

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	水素合成を目的とした尿素水SPE電解におけるNiアノードの開発及び作用機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	岡野歩
Author(English)	Ayumu Okano
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12762号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山中 一郎,山口 猛央,伊原 学,荒井 創,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12762号, Conferred date:2024/3/26, 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

水素合成を目的とした尿素水 SPE 電解における Ni アノードの開発及び作用機構の解明

論文概要

2050 年カーボンニュートラルの実現に向け、水素エネルギーの有効利用が期待されている。再生可能エネルギー由来の電力を用いた水の電気分解によるグリーン水素は製造コストが大きいいため、コストの削減が求められ、水電解の代替となる様々な水素源を用いた電解改質反応による水素製造法の確立が期待されている。その中でも尿素は有機資源として豊富に存在し、尿素水の電解改質反応は水電解の約 1/3 の理論電圧で進行することから、期待されている水素源の 1 つである。しかし、尿素水の電解改質反応は初期段階の研究しか行われておらず、反応系の高効率化が不十分である。

本研究では尿素水の電解改質反応の高効率化を目指し、固体高分子電解質 (SPE) 電解法を尿素水の電解改質反応に適用することで水素製造のための高効率な反応系を開発し、電解反応中の活性種および反応機構を明らかにし、実装化に向けた研究開発指針を提言することを目的とした。本論文は以下の 7 章で構成される。

第 1 章「序論」

水電解技術や水以外の反応基質を用いた水素製造法における利点と課題を述べた。また、尿素水の電解改質反応における技術的な課題を述べ、また本博士論文課題に至ったこれまでの研究内容を総括した。それらをもとに本研究の指針と目的を明示した。

第 2 章「アニオン交換膜を用いた尿素水電解改質反応系の開発」

SPE 電解法を用いた尿素水の電解改質反応における各種金属アノードの活性評価を行った。電気化学析出法で作製した Ni/Ti-mesh アノードが尿素水電解改質反応に高い活性を示し、2.0 V 定電圧電解において 140 mA cm^{-2} の電解電流密度が流れ、カソード側で H_2 が選択率 100 % で生成した。さらに 2 室型の電解セルを用いることで純粋な水素を高効率で取り出せることを実証し、水素製造法としての SPE 電解法を用いた尿素水電解反応の有効性を示した。

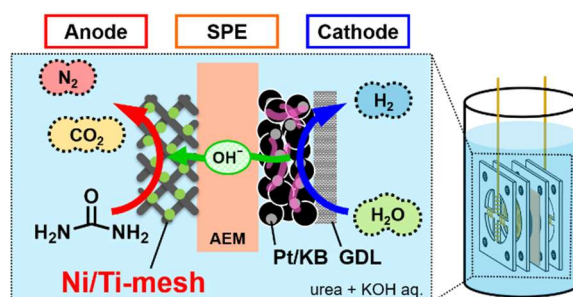


図 1 新規尿素水電解反応系の模式図

第 3 章「尿素水電解反応における Ni 活性点の作用機構の解明」

Ni/Ti-mesh アノードの活性点構造及びその作用機構を明らかにするため XAFS, XPS を用いた特性評価を実施した。その結果、反応前の Ni/Ti-mesh には 2 価の Ni(OH)_2 が主に存在しており、電解反応中には 2 価から 3 価の NiOOH 種に電気化学的に酸化され、さらに反応後には 2 価に戻る事が明らかとなった。この事から Ni/Ti-mesh アノード上での尿素水電解反応は NiOOH と Ni(OH)_2 の酸化還元対による電気化学反応と逐次的化学反応で進行する EC 機構を明らかにした。

第4章「尿素水の電解活性化における反応機構の解明」

Ni/Ti-mesh アノードを用いた尿素水電解反応における反応機構を明らかにするため、アニオン、カチオンクロマトグラフ、質量分析計、紫外可視分光光度計などを用いて物質収支の計算を行った。N₂ や CO₂ 以外に NCO⁻, NO₂⁻, NO₃⁻の生成が観測された。これらの結果から、Ni/Ti-meshアノードを用いた尿素水電解反応においてはC-N結合の開裂によるCO₂, NCO⁻の生成と*NH₂吸着種の逐次的な酸化によるN₂, NO₂⁻およびNO₃⁻の生成が連続して進行する反応機構で進行していることを明らかにした。

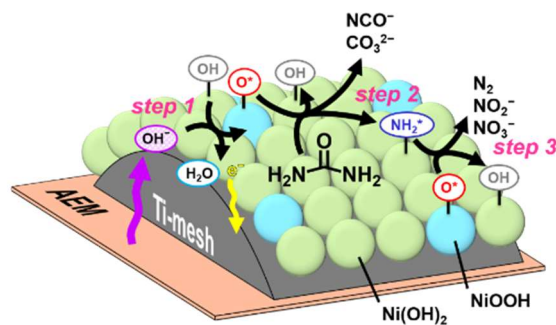


図2. 尿素水電解反応モデル

第5章「中性条件下における尿素水電解反応系の開発」

Ni/Ti-mesh アノードにおける課題であった中性条件下における尿素水電解反応の高効率化を目指し、研究開発を行った。反応速度を決める要因が電極中のOH⁻伝搬性およびアノードの水との親和性であることを明らかにした。種々の検討の結果、KOH浸漬混練アノードが耐久性には課題があるものの、中性条件尿素水電解反応に対して高い活性を示すことを見出した。

第6章「VGCF添加混練アノードによる中性尿素水電解反応」

中性条件尿素水電解に高い活性と耐久性を併せ持つアノード開発を行った結果、Ni(OH)₂/KB + VGCF混練アノードが高活性であることを見出した。本アノードは中性条件の純水電解に対しても極めて高い活性を示した。VGCF添加混練アノードが持つ特異的な構造によりアノード内部の水の分極が誘発され、OH⁻伝搬性が発現したことによるものであると考え、中性条件でも尿素水電解反応や水電解反応など種々の反応に高い活性を示すモデルを提示した。

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尿素水電解反応における反応機構やVGCF添加混練アノードのような電極構造の制御によるOH⁻伝搬性の発現はアニオン交換膜を用いた様々な電解反応に応用可能であり、SPE電解技術の発展のためのブレークスルーとなり得ることを提言した。