

審査の結果の要旨

氏名 高嶋敏宏

本論文において、学位請求者（高嶋敏宏）は自然界に豊富に存在する鉱物の機能性に着目した人工光合成材料の創生について論じ、酸化マンガンを用いた酸素発生光触媒の開発を目的とする研究発表を行った。本論文は以下の7章から構成されている。

第1章では、研究の背景、目的、及び概要が論じられており、その中で人工光合成における酸素発生触媒開発の重要性および自然界における鉱物のエネルギー変換場としての役割について言及することにより、本論文の研究の意義づけが明確にされている。

第2章では、深海海底から採取された熱水噴出孔鉱物が果たすエネルギー変換場としての役割が論じられており、鉱物の電子物性および触媒能の検討がなされている。その結果、微結晶の集合体から成るこの硫化鉄鉱物は抵抗率約 $2\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ と高い電気伝導性を示し、また硫化物イオンの酸化反応および酸素の還元反応に対して触媒として機能することが明らかになった。これらの結果を基に、本章ではこの鉱物が化学-電気エネルギー変換場としての役割を果たし、さらに長距離間にわたる電気エネルギーの伝達材料として機能していることを提唱した。

第3章では、酸化マンガン鉱物を酸素発生触媒とみなし、その表面における酸素発生反応の活性支配因子の検討として、分光電気化学的手法による *in situ* 観察が行われた。その結果、酸素発生時における中間体の生成に由来する吸収変化を観測した。この中間体は電気化学測定やプローブ実験から電極表面に生成した Mn^{3+} に同定され、酸素発生反応において Mn^{3+} が中間体として働いていることが明らかにされた。さらに、酸素発生および Mn^{3+} 生成の開始電位についてのpH依存性の検討より、酸素発生の過電圧は Mn^{3+} の蓄積過程により決定されていることが見出された。特に中性条件においては Mn^{3+} の不均化反応が進行するために酸素発生に大きな過電圧を必要としていることが明らかにされ、高活性化に向けた材料設計の指針が示された。

第4章では、第3章にて明らかにされた中間体 Mn^{3+} の安定性制御に基づき、酸化マンガン鉱物の酸素発生能向上の手法が検討されている。具体的には前述の Mn^{3+} の不均化反応を抑制するための材料設計が検討されている。一般的に金属イオンの不均化反応が起こる原因については明らかではないが、本研究では

金属イオンのJahn-Tellerひずみが不均化反応を誘起しているとの仮説を立て、Jahn-Tellerひずみを抑制するための材料として窒素配位の酸化マンガンが開発された。In situでの吸光度変化についての検討から、窒素配位酸化マンガンは中性条件においても不均化反応を生じず、 Mn^{3+} を安定化できることが明らかになった。さらに窒素配位による Mn^{3+} の安定化は酸素発生にかかる過電圧を大幅に減少し、標準酸化還元電位付近から酸素発生反応を進行させることを可能にすることが見出された。

第5章では、酸素発生触媒の光活性化のための光吸収中心として、自然環境にてマンガン鉱物への高濃度の吸着が認められるセリウムイオンをタングステンクラスタと酸素架橋した電荷移動錯体が開発されている。この電荷移動錯体はセリウムイオンからタングステンクラスタへの電荷移動遷移による吸収を可視光域に示し、酸素発生触媒の酸化剤として使用される Ce^{4+} を可視光により生成可能であることが見出されている。さらに光生成した Ce^{4+} は酸化反応中心として働き、電荷移動錯体は可視光応答性光触媒として機能することが明らかになっている。また、タングステンクラスタは金属置換による分子設計が可能であり、銅イオンを置換することによって光電荷分離状態の促進および酸素の多電子還元反応の駆動が可能であることが見出されている。

第6章では、マンガン触媒上での電荷移動錯体の構築が行われ、酸素発生反応の光駆動が実現されている。光材料は多孔質シリカ内に担持したマンガンナノ粒子を窒素化合物で表面修飾した後に、セリウムイオン、銅置換タングステンクラスタを段階的に反応させることにより作製された。X線吸収測定およびFT-Raman測定による検討から、この集積体はMn,Ce,W,Cuの四種類の金属イオンが一方向に整列した状態で構築されていることが明らかになった。そして電子捕捉剤としてペルオキシ硫酸イオンの存在下にて、この材料に光照射することにより酸素生成出来ることが認められた。

第7章では、本研究の総括、及び、今後の展望が論じられている。

以上の内容から、本論文は光エネルギー変換に向けた材料としての地質鉱物のポテンシャルを示し、今後の材料開発における新たな選択肢を提供するものである。また、本研究により開発された窒素配位酸化マンガン酸素発生触媒は自然界に豊富に存在する鉱物を利用した高活性触媒として、今後の自然調和型の人工光合成材料の開発に大きく寄与することが期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。