

## 学位論文審査結果の概要

氏名	Suchada Sirisomboonchai（スチャダ シリソムブーンチャイ）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 吉田 暁弘
	副査 本田 明弘
	副査 笹川 和彦
論文題目	Developing highly efficient and durable electrocatalysts for water splitting over a wide pH range（幅広い pH 領域で高い耐久性を持つ高性能水電解用電極触媒の開発）
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>水電気分解は再生可能エネルギーを介して水を水素エネルギーやその他の化学物質などに変換する有望なプロセスと考えられる。水電気分解では2つの半電池反応（酸素発生反応（OER）と水素発生反応（HER））が同時に発生する。HERの2電子移動反応と比較して、OERは4電子移動反応であり、速度論的に遅いため、常に電気化学的な水分解の全体効率に大きな影響を及ぼす。これまでの先行研究では、最も効率的なOER電極触媒は二酸化イリジウム（IrO<sub>2</sub>）または二酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）で、最も効率的なHER電極触媒は白金（Pt）またはPtベースの合金と報告されているが、それら資源の希少性と高価格は産業用途を制限している。本研究では、幅広いpH範囲かつ高効率で耐久性のある水分解を実現するために、資源的に豊富で低コストの遷移金属ベースのナノ構造電極触媒の開発に焦点を当て、新しい電極触媒の開発を行った。本論文は英語で書かれており全部で5章から構成されている。</p> <p>第1章では、HER及びOERに適用する様々な電極触媒、特に幅広いpH範囲の電解質でHERとOER両方に使える二機能電極触媒について概説した。更に、電気触媒開発に関する課題を議論し、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、本研究で開発した新規OER電極触媒について記述している。二段階の水熱合成と焼成プロセスを組み合わせ、ニッケルフォーム（NF）電極基板上に、階層型NiOマイクロフレーク@NiFe-LDHナノシートコアシェルアレイを創製し、得られた複合電極触媒はOERに対して、10 mA cm<sup>-2</sup>の標準電流密度で265mVの低い過電圧を示した。さらに、超音波を介して有機溶液で処理した触媒は、イオン輸送とガス拡散により大きなチャンネルを提供し、電荷遷移抵抗が明らかに低下して、見かけの活性と長期安定性が向上された。最適化されたNiO@NiFe-LDH複合電極触媒は、50および100 mA cm<sup>-2</sup>の高電流密度でも、50時間にわたって優れた長期安定性を示した。</p> <p>第3章では、ユニークなナノ構造を持つバインダーフリーのNiCoP-カーボンナノコンポジット（NiCoP-C（TPA））は、水熱合成法でNFにテレフタル酸誘起されたNiCo二金属化合物前駆体フィルムを堆積させた後、Ar雰囲気での焼成プロセスとNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>による連続リン酸化処理により、初めて</p>	

電極基板上にコーティングすることに成功した。また、得られた電極触媒には、NiCo 両金属リン化合物ナノ粒子がグラファイトカーボンとよく結合し、NiCo 合金も炭化プロセスで形成されたことによって、優れた触媒性能に大きな影響を与えたことを明らかにした。開発した電極触媒を用いた実験結果として、アルカリ性電解液中において  $78\text{mV}@10\text{mAcm}^{-2}$  の過電圧、 $73.4\text{mV dec}^{-1}$  の小さなターフェル勾配、約 94% のファラデー効率および高電流密度での長期安定性を示した。また、酸性電解質においては  $94\text{mV}@10\text{mA cm}^{-2}$  の過電圧、 $81.1\text{mV dec}^{-1}$  のターフェル勾配、および長期安定性を備えた HER 特性も示した。更に、中性電解質においては、 $112.5\text{mVdec}^{-1}$  のターフェル勾配を伴う  $248\text{mV}@10\text{mAcm}^{-2}$  の比較的高い過電圧が得られた。

第 4 章では、電極触媒の固有活性を改善するために、触媒の欠陥構造の設計及び原子価状態の調整によって反応物または中間体の分解に、より多くの吸着サイトおよび活性サイトを有する  $\text{CuO}_x$  ナノワイヤー@ $\text{NiMnO}_x$  ナノシート ( $\text{CuO}_x$  NWs @  $\text{NiMnO}_x$  NSs) 二官能性電極触媒を開発した。 $\text{NiMnO}_x$  ナノシートには不活性な基底面の部分的な亀裂を伴う散乱欠陥と転位を伴う多数の空孔があり、余分な活性エッジサイトと配位不飽和スピネル結晶をもたらすことを明らかにした。また、Ni および Mn 元素の原子価状態は、印加電位下で欠陥が修正され、最初の  $\text{NiMnO}_x$  と比較すると、OER 中にはより多くの  $\text{Ni}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が形成されたが、HER 中には  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{3+}$  に変換されたことを明らかにした。金属元素のこれらの制御可能な原子価状態の変化は、 $\text{NiMnO}_x$  に全体的な水の電気分解に触媒効果を高める能力を与え、その結果、 $\text{CuO}_x$  NWs @  $\text{NiMnO}_x$  NSs 二官能性電極触媒は、アルカリと中性電解質中の HER と OER の両方で高い性能をもたらすことを明らかにした。更に、この二機能電極触媒を使用した 2 電極の全体的な水電解システムは、アルカリ電解質と中性電解質でそれぞれ 1.62 と 1.75V の低いセル電圧と、標準電流密度  $10\text{mA cm}^{-2}$  で長期安定性も示した。

第 5 章は結言であり、本論文で明らかにした知見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、本論文では OER 用のコア@シェル型ヘテロ構造を有する電極触媒や、HER 用の非常に効率の高いテレフタル酸誘導したバインダーフリーナノ複合電極触媒、OER と HER 両方も高い活性及び安定性を示すコア@シェル型ナノ構造電極触媒などを開発した。ここで得られた知見は低コストかつ幅広い pH 領域で高い耐久性を持つ高性能な遷移金属ベースのナノ構造電極触媒の開発に大きく寄与するものと考えられる。

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として、合格に相当すると認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- ① **Suchada Sirisomboonchai**, Xiumin Li, Nutthaphak Kitiphapiboon, Rinrada Channoo, Shasha Li, Yufei Ma, Suwadee Kongparakul, Chanatip Samart, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Fabrication of  $\text{CuO}_x$  nanowires@ $\text{NiMnO}_x$  nanosheets core@shell-type electrocatalysts: crucial roles of defect modification and valence state for overall water electrolysis (コア@シェル型の  $\text{CuO}_x$  ナノワイヤー@ $\text{NiMnO}_x$  ナノシート電極触媒の製造：水の全電気分解における欠陥修飾と原子価状態の重要な役割)," *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 16463-16476.
- ② **Suchada Sirisomboonchai**, Shasha Li, Akihiro Yoshida, Suwadee Kongparakul, Chanatip Samart, Yasuki Kansha, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, " Terephthalic acid induced binder-free NiCoP-carbon nanocomposite for highly efficient electrocatalysis of hydrogen evolution reaction (水素発生反応用のテレフタル酸誘導されたバインダーフリーNiCoP-カーボンナノコンポジット高性能電極触媒) ," *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 4651-4658.
- ③ **Suchada Sirisomboonchai**, Shasha Li, Akihiro Yoshida, Xiumin Li, Chanatip Samart, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, " Fabrication of NiO microflake @ NiFe-LDH nanosheet heterostructure electrocatalysts for oxygen evolution reaction (酸素発生反応用の NiO マイクロフレイク @ NiFe-LDH ナノシートヘテロ構造電極触媒の製造) ," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 2327-2334.