研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 2 年 5 月 2 8 日現在

機関番号: 14401 研究種目: 若手研究(A) 研究期間: 2017~2019

課題番号: 17H04798

研究課題名(和文)金属担持共有結合性有機構造体から成る光駆動型選択酸化触媒の開発

研究課題名(英文)Development of metal-modified covalent organic frameworks as selective photocatalysts

研究代表者

神谷 和秀 (Kamiya, Kazuhide)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号:50716016

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文):本研究では共有結合性トリアジン構造体細孔内に単一金属を担持したM-CTF材料を選択電子移動触媒として用いることで、(光)電気化学反応による有機物の酸化アップグレーディングを目指した。その結果、M-CTFから成る選択有機物酸化電極触媒の開発および光反応への展開に関して以下のような成果

(1)Ru-CTFが水の酸化や触媒自身の酸化分解などの競合反応を抑制しながら、選択的にアルコール電極酸化反応 のみを進行させることを見出した。

(2)Cu-CTFをTiO2とハイブリッドすることで、光強度に依存して亜硝酸還元反応の選択性が変化することを明ら かにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義本研究では水溶液系での有機物電気化学酸化反応において、競合反応である水および触媒自身の酸化をほぼ完全に抑えることに成功した。これはM-CTF触媒がガス状炭化水素の電気化学酸化アップグレーディングなどのより有用性の高い反応へ展開できることに一定の目途がついたことを意味する。 さらに、本研究で実証した光強度およびそれに伴う作動電位の変調が光反応の選択性に及ぼす影響は、高効率な人工光合成系の構築において、必要不可欠な設計指針の一つになると考えられる。

研究成果の概要(英文): In the present work, we attempted to develop (photo)electrocatalysts for selective oxidative upgrading of organics, which are composed of metal-modified covalent triazine frameworks (M-CTF). The specific achievements are as follows.

(1) A single Ru atom-modified covalent triazine framework (Ru-CTF) has selectivity for the

electrooxidation of benzyl alcohol in water over the oxygen evolution reaction.

(2) The Cu-CTF/TiO2 hybrid photocatalytically reduced HNO2 without an external bias under artificial and natural sunlight. The dominant reaction product changes from N2O to NH4+ with an increase in the light intensity due to the shift of operating potentials.

研究分野: 材料化学、物理化学

キーワード: 電子移動触媒 光触媒 共有結合性有機構造体 ナノ材料

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

金属触媒は有機錯体や酵素に代表される分子から成る触媒と、金属ナノ粒子や酸化物、炭素材料などからなるバルク材料、の2つに大別することができる。分子触媒は配位子などの選択によって金属活性中心の幾何学的構造や電子状態を容易に制御可能であるが、配位子の有機小分子が比較的脆弱であるといった課題を有する。一方、バルク材料のみで構築される系は高い耐久性を有するが、表面や金属中心の構造や電子状態を精密に制御することは極めて難しい。つまり、活性中心の精密制御が可能な高い設計自由度と耐久性を両立した触媒材料が強く求められている。

そのような背景のもと、本課題では共有結合性有機構造体(Covalent Organic Frameworks: COFs) を基盤とする触媒材料に着目した。COF は共有結合のみから成る多孔性の架橋高分子で構成される一連の材料群の総称であり、(1)金属活性中心を担持することが可能な窒素原子を高密度に含有しており、さらに(2)モノマーの選択によっていかようにでも組み上げることが可能な高い設計自由度を有する。これらの特徴から COF は有機金属錯体と同様に金属中心の配位構造の精密制御が可能な材料群であるといえる。さらに、そのフレームワークは密に架橋された共有結合で構成されていることから、有機小分子と比較してはるかに高い機械耐久性、そして水や酸、塩基に強いといった化学安定性も有する。つまり、COF は均一系である有機錯体触媒の機能を、分離・回収が容易で耐久性の高い不均一系へと展開できる材料である。実際、我々は本課題の開始以前から、COF に凝集しやすい白金原子を単一原子状態で保持した Pt-COF が、単核構造に由来してメタノール耐性酸素還元反応の電極触媒として機能することを見出していた[1]。

