

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「新物質群「3次元カーボン構造体」と革  
新的触媒反応」

## 研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：生越 友樹  
(京都大学 大学院工学研究科 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1)実施概要

**[3D カーボンを合成する手法の確立]** 有機化合物を焼成すると、多くの場合、高温での反応であることから、元の分子構造や配列が保持されない無定形のカーボンが得られる。その中で、CREST 研究が始まる前に、我々はポルフィリンを有機前駆体とした特殊な系でのみ、焼成した後も結晶性を保持した 3D カーボンを合成できることを見出していたが、その原理・原則が不明であった。本 CREST 研究においては、合成 G が様々な有機前駆体を焼成 G に提供し、焼成 G が焼成過程を詳細に解析することで、3D カーボンを合成するための必要条件を明らかにすることができ、様々なポルフィリン誘導体を基に 3D カーボンを構築できた。さらに、3D カーボン構築の必要条件が明らかになったことから、有機前駆体の分子デザインが明確となり、ポルフィリン以外の有機前駆体においても、結晶性が保たれた 3D カーボンを合成することが可能となった。フラーレン・ポルフィリンとの共結晶化により、一次元のチャンネルを有する 3D カーボンの合成も可能となった。また有機前駆体をデザインすることにより、大きな表面積と高密度の S 原子ドープという特徴を合わせ持った従来にない 3D カーボンを得ることができた。

**[デザインされた 3D カーボンを基にした触媒反応]** 得られた 3D カーボン構造体について触媒反応へと展開した。その結果、高密度に S ドープした 3D カーボンは、単核金属の担持として有望であることが分かった。さらに、ターピリジンとルテニウム錯体をドープした 3D カーボンは、CO<sub>2</sub> 還元の有望な触媒になることを見出した。

**[カーボン上のラジカルを利用した触媒反応の開発]** カーボン上のラジカルが触媒活性に重要な寄与があることを見いだした。通常のラジカルは反応性が高く不安定であるが、カーボンラジカルは準安定であることが触媒活性を維持し続ける鍵であることが分かった。酸化されたカーボンの C-O 結合が光により開裂し、ラジカルを生じることを見いだした。フェムト秒レーザーを用いるリアルタイム構造解析によりこの現象を解明し、さらに ESR で発生するラジカルの挙動を解析した。この光反応性を光触媒に応用した。

### (2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 3D カーボンを合成する手法を確立

概要:従来は、ポルフィリンを用いた特殊な有機前駆体を焼成することで 3D カーボンを合成できることが分かっていたが、原理原則が不明であった。本 CREST 研究において、合成 G が様々な有機前駆体を焼成 G に提供し、焼成 G が焼成過程を詳細に解析することで、3D カーボンを合成するための必要条件を明らかにすることができた。その結果、ポルフィリン系以外でも 3D カーボンを合成することが可能となった。フラーレン・ポルフィリンとの共結晶化により、一次元のチャンネルを有する 3D カーボンの合成が可能となった。また有機前駆体をデザインすることにより、大きな表面積と高密度の S 原子ドープという特徴を合わせ持った従来にない 3D カーボンを得ることができた。

#### 2. カーボン上のラジカルを利用した触媒反応の開発

概要:光により、カーボン上の炭素-酸素結合が開裂する過程をフェムト秒レーザー等を用いて観察し、そのメカニズムを解明した。この研究を基に、カーボンラジカルの研究やカーボン光触媒の研究が開花した。

#### 3. 3D カーボンの電極触媒反応への応用

概要:単一金属原子がドープされた 3D カーボンが各種電気化学反応に対して高い活性を有する電極触媒材料として機能することを見出した。特に CO<sub>2</sub> 電解反応における C-C 結合反応を高選択的かつ高速に進行させることを、実験および計算化学の両面から見出した。高温熱処理で構造が不均一化してしまうことが課題であった従来のカーボンとは異なり、3D カーボンは構造が前駆体分子により規定されることから、設計や解析が容易であり今後のカーボン系

電極触媒の基盤的材料になると考えられる。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 3D カーボンの合成と応用

概要: 3D カーボンの合成手法を確立したことで、従来より単核金属種を大量に含む 3D カーボンの合成、多孔性に優れる 3D カーボンの合成、複数の単核金属種を含む 3D カーボンの合成が可能となった。さらに、単核金属の配列構造が、特異的触媒能を発揮することを見出した。

