

生越 友樹

京都大学 大学院工学研究科  
教授

## 新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応

### § 1. 研究成果の概要

2019年度は、革新的触媒反応で鍵となる新物質群3次元(3D)カーボン構造体群のさらなる拡大とともに、得られた3Dカーボン構造体のデバイスとしての応用展開を進めた。2018年度の成果として、高い炭素化効率を実現するためにはアセチレン基が有用であることが分かってきた。その知見を基に、様々な多置換アセチレン化合物を基にした3Dカーボン構造体を合成した。立体・環状構造の化合物を焼成した3Dカーボンは、均一なポーラスを有していることが分かった。電池特性評価を行ったところ、NaイオンのみならずLiイオン電池として高い特性を示すことが分かった。さらに柱型環状分子ピラー[5]アレーンをチューブ状に組織化してカーボン化することを目的に、ピラー[5]アレーンのチューブ状に配列化を行った。片面にアニオン性基、両面にカチオン性基を有するピラー[5]アレーンを混合するとチューブ状3量体を形成できることが分かった。またアニオン性基を組み込んだ多置換アセチレン誘導体を合成し、3Dカーボン構造体に組み込むことで、 $3.4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導度が確認された。アニオン性3Dカーボンの材料応用の可能性を示す結果といえる。

これまでに検討を進めてきた、多種多様なビルディングブロック候補化合物の熱分解挙動のデータ蓄積がさらに進展し、熱安定性ビルディングブロック並びに熱重合可能部位の選択肢が広がった。また、得られた知見に基づく適切な分子設計により、3Dカーボンの多孔性を大幅に向上させることに成功した。応力による触媒活性の制御に展開可能な柔軟多孔性カーボンについて、応力による顕著な細孔径変化を気体分子の吸脱着で実証することができた。

また有機合成的に得られた3Dカーボンの特性評価も進めた。クリック反応による3Dカーボンを大面積化し、そのプロトン伝導性について明らかとした。また3Dカーボンに窒素原子をドーピングすることにより、ニトロ基の選択的水素化触媒に応用した。特徴としては、従来のパラジウム触媒と比べて、官能基選択性が高く、特にアルキンを有する場合でも、ニトロ基を選択的に還元することに成

功した。さらには高付加価値な有機化合物の選択生成反応に向けて、COFを基にしたCO電解活性の評価を行った。その結果、Cu-COF および Cu ナノ粒子触媒において、それぞれ酢酸およびエチレンといったC<sub>2</sub>化合物が主生成物として得られた。

【代表的な原著論文】

1. Shixin Fa, Yoko Sakata, Shigehisa Akine, Tomoki Ogoshi\*, “Non-Covalent Interactions Enable the Length-Controlled Generation of Discrete Tubes Capable of Guest Exchange”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press, 2020.
2. Joe Komeda, Ryo Shiotsuki, Amalia Rapakousiou, Ryota Sakamoto\*, Ryojun Toyoda, Kazuyuki Iwase, Masaki Tsuji, Kazuhide Kamiya, Hiroshi Nishihara, “‘Click’ conjugated porous polymer nanofilm with a large domain size created by a liquid/liquid interfacial protocol”, *Chem. Commun.*, vol. 56, pp.3677–3680, 2020.
3. Keita Nomura, Hiroto Nishihara, Masanori Yamamoto, Atsushi Gabe, Masashi Ito, Masanobu Uchimura, Yuta Nishina, Hideki Tanaka, Minoru T. Miyahara, Takashi Kyotani “Force-driven reversible liquid-gas phase transition mediated by elastic nanosponges”, *Nature Communications*, vol. 10, 2559, 2019.

## § 2. 研究実施体制

### (1) 生越グループ

① 研究代表者: 生越 友樹 (京都大学 大学院工学研究科 教授)

② 研究項目

・新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応

### (2) 坂本グループ

① 研究代表者: 坂本 良太 (京都大学 大学院工学研究科 准教授)

② 研究項目

・高分子結晶を用いた 3D カーボン合成と電極への応用

### (3) 西原グループ

① 研究代表者: 西原 洋知 (東北大学 多元物質科学研究所 准教授)

② 研究項目

・3次元カーボン構造体合成法の拡張および一般化

### (4) 仁科グループ (岡山大学)

① 研究代表者: 仁科 勇太 (岡山大学 異分野融合先端研究コア 研究教授)

② 研究項目

・プラズマや電気を用いる 3D カーボン構造体の合成

### (5) 神谷グループ (大阪大学)

① 研究代表者: 神谷 和秀 (大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター 准教授)

② 研究項目

・3D カーボン構造体の電極触媒能評価

・第一原理計算による 3D カーボン構造体の最適構造の探索