2. 研究の目的

(1)単核ルテニウム担持 CTF による選択有機物酸化

水溶液系での電気化学による有機物の部分酸化によるアップグレーディングは有害な酸化剤や可燃性の溶媒を用いないことから,その発展が強く望まれる。Ru を活性中心に有する触媒はアルコールの C-H 結合の活性化に高い触媒能を有することが知られているが,水溶液系で Ru を電極触媒に用いようとした場合,(i)水の酸化に由来する酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)と(ii)触媒自体の酸化分解,という2つの競合反応を抑制できる触媒材料が求められる。アルコール酸化は単一の高原子価 Ru オキソ種(Ru=O)上で進行するのに対し,OER は2つの Ru=O 間での酸素分子形成により進行すること,及び触媒の酸化分解は金属錯体など耐久性の低い材料を用いた時に進行することを踏まえると,Ru を単核で電極上へ保持可能であり,かつ高耐久性を有する Ru-COF が選択反応の実現に好適であると考えた。そこで、本研究では単核 Ru を COF へ担持した材料を新規に合成し、選択的有機物酸化反応の実現を目指した。

(2) Cu-CTF/TiO₂ ハイブリッド材料による選択的光亜硝酸還元

人工光合成に代表される光-化学物質変換系(光触媒)はエネルギーや環境問題を根本的に解決しうる技術として大きな期待を集めている。光触媒反応を高効率かつ高選択的に進行させるためには、基質の酸化還元を担う電子移動触媒(助触媒)が必要不可欠である。この電子移動触媒の作動電位は反応活性および選択性を制御する重要な因子であると考えられるが、従来の光触媒材料ではその制御は不可能であった。しかし、我々のグループでは、本研究課題の一環として酸化または還元反応のみに触媒活性を有する材料を導電性基板を介してネットワーク化し、目的とする一対の酸化還元反応を駆動させることに成功した(ACS Catal., 2018)。さらに、この触媒ネットワークでは各電極触媒の担持量比を調整することで、触媒作動電位が制御可能であることを見出した。この触媒ネットワークを用いれば、光触媒反応に新たな制御パラメータとして作動電位を導入することが可能となり、それによって反応選択性を変調させることができると期待される。本研究では、モデル反応系としてメタノールを電子ドナーとした亜硝酸の光還元反応を採用し、酸化チタン(${\rm TiO}_2$)と ${\rm Cu-COF}$ をそれぞれ光酸化触媒および還元触媒として用い、

それらをネットワーク化させることで、光強度による作動電 位の制御を介した選択反応の実現を試みた。

3. 研究の方法

COF は Figure 1 に示すトリアジン骨格から成る共有結合性トリアジン構造体(CTF)を用いた。具体的には 1,3-ジシアノピリジンをモノマーとし、電気伝導性を付与するためのカーボンナノ粒子存在下において溶融塩法によるシアノ基の開環重合によって CTF を合成した。合成した CTF を金属塩の溶液中に含浸担持することで金属担持 CTF(M-CTF, Figure 1)を得た。

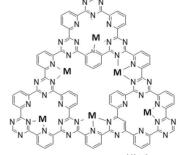


Figure 1 M-CTF の構造

(1) 炭化水素の電気化学酸化活性はモデル基質であるベンジルアルコール(BnOH: 14 mM)を加

えた $0.1 \, \text{M} \, \text{HClO}_4$ 溶液中で評価した。反応生成物の検出にはガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーを用いた。比較試料として酸化ルテニウム担持カーボン触媒 (RuO_2) と $\text{Ru}(\text{tptz})\text{Cl}_3$ (tptz=2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine) を用いた。