### 2. 水素発生が可能な金属ナノシート／光触媒複合系の開発

概要: 金属錯体ナノシートと半導体光触媒の複合材料を開発し、水素発生反応に適用できることを見いだした。分子構造体としては初の水素発生助触媒であり、その動作メカニズム解明など基礎科学的にも興味を持たれるが、量産化や応用面を並行して進めることで、水素製造技術のイノベーションにつなげる。特許出願も行った。

### 3. 応力に応答する 3D カーボンの合成

概要: 応力で可逆的にナノ細孔を変形させることに成功した。変形に伴いナノ細孔にゲストとして取り込まれた液体が可逆的に気化・再凝縮することを世界で初めて実験的に実証した。ナノ多孔体の常識を覆す発見であり、新型ヒートポンプや新型発電デバイスの開発に繋がることから、大きな注目を集め、ドイツ・イノベーションアワードや日本学術振興会賞の受賞につながった。

< 代表的な論文 >

1. T. Ogoshi, Y. Sakatsume, K. Onishi, R. Tang, K. Takahashi, H. Nishihara, Y. Nishina, B. D. L. Campéon, T. Kakuta, T. Yamagishi, “The carbonization of aromatic molecules with three-dimensional structures affords carbon materials with controlled pore sizes at the Ångstrom-level” *Communications Chemistry*, **2022**, *4*, 75.

概要: 炭素源の有機分子を合理的に設計・合成し(生越 G)、焼成のみで細孔径が分子レベルで制御された多孔性カーボンを得ることに成功した(西原 G)。有機分子のサイズを大きくすると得られるカーボンの細孔径も大きくなった。こうして得られた多孔質カーボンは、細孔径に適した金属イオンが導入できることを確認しており(仁科 G)、特定のサイズの基質のみが反応する触媒への応用が期待される。生越G、西原G、仁科G共同研究。京都大学、金沢大学、東北大学、岡山大学、JST からプレスリリースを実施。

2. K. Nomura, H. Nishihara, M. Yamamoto, A. Gabe, M. Ito, M. Uchimura, Y. Nishina, H. Tanaka, M. T. Miyahara and T. Kyotani, “Force-driven reversible liquid–gas phase transition mediated by elastic nanosponges”, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2559.

概要: 外力に応答して可逆的に構造変化できる 3D カーボンの着想を実証した。単層グラフェンで細孔壁を構成することで多孔性材料の柔軟性を高め、外力の印加により弾性変形できる細孔空間を構築した。細孔空間の可逆的なサイズ変化は、細孔内に閉じ込めた吸着質が外力印加に伴い可逆的に吸脱着することで確認した。西原 G、仁科 G 共同研究。東北大学、岡山大学からプレスリリースを実施。

3. R. Sakamoto, R. Toyoda, G. Jingyan, Y. Nishina, K. Kamiya, H. Nishihara, T. Ogoshi “Coordination chemistry for innovative carbon-related materials” *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *466*, 214577.

概要: CREST 研究成果の 1 つの纏めとして発表した、3D カーボンに関する総説記事。生越 G、坂本 G、西原 G、神谷 G、仁科 G による共同執筆。特に金属錯体分子をビルディングブロックとしたもの、および金属活性サイトを含む 3D カーボンに焦点を当て、その触媒能を含む各種機能に関して総論した。炭素材料に取って代わる、あるいはそれを凌駕する新材料としての導電性二次元分子ポリマーの可能性についても論じた。

## §2 研究実施体制

### (1)研究チームの体制について

#### ① 生越グループ

- ・研究代表者:生越 友樹(京都大学大学院工学研究科、教授)
- ・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  
ヘテロ元素含有立体的芳香族分子を用いた 3D カーボン構造体の合成  
金属錯体を埋め込んだ 3D カーボン構造体の合成  
柱型リング分子ピラー[n]アレーンを用いた 3D カーボン構造体の合成

#### ② 坂本グループ

- ・主たる共同研究者:坂本 良太(東北大学大学院理学研究科、教授)
- ・研究項目:高分子結晶および小分子を用いた 3D カーボン合成

#### ③ 西原グループ

- ・主たる共同研究者:西原 洋知(東北大学材料科学高等研究所、教授)
- ・研究項目:3D カーボン構造体合成法の拡張および一般化  
3D カーボン合成法の開発、種々のビルディングブロックの熱分解挙動の解析、3D カーボン材料の応用検討

