

審査の結果の要旨

氏名 内藤 剛大

本論文は「Development of water electrolysis systems at near-neutral pH using concentrated phosphate solutions (中性 pH 濃厚リン酸電解質溶液を用いた水電解システムの開発)」と題し、安価な水素製造手法としての可能性をもつ中性 pH 水電解システムについての基礎検討結果をまとめたものである。本論文は英語で執筆され、6つの章から構成されている。

第1章では、水電解の概況と本研究の目的が記述されている。まず、既存水電解槽の技術的・経済的背景を把握するために、実用化されている水電解槽について、構成材料のコストや性能について言及している。その後、水電解槽のコスト低減に向けた取り組みとして中性 pH 水電解に着目し、中性 pH 水電解の反応機構に対する既往研究の報告を基に、中性 pH 水電解の効率向上に向けた指針と本論文の目的を示している。

第2章では、水電解の半反応のうち酸素発生反応 (OER) において高活性なことで知られる酸化イリジウムの反応機構が総説としてまとめられている。一般に、OER は水素発生反応 (HER) に比べて過電圧が大きいため、OER の反応機構の理解は水電解システムの効率向上の上で重要となる。X 線光電子分光法 (XPS) や X 線吸収分光法 (XAS) などの *in-situ* および *operando* の分光学的研究では、触媒の酸化状態について、赤外吸収分光法やラマン分光法を用いた研究では、*operando* での表面結合種に関する提言をまとめている。また、計算科学的研究では、従来の熱力学に加え速度論の重要性についても言及している。これらの理解を、酸化イリジウム上での OER 触媒サイクルとしてまとめている。

第3章では、中性 pH 水電解の効率向上に寄与する緩衝溶液電解質を対象とし、その溶液物性が中性 pH 水電解の性能に与える影響を、水電解中の物質移動由来の損失として定量評価している。電解質溶液としては中性 pH (pH 7) における溶解度の高さから *M*-リン酸溶液 ($M=Li, Na, K, Cs$) を対象とし、物質移動流束解析を実施する上で重要となる溶液物性の測定を実施している。溶解度に加え、様々な温度と溶液濃度における粘度、導電率の測定結果から、最も大きな物質移動流束が期待できる K-リン酸溶液を電解質として採用している。その後、

水電解中の物質移動流束由来の損失を計算しており、飽和濃度の K-リン酸溶液における損失は 80-100 °C の高温域において、既存の電解槽と同等となる可能性を見出している。続いて、IrO_x陽極と Pt 陰極のモデル電極を用いた二電極系において、高温の K-リン酸溶液中で 10 mA cm⁻² の水電解試験を実施している。その結果、中性 pH 水電解では水電解電圧が酸・塩基性 pH の場合と同等なだけでなく、より高い安定性を示すことを報告している。

第 4 章では、水電解効率を決定する上で重要な要素であるガス分離について検討しており、中性 pH 水電解中に生成するガスのクロスオーバーを効果的に抑制可能かつコスト低減可能なシステムの構築とその水電解性能に関して議論している。クロスオーバーは溶存ガスあるいは気泡として生じる。これらをとともに抑制することが必要となるため、本論文では溶存ガスについては濃厚緩衝溶液の利用、気泡については隔膜の利用を検討している。溶存ガスのクロスオーバーは限界拡散電流密度 j_{lim} として定量評価する事ができるため、 j_{lim} を実験的に測定しており、濃厚 K-リン酸溶液中では水素酸化反応 (HOR) および酸素還元反応 (ORR) の j_{lim} は対象とする水電解電流密度 100 mA cm⁻² の 0.1% 以下であり、濃厚緩衝溶液を用いることで溶存ガスのクロスオーバーを効果的に抑制できることを報告している。次に、気泡のクロスオーバー抑制のために中性 pH で使用可能かつコスト低減が期待できる隔膜について検討し、ガラスシートを選定している。隔膜についてはその性質がクロスオーバーの抑制能だけでなく水電解中の iR 損失にも影響するため、ガラスシートの抵抗率を測定している。この結果、抵抗率低減の上で重要となる気孔率の高さと薄さを両立しているガラスシートでは、100 °C の飽和濃度 K-リン酸溶液中において、既存アルカリ水電解槽に用いられる Zirfon 隔膜に比べ iR 損失を低く抑えることに成功している。また、このシステムによる生成水素純度は 99.9% であり、既存アルカリ水電解槽と同等であることが明らかにしている。さらに、電流密度 100 mA cm⁻² での定電流試験ではセル電圧が 1.56 V と既存アルカリ水電解槽性能に匹敵するうえ、長時間の安定性を示している。これらの結果を受け、中性 pH 水電解は、将来の循環型社会形成の上で重要な役割を果たしうる有望な手法だとしている。

第 5 章では、上記の結果をまとめ、中性 pH 水電解反応への本論文内容の有効性をまとめ、第 6 章にて今後の展望について述べている。

以上、本論文は、溶液化学的手法を用いた基礎検討を通じ、既存水電解槽操作条件である高温・高電流密度域における中性 pH 水電解の実現可能性の高さを提示したものとなっている。一連の研究成果は社会的要求の高い研究分野に重要な知見と方針を与え、進展を促すものであると認められ、さらに化学システム工学の発展にも大いに貢献するものと認定される。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。