

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)	要約
Type(English)	Outline

【序論】

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（図 1A）。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（図 1B）。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、同一相内に酸化物イオン O^{2-} とフッ化物イオン F^- が共存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 [Nat. Commun., 2018, 9, 772.]。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は少ない。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。

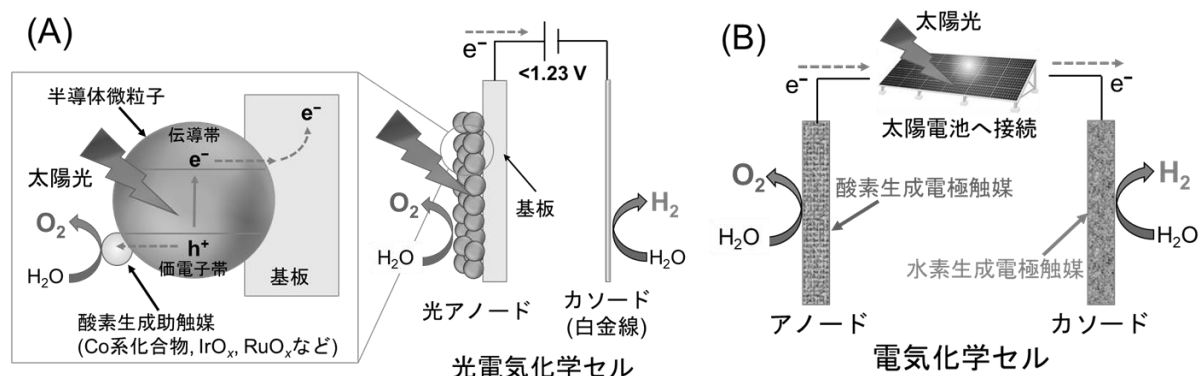


図 1 太陽エネルギーを用いた水分解システムの概要図：(A) 光電気化学的水分解、(B) 太陽電池を用いた電気化学的水分解

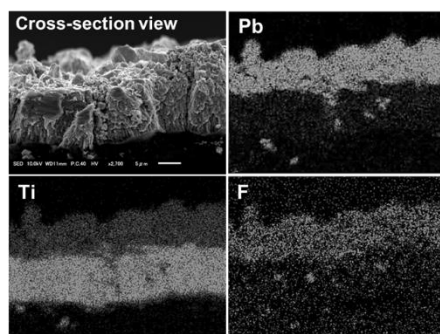
【結果と考察】

1. 粒子転写法によって作製した Pb-Ti 系酸フッ化物電極による可視光を利用した光電気化学的水の酸化¹⁾

Pb-Ti 系酸フッ化物 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ を用いて新たな電極作製法によって光アノードを作製し、光電気化学的水の酸化の活性向上を図った。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、光照射時に正孔が生じる価電子帯は主に酸素 $2p$ 軌道からなるため、 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ では本質的に正孔による材料の自己酸化が起こりにくく、安定である。しかし、筆者の研究室が過去に報告した $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ 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 [J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 17158-17165.; J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 1844-1850.]。主な理由の一つは、 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ 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 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光アノード作製した (図 2A)。

(A)



(B)

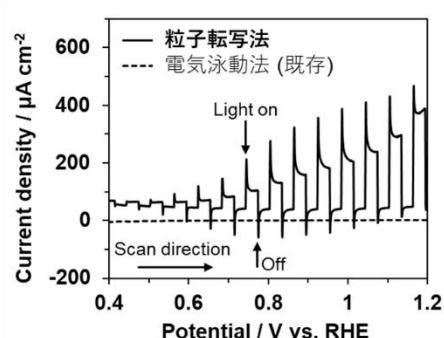


図 2(A) 粒子転写法で作製した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}/\text{Ti}$ 電極の SEM 画像および EDS マッピング分析、(B) 二つの手法で作製した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光アノードが示した光アノード電流応答の比較

で作製したものと比べて、有意な光電流を得るのに特別な表面修飾を必要としなかった (図 2B)。導通向上が光電流向上に寄与したと考えられる。

さらに、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光アノードの水の酸化活性を制限する支配因子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。粒子転写法による電極の導通向上により、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 表面での光電気化学反応の律速段階を考察でき、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。

2. Pb-Fe 系酸フッ化物電極による可視光を利用した光電気化学的水の酸化および暗時における電気化学的水の酸化²⁾

Pb-Fe 系酸フッ化物 PbFeO_2F をそれぞれ光アノード材料、電極触媒として用いた光電気化学的、電気化学的水の酸化について検討した (図 3)。前述のように、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光アノードは可視光に応答するが、その吸収は 500 nm までの限られた可視光域にとどまる。一方で、 PbFeO_2F は 600 nm に吸収端をもち、600 nm までのより広域の可視光を利用できる光アノード材料となることを期待した。実際に、 PbFeO_2F 光アノードは可視光照射下で明瞭な光アノード電流を示し、600 nm までの可視光に応答することがわかった。また、暗条件下の電気化学測定で、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

