

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	井上 雄太
論文題目	Studies on Perovskite-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction (酸素発生反応用ペロブスカイト触媒に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は塩基性電解質を使用したアルカリ水電解における酸素発生反応 (OER) のための触媒、特にペロブスカイト酸化物触媒に着目し、その活性向上に起因する要因を基礎的に調べており、序論および2部5章により構成されている。第1部ではペロブスカイト触媒の活性と触媒の経時変化の相関性、第2部ではペロブスカイト酸塩化物触媒についての研究をまとめている。</p> <p>序論では、エネルギーキャリアーとしての水素の製造方法についてまとめ、クリーンな水素生成のためには再生可能エネルギーを利用し、塩基性電解質を使用したアルカリ水電解が有望であることを述べている。さらに、アルカリ水電解のアノード反応である酸素発生反応 (OER) が非常に遅く、エネルギー効率が低減していることを示し、本論文の意義について述べている。</p> <p>第1章では高い OER 活性を示す <math>\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}</math> (BSCF82) を用い、OER 活性変化について調べている。その結果、OER 活性は電位走査および電解液に浸漬することによって向上することを示した。一方、比較のために <math>\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}</math> (LSCF) を用いて同様に調べた結果、LSCF では活性の向上が認められず、BSCF 特有の現象であることを示した。さらに、<math>\text{Ba}^{2+}</math> を飽和に溶解させた電解液中では OER 活性が向上しなかったことから、OER 活性の向上のためには、A サイトイオンの溶出・拡散が不可欠であることも明らかにした。</p> <p>第2章では異なるペロブスカイト酸化物 <math>\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}</math> (BSF) と <math>\text{LaFeO}_3</math> (LFO) を用い、Co イオン添加電解液中での OER 活性について調べている。OER サイクルを繰り返すことにより、BSF では添加効果が顕著であり OER 活性が向上するが、LFO では効果が認められなかった。透過型電子顕微鏡観察により BSF 表面には Co 含有非晶質層の生成が認められており、これにより OER 活性が向上したことが明確となった。さらに、OER 電位における触媒表面の速度論的安定性と電解液構成イオンの両方が経時的な OER 活性挙動に影響を与えることを示した。</p> <p>第3章では、OER 触媒活性を定量的に評価するために電気化学的活性表面積 (ECSA) と面積比活性を三次元交流インピーダンス法 (3D EIS) によりオペランドで解析している。得られたナイキストプロットでは高周波数および中周波数領域にそれぞれ1つの円弧成分が認められ、後者の円弧成分が電位依存性を示したことから電荷移動抵抗と帰属できた。この電荷移動抵抗は OER 電位サイクルの増加に伴い減少した。等価回路解析を行い、ECSA および面積比活性を調べた結果、OER 電位サイクルにより ECSA は大幅に増大する一方で、面積比活性は低減することを示した。したがって、BSCF82 表面に生成する非晶質層は大きな ECSA を有するが、面積比活性は低いことを明らかにした。</p> <p>第4章では BSCF82 の OER 活性変化挙動を解析し、BSCF の Co/Fe 比の最適化を検討している。その結果、BSCF では、<math>\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}</math> のときに面積比活性が最大となることを明らかにした。</p> <p>第5章ではペロブスカイト酸塩化物 <math>\text{Sr}_2\text{BO}_3\text{Cl}</math> と <math>\text{LaSrBO}_4</math> (<math>B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}</math>) の OER 活性を比較し、Cl ドープの影響を評価している。その結果、酸塩化物触媒の OER 活性はすべての B サイトにおいて対応する酸化物触媒のものより高いことを示した。また、第一原理計算によりペロブスカイト酸塩化物の酸素 <math>p</math> バンド中心は、対応する酸化物のものよりもフェルミ準位に近いことを明らかにした。さ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	井上 雄太
<p>らに、X線光電子分光測定により、Clドーピングによって表面酸素空孔が増加することが明らかになり、第一原理計算と良い相関性を示した。したがって、ペロブスカイト酸塩化物においても酸素 <math>p</math> バンド中心と OER 活性との間に相関性があることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は塩基性電解質を使用したアルカリ水電解における酸素発生反応 (OER) のための触媒、特にペロブスカイト酸化物触媒に着目し、その活性向上に起因する要因を基礎的に調べたもので、ペロブスカイト触媒の活性と触媒の経時変化の相関性、ペロブスカイト酸塩化物触媒についての研究をまとめている。得られた結果は下記のとおりである。

1. 高い OER 活性を示す  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF82) を用い、OER 活性変化について調べている。その結果、OER 活性は電位走査および電解液に浸漬することによって向上することを示した。また、OER 活性の向上には、A サイトイオンの溶出が必要であることも明らかにした。

2. ペロブスカイト酸化物  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  (BSF) と  $\text{LaFeO}_3$  (LFO) を用い、Co イオン添加電解液中での OER 活性について調べている。添加効果は BSF では顕著であり、OER 活性が向上するが、LFO では効果が認められなかった。透過型電子顕微鏡観察により BSF 表面には Co 含有非晶質層の生成が認められており、これにより OER 活性が向上したことを明確にした。

3. 三次元交流インピーダンス法 (3D EIS) を用いて、BSCF82 の OER 活性変化挙動を解析し、さらに BSCF の Co/Fe 比の最適化を検討した。その結果、OER 活性の向上は電気化学的活性表面積の増加に起因し、面積比活性は低下していることを示した。また、BSCF では、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  のときに面積比活性が最大となることも明らかにした。

4. ペロブスカイト酸塩化物  $\text{Sr}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  と  $\text{LaSrBO}_4$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) の OER 活性を比較し、Cl ドープの影響を評価している。B サイト元素に依存せず、Cl ドープにより OER 活性が向上することを示した。また、第一原理計算により酸素  $p$  バンド中心と OER 活性に相関性があることも明らかにした。

以上、本論文ではペロブスカイト酸化物、酸塩化物触媒の塩基性電解液中での酸素発生反応について系統的に調べることにより、活性の高い触媒の設計指針を見だし、新規な学術的知見をともなっている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 6 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。