

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	張 暁紅
学位	博士 ( 工学 )
学位記番号	新大院博 (工) 第 417 号
学位授与の日付	平成 26 年 9 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	Development of efficient photoanodes and cluster catalysts for water oxidation toward an artificial photosynthetic device (人工光合成デバイスに向けた高効率光アノードおよび水の酸化触媒の開発)
論文審査委員	主査 教授・八木 政行 副査 教授・山内 健 副査 教授・田中 孝明 副査 教授・金子 隆司

博士論文の要旨

光合成は深刻なエネルギー問題を抱える我々人類にとって注目すべきクリーンなエネルギー変換システムである。この光合成を模した人工光合成システムにより太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換することが期待されている。人工光合成システムを構築するためには、水の酸化反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) を効果的に進行させる光アノードの開発が必要である。元素戦略の観点から、この光アノードの開発において地球上に豊富な元素を用いることが重要である。本博士論文では、人工光合成に向けた有効な水の酸化光アノードおよび触媒を開発することを目標とし、 $\text{WO}_3$  ナノパウダーを用いて高効率光アノードとコバルトナノクラスターによる水の酸化触媒の開発に関する研究成果がまとめられた。

第 1 部では、市販の  $\text{WO}_3$  ナノパウダー、増粘剤としてポリエチレングリコール (PEG) およびマーポローズを用いて前駆体ペーストが作製され。これを ITO ガラス基板上に塗布して焼成処理するという非常に簡易な方法で  $\text{WO}_3$  膜が作製された。作製した酸化タングステン膜の SEM 像では、直径 50 ~ 100 nm の微粒子から構成されることが示された。作製した酸化タングステン膜に可視光を照射すると水の酸化に基づく光アノード電流が生じた。酸化タングステン膜の入射光電流変換効率 (IPCE) のアクションスペクトルを測定したところ、490 nm 以下の可視光照射により光アノード電流が生じ、400 nm における IPCE は 45% であった。0.5 V vs. Ag/AgCl の定電位を印加して、酸化タングステン膜に可視光を照射したとき、酸化タングステン膜表面上から酸素が発生していることを確認した。この酸化タングステン膜は市販の酸化タングステンナノパウダーを用いて簡易な方法で作製することができることから、可視光を用いた様々な光電気化学デバイスへの応用が期待できる。

第2部では、単核コバルト(III)錯体 (Co) 錯体を用いた水の酸化触媒の研究成果がまとめられた。当研究室では、種々のコバルト錯体吸着した層状化合物を焼結してコバルトクラスター複合触媒を合成した。Ce(IV) 酸化剤を用いて酸素発生量の経時変化について検討した。その結果、コバルト水溶液ならびにコバルト錯体吸着マイカでは、酸素は発生しなかったが、焼結した複合触媒では酸素が発生し、この複合触媒が水の酸化触媒として活性を示すことが見出された。また、マイカに吸着させるコバルト錯体の構造によって触媒活性に顕著な差が見られ、錯体構造が触媒活性種の形成に大きく影響することが分かった。コバルト錯体の中でも $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$ または $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}$ を用いて $400^\circ\text{C}$ で焼結したとき、最も活性が高く、市販の $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopowder よりも高い水の酸化触媒活性を示した。また、焼結温度によって触媒活性が著しく変化することを見出し、 $400\sim 450^\circ\text{C}$ で最も高活性な触媒が得られた。 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]^+$  吸着マイカを $400^\circ\text{C}$ で焼結したサンプルを $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を吸着させた。このサンプルを懸濁させた $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を含む酢酸緩衝液に可視光照射したとき、酸素が発生することを見出した。 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]^+$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ または $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ いずれか一つを含まない条件で可視光照射を行ったとき、酸素は発生しなかった。この結果より、 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]^+$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ または $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が必須であることが示された。このように、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤としたコバルトナノ触媒に基づく水の光化学的酸化が達成された。

#### 審査結果の要旨

エネルギー・環境問題の近年の深刻化を背景に、クリーンで安全な光化学エネルギーの変換系の構築が期待されている。これを構築するためには、可視光で駆動する酸素発生アノードの開発が重要である。近年、酸化チタン電極表面に酸化イリジウムコロイド触媒担持ルテニウム色素を吸着させた分子複合型の光酸素発生アノードが報告されたが、これは主に希少な貴金属で構成されている点に課題が残されている。将来の産業展開を考えたとき、地球上に豊富に存在する元素を用いて光酸素発生アノードを開発する必要があると考えられる。本博士論文研究では、ナノポーラス酸化タングステン電極を簡便な方法で作成して、高効率酸素発生アノードを開発することに成功した。さらに、電解質水溶液中のコバルト(II)イオンを存在させたとき、光触媒活性が増大することを見出した。コバルト(III)錯体を前駆体として、高活性な水の酸化触媒活性を示すコバルトナノ触媒の開発に成功した。触媒活性が使用したコバルト(III)錯体の構造に著しく依存することを見出し、ナノクラスターの詳細な分析により、この結果を合理的に説明している点は評価できる。本博士論文では、電極およびクラスターの同定、光電気化学反応解析に関する結果と考察が論理的にまとめられている。

以上のように、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、豊富な実験データに基づいて研究成果が的確にまとめられているので、博士(工学)の博士論文に十分値するものと判定した。