(2) Cu-CTF を TiO_2 により一部が被覆された FTO 基板上にナフィオンイオノマーにより担持した。活性評価は犠牲剤として $100\,\mathrm{mM}$ のメタノールを含有した $0.1\,\mathrm{M\,HClO_4}$ 水溶液に $15\mathrm{N}$ で標識された亜硝酸ナトリウムを加えた溶液を用いて行った。また、光源には紫外線 LED ($350\,\mathrm{nm}$ - $400\,\mathrm{nm}$) を用いた。

4. 研究成果

(1)単核ルテニウム担持 CTF による選択有機物酸化 (Chem. Commun., 2017)

Ru-CTF 中の Ru が単核状態で担持されていることは暗視野の透過型電子顕微鏡像および広域 X 線吸収微細構造で確認済みである。まず初めに OER の抑制が可能かどうか検討するために酸 化ルテニウム (RuO_2) を比較試料として ,触媒能の評価を行った。Figure 2(a,b)に Ru-COF 及び RuO $_2$ の酸性水溶液中における電流-電位曲線を示す。モデル基質であるベンジルアルコール(BnOH)を 加えない場合(破線),RuO $_2$ は 1.4V から OER に帰属される大きな酸化電流を示したのに対し ,Ru-COF では酸化電流はほとんど確認されなかった。一方で ,BnOH を加えた場合(実線),Ru-COF においては大きなアルコール酸化電流が 0.9 V から観測されたのに対し ,RuO $_2$ ではわずか な電流増加が 1.2V 付近から観測されたのみであった。この結果は,期待したように Ru-COF では 2 核の Ru 間での反応が抑制されたことで OER がほとんど進行せず,BnOH 酸化が選択的に触媒されたことを示している $(Figure\ 2(c))$ 。

続いて,耐久性評価を行うために長時間電解を行い,生成物の評価を行った。1.4V の定電位で BnOH の定電位電解を行い,生成物のベンズアルデヒド及び安息香酸を定量することでアルコール酸化及び触媒自体の酸化分解に使用された電荷量を求めた。Ru-COF と類似した配位構造を持つと考えられる $Ru(2,4,6\text{-}Tris(2\text{-}pyridyl)\text{-}s\text{-}triazine)Cl}_3$ 錯体($Ru(tptz)Cl}_3$)を炭素粒子と共に電極上へ滴下担持することで比較試料とした。測定の結果,Ru-COF では 95% 以上の電流が BnOH 酸化に使われていたのに対し, $Ru(tptz)Cl}_3$ では 30% 程度の電流が他の反応で消費されていた。電極上へ担持された $Ru(tptz)Cl}_3$ は Ru-COF と同様に OER 活性をほとんど示さなかったことから,この電流は触媒自身の酸化分解に消費されたと考えられる。つまり,この結果は Ru-COF ではその耐久性の高さから酸化分解が抑制されたことを示唆している。

さらにこの Ru-CTF を電極触媒に用い、グリセロールの酸化アップグレーディングにも成功しており、Chem. Lett.誌に報告している。(Chem. Lett., 2020)

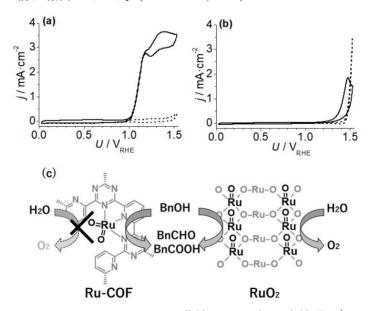


Figure 2 (a) Ru-COF, (b) RuO₂ についての j vs U 曲線, BnOH 有り(実線)及び BnOH 無し(破線). (c) それぞれの触媒における BnOH の選択酸化反応。Reproduced with permission from The Royal Society of Chemistry.

