

論文内容要旨 (和文)

2023年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 原田 祐弥

論文題目 Development of Sustainable Electrocatalysts for Energy Conversion and Storage
(エネルギー変換貯蔵に向けた持続可能な電極触媒の開発)

本博士論文は、再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力の効率的な変換と貯蔵を可能にする“持続可能な”新規電極触媒の開発を目的として論述する。本目的達成へ向けに行った材料アプローチを3つに大別し、次のような構成および要約に基づいて論述した。

第1章：序論

持続可能なエネルギー体制への転換には、再エネの積極的導入が不可欠である。これには、太陽光や風力といった再エネ源を安定した基本電力とするため、エネルギー変換貯蔵技術の確立が不可欠である。大規模な変換貯蔵には電解が注目されており、水を水素に変換する水素発生反応(HER)が有望な候補とされる。しかし、この電気化学反応の電極触媒技術には、高い過電圧要求、希少金属依存などの課題がある。これらを克服するため、豊富な元素を使った活性の高い触媒開発を目指す。本研究は3つの異なる材料戦略を採用し、それぞれを詳細に検討した。

第2章：水素結合導電性高分子触媒(HCPC)

酸性媒体用のHER触媒はその高い腐食的環境から、白金等の貴金属触媒が中心的に利用されるためこの代替が求められる。近年HCPCは、有望な材料アプローチとして注目されている。本研究では3つの高分子を検討した。まず、ポリニュートラルレッドでは 10mAcm^{-2} 基準の過電圧(η_{10})が222 mVという比較的高い性能を達成した。更に、素過程のうち、原子化水素のマイグレーション(Tafel過程)が律速していることが明らかになり、反応サイトの高密度化と近接化が更なる活性化に有効であるという構造設計指針を獲得した。次に、ポリドーパミンを電解重合によって電極に修飾したところ、HER活性な単位構造であるジヒドロキシインドール構造の高密度化に成功し、104 mVという極めて低い η_{10} を達成した。最後にDNA塩基の高分子化を試み、チミン以外が重合体を形成した。そのうち、ポリグアニンのみがHERに対して触媒活性を持つことを明らかにし、高分子鎖中の水素結合構造の密度が活性に寄与することを見出した。

第3章：フラクタル構造を有するメソポーラスNi電極触媒

アルカリ媒体中のHER活性は、酸性媒体よりも反応速度論的に不利であり、比較的大きな過電圧を要する。そこで、電極表面の微細構造制御による実表面積増大によってHER電流値の向上させることが必要である。電解浴に3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールを添加し、析出したメソポーラスNi薄膜は、フラクタルな薄膜成長した(次元1.28)ことが明らかになった。更に平滑なNi薄膜と比較すると、117倍の表面積を有し自立型のNi薄膜としては最高性能の63 mVの η_{10} を達成し、高比表面積化がHER電流値の向上に有効であることを見出した。

第4章：高分子/金属ハイブリット電極触媒

近年、高分子と金属の複合化は、電極表面の反応中間体の安定や局所的pH環境の制御を可能にし、電極触媒性能の向上が期待できる。Niとポリ-L-リシンの複合化による、電極表面の局所的pH低減およびHER電流向上を試行した。薄膜中Niの比表面積の低下のために正味のHER電流の向上は確認できなかったが、単位比表面積当たりの電流値は向上したことから、有機高分子との複合化による活性向上を実証した。

第5章：総論

最終章では各章の材料アプローチの理想的な触媒構造について提言した。加えて、それらを比較し、各アプローチの特性と潜在性について議論した。最終的には、今後の電極触媒の研究に関する総合的な展望を述べた。

論文内容要旨 (英文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 原田 祐弥



論 文 題 目 Development of Sustainable Electrocatalysts for Energy Conversion and Storage

This doctoral thesis details the development of electrocatalysts for efficient conversion and storage of electricity from renewable energy via electrolysis. It comprises five chapters: an introduction, three chapters on different material strategies, and a conclusion.

Chapter 1: Introduction

This chapter the necessity of electrolysis as a scalable energy conversion and storage technology for a sustainable energy system transition, emphasizing the role of electrolysis and the hydrogen evolution reaction (HER).