#### ④ 神谷グループ

- ・主たる共同研究者:神谷 和秀(大阪大学基礎工学研究科、准教授)
- ・研究項目:3D カーボン構造体の電極触媒能評価  
計算化学を用いた 3D カーボン構造体の設計指針の提唱  
モデル化合物を用いた電極触媒能評価による 3D カーボン構造体の設計指針の提唱  
3D カーボンを用いた光駆動型局部電池系の開発

#### ⑤ 仁科グループ

- ・主たる共同研究者:仁科 勇太(岡山大学異分野融合先端研究コア、研究教授)
- ・研究項目:非加熱プロセスによるカーボンの合成  
カーボンを触媒に用いる精密有機合成反応の開発

### (2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

#### 【生越グループ】

・西原 G、仁科 G と連携し、分子構造の設計により細孔径が分子レベルで制御されたポーラスカーボンの創成を行った。*Communications Chemistry* 誌に 1 本の共著論文を発表。プレスリリース(京都大学、金沢大学、東北大学、岡山大学、JST)。

・フランス モンペリエ大学 M. Barboiu 教授とピラーアレーンを連結したダイマーについての選択性について検討したところ、脂質二分子膜中で選択的な水透過を示すことを見出した。*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に 2 報の国際共著論文を発表。

・オランダ アムステルダム大学 A. M. Brouwer 教授との共同研究で光応答性ピラーアレーンについて国際共同研究を実施し、*Chem. Commun.* 誌に 1 報、*Chem. Soc. Rev.* 誌に 1 報の国際共著論文を発表。

・中国 香港城市大学 平尾一副教授との共同研究により、ピラーアレーン結晶への取り込み・運動性について国際共同研究を実施し、*Nature Commun.* 誌に 1 報、*Chem. Eur. J.* 誌に 1 報の国際共著論文を発表。

・金沢大学 秋根茂久教授(単結晶X線構造解析)水野元博教授(固体 NMR)との共同研究により、*Nature Commun.* 誌に 1 報、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に 1 報、*Chem. Eur. J.* 誌に 1 報、*JACS* 誌

に1報の共著論文を発表。

・金沢大学 NanoLSI-WPI での共同研究により、ピラーアレーンを基にしたがん関連代謝物のセンシングについて平尾敦教授と共同研究を実施し、*Communications Chemistry* 誌に1報の共著論文を発表。

・北海道大学 猪熊泰英准教授との共同研究により *Org. Lett.* 誌に1報の共著論文を発表。

・米国インディアナ大学ブルーミントン校 Amar H. Flood 教授に M2 学生を3か月派遣 (2023.9-11) し共同研究を遂行。

#### 【坂本グループ】

海外国際強化支援を受け、Prof. K. A. Mirica を招聘し、CREST チームメンバーを含めた日本研究者とのディスカッションを行った。Prof. Mirica は *ACS Sensors* 誌の Associate Editor を務める新進気鋭の研究者であり、これまで研究内容は熟知していたものの面識がなかったため、新たな研究者とのネットワーク構築に成功した。

国際ウェビナーに招聘した Prof. Félix Zamora と共著で総説を執筆した (*Coord. Chem. Rev.* **2022**, 472, 214787)。

#### 【西原グループ】

・韓国 Chonnam National University の Yoong Ahm Kim 教授と、カーボン材料のエッジサイトと電極触媒活性に関する基礎研究を実施。 *Nano Lett.* (2020) に1報の論文を発表。

・愛知工業大学の糸井弘行准教授と、カーボンナノ細孔への電極活物質の担持に関する共同研究を実施。 *J. Phys. Chem. C* (2020) に1報の論文を発表。

・米国マイクロメトリックス社の Jacek Jagiello 博士とカーボンナノ多孔体の DFT 法による細孔構造解析に関する基礎研究を実施。 *Carbon* (2020) に1報の論文を発表。

・2020年の国際連携強化支援を受け渡航したイギリスのロンドン大学クイーンメアリーの Devis Di Tommaso 講師と3Dカーボンに関する実験-計算科学の連携を開始。共著論文をCREST成果として *Catalysis Today* (2021) に1報発表したほか、CREST以外の共同研究にも発展し、*J. Mater. Chem. A* (2021) に1報、*Phys. Chem. Chem. Phys.* (2022) に1報、*Chem. Sci.* (2022) に1報、*Small* (2023) に1報を出版した。

