

## 学位論文審査結果の概要

氏名	陳萌 (Chen Meng、チン モン)
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 久保田 健
	副査 岡崎 雅明
論文題目	Development of High-performance Electrocatalysts for Hydrogen Production from Fresh and Seawater Splitting (淡水および海水電解による水素製造のための高性能電極触媒の開発)
審査結果の概要 (2,000字以内)	
<p>水電解によるグリーン水素製造はカーボンニュートラルの実現に役立つ有望な技術であり、特に海水は地球上の水資源の約 97% を占めているため、将来的には持続可能な海洋エネルギーを用いて、淡水電解に代わる海水電解による水素生産がますます魅力的に成長する可能性を秘めている。しかし、海水を電気分解するとき海水中の塩素イオン (Cl<sup>-</sup>) 濃度が高いため、塩素ガス発生反応や次亜塩素酸塩生成反応などは常に陽極において酸素発生反応 (OER) と競合するほか、陽極と陰極両方で同時に塩化物腐食が発生するなどの課題があり、電極触媒には高い OER 選択性と塩化物腐食に対する優れた耐性が求められている。この論文は、淡水と海水の両方に適用が可能で、特に天然海水ベースの電解質であっても、高電流密度域でも効率的に電解できる最先端の電極触媒の開発に焦点を当てた内容になっている。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>まず、水素発生反応 (HER) 用の非貴金属ベースの電極触媒を合成し、HER 電極触媒に効果的な界面を構築するために、エピタキシャル成長技術を用いてニッケル発泡体 (NF) 上に形成された 1 次元 (1D) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ナノワイヤの表面に NiS 成長が行われ、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiS ヘテロ構造触媒を創生した。Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiS ヘテロ接合界面は強い電荷移動の恩恵を受けて、単一成分 (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> または NiS) 触媒と比較して、d バンド中心がダウンシフトし、Ni の原子価状態と H 吸着を効果的に最適化され、HER 活性は大幅に改善された。得られた Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiS-250/NF 電極は、1 M KOH 淡水ベース電解質を用いた場合、顕著な水素発生特性 (10 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で 129 mV という低い過電圧) と高い反応速度 (75.5 mV dec<sup>-1</sup> の小さなターフェル勾配) を示したほか、50 時間以上の優れた耐久性も示した。本研究成果は、新たな高性能 HER 用硫化ニッケルベース触媒設計などにつながることで期待される。</p> <p>水電解プロセスのスケールアップを実現するには、広い pH 環境での水素発生反応 (HER) に費用効果の高い電極触媒の設計と合成が重要であるため、ヘテロ構造を持つ Zn-VO<sub>x</sub>-Co 二次元 (2D) ナノシート電極触媒を創生した。ここで、安易な電気化学的アプローチを通じて、触媒を炭素繊維紙 (CFP) 上に合成した。得られたナノシートはヘテロ構造を持つ VO<sub>x</sub>-Co 非晶質相および Zn-Co 結晶相で構成さ</p>	

れた。密度汎関数理論 (DFT) 計算により、Zn と VO<sub>x</sub> のデュアルドーピングが Co の d バンド中心を最適化され、触媒の特異な活性点には吸着された H が脱着する時のエネルギーが少なく済むことになり、固有の HER 電極触媒の活性が強化されたことが明らかにされた。その結果、最適な触媒を使用することにより、10 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で 46 mV という低い過電圧を示したほか、1 M KOH 淡水ベース溶液で 36 時間にわたる長期の電気化学的安定性を達成した。本研究成果は、デュアルドーピングによって、触媒表面制御と d バンド構造の最適化が可能となり、独自の結晶/非晶質ヘテロ構造を備えた電極触媒を設計するための新しい道が開けることも期待される。

最後に、高塩素環境において安定かつ高効率な海水電気分解を行うために、ヘテロ構造を持つ新しいホウ素 (B) ドープ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル型電極触媒を合成した。この電極触媒は B 種の導入により、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電子配置が効果的に最適化され、隣接する O から Fe<sub>Oh</sub> への電子移動のエネルギー障壁が大幅に低下して、反応プロセスが促進されることが明らかにされた。海水を用いた OER の評価の結果、60 °C、100 mA cm<sup>-2</sup> の高電流密度で 330 mV という低い過電圧と、次亜塩素酸塩や腐食は発生せずに 200 時間以上の連続試験で高い安定性を達成した。本研究は、海水電解におけるスピネル型酸化物に固有な活性を高めるために新たな指針を提示できると考えられる。

以上を要約すると、本論文では淡水および海水電解による水素製造のための 3 つの最先端高性能電極触媒を開発したものであり、これらの電極触媒は淡水や海水電解触媒の候補として有望であることが示唆されている。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) **Meng Chen**, Qing Su, Nutthaphak Kitiphapiboon, Juan Zhang, Changrui Feng, Shasha Li, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, Yufei Ma and Guoqing Guan, "Heterojunction engineering of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiS nanowire for electrochemical hydrogen evolution (ヘテロ接合工学による電気化学的水素発生用 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiS ナノワイヤ触媒の創生)," *Fuel*, 331(2023) 125794.
- (2) **Meng Chen**, Jianbin Liu, Nutthaphak Kitiphapiboon, Xiumin Li, Junli Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Yufei Ma and Guoqing Guan, "Zn-VO<sub>x</sub>-Co nanosheets with amorphous/crystalline heterostructure for highly efficient hydrogen evolution reaction (高効率な水素発生反応におけるアモルファス/結晶ヘテロ構造を有する Zn-VO<sub>x</sub>-Co ナノシート状触媒の創生)," *Chemical Engineering Journal*. 43 (2022) 134329.
- (3) **Meng Chen**, Nutthaphak Kitiphapiboon, Changrui Feng, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, Yufei Ma, Kai Yan, and Guoqing Guan, "Tuning octahedron sites in MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel by boron doping for highly efficient seawater splitting (スピネル型酸化物 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の八面体サイトにホウ素ドーピングによる高効率海水電解触媒の創生)," *Applied Catalysis B: Environmental*, 330(2023) 122577.
- (4) **Meng Chen**, Nutthaphak Kitiphapiboon, Changrui Feng, Abuliti Abudula, Yufei Ma, and Guoqing Guan, "Recent progress in transition-metal-oxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in natural seawater splitting: A critical review (海水電解中の酸素発生反応における遷移金属酸化物ベース電極触媒の最近の進展: クリティカルレビュー)," *eScience*, 3(2)(2023) 100111.