Chapter 2: Hydrogen Bond Conductive Polymer Catalysts (HCPC)

Focusing on HCPCs, this chapter explores polymers, thereby poly-neutral red and polydopamine-modified electrodes, achieving low overpotentials. It also investigates the polymerization of DNA bases (adenine, guanine, cytosine, thymine), finding only polyguanine as an effective catalyst, indicating catalytic activity improve with hydrogen bonds density.

Chapter 3: Mesoporous Ni Electrode Catalysts with Fractal Structure

This chapter presents the development of mesoporous Ni films with fractal growth to enhance HER performance in alkaline media, demonstrating improved electrochemical surface area and reduced overpotential.

Chapter 4: Polymer/Metal Hybrid Electrode Catalysts

Examining the hybridization of Ni and Poly-L-lysine, this chapter shows enhanced catalytic activity in alkaline media, underscoring the potential of polymer-metal hybrids.

Chapter 5: Conclusion

The thesis concludes with proposals for ideal catalyst structures, comparing the potential of different approaches and offering a comprehensive perspective on future electrode catalyst research, emphasizing the need for innovative solutions in renewable energy.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和6年 7月 29日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 吉田 司

副査 東原 知哉

副査 松井 弘之



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 原田 祐弥		
論文題目	エネルギー変換貯蔵に向けた持続可能な電極触媒の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2024年 7月 22日～ 2024年 7月 29日
論文公聴会	2024年 7月 29日	場 所	11号館2階 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2024年 7月 29日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は全7章で構成される。第1章では研究背景及び電極触媒開発の最新動向や求められる技術水準が述べられている。太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーでは、気象条件によって必然的に発電量が変動するため、これを基幹電力とするためには余剰電力を貯蔵輸送、オンデマンド利用可能な化学燃料に変換する技術確立が重要であり、水素発生反応(HER)を担う電極触媒が重要な材料となる。これを社会実装し持続可能な技術とするためには、希少元素や高エネルギープロセスを排除した触媒開発が必要である。また、実用的な高速電解 (10 mA cm^{-2} 以上) に要する過電圧 (η_{10}) の低減を達成するために、本研究において有機材料および遷移金属に着目する背景を述べている。第2-4章では、酸性電解用の電極触媒として、反応中間体を安定化させる水素結合性官能基やヘテロ原子を導入した水素結合性導電性高分子触媒(HCPC)の合成と評価に取り組んだ。まず2章では、ニュートラルレッドの電解重合機構を電気化学水晶振動子(EQCM)法によって明らかにし、水素化された中間体のカップリング(Tafel過程)による H_2 脱離が反応律速であることを電気化学その場分光分析から見出し、反応サイトの高密度化が活性向上に有効との結論を得た。第3章ではDNAを構成する核酸の熱CVD重合成膜を試み、チミン以外が重合体を与え、ポリグアニンのみがHER活性を持つことを見出した。分子鎖間の水素結合構造の高密度化がTafel過程の促進および触媒活性向上に寄与することを明らかにした。第4章ではポリドーパミンの電解重合電位を貴とする程、活性なジヒドロキシインドール型の密度が増大し、白金に匹敵する $\eta_{10}=104\text{ mV}$ を達成し、化学的微構造制御による活性向上を果たした。第5章ではアルカリ電解用のHER触媒として、フラクタル構造を持つメソポーラスNi薄膜を3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールを構造制御剤と電解製膜し、平滑なNi箔に対して117倍の高比表面積化と世界最高水準の $\eta_{10}=63\text{ mV}$ を達成し、活性表面の拡大の有効性を実証した。第6章では前章のNi電析浴にポリ-L-リシンを添加してNiと複合化し、アルカリ電解におけるカソード表面の局所的pH低減によるHER電流向上を試み、有機高分子との複合化による活性向上を確認した。第7章では得られた成果に基づき、持続可能な技術としてのエネルギー変換電極触媒の開発に対する課題と展望を整理している。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究成果について2報の論文を筆頭著者として発表済み、3報が投稿準備中であり、16件の学会発表を行っている。上記より、博士論文審査基準を全て満たしていることから学位論文審査合格と判断した。なお本論文について、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は学位論文に関連する分野について30分の質疑応答を実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。