

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886011

研究課題名(和文) 2次元状有機ナノシートのサイズ制御を要素技術としたナノカーボン材料の機能化

研究課題名(英文) Development of functional carbon materials based on two-dimensional organic frameworks

研究代表者

白木 智丈 (SHIRAKI, Tomohiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10508089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、規則的な格子構造をもつ2次元シート材料を形成可能な「共有結合性有機フレームワーク(COF: Covalent Organic Framework)」を基幹素材とした機能性カーボン材料の開発を行った。その成果として、室温合成法というCOFの新規合成手法を開発し、ソルボサーマル法(従来法)で作製したもの比べ高い比表面積と熱安定をもつ高結晶性COFを調製することに成功した。さらに、得られた高結晶性COFを炭化することによって窒素ドーパカーボンを合成できることを見出した。特に、COFの結晶化度が炭化後に得られる窒素ドーパカーボンの構造や状態に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, development of functional carbon materials was examined through carbonization of covalent organic frameworks (COFs) that are constructed by crystalline molecular networks composed of covalently-linked organic molecules. At first, we succeeded in development of a room temperature synthesis method that provided highly-crystalline COFs compared to the reported ones prepared by solvothermal methods. The nitrogen atom-containing COFs were carbonized to synthesize graphitic carbon materials. Importantly, we found that crystallinity of COFs strongly effects on the resulting graphitic carbon structures and nitrogen-doped conditions that are related to functionalities as fuel cell catalysts and super capacitors.

研究分野：ナノカーボン科学、超分子化学、高分子化学

キーワード：共有結合性有機構造体 結晶性 炭化 窒素ドーパカーボン

1. 研究開始当初の背景

共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework (COF)) は、共有結合により有機分子が 2 次元または 3 次元の規則性をもって連結された分子レベルでの構造規則性を特長とする材料である。特に、その構成要素であるビルディングブロック分子やそれらを連結する化学結合の多様な選択・組み合わせが可能のため、骨格の構造 (フレームワーク) や構造体内部に形成される孔の形状・サイズが設計された材料を作り上げることができる。そのような、構造設計性の高さから、ガス貯蔵や光電子デバイスなどの機能性材料として、様々な分野への応用が検討されている。その一方で、その物性を決定付ける COF の結晶性向上や COF 粒子のサイズ制御などの構造制御を目指した研究はほとんど行われてきていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、高結晶性の達成などの COF の構造制御を目指した新規な合成法の開発とそれによって得られた COF を素材とした新規なカーボン材料の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

まず、COF の新規合成手法として、従来一般的に行われてきた高温・高圧を必要とするソルボサーマル法を見直し、ここでは特に温和な条件下での結晶成長と分子間の相互作用がより有利になる条件という観点から、反応温度を室温とした低温での合成を検討した。

続いて、上記合成方法により得られた COF を炭化することによって、カーボン合成を行い、COF の構造規則性とカーボン材料の構造との相関を調査した。

4. 研究成果

図 1 に今回合成した COF と原料の分子構造を示す。

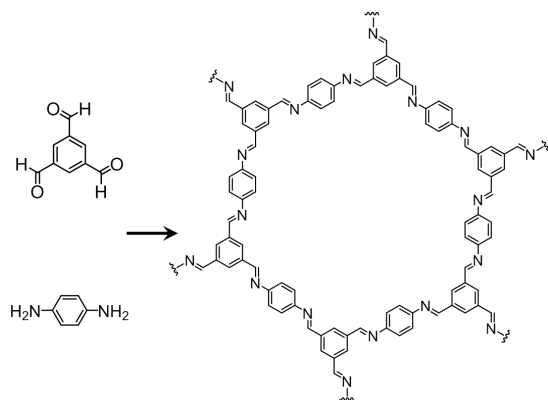


図 1 COF と原料の分子構造

室温合成は、図 1 に示すアルデヒド基とアミノ基をもつ分子を 1,4-ジオキサソランに溶解させ、室温 (25 °C) で混合することで行った。

得られた淡黄色粉末 (COF₂₅) の X 線回折測定の結果を図 2 に示す。ここでは、室温での合成の有効性を検証するため、比較的高温の 85 °C の条件で作製したサンプル (COF₈₅) の結果も合わせて記載している。

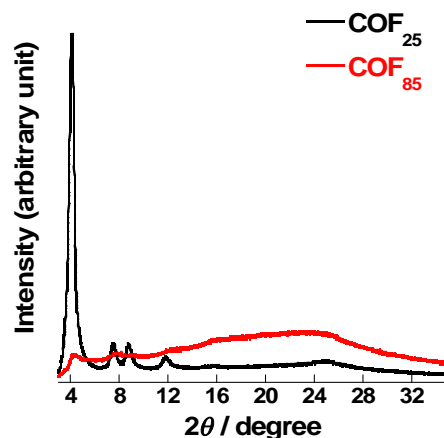


図 2 作製した COF の X 線回折パターン

COF₂₅ の場合には、明瞭な回折ピークが観測され、それらは既報の論文で提案されている COF の結晶構造の各結晶面に帰属されるものであった。一方 COF₈₅ の場合においては、ブロードな回折のみがみられ、85 °C の条件では生成物がアモルファス状態となっていることがわかった。

作製した COF について、より詳細な構造評価を行うため窒素吸脱着測定による比表面積評価と熱重量分析 (TGA) による熱安定性の評価を行った。図 3 に示す COF₂₅ の等温吸着曲線を Brunauer-Emmett-Teller (BET) 解析することによって見積られた比表面積は、1523 m²/g であり、既報値 (410 m²/g) の 3.7 倍の値を示した。また、アモルファス状態であった COF₈₅ の場合は、8.5 m²/g と極めて小さい値となっており、細孔構造を形成できていないことを示す結果が得られた。さらに、TGA より COF₂₅ の熱分解温度は 450 °C となり、この場合も既報の 310 °C よりも高い熱安定性を示すことがわかった。

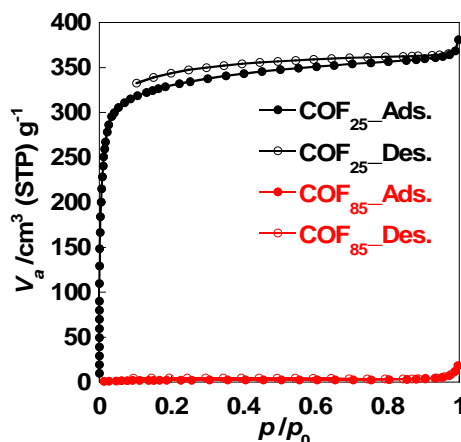


図 3 作製した COF の窒素吸脱着曲線

以上の結果より、室温合成にて作製した本 COF は従来法のソルボサーマル法で合成されたものより高い結晶性を有しており、それに基づいた優れた物性を示すことが明らかになった。

続いて、COF₂₅ と COF₈₅ を炭化することによってカーボン合成を行った。炭化条件は、窒素雰囲気下 10 時間 700 °C で行った。COF₂₅ を炭化したサンプルのラマンスペクトルを図 4 に示す。

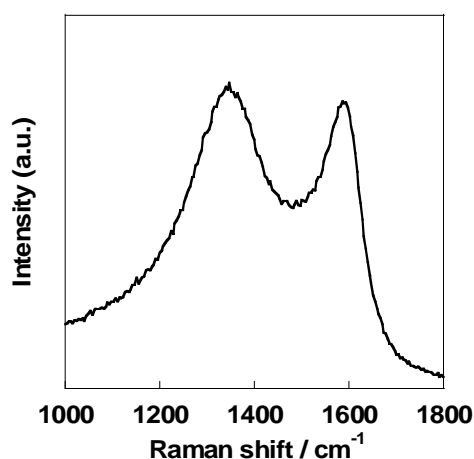


図 4 炭化した COF₂₅ のラマンスペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$)

二つの明瞭なピークが 1586 cm^{-1} と 1350 cm^{-1} に観測され、これらはそれぞれグラファイト構造の G バンドと D バンドに帰属される。COF₈₅ を炭化した場合もこれらのピークは観測されるものの、それ以外にも不純物に由来すると考えられるシグナルが現れた。続いて、X 線光電子分光測定 (XPS) により、各元素の状態について評価を行った。その結果、窒素の 1s については、COF₂₅ を炭化した場合はグラフィティック窒素の割合が約 37 % と COF₈₅ を炭化した場合 (約 12 %) に比べて大きくなることわかった。さらに、炭素の 1s についても評価を行ったところ、COF₂₅ の場合は sp^3 性の C-N の割合が 2 % 弱と低い値を示した (炭化 COF₈₅ の場合は、約 20 %)。このように、同様のビルディングブロック分子から構成されている場合においても、COF 自体の結晶性 (結晶化度) によって得られるグラファイト構造ならびに窒素のドーピング状態が大きく影響を受けることが明らかとなった。

上記の例以外にも、他の分子骨格をもつ COF を合成し、同様に炭化を行うことで異種元素がドーピングされたカーボンを合成できることがわかった。

以上の結果より、本研究によって COF の新規合成法の開拓に成功し、COF の結晶性を向上できることがわかった。さらに、COF が異種元素ドーピングカーボンを合成するために有効な原料となることが明らかとなった。このことから、COF が多様な構造設計性を有する

という特長を活かすことによって、本知見をもとに種々の異種元素ドーピングカーボンを合成することで、様々な物性・構造・機能をもった新材料の創製を行うことができる。そのため、本成果は COF ならびに異種元素ドーピングカーボンの産業的応用にも貢献する新規な知見を与えるものである。

