

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 釜 井 亮

本論文において、学位請求者（釜井亮）は単一白金原子を担持した共有結合性有機構造体からなる新奇な電極触媒の合成と、それを用いた有用な選択的反応系の構築を目的とする研究を行った。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章では、研究の背景、目的、及び概要が論じられており、その中で単一金属原子触媒に関して、期待される高い反応選択性や原子利用効率について述べられている。一般に、固体基板上に担持された単一金属原子は、その高い表面エネルギーに起因して凝集しやすく、それを高濃度かつ安定に担持することは極めて困難であった。本章では、こうした従来の問題を克服する単一原子電極触媒材料として、規則性多孔質高分子材料である共有結合性有機構造体が有望であることが言及され、本研究の意義づけが明確にされている。

第2章では、極めて低い導電性のために電極触媒として適用することが困難であった共有結合性有機構造体を、導電性カーボンナノ粒子とハイブリッド化することにより電極触媒化できることが述べられている。このハイブリッド化した共有結合性有機構造体の窒素サイトと単一白金原子が配位結合を形成することにより、単一白金原子を高濃度で安定的に分散担持することができる。この電極触媒は、単一白金原子上で進行しうる酸素還元反応には触媒活性を示す一方で、隣接する複数の白金原子を要するメタノール酸化反応には触媒活性をほとんど示さなかった。すなわち、単一原子活性サイトを有する本触媒材料は、メタノール耐性酸素還元活性を示し、直接メタノール燃料電池のカソードとして理想的な性質を有することが明らかとなった。

第3章では、単一白金原子を担持した電極が優れた水素酸化活性を示す結果が述べられている。より具体的には、1/5以下の白金担持総量で市販の白金ナノクラスター担持カーボン触媒と同等の高い水素酸化活性を示すことが報告されている。重要なことに、この特性は、本触媒を固体高分子形燃料電池デバイスへ組み込んだ際にも維持されることが確認された。一方、固体高分子形燃料電池においては、燃料極（アノード）に混入した酸素による局所的な酸素還元反応に伴い、カソードで触媒担体カーボンの酸化腐食反応が進むことが知られている。そのため、アノード触媒に対しては、高い水素酸化活性だけでなく、酸

素還元活性が低いことがデバイス耐久性向上の観点から要求される。単一白金原子を担持した電極触媒の酸素還元活性は、同等の Pt 担持量比で評価した場合、市販の白金ナノクラスター担持カーボン触媒と比較して約 200 mV 程度負のオンセット電位を示し、その酸素還元活性が低いことが確認された。以上の結果は、本電極触媒材料が固体高分子形燃料電池のアノード触媒として優れていることを示している。

第4章では、単一白金原子を担持した電極触媒の反応選択性について、その機構が窒素酸化物（一酸化窒素および硝酸イオン）の還元反応を用いて検証されている。バルク白金上でのこれらの窒素酸化物の還元機構は従来からよく調べられており、一酸化窒素の還元に関しては溶液中の水素イオンが関与する反応機構が、硝酸イオンの還元に関しては硝酸イオンと水素の共吸着状態を経る Langmuir-Hinshelwood 機構がそれぞれ提唱されている。本電極触媒においてこれらの窒素酸化物の還元活性を調べた結果、バルク白金の場合とは異なり、Langmuir-Hinshelwood 機構で進行する硝酸還元反応が進行しないことが確認された。この反応選択性は、単一白金原子およびバルク白金上への吸着水素の生成可否に依存することが明らかにされた。

第5章では本研究の総括、及び、今後の展望が論じられている。総括では、電極触媒反応を、単一原子上に吸着する中間体構造を経て進行する反応と、隣接する複数原子上に共吸着する中間体構造を経て進行する反応とに二分し、「触媒活性点を単一原子化することで前者の型の反応だけを進行させる」という電極触媒系における反応選択性発現の新概念を提唱している。そして、この概念を、「共有結合性有機構造体の炭素粒子とのハイブリッド化による電極触媒化」というブレークスルーを通して実験的に実証した一連の研究成果について総括的に述べられている。今後の展望では、共有結合性有機構造体の分子設計による金属の配位環境の精密制御や、配位金属種の合理的な選択などを通して、エネルギー損失を招く副反応の抑制を介したエネルギー利用のさらなる高効率化の実現に対する期待について言及されている。

このように、本論文においては、単一金属原子を担持した電極触媒を用いた反応選択性発現の新原理が提唱され、また複数の反応系においてその原理が実験的に検証されている。本研究を通して提唱された概念は、今後、エネルギー変換デバイスの高効率化実現に対して有効であると期待され、その成果は触媒化学の発展に寄与するところ大きい。

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。