・タイの Kasetsart University の Varisara Deerattrakul 博士と、応力に応答する3Dカーボンの共著論文を *Chem. Commun.* (2021) に1報発表した。

・米国 Montana State University の Robert Szilagyi 准教授と、3Dカーボンの応力による変形に伴う物性変化の計算に関する共同研究を実施し、*J. Mater. Chem. A* (2021) に1報の論文を発表。

・カナダ University of Calgary の Milana Trifkovic 准教授、中国の天津大学の Quan-Hong Yang 教授と柔軟に変形可能なハニカム多孔体形成メカニズムに関する基礎研究を実施。 *Small* に1報の論文を発表。

・スペイン INCAR-CSIC の Alberto Castro-Muniz 博士と、フラーレンのボトムアップによる3Dカーボンの合成に関する共同研究を実施し、*Chem. Commun.* (2022) に1報の論文を発表。

・仁科 G、Slovak Academy of Sciences の Eva Scholtzová 博士らと連携し、3Dカーボン骨格に存在するトポロジー欠陥のリチウム空気電池正極における特異的な触媒能を見出し、*Adv. Sci.* (2023) に1報の論文を発表。

・2021年にCREST国際連携支援を受け開催した国際ウェビナーで講師を務めて頂いた、スペイン Universidad Autónoma de Madrid の Felix Zamora 教授と2Dナノシート材料の熱分析に関する共同研究を継続中。

・コロナウイルス対策フィルターの開発を、カエタステクノロジー株式会社と共同研究契約に基づき実施。

・コロナウイルス対策となるカーエアコンフィルターについて、日産自動車と共同研究を継続中。

#### 【神谷グループ】

Paul Scherrer Institut と Co ドープ炭素材料の CO<sub>2</sub> 電解に関する共同研究を行い、*ACS Appl.*

*Mater. Interf.*に論文を執筆した。German Aerospace Center(DLR、ドイツ)および Lawrence Berkeley National Laboratory(米国)との共同研究を進めており、それぞれの拠点に博士課程の学生が短期留学で滞在した。

#### 【仁科グループ】

- ・同 CREST 領域の跡部チームに、PEMリアクターに用いる電解質膜の作製技術を提供。
- ・同 CREST 領域の白川チームと、ラジカルの検出や反応メカニズムの解明について研究ディスカッションを実施。
- ・同 CREST 領域の野崎チームと、気相プラズマに関する研究ディスカッションや共同研究を実施。得られるカーボンの電極特性を評価。
- ・2020年にCREST国際連携支援を受けて招聘したドイツの Siegfried Eigler 教授と研究ディスカッションを行い、その結果に基づいて *Nanoscale* 誌に総説論文を発表。
- ・コロナウイルス対策特別支援を受けて実施した研究に基づき、CREST コロナ基盤に採択。東京大学の片山浩之教授(都市工学)・加藤隆史教授(高分子材料学)、信州大の手嶋勝弥教授(無機結晶学)、山梨大の原本英司教授(都市工学)らとともに、異分野融合の体制でナノカーボン材料を用いたコロナウイルスの検出技術を開発。
- ・フランス CNRS の Alberto Bianco 博士と共同で International Research Project (IRP)に申請し、採択され「Multifunctional Two-Dimensional Materials for Innovative Biomedicine (MULTIDIM)」に取り組んでいる (<https://tokyo.cnrs.fr/cooperation-japan/>)。2025年にこれをさらに発展させ、International Research Laboratory (IRL)に展開する予定。
- ・酸化還元性分子をカーボンに固定化し、二酸化炭素の電気化学的吸脱着を行う素材を企業と共同で開発。

#### 【国際ウェビナー開催】

・2021年1~2月、「コロナ禍に負けない国際研究活動を推進するためWEBを活用した海外研究活動」の支援を受け、International Webinar Series on Chemical Design of Carbon-Based CatalystsをMini-CREST-Workshop on Innovative Reactions Vol.3として開催した。3名の国際的に著名な講師による招待講演会を行った。Herranz 博士は神谷 G、Zamora 教授は坂本 G、西原 G、仁科 G、Skulason 教授は丸山(西原 G)と連携を開始する契機となった。