

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による
革新的反応技術の創出
2018年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

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

三次元カーボンの合成法の一般化については大きく進展しており、基本的な合成戦略はほぼ確立できた。細孔径を制御したポーラスカーボンは、立体的な芳香族分子のみならず、平面系の芳香族分子骨格をデザインすることによっても、分子の大きさをコントロールすることで、精密に細孔径が制御できることを見い出した。単核金属を埋め込んだ結晶性カーボンについては、Ni 単原子を埋め込んだ三次元カーボンを中心に進めていたが、Fe など別種金属の単原子を埋め込んだ三次元カーボンの調製にも成功した。さらに熱重合部位を増やすことで多孔性を向上させた三次元カーボンが応力に応答することも見い出した。単核金属を埋め込むことができる新たなビルディングブロックとして、合成が簡便なポルフィリン類が結晶性を保持してカーボン化することも分かった。

非焼成による三次元カーボンの合成法として、液中プラズマによる方法についても確立しつつある。ヘテロ原子を有する芳香族分子と金属塩を共存させ、液中プラズマを発生させることにより、芳香族分子の骨格を維持しつつも芳香環分子が連結していき、カーボン化することを見い出した。得られたヘテロ元素含有カーボンは、プラズマによる合成のためラジカルと欠損を多く含む。そのため、得られたカーボンが様々な有機ラジカル反応における触媒として機能することを見い出した。分子レベルで細孔が制御されたポーラスカーボンを用いたラジカル反応への展開を進めている。

モデル系として、単核金属を内包した共有結合性有機構造体(COF)を用いた電極触媒反応を検討したところ、活性中心が単核金属であり、単核金属をカーボン中で保持することが重要であることが明確となった。この知見を基に、単核の金属原子を埋め込んだ結晶性三次元カーボンを電極触媒に用いたところ、二酸化炭素から一酸化炭素、一酸化炭素からC1、C2化合物が生成できることを見い出した。

§ 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 主たる共同研究者: 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 主たる共同研究者: 西原 洋知 (東北大学 材料科学高等研究所 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

① 主たる共同研究者: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
- ・3D カーボン構造体の有機合成触媒への適用

(5)神谷グループ

① 主たる共同研究者: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

【代表的な原著論文情報】

- 1). Tomoki Ogoshi, Yuma Sakatsume, Katsuto Onishi, Rui Tang, Kazuma Takahashi, Hirotomo Nishihara, Yuta Nishina, Benoît D. L. Campéon, Takahiro Kakuta, Tada-Aki Yamagishi, “The carbonization of aromatic molecules with three-dimensional structures affords carbon materials with controlled pore sizes at the Ångstrom-level”, *Commun. Chem.* **4**, 75 (2021).
- 2). Koki Chida, Takeharu Yoshii, Kazuma Takahashi, Masanori Yamamoto, Kazuya Kanamaru, Mao Ohwada, Varisara Deerattrakul, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Yuichiro Hayasaka, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hirotomo Nishihara, “Force-responsive ordered carbonaceous frameworks synthesized from Ni-porphyrin”, *Chem. Commun.* DOI: 10.1039/d1cc01618k.
- 3). Kazuyuki Iwase, Kathrin Ebner, Justus S. Diercks, Viktoriia A. Saveleva, Secil Ünsal, Frank Krumeich, Takashi Harada, Itaru Honma, Shuji Nakanishi, Kazuhide Kamiya, Thomas J. Schmidt, Juan Herranz, “Effect of cobalt speciation and the graphitization of the carbon matrix on the CO₂ electroreduction activity of Co/N-doped carbon materials” *ACS Appl. Mater. Interf.* **13**, 15122–15131 (2021).
- 4). Kazuhide Kamiya, “Selective single-atom electrocatalysts: a review with a focus on metal-doped covalent triazine frameworks” *Chem. Sci.* **11**, 8339–8349 (2020).
- 5). Shixin Fa, Masanori Yamamoto, Hirotomo Nishihara, Ryota Sakamoto, Kazuhide Kamiya, Yuta Nishina, Tomoki Ogoshi, “Carbon-rich materials with three-dimensional ordering at the angstrom level”, *Chem. Sci.* **11**, 5866–5873 (2020).