

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	井波 雄太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山中 一郎 教授	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	-	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

再生可能エネルギーの有効利用のため、電力を水素に変換して利用するシステムが提案されている。様々な水素貯蔵技術が提案されており、有機ハイドライド法はその 1 つである。トルエンを水素化して生成するメチルシクロヘキサン (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。電解水素化法は、トルエンの水素化法として注目されている。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 を合成可能な事から、高いエネルギー効率が期待される。高担持量の Pt カソードが高活性である事は知られているが、多量の Pt の使用は触媒コストと Pt 資源量から問題がある。

本論文は、トルエン電解水素化反応に高活性を示す新規非白金カソードを開発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の特徴と技術開発の動向について述べ、課題を明らかにし、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を示すことを見出した。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た。顕著な担体効果が発現し、担体によって電解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 電極触媒における 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。

**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。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。

**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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	井波 雄太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山中 一郎 教授
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	-

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis consists of 7 chapters.

### Chapter 1: Introduction

The efficient use of renewable energy is essential to realize a sustainable society. A conversion of renewable energy into hydrogen energy is one of effective systems on that account. Electrohydrogenation of toluene to methylcyclohexane (MCH) coupled with water oxidation is a promising technology as a hydrogenation process in the organic hydride hydrogen storage system. The purpose of this thesis is to develop an active cathode for the electrohydrogenation of toluene.

### Chapter 2: Electrocatalysis of Ketjenblack-supported precious metal cathodes

Electrohydrogenation activities of Ketjenblack-supported precious metal (M/KB, M = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt and Au) cathodes were evaluated for the electrohydrogenation of toluene. At low loadings of precious metals of 1 wt%, the Ru/KB cathode showed higher faradic efficiency for MCH formation than the other cathodes, though the working cathode potential was more negative. The electrohydrogenation mechanism was proposed.

### Chapter 3: Support-effects on the carbon-black supported Ru cathodes

Electrocatalytic activities of various carbon-blacks (CB)-supported Ru cathodes were evaluated. Strong-support effects were observed. A relation between adsorption properties of CB materials to toluene and the electrohydrogenation activities of Ru/CB cathodes were found. Catalysis of CB-supports was discussed.

### Chapter 4: Effects of Ir addition to Ru/KB electrocatalyst

Synergy of Ru and Ir were observed at Ru-Ir cathodes for the electrohydrogenation of toluene. By the addition of Ir to Ru/KB cathode, overpotential for the electrohydrogenation of toluene was drastically decreased without significant decrease in FE(MCH).

### Chapter 5: Structures of Ru-Ir electrocatalysts and electrohydrogenation activities

The Ru-Ir electrocatalysts were characterized using various techniques. Relations between structures of Ru and Ir on the Ru-Ir electrocatalysts and electrohydrogenation activities of the Ru-Ir cathodes were discussed.

### Chapter 6: Synergy of Ru and Ir for the electrohydrogenation of toluene to MCH

Kinetics of hydrogen evolution and catalytic hydrogenation of toluene, and kinetic isotope effects for the electrohydrogenation of toluene on the Ru-Ir catalysts were evaluated. Based on the results, reaction mechanism and synergy of Ru and Ir for the electrohydrogenation of toluene to MCH were proposed.

### Chapter 7: Summary

This doctoral thesis was summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).