(2)Cu-CTF/TiO₂ハイブリッド材料による選択的光亜硝酸還元 (ChemSusChem, 2020)

光反応系の構築に先立ち、暗条件において Cu-CTF の亜硝酸還元活性を測定した。+0.2 V vs Ag/AgCl より負の電位において、亜硝酸の不均化によって生じた NO の還元により N_2O が生成した。さらに過電圧を増加させると直接亜硝酸が還元されるようになり、ヒドロキシルアンモニ

ウムイオン ($\mathrm{NH_3OH^+}$) およびアンモニウムイオン ($\mathrm{NH_4^+}$) が主に生成することが明らかになった。つまり、 $\mathrm{Cu\text{-}CTF}$ における亜硝酸還元反応は作動電位(電極電位)に依存して反応経路が変化することが確認された。

続いて、 TiO_2 と Cu-CTF を導電性基板に共担持することで光駆動亜硝酸還元系を構築し、外部電位の印可なしで、光強度および亜硝酸還元生成物、作動電位の関係性を検証した (Figure 3a), 6 時間後の亜硝酸還元生成物と作動電位の光強度依存性を Figure 3b に示す。 $0.2~mW/cm^2~h$ ら $1~mW/cm^2$ に光強度を増加させると、 N_2O の生成量は 1.8~eに増加した。それに対して、光強度をさらに $9~mW/cm^2$ まで増加させると N_2O の生成量は減少に転じ、 NH_3OH^+ の生成量が 4.6~eに増加した。このときの触媒の作動電位は、光強度の増加に伴い、負にシフトした。これらの結果は、光強度に依存して電子移動触媒の作動電位がシフトし、それに伴って反応経路が変化したことを示している。さらに変動する太陽光下において実験を行った場合においても、作動電位および反応経路に同様の相関が確認された。

以上のように、本研究では、光強度により作動電位が変調し、それに応じて、反応生成物の組成が変化することを、制御された人工光および自然光下で実証した。本研究は、光電気化学エネルギー変換系を構築する際には、作動電位の光強度による変化を考慮することが重要であることを実験的に示している。

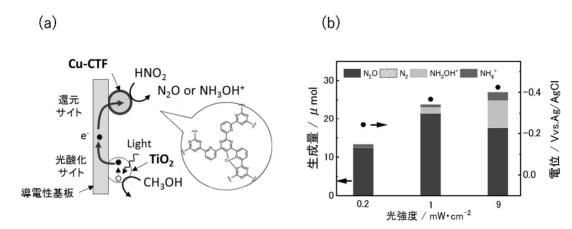


Figure 3 (a) TiO_2 と Cu-CTF を担持した導電性基板上での光駆動亜硝酸還元反応の模式図, (b) 光照射 6 時間後の亜硝酸還元生成物と基板の作動電位。反応条件: $0.1~M~HCIO_4+0.1~M~CH_3OH+~10~mM~Na^{15}NO_2$.

<引用文献>

[1] K. Kamiya et al. Nature Commun. 2014, 5, 5040.

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文 〕 計13件(うち査読付論文 11件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件)

〔雑誌論文〕 計13件(うち査読付論文 11件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件)	
1 . 著者名 Iwase Kazuyuki、Nakanishi Shuji、Miyayama Masaru、Kamiya Kazuhide	4.巻 3
2.論文標題 Rational Molecular Design of Electrocatalysts Based on Single-Atom Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient Oxygen Reduction Reaction	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6 . 最初と最後の頁 1644~1652
掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b02141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 Tabata Hiro、Kato Shintaro、Yamaguchi Shingi、Harada Takashi、Iwase Kazuyuki、Kamiya Kazuhide、 Nakanishi Shuji	4 .巻 49
2.論文標題 Glycerol Oxidation Catalyzed by High-valency Ruthenium Species at Electrochemical Interfaces	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Chemistry Letters	6.最初と最後の頁 513~516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cI.200056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Yuxin Wu、 Kazuhide Kamiya、 Takuya Hashimoto、 Rino Sugimoto、Takashi Harada、Katsushi Fujii、 Shuji Nakanishi	4 . 巻 -
2.論文標題 Electrochemical CO2 reduction using gas diffusion electrode loading Ni-doped covalent triazine frameworks in acidic electrolytes	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Electrochemistry	6.最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1 . 著者名 Kamiya Kazuhide、Sugimoto Rino、Tatebe Tomomi、Harada Takashi、Nakanishi Shuji	4 . 巻 -
2.論文標題 Light intensity responsive changes of products in photocatalytic reduction of nitrous acid on a Cu doped covalent triazine framework/TiO2 hybrid	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 ChemSusChem	6 . 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202000687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

