

ふりがな くわばら たかゆき
氏名 桑原 貴之
学位 博士(工学)
学位記番号 新大院博(工)第237号
学位授与の日付 平成19年3月22日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
博士論文名

次世代エネルギー変換デバイスのための高分子-無機ナノハイブリッドの開発

論文審査委員
主査 青木俊樹 教授
副査 坪川紀夫 教授
副査 田中真人 教授
副査 金子隆司 教授
副査 山内 健 助教授
副査 八木政行 助教授

博士論文の要旨

本博士論文研究では、次世代エネルギー変換デバイスのためのアノードおよびカソード触媒の開発を目指して、高分子-無機ナノハイブリッドの合成および集積化に関する研究が実施された。本博士論文は二部構成で研究成果がまとめられ、第1部(2~4章)では、高分子/機能性金属錯体ハイブリッドの合成に関する研究、第2部(5~13章)では、高分子/金属コロイドハイブリッドの合成、触媒反応および電気触媒系への応用に関する研究がそれぞれまとめられた。

第1部では、機能性金属錯体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)および亜鉛テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)とナフィオン(Nf)膜との複合化に関する研究成果がまとめられた。ZnPcを含んだ CH_2Cl_2 溶液にNf膜を浸漬させたとき、電気的中性な金属錯体がカチオン交換膜であるNf膜に吸着することが見いだされた。ZnPcおよびZnTPPとNfのフルオロカーボン鎖との疎水性相互作用によりこれらの錯体が吸着すると説明された。ZnPcの吸着等温線の解析および膜の分光化学測定により、膜中でZnPcが多重に積層した集合体を形成していることが示された。有機液体および蒸気によるNf膜の前処理により、ZnPcの吸着量が大きく変化することが見いだされた。これはNf膜中の親水性の物質輸送チャンネルの物理的および化学的性質が変化したためと説明された。

第2部では、高分子/酸化イリジウムコロイドまたは白金コロイドハイブリッドの合成および触媒反応に関する研究成果がまとめられた。酸化イリジウムコロイド水溶液にインジウム-錫酸化物(ITO)電極を浸漬したとき、コロイドが電極表面に化学的に吸着することが見いだされた。熱力学的考察から、自己集積過程でコロイドの脱溶媒和が重要であることが示唆された。自己集積コロイド電極は水の酸化のための電気触媒として安定かつ効果的に働くことが示され、これはこれまで報告されている電気触媒の中で最も高い活性を示すことが明らかにされた。酸化イリジウムコロイドの自己集積化に関する研究成果を発展させて、低コスト・低消費エネルギー型の簡便な化学的手法で白金修飾電極を作成できることが見いだされた。

審査結果の要旨

第1部では、電気的中性な大環状金属錯体である ZnPc および ZnTPP がカチオン交換膜である Nf 膜に吸着することが見い出された。ZnPc の Nf 膜への吸着等温線は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 式で解析され、ZnPc の多層吸着が示唆された。一方、ZnTPP の Nf 膜への吸着等温線は Langmuir 式で解析され、ZnTPP の単層吸着が示唆された。ZnTPP の吸着速度の ZnTPP 濃度依存性は、ZnTPP の Nf 膜表面への吸着平衡を考慮した Michaelis-Menten 型の速度式で解析された。これらの吸着挙動は平衡論および速度論に基づき適切に解析されている。ZnPc と ZnTPP の吸着機構の違いはそれらの構造の違いにより合理的に説明されている。有機液体および蒸気による Nf 膜の前処理により ZnPc の吸着量が大きく変化した結果は、Nf 膜中の物質輸送チャンネルの物理的および化学的性質に着目して合理的に説明されている。4章では、ZnPc 分散 Nf 膜を電解質水溶液に浸漬したとき、溶液の電解質濃度または pH により膜中の ZnPc の二量化と解離が可逆的に進行することが見い出された。本研究ではこの二量化-解離反応をプローブとして溶液-膜間のカチオン交換特性を研究した点に特徴がある。カチオン交換速度解析により、 H^+ とのカチオン交換速度は $Li^+ < Na^+ < K^+$ の順で速くなることが明らかにされ、カチオンのストークス半径の違いで説明された。また、Nf 膜中の水の解離により Li^+, Na^+ または K^+ と H^+ とのカチオン交換が促進されることが示された。これらの速度解析は適切であり、実験結果が論理的に説明されていると認められる。

第2部では、有機酸または高分子電解質/酸化イリジウムコロイドハイブリッドが合成され、水の酸化触媒として効果的に働くことが示された。触媒活性が有機酸や高分子電解質に依存することが明らかにされ、ポリビニルスルホン酸 (PVS) を用いたとき最も高い活性を示すことが見い出された。合成したコロイドのキャラクタリゼーションおよび触媒活性の評価は適切であると認められる。クエン酸または PVS を用いて合成された酸化イリジウムコロイド溶液に ITO 電極を浸漬したとき、コロイドが電極表面上に自己集積することが見い出された。コロイドの集積量が溶液の pH に大きく依存し、弱酸性条件下で効果的にコロイドが集積することが明らかにされた。またコロイドの吸着等温線が Langmuir 式で解析されたことから、コロイドの電極表面への化学吸着が示唆された。さらに、熱力学的考察からこの自己集積が吸熱過程で、エントロピーの増大を伴うことが明らかにされた。コロイドの集積挙動の解析は適切であることが認められ、コロイドと電極表面との化学吸着はクエン酸のカルボキシル基または PVS のスルホン酸基と ITO 表面上の水酸基との水素結合形成で合理的に説明されている。コロイドの自己集積におけるエントロピーの増大は、吸着に伴うコロイドの脱溶媒和で合理的に説明されている。自己集積コロイド電極がこれまで報告されている水の酸化の電気触媒の中で最も高い活性を与えた点は革新的である。9章~13章では、低分子量有機酸または高分子電解質/白金コロイドハイブリッドが合成され、ITO 表面への自己集積化が研究された。白金コロイドハイブリッドが電極表面との化学吸着により集積することが示された。酸素還元、プロトン還元および三ヨウ化物イオンの還元に対する白金コロイド集積電極の触媒活性が適切に評価され、白金黒電極および白金熱析出電極に比べ著しく高い触媒活性が示された点は意義深い。

以上のことから、本論文は新規かつ重要な研究成果を多く含むことが認められ、博士論文に十分値するものと判定した。