

氏名(本籍地)	中川貴晶(神奈川県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6839号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Development of Functional Electrodes toward Efficient Electrochemical Catalytic Redox Reactions of Oxygen/Water under Neutral Conditions and Ambient Temperature

(電気化学的酸素の還元あるいは水の酸化を中性常温条件下において高効率に実現する機能性電極の開発)

主査	筑波大学教授	博士(工学) 神原 貴樹
副査	筑波大学教授	博士(工学) 鈴木 博章
副査	筑波大学教授	理学博士 中村 潤児
副査	筑波大学准教授	博士(農学) 辻村 清也

論 文 の 要 旨

近年、急激な人口増加を受け、化石燃料や天然資源といった有限資源の枯渇が世界規模の課題となってきた。これに対し、自然界では太陽から降り注ぐ光のエネルギーを、水と二酸化炭素を伴いながら植物の光合成という極めて巧みなシステムを用いて、ブドウ糖をはじめとする炭水化物に変換している(光エネルギー→化学エネルギー)。一方、動物は呼吸システムにより(酸素を利用し)、炭水化物を水と二酸化炭素に分解することで、生命維持のための活動エネルギーを得ている。この自然界のエネルギーシステムを模倣する研究に注目が集まっている。例えば、人工光合成やバイオ燃料電池といった研究である。前者では、光エネルギーを化学エネルギーに、後者では、燃料に蓄えられた化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。有効な触媒探索やその性能を最大限発揮できるような電極構造などの開発が進められている。また、このようなエネルギー変換システムをできるだけ穏和な条件下(中性付近、常温、常圧)において再現することは安全性・システムの簡略化といった実用面でも非常に興味深い研究領域である。しかし、実際には穏和な条件下において、人工光合成およびバイオ燃料電池の反応を効率よく進めることは困難であった。特に、高効率な酸素の還元反応系と水の電気化学的酸化反応系を開発することが重要な課題となっていた。

そこで本研究では、中性・常温条件下で、酸素を水へ電気化学的4電子還元する反応の触媒として酵素ビリルビンオキシダーゼを、水を酸素に酸化する電極触媒としては酸化イリジウムナノ粒子をそれぞれ選択した。両者はすでに同条件での触媒活性を有することが知られていたが、電極上に修飾する方法が確立されておらず、その触媒機能を十分に発揮できていなかった。実用に耐えうる電極を開発する上で、担持された触媒機能が十分に発揮され、なおかつ十分な比表面積を有している必要がある。反応効率は有効比表面積に大きく依存するが、比表面積を大きくするだけでは、触媒は十分に機能しない。十

分な電極触媒活性を得るためには、多孔質電極材内での電子移動、電極－触媒間の界面電子移動、電極触媒の触媒活性、反応物の物質輸送、さらには両極間のイオン移動を十分に考慮に入れた電極の設計が必要とされる。これらの要件を満たす機能性電極を開発することで、中性付近、常温、常圧条件下という非常に穏和な条件でも高効率な酸素の還元、水の酸化を達成することが目標である。

2章では、自然界で最も基本的な反応のひとつである、中性条件下における水と酸素の酸化還元反応について、それぞれの触媒性能を高効率に発揮できる機能性電極の開発について議論している。中性条件下における酸素の水への4電子還元反応については、生体触媒である酵素ビリルビンオキシダーゼを用い、電子伝達メディエータ(ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン)と共に PLL の静電相互作用によって、多孔質電極へ固定化を行った。さらに、この酵素固定化多孔質電極へ撥水性を付加することにより、酸素ガスの供給や攪拌などの外部装置なしに、電極表面の酵素への酸素の供給を増加させることに成功し、pH 7 の条件下 0.25 V において 20 mA/cm² の電流密度を達成した。このバイオカソードを、バイオ燃料電池の正極として用いることで、10 mW/cm² の出力を達成した。

3章では、金属触媒である酸化イリジウムナノ粒子を用いた水の酸素への酸化機能電極の開発について論述している。ナノ粒子自体の電子移動を向上させるために、リガンドとして OH⁻を用いることで、凝集を防止することに成功した。このように作製したナノ粒子は 1.6 nm のサイズで安定化し、ナノ粒子に含まれる Ir 原子すべてが酸化還元反応に関与することを示した。さらにこのナノ粒子を OH⁻のリガンド特性を生かすことで、電極表面上へ付着させることが可能となり、多孔質電極の作製に成功した。この多孔質電極は pH7 においても良好な水の酸化反応を行い、0.87 V の電圧を印加することにより、0.5 mA/cm² の水の酸素への酸化電流を観測することに成功した。また得られる触媒電流値は、これまで報告されている酸化イリジウムナノ粒子修飾電極と比較して、十数倍の触媒電流値と高性能であることがわかった。

本研究は、機能性電極の律速段階を見極め、触媒を有効に活用することで、触媒電流値の向上を実現してきた。このように機能性電極の作製における戦略や手法は、他の触媒を用いた系においても有効であると考えられ、今後の触媒固定化電極の研究に対して、大きな知見になると期待できる。

審 査 の 要 旨

[批評]

中性、常温、常圧という非常に穏和な条件下で電気化学反応を効率よく進行させるためには、高活性電極触媒の開発と同時に、電極上に有効に修飾する手法の開発が必須となる。本研究では、中性条件下では非常に不活性な酸素と水のそれぞれの電気化学反応について、高活性機能電極の開発に取り組んでいる。高活性触媒を電極上に高密度に修飾し、なおかつ電極との高効率電子移動および電極表面の触媒への速やかな物質輸送を実現している。本研究で示された高機能電極は人工光合成やバイオ燃料電池など次世代エネルギーデバイスの開発を大いに進展させるものであり、さらに高機能電極のデザインの戦略は応用性が高く発展性が見込める。

[最終試験結果]

平成26年2月13日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。