

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Material Informatics Approaches to Explore the Potential of Ternary Metal Sulfide as the CO2 Reduction Electrocatalyst
著者(和文)	AISNADAAn Niza EI
Author(English)	An Niza EI Aisnada
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12923号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 晃,宮内 雅浩,中島 章,松下 伸広,保科 拓也
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12923号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	An Niza El Aisnada	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	山口 晃	テニユア トラック 助教	保科 拓也	准教授
	審査員	宮内 雅浩	教授		
		中島 章	教授		
松下 伸広		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Material Informatics Approaches to Explore the Potential of Ternary Metal Sulfide as the CO₂ Reduction Electrocatalyst」と題して、主となる7章と appendix となる2章から構成される。

第1章「Introduction」では、環境・エネルギー問題に対する解決策として、二酸化炭素(CO₂)還元、特に電気化学的 CO₂ 還元の重要性が述べられている。CO₂ 還元における電極としてこれまで広く研究されているのが金属電極であるが、活性サイトの単一性に起因する潜在的な過電圧が課題となっており、複数の反応サイトを有する金属硫化物が着目されている。しかし、本材料は CO₂ 還元電極としては黎明期の材料群であり、まだ反応メカニズム、特に反応中における硫黄の役割などは十分に議論されていない。また、同じ理由により、材料開発において重要な戦略であるマテリアルインフォマティクスを用いた活性因子の特定、ならびに材料設計指針の獲得には至っていない。そこで本論文では、金属硫化物、特に複数の金属を含む複合金属硫化物をベースとした CO₂ 還元電極触媒の設計指針が獲得可能な手法を提案している。

第2章「Empirical approach for early-stage ternary metal sulfide exploration」では、金属硫化物に機械学習を適用する上で、上記で述べた報告数の少なさに加え、既存の機械学習アプローチにおいては中間体の結合エネルギーなど、計算負荷の大きな物性値が材料設計指針として挙げられているという課題を指摘している。そこで本章では、より簡便な(計算負荷の低い)パラメータを得るための準備段階として、実証的アプローチを行うことで活性(選択性)と相関のあるパラメータの抽出を試みた。具体的には、18種の複合金属硫化物を合成し、その CO₂ 還元活性(選択性)を目的変数、それぞれの金属硫化物が有する物性値を説明変数として回帰分析を行うことで活性(選択性)と相関のあるパラメータの抽出を行った。説明変数としては、X線回折のリートベルト解析により構築したモデルを使った第一原理計算によって得られた構造やエネルギーなどを用いた。CO₂ 還元実験の結果、生成物としては一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH₄)、エチレン(C₂H₄)、エタン(C₂H₆)が得られ、特に ZnIn₂S₄ を用いた際には CO の生成電流効率が 90%以上となった。ここで得られた活性のデータに線形、非線形を含む4種の回帰分析手法を用いることで、CO 生成においては格子体積ならびに表面エネルギーが大きく寄与していることを明らかにした。

第3章「The alternative descriptor for predicting CO-selective ternary metal sulfide」では、第2章で得られた格子体積ならびに表面エネルギーをパラメータとして既存のデータベースに存在する複合金属硫化物に対して CO 生成活性の予測を行い、そこから分類操作を行うことでより簡便な材料設計指針の獲得を狙った。その結果、結晶構造に関して分類を行ったところ、六方晶系、三方晶系、単純格子、および菱面体晶系を有する金属硫化物が、元素に関して分類を行ったところ、Cd、In、Znを含む金属硫化物が高い CO 活性を有することが予測された。しかしながら、Cd と In を含む CdIn₂S₄ が低い活性を有することを鑑みると、元素よりも結晶構造に着目した材料設計が重要であることを明らかにした。

第4章「Machine learning interatomic potential (MLP) for material simulation」では、金属硫化物上における CO₂ 還元に関する硫黄の役割を検討する上で強力な手法である機械学習ポテンシャル(MLP)の構築を行っている。MLP は既存の第一原理計算や分子動力学(MD)と比べてより正確であるが、一方で機械学習を行う上で学習データにない元素同士の結合に関しては適用ができない。そこで、本章では aenet パッケージを用い、オープンソースのデータベースを用いることでこの課題の克服を試みた。その結果、通常の MD では再現できない原子数におけるシミュレーションを行うことに成功した。

第5章「Dynamic behavior study of ternary metal sulfide during electrochemical CO₂RR」では、第2章で高いCO生成活性を示したZnIn₂S₄を対象に、第4章で用いたMLPならびにその場分光測定により反応中における硫黄の役割を検討した。FT-IRやEXAFS測定、およびMLPにおける計算結果より、ZnIn₂S₄では表面の硫黄位置が変化することでCO中間体の脱離が促進され、CO選択性が向上していることが分かった。ここでは、硫黄原子位置の柔軟性が活性に寄与している、という触媒設計における新たな着眼点を提案している。

第6章「Scientific contribution of this work」では、本論文の学術的貢献について論じている。本研究では複合金属硫化物を用いたCO₂還元電極触媒の設計にあたり、結晶系の重要性を指摘すると同時に、硫黄位置の柔軟性といったこれまで着目されてこなかったパラメータを材料設計指針として提示している。また、第2章、第3章で構築した「簡便なパラメータを特定するためのワークフロー」はCO₂還元に限ったものではなく、広く様々な反応系、触媒系へと適用可能であることを述べている。

第7章「Conclusion」では、複合金属硫化物を用いたCO₂還元電極触媒の活性向上に関する指針に関して総括している。これを要するに、本論文は、マテリアルインフォマティクスを用いて、結晶系の重要性を指摘し、また硫黄位置といったこれまで着目されてこなかった材料設計指針を提示している。さらに、これらを得るために構築した機械学習ワークフローは広く触媒設計に適用できるものであると考えられ、工業的ならびに学術的な貢献が大きい。したがって、本論文は博士(学術)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。