

審査の結果の要旨

氏名 岩瀬 和至

金属触媒反応において、反応中間体の金属活性中心への吸着エネルギーは、反応の活性と選択性を決定づける主要因である。その吸着エネルギーは、一般に金属の配位構造に支配されるため、目的とする反応を高効率に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ことは重要な課題である。本論文では、共有結合のみにより架橋され、剛直なフレームワーク構造を有する共有結合性有機構造体(Covalent organic framework : COF)のうち、特に窒素元素を豊富に含有する 1,3,5-トリアジン 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として研究を行っている。

本論文は以下の 5 章から構成されている。

第 1 章では、研究背景及び本論文の目的について述べている。

第 2 章では、COF に銅を担持した銅担持 COF (Cu-COF) の酸素還元電極触媒能について述べている。Cu-COF では活性中心である銅が空の配位サイトを有しており、既報の銅ベースの触媒材料と比べ、中性条件での酸素還元反応に対して Cu-COF が最も高い触媒活性を示すことを見出している。また第一原理計算から、Cu-COF 上に生成する酸素還元反応中間体の吸着エネルギーが他の銅ベース錯体と比較して有意に大きいことを明らかにしている。これらの結果は、空の配位サイトへの酸素還元反応中間体の安定吸着が、Cu-COF の高い活性の主要因であることを示している。さらに、硫黄を金属配位サイトとして備える硫黄架橋型 COF に銅を担持した材料(Cu-S-COF)を新規に合成した。Cu-S-COF が示す Cu(II)/Cu(I) 電位および酸素還元反応開始電位は、前述の Cu-COF と比較して、それぞれ 250 mV および 70 mV ほど正であることを確認している。この結果は、銅の酸化還元電位が硫黄との配位により正電位側にシフトし、その結果として酸素還元反応触媒活性が向上したことを示している。さらに、種々の銅ベース錯体の電気化学測定結果および配位構造解析との比較を行い、従来は困難であった「活性中心の電子状態と配位構造の同時制御」がフレームワーク構造の利用により達成され、これが Cu-S-COF の高い活性の要因であると結論している。

第3章では、反応中間体の吸着状態の差に応じた生成物変化が知られているニトロベンゼンの電気化学的還元反応を対象に、Cu-COFの触媒特性を調べている。生成物の定量を行った結果、Cu-COFではアニリンが主生成物として得られたのに対し、銅を担持しないCOFではアニリン生成の反応中間体であるフェニルヒドロキシルアミンが主生成物として得られた。詳細な電気化学分析の結果、Cu-COF内の単核銅サイトが反応中間体を強く吸着し電極表面からの脱離を抑制したことが、アニリン生成反応を促進する要因であることを明らかにしている。

第4章では、金属担持COF (M-COF) を二酸化炭素還元電極触媒に展開している。本章では、平面方向に空の配位サイトを有するM-COF (M = Co, Ni, Cu) と配位飽和な金属テトラフェニルポルフィリン (M-TPP) の二酸化炭素還元活性とその反応選択性が、金属中心の配位不飽和性の観点から体系的に調べられている。その結果、Ni-COFが高い一酸化炭素生成能を有する一方、同種の金属中心を有するNi-TPPはほとんど一酸化炭素を生成しないことを明らかにしている。また、第一原理計算によりNi-COFとNi-TPPにおける反応中間体の吸着エネルギーを見積もり、重要な反応中間体である吸着COOH種がNi-COFの空の配位サイトで安定化されることを確認している。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二酸化炭素還元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ている。

以上、本論文では、共有結合性有機構造体の活性中心金属を適切に選択し、配位不飽和性を付与することにより、反応の活性と選択性の決定因子である反応中間体の吸着エネルギーを制御できること、およびその結果として触媒活性を制御できることを実験的、理論的に示している。これらの成果は、高活性および新規な電極触媒の設計・合成に重要な知見を与えるものであり、材料合成化学、触媒化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。