

令和 元年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0196

研究課題名（和文）イオン液体を用いた異元素含有ゼオライト鋳型炭素の合成と応用（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Synthesis of heteroatom-containing zeolite-templated carbons from ionic liquid and their applications(Fostering Joint International Research)

研究代表者

西原 洋知 (Nishihara, Hiroto)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80400430

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,400,000円

渡航期間： 12ヶ月

研究成果の概要（和文）：イオン液体を原料とし、ホウ素と窒素を含有するゼオライト鋳型炭素の合成に成功し、異元素に起因する電気化学的性質の変化を確認した。また、金属有機構造体と多孔性カーボンとの融合を志向した研究を進め、規則構造的カーボン材料を鋳型フリーで調製する方法の開発に成功した。ゼオライト鋳型炭素の形成機構ならびに構造解析に関しても化学的視点からより深い理解が進み、カーボン科学が大きく進展した。さらに、カナダ国内の多くの研究者らの研究室を訪問し、研究ディスカッションを行うと共に新しい共同研究を複数開始することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金などの貴金属は触媒の分野では大量に消費されているが、資源の枯渇が世界的な問題となっている。そこで本研究では、貴金属と同じ働きをする触媒を、カーボンや安価な遷移金属といった資源豊富な元素で置き換えるための基礎的検討を行った。いわば現代の錬金術である。カナダの専門家らの協力を得て化学的手法を駆使することで、従来は不可能であった化学構造が明確なカーボン系新触媒の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Zeolite-templated carbons containing boron and nitrogen have been successfully synthesized by using ionic liquid as one of the precursors. The electrochemical properties of the resulting materials were examined and the effect of the heteroatoms was confirmed. In this project, the research was developed under the ground concept of fusion of metal-organic frameworks and nanoporous carbon materials. Thus, a new template-free synthesis pathway for new hybrid materials which possess both advantages of these two materials has been successfully developed. Also, the research was beneficial to have deep insight into the structure and the formation mechanism of zeolite-templated carbons, which greatly contributed to the carbon science. Moreover, this research project was beneficial to establish new research collaborations with Canadian experts through research visit to many researchers.

研究分野：材料化学

キーワード：鋳型炭素 有機結晶 金属有機構造体 カーボンアロイ 触媒

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の背景としては、平成 26 年度より基盤研究(B)、題目「イオン液体を用いた異元素含有ゼオライト鑄型炭素の合成と応用」(H26～H28)において、イオン液体を原料に用い、異元素(B, N, P, S等)を含有する機能性の高いゼオライト鑄型炭素を合成し、蓄電、酸素還元触媒、水素貯蔵、ヒートポンプ等へ応用することを目的として当時研究を進めていた。H26 年度より約 1 年半に渡り検討を行った結果、1-ethyl-3-methyl-imidazolium tetracyanoborate (EMIT) を原料とすることで、ゼオライトを鑄型として利用することで B および N を含有するゼオライト鑄型炭素のプロトタイプ調製に成功していた。しかしながら、規則性の更なる向上や比表面積の向上、並びに機能確認などの課題が残されていた。また、鑄型を用いたカーボン合成においては以下の問題が存在していた。

- ・鑄型の種類が限定されており、合成できるカーボン構造も限定されている。
- ・鑄型の細孔サイズの制約から、使用できるイオン液体が限定されている。
- ・鑄型を使った合成法は多段階プロセスとなり難易度が高く、なおかつコストが高い。

そこで、当該研究においては金属有機構造体の分野で著名な Shimizu 教授の研究室に滞在し、異元素含有ゼオライト鑄型炭素の研究を完成させ、さらに鑄型フリーの新規カーボン調製法の開拓を行うこととした。

2. 研究の目的

本研究の主たる目的は、異元素含有ゼオライト鑄型炭素の更なる発展、特に鑄型フリーの新規調製法の開拓である。目標とする材料は、異元素を含有し、なおかつゼオライト鑄型炭素のような規則性をもつカーボン材料、すなわち金属有機構造体のような規則正しい構造をもちながらカーボン材料としての特徴(高い熱安定性、耐薬品性や電気伝導性)を有するハイブリッド材料である。目的を達成するため、熱安定性に優れるホスホネート系金属有機構造体の世界的な権威である Shimizu 教授の研究室に 1 年間滞在し、金属有機構造体の研究手法を取り入れた材料開発を行うこととした。また、国際的なネットワーク構築を目指し、当該研究テーマに関連した研究者らを訪問し、新たな共同研究を展開することも目的の 1 つとした。

