

Title	階層的構造を有する触媒によるアスコルビン酸の電気化学的酸化
Author(s)	HASAN, MD. MAHMUDUL
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17771
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	HASAN, Md Mahmudul		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 533 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 24 日		
論文題目	Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid by Hierarchical Catalysts		
論文審査委員	主査	長尾祐樹 北陸先端科学技術大学院大学	准教授
		松見紀佳 同	教授
		金子達雄 同	教授
		都英次郎 同	准教授
		藤ヶ谷剛彦 九州大学	教授

論文の内容の要旨

The research mainly focuses on the preparation of metal catalysts with hierarchical structures for ascorbic acid (AA) oxidation. I have synthesized non-Pt-based electrocatalysts. The improvement in the AA electrooxidation leads to the construct of a direct alkaline AA-based liquid fuel cell (DAAFC) system. The DAAFC does not release any toxic chemicals or gases. The DAAFC can solve two problems at a time. I could reuse waste materials (Vitamin C containing fruits and vegetables) to extract AA and generate clean electricity from it. So DAAFC system could help us in achieving sustainable development goals. In this study, I have explored potential anode catalysts for the improvement of AA electrooxidation.

I have developed unique hierarchical metal catalysts to improve AA electrooxidation. The well-growth Ag dendrite structures are prepared by a simple electroless deposition technique and applied for AA electrooxidation for the first time. The Ag catalyst is applied for the kinetic study of the AA electrooxidation because the Ag could prevent the electrode fouling during AA electrooxidation. The kinetic study helped us to understand the two electrons transfer process during AA electrooxidation. To improve the performance of the AA electrooxidation I have applied Pd-based catalysts.

A controlled electrodeposition technique is further developed for the preparation of unique Christmas-tree-shaped Pd nanostructures. The many sharp edges of these nanostructures provide more active sites for electrocatalysis. The unique Christmas-tree-shaped Pd nanostructures are applied for the AA electrooxidation in the alkaline condition. The AA electrooxidation is enhanced by these unique structures of Pd metal. The greater improvement in the AA oxidation leads us to choose Pd-based anode catalysts for DAAFC.

For the practical use of Pd-based catalyst for the DAAFC system, I have further developed Pd nanoparticles incorporating reduced graphene oxide (rGO) and multiwall carbon nanotube (MWCNT) composite by the chemical reduction process. The Pd/rGO/MWCNT catalyst showed excellent AA electrooxidation in the alkaline condition. Next, I have constructed the DAAFC system by using Pd/rGO/MWCNT catalyst. The maximum power output is 9.5 mW/cm² at 60 °C. The DAAFC result enlightens us about the use of AA as a fuel to generate clean energy in near future.

Keywords: Hierarchical structures, Ascorbic acid, Ag dendrite, Christmas-tree-shaped Pd nanostructure, Alkaline fuel cell.

論文審査の結果の要旨

本論文では、廃棄された果実等から抽出可能なアスコルビン酸（ビタミン C）を燃料に想定した燃料電池のアノード材料を開発し、燃料電池で発電に成功した。アスコルビン酸は酸化された物質の毒性が低く、再生可能資源であることから、メタノールのような従来の液体燃料の代替燃料として研究されている。Hasan 氏は、階層構造を有するアノード触媒を合成・検討した結果、アルカリ下で既報の中で最も酸化電流密度を示す電極触媒を開発するに至った。また、本材料を燃料電池に適用し、発電が可能であることを示した。得られた結果は、当該分野に重要な知見を与えるに至った。

第 2 章では、ガラス状炭素(GC)電極上に銀の階層的ナノ構造を合成した。還元剤や電気化学的還元を用いずに合成する **electroless deposition** 法を見出し、銀のデンドライトナノ構造を得た。構造の同定からフラクタル次元(D)は 2.4 であり、銀表面はほとんど酸化されていないことも明らかにされた。電気化学的な評価から、アスコルビン酸の電気化学的酸化反応の律速段階は、電位の掃引速度に依存することが明らかにされ、反応メカニズムが提案された。また、アスコルビン酸が酸化される際に、銀が一時的に酸化され触媒として機能し、アスコルビン酸が酸化された後に金属状態に戻ることも提案された。

第 3 章では、銀よりもアルカリ耐性の高いパラジウムを金属として選択し、アスコルビン酸を電気化学的に酸化する階層的ナノ構造の合成が GC 上で電気化学的還元により検討された。還元電位と還元時間を最適化することで、アルカリ下で過電圧が低く、かつ酸化電流密度が大きいクリスマスツリー状のナノ構造が得られた。種々の測定から、得られたナノ構造はアスコルビン酸への電気化学的酸化の選択性が高く、酸化電流密度が第 2 章の銀デンドライトと比べて約 4 倍と高い性能を有する階層的ナノ構造体が得られた。

第 4 章では、燃料電池への応用のために GC 電極を用いずに、還元された酸化グラフェンと多層カーボンナノチューブを含むパラジウムナノ粒子がアノード触媒として合成された。アルカリ下でのアスコルビン酸の電気化学的酸化の電流密度は、過去の文献において最も高い 17.63 mA cm^{-2} を示した。この電極触媒をアニオン交換膜型燃料電池のアノード触媒として適用され、膜-電極接合体の作成方法が最適化された。その結果、理論起電力と同等の 0.85 V が得られた。セル温度やアスコルビン酸水溶液の流速等を検討し、最大出力として 9.5 mW cm^{-2} が得られた。発電状況や還元されたグラフェンや多層カーボンナノチューブの役割について検討及び考察が行われた。以上、本論文は、階層的ナノ構造を用いたアスコルビン酸の電気化学的酸化について新たな知見と将来展望を与えたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認められた。