

Adsorption News

Vol. 39, No. 1 (May 2025)

通巻 No.152

目 次

- 巻頭言..... 2
報恩謝徳－会長就任にあたって－ 上田 貴洋
- 学術賞受賞記念寄稿..... 3
多孔性材料の創製と電気化学的イオン吸着・貯蔵機能
森口 勇
- 大学院生研究奨励賞受賞研究報告.....12
緻密な分子設計に基づく機能性カーボンの合成と応用展開
千田 晃生
- 会告.....18
- 維持会員一覧.....19

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

報恩謝徳—会長就任にあたって—

大阪大学大学院理学研究科 上田 貴洋



このたび、児玉 昭雄前会長の後任として、2025年度と2026年度の日本吸着学会会長を拝命することになりました。身に余る重責ではございますが、微力ながら本会の発展のために尽力してまいります。なお、役付理事として副会長には向井 紳先生（北海道大学）と関 健司様（大阪ガスケミカル株）、企画担当・運営委員長は飯山 拓先生（信州大学）、総務担当理事は田中 秀樹先生・～2025年度（信州大学）、大久保 貴広先生・2026年度～（岡山大学）、広報担当理事は加藤 雅裕先生（徳島大学）、編集担当理事・編集委員長は松田 亮太郎先生（名古屋大学）にお引受けいただきました。会員の皆様方のご協力、ご支援を賜りますようお願い申し上げます。

さて、会長就任の所信表明と筆をとりましたが、実は昨年の総会でご承認をいただいた直後から、早速、宿題を頂戴いたしました。まず取り組むべき課題の1丁目1番地は、やはり産業界と学会との連携強化です。これは、前会長の児玉 昭雄先生が会長就任のご挨拶（AN vol.37, No.1 頭言）で書いておられたことで、本学会が抱える本質的な問題だと言えます。吸着に関わる基礎理論の構築、材料および装置開発、社会実装に向けた実プロセス化など、基礎から応用まで幅広い分野で産官学が有機的かつ機能的に連携し、新しい吸着技術の展開を主導することができれば、益々、学会としてのプレゼンスは向上しますし、結果的に学会としての使命が果たされていくものと考えます。昨年、初めてゼオライト学会との合同研究発表会「吸着—ゼオライト合同研究発表会」を開催いたしました。本学会としては、これまで日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会との合同で研究発表会を実施した経緯がございます。これらはいずれも、現象論的な立場から学術の幅を広げることを意図したものと理解しています。そういう意味では、ゼオライト学会との連携は材料開発を主体とした学術交流といえるでしょう。今後は、プロセスや装置開発も含めた吸着技術の社会実装化を実現するための積極的な異分野学術交流・人的交流に取り組んでいく必要があると感じています。

もう一つの大きな課題は、今後訪れる深刻な少子高齢化と労働人口の減少の問題です。これに伴って学会の人材不足も顕著となってきます。中でも喫緊の課題

は会員のダイバーシティ & インクルージョン（D&I）の問題でしょう。残念ながら、現在、本学会に参加いただいている外国人研究者や女性研究者の数は極めて少ないのが現状です。少しでも多くの方々にコミットいただけるよう、学生・大学院生はもちろんのこと、維持会員の皆様にも社内の外国人研究者及び女性研究者の積極的な学会参加を後押しいただければと思います。一方で、学会としても、例えば研究発表会の一部を英語によるセッションとするなど環境整備を進める必要があるでしょう。会員の皆様が一丸となって学会のD&Iを推進いただければと思います。

その他、2028年開催予定の国際吸着会議FOA16の国内開催を目指しています。今、まさに正念場で、近々、候補地が決まるようです。皆様に朗報をお伝えできると良いのですが…

最後に私事で恐縮ですが、本学会を通して、研究のアイデアや時には悩みなど、公私ともに忌憚なく語り合い、議論し合える仲間に出会えました。この出会いは、私の研究人生で得たかけがえのない宝物だと自負しています。今回、会長を拝命し、正直、その重責に身が引き締まる思いです（実際の体形は引き締まっていませんが…）。しかし、会長の任を全うすることが報恩謝徳、私が本学会並びに研究人生を通して関わった多くの皆様からいただいた恩義に報いることと信じております。日本吸着学会としてのアイデンティティーと矜持をもって、この任に取り組んで参りたいと思います。理事・評議員、学会員はもとより、本学会に関わる全ての皆様のお力添えを賜れば幸甚です。

氏名 上田 貴洋（会長）

所属 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 教授

略歴 1990年3月 大阪大学大学院無機及び物理化学専攻博士前期課程 修了

1991年4月 工業技術院化学技術研究所 研究員

1997年7月 大阪大学大学院理学研究科 助手

2002年4月 大阪大学総合学術博物館 助教授

2010年4月 東洋大学理工学部応用化学科 教授

2012年4月 大阪大学総合学術博物館 教授

2023年4月より現職

学術賞受賞記念寄稿

多孔性材料の創製と 電気化学的イオン吸着・貯蔵機能

Creation of porous materials and their
electrochemical ion adsorption and storage functions

長崎大学大学院総合生産科学研究科
Graduate School of Integrated Science and Technology
Nagasaki University

森口 勇
ISAMU Moriguchi

1. はじめに

筆者は、学生時代に有機分析化学やコロイド界面化学（分子集合体）分野の研究に取り組んだが、その後長崎大学に助手として赴任してからは、ガス分離膜の開発、有機・無機複合ナノ構造体や無機超微粒子・超薄膜の創製、吸着材や触媒、さらには光・電気化学デバイス材料（光電変換、蓄電等）の開発に関する研究を行ってきた。畑が異なる研究分野で助手を務めることになったことを契機に、分野を跨った研究をする機会が増え、研究対象がいろいろと変遷してきた感がある。しかしながら、研究対象が変わっていく中でも、ナノレベルでの物質合成から構造・機能評価する研究スタイルは一貫してきたつもりである。

これまで手掛けてきた吸着や触媒、電極材料の開発研究においても、多孔性構造の制御方法の開発から構造と機能・物性との関連性解明を通して材料設計することにより、機能の高度化やさらなる性能向上を目指してきた。本稿では、電気化学的イオン吸着・貯蔵機能を有する多孔性電極材料に焦点を当て、細孔ナノ空間や界面における特異性、ナノ細孔構造と電気化学特性の関連性の解明とともに、それを基にしたキャパシタやLiイオン二次電池等エネルギーデバイスの高性能化について紹介する。

2. 多孔性材料の合成

キャパシタやLiイオン二次電池等の電極では、電解質イオンの電極界面へのアクセス過程が性能に大き

表1 コロイド系組織体を利用して得た多孔体の特徴

鑄型 (コロイド組織体)	ミセル	両連続マイクロ エマルジョン	コロイド結晶
細孔配列規則性	高い	低い	高い
細孔サイズ (制御範囲)	2 ~ 10 nm	2 ~ 100 nm	8 nm ~ 1 μm
細孔分布	狭い	条件により 狭い、広い	狭い
比表面積 (シリカの場合)	~ 1000 m ² g ⁻¹	800 ~ 1200 m ² g ⁻¹	5 ~ 50 m ² g ⁻¹
細孔壁の結晶性 (金属酸化物の場合)	アモルファス	結晶性有	高結晶性

く影響するため、細孔がイオンチャネルの役割を担う多孔性電極材料においては細孔サイズや細孔分布等が機能物性にどう影響するかを見極めることが重要である。そのためには、さまざまな細孔構造を有する多孔性材料を準備する必要がある。

マイクロ細孔性多孔体の代表的な合成例として分子鑄型法によるゼオライト合成が挙げられるが、1990年代からミセルを鑄型に利用したメソポーラスシリカの合成が行われるようになり、メソ細孔のサイズや配列が制御された多孔性材料の開発が活発化した。筆者らは、ミセルに限らず、マイクロエマルジョンやコロイド結晶等のコロイド系組織体を利用してメソ~マクロ領域の細孔構造制御を行ってきた。細孔サイズや細孔壁組成の制御を行うとともに、細孔内へのナノ物質の析出等によるナノ複合多孔体の合成も行った。また、有機・無機複合ポリマーを出発物質として、マイクロ多孔性カーボンの合成も手掛けた。

表1に、それらコロイド系組織体を利用して得た多孔体の特徴を示す。ミセルテンプレート法は、ミセルの自己集合構造そのものがメソポーラスシリカの細孔サイズや細孔配列構造に反映されるが、同じようにミセルを形成する界面活性剤でも水と油が共存するとHLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) に依存した多様なマイクロエマルジョン構造を形成する(図1)ことから、これを利用した無機物合成への構造制御のバリエーションに期待が持たれる。特に油/界面活性剤/水の三成分系においてHLBが釣り合った条件で形成される両連続マイクロエマルジョン(BME)は、ミセルテンプレート法のようなメソ細孔の規則配列構造は期待できないものの、三成分の混合割合による水相、油相の厚みのコントロールにより無機物生成のための反応空間や細孔に相当する空間に変化を持せられ、合

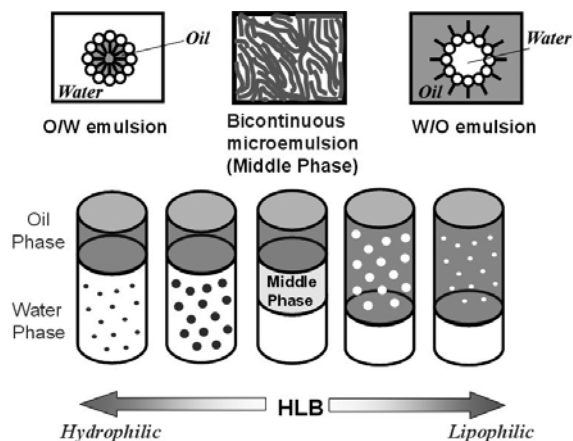


図1 油/界面活性剤/水の3成分系マイクロエマルジョン構造

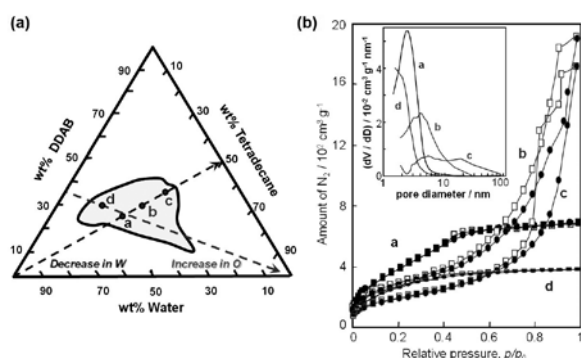


図2 (a)テトラデカン/ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド/水3成分系の相図(グレー部分が両連続相)と(b)シリカ多孔体の窒素吸着等温線および細孔分布(文献1)より転載。

