

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study on highly active covalent organic framework electrocatalysts based on coordination structure control of metal centers

(金属中心の配位構造制御に基づく高活性な共有結合性有機構造体電極触媒に関する研究)

氏名 岩瀬 和至

環境・エネルギーの観点から有用な反応を高効率に進行させる電極触媒は、持続可能な社会を実現する上での一つの重要な要素である。金属活性中心を有する電極触媒において、反応出発物質(基質)及び反応中間体の吸着エネルギーは触媒活性の支配因子である。一般に、金属中心の配位構造がそれらの吸着エネルギーを決定する主要因となることから、目的とする反応を進行させる触媒を設計・合成する上で、金属中心の配位構造を戦略的に制御する必要がある。特に、配位不飽和構造を有する金属中心においては、基質や中間体の吸着エネルギーの増大、ひいては特異な反応活性や選択性の発現が期待される。しかしながら、そのような金属中心は容易に凝集や配位構造変化を起こし易く、一般に不安定である。実際に、配位不飽和構造を有する金属中心を意図的に構築し、高活性な電極触媒を合成した報告例は少数であった。

金属中心の配位構造制御を図る上で、共有結合性有機構造体(Covalent organic framework : COF)は魅力的な基盤材料である。COFは共有結合のみから成る剛直な構造を有する架橋性高分子であり、物理的・化学的安定性に優れ、また分子設計の自由度が高いという特徴を有する。また、フレームワーク内に組み込まれた窒素(N)や硫黄(S)、酸素(O)などのヘテロ元素との配位結合を介して金属原子を分散担持することが可能である。COFのこうした特徴に着目し、本研究では、窒素元素を豊富に含有する1,3,5-triazineを架橋ユニットに持つCOFをベースに、金属活性中心の配位構造の精密制御に基づく高活性な電極触媒の設計と創成を目的にした。まず、銅担持COF(Cu-COF)

を酸素還元触媒として用いることでCuベース触媒として最も小さい酸素還元過電圧を達成した。さらに、フレームワーク構造に硫黄を導入することで、その過電圧をさらに低減させた(第2章)。また、前述のCu-COFがニトロベンゼンを選択的にアニリンに電気化学還元することを見出した(第3章)。さらに、金属担持COF(M-COF: 金属: Co, Ni, Cu)を二酸化炭素還元反応に展開することで、特にニッケル担持COF(Ni-COF)が高い選択性で一酸化炭素を生成することを見出した(第4章)。

第1章では、本論文の序章として、研究背景及び本論文の目的について述べた。

第2章では、Cu-COFを酸素還元電極触媒に展開した。酸素還元反応(ORR)は実用上、燃料電池のカソード反応として重要である。一般に、ORRに要する過電圧は反応中間体の吸着エネルギーに支配され、その値には適値が存在することが知られている。白金(Pt)上のORR中間体の吸着エネルギーは最適値に近い値を有し、実用触媒として最も高いORR活性を示す。本研究では、ORR中間体の吸着エネルギーに金属中心の配位不飽和性が影響し得ることに着目し、非Pt元素の潜在能力を最大限に引き出すことを目指した。Cu-COFは、既報に倣い合成したCOFにCuイオンを含浸担持することにより得た。広域X線吸収微細構造(EXAFS)による配位構造解析の結果、COFに担持したCuは空の配位サイトを有すること、すなわち配位不飽和構造をとることを確認した。Cu-COFのORR活性をpH7のリン酸緩衝溶液中でグラッシーカーボン(GC)回転電極により評価したところ、Cu-COFでは、0.81 V (vs. RHE)からORR由来の還元電流が観測された。このORR開始電位は、既報のCuベースのORR触媒と比べ最も正の値であった。また、Cu-COF上に生成するORR中間体の吸着エネルギーが他のCuベース材料と比較して有意に大きいことが第一原理計算により示された。これらの結果は、空の配位サイトでORR中間体が安定化されることが、Cu-COFが示す高いORR活性の主要因の一つであることを示唆する。

前述したCu-COFでは、Cu(I)がORRを媒介する触媒活性種であった。従って、Cu(II)/Cu(I)電位を正へシフトさせることでORR過電圧の低減が期待できる。HSAB理論に基づくと、Sに配位したCuは、Nに配位したものに比べCu(I)状態が安定化されるため、Cu(II)/Cu(I)電位が正側にシフトすると考えられる。そこで本研究ではSを金属配位サイトとして備えるS-COFを新規に合成し、高いCu(II)/Cu(I)電位を有する高活性ORR触媒の創成を試みた。S-COFは既報を参考に新規に合成し、Cuイオンを含浸担持することでCu担持S-COF (Cu-S-COF)を得た。EXAFS、X線光電子分光法(XPS)、X線吸収端近傍構造(XANES)により、Cuは1価の歪んだ3配位構造を取っていることを確認した。電気化学測定の結果、Cu-S-COFのCu(II)/Cu(I)電位は0.82 Vであり、ORR開始電位は前述のCu-COFと比較して70 mV正の0.88 Vであった。これらの値はN配位Cu錯体と比較して300 ~ 500 mV程度高く、CuへのSの配位に起因すると考えられる。重要なことに、従来型のS配位Cu錯体は高いCu(II)/Cu(I)電位を有するにもかかわらず有意なORR活性を示さない。これは従来型S配位Cu錯体が、配位子場理論に基づいてCu(I)の状態に配位飽和な正四面体構造を自発的に取り、酸素分子のCuへのアクセスが制限されるためである。

