

学位論文審査結果の概要

氏 名	FENG CHANGRUI (フェン チャンルイ)
学位論文審査委員氏名	主査 阿布 里提
	副査 官 国清
	副査 阿部 敏之
	副査 吉田 暁弘
	副査 島田 照久
論 文 題 目	Development of High-entropy Electrocatalysts for Seawater Splitting (海水電解用高エントロピー電極触媒の開発)
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>水素は種々の方法により製造できるが、環境への影響と資源の観点から、無尽蔵にある海水から水素を得ることには大きな価値がある。また、再生可能エネルギー由来の電力を活用した水電解による水素製造は将来の有力な候補として注目されている。しかし、海水電解の場合、塩素発生反応(CER)は酸素発生反応(OER)よりも速度論的にはるかに有利なため、毒性と強い腐食性を持つ塩素ガスの発生と電極(OER)構造の破壊と劣化を引き起こす課題がある。また、電極にはイリジウムや白金、ルテニウムなどの貴金属触媒が使用されコストの増大を招いている。本研究では、水素製造のための海水電解用電極の創製を目指し、安価な元素を使用しつつも水素発生反応(HER)と OER の両反応に対して高活性と高耐久性を示すことに加えて、高い OER 選択性と低過電圧下でも大きな電流密度を示す電極触媒の開発に成功した。本論文は英語で書かれており全部で 5 つの章から構成される。その内容を以下に要約する。</p> <p>第 1 章では、水電解による水素製造技術の現状と課題を踏まえ、海水の電気分解におけるセルの構成材料と課題、本研究に用いた装置、実験方法及び分析方法などについて詳細に述べた上で、高活性・高耐久性を両立する海水電解用電極触媒材料に焦点を絞り、その技術開発動向を整理議論しながら本研究の目的について述べている。</p> <p>第 2 章では、簡便なワンステップ水熱合成法プロセスに硫化プロセスを組み合わせることで、ニッケルフォーム基材上に水電解用二元機能触媒(一種類の触媒で水素生成と酸素生成の両方を加速する触媒)を均一に成長させて多金属硫化物ナノシート中に高エントロピー電極「(NiFeCoV)S<sub>2</sub>」を創製した。開発した触媒材料をアノードとカソードの両電極に使用してアルカリ真水電解及び海水電解に用いた結果、電流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> のにおいて OER 及び HER の過電圧がそれぞれ 220 mV と 196mV という低い値を示し、ターフェル勾配も 68.04 及び 75.65 mV/dec と小さな値を示した。さらに、この電極触媒は 50 時間を超える連続試験でも Cl<sub>2</sub> を発生せず安定かつ高活性を示した。これらの結果から、本製造プロセスで開発したナノサイズ多孔質触媒電極は、粗面化によって活性サイト数の増加と他の金属の高活性化に貢献する効果を奏することを見出し、有望な電解質材料であることを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、簡便な水熱合成法と焼成硫化法の組み合わせによって、ニッケル発泡体上に成長した高</p>	

エントロピー「 $(\text{FeCoNiMnAlO})_3\text{O}_4$ 」ナノフラワー状触媒電極を創製し、アルカリ (1M KOH) 水溶液の水電解性能を測定した。その結果、OER 電極において、電流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$  で  $274 \text{ mV}$  の低い過電圧と、 $47.79 \text{ mV/dec}$  の小さなターフェル勾配を示した。さらに、アルカリ性模擬海水及び天然海水電解質を使用した場合でも、電流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$  において水電解電流を作り出すのに必要な過電圧が  $284 \text{ mV}$  及び  $295 \text{ mV}$  と比較的 low、50 時間を超える連続試験によって腐食や有害な析出もなく長時間の安定性を示した。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算により、高エントロピー電極「 $(\text{FeCoNiMnAlO})_3\text{O}_4$ 」材料の表面に対して  $\text{OH}^-$  が  $\text{Cl}^-$  より強く吸着することと、この材料が高い電子移動度を有することが明らかになり、これらが HER ならびに OER 促進の主な要因と考察している。

多原子価のバナジウム(V)は、電子構造を柔軟に調整することでホスト材料の触媒性能を向上させることが期待でき、また、バナジウムの導入により、価電子帯と伝導電子帯の間のバンドギャップを狭め、フェルミ準位近くの状態密度(DOS)の強度を向上させることも期待できることから、OER プロセスを促進する上で非常に重要である。さらに、バナジウムは酸化数が可変であるため、異なる原子半径に基づいて結晶に変位と欠陥を導入し、活性サイトの数と他の金属の格子内への導入可能性を増加させることも期待できる。第4章では、上記の観点に基づいた簡単なワンステップ水熱合成によるハイエントロピー電極材料「 $\text{FeCoNiMoVO}_{x-n}$ 」( $n$ : 触媒合成溶液中に添加する  $\text{VCl}_3$  の量、0.5、1.0、1.5、2.0mmol)の創製について記述されている。この合成法により、基材上に驚くほど微細なミクロスフィアがひだ状の構造を持った3次元(3D)粒子が形成された。異なるバナジウム添加量が触媒性能に与える影響を検討した結果、「 $\text{FeCoNiMoVO}_{x-1.5}$ 」が最も良好な特性を示し、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度でそれぞれ  $216 \text{ mV}$  と  $236 \text{ mV}$  の低い過電圧を示し、特に海水電解において  $1 \text{ A/cm}^2$  の工業レベル電流密度で OER の性能が 100 時間以上高い活性と安定性を示した。バナジウムの導入による触媒反応サイトへの電子輸送効率が向上し、触媒反応が促進されたものと考察している。

最後に、第5章の統括において、これまでの研究結果に加えて、応用展開に向けての展望を交えて全体をまとめている。

以上、本論文には、高エントロピー酸化物／硫化物を用いた直接海水電解用高耐久性電極の開発に関する独創的な研究成果と、塩化物イオン環境下でも高活性・高耐久な卑金属ベースの電極材料の設計指針を明らかにしている。本論文の成果は、従来の貴金属電極を十分に代替できると考えられ、学術及び技術の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- ① Changrui Feng, Yifan Zhou, Zhengkun Xie, Ziyuan Yang, Lina Zou, Peifen Wang, Wenhao Lian, Pairuzha Xiaokaiti, Yasuki Kansha, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, “Vanadium Boosted High-entropy Amorphous  $\text{FeCoNiMoV}$  Oxide for Ampere-level Seawater Oxidation,” *Chemical Engineering Journal* 495(2024)153408.
- ② Changrui Feng, Yifan Zhou, Meng Chen, Lina Zou, Xiumin Li, Xiaowei An, Qiang Zhao, Pairuzha Xiaokaiti, Abuliti Abudula, Kai Yan, and Guoqing Guan, “High-entropy spinel  $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4$  with three-dimensional microflower structure for stable seawater oxidation”, *Applied Catalysis B: Environment and Energy* 349(2024)123875.
- ③ Changrui Feng, Meng Chen, Yifan Zhou, Zhengkun Xie, Xiumin Li, Pairuzha Xiaokaiti, Yasuki Kansha, Abuliti Abudula and Guoqing Guan, “High-entropy  $\text{NiFeCoV}$  disulfides for enhanced alkaline water/seawater electrolysis”, *Journal of Colloid and Interface Science* 645(2023)724-734.