。

ー般に、硝酸イオン還元反応では、高電流密度域において、反応物の拡散が律速となる。そ こで、電解液を1000 rpm で撹拌した状態で試験を実施した。拡散の影響が顕著に表れる-0.2 V ~ -0.6 V vs RHE のそれぞれの電位での評価結果を Table 4.に示す。電解液の-0.2、-0.4 V vs RHE では、電解液の撹拌によりアンモニア生成効率が低下したが、生成速度は 1.5~2 倍に増 加した。また亜硝酸イオンの生成効率もわずかに増加した。これらの結果は、電解液の撹拌に より、触媒表面への硝酸イオンの供給が促進されたとともに、中間体の亜硝酸イオンの滞留時 間が短くなったことが要因と考えられる。-0.6 V vs RHE ではアンモニア生成効率、生成速度 共に大幅に向上した。特に生成速度は撹拌しない場合と比較して約 8 倍まで上昇した。これ は、高電流密度下で発生する硝酸イオンの拡散律速の緩和に起因すると考えられ、硝酸イオン 還元反応における硝酸イオンの物質拡散が極めて重要であることを示す結果である。

設定電位	抵抗補正後の電位	NH3 生成効	NH3生成速度	NO2 ⁻ 生成効率
V vs RHE	V vs RHE	率 FE _{NH3} %	$mg_{\rm NH3}$ h ⁻¹ $mg_{\rm cat}$ ⁻¹ cm ⁻²	FE _{NO2-} %
-0.2	-0.14	82.6	55.4	2.0
-0.4	-0.29	72.6	80.0	1.1
-0.6	-0.48	68.1	321.2	2.8

Table 4. Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)の電解液撹拌時の触媒活性評価結果

以上のH型セルでの検討結果をまとめたグラフをFig.4に示した。



最後に、溶液フローによる連続電解を想定し、液フローセルを用いた電解試験を実施した。 Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)を触媒として用いてフローセル試験を実施した。触媒は 1x1 cm のカーボ ンフェルトに担持した。カソード電解液には 1M KOH+0.1 M KNO₃ 200 ml、アノード電解液に は 1 M KOH を用いた。溶液フロー速度は 1400 ml/hr で実施した。電解電位は-0.4 V vs RHE と した。20 時間経過後に、サンプリングと 0.1M 分の KNO₃を追加しさらに 20 時間電解した。 最後に、バブル除去による変化を確認するため、バブル除去後に 1 時間の追加電解を行い、合 計 41 時間の連続電解を行った。電解中の電流密度の推移を Fig. 5 に示す。



抵抗補正後の電位は-0.3 VvsRHE 前後であり、電流密度は-400 ~ -100 mA/cm²程度で変動 しながら推移した。これはセル内への気泡の滞留と排出によるものである。電解期間の後半に かけて電流密度が低下するのは、セル内への気泡の蓄積が主な要因である。セル内の気泡を除 去したり、硝酸イオンを新たに添加したりすることで電流密度は回復した。連続電解中の平均 アンモニア生成効率は 84 %、平均アンモニア生成速度は 22.3 mg cm⁻² h⁻¹であり、既報の Co や Ru ベースの触媒の中でも高いアンモニア生成速度を示すことが分かった ⁹⁻¹¹。触媒担持方法、 セル構造、流速、電解電位など各種パラメータの最適化で更なるアンモニア生成効率、速度の 向上も期待できる。

4. まとめ

本研究では、工業排水中に多量に含まれる硝酸イオンの電気化学的な浄化を目指し研究を実施した。当初の目的であった硝酸イオンの窒素への直接変換は達成されなかったが、硝酸イオンをアンモニアに高効率で変換できる触媒として Co₉Ru₁/CNT-rGO(9:1)を見出した。この触媒は H型セルでの電解で最大 321 mg_{NH3} h⁻¹mg_{cat}⁻¹cm⁻²のアンモニア生成速度を示した。フローセルを用いた連続電解では、平均生成効率 84%、生成速度 22.3 mg_{NH3} h⁻¹cm⁻²に達し、実用範囲の電流密度での連続電解が可能であることを明らかにした。