3. 研究の方法

研究代表者は、異元素含有規則性カーボンの鑄型フリー合成を目指し、多孔性配位高分子や有機分子性結晶など(以降、まとめて**有機系結晶**と呼ぶ)の炭素化に取り組んできた。その中で、環状ポルフィリン 2 量体を熱重合して得られる高分子結晶を炭素化すれば、1.47 nm の規則構造をもつ異元素(N, Ni)含有カーボンが形成されるという、初期的検討結果が得られていた。そこで本研究では金属有機構造体の研究手法をこのカーボン調製の系に適用し、カーボン構造を可視化すべく様々な構造解析を実施した。

さらに、炭素化しても規則構造を保つ有機系結晶の設計と合成をより進展させるため、金属有機構造体の分野では世界でもトップレベルの研究を実施している Shimizu 教授と連携し、有機系結晶から異元素含有規則性カーボンの合成およびその応用検討に至るまで、本申請者自身が一連の研究を実施した(図 1)。

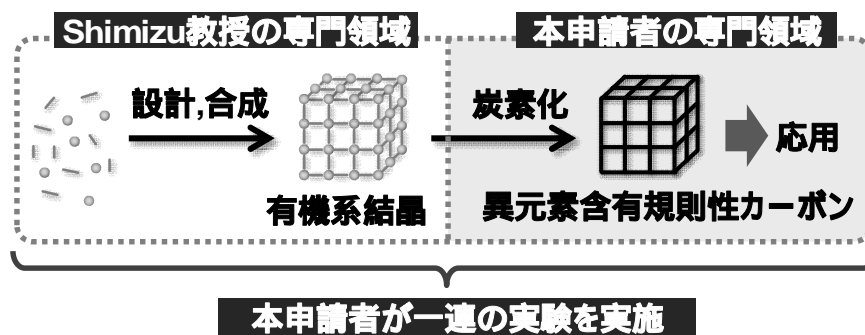


図 1. 国際共同研究のスキーム

4. 研究成果

本研究の基盤となる、基盤研究(B)、題目「イオン液体を用いた異元素含有ゼオライト鑄型炭素の合成と応用」(H26～H28)において目指していた材料開発に、有機合成化学的な観点からの改良を加えることで規則構造、比表面積、ヘテロ原子含有量が向上した BN 含有ゼオライト鑄型炭素を調製することに成功した(図 2)。さらに、電気二重層キャパシタの電極材料としての評価および酸素還元活性の評価を行い、ヘテロ原子による効果を確認することができた。得られた結果は Chemical Communications 誌にて詳しく報告した(雑誌論文 8)。

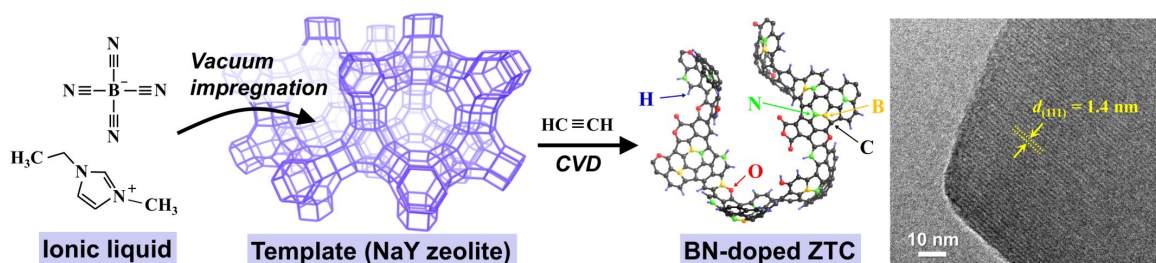


図 2. BN 含有ゼオライト鑄型炭素調製のスキーム

金属有機構造体の最も大きな利点は、X 線構造解析によって構造を決定することが可能であり、化学構造に基づきその物性や特性の理解が可能な点である。環状ポルフィリン 2 量体の炭素化の場合、不活性雰囲気中で試料を 600 °C 以上まで加熱する必要があるため、加熱中に単化粧からは溶媒分子が脱離し粉末結晶になってしまう。そこで、粉末 X 線構造解析により環状ポルフィリン 2 量体粉末結晶の構造を決定した。さらに、熱重合により形成される結晶性高分子の構造も、粉末 X 線構造解析により決定した。結晶性高分子の構造は 600 °C 以上でも良好に維持されるため、焼成により得られたカーボンの構造を原子レベルで可視化することができた。これらの成果は、Nature Communications 誌に報告した（雑誌論文 7）。また、本研究の平易な解説記事を academist Journal 誌に寄稿した（雑誌論文 6）。

