

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

2022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

主たる共同研究者:

神谷 和秀 (大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授)

坂本 良太 (東北大学 大学院理学研究科 教授)

仁科 勇太 (岡山大学 異分野融合先端研究コア 研究教授)

西原 洋知 (東北大学 材料科学高等研究所 教授)

## 研究成果の概要

ピラーアレーンを基にしたカーボン化は、アセチレン基を導入したピラー[5]アレーンの合成に成功していたが、エーテル酸素の存在によりカーボン骨格が焼成時に壊されてしまうことが、根本的な問題点であった。そこで鈴木カップリングによる芳香環の直接導入を検討した。その結果、適切な触媒を利用することで、ベンゾフラン、フランといった芳香環を直接導入したピラー[n]アレーンの合成が可能となった。またアセチレンを導入した窒素系配位子と金属錯体を焼成することで、結晶性を有するカーボンを得ることができた。

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。

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。ポーラス構造を維持しながら脱結晶溶媒することができるため、共結晶体の焼成による 3D カーボンの合成を進めている。

カーボン上に存在するラジカルが触媒としてはたらくことがこれまでに分かっている。ラジカルの発生法として、光照射が有効であることが分かった。カーボンに青色 LED を照射しながら、電子スピン共鳴法にてラジカルの発生を確認し、脱水素反応の触媒に適用できることを見いだした。

単核金属を内包した共有結合性有機構造体(COF)を用いた CO<sub>2</sub> 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。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Kato, K.\*; Kaneda, T.; Ohtani, S.; Ogoshi, T.\* Per-Arylation of Pillar[n]arenes: An Effective Tool to Modify the Properties of Macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 6905 (2023).
- 2) Yoshii, T.; Chida, K.; Nishihara, H.\*; Tani, F.\* “Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with molecular-level design”, *Chem. Commun.* 58, 3578 (2022).
- 3) Yu, W.; Yoshii, T.; Aziz, A.; Tang, R.; Pan, Z.-Z.; Inoue, K.; Kotani, M.; Tanaka, H.; Scholtzová, E.; Tunega, D.; Nishina, Y.; Nishioka, K.; Nakanishi, S.; Zhou, Y.; Terasaki, O.; Nishihara, H.\* "Edge-Site-Free and Topological-Defect-Rich Carbon Cathode for High-Performance Lithium-Oxygen Batteries", *Adv. Sci.* 2300268 (2023).
- 4) Sakamoto, R.\*; Fukui, N.; Maeda, H.; Toyoda, R.; Takaishi, S.; Tanabe, T.; Komeda, J.; Amo-Ochoa, P.; Zamora, F.; Nishihara, H.\* “Layered metal-organic frameworks and metal-organic nanosheets as functional materials” *Coord. Chem. Rev.* 472, 214787, 10.1016/j.ccr.2022.214787 (2022).
- 5) Kato, S.; Hashimoto, T.; Iwase, K.; Harada, T.; Nakanishi, S.; Kamiya, K.\* “Selective and high-rate CO<sub>2</sub> electroreduction by metal-doped covalent triazine frameworks: A computational and experimental hybrid approach” *Chem. Sci.* 14, 613 (2022).