

Title	Oxygen Reduction Catalysis and Mechanism toward Solar Fuel Synthesis
Author(s)	間瀬, 謙太郎
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52204
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (間瀬 謙太郎)

論文題名

Oxygen Reduction Catalysis and Mechanism toward Solar Fuel Synthesis
(ソーラー燃料生成に向けた酸素還元触媒開発と反応機構に関する研究)

論文内容の要旨

太陽光エネルギーの貯蔵可能な化学エネルギーへの変換は化石資源に頼らない持続可能な社会を構築する上で重要である。酸素の2電子還元で得られる過酸化水素は常温常圧で液体であるため体積当たりのエネルギー密度が高く、水素に変わる化学エネルギー媒体として期待されている。本論文では、パート1 (第1-7章)において酸素還元における種々の反応中間体を単離し、錯体の構造や中心金属が反応選択性に及ぼす影響について調べ、効率的な酸素還元電極触媒開発を行った。パート2 (第8, 9章)ではパート1で開発した酸素還元触媒を正極触媒として用いて、これに半導体光触媒を水の酸化触媒として組み合わせることで、太陽光エネルギーから直接化学エネルギーを生成する高効率な光触媒的過酸化水素生成反応の開発を行った。

第1章では、触媒的酸素還元反応において重要な役割果たすプロトン共役電子移動(PCET)において、分子内プロトンが電子移動に及ぼす影響について検討した。分子内にピロールなどの pK_a が比較的小さなプロトンを有するジピロールキノキサリンの場合、1電子還元を受けた際に、分子内プロトンと共役することで不均化反応が進行し、脱プロトン化体とヒドリド還元体が得られることを明らかにした。

第2章では、第1章の内部プロトンの不均化反応に対する影響について、さらにキノキサリン誘導体を合成し、内部プロトンの pK_a や、電子求引性置換基の有無による酸化還元電位の違いが不均化反応に与える影響について調べた。その結果、ピロール置換基を有するキノキサリンのみ不均化反応が進行することを示した。

第3章では、PCETにより生成した有機分子の2電子還元体が酸素還元反応に対して触媒活性があることを見出し、バルクの不均一系炭素材料を酸素還元触媒とした系では分からなかった有機触媒による酸素還元メカニズムを明らかにした。

第4章では、従来酸素の2電子還元触媒として用いられてきた単核コバルト錯体の配位子をポルフィリンからより柔軟でマクロサイクルが大きなクロリンへと変えることで、酸性溶液中で飛躍的に耐久性が向上し、小さな過電圧で選択的に酸素を2電子還元することを見出した。

第5章では第4章の単核コバルトクロリン錯体に電子求引性置換基を導入することで、プロトン化を受けにくくなり、結果的にコバルト(III/II)の酸化還元電位が低電位シフトすることを見出した。その結果、律速過程であるコバルト二価から酸素への電子移動過程において有利に働き、触媒反応速度が最大36倍まで加速することを見出した。

第6章では、二核コバルト μ -1,2-ペルオキシ錯体を合成し、初めてこれを単離した上で触媒反応メカニズムを決定し、酸素の4電子還元反応における鍵中間体であることを明らかにした。

第7章では、これまで調べられてこなかったクロム五価オキシ錯体を酸素還元触媒として用いると、酸濃度過剰の触媒条件では推定される4電子還元反応ではなく2電子還元反応が進行することを見出した。

第8章では、第4・5章で得られたコバルトクロリン錯体を酸素還元触媒とし、これに半導体光触媒として酸化タングステンを組み合わせることで水と酸素から効率的に過酸化水素を生成することに成功した。また塩化物イオン存在下で水の酸化が加速し、得られる過酸化水素の濃度が飛躍的に向上することを見出した。

第9章では、より多くの可視光を利用できるバナジン酸ビスマス半導体光触媒として用いたところ、水中において得られる過酸化水素の濃度は向上し、最大で太陽光変換効率6.6%を達成することができた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (間 瀬 謙 太 朗)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	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 金谷 茂則
	副 査	教授 高井 義造
	副 査	教授 渡部 平司
	副 査	教授 兼松 泰男
	副 査	准教授 水上 進

