



Title	Studies on Water Oxidation Catalysis and Mechanism toward Artificial Photosynthesis
Author(s)	洪, 達超
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34433
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (洪 達超)	
論文題名	Studies on Water Oxidation Catalysis and Mechanism toward Artificial Photosynthesis (人工光合成システム構築に向けた水の酸化触媒開発と反応機構に関する研究)
論文内容の要旨 光合成では、太陽光エネルギーを利用して、水を電子源として二酸化炭素を還元し、高エネルギー化学物質である炭水化物を合成している。光合成を模倣した人工光合成システムを構築することで、次世代燃料と期待される水素のみならず、酸素や二酸化炭素を還元することで得られる有用な液体化学物質である過酸化水素やギ酸を得ることも可能となる。人工光合成システムを構築するためには、少なくとも「光の捕集・電荷分離」、「還元反応」および「水の酸化反応」という3つのプロセスを最適化し、さらにそれらを組み合わせる必要がある。これらのプロセスの中でも、水の酸化反応4電子4プロトンの移動を伴う困難な反応であるので、人工光合成システムを構築するためには、高効率な水の酸化触媒の開発が不可欠である。 均一系金属錯体および不均一系金属酸化物を触媒に用いた電極、熱および光駆動による水の酸化反応が活発に研究されている。有機配位子を有する均一系の金属錯体を触媒とする場合には、強力な酸化剤または強酸性下で、有機配位子が水よりも先に酸化されるか、または、配位子のプロトン化分解による金属イオンの解離が起こることが考えられる。しかし、その点を明らかにした研究はこれまで報告がない。また、不均一系金属酸化物では、イリジウムやルテニウムといった貴金属酸化物が高い活性を持つが、高価で資源的制約が大きいため、より安価で活性が高い触媒を開発することが求められている。そこで、本博士論文では、人工光合成システムの構築に向けた高効率な水の酸化触媒を設計するために、まず均一系金属錯体を用いた時に実際に水の酸化活性触媒が均一系か不均一系であるのかを明らかにし、また、その水の酸化触媒反応機構について論じた。さらに、安価な金属のみからなる複合金属酸化物を用いて高活性な水の酸化触媒を開発することにも成功した。本博士論文は以下の7章から構成されている。 第一章では、CANを酸化剤とする水の酸化反応において、単核イリジウム錯体を共存させると反応が速やかに進行するが、その際の触媒活性種が、イリジウム錯体の配位子がCANによって酸化的に分解され生じた$\text{Ir}(\text{OH})_3$であることを明らかとした。第二章では、$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$を犠牲的酸化剤、$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$を光増感剤に用いる光駆動による水の酸化反応において、反応溶液に単核コバルト錯体を添加したところ、効率良く酸素が発生したが、この場合にも反応中にコバルト錯体が分解して生じた$\text{Co}(\text{OH})_x$が水の酸化の触媒として機能していることを明らかとした。第三章では、単核鉄錯体を触媒として用いる場合には、CANによる熱的な水の酸化反応を行う系と$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$を光増感剤とする光駆動による水の酸化反応系では、活性種の構造が異なることを見出した。光駆動による水の酸化反応系では、錯体が分解して生じた$\text{Fe}(\text{OH})_x$が触媒として機能しているのに対し、CANを酸化剤に用いた水の酸化反応系では、鉄錯体が分解せずに均一系酸化触媒として働くことを明らかにした。上述のように、有機配位子を持つ金属錯体を触媒に用いて水の酸化反応を行った場合には、反応途中で有機配位子の酸化が起こる場合があることがわかった。そこで、第四章では、強い酸化反応条件下でも酸化されることのない無機配位子を有する単核ルテニウム錯体を触媒に用いてCANによる水の酸化反応を行った。水の酸化反応における触媒反応の反応機構を調べるために、種々の測定を行い、水の酸化触媒反応における反応活性種がルテニウム(V)オキソ錯体であることを明らかにした。また酸素発生速度の速度論解析および電気化学測定の結果から、反応の律速段階はルテニウム(V)オキソ錯体と水の反応であることを示した。 イリジウム錯体を用いた水の酸化反応から得られた知見に基づき、別途合成した$\text{Ir}(\text{OH})_3$は熱的な水の酸化反応において、これまでに最も活性が高いとされるIrO_2より高い活性を示すことを見出した。しかし、イリジウムは高価でかつ、資源量が少ないため、より安価で資源量の豊富なコバルトや鉄の複合酸化物を用いた代替触媒の開発を試みた。第五章では、La^{3+}イオンを酸化コバルトと複合化したLaCoO_3を用いて光駆動による水の酸化を行ったところ、酸化コバルトよりも重量あたりの活性が約3倍も向上したことを見出した。また、第六章では、水の酸化に対する活性をほとんど示さない酸化鉄にNi^{2+}を複合化したNiFe_2O_4が光駆動による水の酸化反応で高い活性を示し、条件によっては酸化イリジウムや酸化コバルトと同程度の活性を持つことも見出した。さらに、第七章では、酸化マンガんにNi^{2+}を複合化したNiMnO_3を触媒に用いても、光駆動による水の酸化反応で酸化マンガンよりも高い活性を持つことを見出した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (洪 達 超)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	福住 俊一
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	金谷 茂則
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男
	副 査	准教授	藤内 謙光
	副 査	准教授	小西 毅