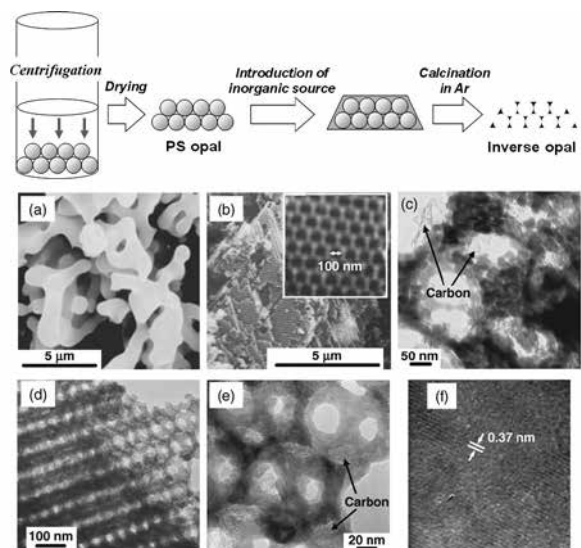


図3 ポリスチレン(PS)を鋳型とするコロイド結晶テンプレート法により得た LiFePO_4 (b:SEM像,c:TEM像)およびスクロス添加系の LiFePO_4 ・カーボン複合多孔体(d-f:TEM像)。aは鋳型なしで合成した LiFePO_4 のSEM像。a-fは文献5)より転載。

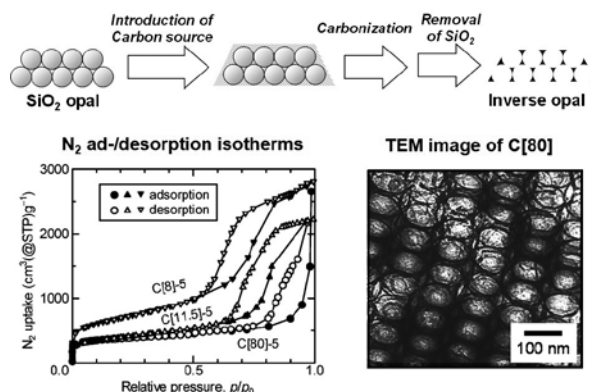


図4 シリカを鋳型とするコロイド結晶テンプレート法により得たカーボン多孔体の窒素吸着等温線とTEM像(粒径80nmの SiO_2 を利用)。窒素吸着等温線は文献8)より転載(図中,[]内の数値はシリカの平均粒子径を示す)。

成条件により細孔サイズや細孔分布が制御でき(図2)¹⁾、シリカのみならず結晶性金属酸化物のメソ多孔体合成も可能である²⁾。無機源としてチタンアルコキシドを油相部分に溶解する場合、水相との界面からゾルゲル反応が進行すると考えられるため、カーボンナノチューブ(CNT)を切断し分散させた水溶液をBMEの水相に用いることにより TiO_2/CNT 複合メソ多孔体を合成することも可能である³⁾。

一方、ポリスチレン(PS)ラテックスのオパールを鋳型にした合成法(コロイド結晶テンプレート法)では、PS粒子間隙に無機源を導入し、熱処理等で鋳型除去することにより、逆オパールのマクロ多孔構造が得られる。 TiO_2 や LiFePO_4 などの結晶性無機多孔体を合成するとともに^{4,5)}、無機源とともにカーボン源(切断CNTやスクロス等)を導入することで、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{CNT}$ 複合⁶⁾や $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{カーボン}$ 複合細孔壁⁵⁾からなる規則性の高いマクロ多孔体を作製した(図3)。

PSの代わりにシリカ粒子からなるコロイド結晶を利用し、粒子間隙にフェノール樹脂等のカーボン源を導入し、炭化処理、ついでHFまたはアルカリエッチングにてシリカ除去することにより、カーボンの逆オパール構造を得ることもできる。シリカ粒子サイズに依存して、メソからマクロ細孔が規則配列した多孔性カーボンが得られる(図4)^{7,8)}。さらに、同カーボンの細孔内に無機源を別途導入することにより、 SnO_2 やSi、 LiMnPO_4 、 V_2O_5 、Ptのナノ結晶等を析出させた複合多孔性材料の合成も可能にした⁹⁻¹³⁾。マイクロ多孔性カーボンについては、フェノール性コポリマー部

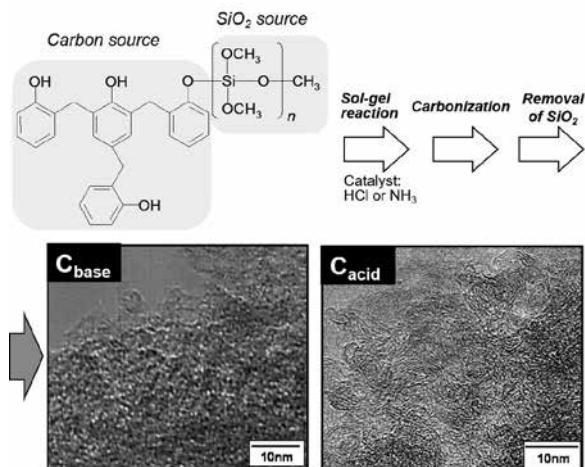


図5 有機・無機ハイブリットポリマーを原料として得たマイクロ多孔性カーボンのTEM像。C_{base}：アルカリ触媒で合成，C_{acid}：酸触媒で合成。

位とシロキサン部位からなる有機・無機ハイブリットポリマーを原料として、ゲル化および炭化処理にてカーボン・シリカ複合体を経てシリカ除去処理を施すことにより合成できる (図5)¹⁴⁾。本法は、各部位の割合や触媒を変えることにより、比表面積や細孔のサイズや形状を制御できる特徴を有している。

3. 電気二重層キャパシタ電極材料の創製

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、Liイオン二次電池ではカバーできない急速充放電特性ならびに長寿命特性により、さまざまな電子機器への応用がなされている。特に近年では、エネルギー回生や自然エネルギー負荷平準、瞬時停 (低) 電バックアップ、パワーアシスト、パワーツール等への用途拡大に向けてさらなる高容量化が望まれている。

電気二重層容量 C は、一定濃度以上の電解液中における近似式として、 $C = \epsilon_r \epsilon_0 S / d$ (ϵ_r : 媒体の比誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率, S : 比表面積, d : 電気二重層厚み) で示されることより、分極性電極として高比表面積な多孔性カーボン材料が主に利用されている。しかしながら、カーボン細孔表面へのスムーズなイオン拡散、吸着、電気二重層形成が不可欠であるため、細孔構造や電解液の種類等によって充放電特性が大きく左右され、マイクロ孔が発達した活性炭等では高比表面積であっても必ずしも高容量化に繋がるとは限らない。一方、メソ～マクロ細孔性多孔カーボンでは比表面積に比例して重量当たりの比容量が増加するとともに (図6)¹⁵⁾,

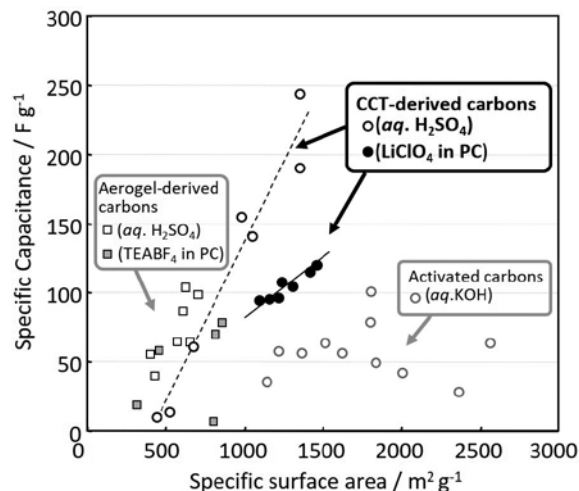


図6 多孔性カーボンの電気二重層比容量と比表面積の関係。多孔性カーボン：活性炭，Aerogel由来カーボン，コロイド結晶テンプレート (CCT) 法で得たカーボン。図中 () は電解液: H₂SO₄水溶液, KOH水溶液, プロピレンカーボネート (PC) 系有機電解液。文献 15) よりモディファイして転載。

優れたレート特性を示す傾向にある。しかし、細孔サイズ拡大は体積当たりの比容量が低下するデメリットがあり、また、高比表面積化には物理的に限界がある。例えば、2630 m²/gの高比表面積を有するグラフェン1層の表裏全表面に電気二重層が形成された場合、有機電解液中では160～210 F/gの重量当り比容量 (一般的炭素材料の面積当り比容量6～8 μF/cm²を仮定) が計算上は上限となるであろう。

高容量化に対する従来の高比表面積化以外のアプローチとして、P. Simonらは、4級アンモニウム塩有機電解液中のTiC由来マイクロ細孔性多孔カーボンにおいて、カチオンサイズ近くの細孔サイズ領域 (< 1 nm) で面積当り比容量が大幅に増大することを報告し、マイクロ細孔内での脱溶媒和イオンによる電気二重層厚み減少が容量増大に寄与する仮説を提唱した¹⁶⁾。筆者らは、前述の有機・無機複合ポリマーから合成したマイクロ多孔性カーボンにおいて、しかも脱溶媒和エネルギーがより大きなLiイオンの有機電解液 (PC: プロピレンカーボネート) 中にて高い面積当り比容量を確認し、さらに、NMRやラマン分光法を用いて、そのマイクロ細孔内には部分脱溶媒和したLiイオンが存在し、容量増大に寄与していること (図7) を実験的に初めて証明した¹⁴⁾。これらの研究成果は、単なる高比表面積化のみならず、このようなマイクロ細孔内の特異性を有効に機能に結びつけることがで

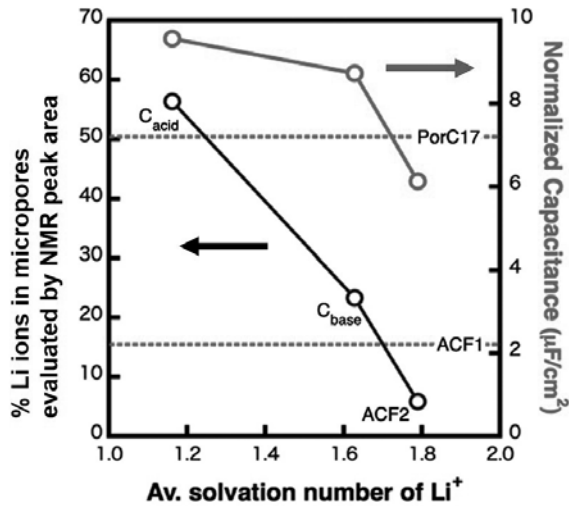


図7 ミクロ細孔内のLiイオンの平均溶媒和数(PC溶媒)やミクロ細孔内に存在するLiイオンの割合とカーボン単位面積当たりの比容量の関係。C_{base}, C_{acid}は有機・無機ハイブリットポリマーから得たカーボ、Por17はCCT法(シリカ粒径17nm)で得たカーボン、ACF1, 2は活性炭繊維(市販)。文献14)より転載。

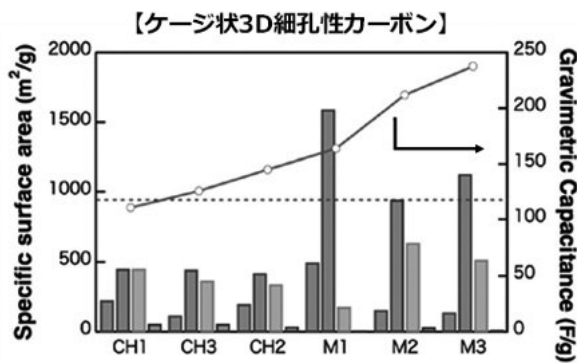


図8 3次元的な細孔形状を有する多孔性カーボンにおける0.55 nm以下、0.55~1.5 nm、1.5~3.0 nm、3.0 nm以上の細孔サイズ領域の比表面積(各試料の4つのバーの左から同順)と重量当たり比容量(@電流密度10 mA g⁻¹)の関係。文献17)より転載。

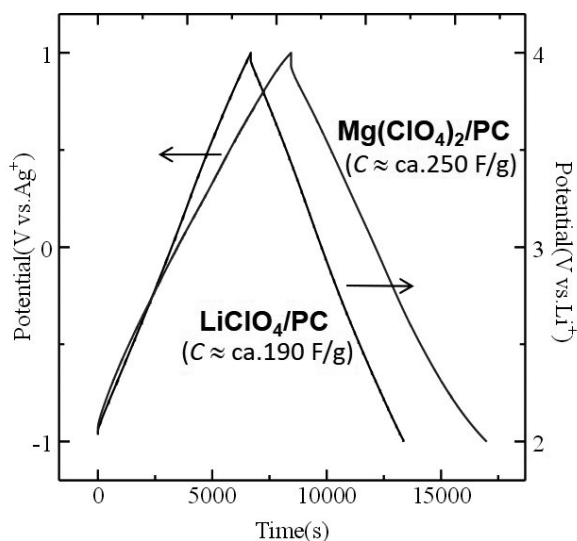


図9 3次元的な細孔を有するミクロ・メソ多孔性カーボンのMg塩およびLi塩PC電解液中における定電流充放電カーブの測定例(@電流密度50 mA g⁻¹, 3極式セル)。

できれば、高容量なキャパシタ電極開発の新しい切り口となるものである。

しかしながら、全てのミクロ多孔性カーボンが高い面積当たり比容量を示すわけではなく、また、高い面積当たり比容量を示したTiC由来カーボンや有機・無機合ポリマー由来カーボンの重量当たり比容量は120 F/g程度で、既往材料(100~140 F/g)に比べて実質的な性能における優位性を示すには至らなかった。そこで、イオン脱溶媒和効果を生かした高容量キャパシタ電極材料の設計に不可欠なパラメータを解明するために、細孔サイズや細孔分布、細孔形状、官能基の電気二重層容量への影響を詳細に調査した。具体的には、1.0 M LiClO₄塩PC電解液中での各種活性炭やアルカリ賦活性炭、有機・無機合ポリマー由来カーボン、シリカコロイド結晶由来カーボンのEDLC特性を評価したところ、脱溶媒和イオンが侵入可能な1.5 nm以下のミクロ細孔の比表面積が高い方が容量が高い傾向があるが、1.5 nm以上のミクロ・メソ細孔がある程度の割合で共存する階層的多孔構造が特に比容量増大に有効であることがわかった。さらに、それはケージ状等3次元の細孔を有する多孔性カーボンにおいて大きな効果を発揮することを明らかにした(図8)¹⁷⁾。ちなみに、本系における表面官能基の影響についても調べ、その寄与は小さいことも確認している¹⁸⁾。結果として、Li塩有機電解液中において200 F/gを超える高容量発現を可能にした。

ところで、電気二重層は原理的には分極性電極表面電荷とそれを補償する電解質イオン層から形成されるため、EDLCで一般に利用されている4級アンモニウムイオンやLiイオンのような1価イオンではなく、価数が大きい電解質イオンをキャリアとして利用することができれば、蓄積電荷量が増えてさらなる高容量化が期待できよう。しかしながら、多価イオンは脱溶媒和エネルギーが大きく(例えば、PC中のLi⁺が218.0 kJ/molに対し、Mg²⁺は572.3 kJ/mol)¹⁹⁾、すなわち溶媒和数や溶媒和サイズが大きくなるため、通常の炭素電極表面では容量増大には結びつかない。しかし、前述したミクロ細孔空間でのイオン脱溶媒和効果を活用して、多価イオンにおいても部分脱溶媒和が生じれば、二重層容量の大幅な増大を実現できると考えられる。実際に1.0 M Mg塩PC電解液中でEDLC特

性を評価したところ、3次元的な細孔形状を有するマイクロ・メソ多孔性カーボンにおいてLi塩有機電解液中よりもさらに容量が増大することを確認し(図9)、250 F/g以上の極めて高い電気二重層容量の発現が可能であることを見出した。現在、溶媒やアニオンの影響も含めて、詳細に研究を進めているところであるが、キャパシタ高容量化の新たなアプローチとなることを期待している。

4. Liイオンキャパシタの創製

Liイオンキャパシタ(LIC)は、EDLC電極とLiイオン二次電池(LIB)電極を組み合わせたハイブリッド型デバイスであり、EDLCより高いエネルギー密度(LIBとEDLCの中間のエネルギー密度)、EDLCと同程度の高出力特性および高サイクル安定性が期待される蓄電デバイスである。LIBに比べて出力特性のみならず安全性や寿命において優れており、エネルギーマネジメント部門や蓄電部門、自動車部門等での利用拡大が期待されている。

KOH賦活で得たマイクロ・メソ多孔性カーボン正極とそれを熱処理して自己放電を抑制したLiプレドープした負極からなるフルセルを作製したところ、これまでの報告例よりも優れた出力密度およびエネルギー密度を示すことがわかった(図10)²⁰⁾。マイクロ・メソ多孔構造制御がLIC性能向上においても有効であることを示している。

5. 二次電池電極材料の創製

Liイオン電池(LIB)等の二次電池の特徴として、高いエネルギー密度を有するものの出力密度が低いことが挙げられる。既往の電池開発では、バルクサイズの電極活物質を導電助剤や結着剤と機械的に混合して電極を作製することが多く、高い電流密度になるとイオン拡散や電子移動が十分に行き渡らずに分極が大きくなるため、十分な容量を得ることができない。高出力・大容量特性を引き出すには、活物質や導電助剤を含む電極構造の制御が不可欠である。

活物質をナノサイズ化すると、比表面積が増大し頻度因子が高くなることより反応速度が向上すると期待される。また、一般に活物質固相内Li拡散の化学拡散係数 D は 10^{-12} cm²/s程度と小さく、固体内でのイオ

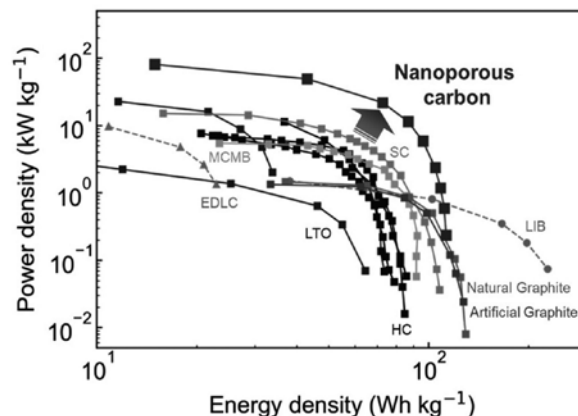


図10 3次元的な細孔を有するマイクロ・メソ多孔性カーボン正極とLiプレドープカーボン負極からなるLICプロトタイプ(Nanoporous carbon)のラゴンプロット。文献20)より転載。アノードの比較: LTO(チタン酸リチウム)、天然&人工黒鉛, MCMB(mesocarbon microbeads), HC(ハードカーボン), SC(ソフトカーボン)。

ン拡散過程が律速になりやすいが、Li拡散距離 L ($\approx (Dt)^{1/2}$, t は拡散時間)が短くなれば、短時間で高速充放電が可能になる($L=10$ nm, $D=10^{-12}$ cm²/sの場合, $t=1$ s程度)。すなわち、ナノサイズ化は高出力特性を引き出す上で有効であると考えられる。しかしながら、微粒子化すると粒界抵抗が増大する、粒子間隙にデッドスペースが生じれば電解液の浸透が十分に行き渡らない、また電極作製において導電助剤や結着剤の量を多く必要とするなどのデメリットも予想される。

筆者らは、活物質の連続したナノ細孔壁からなるナノ多孔構造の設計・構築によるアプローチを検討してきた。すなわち、電解質イオンの移動がスムーズな連続したナノチャンネル構造を有し(電解液抵抗の低減)、Li挿入・脱離反応のための界面面積が大きく(電荷移動抵抗の低減)、できれば電子伝導相と活物質相のナノ複合壁(電気抵抗、拡散抵抗の低減)からなるナノ多孔構造制御による高出力および大容量特性の発現を目指した。その成果として、2で紹介したTiO₂やオリビン(LiFePO₄, LiMnPO₄)の活物質において、ナノ多孔化により高出力特性が向上した。さらにCNTやカーボンとの複合ナノ多孔構造制御^{5,6)}は、高出量かつ高容量の優れた特性を発現できること(図11)⁵⁾を明らかにした。

しかしながら、コンパクトなデバイス設計が要求される場合には多孔性電極材料は体積当たりの性能において不利であり、細孔サイズや細孔容積の最適化が望まれる。そこで、ナノ多孔性カーボン細孔内壁の

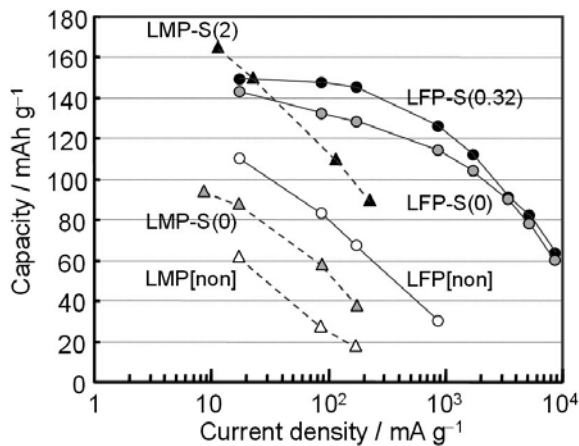


図11 CCT法で得たLiFePO₄やLiMnPO₄の多孔体(LFP-S(0), LMP-S(0)), スクロース添加CCT法で得たカーボン複合多孔体(LFP-S(0.32), LMP-S(2)), および鋳型なしで得たバルク体(LFP[non], LMP[non])のレート特性(容量 vs. 電流密度)。文献5)より転載。

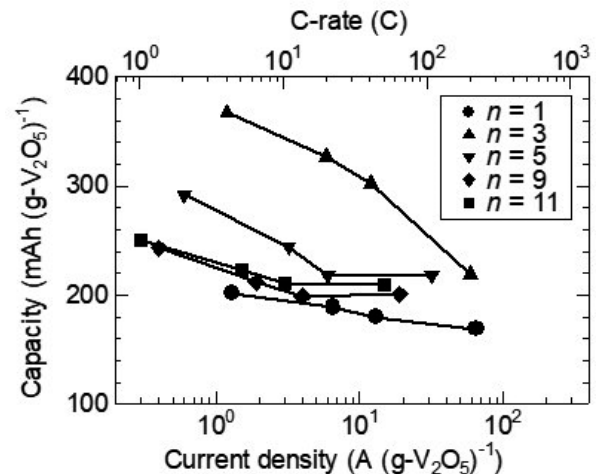


図13 実際に作製したV₂O₅担持多孔カーボン(細孔径110 nm)のレート特性(V₂O₅重量当り容量 vs. 電流密度)。nはV₂O₅担持処理回数。文献12)より転載。

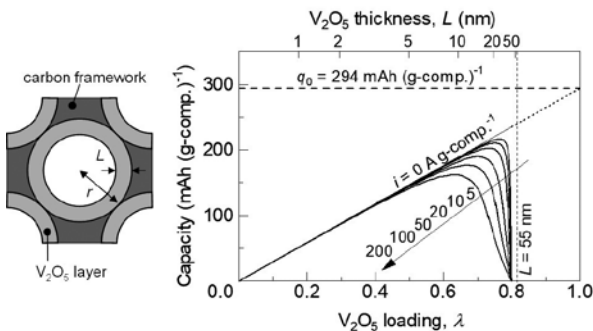


図12 三次元導電フレームワークのV₂O₅ナノコーティングのモデル(r :カーボン細孔半径, L :V₂O₅層の厚み)とV₂O₅/多孔カーボン($2r=110$ nm)系のシミュレーション結果(コンポジット重量当りの充放電容量 vs. V₂O₅担持重量割合 λ , および電流密度 i 依存性)。文献12)より転載。

V₂O₅活物質層修飾系において構造最適化のシミュレーション(図12)を行った¹²⁾。一定電流密度では、V₂O₅担持量(厚み)の増加とともに比容量は増加するが、ある程度の厚み以上ではLi拡散が活物質全体には行き渡らず比容量は減少する。電流密度が高くなると取り出せる比容量は減少するため、電流密度と拡散係数の兼ね合いで最適値が存在した。例えば、カーボン細孔サイズ110 nm、V₂O₅理論容量294 mAh/g、 $D=10^{-12}$ cm²/s、V₂O₅およびカーボン密度が2.8および2.0 g/cm³の場合、コンポジット重量基準で100 A/gの非常に大きな電流密度では、担持率68 wt%(膜厚12 nm)で最大値177 mAh/gを示す。より小さい細孔サイズでは、比表面積の増加とともにV₂O₅担持量が増加(空隙率は減少)し、最大比容量は増加(40 nm

細孔では200 mAh/g以上)するため、構造最適化により体積当りの性能も向上できることになる。実際の実験において、ナノ多孔性カーボンをV₂O₅ゾルで表面修飾して得た複合体において、V₂O₅担持量の増加とともに複合体重量基準の容量が増大し、V₂O₅重量当たりの容量は100 C以上の高速充放電時においても200 mAh/(g-V₂O₅)以上の高容量を示すことを実証した(図13)¹²⁾。

一方、カーボンナノ細孔内はイオンと電子が共にアクセスできるナノ反応場であり、その制約された空間の特異性を見出し、優れた充放電特性の発現に向けた構造設計をする研究も行ってきた。その例として、SnO₂やSi、Pナノ結晶をカーボンナノ細孔内に優先析出させた多孔性複合材料を作製し、バルクでは不安定な電池反応を大幅に改善することに成功した^{9,10,21,22)}。例えば、SnO₂とLiイオンとの電気化学的反応は、0.9 V (vs.Li/Li⁺)付近でコンバージョン反応(SnO₂+4Li⁺+4e⁻→Sn+Li₂O)、0.5 V (vs.Li/Li⁺)付近で合金・脱合金化反応(Sn+4.4Li⁺+4.4e⁻↔Li_{4.4}Sn)が生じる。SnとLi₂Oからの逆反応は固相-固相反応であるため室温では反応が極めて遅く、コンバージョン反応は一般に不可逆である。一方、合金化反応のLi_{4.4}Sn生成ではSn基準で3.57倍の大きな体積膨張を伴うため、合金・脱合金化反応では大きな体積変化に伴う軋轢により微粉化が生じ、集電体からの剥離や導電パスの欠如等により充放電サイクル安定性に大きな問題を抱える。これに対し、Sn源(SnCl₂)の気相導入

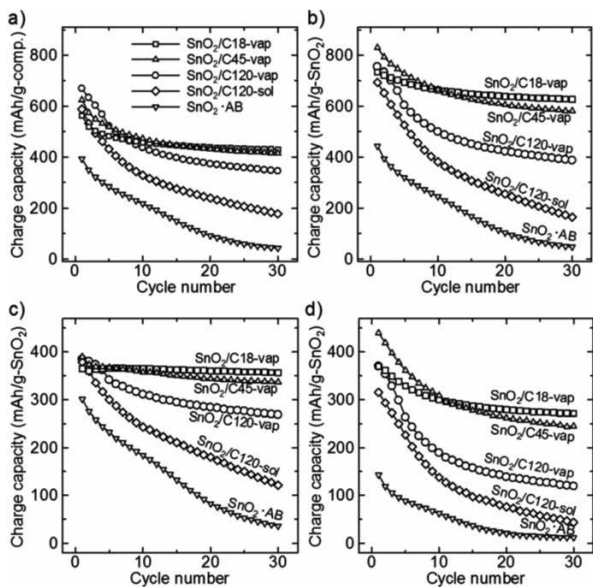


図14 各カットオフ電位領域における充放電サイクル特性 (文献9)より転載)
 電位領域: (a, b) 0.01~2.0 V, (c) 0.01~0.9 V, (d) 0.9~2.0 V
 試料: SnO₂/CX-vap (Sn源気相導入, Xはカーボン細孔サイズ (nm)), SnO₂/CX-vap (SnO₂・*w*H₂Oゾル液相担持), SnO₂・AB (SnO₂とアセチレンブラックの機械混合)

から得た SnO₂担持多孔性カーボン複合体において、カーボン細孔サイズや SnO₂担持量を制御することにより、サイクル安定性を大幅に改善することに成功した (図14a,b)。特に、18 nmのメソ細孔を有する多孔性カーボンに SnO₂担持した SnO₂/C18-vapでは、合金・脱合金化反応の容量維持率はほぼ100% (図14c)、コンバージョン反応においても70%以上の容量維持率 (図14d) が達成でき、カーボンナノ空間を反応場とすることにより、反応可逆性を大幅に向上できることがわかった⁹⁾。本系では、コンバージョン反応および合金化反応の合計で SnO₂基準 4.05倍の体積膨張が理論的に生じるため、この体積変化に相当するバッファ空間の確保が特性向上の鍵となる。その膨張体積と細孔空間体積の理論比 (24.6 v/v%) を境に容量維持率は大きく変化し、理論比より小さい領域、すなわち十分に反応空間が用意されている試料では、容量維持率が高くなる。また、カーボン細孔サイズが小さいほど優れた充放電特性を示す傾向が見られた (図15)²²⁾。

さらに、SnO₂担持多孔性カーボン複合体の全固体電池電極材料への応用についても研究を行った。電気自動車をはじめ LIBの応用範囲の拡大に伴い、有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた安全性の

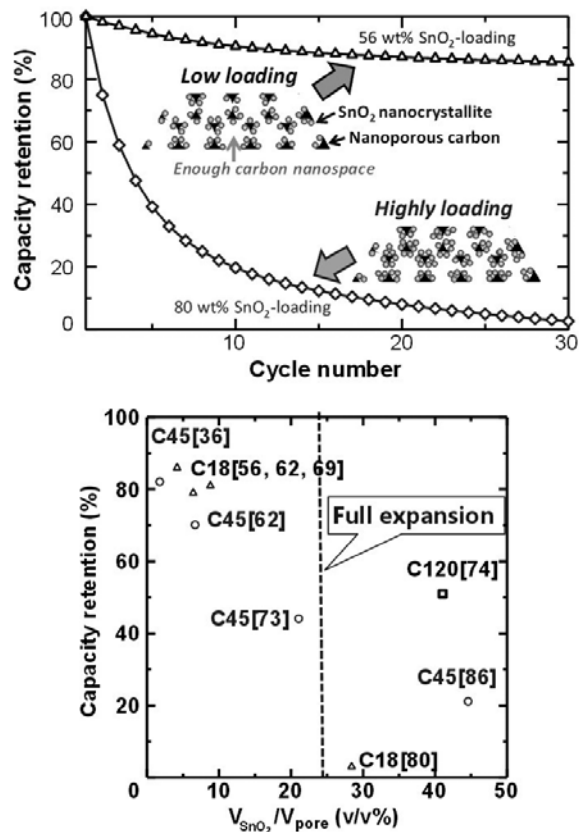


図15 サイクル安定性と SnO₂担持率の関係 (上)、および容量維持率と SnO₂担持率および細孔空間充填率の関係 (下) (文献22)より転載)
 下図の CX[*w*]の Xは、カーボン細孔サイズ (nm), *w*は SnO₂担持率 (wt%)。V_{SnO₂}/V_{pore}=24.6 v/v%は、SnO₂が Liとフルに反応した時の膨張体積と細孔空間体積の理論比

高い全固体型 LIBに関する研究が近年活発化している。関連の既往研究においては、有機電解液系と異なり固体電解質 (SE) から電極活物質への Liイオンアクセスが固相/固相接触界面に制限されるため、特に SE層/活物質層緻密界面の構築を通じたアプローチが主流となっている。しかしながら、Li挿入脱離に伴う活物質体積変化により SE層/活物質層接触界面が安定的には維持できず、Liイオン伝導パスの崩壊による容量低下やサイクル劣化などの課題を抱える。セルに高い拘束圧を掛けて界面接触を強制的に維持する方法が用いられているが、体積変化が特に大きい合金系活物質ではむしろ反応が進行せず容量が大きく低下する。これに対し、前述した SnO₂/ナノ多孔カーボン複合構造は体積変化に相当するバッファ空間を確保できるため、SE層/電極材料層接触界面の安定な維持に有効である。多孔性複合構造 (SnO₂担持量や細孔空間体積等) の最適化により、カーボンナノ細孔内に SEが充

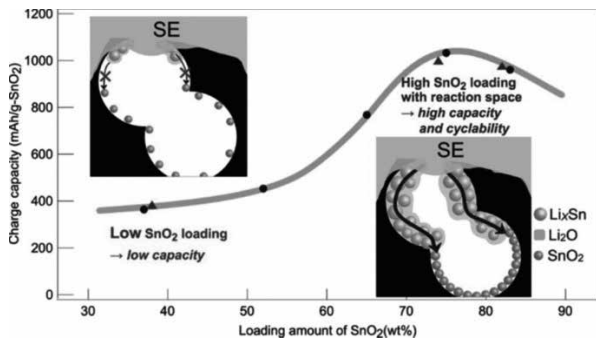


図16 硫化物系固体電解質 (SE)/SnO₂担持多孔性カーボン電極における充電容量と SnO₂担持率 (wt%) の関係 (文献24) より転載

填されていないとも細孔内を Liイオンが伝搬して、高容量かつ充放電サイクル安定性に優れた充放電機能を発現できること (図16) を明らかにした^{23, 24)}。

6. おわりに

以上の研究成果は、吸着技術を活用したナノ多孔性材料の細孔構造分析やナノ空間・界面の特異性解明を通して達成してきたものである。本稿では吸着科学と電気化学等に跨った研究を紹介したが、様々な分野間での学際的視点による研究は、吸着科学のさらなる発展、ひいては新しい学術の創成に不可欠であると考えられる。本稿がそれらの発展等に少しでも寄与できれば幸いである。

7. 謝辞

瓜田幸幾准教授、能登原展穂助教をはじめ、これまで一緒に研究を行ってきた教職員、研究室の修了生や卒業生、研究員、共同研究メンバーら、多くの方々に深く謝意を表します。

[参考文献]

- 1) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Tachikawa, H. Yamada, T. Kudo, Y. Teraoka, T. Nishimi, *Chem. Lett.*, **34**(4), 610 (2005).
- 2) I. Moriguchi, Y. Katsuki, H. Yamada, T. Kudo, T. Nishimi, *Chem. Lett.*, **33**(9), 1102 (2004).
- 3) I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada, T. Kudo, H. Murakami, N. Nakashima, *Adv. Mater.*, **18**, 69 (2006).
- 4) H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo,

Solid State Ionics, **175**, 195 (2004).

- 5) I. Moriguchi, S. Nabeyoshi, M. Izumi, H. Yamada, *Chem. Lett.*, **41** (12), 1639 (2012).
- 6) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Yamada, T. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **112** (46), 14560 (2008).
- 7) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, T. Kudo, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A221 (2004)
- 8) H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **111** (1), 227 (2007).
- 9) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, **50** (54), 7143 (2014).
- 10) H. Tabuchi, K. Urita, I. Moriguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1378 (2015).
- 11) S. Aono, K. Urita, H. Yamada, I. Moriguchi, *Solid State Ionics*, **225**, 556 (2012).
- 12) H. Yamada, K. Tagawa, M. Komatsu, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8397 (2007).
- 13) H. Yamada, T. Hirai, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Power Sources*, **164**(2), 538 (2007).
- 14) K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa, I. Moriguchi, *ACS Nano*, **8** (4), 3614 (2014).
- 15) I. Moriguchi, *Chem. Lett. Highlight Review*, **43** (6), 740 (2014).
- 16) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
- 17) K. Urita, C. Urita, K. Fujita, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi, *Nanoscale*, **9**, 15643 (2017).
- 18) C. Urita, K. Urita, T. Araki, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi, *J. Coll. Interf. Sci.*, **552**, 412 (2019).
- 19) M. Okoshi, Y. Yamada, A. Yamada, H. Nakai, *J. Electrochem Soc.*, **11**, 2160 (2013).
- 20) J. Okabe, H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Lett.*, **53** (11), upae208 (2024).
- 21) Y. Komine, K. Urita, H. Notohara, I. Moriguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 13841 (2021)
- 22) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *J. Phys. Chem. C*, **120** (45), 25717 (2016).
- 23) H. Notohara, K. Urita, H. Yamamura, I.

Moriguchi, *Scientific Reports*, 8:8747 (2018).

24) H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **12** (38), 43042 (2020).



森口 勇
長崎大学 理事
総合生産科学研究科(工学系)教授
博士(工学)

昭和 63年 3月 九州大学大学院工学研究科合成化学
専攻修士課程修了

昭和 63年 4月 長崎大学助手(工学部)

平成 11年 7月 長崎大学助教授(工学部、生産科学
研究科)

平成 18年 6月 長崎大学教授(工学部、工学研究科、
総合生産科学研究科)、現在に至る

この間

平成 13年 12月 JSTさきがけ研究員

令和 2年 10月 長崎大学理事、現在に至る

令和 3年 4月 日本吸着学会会長

大学院生研究奨励賞受賞研究報告

緻密な分子設計に基づく 機能性カーボンの合成と応用展開

Synthesis and Applications of Functional Carbon Materials Based on Precisely Designed Precursor Molecules

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻
Department of Chemical Engineering,
Graduate School of Engineering,
Tohoku University

千田 晃生
KOKI Chida

1. はじめに

活性炭のような多孔性カーボン材料は熱・化学的安定性や高い電気伝導性などの多くの優れた特長を有し、電極材料をはじめとして吸着剤、触媒担体など幅広い用途に利用されてきた。多孔性カーボン材料中においては、一般的に欠陥のあるグラフェンシートが無秩序に積層・凝集している¹⁾。そのため、化学構造を正確に記述することが困難であり、多くの場合、経験に依存した製造がおこなわれてきた。よって、分子レベルで精密設計された多孔性炭素材料を調製することは依然として困難な課題であるといえる。この点において、西原らは、Fig. 1に示される熱重合部位を有する金属ポルフィリン結晶 ($\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{Py}}$, **1**) の熱処理から、前駆体分子結晶の規則構造性が反映された規則性炭素化物構造体 (Ordered Carbonaceous Frameworks, OCFs) と呼ばれる炭素材料の合成に成功している (Fig. 1)^{2,3)}。さらに、OCF中には規則的に配列した単原子金属種が固定化されている。すなわち、OCF

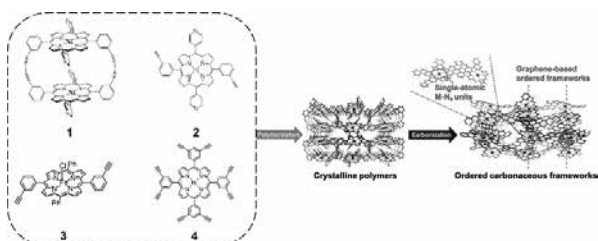


Fig. 1 Synthetic scheme of ordered carbonaceous frameworks (OCFs) via the simple carbonization of metalloporphyrins (1-4). Reprinted with permission. Copyright 2022 Royal Society of Chemistry.³⁾

はMOFのような分子レベルの秩序構造を持ちながら、炭素材料の特長である熱・化学的安定性や電気伝導性を兼ね備えた新しい炭素材料群であるといえる。特筆すべきは、 $\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{Py}}$ 由来のOCFにおいて、単原子金属種として最大9 wt%という高い金属含有量を固定化できる点である。したがって、OCFを合成するための精密に設計された前駆体分子の炭素化は、機能性カーボン材料を開発する上で有望なアプローチの一つとなり得る。

$\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{Py}}$ (**1**) からOCFが発見された後、より合成が容易なエチニル基を有するNi (**2**) またはFeポルフィリンモノマー (**3**) がOCFの前駆体として合成された^{4,5)}。また、近年では多くのエチニル基が導入されたNiポルフィリンモノマー (**4**) より従来のOCFよりも多孔性が著しく発達したOCFの開発が報告されてきた⁶⁾。しかしながら、これまでに報告されたOCFの合成を可能とする前駆体分子は、未だ4件と少なく、このような特異なカーボン材料の前駆体分子を設計するための指針は未だ明確ではない。そのため、OCFをはじめとする機能性カーボン材料の合成における重要な要因を明らかにし、幅広い応用へと展開することが求められている。

本研究では、OCFをはじめとする機能性カーボン材料の前駆体分子設計に関する指針を明らかにすることを目的とし、前駆体分子の設計・合成および炭素化物の調製を行った。また、得られたカーボン材料の機能開拓についても検討した。

2. OCFの前駆体分子種の拡張

これまでに1~4の前駆体分子からOCFの合成が報告されているが、前駆体分子種の拡張に向けて、著者はFig. 2b, cに示される4個のエチニル基を有するNiポルフィリン (**5**, **6**) を新たに合成し、OCFの前駆体分子種の拡張を試みた。対照試料として、エチニル基を持たないNiテトラフェニルポルフィリン (Ni-TPP, Fig. 2a) を用いた。

はじめに、熱重量-示差熱分析 (TG-DSC) を用いて、**5**および**6**の熱分解挙動を測定した (Fig. 2d-f)。DSC曲線において、エチニル基を持たないNi-TPPは熱処理過程でピークを示さなかった一方で、**5**および**6**は300℃付近で、発熱ピークが見られることから、

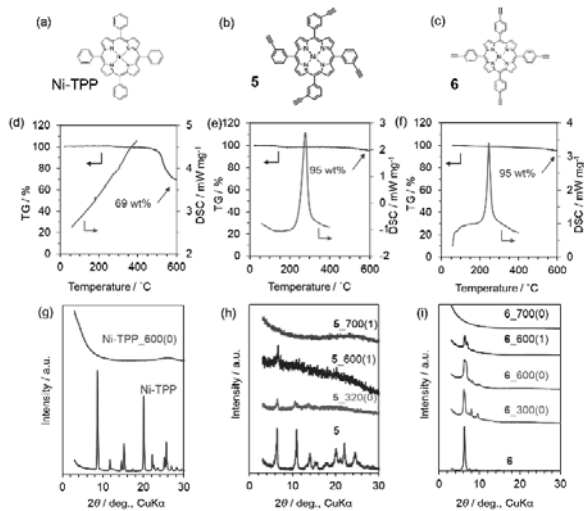


Fig. 2 (a-c) Precursor molecules (a) Ni-TPP, (b) **5**, and (c) **6**. (d-f) TG-DSC curves for (d) Ni-TPP, (e) **5**, and (f) **6**. (g-i) PXRD patterns of precursor molecules; (g) Ni-TPP, (h) **5**, and (i) **6** and their heat-treated samples. Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁷⁾

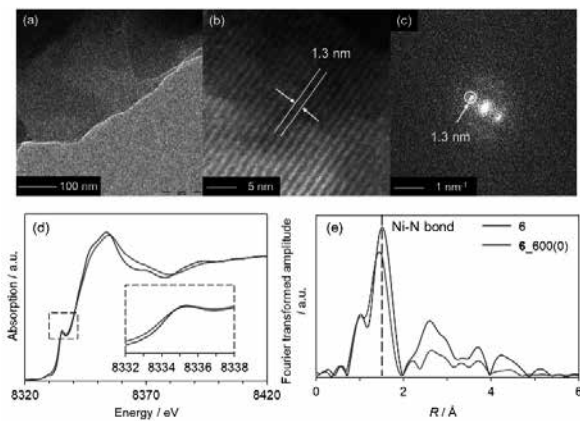


Fig. 3 (a) TEM, (b) HAADF-STEM images, (c) electron diffraction pattern of **6**₆₀₀₍₀₎. (d) Ni-K edge XANES spectra and (e) Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS oscillations for **6** and **6**₆₀₀₍₀₎. Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁷⁾

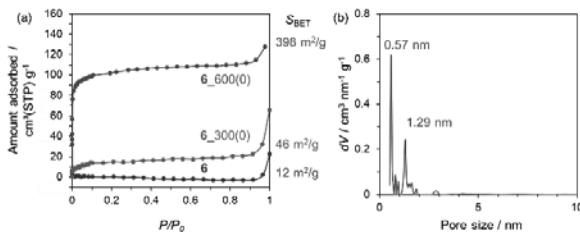


Fig. 4 (a) N₂ adsorption isotherms at -196 °C of **6** and heat-treated samples with the surface area (SBET) value calculated by BET method. (b) Pore size distribution of **6**₆₀₀₍₀₎ calculated by the NLDFT method. Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁷⁾

前駆体分子中のエチニル基が熱処理過程で熱重合していることが示された。また、TG曲線において、エチ

ニル基を持たない Ni-TPPは、600 °Cでの熱処理後には、炭素化収率がおよそ 70 wt%であったのに対して、エチニル基を有する **5**および **6**は、600 °Cの熱処理後も高い炭素化収率 (~ 95 wt%) を示した。これは、エチニル基が熱重合することで、強固な架橋構造を形成し、熱処理過程における熱分解を防いだためと推察される。続いて、TG-DSCの結果を基に **5**および **6**を窒素雰囲気化で、熱処理することで、OCFの合成を試みた。試料名は N_X (Y) ; N : 前駆体分子種 (Ni-TPP, **5**, and **6**), X : 熱処理温度 (°C), Y : 保持時間 (Y) とする。Fig. 2g-iには各前駆体分子種の熱処理前後の粉末 XRD (PXRD) パターンを示す。すべての前駆体分子種は、前駆体分子の規則構造性に由来するシャープなピークを示した。しかしながら、Ni-TPPは熱処理前後に、前駆体分子の規則構造性に由来したシャープなピークは消失した。その一方で、**5**および **6**は、600 °Cでの炭素化後も、規則構造性に由来したピークが維持されていることが明らかとなった。また、熱処理後も金属凝集に由来するピークは見られないことから、前駆体分子由来の単核金属種が熱処理後も保持されていることが示唆された。以上の結果より、**5**および **6**より金属凝集なく OCFの合成が可能となった。**6**は対称性が高く、グラムスケールで合成することが可能であることから、さらなる構造評価は、**6**由来の熱処理体を用いて行った。**6**₆₀₀₍₀₎ について、TEM観察を行うと、ナノ粒子の形成は見られないことから、PXRDにおいても示されたように、金属凝集が起きていないことが明らかとなった (Fig. 3a)。さらに、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察を行うと、単核 Ni種が規則配列することによって由来した縞模様が見られた (Fig. 3b)。また、縞模様の間隔は 1.3 nmと PXRDで見られる 6° 付近のピークに相当する d 値とよく一致していることが示された。本結果は、電子線回折像からも支持された (Fig. 3c)。続いて、Ni周辺の局所構造解析を、X線吸収微細構造 (XAFS) を用いて行った (Fig. 3d, e)。Fig. 3dに示される XANESスペクトルにおいて、炭素化前後で吸収端の位置に大きな変化がないことから、熱処理前後で Niの化学状態に変化がないことが示された。また、**6**は 8335 eV付近にポルフィリン中心の Ni-N₄配位平面構造に由来するプレッジピークを示した。このピークは炭素化後もよく維持されていることから、炭素化後もポルフィリン中心の構造がよく保たれていることがわかった。また、フーリエ変換

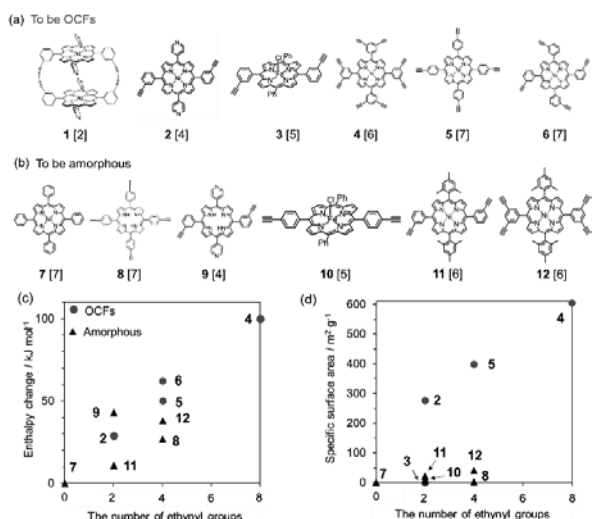


Fig. 5 Chemical structures of precursors to be (a) OCFs and (b) amorphous carbons. (c) Relationship between the enthalpy change of thermal polymerization process per mol of ethynyl groups and the number of ethynyl groups in porphyrin precursors. (d) Relationship between SBET of carbonized samples at 600 °C and the number of ethynyl groups in porphyrin precursors. Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁷⁾

EXAFS (FT-EXAFS) 解析より、**6**は1.6 Å付近に Ni-N結合に由来するピークを示した (Fig. 3e)。600 °C の熱処理後も Ni-N結合のピークが見られ、Ni-Ni結合に由来するピークが見られないことから、金属凝集なく前駆体分子由来の単核 Ni種が維持されていることが明らかとなった。Fig. 4aには熱処理前後の窒素吸脱着等温線をまとめる。前駆体分子自身には多孔性がほとんど見られず、熱重合後も大きな変化はなかった。一方で、炭素化後には著しくマイクロ孔領域での吸着容量が立ち上がり、多孔性が発達していることが示された。続いて、窒素吸脱着測定により得られた OCF の多孔性を評価すると、**6_600(0)**においてその S_{BET} は $398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と算出され、マイクロ多孔性が発達していることがわかった。NLDFT法より算出された細孔径分布より、形成されたマイクロ孔は1 nm前後であることが示唆された (Fig. 4b)。以上の構造評価より、**5**および**6**よりマイクロ多孔性が発達した OCF の調製が可能となった。

本研究では、さらに前駆体分子構造と得られる OCF の多孔性に注目した。既報において、架橋点となる前駆体分子中のエチニル基の数を増やすことで、多孔性の発達した OCF の調製を報告している。また、本項においても、複数のエチニル基を有する Niポルフィリンを前駆体分子として用いることで、多孔性の発達した OCF の調製が可能となった。そこで、エチ

ニル基の数が重合過程に及ぼす影響を検討した。Fig. 5a, bに示されるこれまでに検討した前駆体分子と比較すると、前駆体分子が OCF を生成するかに関わらず、エチニル基と熱重合に由来するエンタルピー変化量には正の相関があることが示された (Fig. 5c)。この結果は、ポルフィリン前駆体中のエチニル基の数が増えるほど、より効率的な架橋が起こることを示している。続いて、前駆体分子中のエチニル基の数と得られる炭素化物の多孔性 (S_{BET}) を比較した (Fig. 5d)。OCF が得られず、アモルファス炭素となったものにおいては、前駆体分子の構造に関わらず、 S_{BET} は小さいことが示された。一方で、OCF が生成される場合においては、前駆体分子中のエチニル基の数と OCF の多孔性の間に正の相関が得られた。以上の結果より、前駆体分子中のエチニル基の数により、得られる OCF の多孔性が制御可能となることが示唆された⁷⁾。

3. OCF中の金属種の拡張

これまでに報告された OCF 中の金属種においても、Ni および Fe のみに限定されており、幅広い触媒応用に向けて、金属種の拡張は必須である。そこで金属種の拡張においては、**4** の骨格を用いて、新たに Co および Cu が導入された金属ポルフィリンを合成し、前駆体分子の検討を行った。

OCF 中の金属種の拡張を目的として新たに Co(**4**(Co)) および Cuポルフィリン (**4**(Cu)) を合成し、両者の前駆体分子より、OCF の調製に成功した (Fig. 6b,c)。また、両者の前駆体分子の PXRD パターンを比較すると、Ni 種を含めて (Fig. 6a)、金属種に関わ

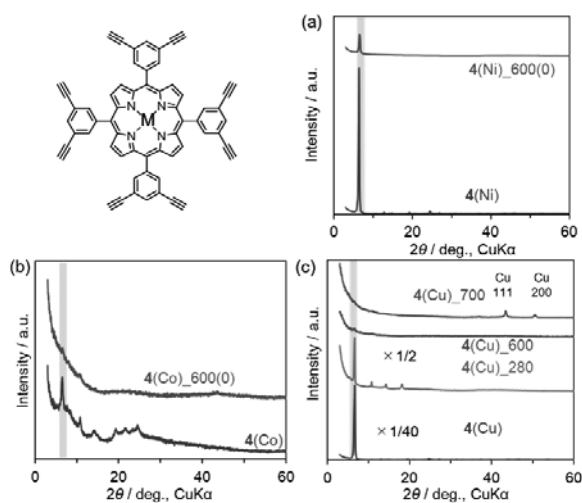


Fig. 6 PXRD patterns of **4**(M) and their heat-treated samples: M; (a) Ni, (b) Co, and (c) Cu.

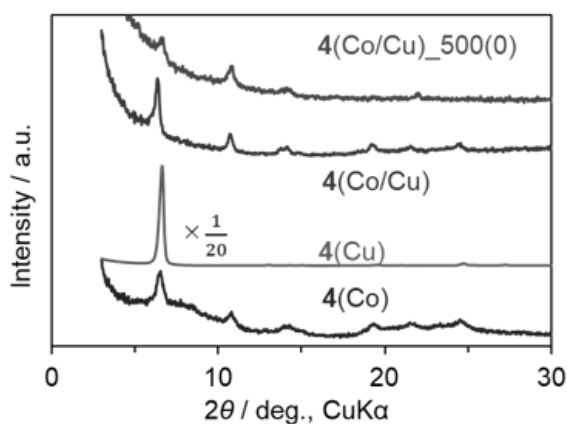


Fig. 7 PXRD patterns of 4 (M) (M: Co, Cu, and Co/Cu) and heat-treated 4(Co/Cu). Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁸⁾

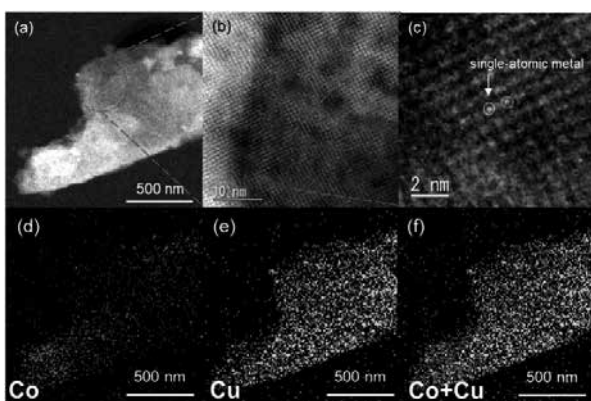


Fig. 8 (a-c) HAADF-STEM images, and (d-f) EDS elemental mapping images of 4(Co/Cu)₅₀₀₍₀₎. Images (b) and (c) are high-magnification images of the area enclosed by the dashed line in images (a) and (b), respectively. Reprinted with permission. Copyright 2023 Elsevier.⁸⁾

らず互いに同一のPXRDパターンを有していることが明らかとなり、結晶構造が同一であることが示唆された。そこで、両者の前駆体分子の混合および再結晶より二元分子結晶を作製することで、異種金属含有OCFの調製が可能となると考えた。実際に、4(Co)および4(Cu)の混合・再結晶から二元分子結晶(4(Co/Cu))を作製するとそれぞれの前駆体分子と同一のPXRDパターンが得られた(Fig. 7)。また、熱処理後も金属凝集なく、前駆体分子結晶由来の規則構造が維持されていることが示され、CoおよびCuを有するOCFの調製が可能となった。さらに、得られた4(Co/Cu)₅₀₀のHAADF-STEM観察を行うと、金属凝集は見られず、単核CoあるいはCuの規則的配列が観察された(Fig. 8a,b)。また、高倍率での観察を行うと、単核金属種が個別に認識された(Fig. 8c)。さ

らに、EDS元素マッピングを行うと Fig. 8d-f)に示されるようにCoおよびCu種がほとんど偏析なく存在していることが示された。以上の結果より、二元分子結晶の熱処理より金属凝集なくCoおよびCuが均一分散したOCFの調製が可能となることが示された⁸⁾。

4. ボトムアップ合成法の拡張：高濃度硫黄含有多孔性炭素材料の合成と単核Pt触媒担体応用

著者はさらに、多孔性炭素材料、特にヘテロ原子に富む多孔性炭素材料に対して、OCF合成における緻密に設計された前駆体分子の炭素化手法を適用した。まず著者は、前駆体分子としてエチニル基を持たないピレン(P1)とエチニル基を有するピレン(P2, P3)を採用した。TG-DSCを用いた熱分析より、エチニル基を持たないP1を前駆体分子として用いると溶解・気化により炭素材料は得られなかった一方で(Fig. 9a)、エチニル基を有するピレン(P2, P3)からは熱重合を介して、900℃の熱処理後も炭素材料の調製が可能となった(Fig. 9b-d)。また、エチニル基を1個有するP2由来の炭素材料は多孔性が発達していない一方で、エチニル基を4個有するP3より得られた炭素材料はマイクロ多孔性が発達していることが明らかとなった(Fig. 9e,f)。これらの結果は、芳香族ユニットに複数の重合性部位を導入することで、前駆体分子の溶解・気化過程を防ぎ、固相熱重合を介した炭素化が可能であることを示している。これらの知見に基づき、エチニル部位を有する硫黄(S)含有芳香族化合物(1S)を設計・合成した(Fig. 10a)。対照試料として、エチニル基を持たない2Sを採用し、比較検討した。エチニル基を持たない2Sは溶解・気化し

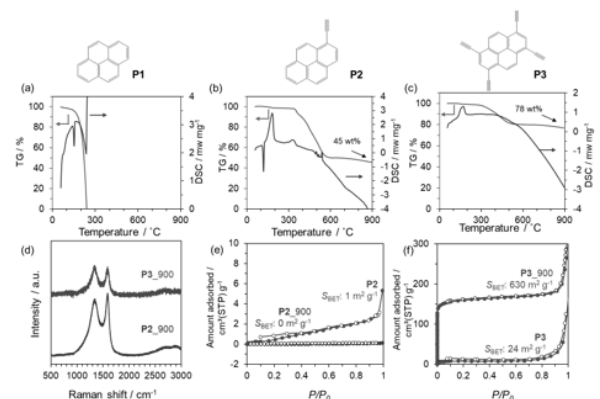


Fig. 9 (a-c) TG-DSC profiles of (a) P1, (b) P2 and (c) P3. (d) Raman spectra of P2₉₀₀ and P3₉₀₀. N₂ adsorption/desorption isotherms of (e) P2₉₀₀ and P3₉₀₀, and (f) P3₉₀₀. Reprinted with permission. Copyright 2024 Royal Society of Chemistry.⁹⁾

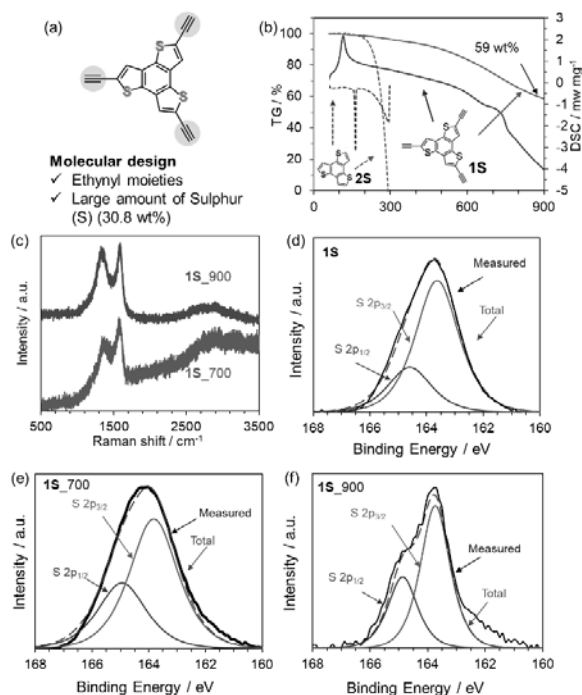


Fig. 10 (a) Molecular design of precursor molecule (**1S**) for highly S-doped porous carbon materials. (b) TG-DSC curves of **1S** and **2S**. (c) Raman spectra of carbonized **1S** samples; **1S_700** and **1S_900**. (d-f) S 2p XPS spectra of (d) **1S**, (e) **1S_700**, and (f) **1S_900**. Reprinted with permission. Copyright 2024 Royal Society of Chemistry.⁹

一方で、エチニル基を持つ **1S** は固相熱重合を介し、900 °C での熱処理後も比較的高い炭素化収率が得られた。また、得られた S ドープ炭素質材料中の S の化学状態は、前駆体分子に由来したチオフェン骨格に類似した種であり、酸化種 (SO_x) のような化学種は検出されなかった。さらに、特筆すべき点として、**1S_700** および **1S_900** 中の S 含有量がそれぞれ 15 および 21 wt% とボトムアップ合成法で得られた硫黄含有炭素において、高い水準であることが明らかとなった。続いて著者は、得られた硫黄含有炭素中の豊富でその化学状態が異なる S 種が、単核金属種の効果的なアンカーサイトとして効果的に機能すると考え、得られた硫黄含有炭素 (**1S_900**) を触媒担体として検討した。金属種には白金を採用し、回転ディスク電極上に担持した S 含有炭素を 0.1 M K₂PtCl₄ 水溶液中含浸することで、白金担持を行い、白金担持硫黄含有炭素 (Pt-**1S_900**) を得た。Fig. 11a および b にそれぞれ示される XPS および XAFS 分析より 0.7 wt% の単核白金種が **1S_900** 上に担持されていることが明らかとなった。著者は得られた単核白金担持触媒 (Pt-**1S_900**) を燃料電池のアノード側で起こる反応である水素酸化反応 (HOR) に対する電極触媒としての利用を試みた。

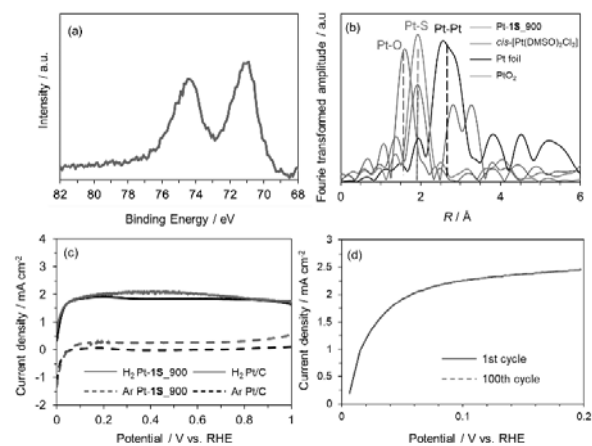


Fig. 11 (a) Pt 4f XPS spectra of Pt-**1S_900**. (b) Fourier transforms of k₃-weighted EXAFS oscillations for Pt-**1S_900**, cis-[Pt(DMSO)₂Cl₂], Pt foil, and PtO₂. (c) Polarization curves for the HOR of Pt-**1S_900**, and commercial Pt/C under a Ar (dashed line) and H₂ flow (solid line). (d) Polarization curves for the HOR of Pt-**1S_900** for the 1st and 100th cycle. Reprinted with permission. Copyright 2024 Royal Society of Chemistry.⁹

Fig. 11c に示されるように、得られた単核白金触媒が効率的に HOR を触媒し、その活性は、白金担持量が著しく低いにもかかわらず、市販の Pt/C (Pt 担持量: 8 wt%) に匹敵することが明らかとなった⁹⁾。本結果は、単核金属触媒を使用したことによる金属利用率の大幅な改善によるものと推察される。さらに、Pt-**1S_900** において見られる高い触媒活性は、100 サイクル後も維持され、優れた耐久性も示した (Fig. 11d)。

5. まとめ

本研究では、OCF をはじめとする機能性カーボン材料の合成に向けた前駆体分子の包括的な設計指針を明らかにした。さらに、得られた炭素質材料の機能性を探索した。本研究での検討から、固相熱重合を介した前駆体結晶の炭素化は、ヘテロ原子に富む多孔性カーボン材料だけでなく、Ni、Co、Cu など幅広い金属種を含有する多孔質 OCF の合成においても有効であることが明らかとなった。特に、OCF の合成においては前駆体分子が下記の要件を満たす必要があることを明らかとした。

- 1) 熱重合部位を有すること: 熱処理過程において重合可能部位が架橋することが、規則性を有する炭素質材料形成において重要な過程となる。実際、これまでに見出された OCF 前駆体 (**1-6**) の全てにおいて重合可能部位であるジアセチレンまたはアセチレン部位が含まれている。
- 2) 熱的に安定なブロックを有すること: 1) に示した

熱重合可能部位だけでなく、金属ポルフィリンユニットのような熱的に安定なブロックの存在も OCF 形成に不可欠である。例えば、2 の分子において金属中心を含まないフリーベースポルフィリンを前駆体とすると、熱処理過程で規則性が崩壊することが明らかとなっている。

3) 結晶性を有すること：1) および 2) の要件を満たす場合であっても、非結晶性の分子からは OCF が得られない。例えば、Ni₂-CPD_{py} において中心金属を Fe に変えた分子は、1) および 2) の要件を満たすものの結晶性を持たないため、熱処理後に無秩序な炭素化合物が得られた。

4) 熱処理により結晶性ポリマーとなること：熱重合が起こるだけでなく、形成されるポリマーが結晶性を有している必要がある。分子構造がわずかに違うだけで、ポリマーの結晶性が変化し得る。

本研究で得られた知見は、分子設計に基づく機能性炭素質材料の合成と応用のさらなる研究の指針になると期待される。

謝辞

本研究テーマに対し、2022年度日本吸着学会大学院生研究奨励賞をいただきました。この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました西原洋知教授（東北大学）、吉井丈晴助教（東北大学）、ならびに共同研究者の方々に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は、日本学術振興会特別研究奨励費（No. 22KJ0294）および東北大学変動地球共生学卓越大学院プログラムの支援を受けて行われました。ここに記して謝意を表します。

[参考文献]

- 1) T. Kyotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1322 (2006).
- 2) H. Nishihara, *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 109 (2017).
- 3) T. Yoshii, K. Chida, H. Nishihara, *et al.*, *Chem. Commun.*, **58**, 3578-3590 (2022).
- 4) H. Nishihara, *et al.*, *Chem. Lett.*, **49**, 619 (2020).
- 5) H. Nishihara, *et al.*, *Catal. Today*, **364**, 164 (2021).
- 6) K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *et al.*, *Chem. Commun.*, **58**, 6007-6010 (2021).
- 7) K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *et al.*, *Catal. Today*, **411-412**, 113830 (2023).
- 8) K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *et al.*, *Carbon*, **201**, 338-346 (2023).

- 9) K. Chida, T. Yoshii, H. Nishihara, *et al.*, *Green Chem.*, **26**, 8758-8767 (2024).



氏名 千田 晃生

所属 東北大学大学院 工学研究
科化学工学専攻

2022年4月～2025年3月 日本学
術振興会特別研究員（DC1）

2025年3月 東北大学大学院工学

研究科化学工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）

2025年4月 京都大学理学研究科化学専攻 特定助教

会 告

2025年度 吸着基礎セミナー「多孔性材料の吸着基礎と実践」 オンライン開催のお知らせ

近年の新しい吸着材料の発展とともに、吸着評価装置の自動化・高機能化も急速に進んでいます。一方、吸着現象や評価手法に関する基礎知識を習得する機会が少なく、多孔性材料・非孔性材料の構造と吸着現象との関係性をリンクできずにおり、開発担当者や学生の皆様が不十分な知識のもとで研究・開発を実施されていることが多くあるように思われます。吸着材料の評価に携わる方々が、吸着等温線の評価および多孔性材料・非孔性材料の特性との関連に関する正確な知識や技術を身につけることで、研究・開発の効率的な推進が期待できます。そこで、吸着現象の基礎を踏まえて、種々の代表的な多孔性材料・非孔性材料の吸着等温線との関連性について、吸着研究および多孔性材料・非孔性材料の第一線でご活躍されている先生方にお話いただくオンラインセミナーを開催いたします。学生・大学院生や若手研究者・技術者の会員の皆様には、吸着現象の基礎を学ぶたいへん良い機会になると考えております。詳細は以下の通りご案内申し上げます。皆様、奮ってご参加ください。

主催：日本吸着学会

日時：2025年6月18日(水) 13:00～16:45 (終了予定)

会場：オンライン開催 (講義各1時間)

12:30～	オンライン会場入室開始		
13:00～13:10	開会挨拶	能登原展穂	
13:10～14:10	「MOF：金属-有機構造体」	松田亮太郎 先生	(名古屋大学)
14:20～15:20	「カーボン」	宮脇 仁 先生	(九州大学)
15:30～16:30	「ゼオライト・規則性メソポーラスシリカ」	稲垣 怜史 先生	(横浜国大学)
16:35～16:45	閉会挨拶	大場 友則	

■参加費：学生 (会員・非会員を問わず)	2,000円
一般 (学会・法人会員)	5,000円
一般 (非会員)	15,000円

*参加者全員にテキスト送付します

■参加申込方法：

下記 URL の参加登録フォームから必要事項をご記入の上、お申し込みください。

<https://forms.gle/4zoFSRxx8AvqKSgB8>



■申込締切：2025年5月30日(金)

定 員：80名

問合せ先：吸着基礎セミナー世話人

大場 友則 (千葉大学)、能登原 展穂 (長崎大学)

e-mail：nanochem-secretary@chiba-u.jp

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(令和7年4月現在、50音順)

株式会社アドール	株式会社アントンパール・ジャパン
エア・ウォーター株式会社	MHIソリューションテクノロジーズ株式会社
大阪ガス株式会社	大阪ガスケミカル株式会社
オルガノ株式会社	関西熱化学株式会社
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
株式会社重松製作所	システムエンジニアサービス株式会社
株式会社島津製作所	水ing株式会社
株式会社西部技研	大陽日酸株式会社
月島環境エンジニアリング株式会社	帝人ファーマ株式会社
東ソー株式会社	東洋紡株式会社
ニチアス株式会社	日本ガイシ株式会社
富士シリシア化学株式会社	フタムラ化学株式会社
マイクロトラック・ベル株式会社	三菱重工業株式会社
株式会社レゾナックユニバーサル	

編集委員

委員長 向井 紳 (北海道大学)
委員 岩村振一郎 (東北大学) 大坂 侑吾 (金沢大学)
佐藤 弘志 (理化学研究所) 田中 俊輔 (関西大学)
永石新太郎 (北海道大学) 宮崎 隆彦 (九州大学)
山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社) 山本 拓司 (兵庫県立大学)
余語 克則 (RITE) (五十音順)

Adsorption News Vol. 39 No. 1 (2025) 通巻 No. 152 2025年 5月27日発行

事務局 〒 162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5アカデミーセンター

Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

編集 永石新太郎 (北海道大学)

Tel : 011-706-6593 Fax : 011-706-6592 E-mail : nagaishi@eng.hokudai.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <https://www.j-ad.org/>

印刷 〒 850-0875 長崎県長崎市栄町 6-23 株式会社昭和堂

Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAD)

Academic Center, 358-5, Yamabuki, Shinjuku, Tokyo, 162-0801, JAPAN

Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Shin R. MUKAI

Faculty of Engineering, Hokkaido University

N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, JAPAN

Tel : +81-11-706-6590 E-mail : smukai@eng.hokudai.ac.jp

Editor

Shintaroh Nagaishi, Hokkaido University

N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, JAPAN

Tel : +81-11-706-6592 E-mail : nagaishi@eng.hokudai.ac.jp

Home Page of JSAd : <https://www.j-ad.org/>

本誌に記載された著作物を許可なく複製・公開することを禁ずる。

© 2025 The Japan Society on Adsorption