

## 学位論文審査結果の概要

氏 名	Nutthaphak Kitiphapiboon (ナッタパック ギティパットピブーン)
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿 布 里提
	副査 岡 崎 雅明
	副査 阿 部 敏之
	副査 久 保 田 健
論 文 題 目	Development of highly efficient electrocatalysts for fresh and seawater electrolysis under high current density (高電流密度下の淡水及び海水電解用高性能電極触媒の開発)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>再生可能エネルギー電力を使用し、豊富な海水から電気分解で水素を製造する方法は最も持続可能な手法として期待され、現在、アルカリ水電解は唯一工業的に稼働している水電解プロセスである。しかしながら、現状のアルカリ水電解技術は真水しか使用できないという制約があり、海水からの水素製造が実用化に至っていない理由の一つとして、海水中の塩化物イオンが有毒な塩素ガスに変わり、装置を劣化させ生活環境に漏れ出すことが課題となっている。また、塩素生成を抑制するために、海水電解の前工程に設けられた脱塩プロセスが水素製造コストの増加要因となっており、またこれまでに開発された多くの触媒材料は耐食性が悪く、電流密度が高いほど塩素発生率が高い。一方、再生エネルギーには季節や天候などによる出力（発電）変動が大きく、特に太陽光や風力発電の導入拡大を進める上で、変動する電源下でも水電解を可能にし、かつ鹹水・海水など塩化物イオンを含む水を直接電解する技術の開発が求められている。本研究では、地球上に豊富に存在する海水から、より効率的に水素を製造するために、高価な貴金属触媒を使わずに低過電圧下で高電流密度を示し、塩素を発生しない安価かつ高耐食性触媒が開発された。本論文は英語で執筆されており、全5章で構成されている。</p> <p>まず、水熱合成と焼成プロセスの組み合わせにより、カーボンペーパー電極基板上にコア@シェル構造を有する <math>\text{CuVO}_x</math> ナノベルト@<math>\text{NiO}</math> ナノシート電極触媒を合成した。得られた電極はアルカリ性淡水溶液中で顕著な水素発生性能（低過電圧 74 mV 下で電流密度 <math>10 \text{ mA cm}^{-2}</math> に到達）と、高い反応速度（ターフェル勾配：<math>60.8 \text{ mVdec}^{-1}</math>）及び <math>300 \text{ mA cm}^{-2}</math> の高電流密度まで優れた安定性が示された。このような高い電極触媒性能を実現したことは、反応中に <math>\text{VO}_x\text{-Cu}_2\text{O}</math> 活性種の生成に伴う酸素空孔の増加が主な要因の一つとされた。また、層状の <math>\text{NiO}</math> ナノシートシェルは、多数の活性部位と超親水性表面を提供し、水分子の吸着に伴う <math>\text{H}_{\text{ads}}</math> 中間体への分解を効果的に促進したとも考察された。さらに、<math>\text{H}_{\text{ads}}</math> から <math>\text{H}_2</math> への変換の反応活性は、豊富な酸素欠陥を持つ <math>\text{VO}_x\text{-Cu}_2\text{O}</math> コアによって改善される可能性があることを明らかにした。</p> <p>次に、簡単な腐食プロセスに続き、迅速で穏やかな硫化プロセスを経て、ニッケルフォーム (NF) 上に <math>\text{FeNiS}_x/\text{NiFe}(\text{OH})_x</math> 電極触媒を創製した。得られた電極は、アルカリ模擬海水 (<math>1\text{M KOH} + 0.5\text{M NaCl}</math>) 中の酸素発生反応 (OER) に対して、270 mV の低い過電圧で <math>100 \text{ mA cm}^{-2}</math> の高電流密度を示したほか、</p>	

工業レベルの電流密度  $1 \text{ A cm}^{-2}$  でも腐食せず機械的安定性を維持した。また、DFT(密度汎関数理論)計算により、電極触媒  $\text{FeNiS}_x/\text{NiFe}(\text{OH})_x$  は塩素発生反応 (CIER) に対して OER への選択性が高いことを明らかにした。その主な要因としては、触媒中の酸素サイトの S 置換により \*OH と \*O の間の自由エネルギーギャップを効果的に減少させたためと考察された。さらに、この触媒を二機能性電極触媒として二電極電解セルに使用し海水電気分解を行った結果、 $10 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $1.60 \text{ V}$  の低いセル電圧を示し、産業レベルの電流密度 ( $1 \text{ A cm}^{-2}$ ) でも  $2.81 \text{ V}$  の低いセル電圧で 100 時間安定な状態を維持し高効率で水素発生を実現した。

最後に、二段階の水熱合成法によって、NiFe 層状複水酸化物 (NiFe-LDH) 層を NF の表面に形成した  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤにコーディングさせ、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$  複合触媒ベースの電極を試作した。アルカリ模擬海水と実海水を使った水電解試験の結果、この電極はそれぞれ 219 と 245 mV の低過電圧下で OER に対して  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  の高電流密度を示し、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤの NiFe-LDH 層は  $\text{Cl}^-$  の保護層として機能し、CIER とアノードの浸食を防ぐと同時に、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤの活性表面積と触媒活性が改善された。また、触媒中の  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  などの高原子価状態は、OER に重要な役割を果たしたと明らかにした。さらに、この触媒を二機能性電極触媒として二電極電解セルに使用し海水の電気分解を行った結果、 $10 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $1.56 \text{ V}$  の低いセル電圧を示し、 $100 \text{ mA cm}^{-2}$  の高電流密度でも 100 時間以上の優れた安定性があることが示された。

以上を要約すると、本論文では高電流密度下の淡水及び海水電解用の高効率な電極触媒を開発したものであり、開発された電極触媒は実海水電解触媒の候補として有望であることが示唆される。得られた成果は低コスト・高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である。したがって、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、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) **Nutthaphak Kitiphapiboon**, Meng Chen, Xiumin Li, Changlin Liu, Shasha Li, Junli Wang, Shang Peng, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Heterointerface Engineering of  $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiCo-LDH}$  Core-shell Structure for Efficient Oxygen Evolution Reaction under Intermittent Conditions(断続的な条件下での効率的な酸素発生反応に適用する  $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiCo-LDH}$  コアシェル構造電極触媒の開発)," *Electrochimica Acta*, 435(2022)14143810
- (2) **Nutthaphak Kitiphapiboon**, Suchada Sirisomboonchai, Meng Chen, Shasha Li, Xiumin Li, Jiwei Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Facile fabrication of O vacancy rich  $\text{CuVO}_x$  nanobelt@NiO nanosheet array for hydrogen evolution reaction (水素発生反応のための酸素空孔が豊富な  $\text{CuVO}_x$  ナノベルト@NiO ナノシートアレイ触媒の簡易調製)," *Electrochimica Acta*, 405 (2022) 13962
- (3) **Nutthaphak Kitiphapiboon**, Meng Chen, Changrui Feng, Yifan Zhou, Changlin Liu, Zhongbao Feng, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Modification of spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  nanowire with NiFe-layered double hydroxide nanoflakes for stable seawater oxidation (安定した海水酸化のためのスピネル  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ナノワイヤで修飾された NiFe 層状複水酸化物ナノフレイク触媒の創生)," *Journal of Colloid & Interface Science*. 632(PartA)(2023) 54-64.