一方、Cu-S-COFにおいては、フレームワークの剛直性に基づきCu(I)の状態での自発的な構造変化が抑制されることでCuの配位不飽和構造が維持され、その結果として、高いORR触媒活性が発現したと考えられる。この結果は、フレームワーク構造を用いることで従来の金属錯体では達成が困難な(1)活性中心の電子状態と(2)配位不飽和性の同時制御が実現できることを示した点で意義深い。

第3章では、Cu-COFをニトロベンゼン(NB)還元電極触媒に展開した。NBの還元生成物であるアニリン(AN)は医薬品や農薬の原料として重要であるが、既存のカーボン電極を用いた電気化学的NB還元では、反応中間体のニトロソベンゼン(NSB)が主生成物であり、最終生成物のANはほとんど生成しない。これは、カーボン電極が反応中間体のNSBを強く吸着できず、NSB生成以降の電極反応が進行し得ないためと推察される。そこで本研究では、Cu-COFが反応中間体を強く吸着しうることに着目し、NBの電気化学還元活性を評価した。Cu-COFのNB還元活性はリン酸緩衝液中(pH 7)に5 mMのNBを添加した溶液中で評価した。Cu-COFおよびCOFの両試料ともに(Cu担持の有無によらず)、NB還元活性を示した。0 Vでの定電位電解におけるNB還元生成物の定量を行ったところ、COFでは63 %のファラデー効率(FE)でAN生成の中間体であるフェニルヒドロキシルアミン(PHA)の生成が確認された。一方、Cu-COFではPHAが更に還元され、65 %のFEでANが生成した。他の詳細な電気化学分析の結果、COFがNBからPHAへの還元を、そしてCOF上の単核CuサイトがPHAからANへのさらなる還元を触媒していることが明らかになった。これは、期待したように、Cu-COF内の単核Cuサイトが電極表面からの反応中間体の脱離を抑制した結果であると考えられる。

第4章では、M-COFを二酸化炭素還元電極触媒に展開した。電気化学的二酸化炭素還元反応(CRR)では目的とする生成物を得ることが重要であるが、その反応選択性は反応中間体の吸着エネルギーに依存する。本研究では、M-COF (M = Co, Ni, Cu)のCRR活性と反応選択性を金属中心の配位不飽和性の観点から体系的に調べた。M-COFは第2章と同様の手法で合成した。いずれのM-COFも配位不飽和構造を有することをEXAFSにより確認した。M-COFのCRR活性は0.1 M KHCO<sub>3</sub>溶液(pH 6.8)で評価した。種々の電位におけるM-COFのCRR生成物を定量分析したところ、一酸化炭素(CO)と水素(H<sub>2</sub>)のみが検出された。特に、Co-COFおよびNi-COFにおいて高いCO生成能が確認されたが、Cu-COFでは顕著なCRR活性は認められなかった。一方、対照試料として配位飽和な金属テトラフェニルポルフィリン(M-TPP, M : Co, Ni, Cu)のCRR活性を評価したところ、Co-TPPでのみCOの生成が確認された。これらの結果を踏まえ、第一原理計算により、Ni-COFとNi-TPPにおけるCRR中間体の吸着エネルギーを見積もったところ、CRRの重要な中間体である吸着COOH種が、Ni-COFの空の配位サイトで安定化されることが明らかになった。以上の結果は、配位構造の戦略的な設計により、金属元素が本来有する潜在的なCRR触媒活性を引き出し得ることを示している。

第5章では、本論文の総括及び今後の展望について述べた。本研究では、第一遷移金

属を担持した共有結合性有機構造体(M-COF)を種々の電極触媒反応に展開した。一般に、触媒上の反応中間体の吸着エネルギーが反応の活性と選択性の決定因子であることから、本研究では特に活性中心の配位不飽和性が吸着エネルギー、ひいては触媒活性に及ぼす影響に着目した。その結果、実際にM-COFにおけるORRおよびCRRの活性と選択性が、適切な金属種を選択と配位不飽和性の調整により制御可能であることを示した。NBの還元反応においては、Cu-COFが反応中間体のNSBを強く吸着して電極からの脱離を抑制し、AN生成の選択性を向上させることを明らかにした。Cu-S-COFでは、フレームワークの有する構造剛直性に基づいて、従来の銅-硫黄錯体における銅の電子状態と配位構造のトレードオフが解消され、Cu(II)/Cu(I)電位の正シフトを介したORR過電圧の低減が実現した。このように本研究では、COFの特徴を生かした配位不飽和構造の構築に基づき、金属元素の持つ潜在的な能力を引き出すことで高活性な電極触媒を設計・合成するという新たな方策を提示した。今後は複核構造の導入や微視的な親水/疎水環境の制御などを通して、従来の材料群ではなし得なかった大幅な過電圧の低減や特異な反応選択性の実現などが期待できる。