< 引用文献 >

X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6010 (2012)

S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19816 (2011)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

Tomonari Shiraishi, Gergely Juhasz, Tomohiro Shiraki, Naoto Akizuki, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Naotoshi Nakashima, Determination of Precise Redox Properties of Oxygen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有、印刷中、DOI: 10.1002/chem.201504533

Tomohiro Shiraki, Akiko Tsuzuki, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima, Thermodynamics for the Formation of Double-stranded DNA-Single-walled Carbon Nanotube Hybrids, *Chemistry - A European Journal*, 査読有、22, 2016, 4774-4779, DOI: 10.1002/chem.201504533

Tomohiro Shiraki, Gayoung Kim, Naotoshi Nakashima, Room Temperature Synthesis of a Covalent Organic Framework with Enhanced Surface Area and Thermal Stability and Application to Nitrogen-doped Graphite Synthesis, *Chemistry Letters*, 査読有、44, 2015, 1488-1490, DOI: 10.1246/cl.150678

Xiaojing Yu, Tomohiro Shiraki, Shengchun Yang, Bingjun Ding, Naotoshi Nakashima, Synthesis of porous gold nanoparticles/MoS₂ nanocomposites based on redox reaction, *RSC advances*, 査読有、5, 2015, 86558-86563, DOI: 10.1039/C5RA15421A

Tomohiro Shiraki, Shoichiro Shindome, Fumiyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima, Strong Main-Chain Length-Dependence for the Beta-Phase Formation of Oligofluorenes, *Polymer Chemistry*, 査読有、6, 2015, 5103-5109, DOI: 10.1039/C5PY00385G

Tomohiro Shiraki and Naotoshi Nakashima, In Situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry for Determination of Electronic States of Single-walled Carbon Nanotubes, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*,

査読有、13、2015、179-184、DOI : 10.1380/ejsnt.2015.179

JongTae Yoo, SuHyun Lee, Shinsuke Hirata, ChaeRin Kim, Chang Kee Lee, Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima, and Jin Kie Shim, In Situ Synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs) on Carbon Nanotubes and Graphenes by Sonochemical Reaction for CO₂ Adsorbents, *Chemistry Letters*, 査読有、44、2015、560-562、DOI : 10.1246/cl.141194

〔学会発表〕(計 2 8 件)

Tomohiro Shiraki, Gayoung Kim, Naotoshi Nakashima, Covalent Organic Frameworks Carbonized for Synthesis of Functional Carbon Materials, 第 65 回高分子学会年次大会 高分子学会、2016 年 5 月 25 日~27 日、神戸国際会議場・展示場(神戸)

白木 智丈, キム ガヨン, 中嶋 直敏, 分子が規則配列した有機構造体の炭化による窒素ドーパカーボンの調製、第 50 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2016 年 2 月 20-22 日、東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール(東京)

Gayoung Kim, Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima, Characterization of Covalent Organic Framework Synthesized in a Mild Reaction Condition, 2015 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers (17th) and Fibers (15th) (2015 PGKS)、2015 年 11 月 12 日~14 日、Dong-A University Bumin Campus, Busan(韓国)

Gayoung Kim, Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima, A two-dimensional organic layered material with high crystallinity by a room temperature synthesis, 6th A3 Symposium on Emerging Materials, 2015 年 11 月 9 日~12 日、Chikushi Hall (C-CUBE), Chikushi Campus, Kyushu University(福岡)

キム ガヨン・白木智丈・中嶋直敏、室温合成による共有結合性有機フレームワークの高結晶化とグラファイト型カーボンの作製、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 13 日~15 日、タワーホール船堀(千葉)

キム ガヨン, 白木 智丈, 中嶋 直敏, Room temperature synthesis of two-dimensional organic framework materials, 第 49 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム、2015 年 9 月 7 日~9 日、北九州国際会議場(福岡)

キム ガヨン・白木 智丈・中嶋 直敏、共有結合性有機フレームワークの室温合成と構造評価、第 5 2 回化学関連支部合同九州大会、2015 年 6 月 27 日、北九州国際会議場(福岡)

Gayoung Kim, Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima, Characterization of Covalent Organic Framework Synthesized in a Mild

Reaction Condition, The 2nd Symposium of Korea-Japan joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study, 2015 年 6 月 12 日、Pukyong National Univ.(韓国)

金 佳伶・白木 智丈・中嶋 直敏、室温合成により得られた共有結合性有機フレームワークの構造と機能、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27 日~29 日、札幌コンベンションセンター(北海道)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nakashima.cstm.kyushu-u.ac.jp/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白木 智丈 (SHIRAKI, Tomohiro)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10508089