1 . 著者名	4 . 巻
神谷和秀	71
2. 論文標題 共有結合性有機構造体の細孔内への単一金属原子ドープとその電極触媒能	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 化学工業	6.最初と最後の頁 160~166
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	 査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 英字夕	4 . 巻
1 . 著者名 Tatebe Tomomi、Harada Takashi、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji	4.会 17
2.論文標題 Photo-induced direct interfacial charge transfer at TiO2 modified with hexacyanoferrate(iii)	5.発行年 2018年
3.雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6.最初と最後の頁 1153~1156
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8pp00237a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
4. ****	
1 . 著者名 Su Panpan、Iwase Kazuyuki、Harada Takashi、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji	4 . 巻 9
2.論文標題 Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO2 electrochemical reduction	5.発行年 2018年
3.雑誌名 Chemical Science	6.最初と最後の頁 3941~3947
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc00604k	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 Kamiya Kazuhide、Kuwabara Akito、Harada Takashi、Nakanishi Shuji	4 . 巻 20
2 . 論文標題 Electrochemical Formation of Fe(IV)=O Derived from H2O2 on a Hematite Electrode as an Active Catalytic Site for Selective Hydrocarbon Oxidation Reactions	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 ChemPhysChem	6.最初と最後の頁 648~650
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.201801207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

1 . 著者名	4 . 巻
I · 省有句 Kamiya Kazuhide	4 · 글 2018
naiii ya nazumue	2010
2.論文標題	5 . 発行年
Covalent organic frameworks (COFs) to create new catalytic materials	2018年
- NAME OF	C = 17 = 14 o =
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Impact	57 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.21820/23987073.2018.11.57	無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1 . 著者名	4 . 巻
Yamaguchi Shingi、Kamiya Kazuhide、Hashimoto Kazuhito、Nakanishi Shuji	53
Tallingsoff offing (National Via Salari Co. Natari off of Salari Co. Natari off office of Salari Co. Natari Co.	
2.論文標題	5.発行年
Ru atom-modified covalent triazine framework as a robust electrocatalyst for selective alcohol	2017年
oxidation in aqueous electrolytes	C
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Communications	10437 ~ 10440
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/C7CC05841A	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	_
コンシンとれていない 人間の フンノン これの 四番	1
1.著者名	4 . 巻
	4·包 5
Iwase Kazuyuki, Kamiya Kazuhide, Miyayama Masaru, Hashimoto Kazuhito, Nakanishi Shuji	9
2 \$2-7-1515	F 整仁左
2. 論文標題	5.発行年
Sulfur-Linked Covalent Triazine Frameworks Doped with Coordinatively Unsaturated Cu(I) as	2018年
Electrocatalysts for Oxygen Reduction	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ChemElectroChem	805 ~ 810
	1
担	査読の有無
拘載冊乂の□□(ナングルオノンエクト祗別士)	且祝り行無
均載im 又のDOT(デンタルオフシェクト誠別士) 10.1002/celc.201701361	重硫の有無 有
	有
10.1002/ceIc.201701361	有
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス	
10.1002/ceIc.201701361	有
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	有国際共著
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名	国際共著
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	有国際共著
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji	有 国際共著 - 4 . 巻 47
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2.論文標題	有 国際共著 - 4.巻 47 5.発行年
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by	有 国際共著 - 4 . 巻 47
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework	有 国際共著 - 4.巻 47 5.発行年 2018年
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2 . 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework	有 国際共著 - 4.巻 47 5.発行年
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名	有 国際共著 - 4.巻 47 5.発行年 2018年
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2 . 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3 . 雑誌名 Chemistry Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 304~307
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名 Chemistry Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 304~307
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 wase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名 Chemistry Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 304~307
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名 Chemistry Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.171117	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 304~307 査読の有無 有
10.1002/celc.201701361 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Iwase Kazuyuki、Fujinami Nobuhiro、Hashimoto Kazuhito、Kamiya Kazuhide、Nakanishi Shuji 2. 論文標題 Cooperative Electrocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Aqueous Solution by Copper-modified Covalent Triazine Framework 3. 雑誌名 Chemistry Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 47 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 304~307