金属有機構造体の形成プロセスはゼオライト鑄型炭素の形成プロセスの理解にも役立った。ゼオライト細孔内部で形成される炭素質物質の組成及び構造解析により、ゼオライト鑄型炭素の骨格構造の成長機構を明らかにすることができた。詳細な結果は炭素誌に報告し（雑誌論文 5）、本論文は炭素材料学会論文賞を受賞した。

3 次元規則構造をもつマイクロ多孔性カーボンであるゼオライト鑄型炭素と、結晶性多孔性材料である有機金属構造体はいずれもマイクロ多孔性材料であるが、ゼオライト鑄型炭素は骨格がカーボンであるため、金属有機構造体とは異なる特性や利点を有している。本研究によりゼオライト鑄型炭素と金属有機構造体との構造及び性質の対比がより明らかとなり、材料開発に関する包括的な理解が深まったため、化学的視点からゼオライト鑄型炭素に関連した報告を全て網羅する総説を Chemical Communications 誌に報告した（雑誌論文 4）。

金属有機構造体においては、構造決定が最重要課題の 1 つである。そこでゼオライト鑄型炭素においても原子レベルでの構造描写を試みた。X 線回折、有機元素分析、窒素吸脱着、中性子回折などの実験手法に加え、計算化学を援用することで、現実の構造に極めて近いゼオライト鑄型炭素構造モデルを提案した。これらの詳細は Carbon 誌に報告した（雑誌論文 3）。

本研究によりゼオライト鑄型炭素の骨格構造に関する知見が深まったため、これが新たな国際共同研究にも発展した。University of Alicante の Diego Cazorla-Amoros 教授らとの共同研究においては、異元素含有ゼオライト鑄型炭素が水系電解液で高い容量を示し、また異元素を含有しない場合よりも電位窓を広げられることを見出した。これらの成果の詳細は Carbon 誌に報告した（雑誌論文 2）。

有機系結晶の利点の 1 つは、結晶成長の条件によってその外形を様々にナノスケールかマイクロスケールで制御可能な点である。得られた有機系結晶を炭素化すればその外形が保たれるため、結果としてカーボン材料の外形制御に繋がる。Shimizu 教授と金属有機構造体の特異的な外形制御に関する共同研究を実施し、成果の詳細を Chemistry-A European Journal 誌に発表した（雑誌論文 1）。

Shimizu 教授の得意とするホスホネート系金属有機構造体の中でも特に熱安定性に優れるジルコニウムを用いた構造体に着目し、その熱安定性や酸および水蒸気に対する安定性を調べた。その結果、従来の有機金属構造体に比べて大幅な優位性を見出した。特に、テトラフェニルベンゼンをベースにした有機骨格とホスホネートから成るリガンドが 450 °C でも安定であることから、これを利用した新規炭素材料合成の着想を得ることができた。具体的には、フェナントレン、コロネン、ポルフィリンといった巨大系分子のみならずテトラフェニルベンゼンも耐熱性の規則性カーボン合成の分子ブロックとして有用であることを見出した。これらの耐熱性ブロックをジアセチレンもしくはアセチレンと組み合わせると、熱処理により規則性カーボン材料が得られると考えられるが、そこにホスホン基を導入すれば、炭素化後にも機能性官能基として炭素骨格に残存できる可能性が高い。また、ホスホネート系 MOF のプロトン伝導測定も行い、水素結合ネットワークの次元性とバルク導電率に相関を見出した。炭素材料のエッジサイトにもリン酸基やホスホン基の導入は可能であり、耐薬品性及び耐熱性に優れる炭素系のプロトン伝導材料調製の着想を得ることができた。また、緻密に細孔径が制御できる有機金属構造体の骨格に極性を持たせることで室温での二酸化炭素吸着量および窒素に対する選択率を大幅に向上できることを見出した。さらに、合成したホスホネート MOF を規則構造性炭素に直接転換できる可能性も示唆された。

さらに、多孔性材料における分子論的理解に基づく研究手法を非晶質なカーボン材料に適用する新たな試みも開始した。電気二重層キャパシタは、一対の活性炭電極を有機電解液に含浸

し、電気二重層に電気を蓄える原理で動作する蓄電デバイスであるが、高電圧を印加するとデバイスが劣化するため、その上限電圧は 2.8 V に制限されている。従来は劣化の機構が不明瞭であったが、多孔性カーボン電極の化学構造を詳細に検討した結果、主に劣化の起点となるのはグラフェンの端（エッジサイト）が水素で終端された箇所であることを明らかにした。さらに、含酸素官能基の中でも高温で分解して CO を放出するフェノール性水酸基やエーテルのような部位も劣化の起点となることがわかった。また、劣化のメカニズムが電解液や印加電圧に依存して変化することも見出した。

