

審査の結果の要旨

氏名 林 徹

本論文において、学位請求者（林 徹）は、酸化マンガン酸素発生触媒を安定的に高活性化するとともに、固体高分子（PEM）形電解槽陽極の触媒に酸化マンガンを用いた系において高効率な水電解を行うことを目的とした研究の発表を行った。本論文は、以下の5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、その中で近年までの酸素発生触媒関連論文の成果や問題点、ならびに自然界の酸素発生系との関連・対比に言及することで、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、酸化マンガン酸素発生触媒を安定的に高活性化する外部配位子を見出すことを志向し、自然界の光合成系における高活性かつ安定な酸素発生中心である Mn 4核クラスターに着目して行った、アミノ酸類似体存在下での α 酸化マンガン電極における表面配位構造ならびにアノード反応の検討について述べられている。検討の結果、カルボキシル基を有する安息香酸が酸化マンガンの酸素発生活性を安定的に向上させることを見出している。安息香酸導入前後においては反応機構が、脱プロトン共役型の一電子移動を律速段階とする機構から協奏的プロトン電子移動を含む機構に変化していることを、速度論的解析や同位体を用いた測定により明確に示している。また、安息香酸が α 酸化マンガン表面において水分子を介した外圏錯体を成すことを赤外吸収測定により示している。以上の結果より、自然界の Mn 4核クラスター周囲においてプロトン排出の起点とされている D1 アスパラギン酸 61 と同様に、安息香酸は α 酸化マンガン表面において水分子を介した外圏錯体を成すとともにプロトンを受容することで協奏的プロトン電子移動を誘起し、酸素発生活性を向上させたことを示している。この結果は、光合成系の進化の過程において Mn 酸素発生中心を安定的に活性化できるカルボキシル基が選択的に配位子として取り込まれた可能性を示すとともに、酸化に対して安定かつプロトン移動を制御できる有機酸の配位子の導入が酸化マンガン酸素発生触媒を安定的に活性化させる戦略となりうることを示したと評価できる。また、長年にわたり議論されている光合成系の酸素発生サイクル中におけるアミノ酸残基酸化の有無に対し、人工系にお

けるアミノ酸酸化に関わるエネルギー論をまとめ、光合成系と比較することで、新たな視点を提供している。

第 3 章では、酸化マンガンナノ粒子酸素発生触媒の高活性の理由ならびに反応機構を、種々の *In-situ* 電気化学分光測定を包括的に行うことで検討した結果について述べられている。*In-situ* 電気化学ラマン分光測定により、電位に依存した Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の可逆的な価数変化並びにそれに伴う Mn-O 結合の振動モードの変化を、表面増強効果を有する担体を用いない触媒そのままの系で明確に観測している。*In-situ* 電気化学紫外可視分光測定においても、 Mn^{4+} の可逆的な生成を確認するとともに、 Mn^{4+} が水の存在下で酸素発生に先立って生じていることを示している。共同研究者による結果とともに、酸化マンガンナノ粒子においてはバルクの酸化マンガンとは異なり、電荷貯蔵が酸素発生反応の律速段階ではないことを明確に示している。また、価数変化に伴い配位子場の構造、振動モードが変化していることを示している。以上の結果は、酸化マンガン酸素発生触媒の開発における、従来の結晶相に着目した研究のみならず、反応中における配位子場の構造や振動モードの変化を考慮した材料設計の重要性を示していると評価できる。

第 4 章では、ある配位子の存在下においてある結晶構造を持つ酸化マンガン酸素発生触媒が示す活性・安定性を、第 2 章・第 3 章で議論されたようなモデル系での検討に引き続き、工業的な実用化を志向して PEM 形電解槽において検討した結果について述べている。酸化マンガン酸素発生触媒を用いて PEM 形電解槽を構築し、非貴金属系触媒を用いた PEM 形電解槽の電解効率について初めて報告している。さらには、工業的製法により合成された酸化マンガン (EMD・CMD) が、白金触媒と同程度の酸素発生活性を PEM 形電解槽、プロトン伝導性ナフィオンアイオノマー中で示すことを報告している。これらの結果は、両極の電極触媒として白金触媒を用いた PEM 形電解槽と太陽電池を接続した系において 24.4% と高い太陽光-水素エネルギー変換効率が達成されていることを考慮すると、PEM 形電解槽を基軸とした高効率な太陽光-水素エネルギー変換を構築するにあたり、EMD・CMD が有望な酸素発生触媒であることを示していると評価できる。

第 5 章では、本研究の総括、及び、今後の展望が論じられている。

本論文は、酸化マンガン酸素発生触媒の実用化に向けて、配位子や粒径の制御による安定的な高活性化手法を見出すとともに、PEM 形電解槽において使用した際の水電解を始めて実証するという、優れた研究成果を記述しているといえる。

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。