1 . 著者名 Kamiya Kazuhide、Tatebe Tomomi、Yamamura Shuhei、Iwase Kazuyuki、Harada Takashi、Nakanishi Shuji	4.巻 8
2.論文標題 Selective Reduction of Nitrate by a Local Cell Catalyst Composed of Metal-Doped Covalent Triazine Frameworks	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名 ACS Catalysis	6 . 最初と最後の頁 2693~2698
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b04465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

〔学会発表〕 計34件(うち招待講演 11件/うち国際学会 10件)

1 . 発表者名

Wu Yuxin, Kazuhide amiya, Takashi Harada, Katuji Fujii, Shuji Nakanishi

2 . 発表標題

Selective CO2 reduction in acidic electrolytes by gas diffusion electrodes carrying 3d-metal modified COFs

3 . 学会等名

2019年 電気化学秋季大会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名

神谷和秀、岩瀬和至、中西周次

2 . 発表標題

配位不飽和金属中心が示す電極触媒能の第一原理計算を用いた理論的解析

3 . 学会等名

2019年 電気化学秋季大会

4.発表年

2019年

1.発表者名

細川智哉,都司柾貴,神谷和秀,原田隆史,中西周次

2 . 発表標題

銅イオン担持共有結合性有機構造体薄膜の合成とその光電気化学特性

3.学会等名

2019年電気化学会秋季大会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名 加藤慎太郎,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2 . 発表標題 単一ルテニウム原子触媒を搭載したガス拡散電極による炭化水素部分酸化反応
3 . 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Rino Sugimoto, Takashi Hard, Kazuhude Kamiya, Shuji Nakanishi原田隆史神谷和秀中西周次
2. 発表標題 Photocatalytic reaction systems in which light-intensity functions as a control parameter for reaction selectivity
3 . 学会等名 Taiwan-Japan Bilateral Workshop 2019(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名都司柾貴,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2.発表標題 イミン架橋型共有結合性有機構造体のプロトン伝導特性の光制御
3 . 学会等名 第9回 CSJ化学フェスタ2019
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 細川智哉,神谷和秀,原田隆史,中西周次
2 . 発表標題 銅イオン担持共有結合性有機構造体薄膜の合成とその細孔内での光誘起電子移動
3 . 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Kazuhide Kamiya	
2 . 発表標題 Single-Atom Doped Covalent Organic Frameworks as Electron-Transfer Catalysts for Applications in Energy Conversion	
3 . 学会等名 International Workshop on Frontier of Science and Technology for Solar Energy Conversion(招待講演)(国際学会)	
4 . 発表年 2019年	
1 . 発表者名 Tomoya Hosokawa, Masaki Tsuji,Kkazuhude Kamiya,Takashi Harada,Shuji. Nakanishi	
2 . 発表標題 Metal-doped bipyridine linked covalent organic framework fillms for photoelectrochemical applications	
3 . 学会等名 International symposium for Nano Science(国際学会)	
4 . 発表年 2019年	
1	
1 . 発表者名 Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya,Shuji Nakanishi	
	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya,Shuji Nakanishi 2 . 発表標題	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名 International symposium for Nano Science (国際学会) 4 . 発表年 2019年	vorks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名 International symposium for Nano Science (国際学会) 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 細川智哉,都司柾貴,神谷和秀,原田隆史,中西周次	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名 International symposium for Nano Science (国際学会) 4 . 発表年 2019年	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya,Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名 International symposium for Nano Science (国際学会) 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 細川智哉,都司征貴,神谷和秀,原田隆史,中西周次	orks
Shintaro . Kato, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya,Shuji Nakanishi 2 . 発表標題 Selective hydrocarbon oxidation reactions by the gas diffusion electrode carrying Ru-modified covalent triazine framew 3 . 学会等名 International symposium for Nano Science (国際学会) 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 細川智哉,都司柾貴,神谷和秀,原田隆史,中西周次 2 . 発表標題 共有結合性有機構造体の光電気化学反応への応用 3 . 学会等名	orks

