OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design of Hematite-Based Photoanodes Modified with Organic-Metal Molecular Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting
Author(s)	王, 瑞玲
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85379
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (王 瑞 玲)	
Title	Design of Hematite-Based Photoanodes Modified with Organic-Metal Molecular Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting (有機金属分子触媒を修飾したヘマタイト光アノード電極の開発と光電気化学的水分解への応用)

Abstract of Thesis

Hematite (α-Fe_2O_3) has attracted a lot of attention as photoanode for photoelectrochemical (PEC) water splitting because of its good stability in aqueous solution, abundant reserves, suitable band gap and non-toxic property and so on. However, the efficiency of photoelectrochemical water splitting is mainly restricted by the poor conductivity, surface defects and sluggish kinetics of oxygen evolution reaction. A great variety of cocatalysts have been reported. The synthesis methods and structural transformation of metal-organic molecular catalysts on the surface of semiconductor need to be further studied. I synthesized hematite-based photoanodes modified with several salen compounds and investigated their cocatalysis performances.

In Chapter I, the working principle of PEC water splitting, the properties of hematite and metal-organic molecular catalysts were introduced. The modifications of the hematite-based photoanodes with metal-organic molecular catalysts were also illustrated. And the purpose of this thesis and the abstract of each chapter were shown.

In Chapter II, a water splitting photoanode composed of α-Fe_2O_3 nanorods was modified with a Co(salen)-based cocatalyst. Co(salen) was deposited on the surface of the α-Fe_2O_3 photoanode as a precursor of the cocatalyst and then heat-treated at different temperatures. When the annealing temperature was 250 °C, Co(salen) transformed into Co^{3+} species stabilized with C–N ligands, which acted as active sites and decreased the energy barrier for the water oxidation reaction of the α-Fe_2O_3 photoanode. The α-Fe_2O_3/Co(salen)-250 photoanode obtained a 1.7 folds higher photocurrent at 1.23 V vs. RHE and 180 mV onset potential negative shift compared to those of the pure α-Fe_2O_3 photoanode.

In Chapter III, a α-Fe_2O_3 nanorod photoanode combining Ti-doping and F-treatment, and modified with Co(salen) as a cocatalyst was developed. Ti-doping dramatically enhanced the current density owing to the increase of conductivity, while F-treatment lowered the onset potential by forming F–Ti moieties on the surface of hematite nanorods. The loading of Co(salen) on the surface of hematite nanorods as a molecular catalyst further improved the photoelectrochemical performances of both the photocurrent and the onset potential. This complex structure of F-Ti-Fe_2O_3/Co(salen) acquired a current density of 3.02 mA/cm^2 at 1.23 V vs. RHE under illumination.

In Chapter IV, in order to compare the advantages between molecular catalysts with non-noble and noble metals, the loading of the Fe(salen) and Ru(salen) as cocatalyst precursors on the Ti-doped α-Fe_2O_3 was investigated. Quasi-Fe(salen) and Ru(salen) improved the photocurrent density by 1.5 and 1.7 times compared to that of the original Ti-Fe_2O_3 photoanode, respectively. The quasi-Fe(salen) modification could improve the conductivity and reaction kinetics on the photoanode surface. In contrast, quasi-Ru(salen) modification could improve the PEC water splitting performance due to the formation of more reaction sites.

Finally, the general conclusions of this thesis were described.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　王　瑞玲　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	山下　弘巳
	副 査　教授	藤本　愼司
	副 査　教授	小泉　雄一郎
	副 査　准教授	森　浩亮
	副 査　准教授	栗原　泰隆

論文審査の結果の要旨

本論文では、異なる金属中心を持つsalen錯体を前駆体に用いて助触媒修飾したヘマタイト光アノード電極を作製し、これらの光電気化学的水分解特性を調査するとともに、その光電気化学特性増強メカニズムについて調査している。本論文は以下のように要約される。

(1) フッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板上に形成したヘマタイトナノロッドにCo(salen)助触媒を修飾することで光アノード電極を作製している。ヘマタイト光アノード表面にCo(salen)を前駆体として固定化し、その後異なる温度でアニール処理することでCo種の配位構造および凝集状態を制御でき、これに伴い光電気化学特性も変化することを見出している。250℃でアニール処理した場合、C–N 結合により安定化されたCo^{3+}種が活性点となり、アノード反応である水の酸化反応の活性化障壁が低下することで、光電気化学特性が向上することを見出している。

(2) ヘマタイトナノロッドにTiドープとフッ素(F)処理を行い、更にCo(salen)を助触媒として修飾した光アノード電極(F-Ti-Fe_2O_3/Co(salen))を作製している。Tiドープはヘマタイト光アノードの導電性を著しく向上させ、F処理はヘマタイト表面にF–Ti結合を形成することで開始電位を低下させることを見出している。更にヘマタイト表面にCo(salen)を修飾することで、光電流密度や開始電位といった光電気化学的特性がさらに向上することを明らかにしている。

(3) 非貴金属分子触媒と貴金属分子触媒の優位性を比較するために、助触媒前駆体としてFe(salen)とRu(salen)を修飾したTiドープヘマタイト(Ti-Fe_2O_3)光アノードを作製し、これらの光電気化学特性を調査している。200℃でのアニール処理によりsalen構造が部分的に分解し、準安定な金属錯体構造（quasi-Fe(salen)およびquasi-Ru(salen)）が得られ、これらが優れた光電気化学特性に寄与することを見出している。quasi-Fe(salen)修飾は光アノード表面の導電性と反応速度を向上する効果があるのに対し、quasi-Ru (salen)修飾した場合にはそれ自体が触媒活性点として機能し、それぞれ光電気化学的特性の向上に寄与することを明らかにしている。

以上のように、本論文では、高効率な光電気化学的水分解のためのヘマタイト光アノード電極をナノ構造制御によってその性能を高めることに成功している。金属錯体を前駆体とした修飾方法を考案し、光電気化学測定および分光分析技術を駆使することで助触媒金属種の構造と光電気化学特性との相関を明らかにしており、学術的意義は大きい。これらは、材料工学、エネルギー変換分野や触媒分野の基礎、応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。