

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14490

研究課題名（和文）外部応力にตอบสนองする柔軟なグラフェン系触媒材料の創成

研究課題名（英文）Synthesis of force-responsive flexible graphene-based catalysts

研究代表者

吉井 丈晴（Yoshii, Takeharu）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70882489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、応力により活性点間距離を能動的に制御可能な触媒反応システムを構築することを目指し、柔軟なグラフェン多孔体を用いた触媒材料合成を行った。グラフェンネットワークで構成された3次元規則性炭素構造体（Ordered carbonaceous framework, OCF）について材料設計・合成と特性評価を行い、単層のグラフェンで構成されていることに由来して柔軟性を有することを見出した。さらに、OCF材料系を触媒応用するために種々のシングルサイト金属種の導入を試み、単原子Ni, Co, Cuを含有するOCFが合成された上、Co, Cuの二元金属含有OCFの調製にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

応力により活性点間距離を能動的に制御可能な触媒反応システムを構築することを指向し、柔軟なグラフェン多孔体を用いた触媒材料の新規合成を行った。本研究で合成された材料は単原子金属(Ni, Co, Cu)を含有する上、グラフェンネットワークに起因した柔軟性を示すというユニークな特徴を有する。今後、柔軟性を有効活用した幅広い触媒応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we synthesized catalytic materials based on flexible porous graphene with the aim of constructing a catalytic reaction system in which the distance between active sites can be controlled by stress. We designed and synthesized ordered carbonaceous frameworks (OCFs) composed of graphene networks and found that OCFs are flexible due to their single-layer graphene structure. In addition, we attempted to introduce various single-atomic metal species into the OCF materials for catalytic applications. OCFs containing Ni, Co, and Cu were synthesized, and bimetallic OCFs containing Co and Cu were successfully prepared.

研究分野：触媒化学

キーワード：柔軟グラフェン多孔体 応力応答性 固体触媒 単原子金属触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体触媒は回収・再利用が可能であるという利点から広く用いられて来たが、錯体触媒に比べて化学反応の制御や複雑な反応の実現が難しい。この欠点克服の手段の一つとして、多数・多種の活性点を共存させておき、これらを同時に作用させる試みがなされてきた。近年の代表例として、Pd錯体とアミンの共担持によるアリル化反応の大幅な高効率化(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8017, 2012)や近接Pt活性種の新たな準位形成に起因した特異的な光触媒反応促進(*J. Phys. Chem. C*, 116, 18873, 2012)などが挙げられ、多数の活性種が協奏的に作用することで、孤立活性種ではなし得ない高効率・高選択的な反応が実現される。単に活性点を集積させただけでは協奏効果を得ることはできず、目的とする基質・反応によって最適な活性点間距離が存在する。

従来法では、活性種担持量により活性点間距離が調整されてきた。すなわち、固体表面上への担持量を増やすことで、結果的に活性点間距離が近接し、一部が相互作用することで反応促進効果が得られた。しかしこの方法の問題点として、活性点間距離が触媒調製時に固定され、後から調整することができないこと、活性点間距離に広い分布が存在することが挙げられる。このため活性点間相互作用の可逆的な制御が不可能である上、反応効率・選択率低下が誘発されている。よって、反応性の自在制御や高難度反応の実現には、活性点距離を直接的に制御可能な新しい触媒材料の開発が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、応力により活性点間距離を能動的に制御可能な触媒反応システムを構築することを指向し、柔軟な触媒材料の開発を研究目的とした。特に、柔軟なグラフェン多孔体の触媒材料としての利用可能性に着目し、グラフェンネットワークで構成された3次元規則性炭素構造体(Ordered carbonaceous framework, OCF)の材料設計・合成と特性評価を行った。

3. 研究の方法

2021年度は、グラフェンネットワークで構成された3次元規則性炭素構造体(Ordered carbonaceous framework, OCF)について、材料設計・合成と柔軟性の評価を行った。OCFは重合部位を配したポルフィリン類を前駆体として熱処理を施すことで得られ、元の結晶構造を反映した高い規則性が特徴である。また、金属有機構造体(MOF)のようにシングルサイト金属種を有し、触媒応用に向けて有望な材料である。しかしながら、得られるOCFの多孔性が低いことにより、従来型OCFでは本研究で目的とする系への適用が困難であった。ここで、前駆体の重合部位を増やすことが多孔性の発達に繋がると考え、4つまたは8つの重合部位を有するNiポルフィリン前駆体を合成し多孔性の評価を行った。

2022年度は、OCFの触媒応用を指向し金属種の拡張を試みた。前駆体であるポルフィリンの中心金属種の種類を変更することで、OCF中の金属種拡張が狙える。しかしながら、OCFを形成できるかどうかは金属錯体の熱安定性に依存し、これまでNiおよびFeに限定されてきた。そこで、8つの重合部位を有するポルフィリン前駆体を用い、できるだけ強固なフレームワークを構成することによりCo, Cu種の導入を行った。さらに発展的課題として、Co, Cu二元金属含有OCFの合成も試みた。

4. 研究成果

2021年度は、4つまたは8つのエチニル基を修飾したNiポルフィリン錯体を新たに合成した。これを前駆体として600℃で熱処理を行うことにより、高い規則性を有する上マイクロ多孔性が発達した3種の新規OCF合成に成功した。また、種々のOCF前駆体のエチニル基の数と得られるOCFの特性を整理したところ、エチニル基が増加すると効率的な重合に起因して強固な骨格が形成され、これに伴って多孔性が向上することが見出された(図1)。さらに、本材料の柔軟性を応力印加・解放下でのエタノール吸脱着測定によって評価した。応力印加に伴ったエタノールの脱離と、解放時の再吸着が繰り返し確認された。以上のように、多孔性OCFが単層のグラフェンで構成されていることに起因して、従来の炭素材料では見られない柔軟性を有することを見出した。

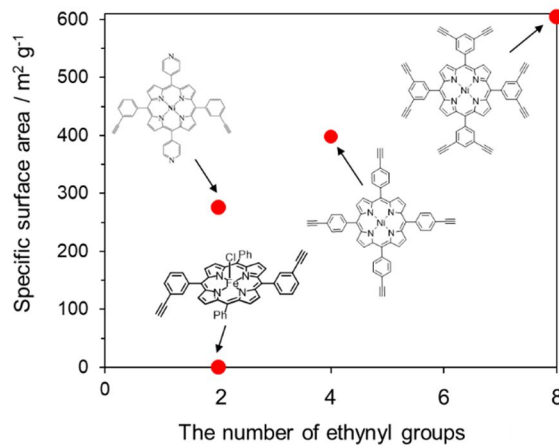


図1. エチニル基の数とOCFの多孔性の関係

2022年度は、8つの重合部位を有するポルフィリン前駆体を用い、できるだけ強固なフレームワークを構成することにより、種々の金属種の導入を試みた。その結果、Ni, Feのみならず、Co, Cuを導入したOCFの合成に初めて成功した。さらに、Ni, Co, Cu種では互いに同じ分子結晶構造を有することを見出し、これを利用してCo, Cu二元金属含有OCFの合成にも成功した。STEM-EDXなどのキャラクタリゼーション結果から、CoとCuは偏析・凝集することなく単原子状態で高分散していることが分かった(図2)。

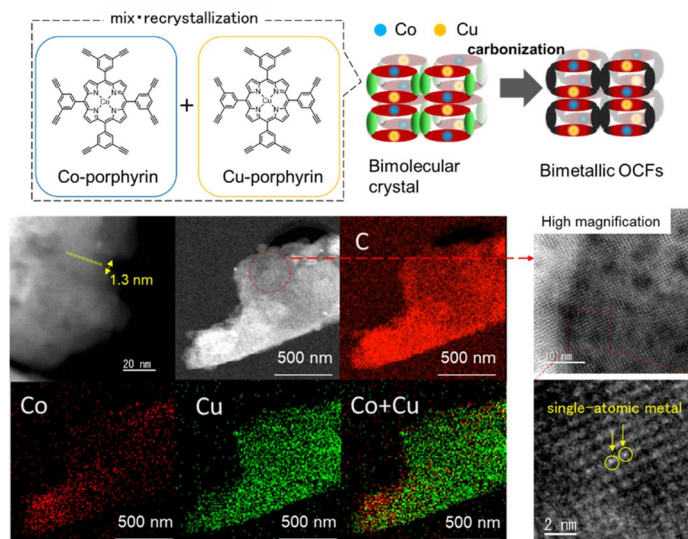


図2. 二元金属含有OCFの合成スキームとSTEM-EDX像

以上のように、柔軟なグラフェンで構成された3次元規則性炭素構造体(OCF)について多孔性かつ多種金属を有する材料開発に成功した。これらのユニークな特徴により、今後柔軟性を有効活用した幅広い触媒応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chida Koki, Yoshii Takeharu, Hiyoshi Norihito, Itoh Tetsuji, Maruyama Jun, Kamiya Kazuhide, Inoue Masataka, Tani Fumito, Nishihara Hiroto	4. 巻 201
2. 論文標題 Bimetallic ordered carbonaceous frameworks from Co- and Cu-porphyrin bimolecular crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 338 ~ 346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2022.09.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chida Koki, Yoshii Takeharu, Ohwada Mao, Hayasaka Yuichiro, Komeda Joe, Sakamoto Ryota, Maruyama Jun, Kamiya Kazuhide, Inoue Masataka, Tani Fumito, Nishihara Hiroto	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Synthesis and electrocatalysis of ordered carbonaceous frameworks from Ni porphyrin with four ethynyl groups	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113830 ~ 113830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.06.045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sunahiro Shogo, Nomura Keita, Goto Shunsuke, Kanamaru Kazuya, Tang Rui, Yamamoto Masanori, Yoshii Takeharu, N. Kondo Junko, Zhao Qi, Ghulam Nabi Azeem, Crespo-Otero Rachel, Di Tommaso Devis, Kyotani Takashi, Nishihara Hiroto	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of graphene mesosponge via catalytic methane decomposition on magnesium oxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 14296 ~ 14308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TA02326H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chida Koki, Yoshii Takeharu, Takahashi Kazuma, Yamamoto Masanori, Kanamaru Kazuya, Ohwada Mao, Deerattrakul Varisara, Maruyama Jun, Kamiya Kazuhide, Hayasaka Yuichiro, Inoue Masataka, Tani Fumito, Nishihara Hiroto	4. 巻 57
2. 論文標題 Force-responsive ordered carbonaceous frameworks synthesized from Ni-porphyrin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6007 ~ 6010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01618K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruyama Jun, Maruyama Shohei, Kashiwagi Yukiyasu, Watanabe Mitsuru, Shinagawa Tsutomu, Nagaoka Toru, Tamai Toshiyuki, Ryu Naoya, Matsuo Koichi, Ohwada Mao, Chida Koki, Yoshii Takeharu, Nishihara Hiroto, Tani Fumito, Uyama Hiroshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Helically aligned fused carbon hollow nanospheres with chiral discrimination ability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 3748 ~ 3757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR07971A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshii Takeharu, Chida Koki, Nishihara Hiroto, Tani Fumito	4. 巻 58
2. 論文標題 Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with molecular-level design	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3578 ~ 3590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07228E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉井丈晴, 千田晃生, 西原洋知, 谷文都	4. 巻 65
2. 論文標題 カーボンの中に金属が規則配列した触媒	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 16-22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Takeharu Yoshii
2. 発表標題 Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with single-atomic metals based on molecular-level design
3. 学会等名 Special Seminar at Imperial College London (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Norihito Hiyoshi, Tetsuji Ito, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Octaethynyl metalloporphyrin as a versatile precursor for functional carbon materials
3. 学会等名 Carbon 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks with single-atomic metal species from metalloporphyrin molecular crystals
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Mao Ohwada, Yuichiro Hayasaka, Joe Komeda, Ryota Sakamoto, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis and electrocatalysis of ordered carbonaceous frameworks from metalloporphyrins with four ethynyl groups
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT9, 60th Aurora seminar, The 9th International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Design and synthesis of ordered carbonaceous frameworks from metalloporphyrins for electrocatalytic application
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 祖父江健貴, 千田晃生, 大谷俊介, 吉井丈晴, 西原洋知, 加藤研一, 生越友樹
2. 発表標題 前駆体の分子骨格に基づく構造を制御したポラスカーボンの創成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知
2. 発表標題 有機金属錯体の炭素化による異種単核金属を含有した規則性多孔質炭素材料の調製
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii
2. 発表標題 Ordered carbonaceous frameworks: carbon materials with regularly-aligned single-atomic metals based on molecular-level design
3. 学会等名 Special Seminar at Eindhoven University of Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知
2. 発表標題 CoおよびCuポルフィリンより得られる規則性カーボンアロイの電気化学的活性評価
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 金丸和也, 丸山純, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 有機金属錯体の炭素化による規則性多孔質炭素の調製
3. 学会等名 CREST「革新的反応」第4回領域会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川銀河, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 窒素ドーブ炭素材料における昇温脱離法を利用した新規分析手法の開発
3. 学会等名 第23回先端研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 金丸和也, 吉井丈晴, 丸山純, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 ポルフィリンの炭素化による機械的柔軟性を有した規則性炭素構造体の調製
3. 学会等名 第58回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wei Yu, Takeharu Yoshii, Rui Tang, Zheng-Ze Pan, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Graphene Mesosponge Cathode with Few Edge Sites and High Surface Area for Lithium-Oxygen Batteries
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井丈晴
2. 発表標題 炭素材料の特性を活かした機能性触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会東北支部 第29回東北支部若手の会セミナー/第26回東北ジョイント夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井丈晴, 西川銀河, 西原洋知
2. 発表標題 真空昇温脱離法による窒素ドーブカーボンの分析
3. 学会等名 炭素材料第117委員会 第339回委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from metal porphyrins
3. 学会等名 2021 International Conference on Materials Science and Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川銀河, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の定量・定性分析
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 日吉範人, 伊藤徹二, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 二元分子結晶より得られる単核CoおよびCu含有規則性ポラスカーボンの調製
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 新規多孔体炭素の調製
3. 学会等名 東北大学サステイナビリティスタディコンソーシアム 企業フォーラム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis of single-site metal species immobilized in ordered carbonaceous frameworks from metalloporphyrins
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知
2. 発表標題 異種の単核金属を含有した規則性ポラスカーボンアロイの調製
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 唐 睿, 西川 銀河, 吉井 丈晴, 京谷 隆, 西原 洋知
2. 発表標題 Simultaneous enhancement of capacitance and electrochemical stability in 3D-graphene
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川 銀河, 吉井 丈晴, 西原 洋知
2. 発表標題 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の高感度定性・定量分析
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Wei, 吉井 丈晴, 唐 睿, 潘 鄭澤, 西岡 季穂, 中西 周次, 西原 洋知
2. 発表標題 Topological defect-rich and edge site-free graphene mesosponge cathode for the lithium-oxygen battery
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山部 咲知, 吉井 丈晴, 野村 啓太, 伊藤 仁, 塚田 佳子, 西原 洋知
2. 発表標題 柔軟な多孔質炭素材料の圧縮による新規発電機構
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara, Fumito Tani
2. 発表標題 Ordered carbonaceous frameworks: A new class of metal/carbon materials based on atomic design
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wei Yu, Takeharu Yoshii, Kiho Nishioka, Rui Tang, Zheng-Ze Pan, Shuji Nakanishi, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Defect Engineering in Cathode Carbon Materials for Li-air Batteries
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ginga Nishikawa, Takeharu Yoshii, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 TPD: New analytical method for N-doped Carbon
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山部咲知, 吉井丈晴, 野村啓太, 伊藤仁, 塚田佳子, 西原洋知
2. 発表標題 単層グラフェン多孔体の圧縮変形を用いた新規発電機構の検討
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井丈晴, 千田晃生, 日吉範人, 伊藤徹二, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 金属ポルフィリン錯体を前駆体とした規則性多孔質炭素材料の調製と電極触媒応用
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山下 弘巳、吉田 寿雄、田中 庸裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 304
3. 書名 固体表面キャラクタリゼーション 機能性材料・ナノマテリアルのためのスペクトロスコピー	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 特許権	発明者 塚田佳子, 伊藤仁, 西原洋知, 吉井丈晴, 山部咲知	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-186594	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------