1.発表者名 神谷和秀
2 . 発表標題 配位構造が精密制御された単一原子電子移動触媒の開発
3.学会等名 電気化学会第87回大会(招待講演)
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 岩瀬和至,中西周次,神谷和秀
2 . 発表標題 Rational design of single-atom electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction; : A first-principles study
3 . 学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 神谷和秀,中西周次
2 . 発表標題 太陽エネルギー化学研究センターにおけるCO2電解に関する取り組み
3 . 学会等名 太陽エネルギー化学研究センター・シンポジウム「CO2の電解還元による有用化合物生成技術の動向」(招待講演)
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 神谷和秀
2.発表標題 電子移動触媒としての金属担持共有結合性有機構造体とその局部電池反応への展開
3.学会等名 PHyM主催講演会(招待講演)
4 . 発表年 2018年

1.発表者名
Kazuhide Kamiya, Ryo Kamai,Kazuhito Hashimoto,Shuji Nakanishi
2.発表標題
Oxygen-Tolerant Electrodes with Single-Atom Platinum Modified Covalent Triazine Frameworks for the Hydrogen Oxidation
Reaction
3.学会等名
223rd ECS meeting(国際学会)
4.発表年
2018年
1.発表者名
Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi
2.発表標題
Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Ni atoms for CO2 electrochemical reduction
3.学会等名
43rd International Conference on Coordination Chemistry(ICCC2018)(招待講演)(国際学会)
(1.5)
4 . 発表年
2018年
25.0)
1.発表者名
桑原彬任,神谷和秀,原田隆史,中西周次
来冰柳儿,1年日1月75,从田性文,11日内外
2. 発表標題
2 . 発表標題 一酸化学半道体素極による岩化水素の光酸化反応
2 . 発表標題 酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析 3 . 学会等名
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年 2018年 1 . 発表者名 岩瀬 和至 ,神谷和秀,中西周次,橋本和仁 2 . 発表標題 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析 3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 4 . 発表年

