

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 乙 第 7302 号
------	--------------

氏 名 前川 佳史

論 文 題 目

Synthesis of Highly-designed Functional Periodic Mesoporous
Organosilicas and Their Applications
(高機能性メソポーラス有機シリカの合成とその応用)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	関 隆広
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	薩摩 篤
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	尾上 順

論文審査の結果の要旨

前川佳史君提出の論文「Synthesis of Highly-designed Functional Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Applications (高機能性メソポーラス有機シリカの合成とその応用)」は、規則的な細孔構造と、有機基とシリカが均一に分散したハイブリッド骨格を有するメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) の原料となる架橋型有機シラン前駆体の合成手法の開発と、高機能なPMOの合成、および新規かつ高性能な光エネルギー捕集アンテナ、太陽電池、触媒機能への応用と実証を述べたものであり、英文にて全六章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、研究の背景および対象となる研究分野について概説し、本論文で取り上げたPMOならびに関連する有機シリカハイブリッド材料についての研究背景を紹介している。また、架橋型有機シラン前駆体の高機能化の重要性と新しい合成法の必要性について言及し、本博士論文の構成および目的を述べている。

第二章「Synthetic Methodologies for Functional Organosilane Precursors」では、第三章から第五章で使われる高機能なPMOの合成に必要な、機能設計した架橋型有機シラン前駆体の合成法について述べている。具体的には、古典的な合成法では困難だったカルバゾールやメチルアクリドンで架橋した有機アルコキシシラン前駆体を合成法、シリカゲルカラム精製が可能な架橋型有機シラン前駆体の合成法、位置選択的なヒドロシリル化による分子側鎖長が短い架橋型有機アルコキシシラン前駆体の合成法について述べ、加えて有機アリルシラン前駆体の加水分解反応における溶媒効果等の結果を述べている。

第三章「Transparent and Visible-light Harvesting PMO Films」では、可視光吸収性のアクリドンおよびメチルアクリドンで架橋した有機アルコキシシラン前駆体を用いて、可視光吸収型PMO薄膜の合成と光学機能評価の結果を述べている。開発されたナノ空間設計薄膜は優れた可視光吸収特性と光捕集機能を有することを示している。特にメチルアクリドンを用いた膜では励起エネルギーの約94%に達する効率的な光捕集アンテナとして機能することが示され、植物の光合成課程で象徴される、光の高効率な利用における重要なナノ材料設計指針を示している。

第四章「Visible-Light-Absorptive and Hole-Transporting PMO Films for Organic Solar Cells」では、可視光吸収性とホール輸送性を有するジチエニルベンゾチアゾールで架橋した有機シラン前駆体を用い、ブロック共重合体を鋳型に用いた酸性ゾルゲル法により、球状細孔が三次元的に連結した薄膜の調製に成功している。これらの薄膜において、分子結晶やポリマーと同等レベルのホール輸送性を示すことを確認し、薄膜の空孔内にn型材料のフラーレン誘導体を充填することでp-n接合界面を形成させ、これを活性層とする有機薄膜太陽電池の作製に成功している。ここで開発されたナノ空間制御有機薄膜太陽電池は、既報の光電変換素子の性能と比べ、約500倍の外部量子効率を有することが示されている。

第五章「Solid Chelating PMO for Heterogeneous Metal Complex Catalysts」では、金属イオンに対して優れた配位能を示すピリジン基を結晶状に配列したPMO粉末の合成と、それらを固定化担体に用いた固体触媒の合成ならびに触媒特性を述べている。細孔内表面にルテニウム、イリジウム、レニウム、パラジウム、モリブデンなどの多くの錯体の直接固定化に成功し、分光学的解析により、その局所構造は均一触媒系と類似していることを証明している。具体的な触媒作用として、イリジウム錯体による芳香族およびヘテロ芳香族化合物のC-Hホウ素化反応、およびモリブデン錯体によるオレフィン類のエポキシ化反応を扱っており、ここで開発された触媒は、不均一系触媒でありながら均一系触媒に匹敵する活性を示し、従来知られる分子リンカーを用いて固定化した不均一系触媒では得られない高活性触媒として機能することを示している。

第六章「Conclusions and Outlook」では、本論文を総括し、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文では、各種前駆体合成法の開発に基づいた新規骨格かつ高機能性を有する各種メソポーラス有機シリカの開発と応用を述べている。本論文の提案の手法と実証は有機-無機ナノハイブリッド材料の設計と応用において重要な設計指針を与えるものであり、学術上、工学上寄与するところが大きい。よって、本論文の提出者である前川佳史君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。