HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Spectroelectrochemical Study of Electron Transfer Steps at ITO Electrode Modified by Molecular Layer with Viologen Moieties with and without Pt Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Kurniawan, Cepi
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12318号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61837
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Cepi_Kurniawan_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　セピ　クルニアワン

審査担当者　主査　教授　　村越　　敬
副査　客員教授　　魚崎　浩平
副査　教授　　伊藤　　肇
副査　教授　　佐田　和己
副査　客員准教授　野口　秀典

学位論文題名

Spectroelectrochemical Study of Electron Transfer Steps at ITO Electrode Modified by Molecular Layer with Viologen Moieties with and without Pt Complexes

（ITO 電極上に構築したビオロゲン分子層における白金錯体での電子移動過程の分光電気化学測定による研究　－白金錯体存在の効果－）

水素はクリーンな燃料として注目を集めているが、現在は化石燃料を原料として製造されており、真にクリーンなエネルギーとは言えず、自然エネルギーと水からの水素の製造が求められている。水電解や半導体電極を用いる光電気化学的水素発生が重要な過程として長年にわたって研究が行われているが、効率が低く、また水素発生触媒として用いられる白金のコストや存在量が問題であり、非白金触媒の開発や白金使用量の削減が求められている。白金使用量の削減という観点で、分子触媒は、最表面の原子のみが触媒として働く不均一触媒とは異なり、すべての分子が反応に寄与する事が期待できるが、反応後の分子触媒と反応基質や生成物との分離が困難である、安定性が低いなどの問題があり、実用化の例は少ない。分子触媒をその機能を保ったまま固体表面に固定化できれば、以上の問題は解決され、実用化に大きく近づくことが期待できる。これまでの研究により、シリコン表面に構築したビオロゲン分子層内に白金錯体を固定した電極において、高い電流密度で水素発生反応が進行すること、また白金錯体が担持分子触媒として機能していることが明らかとなっている。この時、電子がシリコン基板から白金錯体触媒にビオロゲン分子層を介して移動しているということが提案されているが、直接的な証拠は得られていない。

本論文では、ビオロゲンの可視・紫外吸収スペクトルが酸化状態によって大きく変化することを利用して、透明基板であるITO（Indium Tin Oxide）上に構築したビオロゲン分子層の電位に依存した吸収スペクトルを、白金錯体を含む場合と含まない場合について、定常および過渡測定を行うことによって、電子が直接白金錯体へ移動するのではなく、ビオロゲンを介して移動していることを直接明らかにしている。

本論文は全６章で構成されている。

第１章では、電気化学的水素発生反応における白金触媒の重要性、分子触媒に関するこれまでの研究、および固体基板上への分子層の構築方法について総括している。

第２章では、試料の調製、可視・吸収分光電気化学測定装置、および詳細な実験方法について述べている。

第３章では、シランカップリング反応を用い、ITO 表面へのビオロゲン分子層の段階的構築法および白金錯体の分子層内への導入方法について詳細に述べている。構築した分子層について IR、XPS 測定を行い、分子層の形成と白金の導入を確認している。

第４章では、ビオロゲン分子層修飾 ITO（V-ITO）電極について電気化学測定および紫外・可視吸収スペクトル測定を行い、物性を評価している。サイクリックボルタモグラム（CV）では、ビオロゲン由来の２つの酸化還元ピークが観測され、メチルビオロゲンを含む溶液の CV との比較から ITO 上にビオロゲン分子層が形成されたことを確認し、吸着量を評価している。紫外・可視吸収スペクトル測定を同時に行うことで、正電位側のピークが、ビオロゲンのジカチオン（V^{++}）からラジカルカチオン（V^{+}）、二つ目のピークが、V^{+}から中性種（V^{0}）の生成に対応することを直接的に示している。さらに電位ステップに伴う紫外・可視吸収スペクトルの時間分解測定を行い、ビオロゲン種間の変化が非常に速い事、また、電位を保持している間、これらの化学種が安定に存在することを示している。

第５章では、分子層内に白金錯体を導入した V-ITO 電極を用い、第 4 章と同様の測定を行い、水素発生反応過程で電子がどのように界面を移動するかを議論している。白金錯体の導入により、V-ITO 電極の CV で見られたビオロゲン由来の２つの酸化還元ピークは消失し、水素発生にともなう大きな還元電流が見られ、さらに反応後の XPS 測定で白金の酸化状態が変化していなかったことから、シリコン電極の場合と同様ビオロゲン分子層内に保持された白金錯体が水素発生反応に対する担持分子触媒として働いていることを示している。定電位で測定した紫外・可視吸収スペクトルにおいては、白金錯体を含まない V-ITO 電極において電位に応じて観測された V^{+}や V^{0} 由来の吸収ピークは観測されず、ビオロゲンへの電子移動は確認できなかったが、電位ステップに伴う時間分解紫外・可視吸収スペクトル測定においては、電位ステップ後、V^{+}由来の吸収が過渡的に観測され、徐々に減衰することを見いだし、電子は ITO 電極から直接白金錯体へ移動するのではなく、ビオロゲン分子を介して白金錯体へ移動し、水素発生反応が進行する、つまりビオロゲンが電子移動メデイエータとして機能していることを明確にしている。

第６章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、本研究は、V-ITO 電極内に導入した白金錯体からの水素発生反応過程において、ビオロゲン分子が電子リレーとして働いていることを、紫外・可視吸収スペクトル測定から明らかにしたものである。本手法により、今後電極触媒反応を理解する上で重要な界面での電子移動速度を詳細に議論することが可能となるものと期待される。関連原著論文は 1 編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。