

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高効率な水分解反応を目指した電気化学触媒に関する理論的研究
Title(English)	
著者(和文)	坂本裕紀
Author(English)	Yuki Sakamoto
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10743号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:立花 和則,徳永 万喜洋,北尾 彰朗,櫻井 実,齋藤 晋,中村 振一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10743号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

高効率な水分解反応を目指した電気化学触媒に関する理論的研究

坂本 裕紀

第1章 序論 天然光合成の反応機構解明とその知見の応用

近年、人工光合成の実現に向けた応用研究が精力的に進められている。人工光合成の実現は、光や電気といったエネルギーを水素に変換・貯蔵する試みであるが、水素生成のための電気分解は、アノード側の反応、つまり酸素発生反応がボトルネックとなっている。アノード側の反応を効率よく進めるための電気化学触媒として、様々な物質が探索されてきた。これらの多くは、(a)ルテニウム・イリジウム酸化物, (b)ペロブスカイト構造, (c)スピネル構造, (d)層状酸化物に分類される。本研究では、これらの内、層状酸化物に分類されるニッケル水酸化物($\text{Ni}(\text{OH})_2$)および、鉄オキシ水酸化物(FeOOH)に焦点をあて、理論計算によりこれらの物質の性質と触媒活性を議論した。

第2章 本研究で用いた理論手法

本研究では、理論計算により、酸素発生のための電極材料に求められる特性を議論した。一般に、固体電極材料の電子状態は周期境界条件を仮定した Schrödinger 方程式の解であるブロッホ関数に基づき、バンド構造から議論を行う。一方で、化学反応は、局所的な電子状態に依存する。本章では、分子の波動関数を議論する際の枠組みである LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)近似と、固体のバンド構造との関りを議論した。

第3章 ニッケル水酸化物($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の電子状態の第一原理計算

これまでに様々な第一遷移金属を主要構成元素とする層状酸化物の電気化学触媒としての性能が検討されてきたが、これらの中で現在最も高い活性をもつとされているのが、ニッケル水酸化物(NiO_xH_y)に鉄を 25%程度ドーピングしたものである。一方、電解液に含まれる鉄の量を厳密に制御して測定された近年の実験結果からは、鉄を含まない NiO_xH_y においては、高い活性は見られないことが明らかとなった。また、この時、 NiO_xH_y 触媒は、結晶性の高いバルクの構造ではなく、層と層の間の距離が大きく離れた状態であることも同時に明らかにされた。これらの結果を受け、本章では、結晶構造が確定しているバルクの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、層間の相互作用を除いた単層の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、さらにニッケルの一部を鉄に置換した構造 ($\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{OH})_2$) の電子状態を計算し、比較を行った。その結果、(i)バルク $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の層の間の相互作用は弱いため、触媒としての活性はこの相互作用に基づくものというより、むしろ単層の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に由来する性質が決められていること、(ii)鉄のドーピングにより、正孔が鉄に集中しやすい電子状態をニッケル水酸化物の骨格が形作っていることが明らかとなった。

第4章 鉄オキシ水酸化物の電子状態計算

ニッケル水酸化物を用いた電気化学触媒は、鉄の濃度を増加させていくと 30%程度を境に活性が下がることが実験的に知られている。この時、鉄のオキシ水酸化物である γ -FeOOH 骨格が形成されていることが明らかとなっており、この物質の電気伝導性や塩基性溶媒中での不安定性が、触媒効率の低下の要因と考えられている。しかし、FeOOH の組成をもつ骨格は、 γ 型の他にも、 α 型 (goethite), β 型 (akaganeite), ε 型が知られている。近年、 β -FeOOH をアノード側の触媒として用いると、 γ -FeOOH よりも高い触媒活性を持つことが明らかとなった。そこで、本章では、 β -FeOOH と γ -FeOOH を対象として、そのバルクと表面の電子状態を比較した。結晶の内部と露出面の鉄の 3d 軌道に帰属される状態密度を比較したところ、価電子バンドおよび伝導バンドの変化の仕方が結晶構造および面によって定性的に異なることが明らかとなった。これらのバンドの変化の様式と、触媒の安定性や活性との関りを解明することが、今後期待される点である。

第5章 総括

今後の課題としては、電場印加時の電気二重層の考慮や、水分子が形作る水素結合ネットワークを陽に考慮することが挙げられる。