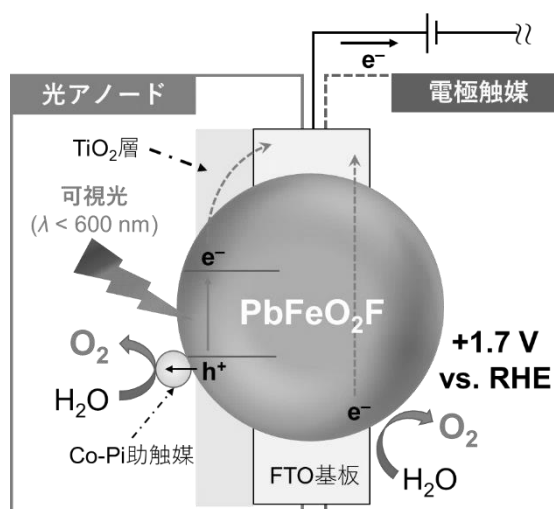


図 3 PbFeO_2F 光アノードおよび電極触媒による水の酸化の概要図

PbFeO_2F は活性を示すことがわかった。 PbFeO_2F に含まれる Fe 種が活性点として働いたと考えられる。 PbFeO_2F アノードを用いて +1.7 V vs. RHE で定電位電解を行ったところ、少なくとも 3 時間にわたって安定して酸素を生成し、この酸フッ化物は電気化学的水の酸化に対して十分に安定であることがわかった。

3. 層状ペロブスカイト Pb-Fe 系酸フッ化物 $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ による電気化学的水の酸化³⁾

上記の電極触媒としての機能に注目し、層状ペロブスカイト構造の Pb-Fe 系酸フッ化物 $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ による電気化学的水の酸化について調査した (図 4)。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、層状ペロブスカイト $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ は同じ元素で構成される前述の通常型ペロブスカイト PbFeO_2F に比べ、水の酸化活性が大幅に向上した (図 4B)。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、 $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 粒子の(0k0)面 (*b* 軸方向に並ぶ結晶面を示す) の結晶成長に起因し、それに伴う結晶面の露出増加が関係することを示唆する結果を得た。第一原理計算によって、規定した結晶面における電気化学的水の酸化の理論過電圧 (η_{DFT}) を計算した。 $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ の (060)面 ($k=6$) は、 PbFeO_2F で最も低い η_{DFT} を示した (100)面よりさらに低い η_{DFT} を示し、(0k0)面の露出増加が $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ の水の酸化の過電圧減少と活性向上に寄与した可能性が計算化学からも示された。

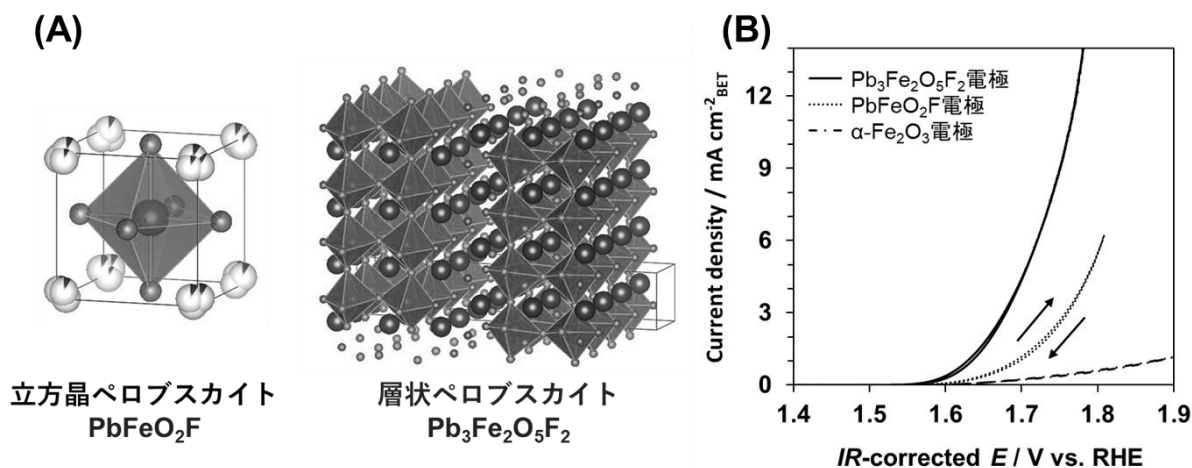


図 4 (A) PbFeO_2F および $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ の結晶構造、(B) PbFeO_2F 、 $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ および双方の原料である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて作製した電極による 1 M KOH (pH 14) 中の電流—電位曲線、電流値は BET 比表面積当たりで表記し、立ち上がる不可逆波は水の酸化に伴うアノード電流を示す。

【結論】

光アノード、電極触媒の双方で、フッ化物イオン F^- を含んだ酸フッ化物がフッ化物イオン F^- を含むことで特定の結晶構造をとり、それが特定の電子バンド構造の成立や特定の金属サイトにフッ素の高い電子吸引性が局所的に働くことを導いた。それによって、水の酸化活性を向上させることに成功した。さらに、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高い電気陰性度は、安定性にも寄与する結果が得られ、触媒材料として酸フッ化物がさらなる発展性をもつことを明らかにした。

【報文目録】

- 1) **R. Mizuochi**, N. Hirayama and K. Maeda, Photoelectrochemical Water Oxidation over $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_{1.2}$ Photoanodes Prepared by the Particle Transfer Method, *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, 21544-21551.
- 2) **R. Mizuochi**, K. Izumi, Y. Inaguma and K. Maeda, A bifunctional lead-iron oxyfluoride, PbFeO_2F , that functions as a visible-light-responsive photoanode and an electrocatalyst for water oxidation, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 25616-25623.
- 3) **R. Mizuochi**, K. Oka, Y. Inaguma and K. Maeda, A two-dimensional perovskite oxyfluoride $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ as a catalyst for electrochemical oxidation of water to oxygen, *Sustain. Energy Fuels*, 2022, **6**, 2423-2427.

[他共著 4 件]