

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸フッ化物アノードを用いた水の酸化反応
Title(English)	
著者(和文)	水落隆介
Author(English)	Ryusuke Mizuochi
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12667号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,近藤 美欧,川口 博之,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12667号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	水落 隆介		審査員主査： Chief Examiner	前田 和彦

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

近年、カーボンニュートラルの実現に向けて、炭素を含まない水素を利用した社会の実現が期待されており、太陽エネルギーによるゼロエミッションの水素生成技術が求められている。光吸収材料が堆積した電極（光電極）に太陽光を照射すると生成する電子・正孔を利用した光電気化学的水分解は、クリーンに水素を生成する手法として注目されている。一方で、二電極間に電圧（電気エネルギー）をかけて水分解を駆動する電気化学的水分解も、太陽エネルギーによって電力を賄えばクリーンに水素を生成できることから、同様に注目を集めている。これら水分解に共通の問題は、還元（カソード）反応側の水素生成に比べ、酸化（アノード）反応側の酸素生成（水の酸化）がかなり遅い反応で、水分解の律速段階となっていることである。そのため、水の酸化を進行する光電極（光アノード）や電極触媒（アノード）の開発に焦点が当てられている。本研究では、酸フッ化物を(光)アノードに用いた水の酸化系を構築した。酸フッ化物は O^{2-} と F^{-} が複合した複合アニオン化合物で、単一のアニオンから成る酸化物やフッ化物が示さない特異的な性質を示す。しかし、フッ素分の揮発性などから酸フッ化物の合成法は限られており、水の酸化に対する触媒応用の例が少ない。そのため、酸フッ化物を利用した新たな水の酸化系の構築とその特性解明が求められている。 本論文は序論と結論を含めた、全 5 章で構成される。第 1 章では本研究の意義とその目的について述べた。第 2 章では、Pb-Ti 系酸フッ化物 Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} 光アノードによる水の酸化に焦点を当てた。この酸フッ化物はフッ素を含むパイロクロア型の結晶構造をとることで、特異的にバンドギャップが小さくなり、可視光を吸収できる。加えて価電子帯は酸素 <i>2p</i> 軌道からなるため、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} は本質的に水の光酸化に対して安定である。しかし、筆者の研究室が過去に報告した Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} 光アノードは、他の一般的な光アノード材料に比べ、低い光電流しか示さなかった。主な理由の一つは、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} の合成が固相反応法に限られており、粒径が比較的大きく、電極基板上に堆積した際の粒界抵抗が高いため、堆積した粒子－基板間の導通が悪いことに起因する。そのため、今回、粒子を緻密に金属基板上に堆積できる粒子転写法を用いて Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} 光アノード作製した。粒子転写法光アノードは既存の方法で作製したものに比べて高い光電流を示し、導通向上が光電流向上に寄与した。さらに、この粒子転写法光アノードを用いて、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} の水の酸化活性における制限要因を光電気化学測定による詳細な調査によって明らかにした。この酸フッ化物と溶液界面での光生成した電荷の再結合が支配的因子であり、その抑制がさらなる活性向上に重要であることがわかった。 第 3 章では、Pb-Fe 系酸フッ化物 PbFeO₂F による光電気化学的、電気化学的水の酸化について焦点を当てた。前述のように、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} 光アノードは可視光に応答するが、その吸収は 500 nm までの限られた範囲にとどまる。一方で、PbFeO₂F は 600 nm に吸収端をもち、さらに広域の可視光を利用できる光アノード材料として期待した。実際に、600 nm までの可視光に応答し、明瞭な光電流を示した。加えて、暗時での電気化学測定で水の酸化を示す不可逆波を観測し、光が関与しない電極触媒としても PbFeO₂F は活性を示すことがわかった。これは PbFeO₂F に含まれる Fe 種が活性点として働いたと考えられる。 第 4 章では、上記の電極触媒に注目し、層状ペロブスカイト Pb₃Fe₂O₃F₂ による電気化学的水の酸化に焦点を当てた。層状化合物は結晶構造の異方性により、通常の化合物が示さない特異な物性を示すことがあり、層状構造が水の酸化活性の向上に寄与すると期待した。結果として、同じ元素で構成される通常型ペロブスカイト PbFeO₂F に比べて、層状ペロブスカイト Pb₃Fe₂O₃F₂ は水の酸化活性が大幅に向上した。電気化学測定と各種キャラクタリゼーションにより、水の酸化活性の向上は、Pb₃Fe₂O₃F₂ 粒子の積層方向への結晶成長とそれに伴う(0<i>k</i>0)結晶面の露出増加に由来することがわかった。第一原理計算によって特定の結晶面における水の酸化の過電圧を計算したところ、Pb₃Fe₂O₃F₂ の (060)面 (<i>k</i> = 6) は、PbFeO₂F で最も低い過電圧を示した (100)面に比べて過電圧が低く、この露出面の増加が水の酸化活性向上に寄与していることが明らかとなった。 第 5 章では、本論文の研究成果をまとめ、今後の展望について述べた。光アノード、電極触媒双方において、F を含むことで化合物が特定の結晶構造をとることを可能とし、これにより水の酸化活性を向上させることができた。さらに、高い電気陰性度により、フェルミ準位付近の電子バンド構造にほとんど関わらないフッ素の特性が、高い安定性にも寄与することが示された。(光)電気化学活性との関係とともにこれらの知見が本研究で明らかとなった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学系 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	水落 隆介		審査員主査： Chief Examiner	前田 和彦	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Recently, photoelectrochemical and electrochemical water splitting have attracted attention as sustainable ways to generate hydrogen with a renewable energy. Water oxidation, which is a half reaction in the water splitting, has multiple elementary reaction steps and is very sluggish process comparing to the other hydrogen evolution half reaction. Therefore, the development of a photoanode and an anode electrocatalyst for the water oxidation aims at realizing more efficient water splitting for an industrial application in the future. In this study, the author constructed water oxidation systems using oxyfluorides as (photo)anode materials.

In the Chapter 1, the importance and the aim of this study were described in terms of photoelectrochemistry and electrochemistry.

In the Chapter 2, the particle transfer (PT) method was applied to preparation of a lead-titanium oxyfluoride $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ photoanode, which can absorb visible light, to enhance photocurrent for the water oxidation by improving electrode conductivity. Indeed, the PT method photoanode showed a superior activity for water oxidation to a conventional method used in previous reports. In addition, the rate-determining step of the photocurrent was investigated to get insight for further enhancement of the activity by combination of some kinds of electrochemical measurements.

In the Chapter 3, it was found that a lead-iron oxyfluoride PbFeO_2F not only functioned as a photoanode that can utilize a wider range of visible light than the $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$, but also showed an activity as an electrocatalyst for water oxidation that does not need light irradiation.

In the Chapter 4, another lead-iron oxyfluoride $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ with a layered perovskite structure showed enhanced water oxidation activity as an electrocatalyst compared to the PbFeO_2F with the cubic perovskite structure. The superior activity of $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ was attributed to larger exposed area of particular crystal facets along with the different crystal structure from PbFeO_2F , as revealed by electrochemical measurements and first principles calculations.

In the Chapter 5, the thesis was summarized, and future perspectives of this study were described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).