

学位論文の審査結果の要旨

ニトロベンゼン (NB) 中において、フラーレン (C_{60}) は Tetraphenylborate (TPB^-) 共存下において光照射されると、テトラフェニルボレート (TPB^-) を酸化してフラーレン陰イオンラジカル ($C_{60}^{\cdot-}$) を生成する。本研究では、この C_{60} の光化学反応を利用した新しい光電池 (PEC) の開発及びその改良を行うとともに、PEC の基礎的研究として PEC 内部における NB 相と水相の液液界面での電子移動反応の研究を行っている。

学位論文の第一部は、PEC の開発及びその性能の評価と改良に関するものである。水相の酸化剤としてヨウ素 I_3^- 及び鉄イオン Fe^{3+} などの酸化剤を検討し、 Fe^{3+} を用いて安定で暗電流の少ない PEC の改良を達成した。ちなみに、 Fe^{3+} の PEC の開放電圧は 1200 mV、短絡電流は約 2.3 mA であった。また、PEC の低いフィルファクター (30%) の原因が NB 相の高い抵抗によると考え、これを低減するためにセルを薄型化し、フィルファクターを 43% までに改良した。 $C_{60}^{\cdot-}$ は Fe^{3+} に電子を渡した後 C_{60} に戻るが、電子供与体として働く TPB^- は $C_{60}^{\cdot-}$ に電子を渡した後、不可逆的に分解する。そのため、現在の PEC は一次電池である。PEC の二次電池化のためには、 TPB^- に代わる再生可能な電子供与物質が必要である。しかし、発電機能と蓄電機能を合わせ持つ新しい化学電池型光電池である PEC を開発したことは今後の光電池の可能性を開く研究として有意義である。

第二部では、光照射により生成した NB 相の $C_{60}^{\cdot-}$ と水相の酸化剤との界面電子移動を、液液界面ボルタンメトリーと紫外・可視・近赤外吸収分光法を用いて簡明に検証している。液液界面の電気化学の研究は、一般に、界面イオン移動と界面電子移動に関するものである。しかし、従来の研究の多くはイオン移動に関するものであり、界面電子移動に関する研究は少なく、光化学反応に関連した研究に至ってはほとんどないと言ってもよい。従って、この意味においても渡口君の研究は挑戦的であり、有意義であると考えられる。

水相の酸化剤として、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 用い、NB 相には光照射して $C_{60}^{\cdot-}$ を生成させた溶液を用いて、液液界面ボルタンメトリーによる電流-電位曲線測定、NB 及び水相の可視・近赤外吸収分光法により $C_{60}^{\cdot-}$ と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の界面電子移動を検討した。ボルタモグラムは、 $C_{60}^{\cdot-}$ が NB 相に含まれるときに大きな電流が流れることを示し、NB 相中の $C_{60}^{\cdot-}$ と水相中の $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の界面電子移動を示唆した。渡口君はこれを更に確実にするため、近赤外吸収スペクトルから反応前後で $C_{60}^{\cdot-}$ が減少することを確かめるとともに、可視スペクトル測定から反応前後で $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が減少することを定量的に確かめている。このような明確な論理構成と慎重な研究手順は、同君の研究者としての高い能力を示すものである。更に、酸化剤として硫酸 (H^+) を用いたときも同様の界面電子移動が起こることを、液液界面ボルタンメトリー、近赤外吸収分光法、水相の pH 測定などを用いて確かめている。

以上のように、渡口君の研究成果は基礎的な側面をもちつつも、近年大きな研究課題となっている光電池や水素エネルギーに対しても大きな可能性を示す成果である。また、液液界面ボルタンメトリーを主な測定法として、紫外・可視・近赤外吸収分光法やここでは述べなかった ^1H-NMR や $^{11}B-NMR$ などの測定法を駆使して行った研究の組み立ては、同君の高い研究能力を示すものである。これらのことから、すべての審査委員による審議の

結果、渡口君は博士（理学）として相応しい能力をもつと判断した。

公表主要論文名

- ・ フラーレンの光反応を用いる新しい光電気化学蓄電池, 渡口 繁, 上野裕典, 藤森雅昭, 樋上照男, *Electrochemistry*, 第 82 巻, 736 ページ (2014 年 9 月号掲載)
- ・ Evidences of Electron Transfer of Fullerene Anion Radical ($C_{60}^{\cdot -}$) Prepared under Visible Light Illumination at a Nitrobenzene/Water interface, Shigeru Watariguchi, Masaaki Fujimori, Kosuke Atsumi, Teruo Hinoue, *Analytical Sciences*, Accepted (2016 年, 4 月掲載予定)