

学位論文審査結果の概要

氏名	李 修敏 (LI Xiumin)
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 阿部 敏之
	副査 市村 雅一
	副査 佐川 貢一
論文題目	Development of Nanostructured Electrodes for Electrochemical Water Splitting (電気化学的水分解用ナノ構造電極の開発)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>現在、世界中で変動性の大きな太陽光発電や風力発電などの活用が進んでいるが、発電容量が不安定であることが、これらの再生可能エネルギーを導入する上での制約となっている。そのため、不安定な再生可能エネルギーを水素として一時的に貯蔵し、電力供給量の平準化につなげる Power to Gas が注目されている。電力からの水素製造法として最も一般的な水電解では、通常、水の4電子酸化反応である酸素発生反応（OER）の方が水素発生反応（HER）より大きな過電圧を要する。したがって、水分解反応全体のエネルギー効率が主に OER によって左右されるため、高い活性を示す電極触媒の開発が非常に重要となる。従来は、OER 用電極として Ru や Ir などの貴金属酸化物が使用されてきたが、将来的に水電解技術を本格的に普及させるためには、安価な電極触媒の開発が望まれている。本研究では遷移金属酸化物をベースとしたナノ構造触媒を開発し、両電極の過電圧を大幅に低減させることに成功した。本論文は英語で書かれており全8章で構成されている。</p> <p>第1章では、これまでの水電解用電極触媒の開発及び応用の現状、OER 及び HER の反応機構、熱力学的な特徴、電極触媒の作用機構及び電極性能の分析方法などについてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、ユニポーラパルス電着（Unipolar Pulse Electro-Deposition, UPED）法を用い、カーボンロッド基材上の Co_3O_4 ナノシート状電極触媒の合成について記している。得られた電極を従来法で作製した電極と比較した結果、UPED 法により作製した電極触媒はより均一な構造及び高い触媒活性を示した。実際の OER 過電圧は、$1.0 \text{ molL}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中、10 mAcm^{-2} の電流密度で 275 mV であった。また、Co_3O_4 ナノシートベースの電極の性能をさらに改善するために、焼成処理と組み合わせた多段階電着法により整列した CuO ナノワイヤ@Co_3O_4 ナノシート Core@Shell 構造触媒で炭素繊維電極表面を均一に被覆した電極の作成について記している。実際の過電圧は、$1.0 \text{ molL}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中、10 mAcm^{-2} の電流密度で 258 mV であった。この電極の電子伝導機構及び触媒と電解液の作用機構を解析した結果、CuO ナノワイヤと Co_3O_4 ナノシートの階層的な Core@Shell アレイ構造のスマートなハイブリダイゼーションにより、電極内の電子伝導性及び電解質の電極内への拡散性が向上したことが分かった。第3章では、簡単なワンステップ電着法を開発し、イソギンチャクのような CuO 柱@Co_3O_4</p>	

ナノシート Core@Shell 三次元 (3D) 構造触媒を炭素棒上に形成したことを記している。OER 電極触媒としての触媒性能は著しく向上し、 1.0 molL^{-1} KOH 溶液中、 10 mAcm^{-2} の電流密度で 227 mV の過電圧を有していた。また、 Co_3O_4 ベースの電極触媒の性能を更に向上させるために、ワンステップで新規 Cu キューブ@CoFe 層状二重水酸化物 (LDH) ナノシート Core@Shell 構造前駆体を合成した後、熱酸化処理して $\text{CuO@Fe-Co}_3\text{O}_4$ の Core@Shell 構造触媒が得られることを記している。得られた複合電極は、OER の触媒性能が著しく向上し、 20 mAcm^{-2} の電流密度で 283 mV の過電圧を示した。更に、第 4 章では、電極基板に電着された NiFe LDH の層間間隔を広げるために in-situ インターカレーション法が開発され、NiFe LDH の層間距離を 7.8 \AA から 9.5 \AA に広げることによって、 10 mAcm^{-2} の電流密度で OER の過電圧を 256 mV から 210 mV に低減できることを記している。

第 5 章と第 6 章では新規高活性 HER 電極触媒の開発を記している。まず、カーボンロッド電極上に、高比表面積および三次元多孔質ネットワーク微細構造を有する銀 (Ag) ドープされたワイヤー状モリブデン炭化物 (Mo_xC_y) 電極触媒を開発し、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、 10 mAcm^{-2} の電流密度で 143 mV まで過電圧を低下させることができた。また、より効率的かつ低コストの HER 電極触媒を得るために、熱リン化法と組み合わせた UPED によって、Mn ドープされたリン化コバルト (CoP) 電極触媒を調製した。得られた Mn-CoP 電極は、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、 10 mAcm^{-2} の電流密度で 108 mV の低い過電圧を示し、 1 M KOH 溶液中、同じ電流密度で過電圧はさらに 95 mV に低下した。

第 7 章では、伝統的なアルカリ水電解に加えて、菊のようなアレイ構造を有する PbO_2 電極触媒を開発し、 H_2 生成と同時に酸素よりも付加価値の高い化学品 (HIO_3) をアノード側で生成する研究について記している。 I_2 の酸化に対して、この電極触媒は市販の Pt シート電極より高い触媒活性を示すことを明らかとした。

第 8 章は結言であり、本論文で明らかになった事項をまとめるとともに今後の展望を述べている。

以上を要約すると、本論文にまとめた研究により 5 種類の OER 及び 2 種類の HER 用高性能電極触媒の開発に成功した。これらの電極材料はこれまで報じされたそれぞれ類似材料より高い触媒活性を示した。ここで得られた知見は、安価な水電解用電極触媒製造プロセスの簡略化、高効率化及び低コスト電極を通して、水電解プロセスの実用化に大きく寄与するものである。

本研究の成果は、学位論文の基準を満たす内容を有するものであり、合格に相当すると判断される。

学位論文の基礎となる参考論文

- (1) Xiumin Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula and G. Guan, "In-situ intercalation of NiFe LDH materials: an efficient approach to improve electrocatalytic activity and stability for water splitting," *Journal of Power Sources*, 347 (2017) 193-200.
- (2) Xiumin Li, G. Guan, X. Du, J. Cao, X. Hao, X. Ma, A. D. Jagadale, and A. Abudula. "A sea anemone-like $\text{CuO/Co}_3\text{O}_4$ composite: an effective catalyst for electrochemical water splitting," *Chemical Communications* 51 (2015) 15012-15014.
- (3) Xiumin Li, G. Guan, X. Du, A. D. Jagadale, J. Cao, X. Hao, X. Ma, and A. Abudula. "Homogeneous nanosheet Co_3O_4 film prepared by novel unipolar pulse electro-deposition method for electrochemical water splitting," *RSC Advances* 5 (2015) 76026-76031.
- (4) Xiumin Li, X. Ma, X. Du, J. Zheng, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan. "Silver-doped molybdenum carbide catalyst with high activity for electrochemical water splitting," *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 32780-32785.