カナダ国内外の関連分野の研究者らとのネットワーク構築についても積極的に取り組んだ。如何に主な交流を列記する。

1. Waterloo Institute for Nanotechnology の Holger Kleinke 教授を訪問し、セミナー講演を行うと共に固体材料および物性に関する研究ディスカッションを行った。
2. Waterloo Institute for Nanotechnology の Michael Pope 博士を訪問し、グラフェン系材料に関するディスカッションを行った。
3. McGill University の Tomislav Friscic 准教授を訪問し、セミナー講演を行うと共にメカノケミカル合成に関する研究ディスカッションを行った。
4. University of Montreal の Garry Hanan 教授を訪問し、セミナー講演を行うと共に錯体による光変換に関して議論した。Garry Hanan 教授にはその後、同教授が主催する国際会議での Plenary Lecture を依頼され実施した。
5. University of Calgary の Viola I. Birss 教授の研究室を訪問し、多孔性カーボン電極に関するディスカッションを行った。Birss 教授からは試料を受け取り、帰国後に共同研究を開始した。
6. University of Calgary の Milana Trifkovic 博士の研究室を訪問し、酸化グラフェンと TEMPO 酸化セルロースとの相互作用に関する議論を行い、共同研究を開始した。
7. University of Calgary の Edward Roberts 教授の研究室を訪問し、カーボンを利用した環境浄化触媒に関する議論を行った。
8. University of Calgary の Kunal Karan 教授の研究室を訪問し、グラフェンメソスポンジへのアイノマー導入に関する議論を行い、共同研究を開始した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Kamila J. Bladek, Margaret E. Reid, Hiroto Nishihara, Farid Akhtar, Benjamin S. Gelfand, George K. H. Shimizu, "Microsphere Assemblies via Phosphonate Monoester Coordination Chemistry", *Chemistry-A European Journal*, **24**, (2018) 1533-1538, 査読有, DOI: 10.1002/chem.201705985
2. María José Mostazo-López, Ramiro Ruiz-Rosas, Alberto Castro-Muñiz, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós, "Ultraporous nitrogen-doped zeolite-templated carbon for high power density aqueous-based supercapacitors", *Carbon*, **129**, (2018) 510-519, 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.050
3. Hiroto Nishihara, Hiroyuki Fujimoto, Hiroyuki Itoi, Keita Nomura, Hideki Tanaka*, Minoru T. Miyahara, Patrick A. Bonnaud, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kyotani, "Graphene-based ordered framework with a diverse range of carbon polygons formed in zeolite nanochannels", *Carbon*, **129**, (2018) 854-862, 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.055
4. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Zeolite-templated carbons - three-dimensional microporous graphene frameworks", *Chemical Communications*, **54**, (2018) 5648-5673, 査読有, DOI: 10.1039/C8CC01932K
5. Hiroto Nishihara, Katsuaki Imai, Hiroyuki Itoi, Keita Nomura, Kazuyuki Takai, Takashi Kyotani, "Formation mechanism of zeolite-templated carbons", *Tanso*, **280**, (2017) 169-174, 査読有, DOI: 10.7209/tanso.2017.169
6. 西原洋知, "カーボンの中に金属が規則配列した触媒 - 貴金属に替わる安価な触媒開発を目指して", *academist Journal*, (2017 年) <https://academist-cf.com/journal/?p=5529> (web 記事) , 査読無
7. Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Kenta Matsuura, Mao Ohwada, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Takeshi Higuchi, Hiroshi Jinnai, Yoshitaka Koseki, Hitoshi Kasai, Yoshiaki Matsuo, Jun Maruyama, Yuichiro Hayasaka, Hisashi Konaka, Yasuhiro Yamada, Shingi Yamaguchi, Kazuhide Kamiya, Takuya Kamimura, Hirofumi Nobukuni, Fumito Tani, "Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals", *Nature Communications*, **8**, (2017) 109, 査読有, DOI: 10.1038/s41467-017-00152-z
8. Alberto Castro-Muniz, Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Mao Ohwada, Li-Xiang Li, Tetsuya

Tsuda, Susumu Kuwabata, Jun Maruyama, Takashi Kyotani, "Boron and nitrogen co-doped ordered microporous carbons with high surface areas", *Chemical Communications*, **53**, (2017) 13348-13351, 査読有, DOI: 10.1039/C7CC08390D

〔学会発表〕(計 21 件)

