



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Photofunctional Ruthenium(II)-Complexes for Hole-Mediator-Functionalized Photodriven Oxygen Evolution System [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大塚, 滉喜
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14896号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85471
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	OTSUKA_Hiroki_review.pdf, 審査の要旨



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 大塚 滉喜

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	上野 貢生
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	小林 厚志
	副査	教授	加藤 昌子

(関西学院大学)

学位論文題名

Studies on Photofunctional Ruthenium(II)-Complexes for Hole-Mediator-Functionalized Photodriven Oxygen Evolution System

(正孔輸送部を修飾した光駆動酸素発生システムのための光機能性ルテニウム (II) 錯体に関する研究)

エネルギー問題の深刻化を背景に、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成が注目されており、その酸化側半反応は水を電子源とする酸素発生反応 (OER) が理想とされる。その駆動には 4 電子移動を要することから、OER 触媒-光増感剤間の高効率な正孔移動を目指し、これら二成分の直接連結について盛んに研究されてきたが、逆方向への正孔移動の抑制にまだ課題を残している。その解決策として OER 触媒-光増感剤間への正孔輸送材料 (HM) の挿入が挙げられるが、触媒の高酸化活性種からの OER 駆動に適した HM の開発には試行錯誤が続けられている。

本学位論文では、HM として Cd, Ru 含有プルシアンホワイト類縁体 (CdRu-PWA) およびカルバゾール (cbz) 誘導体に着目し、前者の電気化学的/光電気化学的 OER、後者の光化学的 OER への適用を試みている。さらに、HM との連動において重要な高い酸化力と半導体表面への固定化能を併せ持つ光増感剤として、電子求引性アンカー部位としてピリジル基を有する Ru(II) 錯体色素に注目し、光化学的 OER への利用、チタニアナノ粒子への担持および cbz 部位の修飾を検討し、これらを HM 導入型光酸素発生系の構築に向けた構成要素の開発および評価に関する基礎研究としてまとめている。

本論文は全 6 章で構成され、第 1 章では、OER 触媒部-光増感部連結系を中心としたこれまでの光駆動型 OER の高効率化への取り組みや設計指針について概説しながら、HM 部の導入意義やその設計における課題を説明し、本研究の位置づけを述べている。

第 2 章では、Ru(II) 光増感剤を担持したチタニア電極上に、HM (CdRu-PWA) および OER 触媒 (Co, Fe 含有プルシアンブルー類縁体) を段階積層させた光電極の作製および特性評価を行っている。一連の光電極は OER に由来すると考えられる光電流応答を示すものの、数 μAcm^{-2} 程度の小さな光電流値にとどまることを明らかにし、OER 触媒部-HM 部-光増感部間への適切な酸化還元電位勾配の創出には、高い酸化力を有する光増感剤とそれに連結可能な高伝導性 HM 材料の開発が重要であると提案している。

第 3 章では、第 2 章での知見をもとに、重合により高伝導性 HM 材料として機能しうる cbz 誘導体に着目し、分子性 OER 触媒として知られる [Ru(bda)(py)₂] 骨格 (bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylato, py = pyridine) に HM 前駆体として 1 または 2 当量の cbz 基を修飾した一連の錯体を合成し、cbz 基の導入による溶液中での化学的/光化学的 OER 触媒活性への影響を評価している。電子求引性の cbz 基導入によって OER 触媒活性が向上することを明らかとし、触媒部への cbz 基導入の有用性を見出している。また、これらの cbz 連結型触媒において多段階的 OER 挙動を示すことを見出し、cbz 基の酸化過程の競合が関与していると考察している。

第 4 章では、ピリジル基アンカーを有する Ru(II) 錯体色素の光化学的 OER における光増感能を評価している。各色素は光増感剤として機能するものの、ピリジル基導入による犠牲酸化剤との反応性低下により、無置換体より低い OER 活性を示すことを明らかにしている。他方、これらの色素をチタニアナノ粒子へ担持することで、錯体分子単独で用いたときよりも高い OER 活性を示すことを見出し、ピリジル基が固定化に使用されたことによる犠牲酸化剤との反応性の改善が要因であると考察している。これらの結果は、半導体表面上の光増感剤の分子配向が犠牲酸化剤への電子伝達および OER 活性に寄与することを示唆するものである。

第 5 章では、ピリジル基導入型色素を OER 触媒部-HM 部-光増感部連結系へ利用すべく、cbz 基とピリジル基の両方を修飾した一連の Ru(II) 錯体色素を合成している。これらの色素は光電気化学的 OER への利用に適した光/電気化学特性を有し、分子連結において重要な電解重合も可能であることを確認しており、半導体電極上での cbz 基修飾型 OER 触媒との連動における有用性を実証している。

第 6 章では、本論文の総括と今後の研究展望を述べている。本論文では cbz 基修飾の OER 活性向上への有効性を示すとともに、OER 触媒-HM-光増感剤の三成分連結と適切な電位勾配形成を両立する有望な戦略として、ピリジル基アンカーと重合可能な cbz 基の併用を提示しており、分子性材料を構成要素とした光駆動酸素発生系の高性能化に向けた機能修飾について基礎的かつ重要な知見を与えている。以上の成果は、人工光合成システムへの実用化に向けて有用な設計指針を提供するものと考えられる。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。