今後は、TEM、XAFSを用いた触媒のより詳細な分析や酸化グラフェン添加による活性向上 の起源解明を実施する。また、アンモニアのアノード酸化を用いた間接的な硝酸イオンの窒素 転換を検証する予定である。なお、本研究で得られた成果は、さらに検討を重ね、本年度中に 学会報告および査読付き論文誌への投稿を実施する。 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所様から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- Mishra, S.; Singh, V.; Cheng, L.; Hussain, A.; Ormeci, B. Nitrogen Removal from Wastewater: A Comprehensive Review of Biological Nitrogen Removal Processes, Critical Operation Parameters and Bioreactor Design. J. Environ. Chem. Eng. 2022, 10 (3), 107387. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107387.
- (2) Inaba, T.; Goto, T.; Aoyagi, T.; Hori, T.; Aoki, K.; Sato, Y.; Ono, N.; Furihata, T.; Habe, H.; Ogino, S.; Ogata, A. Biological Treatment of Ironworks Wastewater with High-Concentration Nitrate Using a Nitrogen Gas Aerated Anaerobic Membrane Bioreactor. *Chem. Eng. J.* 2022, 450, 138366. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138366.
- (3) Meng, S.; Ling, Y.; Yang, M.; Zhao, X.; Osman, A. I.; Al-Muhtaseb, A. H.; Rooney, D. W.; Yap, P.-S. Recent Research Progress of Electrocatalytic Reduction Technology for Nitrate Wastewater: A Review. J. Environ. Chem. Eng. 2023, 11 (2), 109418. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109418.
- (4) Chen, D.; Yin, D.; Zhang, S.; Yip, S.; Ho, J. C. Nitrate Electroreduction: Recent Development in Mechanistic Understanding and Electrocatalyst Design. *Mater. Today Energy* 2024, 44, 101610. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101610.
- (5) Garcia-Segura, S.; Lanzarini-Lopes, M.; Hristovski, K.; Westerhoff, P. Electrocatalytic Reduction of Nitrate: Fundamentals to Full-Scale Water Treatment Applications. *Appl. Catal. B Environ.* 2018, 236, 546–568. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041.
- (6) Zhou, J.; Zhu, Y.; Wen, K.; Pan, F.; Ma, H.; Niu, J.; Wang, C.; Zhao, J. Efficient and Selective Electrochemical Nitrate Reduction to N₂ Using a Flow-Through Zero-Gap Electrochemical Reactor with a Reconstructed Cu(OH)₂ Cathode: Insights into the Importance of Inter-Electrode Distance. *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58 (10), 4824–4836. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c10936.
- (7) Etesami, M.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Tuantranont, A.; Somwangthanaroj, A.; Kheawhom, S. 3D Carbon Nanotubes-Graphene Hybrids for Energy Conversion and Storage Applications. *Chem. Eng. J.* 2022, 446, 137190. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137190.
- (8) Kinloch, I. A.; Suhr, J.; Lou, J.; Young, R. J.; Ajayan, P. M. Composites with Carbon Nanotubes and Graphene: An Outlook. *Science* 2018, *362* (6414), 547–553. https://doi.org/10.1126/science.aat7439.
- (9) Han, S.; Li, H.; Li, T.; Chen, F.; Yang, R.; Yu, Y.; Zhang, B. Ultralow Overpotential Nitrate Reduction to Ammonia via a Three-Step Relay Mechanism. *Nat. Catal.* 2023, 6 (5), 402–414. https://doi.org/10.1038/s41929-023-00951-2.
- (10) Yang, K.; Han, S.-H.; Cheng, C.; Guo, C.; Li, T.; Yu, Y. Unveiling the Reaction Mechanism of Nitrate Reduction to Ammonia Over Cobalt-Based Electrocatalysts. J. Am. Chem. Soc. 2024, 146 (19), 12976– 12983. https://doi.org/10.1021/jacs.3c13517.
- (11) Chen, X.; Cheng, Y.; Zhang, B.; Zhou, J.; He, S. Gradient-Concentration RuCo Electrocatalyst for Efficient and Stable Electroreduction of Nitrate into Ammonia. *Nat. Commun.* 2024, 15 (1), 6278. https://doi.org/10.1038/s41467-024-50670-w.

研究報告書概要版(A5 判横書き)

