

## 審査の結果の要旨

氏名 神谷和秀

本論文において、学位請求者（神谷和秀）は自然界に豊富に存在する元素（ユビキタス元素）のみから成る多電子酸素還元触媒の合成と、それを用いた新規反応系の構築を目的とする研究を行った。本論文は以下の6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、その中で多電子移動反応に関して、自然界における役割やエネルギーの有効利用に対して重要な概念であることに言及されている。また酸素還元反応がエネルギーや環境問題の解決に向けた重要な反応の一つであることについても述べており、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、単離された4電子酸素還元酵素であるマルチ銅酵素を酸化鉄半導体上に担持することで、可視光照射下で酸化鉄のバンド間励起された電子が酵素に移動し、多電子酸素還元反応が進行することが見出された。一方、酸化鉄の伝導帯の下端は1電子酸素還元電位より正であるため、マルチ銅酵素なしでは酸素還元反応は進行しない。つまり、マルチ銅酵素による多電子反応によって酸素還元に必要なエネルギーを低減させることで、より長波長の光によって光誘起酸素還元反応を駆動させることに成功している。

第3章では、マルチ銅酵素の活性中心を模した全無機材料である銅ナノクラスターが多電子酸素還元能を有することが示された。また、この銅ナノクラスターを酸化チタン上に担持することで可視光光触媒活性を示すことが見出された。この時の光触媒活性は量子効率で8%となり、既存の代表的な可視光応答型光触媒である窒素ドープ酸化チタンの2倍以上の高いものであった。この銅ナノクラスター担持酸化チタン光触媒の反応メカニズムに関しては、放射光および紫外可視吸収スペクトルのその場解析によって価電子帯と銅ナノクラスター間の直接的電荷移動（界面電荷移動）と、それに続く多電子酸素還元反応が共に進行していることが明らかにされた。

第4章では、鉄ポルフィリンや鉄フタロシアニンが窒素配位した鉄を活性中心として4電子酸素還元活性を示すこと着目し、鉄-窒素配位構造を安定性の高い無機材料に導入することで燃料電池のカソード触媒が開発されている。具体的に

は、出発原料として炭素構造が既存であるグラフェンを利用するとともに、極短時間の熱処理のみでドーピングを行うことで、熱によって前駆体の鉄-窒素配位結合が切断されるのが抑制されている。この方法によって合成された触媒は十分な炭素構造と鉄-窒素配位構造の高濃度でのドーピングといった2つの構造的特徴を両立していることが明らかにされた。つまり分子触媒のもつ高い多電子性と炭素材料のもつ高い安定性や伝導率を合わせ持った触媒となっており、実際に850 mV vs RHEから4電子酸素還元反応を安定的に進行させることが示された。この触媒の酸素還元過電圧は報告されている貴金属を用いないグラフェンベース酸素還元触媒のなかで最も小さな値であった。

第5章では多くの生物が呼吸鎖で酸素を4電子的に還元することで得た生体エネルギーを用いて高効率に自己修復や自己増殖反応を駆動していることから着想を得て、多電子酸素還元反応由来のエネルギーにより駆動する動的自己組織化反応系が構築された。具体的には多電子酸素還元触媒として銅ナノ粒子が担持されたp型シリコンを、酸素の飽和したフッ酸溶液中に浸漬すると開回路電位が自発的に振動することが見出された。これはシリコンの酸化反応と酸素の多電子還元反応の電位差に起因するエネルギーによって、シリコンの酸化溶解に伴う正のフィードバック機構を駆動し、動的自己組織化反応であるリミットサイクル振動が誘起されたことを意味している。本系は生物と同様に流入してくるエネルギーを用いてエントロピーを系外に排出する非平衡開放系であるため、エントロピーを系内に蓄積しないとといった観点から持続可能な自己修復材料のミニマムモデルとなると考えられる。つまり、正のフィードバック機構を有する分子設計と多電子移動反応を組み合わせることで、多電子移動反応由来のエネルギーを用いて自己修復反応を駆動させるといった設計指針が示された。また、正のフィードバック機構を有する分子反応系の一例となるチオシアン酸銅の電析反応に伴う電気化学振動反応についても報告されている。

第6章では本研究の総括、及び、今後の展望が論じられている。

このように、本論分においてはユビキタス元素のみを用いた多電子移動触媒の創成が、高効率なエネルギー変換を持続可能な系として実現する上で本質的であることを示しており、これはエネルギーや環境問題の解決への重要な指針の一つになると期待される。

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。