1.発表者名 建部友実,原田隆史,岩瀬 和至,神谷和秀,中西周次
2.発表標題
共有結合性有機構造体からなる局部電池触媒による窒素酸化物の選択的還元反応
3 . 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 杉本梨乃,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2 . 発表標題 有機構造体/酸化チタン複合材料から成る光局部電池触媒による亜硝酸の選択還元反応
3 . 学会等名 日本化学会秋季事業第8回CSJ化学フェスタ2018
4 . 発表年 2018年
4 改主之々
1.発表者名 建部友実,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2 . 発表標題 単一金属担持共有結合性トリアジン構造体による選択的硝酸還元反応
3 . 学会等名 日本化学会秋季事業第8回CSJ化学フェスタ2018
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 Kazuhide Kamiya,Kazuyuki Iwase,Takashi Harada,Shuji Nakanishi
2. 発表標題 Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for electrochemical CO2 reduction reaction
3 . 学会等名 International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名
Shuji Nakanishi, Kazuhide Kamiya
2.発表標題
Carbon-based electron transfer catalysts for artificial photosynthesis
carbon success transfer caraffere for a trivious photocylinicals
3 . 学会等名
The 2018 International Conference on Green Electrochemical Technologies(招待講演)(国際学会)
4. 発表年
2018年
4 77 7 4 6
1. 発表者名
神谷和秀
2.発表標題
単核金属原子ドープ共有結合性有機構造体の電子移動触媒への展開
3 . 学会等名
機能性材料セミナー(招待講演)
4.発表年
2019年
1. 発表者名
細川智哉,都司柾貴,神谷和秀,原田隆史,中西周次
2.発表標題
銅イオン担持ビピリジン架橋型共有結合性有機構造体から成る薄膜材料の光電気化学特性
an 1971-1966 COV A WHEN SWING HE FOR DW CANNOT WHEN AND THE
3.学会等名
日本化学会第99春季年会
4. 発表年
2019年
1.発表者名
都司柾貴,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2.発表標題
イミン架橋型共有結合性有機構造体のプロトン伝導特性
3. 学会等名
日本化学会第99春季年会
4. 発表年
2019年

1. 発表者名
杉本梨乃,原田隆史,神谷和秀,中西周次
2. 発表標題
導電性基板上での触媒ネットワークによる亜硝酸の光誘起選択還元反応
3.学会等名
2019年電気化学会第86回大会
4.発表年
2019年
1.発表者名
□ 1 光衣有名 加藤慎太郎,WU YUXIN,原田隆史,神谷和秀,中西周次
加藤(民人邸,110 10A1N,原山隆文,作古相方,中凶 归人
2.発表標題
金属ドープ共有結合性有機構造体から成る電子移動触媒のガス拡散電極反応への応用
3 . 学会等名
2019年電気化学会第86回大会
4. 発表年
2019年
1.発表者名
神谷和秀,釜井亮,橋本和仁,中西周次
3 7V±150
2 . 発表標題 単一白金原子担持有機構造体による水素酸化触媒能とその酸素耐性
半の立成了担が自然構造体による小系的心臓体化しての政系則は
3.学会等名
2017年電気化学秋季大会
4.発表年
- 4 . 光表中 - 2017年
1. 発表者名
神谷和秀,山村修平,建部友美,原田 隆史,中西周次
2.発表標題
ਟ . ਅਰਕਾਜ਼ਬਰ Selective reduction of nitrate by the local-cell catalyst composed of metal modified covalent triazine frameworks
22.23.1.13 .2445.1.31 of intracts by the room corr satury of composed of motor mounting covariant trialing frameworks
3.学会等名
2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions(国際学会)
4.発表年
2017年

1.発表者名 神谷和秀
1#1574175
2 . 発表標題 金属原子ドープ共有結合性有機構造体の電極触媒への応用
並属原ナトーノ共有結合性有機伸迫体の電極概殊への心用
3 . 学会等名
2017年度第2回関西電気化学研究会(招待講演)
4 . 発表年
2017年
1.発表者名
神谷和秀
2.発表標題
Highly active and selective electrocatalysts based on covalent organic frameworks modified with single metal atoms
3.学会等名
International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC2018)(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年
2017年
1.発表者名
神谷和秀
2 . 発表標題
スティス 大名
3.学会等名
っ.子云守石 地域セミナー「固体NMRを用いた材料の分析(Ⅳ)」(招待講演)
4.発表年
2017年
〔図書〕 計0件
〔產業財産権〕
() () () () () () () () () ()
〔その他〕
http://www.rcsec.osaka-u.ac.jp/ec/index.html

6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考