論文審査の結果の要旨

本論文では、効率的な酸素還元電極触媒開発と、これを用いた光触媒的過酸化水素生成システムの開発にむけて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1章では、触媒的酸素還元反応において重要な役割を果たすプロトン共役電子移動 (PCET) において、分子内プロトンが電子移動に及ぼす影響について検討している。分子内に酸解離定数 (pK_a) が比較的小さいピロールを有するジピロールキノキサリンの場合、1電子還元を受けた際に、分子内プロトンと共役することで不均化反応が進行し、脱プロトン化体とヒドリド還元体が得られることを明らかにしている。

第2章では、第1章の内部プロトンの不均化反応に対する影響について、さらにキノキサリン誘導体を合成し、内部プロトンの pK_a や、電子求引性置換基の有無による酸化還元電位の違いが不均化反応に与える影響について調べている。その結果、ピロール置換基を有するキノキサリンのみ不均化反応が進行することを示している。

第3章では、PCET により生成した有機分子[14]トリフィリン(2.1.1)の2電子還元体が酸素還元反応に対して触媒活性があることを見出し、バルクの不均一系炭素材料を酸素還元触媒とした系ではこれまで不明であった、有機触媒による酸素還元メカニズムを明らかにしている。

第4章では、酸素の2電子還元触媒として従来広く研究が行われてきた単核コバルト錯体の配位子をポルフィリンから、骨格がより柔軟でマクロサイクルが大きなクロリンへと変えることで、酸性溶液中で飛躍的に耐久性が向上し、小さな過電圧で選択的に酸素から過酸化水素へ2電子還元することを見出している。

第5章では第4章で開発した単核コバルトクロリン錯体の酸素還元活性の向上を目指し、電子求引性置換基を導入した錯体を合成した。その結果、クロリン環におけるプロトン化が起こりにくくなり、酸性溶液中でコバルト(II)による酸素還元が効率よく進行し、触媒反応速度が最大36倍まで加速することを明らかにしている。

第6章では、二核コバルト μ -1,2-ペルオキシ錯体を合成し、初めてこれを単離した上で触媒反応メカニズムを決定し、酸素の4電子還元反応における鍵中間体であることを明らかにしている。

第7章では、クロム五価オキシ錯体が酸素還元触媒として働くことを見だし、酸濃度過剰の触媒条件では推定される4電子還元反応は進行せず、2電子還元反応が進行することを明らかにしている。

第8章では、第4・5章で得られたコバルトクロリン錯体を酸素還元触媒とし、これに半導体光触媒として酸化タングステンを組み合わせることで水と酸素から効率的に過酸化水素を生成することに成功している。また塩化物イオン存在下で水の酸化の反応速度が加速し、得られる過酸化水素の濃度が飛躍的に向上することを見出している。

第9章では、より多くの可視光を利用できるバナジン酸ビスマス半導体光触媒として用いたところ、水中において得られる過酸化水素の濃度が向上し、最大で太陽光変換効率6.6%を達成している。

以上のように、本論文は酸素還元における種々の反応中間体を単離し、錯体の構造や中心金属が反応選択性に及ぼす影響について調べ、効率的な酸素還元電極触媒開発を行っている。これに半導体光触媒を水の酸化触媒として組み合わせることで、高効率な光触媒的過酸化水素生成システムの構築を行っており、高く評価できる。

本博士論文で得られた知見は、太陽光エネルギーから直接化学エネルギーを生成する人工光合成において重要なものであると考えられ、博士論文として価値あるものと認める。

最終試験の結果の要旨及び担当者

氏 名 (間 瀬 謙 太 朗)			
	職 名	氏 名	
最終試験担当者	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	金谷 茂則
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男
	副 査	准教授	水上 進
最終試験の結果の要旨			
<p>本学学位規程第 10 条の規定により、学位申請者に対して学位論文を中心とし、</p> <p>論文内容及びこれに関連のある科目について試問を行い、審査委員全員の協議の結果、</p> <p>平成 27 年 2 月 6 日合格と判定した。</p>			