

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	再生可能エネルギーの有効利用を目的としたトルエン電解水素化反応におけるRu-Ir協奏触媒作用
Title(English)	
著者(和文)	井波雄太
Author(English)	Yuta Inami
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11467号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山中 一郎,多湖 輝興,大友 明,桑田 繁樹,本倉 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11467号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文 要約

論文題目

再生可能エネルギーの有効利用を目的としたトルエン電解水素化反応における Ru-Ir 協奏触媒作用

論文概要

再生可能エネルギー由来の電力の有効利用の為に、電力を一度化学エネルギーの水素に変換して利用するシステムが検討されている。水素を貯蔵・輸送する為の技術の 1 つとして、トルエン/メチルシクロヘキサン (MCH) 系有機ハイドライド法がある。エネルギー供給地でトルエンを水素化し、生成する MCH を貯蔵、輸送し、MCH の脱水素反応により水素を取り出して利用する技術である。常温常圧で安定な液体である MCH に変換する事で、安全かつ効率的に水素を貯蔵・輸送する事が可能である。

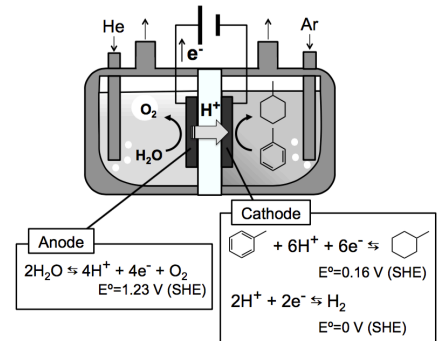


図 1. トルエン電解水素化反応装置

トルエンの電解水素化反応は、有機ハイドライド法における水素貯蔵プロセスとして注目されている。図 1 に示す様な固体高分子電解質型電解セルを用いて、アノードで水を酸化し、カソードでトルエンを還元して MCH を合成する。トルエンと水から 1 段階で MCH を合成可能である事から、高いエネルギー変換効率が期待される。既に高担持量の 50 wt% Pt/KB カソードが高活性を示す事が知られているが、多量の Pt の使用はコストおよび資源量の観点から問題がある。

そこで本論文は、トルエン電解水素化反応に対して高活性を示す新規非白金カソードを開発し、触媒作用機構を解明する事を目的とした。本論文は以下の 7 章で構成される。

第 1 章「序論」

種々の水素貯蔵技術について述べ、各水素貯蔵技術の利点と課題を述べた。また、トルエン電解水素化反応に関する技術開発の動向を述べ、課題を明らかにして本研究の目的を明示した。

第 2 章「Ketjenblack 担持貴金属カソードによるトルエン電解水素化反応」

種々の Ketjenblack 担持貴金属 (M/KB) カソードのトルエン電解水素化活性を評価した。Ru/KB カソードは、トルエン電解水素化反応に対して大きな過電圧を示すが、1 wt% の低 Ru 担持量でも 71% の高い MCH 生成ファラデー効率 (FE(MCH)) を示すことを見出した。1 wt% Pt/KB カソードの FE(MCH) は 2% であり、Ru カソードの大きな過電圧は改善する必要があるが、低担持量の Ru が高い FE(MCH) を示し、注目すべき電極触媒作用を有していることを実証した。

Ru/KB カソード上のトルエン電解水素化反応の反応機構の検討を行い、 H^+ の電解還元により金属表面に生成した吸着水素種 (H_{ad}) が、金属表面に吸着したトルエンと反応する反応機構を明らかにし、電極触媒の H^+ 電解還元による H_{ad} 生成能と、トルエン触媒水素化能が、電解水素化活性の決定因子である事を明らかにした。このスキームは、他の担持貴金属カソードにも適用出来た。

第3章「カーボンブラック担持 Ru カソードにおける炭素担体効果」

種々のカーボンブラックに担持した Ru カソードのトルエン電解水素化活性を検討し、顕著な担体効果が発現し、水素化活性が大きく変化する事を見出した。担体効果の原因は炭素表面へのトルエン吸着能の差に起因する事を解明した。電解中に炭素表面に吸着したトルエンが Ru 表面に供給され、リザーバーとして作用することで Ru 上のトルエン被覆率が高く維持され、副反応である水素発生が抑制される担体の作用機構を明らかにした。

第4章「Ru/KB 電極触媒に対する Ir の添加効果」

Ru/KB カソードの大きな過電圧を改善するために、 H^+ の電気化学的還元を高活性を示す Ir の添加を検討した。Ru-Ir/KB カソードは、Ru/KB カソードと同等の高い FE(MCH)を維持したまま、動作電位が貴に変化し、トルエン電解水素化反応に対する過電圧が大幅に減少した。Ru-Ir カソードの活性は高担持量の Pt カソードを凌駕し、Pt 代替カソードとしての可能性を示した。

第5章「Ru-Ir 電極触媒における Ru-Ir 構造とトルエン電解水素化活性」

X 線吸収分光, X 線光電子分光, サイクリックボルタンメトリーなどにより、Ru-Ir 電極触媒のキャラクタリゼーションを行った。各 Ru-Ir 電極触媒の Ru と Ir の構造について検討し、トルエン電解水素化活性との相関について議論した。その結果、Ru-Ir 合金触媒よりも、Ru 表面を選択的に Ir で修飾した電極触媒では、Ir の電気化学的活性表面積が大きく、Ru と Ir の強い協奏触媒作用が発現して優れたトルエン電解水素化活性を示した事を明らかにした。

第6章「トルエン電解水素化反応における Ru-Ir 協奏触媒作用」

Ru-Ir カソードによるトルエン電解水素化反応の反応機構および触媒作用機構を検討した。その結果、Ir 上で H^+ の電解還元によって生成した H_{ad} が、Ir から Ru 上へスピルオーバーし、Ru 上の活性水素種 (H^*) と、Ru 上で吸着活性化されたトルエンが反応する事で進行する事を明らかにした(図 2)。Ru-Ir カソードは、 H_{ad} 生成触媒 (Ir) とトルエン水素化触媒触媒 (Ru) として触媒機能を分化して作用する事で高いトルエン電解水素化活性を示した事を明らかにした。

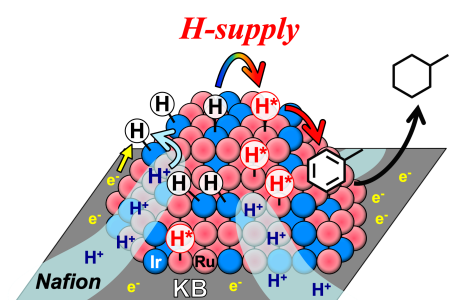


図 2. Ru-Ir 電極触媒によるトルエン電解水素化反応

第7章「総括」

第2章から第6章までで得られた結果をまとめ、本論文を総括した。本研究で明らかにした触媒機能の分化による協奏触媒作用は、トルエン電解水素化反応のみでなく、 N_2 電解還元による NH_3 電解合成や CO_2 電解還元による有用化合物合成など様々な電解還元反応に応用可能である事を提言した。