

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	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	岡野 歩		審査員主査： Chief Examiner	山中 一郎 教授	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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と、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。

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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 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 価に戻ることが明らかとなった。このことから Ni/Ti-mesh アノード上での尿素水電解反応は NiOOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の酸化還元対による電気化学反応と逐次的な 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、質量分析計などを用い、物質収支計測を行った。 N_2 や CO_2 以外に NCO^- , NO_2^- , NO_3^- 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 CO_2 , NCO^- の生成と $^*\text{NH}_2$ 吸着種の逐次的な酸化による N_2 , NO_2^- および NO_3^- 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。

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、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、 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{KB} + \text{VGCF}$ 混練アノードが高活性であることを見出した。針状 VGCF がアノード内部の水の分極を誘発し、OH⁻ 伝搬性が発現し、中性条件でも尿素水電解改質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。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 エネルギー	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	岡野 歩		審査員主査： Chief Examiner	山中 一郎 教授	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis consists of 7 chapters.

Chapter 1: Introduction

Hydrogen has been paid attention as energy source replaced to fossil fuels, thus development of efficient hydrogen production method has been promised. The electro-reforming reaction of urea aqueous solutions is one of the effective hydrogen production methods, because this reaction has low theoretical voltage and urea is abundant organic resources. The purpose of this thesis is to develop efficient reaction system for the electrolysis of urea aqueous solutions.

Chapter 2: The electrolysis of urea aqueous solutions using anion exchange membrane.

Evaluation of various metal anode for the electrolysis of urea aqueous solutions was conducted. In this screening test, Ni/Ti-mesh anode prepared by electrodeposition method has exhibit high electrocatalytic activity. And it was demonstrated that this system can be used as the efficient pure hydrogen generator by applying to two compartments cell.

Chapter 3: Activation mechanism of Ni active sites on the electrolysis of urea aqueous solutions.

The active species of Ni/Ti-mesh anode was investigated by spectroscopy methods. These analyses were proposed that the electrolysis reaction on Ni/Ti-mesh was proceeded by Electrochemical-Chemical mechanism.

Chapter 4: Explication of reaction mechanism on the electrolysis of urea aqueous solutions.

Material and charge balance for the electrolysis of urea aqueous solutions on Ni/Ti-mesh was identified. Reaction steps and mechanism on Ni/Ti-mesh anode were discussed.

Chapter 5: Development of reaction system for the electrolysis of neutral urea aqueous solutions.

In the electrolysis of urea aqueous solutions at neutral pH condition, it was clarified that the reaction kinetics were determined by OH⁻ conductivity and hydrophilic on the electrode. And KOH soak mixed anode showed high activity for the electrolysis of neutral urea aqueous solutions.

Chapter 6: The electrolysis of neutral urea aqueous solutions using VGCF added mixed anode.

VGCF addition to mixed anode were granted to high durability for the electrolysis of neutral urea aqueous solutions. This effect is originated from the fiber structure of VGCF, it is showed important to adjust the electrode structure.

Chapter 7: Summary

These results obtained in Chapter2~6 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 1copy 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).