論文審査の結果の要旨

本論文は、人工光合成システムの構築に向けた高効率な水の酸化触媒を設計するために、均一系金属錯体を用いた場合の実際に水を酸化する触媒活性種および水の酸化反応機構を明らかにしている。さらに、安価な金属のみからなる複合金属酸化物を用いて高活性な水の酸化触媒を開発することにも成功し、水の酸化触媒に関する一連の研究成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

第一章では、硝酸セリウムアンモニウムを酸化剤とする熱による水の酸化反応において、単核イリジウム錯体を共存させると反応が速やかに進行するが、その際の触媒活性種が、イリジウム錯体の配位子が硝酸セリウムアンモニウムによって酸化的に分解され生じた水酸化イリジウムであることを明らかにしている。第二章では、ペルオキシ二硫酸塩を犠牲的酸化剤、ルテニウムトリスビピリジン錯体を光増感剤に用いる光駆動による水の酸化反応において、単核コバルト錯体を用いた場合にも反応中にコバルト錯体が分解して生じた水酸化コバルトが水の酸化の触媒として機能していることを明らかにしている。第三章では、単核鉄錯体を触媒として用いる場合には、熱による水の酸化反応を行う系と光駆動による水の酸化反応系では、活性種の構造が異なることを見いだしている。第四章では、強い酸化反応条件下でも酸化されることのない無機配位子を有する単核ルテニウム錯体を触媒に用いて熱による水の酸化反応を行い、水の酸化触媒反応における反応活性種がルテニウム五価オキソ錯体であることを明らかにしている。また、反応の律速段階はルテニウム五価オキソ錯体と水の反応であることを示している。

第五章では、ランタンイオンを酸化コバルトと複合化したランタンコバルト酸化物を用いて光駆動による水の酸化反応を行い、酸化コバルトよりも重量あたりの活性が三倍も向上したことを見いだしている。また、第六章では、水の酸化に対する活性をほとんど示さない酸化鉄にニッケルイオンを複合化したニッケルフェライトが光駆動による水の酸化反応で高い活性を示し、条件によっては高価な酸化イリジウムや酸化コバルトと同程度の活性を有することを見いだしている。さらに、第七章では、酸化マンガンにニッケルイオンを複合化することによって、酸化マンガンよりも高い水の酸化活性を持つニッケルマンガン酸化物を開発することにも成功している。

以上のように、本論文は人工光合成システムを構築するうえで必要不可欠な水の酸化触媒について卓越した研究成果を挙げており、本博士論文から得られた知見は、人工光合成システムの構築への貢献が期待できるものであり、高く評価できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。