

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

2021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

硫黄原子と熱重合性のアセチレン基を導入した多核芳香族分子を不活性ガス下で焼成したところ、得られたカーボンに硫黄原子が 14.8 wt%程度存在していることが分かった。従来は焼成により多くの硫黄原子は消失してしまうが、本手法により硫黄原子を大量に含むカーボンを得ることに成功した。またアセチレン部位を導入した金属配位子を用い、ルテニウム錯体を合成した。得られた錯体を焼成したところ、高効率でカーボンを得られ、出発原料由来の長周期構造を有していた。さらに金属の凝集も確認されず、カーボン中で単核金属として存在していることが明らかとなった。ポルフィリン系以外の前駆体から 3D カーボンが得られた初めての例である。また Co 及び Cu 含有ポルフィリンを混合した共結晶を焼成することで、Co, Cu をランダムに含有した 3D カーボンの合成を行った。焼成後のサンプルの単粒子の内部には Co と Cu が均一に分散しており、狙い通りの構造体が得られることがわかった。また Ni 含有ポルフィリンとフラーレンとの共結晶化を試みたところ、一次元チャンネルのポーラス構造を有する共結晶が得られることが明らかとなった。共結晶体の焼成による 3D カーボンの合成を進めている。

ラジカル反応への展開を目指し、得られたカーボン構造体へのラジカル付与の検討も進めている。焼成により得られたポーラスカーボンにアリアルラジカルを付加させたところ、ラジカルが増加した。得られたカーボンを用い酸化的脱水素反応について調査したところ、ラジカルを付与したカーボンを用いた場合のみ反応が進行することを見出した。

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、ギ酸・酢酸が主生成物として得られた。一方、ナノ粒子ではエチレンが主生成物として得られ、単核の金属原子とバルク金属との反応性の違いが明らかとなった。

§ 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 研究代表者: 坂本 良太 (東北大学大学院理学研究科 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 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
 - ・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 研究代表者: 神谷 和秀 (大阪大学大学院基礎工学研究科 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, Hiroto 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) Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara*, Fumito Tani*, "Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with molecular-level design", *Chem. Commun.* 58 (2022) 3578–3590.
- 3) Sakamoto, R.*; Toyoda, R.; Jingyan, G.; Nishina, Y.*; Kamiya, K.*; Nishihara, H.*; Ogoshi, T.*

- “Coordination Chemistry for Innovative Carbon-Related Materials”, *Coord. Chem. Rev.*, 466, 214577 (2022).
- 4) Tomoya Hosokawa, Masaki Tsuji, Kosei Tsuchida, Kazuyuki Iwase, Takashi Harada, Shuji Nakanishi*, Kazuhide Kamiya* “Metal-doped bipyridine linked covalent organic framework films as a platform for photoelectrocatalysts” *J. Mater. Chem. A* 2021, 9, 11073-11080.
- 5) 坂本良太*, 仁科勇太, 神谷和秀, 西原洋知, 生越友樹 “新しい物質群「3D カーボン構造体」の創成—新規炭素材料への合成化学的アプローチ”、*化学*, 77, 3月号, 29-33 (2022).
- 6) Ryojun Toyoda, Naoya Fukui, Dionisius H. L. Tjhe, Ekaterina Selezneva, Hiroaki Maeda, Cédric Bourgès, Choon Meng Tan, Kenji Takada, Yuanhui Sun, Ian Jacobs, Kazuhide Kamiya, Hiroyasu Masunaga, Takao Mori, Sono Sasaki, Henning Sirringhaus*, Hiroshi Nishihara*, “Heterometallic benzenehexathiolato coordination nanosheets: Periodic structure improves crystallinity and electrical conductivity” *Adv. Mater.*, 2022, 2106204.