【招待講演】

1. 西原洋知, "錯体とカーボンの融合", 分子研研究会「錯体化学を基盤とした階層構造制御と機能発現」(2019)
2. 西原洋知, "炭素系多孔体 - 鋳型法と新しいアプローチ -", 2018 年度第 7 回 CPC 研究会 (2018)
3. 西原洋知, "化学構造が見える 3 次元カーボン構造体", 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (2018)
4. 西原洋知, "構造が見える 3 次元のカーボン構造体", GIC 平成 30 年度第 57 回研修セミナー (2018)
5. 西原洋知, "化学構造が見える 3 次元カーボン構造体", 第 124 回黒鉛化合物研究会 (2018)
6. 西原洋知, "化学構造が見える 3 次元カーボン構造体", 理工学部講演会・関学有機化学セミナー (2018)
7. Hiroto Nishihara, "Chemistry of ordered carbonaceous frameworks", International mini-symposium on molecular and hybrid materials (2018)
8. 西原洋知, "化学構造が見える 3 次元カーボン構造体", 名古屋大学伊丹 ERATO セミナー, 名古屋大学 (2018)
9. Hiroto Nishihara, "Design and development of functional porous materials", CAESR-Tech seminar (2017)
10. Hiroto Nishihara, "Design and development of functional porous materials", Conferences de Chimie Hiver 2017 (2017)
11. Hiroto Nishihara, "Design and development of functional porous materials", Special Seminar at McGill University (2017)
12. Hiroto Nishihara, "Design and development of functional porous materials", WIN Seminar (2017)

【一般講演】

1. Rui Tang, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Understanding the origin of electrochemical oxidation in positive electrodes of supercapacitors", 第 11 回酸化グラフェンシンポジウム (2018) ポスター
2. Rui Tang, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Insight into the origin of carbon corrosion in positive electrodes of supercapacitors", 第 18 回多元物質科学研究所研究発表会 (2018) ポスター
3. Rui Tang, Kaihsi Taguchi, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Emilia Morallon, Diego Cazorla-Amoros, Toshihiro Asada, Naoya Kobayashi, Takashi Kyotani, "Understanding the origin of carbon anodic oxidation in supercapacitors from a molecular point of view", 第 45 回炭素材料学会年会 (2018) 12/7 口頭
4. Rui Tang, Kaihsi Taguchi, Toshihiro Asada, Naoya Kobayashi, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "The role of carbon edge sites on electrochemical stability of supercapacitors", 平成 30 年度化学系学協会東北大会 (2018) ポスター
5. Rui Tang, Kaihsi Taguchi, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Understanding the effect of carbon edge sites on the stability of supercapacitors in an organic electrolyte", International Seminar on Chemistry 2018 (2018) 口頭
6. Akira Takatsuki, Hiroto Nishihara, Masahiko Hiratani, Masato Kaneeda, Yoshiaki Kurihara, Takashi Kyotani, "Hydrolysis of cellulose catalyzed by oxidized carbon powder", Carbon2018 (2018) Keynote lecture
7. 西原洋知, "カーボン系材料のナノ空間制御とエネルギー分野への応用", 高分子・ハイブリッド材料研究センター2018 年度シンポジウム (2018) ポスター
8. Hiroto Nishihara, Mao Ohwada, Yoshiaki Matsuo, Jun Maruyama, Takuya Kamimura, Hirofumi Nobukuni, Fumito Tani, "Synthesis of Ordered Carbonaceous Frameworks from Porphyrin-Based Crystals", XXVI International Materials Research Congress (2017) 口頭
9. Hiroto Nishihara, "Synthesis of Ordered Carbonaceous Frameworks from Porphyrin-Based Crystals", Symposium on chemistry and materials 2017 (2017) 口頭

〔図書〕(計 1件)

1. 西原洋知, “炭素系多孔体 - 鑄型法と新しいアプローチ -”, 炭素材料の研究開発動向 2019, CPC 研究会, pp. 83-90 (2019)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

1. 2016年11月10日、日本吸着学会奨励賞を受賞「カーボン系材料のナノ空間制御と応用に関する研究」
2. 2018年9月13日、Publons Peer Review Awards 2018
3. 2018年12月6日、炭素材料学会論文賞を受賞「Formation mechanism of zeolite templated carbons」
4. 東北大学プレスリリース, “カーボンの中に金属が規則配列した触媒 - CO₂ 削減や燃料電池の白金代替に期待 - ”
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/07/press20170725-02.html>
5. 東北大学プレスリリース英語版, “A new synthesis route for alternative catalysts of noble metals”
https://www.tohoku.ac.jp/en/press/new_synthesis_route.html

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名: George Shimizu

ローマ字氏名: George Shimizu

所属研究機関名: University of Calgary

部局名: Department of Chemistry

職名: Professor

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名:

ローマ字氏名: