九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

構造制御された共有結合性有機構造体を用いた多孔性炭素のデザインと電極材料への展開

金，佳怜

https://doi.org/10.15017/4060139

出版情報：九州大学，2019，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

九州大学大学院工学府
化学システム工学専攻
博士論文

構造制御された共有結合性有機構造体を用いた多孔性炭素のデザインと電極材料への展開

令和２年１月

金　佳怜

目次

1 章
緒言 4
1.1. カーボン材料 4
1.2. 多孔性炭素 5
1.2.1. 電気化学キャパシタ 6
1.2.2. 非白金酸素還元触媒 8
1.3. 構造制御された多孔性炭素の合成 9
1.3.1. テンプレート合成によるナノ細孔形成 9
1.3.2. 結晶性多孔体を利用したナノ細孔形成 10
1.3.3. 窒素ドープ構造の形成 12
1.4. COF を利用した構造制御された多孔性炭素の合成 13
1.4.1. COF の構造的特徴 13
1.4.2. COF を炭化原料として用いる優位性と提案 14
1.5. 本論文の構成 16
参考文献 17
2 章
異なる結晶化度を有する COF の炭化 19
2.1. 序 19
2.2. 実験 20
2.2.1. 使用試薬 20
2.2.2. 使用機器 20
2.2.3. 結晶化度の異なる COF1 の合成 21
2.2.4. 熱処理による COF1 の炭化 22
2.3. 結果及び考察 23
2.3.1. 室温合成による結晶化度の向上した COF1 の合成 23
2.3.2. 熱処理による COF1 の炭化 24
2.4. 結論 26
参考文献 27
3 章
異なる構造の窒素含有リンカー結合をもつ COF の炭化物と多孔構造形成 28
3.1. 序 28
3.2. 実験 29
3.1.1. 使用試薬 29
3.1.2. 使用機器 29

3.1.3. COF1 および ACOF1 の合成 30
3.1.4. 熱処理による COF の炭化 31
3.1.5. COF の炭化プロセス検証のための熱分析 32
3.3. 結果及び考察 33
3.1.6. COF1 と ACOF1 の構造評価 33
3.1.7. 炭化 COF1 と炭化 ACOF1 の構造評価 37
3.1.8. 発生ガス分析を利用した熱分析に基づくミクロ孔形成メカニズムの検証 ... 41
3.4. 結論 43
参考文献 44
4 章
トリアジン骨格を導入したアジン連結 COF を用いたミクロ孔炭素合成における炭化温度依存性 45
4.1. 序 45
4.2. 実験 46
4.2.1. 使用試薬 46
4.2.2. 使用機器 46
4.2.3. TACOF1 の合成 47
4.2.4. 熱処理による TACOF1 の炭化 48
4.2.5. TACOF1 の炭化過程における熱分析 49
4.3. 結果及び考察 50
4.3.1. TACOF1 の合成 50
4.3.2. 炭化 TACOF1 の構造評価 56
4.3.3. TACOF1 の炭化過程における熱分析 67
4.4. 結論 69
参考文献 70
5 章
COF の炭化により合成した多孔性炭素材料の電気化学的性能評価（キャパシタ特性と ORR 触媒作用） 71
5.1. 序 71
5.2. 実験 72
5.2.1. 使用試薬 72
5.2.2. 使用機器 72
5.2.3. キャパシタ性能評価 72
5.2.4. ORR 活性評価 76
5.3. 結果および考察 80
5.3.1. キャパシタ性能評価（COF1-800 / ACOF1-800 / TACOF1-800） 80

5.3.2. キャパシタ性能評価（TACOF1-600/700/800） 82
5.3.3. 窒素ドープ構造が異なる炭化 COF が示す疑似容量（C_P）の評価 85
5.3.4. 炭化 COF の構造的特性とキャパシタ性能の関連性..... 89
5.3.5. ORR 活性評価..... 91
5.4. 結言 93
参考文献..... 94
6 章
結語..... 95
参考文献..... 98
謝辞..... 99

1 章

緒言

1.1. カーボン材料

カーボンは、4 つの価電子（[He] $(2s)^2$ $(2p_x)$ $(2p_y)$）が sp^3 や sp^2、sp の混成軌道を形成することで、直鎖、平面シート、四面体形構造などを形成し、結晶性および非晶性構造など構造の多様性を有する炭素原子の同素体の総称である [1]。特にナノサイズの構造次元を有したカーボンは、ナノ構造に起因する種々の電子・熱伝導性、機械的特性、光学的特性を発現することから、電子デバイス、バイオイメージング、エネルギーデバイスなどの広範な分野への応用や研究が進められている [2]。その中には、構造自体がナノサイズであるフラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンに加え、ナノスケールの細孔構造を有する多孔性炭素があげられる。中でも多孔性炭素は、持続可能な社会の構築を実現する燃料電池の電極・触媒材料など先端電気化学分野の発展に不可欠な素材である。本材料の物性は、形態や結合状態、細孔空間、層間規則性など要因によって大きく影響を受けるため、その構造を設計、制御することでさらなる高機能化かだけではなく新たな機能性の付与が期待できる。その一方で、一般的にカーボン合成においては、炭素源の種類、触媒や基板の種類、合成温度、炭化過程など多くの因子が形成されるカーボンの構造を変化させるため、精密な構造制御は依然とした重要な課題である。

以下に、多孔性炭素の概要と近年の応用例について述べ、カーボンの構造制御合成についての研究を紹介する。

1.2. 多孔性炭素

活性炭に代表される細孔を有する多孔性炭素材料は、高表面積や細孔容積により古くから吸着材やガス分離材として利用されてきた。また、優れた電気伝導率および耐熱性を有し、化学修飾による表面改質・機能化ができることから、近年特にキャパシタや 2 次電池などのエネルギーデバイスの電極材や燃料電池用の非白金酸素還元触媒としての研究が活発に行われている [3-6]。その中で更なる性能向上に向け、多孔性炭素の比表面積の拡大や細孔サイズ・分布の制御、規則配列形成などの構造制御が重要な要素として考えられている [7, 8]。

例えば、通常の多孔性炭素には様々な大きさの細孔構造が存在している。IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) の定義 [9] によると、細孔はその孔の直径によって大きくミクロ孔（2 nm 以下）、メソ孔（2 – 50 nm）、マクロ孔（50 nm 以上）に分類される（Figure 1. 1.）。ミクロ孔は比表面積や空隙率の向上に寄与し、細孔径が分子のサイズに近いため、ガス分子やイオンなどの強い吸着作用が観測される [3]。メソ孔（2 — 50 nm）のように比較的大きな細孔は、物質の効率的な輸送・拡散や、電極界面での速い電子移動に寄与する [4]。マクロ孔は、電解質のバッファー貯蓄域として作用できるため、電解質の拡散距離を短縮することができる [10]。また、サイズ以外にも細孔形状も物性に大きく影響を与え、内部細孔の有効活用およびイオンの効率的拡散を達成するためには、活性炭が有する複雑で曲がった細孔ではなく規則的に配列した構造の形成が必要とされる（Figure 1. 2.）[11]。さらに sp^2 炭素格子内への異種元素（例：N や B、P、S）の導入（ドープ）は、炭素材料の機械的・化学的性質の変化だけではなく、電子的特性を変調する技術となる [12]。例えば、窒素ドープによって隣接した炭素原子のスピン密度や電子状態が変化することで、材料自身の導電性や表面濡れ性などが向上することが報告されている [13]。

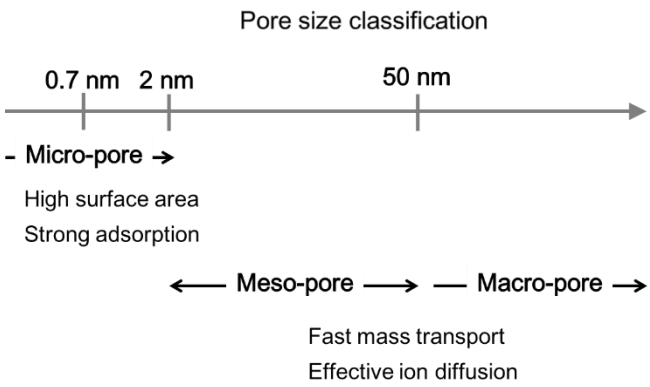


Figure 1. 1. Pore classification based on the definition of IUPAC.

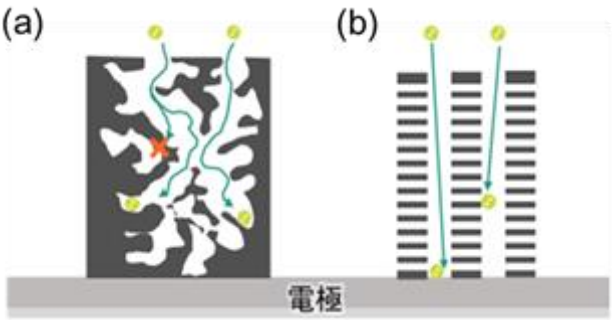


Figure 1. 2 Schematic model comparing the ion diffusion in (a) an activated carbon with tortuous pores and (b) an ordered porous carbon with open channels. Modified by ref. 11.

1.2.1. 電気化学キャパシタ

電気化学キャパシタ（EC: electrochemical capacitor）、またはスーパーキャパシタは電気エネルギーを繰り返し充放電できる蓄電デバイスである。電極の表面で電解質イオンが物理的吸脱着することで充放電されるため、短時間で充放電が可能であり、高い安定性、高い出力密度を有することから、自動車用バックアップ電源や瞬停対策システム、携帯用バックアップ電源など広い用途へ利用される [14]。しかし二次電池に比べるとエネルギー密度が低く、EC の大容量化が求められている。

EC のエネルギー密度（E）は、以下の式によって蓄電容量（C）と開始電位（V）で決定される。

$$\mathrm{E} = \frac{1}{2}CV^2 \cdots \text{(eq. 1.1)}$$

つまり、エネルギー密度の増大には、蓄電容量の増加、もしくは開始電圧の拡大の二つの方法が挙げられる。蓄電容量は電極の電気伝導度と電気化学的活性な表面積が関係し、開始電圧は電解質の分解しない安定なポテンシャル範囲に関連付けられる [15]。よって、電極材のデザインや電解質の開拓が性能向上に必須であることから、本論文では多孔性炭素が対象となる電極材の構造デザインに注目する。EC は大きく（1）電極表面でのイオンの物理的な吸脱着を利用する電気二重層キャパシタ（EDLC: Electrical Double Layer Capacitor）と（2）酸化還元反応を利用した疑キャパシタ（PC：Pseudocapacitor）の二つに分別できる。従来、EDLC の容量増加に向け、炭素電極の比表面積の拡大が主に検討されてきた。しかし革新的な機能向上には、比表面積だけではなく、細孔の構造やサイズ、電気伝導度、濡れ性などが重要な因子となる。例えば、活性炭のような屈曲のある細孔構造では電解質イオンの接近が

難しい死空間が存在する。そのため、細孔を有効活用できる配列した 1 次元のチャネル構造が望まれる。また、孔径については、ミクロ孔は電荷を蓄えるサイトとして機能することから蓄電容量に最も寄与する。特に、溶媒和されたイオンのサイズに近いミクロ孔を用いると、急激に蓄電容量が向上することが報告された [16-18]。具体的には溶媒和されたイオンがミクロ孔に挿入される際、部分的に構造が歪み、かつ脱溶媒和された状態で吸着が起きるため、細孔表面により多くのイオンが吸着することができるようになる [16]。メソ孔は、電極内に電解質イオンを速やかに浸透・拡散させる移動経路を与え、速い充放電レート特性に貢献する [19, 20]。また、異種元素ドープの効果として窒素のような異種元素を sp^2 炭素骨格内にドーピングされることにより、導電性および表面濡れ性が変化する [12]。また窒素ドープ構造は酸化還元反応を伴うことで PC を実現でき [21]、EDLC に加え更なる蓄電容量の向上につながる。Chmiola らは TiC の高温塩素処理によって非炭素元素を除去し、1 nm 以下の細孔を有する多孔性炭素を合成した上、電荷貯蔵における細孔サイズの影響について調べ、ミクロ孔やメソ孔の新たな関係性について報告した（Figure 1. 3）[16]。メソ孔が主に存在する 2 nm 以上の孔径を有する材料では、孔径のサイズが大きくなるほど、イオンの細孔内の接近効率の向上によって蓄電容量が増加する。しかし 1 nm 以下の非常に小さい細孔径においては、孔径の減少につれ飛躍的に蓄電容量が増大することが明らかになった。

以上より、 EC の高性能化のためには、多孔性炭素の精密な細孔設計および異種元素のドープ構造の制御が必要不可欠となる。

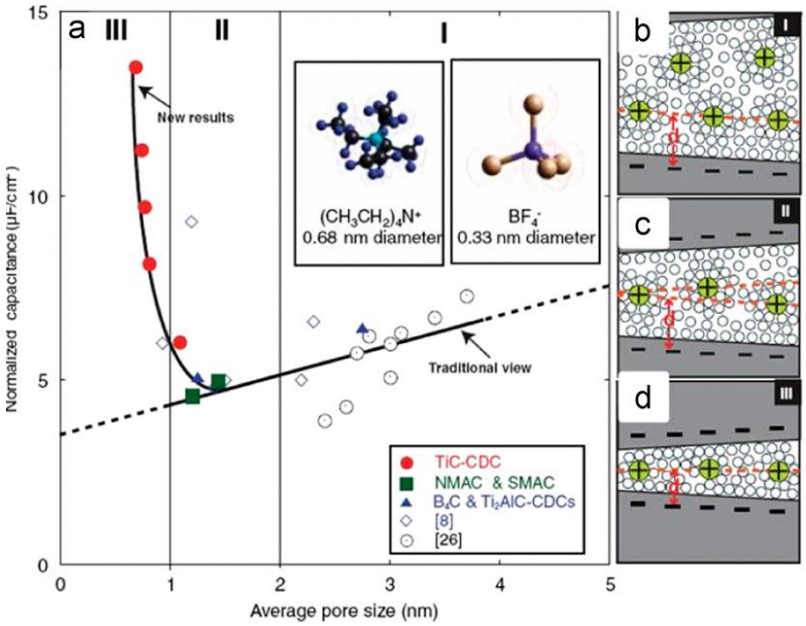


Figure 1. 3. Effect of pore sizes on charge storage in carbide derived carbon materials. (a) Normalized capacity as a function of pore sizes. (b) – (d) ion transport in different pore regimes (taken from ref. 16).

1.2.2.　非白金酸素還元触媒

窒素に代表される異種元素がドープされた多孔性炭素は、高い電気伝導性や熱伝導性を示し、比較的安価に製造できる。近年、ドープによってドープ元素近傍の炭素の電子状態が変化することで、燃料電池に用いられる酸素還元反応（ORR: Oxygen Reduction Reaction）を促進する触媒作用が発現することがわかってきている [22]。特に市販の Pt/C に比べて CO 被毒に対する耐久性が高いなどの利点を有することから、白金代替 ORR 触媒として大きな注目を集めている [23]。触媒活性に対しては、炭素骨格内に存在する窒素原子の導入量や結合状態、置換位置などの分子レベルでの構造が大きく関わっている。また、用いる多孔性炭素のグラファイト化度と細孔構造は、電気伝導度や反応に関わる活性種の物質輸送・拡散、接近可能な活性サイトの増大につながるため、触媒の高活性化に欠かせない要素となる。Liu らは周期性を有するメソポーラスシリカ SBA-15 テンプレート、窒素源として N, N' – bis (2,6 – diisopropyphenyl) – 3,4,9,10 – perylenetetracarboxylic diimide (PDI) を使用して窒素ドープされた規則性のグラファイトアレイ（nitrogen-doped ordered meoporous graphitic arrays: NOMGA）の合成を報告した [24]。この NOMGA は狭い細孔分布や 510 cm^2 g^{-1} の表面積を有し、高い触媒活性と Pt/C に比べてより長い耐久性を示した。このような高性能特性は、細孔分布の狭いメソ孔とともに、高いグラファイト化度や高い quaternary N の割合に起因すると考えられる。

1.3. 構造制御された多孔性炭素の合成

昔から炭化物において微細孔形成や高表面積化を行うため、賦活ガス（水蒸気や二酸化炭素など）を用いた物理的なガス賦活法と、賦活剤（塩化亜鉛やリン酸など）を利用した化学的賦活法が利用されていきた [3]。一方、このような方法で作製された多孔性炭素（活性炭）は屈曲のある細孔構造や分布の広い細孔径を形成するため、構造制御された多孔性炭素合成に向け、テンプレートを利用した方法や結晶性多孔体を利用した方法などが行われている。さらに炭素骨格内へ異種元素をドープする方法として *post* 合成法と窒素/炭素源の直接炭化法の二つの方法が用いられる。

1.3.1. テンプレート合成によるナノ細孔形成

テンプレート合成法には、ゼオライトやメソポーラスシリカのような多孔性無機化合物がテンプレートとして用いられる。具体的ンは、テンプレート内にフルフリルアルコールやスクロース、フェノール樹脂などの炭素源を充填した後、炭化を行い、その後にテンプレート除去を行うことで、テンプレートの細孔構造を反映した多孔性炭素が得られる。ゼオライトはサブナノサイズの均一な細孔を持つ高結晶性アルミノケイ酸塩の一種である。作製方法に応じて 0.3 nm から 1.5 nm までの細孔サイズと周期性をもつナノ細孔構造をもったミクロ孔炭素材料の形成が可能となった。京谷らはゼオライト Y をテンプレートとし、アクリロニトリル蒸気やフルフリルアルコール溶液を炭素源として用いて 2000 m^2 g^{-1} 以上の高い比表面積をもつミクロ孔炭素を合成した [25]。ここでは、化学気相成長（Chemical Vapor Deposition: CVD）法により炭素源をゼオライト内に充填し熱処理を行った後、ゼオライトを除去することでその周期構造に近い規則性のある細孔が得られた。

メソポーラスシリカは界面活性剤をテンプレートとしたシリカから構成される 2-10 nm のメソ孔を有する材料である [26]。Ryoo らは 3 次元構造をもつ MCM-48 をテンプレートとすることで規則配列したメソ孔を有する多孔性炭素を合成した（Figure 1. 4）[27]。ここでは、硫酸中でスクロースを MCM-48 に浸透した後 373 K または 433 K で加熱乾燥する過程を繰り返し、1173 K で炭化を行った。最後に NaOH によるシリカテンプレートを除去することで、MCM-48 の立方晶構造に帰属される規則配列をもつ平均細孔径 3 nm の多孔性炭素を合成した。このテンプレート法においては、孔径の狭いテンプレート細孔内に炭素源を充填することから、そのサイズに近い分子のみが利用可能な原料として限定される。また、テンプレート外に残存した炭素源は非多孔性炭素が形成されうる。プロセス面においても、炭素源の浸透、焼成、エッチングの多段階の過程が必要となり、テンプレートの除去段階のエッチング剤として NaOH や HF のような高い腐食性の薬品が使われるなどの問題点も有している。

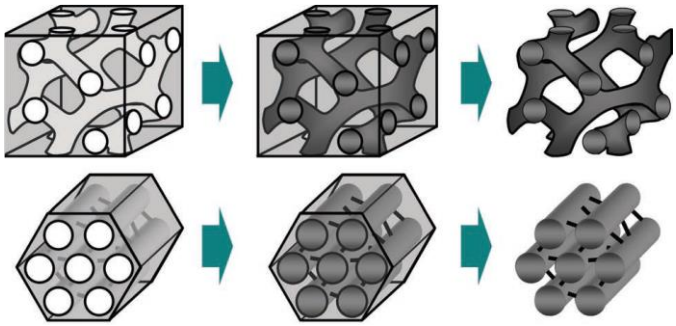


Figure 1. 4. Schematic illustration of template synthesis of controlled porous carbon with mesoporous silica MCM-23 (top) and MCM-48 (bottom). Taken from ref. 27.

1.3.2.　結晶性多孔体を利用したナノ細孔形成

<u>超分子相互作用による有機結晶</u>

環状分子の超分子ネットワークを利用した有機結晶を直接炭化する方法が提案されている。山岸らは pillar[6]arene 誘導体のヒドロキノン酸化によってドナーアクセプター相互作用を利用した 2 次元の多孔性シートを合成し、その炭化より pilla[6]arene の細孔サイズが反映された多孔性炭素を合成した（Figure 1. 5.）[28]。西原らは Ni 含有ポルフィリン二量体（Ni_2-CPD_{py}）を直接炭化することで、構造規則性を有する炭素体を合成できることを報告している。これらの方法では、事前に規則的な細孔構造を有する結晶構造を形成させる必要があるため、特定の分子を使用した際にのみ実現できていることから、利用可能な分子が限定的であり、比較的気孔率が低い[29]ことも問題点として挙げられる。

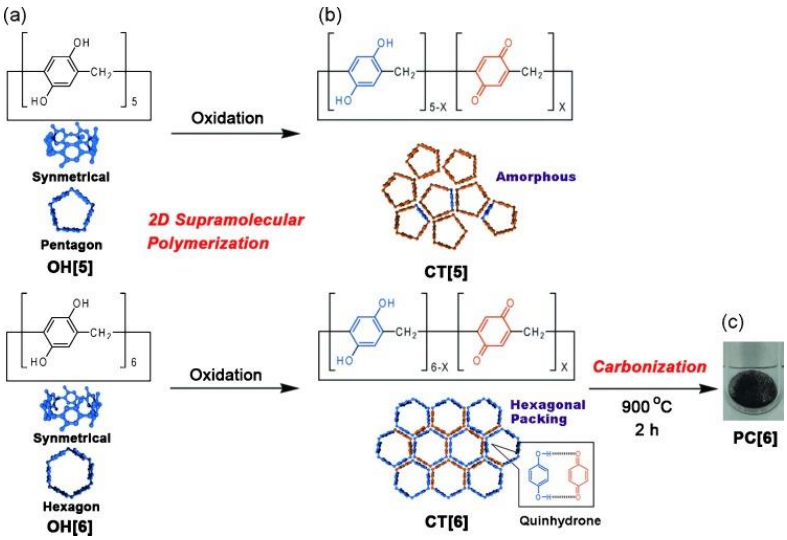


Figure 1. 5. Schematic representation of 2D supramolecular polymerization and porous carbon by pillar[6]arene (taken from ref.28).

金属—有機構造体（Metal Organic Framework: MOF）

近年、多孔性炭素のさらなる開発を目的として金属—有機構造体（MOF）をテンプレート、あるいは、炭素源として利用した合成法が提案された。MOF は金属イオンと有機分子（配位子）が配位結合で連結した結晶性多孔体である。金属イオンや有機配位子の種類・構造に応じて多様な構造設計が可能なため、MOF をテンプレートした多孔性炭素合成が検討されている（Figure 1. 6.）[30]。Liu らは Zn^{2+}イオンと 1,4-benzenedicarboxylate から成る MOF-5 の細孔内にフルフリルアルコールを炭素源として浸透し、炭化することで 2872 $m^2 g^{-1}$ の比表面積や 2 $cm^3 g^{-1}$ の細孔容積を形成させることに成功した [31]。しかし MOF 内部へのフルフリルアルコールの不十分な浸透によって細孔サイズが比較的疎らであった。Zn のような沸点の低い金属イオンを有する MOF の利用によって、炭素源を追加で導入することなく MOF そのものを原料として多孔性炭素を合成できることが Yang らによって報告された [32]。しかしながら通常 MOF を構成する金属種（Ni、Co、 Fe など）は沸点が高く、また炭化過程で金属酸化物を形成する。さらに金属の還元反応が起こりうるため、最終的に金属種を酸エッチングによって除去する必要がある [20, 33]。

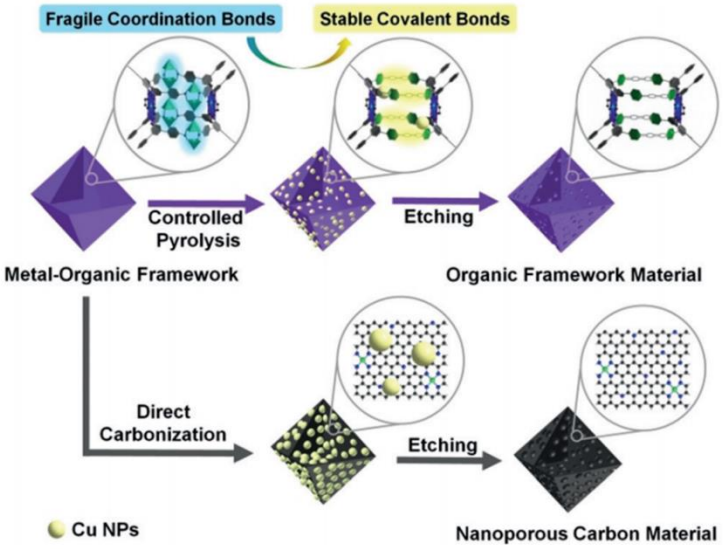


Figure 1. 6. Schematic representation of the synthesis procedures for MOF-derived materials (taken from ref. 31).

1.3.3.　窒素ドープ構造の形成

炭素骨格中への窒素のドーピング方法は主に 2 つあり、*post* ドーピングと窒素/炭素源の直接炭化によるドーピングに分けられる。

post ドーピングは、既に合成された炭素材料に NH_3 や硝酸のような窒素源となる分子を修飾させ熱分解させる方法 [34] やプラズマ処理する方法 [35] が挙げられる。例えば、高配向性熱分解グラファイト（highly oriented pyrolytic graphene : HOPG）にパターニングによる Ar^+放電プラズマ [35] やアンモニアガス共存下グラフェンの熱アニーリング [36] によって C-N 結合または窒素のドープ量を制御された。窒素/炭素源を直接炭化に用いるドーピングでは、アセトニトリルやポリピロール、メラミンなどの窒素/炭素源を直接炭化する方法である。Vinu らはエチレンジアミンと四塩化炭素をメソポーラスシリカ SBA-15 の中で重合した後、炭化を行うことで窒素を含む多孔性炭素が得られたことを報告した [37]。窒素のドープ量はエチレンジアミンと四塩化炭素の重量比によって調整することができた。一方、以上の方法では窒素のドープ量や C-N 結合の形成を制御できるものの、窒素の導入位置の精密な制御は困難である。

1.4. COF を利用した構造制御された多孔性炭素の合成

これまでの多孔性炭素合成においては、反応性・有害性の高い試薬を使った活性化や後処理が必要なものが多くあり、有機成分からなる多孔性原料をもとにした多孔構造やドープ構造制御を目指した合成法のさらなる発展が期待される。

共有結合性有機構造体（COF）は有機分子のみから成る多孔性結晶材料であり、炭素以外にも様々な非金属元素（N や O、B、S など）を含有できるため、多孔性炭素合成のための素材として高いポテンシャルを有している。以下に COF の特徴と炭素材料合成への応用例を示し、現状に関する問題提起と本研究の位置づけを示す。

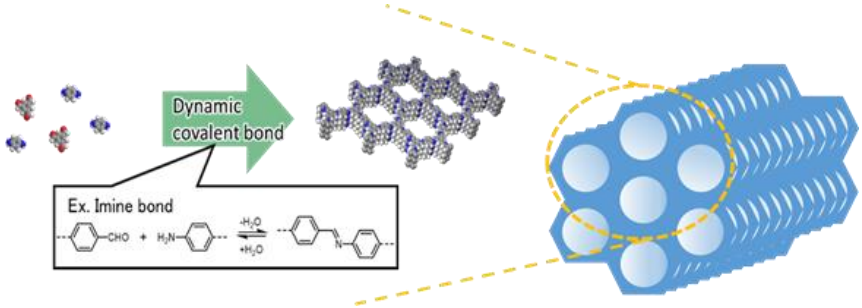


Figure 1. 7. Schematic illustration of COF formation from monomer molecules via dynamic covalent bonding.

1.4.1. COF の構造的特徴

COF は有機分子（モノマー）が動的共有結合 (ボロン酸エステル、シッフ塩基など) によって重合することで、２次元もしくは３次元の規則的な分子ネットワークを形成したもので、重合過程において働く分子間相互作用（芳香環同士の π スタッキングや双極子 — 双極子相互作用など）による結晶化の 2 つの過程により構築される。ここで用いられる動的共有結合は、可逆的な結合と解離が可能な共有結合であるため、その結合の可逆性によってネットワーク構造の形成時の欠陥の修復が行われることで結果として規則性の高い構造が形成される。特に２次元シート構造を基本骨格とする COF はシート間の相互作用によって積層し、物質輸送に有利な 1 次元チャネル構造を形成させることができる。また、分子構造に着目すると COF はモノマーの分子構造や反応性基の位置を変化させたモノマーを組み合わせることによって COF 自身の分子構造に加えて細孔サイズや形状の精密な設計、細孔表面の機能化・修飾が可能である特徴がある。この特徴を利用して、COF の 1 次元チャネルを用いた高効率な物質拡散および高いプロトン伝導度を有する燃料電池用電解質膜[38, 39]や、COF の積層構造を利用した半導体または光伝導体[40]への応用が報告され、更なる性能向上を目的とする研究が盛んに行われている。

1.4.2.　COF を炭化原料として用いる優位性と提案

COF がもつ分子レベルで制御された配列構造や自由度の高い設計性に着目すると、配列構造や化学組成が制御された多孔性炭素の形成への展開が期待できる。例えば、一般的に炭素源として使われるフェノール樹脂や炭水化物、リグニンのようなバイオマスなどの有機物質はマクロやミクロスケールでランダムな配列をとりうるため、炭化において構造や表面の化学組成を維持することが困難である [41]。このような低分子やポリマーなどとは異なり、COF を炭化原料として用いると、分子や原子が周期的に配置された状態での炭化を行える。特に、炭化温度（例：500 ºC）を考えた場合、2 次元巨大分子の結晶であることから低分子で見られる溶融や分解に伴う気化の影響を制御できる点も、規則配列からの炭化に寄与すると期待される。そのため、利用可能な動的共有結合やモノマー分子構造の種類の多さと多孔構造の熱的・機械的安定性によって、幅広い温度範囲などの炭化条件における多孔性炭素開発が検討できると考えられる。

近年、COF を原料とした多孔性炭素合成が報告されている [42-44]。Jiang らは polycyclotriphosphazene-co-4,4'sulfonyldiphenol (PPZS) を球状のテンプレートし、その表面に 4,4',4"-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)trianiline (TAPT) と 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde (DHTA) をモノマーとしたイミン結合の COF（TAPT-DHTA-COF）をコーティングしたコアーシェル構造の直接炭化を報告した [42]。炭化により得られた多孔性炭素は、TAPT-DHTA-COF 由来の孔径とコアーシェル構造を維持しており、キャパシタ電極材としての応用可能性を示した。また Pan らは 1,3,5-triformylphloroglucinol (TP) と p-phenylenediamine (PA) からなる窒素含 COF の炭化により窒素ドープ多孔性炭素を作製し、Li または Na イオン電池用電極材利用することで良好な可逆放電特性と優れたサイクル安定性を示した [43]。

しかし、COF の直接炭化による多孔性炭素合成の例は限られており、そのポテンシャルが明らかになったと言い難い。各研究においては、炭化後の生成物に対する評価は比較的よくなされているが、COF が炭素構造形成における物質変換反応過程については分析自体が行われておらず、不明瞭である。つまり、COF を利用した多孔性炭素のデザインと機能化に向けた合成技術を戦略的に開発していくためには、COF から炭素構造への熱変換過程の理解が不可欠である。真空中パイロライザーにて試料を直接焼成し発生する成分を検出する pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (py-GCMS) という分析技術を利用すると、加熱過程におけるポリマーの熱分解挙動の理解を深めることができると考えられる。

そこで本論文では、新規の高機能性多孔性炭素炭の作製に向けて炭化前後の COF の構造的変換過程の理解を深めることを目的とした。具体的には COF の自由度の高い設計性をもとに構造的因子（リンカー結合、基本骨格など）を変えた際、炭化後得られた炭素体の構造的特性（グラファイト化度、細孔特性、ドープ構造など）にどのような影響を与えるか検討を行った。さらに炭化過程での化学的反応を追跡するため、py-GCMS と熱重量分析（Thermogravimetry analysis : TGA）を組み合わせた熱分析により加熱中発生するガスの分析を行った。

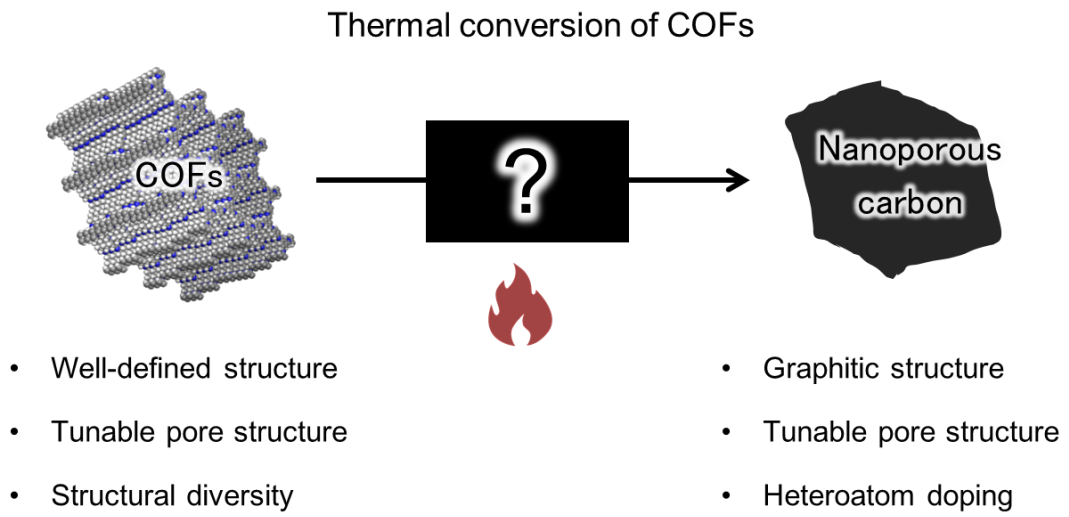


Figure 1. 8. Schematic illustrations of thermal conversion of COFs toward structurally-controlled synthesis of the nanoporous carbons.

1.5. 本論文の構成

これまで紹介したように、窒素ドープ多孔性炭素はエネルギーの貯蔵・変換分野で注目されており、現状を打破する高性能化を実現するためには、ナノレベルでの構造制御を可能とする多孔性炭素合成技術が必須である。その中、分子設計可能な結晶性有機構造多孔体である COF は分子構造多様性や、高度に配列した規則構造、細孔構造制御が可能であり、次世代多孔性炭素を合成するための、原料、かつ、テンプレートとしての新素材として期待できる。以上のような、高いポテンシャルに反して、現状では COF 自体の炭化の報告例自体が少なく、その炭化過程におけるプロセス検証も行われていないため、その理解が十分に進んでいない。

本論文では COF を炭化原料とした際の分子的な違いに着目した。2 章で結晶化度の異なる COF を原料とすることで、COF の結晶化度が炭化後のグラファイト化度やドープ構造にもたらすことを検討し、その関係性を調べた。3 章で同一元素種により構成される COF を使い、異なるリンカー結合（イミン結合とアジン結合）が多孔性炭素体の構造形成に与える影響を検討し、窒素ドープされたミクロ孔炭素を開発した。炭化後の構造形成のメカニズムを考察するため、py-GCMS と TGA を組み合わせた熱分析を行った。4 章では、同じアジン結合のリンカーで構成される COF の分子骨格を変化させ、窒素含芳香環であるトリアジン骨格を COF 構造に導入した際の、多孔性炭素構造とドープ構造の変化を議論した。さらに炭化過程において加熱温度に応じて異なるガス発生が起こることが示唆されたため、熱分析技術をもとに炭化温度による細孔構造形成の反応プロセスの検証と形成される多孔構造との関連を検証した。5 章では、次世代エネルギーデバイスの応用に向けて、合成した多孔性炭素の電気化学的性能評価を行い、キャパシタ特性や ORR 触媒反応活性を明らかにした。6 章では、本研究のまとめと展望について述べた。

参考文献

1 V. Ţucureanu, A. Matei, A. M. Avram, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2016**, *46*, 502-520.

2 H. Zhang, X. Zhang, X. Sun, Y. Ma, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3534.

3 J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073-2094.

4 C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696-3717.

5 Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828-4850.

6 C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Carbon* **2005**, *43*, 1293-1302.

7 C. Zhu, H. Li, S. Fu, D. Du, Y. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 517-531.

8 S. Dutta, A. Bhaumik, K. C.-W. Wu, *Energ. Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3574-3592.

9 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.

10 D. W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 373-376.

11 D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987.

12 H. Chen, F. Sun, J. Wang, W. Li, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8318-8328.

13 D. Hulicova‐Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z. H. Zhu, G. Q. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1800-1809.

14 M. R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12647.

15 Y. Han, Z. Lai, Z. Wang, M. Yu, Y. Tong, X. Lu, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7312-7329.

16 J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760-1763.

17 M. Zhou, X. Li, H. Zhao, J. Wang, Y. Zhao, F. Ge, Z. Cai, *J. Mater. Chem. A* **2018**.

18 F. Su, C. K. Poh, J. S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin, X. W. Lou, *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 717-724.

19 X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 481-558.

20 D. Reinoso, U. Diaz, M. Frechero, *Mater. Today Chem.* **2019**, *14*, 100188.

21 Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, *J. Power Sources* **2013**, *227*, 300-308.

22 C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, *ACS nano* **2012**, *6*, 7084-7091.

23 J. Tang, J. Liu, N. L. Torad, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Nano Today* **2014**, *9*, 305-323.

24 R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2565-2569.

25 T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609-615.

26 H. Nishihara, T. Kyotani, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4473-4498.

27 R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743-7746.

28 T. Ogoshi, K. Yoshikoshi, R. Sueto, H. Nishihara, T. a. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6466-6469.

29 H. Nishihara, T. Hirota, K. Matsuura, M. Ohwada, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Higuchi, H. Jinnai, Y. Koseki, H. Kasai, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 109.

30 W. Chaikittisilp, K. Ariga, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14-19.

31 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390-5391.

32 S. J. Yang, T. Kim, J. H. Im, Y. S. Kim, K. Lee, H. Jung, C. R. Park, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 464-470.

33 K. Chen, C. D. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**.

34 L. Panchakarla, K. Subrahmanyam, S. Saha, A. Govindaraj, H. Krishnamurthy, U. Waghmare, C. Rao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4726-4730.

35 D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science* **2016**, *351*, 361-365.

36 B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, J. R. Gong, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4975-4980.

37 A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 816-827.

38 S. Chandra, T. Kundu, S. Kandambeth, R. BabaRao, Y. Marathe, S. M. Kunjir, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6570-6573.

39 D. B. Shinde, H. B. Aiyappa, M. Bhadra, B. P. Biswal, P. Wadge, S. Kandambeth, B. Garai, T. Kundu, S. Kurungot, R. Banerjee, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2682-2690.

40 S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826-8830.

41 N. Fechler, N. P. Zussblatt, R. Rothe, R. Schlögl, M. G. Willinger, B. F. Chmelka, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1287-1294.

42 Q. Xu, Y. Tang, L. Zhai, Q. Chen, D. Jiang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11690-11693.

43 X. Zhang, G. Zhu, M. Wang, J. Li, T. Lu, L. Pan, *Carbon* **2017**, *116*, 686-694.

44 D. J. Kim, J. W. Yoon, C. S. Lee, Y.-S. Bae, J. H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *439*, 833-838.

2 章

異なる結晶化度を有する COF の炭化

2.1. 序

COF を原料とした炭素構造の設計を目指すためには、まず COF の特徴的な配列構造が炭化後の構造形成に与える影響を検証する必要がある。そのため、2 章では COF の構造規則性と炭化物のグラファイト構造との関係について調べた。これまで行ってきた研究から濃度や触媒の量、加熱温度などの反応条件を調整することによって得られる COF の結晶化度が大きく異なることがわかっている。特に加熱温度が COF のネットワーク成長速度に大きく影響すると考え、室温のような穏和な温度条件と、より高温において COF の合成を行い、結晶性と非晶性の COF を作り分けることを実施した。以上の知見を基に 2 章ではこれら結晶性の異なる COF を原料とすることで構造規則性の影響を調べることにした。

2.2. 実験

2.2.1. 使用試薬

Benzene-1,3,5-tricarboxaldehyde (BTA)	(97%, SIGMA ALDRICH)
1,4-phenylenediamine (PA)	(TCI)
1,4-dioxane	(WAKO)
Acetic acid	(WAKO)

2.2.2. 使用機器

X 線回折測定 XRD	(Smart Lab, Rigaku)
卓上真空ガス置換炉	(ADVANTEC, FUA112DB)
X 線光電子分光装置 XPS	(AXIS-ULTRA DLD, Shimazdu)
レーザー顕微ラマン分光装置	(RM1000B, Reinshaw)
ガス吸着測定装置	(BELSORP miniII, BEL Japan)

2.2.3. 結晶化度の異なる COF1 の合成

COF1 の合成 [1]

窒素雰囲気下、別々のスクリュー管に Benzene-1,3,5-tricarboxyaldehyde (24 mg)と 1,4-phenylendiamine (24 mg)を秤取り、それぞれ 1,4-dioxane （2.5 mL）に溶解した。これらの溶液を混合した後、触媒として 3.0 M 酢酸水溶液 (0.25 mL)を添加した。これらの反応溶液を 25 °C で 2 日間静置した。また、同様の条件で反応溶液を作製し、耐圧容器に入れ 85 °C で 2 日間加熱した。生成物はろ過で回収し、アセトンで洗浄した。その後 80 °C で減圧乾燥し、それぞれ黄色粉末の $COF1_{25°C}$ (収量：28 mg)と $COF1_{85°C}$ (収量：30 mg)を得た。

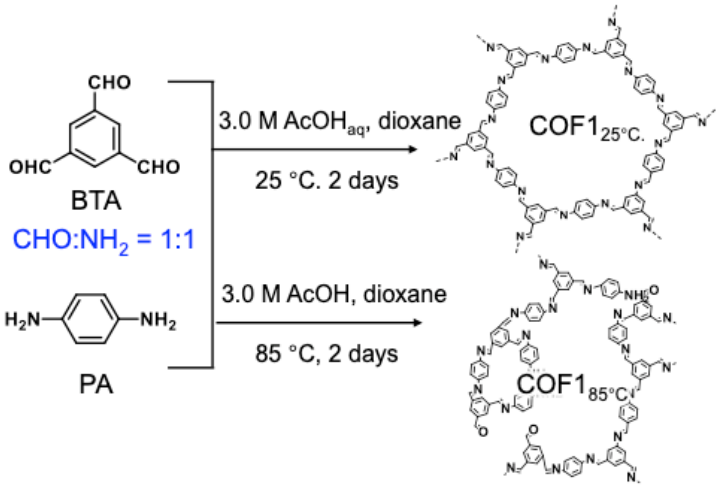


Figure 2. 1. Synthetic scheme of COF1.

2.2.4. 熱処理による COF1 の炭化

COF1 の炭化

25°C と 85°C において合成を行った COF1 を卓上真空ガス置換炉に入れ、窒素で置換した後 700°C で 10 時間熱処理した。炭化した COF1 の構造評価を行うため、ラマン散乱測定、X 線光電子分光（XPS）測定、N_2 ガス吸着測定を行い、グラファイト化度や C-N 結合状態、細孔表面特性を評価した。

XPS

X 線源：Al Kα

試料バーにカーボンテープを用いて In 基盤を固定し、その上に粉末サンプルを転写したものを用いて XPS 測定を行った。C1s のピークを 284.50 eV としてエネルギー値補正を行った。

ラマン散乱測定

レーザー励起波長：514.5 nm、レーザー照射時間：60 sec、積算回数：10

ガス吸着測定装置

ガス：N_2、冷媒：液体窒素 (77 K)

前処理として 120 °C で 8 時間減圧乾燥を行った試料を測定に用いた。BET 法を基に比表面積を算出した。細孔分布解析は吸着等温曲線を non-local density functional theory (NLDFT) 法により解析することで行った。

2.3. 結果及び考察

2.3.1. 室温合成による結晶化度の向上した COF1 の合成

XRD 測定結果 (Figure 2. 2a)、$COF1_{25\,°C}$ の場合 4.8°、 8.1°、 9.3°、 12.4°、 25.8° に回折ピークが観測された。それぞれの回折ピークの d 値は 18.8 Å、10.8 Å、9.3 Å、7.1 Å、3.5 Å であり、既報 [2] で提案している結晶構造の（100）（110）（200）（210）面に帰属できる。一方、$COF1_{85\,°C}$ の場合は結晶面に由来する回折ピークは見られず、アモルファスに由来するハローが観測された。また N_2 吸脱着等温線を測定し（Figure 2. 2b）、BET 法より解析を行った結果、$COF1_{25\,°C}$ と $COF1_{85\,°C}$ の BET 表面積はそれぞれ 1574 $m^2\,g^{-1}$ と 22 $m^2\,g^{-1}$ であり、より高温で合成した $COF1_{85\,°C}$ は $COF1_{25\,°C}$ の場合に比べて非常に低い値を示した。
以上のように $COF1_{25°C}$ は $COF1_{85°C}$ に比べて高結晶性であり、高い表面積を示すことから、より規則性の高い構造を形成したことが示される。このような構造規則性の違いは室温（25 ºC）のような温和な条件下では COF のネットワーク成長速度が下げられ、結晶化に有利に作用すると考えられる。それに対してより高い反応温度では反応途中に生成物が析出されることから高い結晶化度が得られない可能性があると考えられる。これら規則性の異なる 2 つの COF を原料として利用することで COF の構造規則性に関する検討を行えると考えられる。

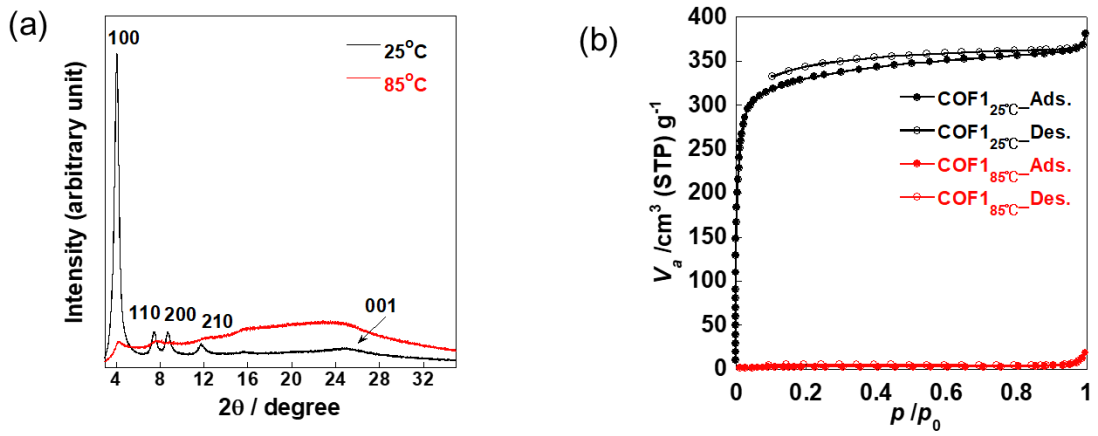


Figure 2. 2. (a) XRD patterns and (b) the N_2 adsorption-desorption isotherms of COF1 synthesized at 25 ºC (black line) and 85 ºC (red line).

2.3.2. 熱処理による COF1 の炭化

ラマン測定結果（Figure 2. 3）、$COF1_{25\,°C}$ では 1350 cm^{-1} と 1586 cm^{-1} にピークが観測された。このピークはそれぞれアモルファスカーボンに起因する D バンドとグラファイトの炭素構造の面内伸縮振動に起因する G バンドに帰属される。$COF1_{85\,°C}$ の場合は 1094 cm^{-1}、1359 cm^{-1}、1597 cm^{-1} の 3 つのピークが観測され、D バンドと G バンドが観測された。 ID/IG 値は $COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ においてそれぞれ 1.35 と 1.40 であり、大きな違いはなかった。しかし $COF1_{85°C}$ では D バンドと G バンド以外にトランス体ポリアセチレンに帰属できるピークが観測されたことから、グラファイト以外の生成物も形成されたと考えた。

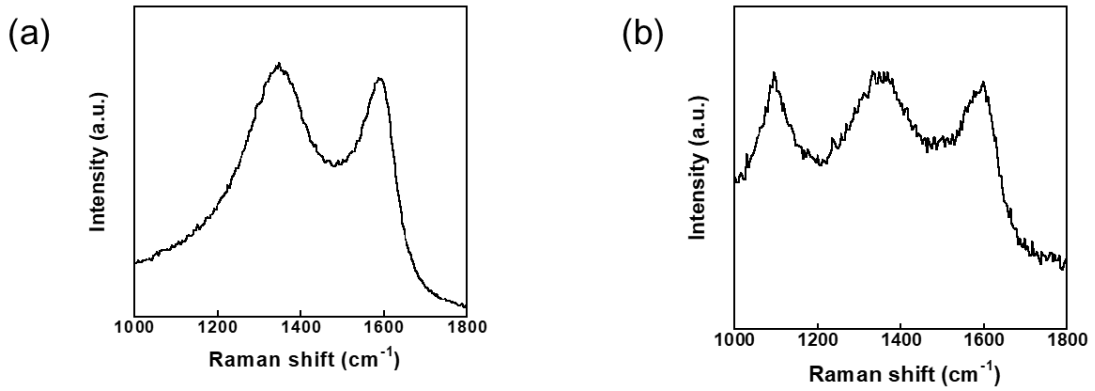


Figure 2. 3. Raman spectra of (a) carbonized $COF1_{25°C}$ and (b) carbonized $COF1_{85°C}$.

XPS測定結果をFigure 2. 4に示す。ここではC 1sとN 1sピークのnarrow スキャンの結果及びピーク分離ことで得た結合状態の結果を示している。C 1sスペクトル（Figure 2. 4a-b）から、結合エネルギー280 ~ 290 eV にシグナルが観測され、ピーク分離より284.5、285.7、287.5 eV、~ 290.0 eVにピークをもつ性分が検出された。これらはそれぞれsp^2 C（C1）、N-sp^2 C（C2）、N-sp^3-C / C=O（C3）、C-O/ππ*（C4）の結合に帰属される[3]。この結果より、炭化により形成されたグラファイトの規則構造に由来するsp^2-Cの形成やその骨格内のN原子の導入が示唆された。

N1s スペクトルではいずれの場合 398.5 eV、400.0 eV、401.0 eV 付近にピークが観測され（Figure 2. 4c-d）、それぞれ pyridinic N、pyrrolic N、graphitic N に帰属される [4]。この結果から、いずれの場合も COF1 の炭化により化学的な結合形成によって生成物の骨格内に窒素が導入されたと考えられる。また pyridinic N、graphitic N の窒素結合の割合を Table 2. 1. に示す。graphitic N の割合は $COF1_{25\,°C}$ では 37.0 at.% となり、$COF1_{85\,°C}$ の 14.3 at.%に比べて高い値が得られた。以上の結果から COF 結晶性に関係なくグラファイト化するが、結晶性が高いほど副生成物を形成せず、多くの窒素を骨格内に導入できると考えられる。

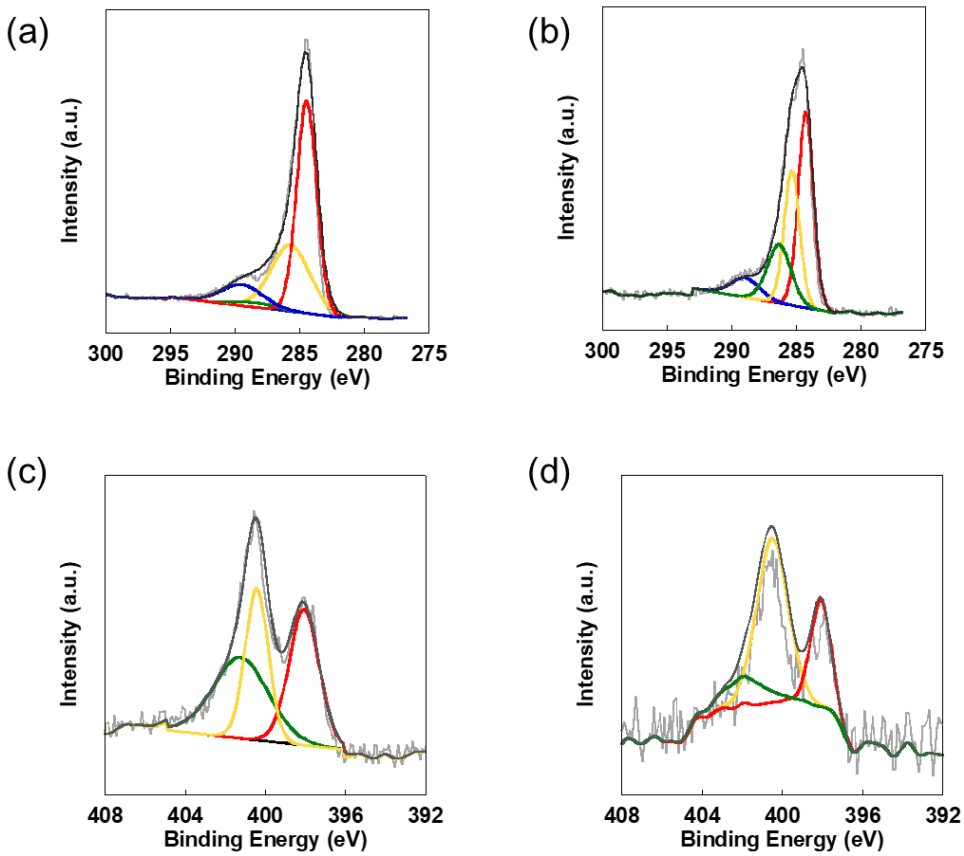


Figure 2. 4. XPS of (a) C 1s , (c) N 1s with their deconvolutions for the carbonized $COF1_{25°C}$, (b) C 1s, (d) N 1s with their deconvolutions for the carbonized $COF1_{85°C}$.

Table 2. 1. N 1s composition of the carbonized COF1.

	N 1s (at. %)		
	pyridinic N	pyrrolic N	graphitic N
Carbonized $COF1_{25°C}$	34.0	29.0	37.0
Carbonized $COF1_{85°C}$	25.4	60.3	14.3

2.4. 結論

本章では COF の規則構造が炭素体の構造形成に与える影響に関して検討するため、結晶性や非晶性の構造規則性の異なる $COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ を合成し、熱処理による炭化を行った。$COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ を炭化した場合、窒素がドープされたグラファイト構造を形成したが、非晶性の $COF1_{85°C}$ では副生成物を生成しており、$COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ で炭化後の窒素ドープ構造の pyrrolic N と graphitic N の割合は大きく異なった。

以上のことから、COF の構造規則性とグラファイト構造の関係を明らかにするためには、結晶性の高い COF を利用することが重要であると考えられる。

参考文献

1 T. Shiraki, G. Kim, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1488-1490.

2 S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.

3 K. T. Cho, S. B. Lee, J. W. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9357-9367.

4 J. Sanchez-Lopez, C. Donnet, F. Lefebvre, C. Fernandez-Ramos, A. Fernandez, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 675-681.

3 章

異なる構造の窒素含有リンカー結合をもつ COF の炭化物と多孔構造形成

3.1. 序

2 章での検証において原料である COF の結晶化度自体が、炭化後のグラファイト化度やドープ構造の変化をもたらすことを明らかにした。本章では、結晶化度の次に、窒素ドープ効果にも寄与する COF 構造体中の窒素含有リンカー結合に違いをもった COF 原料をもとに炭化を行い、表面積や細孔径、細孔分布などの構造的な影響への検証を行うとともに、多孔構造の機能向上について検討した。特にここでは、C と N、H の同一元素から成る COF において、リンカー結合を①アルデヒドとアミンが 1：1 で縮合することで形成されるイミン結合（—C=N—）と②アルデヒドとヒドラジンが 2：1 で縮合（—C=N—N=C—）を利用することとした。以下、合成する COF を COF1 ならびに ACOF1 と記載する（Figure 3. 1.）。これらは類似の化学構造を有しているが異なった縮合エネルギーや熱分解挙動を示すため[1,2]、炭化過程において生じる化学反応においても変化が現れると考えられる。以上の分子構造の違いがもたらすと考えられる因子に着目し、これら COF の炭化により合成される多孔性炭素との構造との相関を検討した。

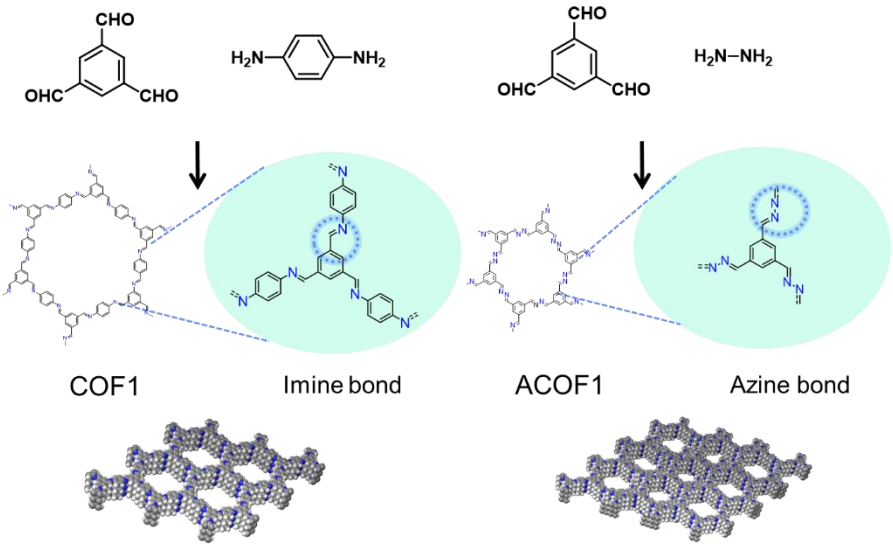


Figure 3. 1. Schematic illustration of the used COF whose molecular networks were constructed by imine bond for COF1 and azine bond for ACOF1. Those COFs consist of same elemental species but have different nitrogen-containing chemical bonds for investigation on the carbonization processes.

3.2. 実験

3.1.1. 使用試薬

Benzene-1,3,5-tricarboxaldehyde	(97%, SIGMA ALDRICH)
1,4-Phenylenediamine (PA)	(TCI)
1,4-Dioxane	(WAKO)
Acetic acid (AcOH)	(WAKO)
1,4-dioxane	(WAKO)
Acetonitrile	(WAKO)
Acetone	(KANTO CHEM)
Hydrazine monohydrate (hydrazine)	(TCI)
Benzene-1,3,5-tricarboxaldehyde (BTA)	(97%, SIGMA ALDRICH)
Trifluoroacetic acid (TFA)	(WAKO)

3.1.2. 使用機器

フーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR	(Spectrum 65, Perkin Elmer)
熱重量示差熱測定装置 TG－DTA	(EXSTAR 6000 TG/DTA 6300, SII)
粉末 X 線回折測定 PXRD	(Smart Lab, Rigaku)
バス型超音波照射装置	(BRANSON5510, yamato)
卓上真空ガス置換炉	(Advantec, FUA112DB)
X 線光電子分光装置 XPS	(AXIS-ULTRA DLD, shimazdu)
レーザー顕微ラマン分光装置 Raman	(RM1000B, Reinshaw)
ガス吸着測定装置	(BELSORP max, BEL Japan)
走査型電子顕微鏡 SEM	(SU9000, Hitachi High-Tech)
マルチショット・パイロライザー	(EGA/PY-3030D, FRONTIER LAB)
ガスクロマトグラフ質量分析計	(GCMS-QP2010Ultra, SHIMADZU)

3.1.3. COF1 および ACOF1 の合成

COF1 合成 [3]

COF1 は 2 章で開発した室温合成法により合成した（Figure 3. 2.）。具体的には、窒素雰囲気下、6 mL のスクリュー管に BTA (24 mg, 0.15 mmol) と 1,4-phenylendiamine (24 mg, 0.23 mmol) を秤取り、それぞれ 1,4-dioxane (2.5 ml)に溶解した後、混合した。その後、触媒として 3 M 酢酸水溶液 (0.25 ml)を添加した。これらの反応溶液を 25 °C で 2 日間静置した。生成をろ過により回収し、アセトンで洗浄した。その後 80 °C で減圧乾燥することで、黄色粉末 COF1 (32 mg) を得た。

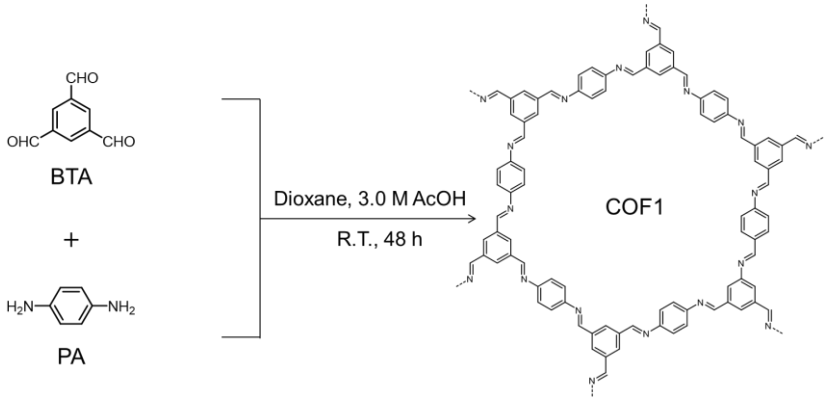


Figure 3. 2. Synthetic scheme of COF1.

ACOF1 合成 [4]

窒素換気下、Figure 3. 3. に示す BTA (30 mg, 0.18 mmol) と hydrazine (19 μL, 0.28 mmol) をそれぞれ dioxane (1 mL) の入った 6 mL のスクリュー管に加え、2 分間超音波照射下で溶解した。それぞれの溶液を混合し TFA (13 μL, 6 M) を触媒として加え、5 分間超音波照射することで混合した。この溶液を耐圧容器に入れ、120°C で 3 日間加熱した。その後、生成物をろ別し、アセトンと THF で洗浄した。80 °C で一晩減圧乾燥し、薄黄色粉末 ACOF1（収量 : 34 mg）を得た。

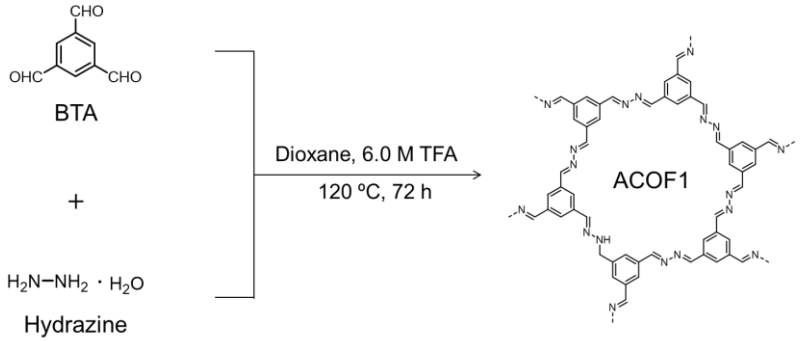


Figure 3. 3. Synthetic scheme of ACOF1.

3.1.4. 熱処理による COF の炭化

COF の炭化

COF1 または ACOF1（15 mg）を用いて、卓上ガス置換炉にて N_2 雰囲気下、30 分間かけ 800 °C まで昇温し、その後同一温度条件で 10 時間加熱した。炭化した COF の構造評価を行うため、ラマン散乱測定、X 線光電子分光（XPS）測定、N_2 ガス吸着測定を行い、グラファイト化度や C-N 結合状態、細孔表面特性（孔径、細孔分布、表面積）を評価した。

ラマン散乱測定条件

レーザー励起波長：514.5 nm、レーザー照射時間：60 sec、積算回数：10

XPS 測定条件

X 線源：Al Kα

試料バーにカーボンテープを用いて In 基盤を固定し、その上に転写したサンプルを用いて測定を行った。C1s のピークを 284.50 eV をリファレンスとしてピークエネルギーの補正を行った。

ガス吸着測定条件

ガス：N_2、冷媒：液体窒素 (77 K)

測定前に試料に吸着した不純物やガス分子を除去するため、前処理として 120 °C で 8 時間減圧乾燥を行った。 比表面積は、BET (Brunauer-Emett-Teller) 法を基に算出した。細孔分布評価は吸着等温曲線を non-local density functional theory (NLDFT) 法により解析することで行った。

3.1.5. COF の炭化プロセス検証のための熱分析

COF1 ならびに ACOF1 の炭化プロセスにおける化学反応を検証するために、熱重量分析（TGA）ならびに熱分析過程における発生含須を質量分析計にて行うパイロライザーガスクロマトグラフィー質量分析計（Py-GCMS）による評価を行った。

TGA

N_2 雰囲気下、30 ° C から 900 ° C まで昇温した。スキャン速度：0.1 ° / min

Py-GCMS

加熱過程の各温度で発生するガスを昇温温度とともに分析するため、分離カラムの代わりに発生ガス分析用キャピラリーチューブを取り付け、試料カップを加熱炉に導入し、加熱開始と同時に MS 分析を行った。

ここでは試料内の温度ムラの発生を制御するため、固体試料を乳鉢でできるだけ細かく粉砕してから、試料カップに導入した。石英ウールを 1 mg ほど取り、試料カップサイズに合うよう指で成形した後、バーナーで表面を焼いて不活性化ものを試料上部にかぶせた。コントロールとして不活性処理した石英ウールのみを詰めた試料カップについても測定を行った。

3.3. 結果及び考察

3.1.6. COF1 と ACOF1 の構造評価

<u>COF1 合成</u>

COF1 の FT-IR 結果から（Figure 3. 4a）、1620 cm^{-1} 付近に原料モノマーでは観測されなかった新たなピークが観測された。このピークは イミン結合の (C=N) の伸縮振動に帰属できる。1698 cm^{-1} と 3410 cm^{-1} 付近に原料の BTA のアルデヒド基（C=O）と PA のアミノ基（—NH_2）の伸縮振動に帰属されるピークも観測された。これらのピークの強度は 1610 cm^{-1} 付近に観測されるベンゼン環部位のピーク強度を基に考えると、各原料のスペクトルと比べて相関的に小さく観測されており、COF 末端や結晶欠陥に存在するアルデヒド基やアミノ基に由来するものであると考えられる。以上より、生成物内でイミン結合が形成されていることがわかった。

COF1 の PXRD パターンにおいて（Figure 3. 4b）、4.8°、8.1°、9.4°、12.4°、26.0°に回折ピークが観測された。これらピークの面間隔 d 値を計算した結果、18.4 Å、10.8 Å、9.4 Å、7.1 Å、3.4 Å であった。また、この回折パターンは既報のもの [5] と一致するものであり、同論文内でリートベルト解析により求められた COF1 結晶の面間隔 (100)、(110)、(200)、(210)、(001) に帰属されることがわかった。また、今回の生成物においては、既報よりも明瞭な回折パターンが現れていることから、高い結晶性を有すると考えられる。

COF1 の N_2 ガス吸着等温線（Figure 3. 4c）は、IUPAC の分類において type I の吸着曲線であった。この type1 は一般にミクロ構造を形成している多孔材料で観測されるものである。今回観測されている低圧領域（p/p_0 = 0 – 0.1）での急激な吸着は COF1 がミクロ孔を形成することを示している。BET 法による表面積解析を行った結果、比表面積が 1523 $m^2 g^{-1}$ であることがわかった。既報 [5] の表面積（410 $m^2 g^{-1}$）と比較すると 3 倍以上の遥かに高い比表面積を示した。NLDFT 法による細孔分布解析（Figure 3. 4d）から、細孔径 1.5 nm に均一なピークが観測され COF1 の細孔径の理論値 [5]（1.8 nm）に近い結果が得られた。Figure 3. 4e に示す SEM 観察から 2 μm 以下の球状の凝集体が見られた。以上の結果より、高結晶性 COF1 が形成できたと考えられる。

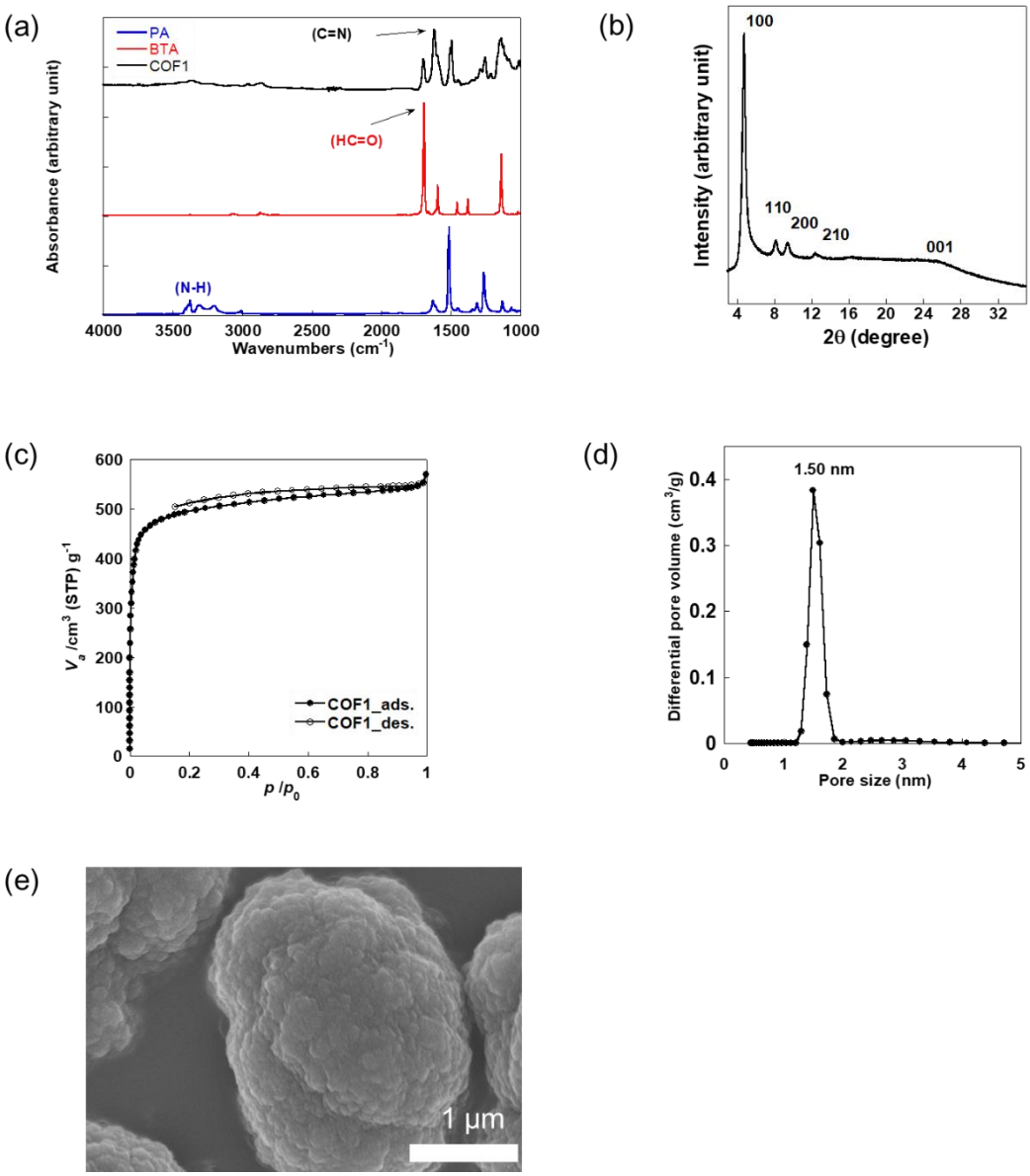


Figure 3. 4. (a) FT-IR spectra of the monomers of PA (blue) and, BTA (red), and COF1 (black). (b) PXRD pattern of COF1. (c) N_2 adsorption-desorption isotherm and (d) pore size distribution of COF1 estimated by a NLDFT method. (d) SEM image of COF1.

ACOF1 合成

ACOF1 の FT-IR スペクトル（Figure 3. 5a）においては、1630 cm^{-1} に明瞭なピークが観測された。これはアジン結合 (N=N) の伸縮振動に帰属される [6]。また原料の BTA と hydrazine がもつアルデヒド基 (1698 cm^{-1}) とアミノ基 (3415 cm^{-1}) に起因するピークは、ACOF1 のスペクトルでは非常に弱く観測されていることから、原料の縮合反応によってアジン結合が効率的に形成されたことがわかった。

ACOF1 の PXRD パターンより（Figure 3. 5b）、6.9°、12.0°、13.5°、27.0° (d 値 ：12.7 Å、7.3 Å、6.6 Å、3.3 Å)に回折ピークが観測され、回折パターンが既報のもの [6] と一致した。これらはリートベルト解析により求められた ACOF1 結晶の面間隔 (100)、(110)、(200)、(001) に帰属でき、ACOF1 の結晶構造が得られていることがわかった。N_2 ガス吸着等温線（Figure 3. 5c）は IUPAC の分類における type I の曲線が得られた。COF1 と同様に低圧領域（p/p_0 = 0 – 0.1）から急激な吸着現象が見られたことから、ミクロ孔を有することが示唆された。一方、高圧領域（$p/p_0 > 0.9$）からまた吸着量の吸着現象が見られ、COF1 とは異なる挙動が観測された。この領域はマクロ孔における多層吸着または、粒子同士の隙間での凝縮現象に由来すると考えられる [7]。BET 法による解析から求めた比表面積は 1484 m^2 g^{-1} であり、既報 [6] の値 (1176 m^2 g^{-1}) より高い比表面積をもつことがわかった。また NLDFT 法による細孔分布解析の結果（Figure 3. 5d）、0.98 nm の均一なピークが形成されていることがわかり、原料の COF1 が有するポアに比べて小さい孔径を持つことがわかった。SEM 観察から（Figure 3. 5e）はロッド状の粒子の凝集物がみられ、Figure 3. 5c に示す高圧領域での吸着現象は、粒子間の隙間に起因することが示唆された。以上の結果から、既報よりも結晶化度が向上した ACOF1 が合成できたことがわかった。

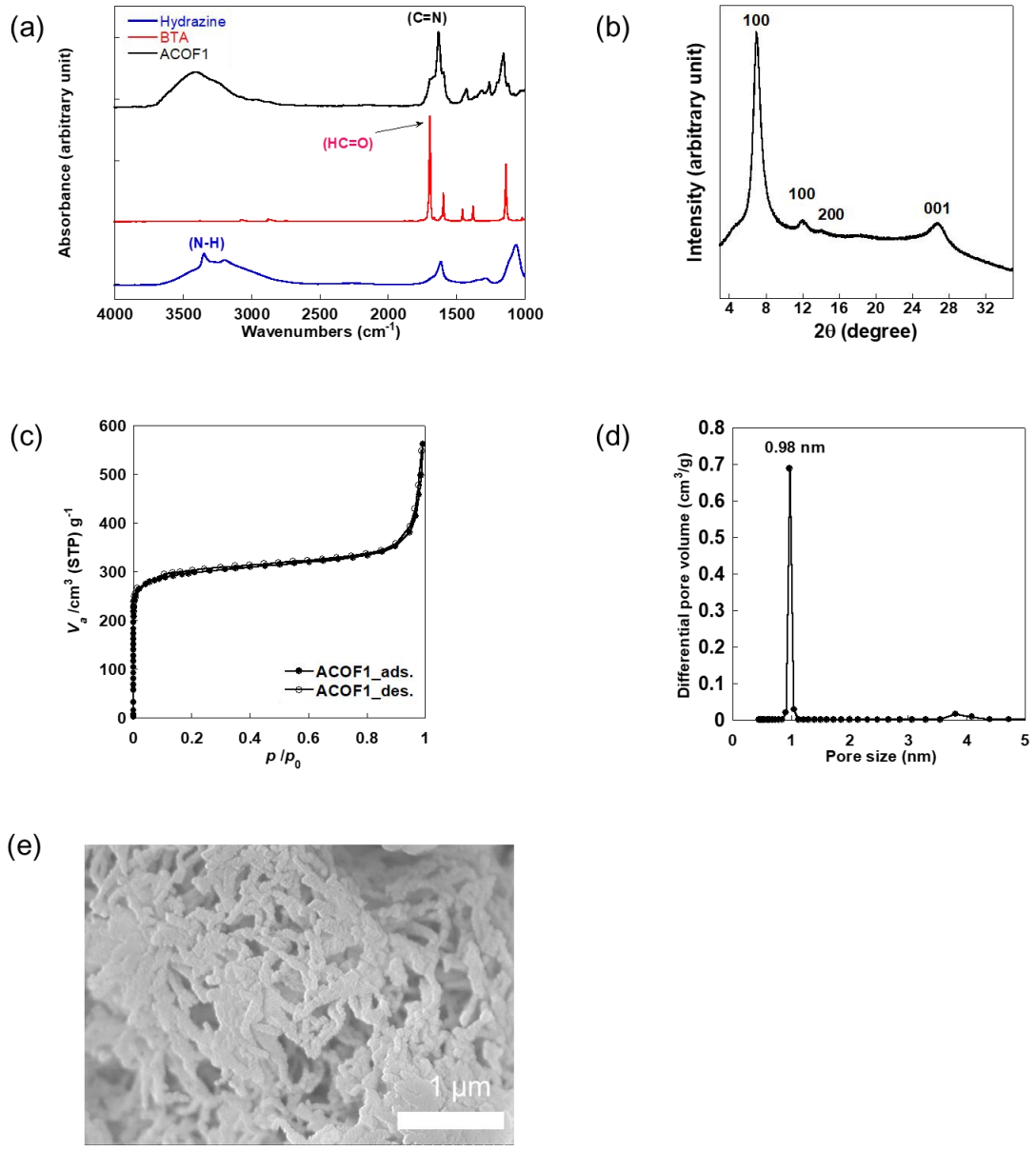


Figure 3. 5. (a) FT-IR spectra of the monomers hydrazine (blue) and BTA (red), and ACOF1 (black). (b) PXRD pattern of ACOF1. (c) N_2 adsorption-desorption isotherm and (d) pore size distribution calculated by NLDFT method of ACOF1. (d) SEM image of ACOF1.

3.1.7. 炭化 COF1 と炭化 ACOF1 の構造評価

炭化 COF1 と炭化 ACOF1 の収率はそれぞれ 42%と 40 %であった。

熱処理により炭化を行った炭化 COF1 と炭化 ACOF1 のラマン散乱測定結果を Figure 3. 6a-b に示す。いずれの場合 1350 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} ピークが観測された。これらのピークはそれぞれアモルファスカーボンの sp^3 結合（欠陥）に起因する D バンドとグラファイト構造の sp^2 結合に起因する G バンドに帰属される [8]。これよりいずれの場合も、グラフィティックな構造形成が行われたことがわかった。

N 1s の XPS スペクトルと元素分析の結果を Figure 3. 6c-d と Table 3. 1 にそれぞれ示す。炭化 COF1 と炭化 ACOF1 の XPS スペクトルのピーク分離によるピークエネルギーを求めた結果、398.6 eV、400.5 eV、401.3 eV、403.5 eV にピークをもつシグナルが観察された。これらは、それぞれ Figure 3. 6e に示すような pyridinic N、pyrrolic N、graphitic N、oxidized N に帰属される [8, 9]。各構造の割合を見てみると、COF1 と ACOF1 の graphitic N の割合はそれぞれ 57.77 at.% と 63.65 at.%で C-N 結合状態の中で最も高い割合を占めた。また炭化後窒素含有率は COF1 と ACOF1 において 2.50 %と 1.97 %となり、COF1 でわずかに高い値が得られた。Table 3. 1 に示すように COF1 の窒素含有量は炭化前 11.1 at.%から炭化後 2.5 at.% へ減少した（N/C 比の減少率：79.2 %）。これに対して ACOF1 の窒素含有量は炭化前後で 18.3 at.%から 1.9 at.% まで減少し（N/C 比の減少率：91.0 %）、ACOF1 で大きな窒素含有量の減少が見られる結果が得られた。

Table 3. 1. Elemental analysis based on XPS data before and after the carbonization of COF1 and ACOf1.

	C at.%	N at.%	N/C	Reduction rate %
COF1	88.9	11.1	0.125	79.2
Carbonized COF1	97.5	2.5	0.026	
ACOF1	81.7	18.3	0.223	91.0
Carbonized ACOF1	98.03	1.97	0.020	

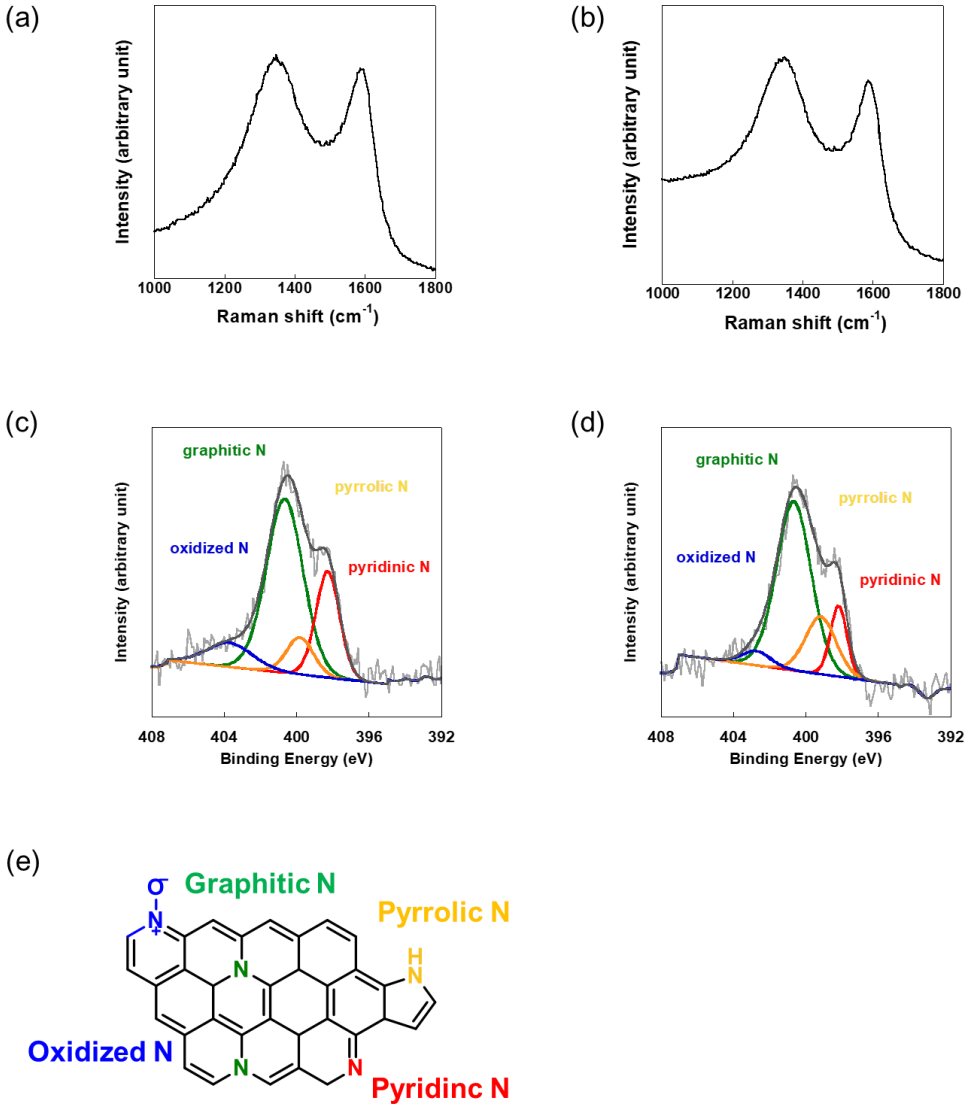


Figure 3. 6. Raman spectra of (a) carbonized COF1 and (b) carbonized ACOF1 and XPS N1 narrow scan of (c) carbonized COF1 and (d) carbonized ACOF1. (e) Schematic representation of N configurations.

続いて炭化前後でのモルフォロジーについて評価するため、SEM 観察を行った。SEM 像（Figure 3. 7.）からわかるように、COF1 は炭化前後で類似の球状の凝集体が見られ、サイズは約 2 μm 前後であった。一方、ACOF1 はロッド状の凝集体となっており、炭化後もわずかな収縮がみられるが同党の形状が維持されていることがわかった。つまり、いずれの COF についても炭化前後でモルフォロジーの変化は見られず、炭化による構造変化が起きているにも関わらずマクロなスケールでの形状変化は起きていない結果が得られた。ポリマーの場合、結晶ドメインを導入することで、熱収縮を伴うアモルファス直鎖のポリマーと異なり、寸法安定性（dimensional stability）を示すことが報告されている [10]。そこで、COF の炭化においてモルフォロジーの変化が見られなかった要因として、COF が 2 次元高分子の結晶から成るリジットなフレームワーク構造をもつため、その堅牢な構造が炭化過程における形状の維持に寄与したことが示唆される。

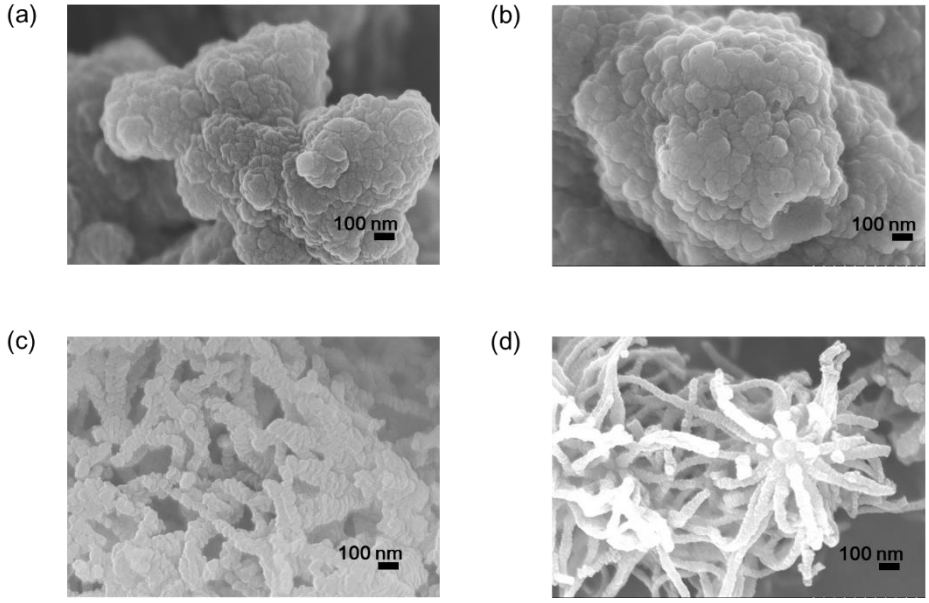


Figure 3. 7. SEM images of (a) COF1, (b) carbonized COF1, (c) ACOF1 and (d) carbonized ACOF1.

続いて、炭化構造体内部の細孔構造を評価するため、N_2 ガス吸着測定による等温曲線を用いて細孔分布解析を行った。N_2 ガス吸着測定結果を Figure 3. 8. に示す。BET 法解析により算出された比表面積は、COF1 において炭化前（COF1）と炭化後（Carbonized COF1）でそれぞれ、1523 m^2 g^{-1} と 538 m^2 g^{-1} となり、炭化後に 1/3 程度に比表面積が減少した。しかしながら一般的な多孔性材料における表面積は、500 m^2 g^{-1} - 1500m^2 g^{-1} 程度と言われている[11] ことから、炭化 COF1 も高表面積を有していると言える。また細孔容積に関しては、炭化前 0.68 cm^3 g^{-1} から 0.22 cm^3 g^{-1} へと低下した。一方、ACOF1 では炭化前（ACOF1）と炭化後（Carbonized ACOF1）でそれぞれ 1164 m^2 g^{-1} と 1712 m^2 g^{-1} となっており、炭化後に比表面積が著しく増加する興味深い結果が得られた。NLDFT 法による細孔分布解析から、炭化 COF1 と炭化 ACOF1 の主ピークの細孔径は 0.68 nm と 0.70 nm となっており、ともに均一なミクロ孔を形成していることがわかった。そのうち、炭化 ACOF1 ではミクロ孔領域において、シャープなピーク 1 本のピークが観測されたことから、選択的なミクロ孔形成ができたことがわかった。その一方で、炭化 COF1 の場合は、その主ピーク以外にも 1~2 nm 付近にブロードなピークが観測された。以上により、COF 原料を用いることで炭素材料中にミクロ孔形成ができることがわかり、特に炭化 ACOF1 は選択的なミクロ孔形成といった非常に特異な現象が観測された。

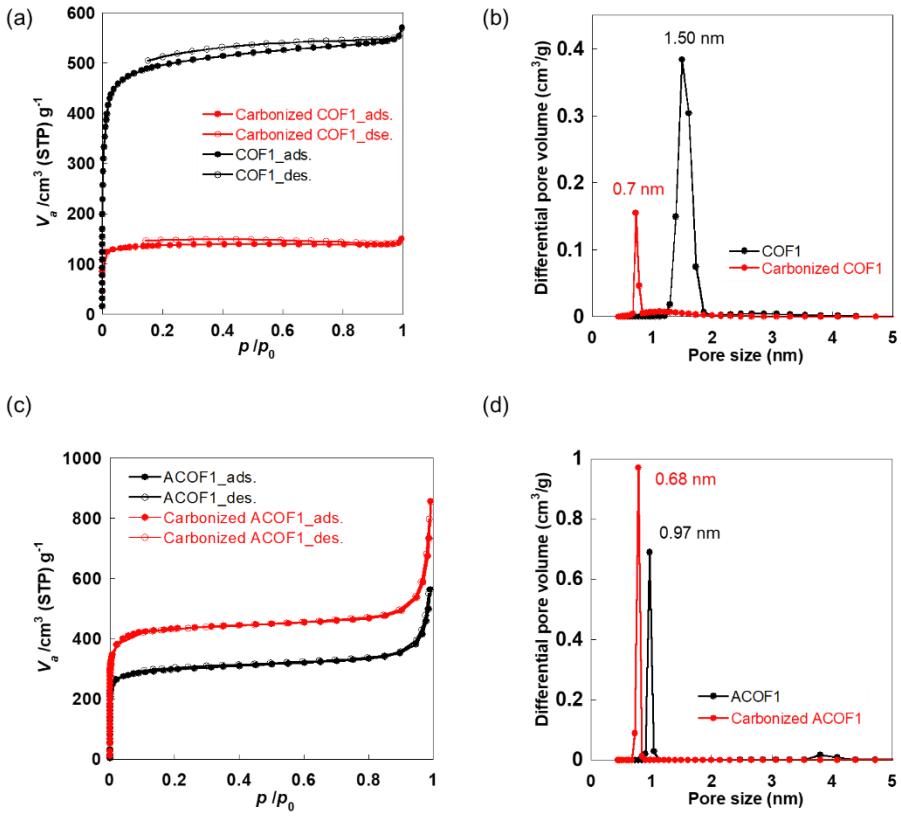


Figure 3. 8. (a) N2 adsorption-desorption isotherm and (b) pore sized distribution of COF1 (black) and carbonized COF1 (red). (c) N2 adsorption-desorption isotherm and (d) pore sized distribution of COF1 (black) and carbonized COF1 (red).

3.1.8. 発生ガス分析を利用した熱分析に基づくミクロ孔形成メカニズムの検証

これまでの結果から、COF1 と ACOF1 の炭化によってミクロ孔形成が起きることがわかったが、炭化後の細孔サイズや分布、窒素含有率の違いに大きな違いを生じることがわかった。そこで、TGA と py-GCMS をつかった熱分析により、ミクロ孔形成メカニズムの検証を行った。

COF1 と ACOF1 の TGA 曲線と EGA-MS サーモグラムを Figure 3. 9a-b に示す。COF1 の TGA 曲線において、熱分解より重量減少が始まる温度領域は約 450 °C であり、EGA-MS 結果においてもその温度に対応する領域においてガス成分の発生に由来するシグナルが検出された。ここでは比較的多くのシグナルが検出されていることから、種々の分子の放出が起きていると考えらえる。ACOF1 についても TGA で観測される重量減少温度域である 360 °C にガス成分の発生が同時に確認された。一方で、EGA-MS サーモグラムから詳細に MS 分析を行った結果、350 °C から 460 °C の温度範囲において観測される最も大きいピークは m/z 28 であることがわかった。

Howard らは Figure 3. 9d に示すようにアジン結合の熱分解によって窒素の脱離が起き、スチルベン骨格が形成されることを報告している [12]。そこで、本 ACOF1 の炭化プロセスにおいても特異的に N_2 ガスが発生し、それが多孔構造形成に関与している可能性が考えられることから、N_2 分子に対応する m/z が 28 になる MS ピーク強度を加熱時間に対してプロットした（Figure 3. 9c）。その結果、ACOF1 を加熱した場合において、400 °C 付近で急激に強度の立ち上がりが観測され、多量の窒素ガスが発生していることが示された。コントロールとしてアジン結合を含まない COF1 で同様に測定を行った際には、このような選択的な窒素ガス発生は観測されなかった。

以上より、ACOF1 では内部構造として有するアジン結合が加熱過程において窒素ガスを発生することがわかった。SEM 観察では ACOF1 は炭化前後でモルフォロジー変化がみられていなかった。これらのことから、炭化過程において剛直な結晶構造を持つ ACOF1 中で窒素ガス発生が起きることで、緻密なポア形成が起きたために、選択的なミクロ孔形成が達成されたと考えられる。これは、過去に報告されているガス発生を利用した多孔性炭素の合成では、ガス発生よりスポンジ状構造体への大きな構造変化を示していた [13] ことと比較すると、大きく異なる結果である。また、得られた多孔性炭素材料において窒素含有量が大きく変化した結果についても、アジン結合の分解による窒素ガス発生が原因となっていると考えられる。

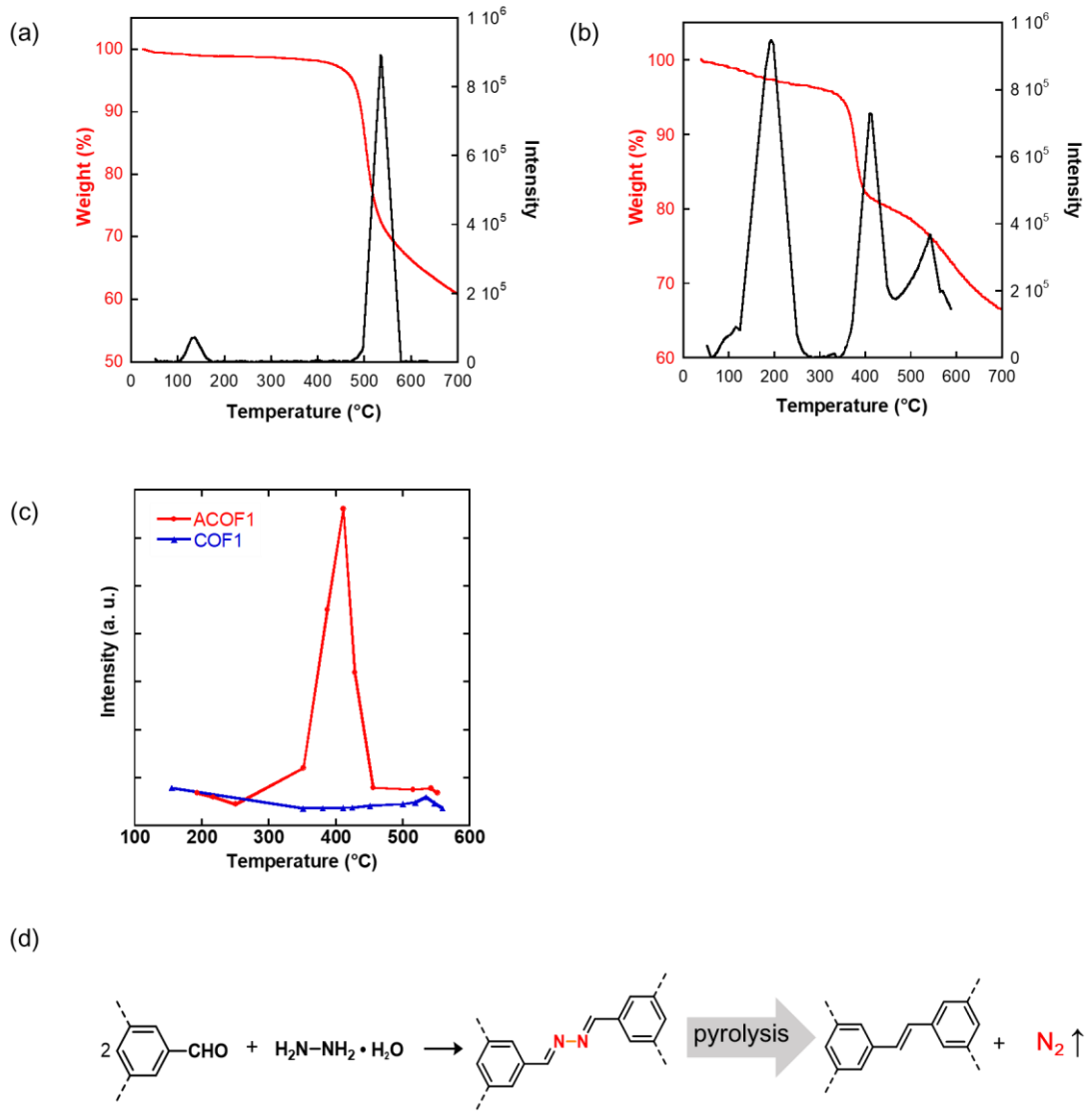


Figure 3. 9. Overlay of TGA curves and EGA-MS thermograms for (a) COF1 and (b) ACOF1. (c) EGA-MS spectra (m/z = 28) depending on temperature (red: ACOF1, blue: COF1). (d) Reported pyrolysis mechanism showing N_2 gas release to form a stilbene structure. (modified from ref.5).

3.4. 結論

本章では、同一元素で構成される COF においてイミン結合から成る COF1 とアジン結合から成る ACOF1 を使い、形成される多孔性炭素構造体の構造的違いを表面積や細孔構造、ドープ構造の観点から検証した。今回用いた COF1 と ACOF1 は PXRD による結晶構造解析や比表面積・細孔構造解析の結果から、既報よりも高い結晶性をもつことがわかった。これらを炭化した結果、いずれの場合グラフィティックな炭素構造が形成されていることをラマン散乱スペクトル測定から確認した。一方で比表面積については炭化前後で COF1 と ACOF1 で大きな違いみられ、COF1 では炭化によって比表面積が半分以上減少した（538 m^2 g^{-1} のため、高表面積には分類される）のに対して、ACOF1 では炭化後に比表面積 1712 m^2 g^{-1} と大きく増加し、高表面積を有することがわかった。細孔分布解析から炭化 COF1 と炭化 ACOF1 で均一なミクロ孔形成が観測され、特に炭化 ACOF1 では選択的に単一サイズのミクロ孔の形成が起きることがわかった。SEM 観察によるモルフォロジー観察を炭化前後の COF1 と ACOF1 で行ったところ、いずれも大きな形態の変化を示さなかった。このことは、元々多孔構造をもつ COF の構造剛直性が炭化過程における多孔性炭素形成に有効に働いたことが示唆される。ACOF1 の選択的なミクロ孔形成において、その特異なポア形成メカニズムをあきらかにするために TGA および EGA-MS 測定より炭化プロセスの詳細な検討を行った結果、ACOF1 ではアジン結合の熱分解による窒素ガス発生が 400 ºC 付近で特異的に起こっていることがわかった。つまり、ACOF1 では炭化過程において剛直な構造体内で選択的な窒素発生が起きたことで、ミクロ孔が形成したと考えられる。

以上のように COF は多孔性炭素合成の有用な原料となり、類似の元素種から構成された COF であってもその分子構造の違いによって COF 自体の物性や反応性を変化させることができ、結果として炭化や多孔構造形成が異なったプロセスで起きることを明らかにした。また、アジン結合は、その分解過程における窒素ガス発生によって COF の炭化においてミクロ孔形成を可能にする有用なツールとなるため、本手法を利用した様々なミクロ孔炭素材料創製が期待できる。

参考文献

1 F. Blanco, I. Alkorta, J. Elguero, *Croat. Chem. Acta* **2009**, *82*, 173-183.

2 J. C. Oxley, J. L. Smith, J. S. Moran, *J. Energ. Mater.* **2009**, *27*, 63-93.

3 T. Shiraki, G. Kim, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1488-1490.

4 G. Kim, J. Yang, N. Nakashima, T. Shiraki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17504-17510.

5 S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.

6 Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13825-13828.

7 F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, M. Thommes, *Acc. Mater. Surf. Res* **2018**, *3*, 34-50.

8 F. Su, C. K. Poh, J. S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin, X. W. Lou, *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 717-724.

9 Y. Tan, C. Xu, G. Chen, Z. Liu, M. Ma, Q. Xie, N. Zheng, S. Yao, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 2241-2248.

10 K. Aou, S. Kang, S. L. Hsu, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7730-7735.

11 C. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *52*, 403-415.

12 L. B. Howard, G. E. Hilbert, R. Wiebe, V. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3628-3641.

13 A. Ghosh, S. Ghosh, G. M. Seshadhri, S. Ramaprabhu, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 5187.

4 章

トリアジン骨格を導入したアジン連結 COF を用いたミクロ孔炭素合成における炭化温度依存性

4.1. 序

第 3 章では同一元素種からなる COF であっても、リンカー結合のような部分的な構造の違いによっても、形成される多孔性炭素の細孔構造や窒素ドープ構造が大きく変化することが明らかになった。特にアジン結合を有する ACOF1 を用いた場合、アジン結合の熱分解（窒素ガス発生に伴うアジンからスチルベン構造への熱変換）の際に発生する窒素ガスが炭化過程において堅牢な構造をもつ COF 結晶中に起きることによって、多孔性化および選択的なミクロ孔形成に寄与したと考えられる結果を得た。このことは COF 中にアジン結合を導入することは多孔性炭素形成の技術となることを示している。一方、窒素がガスとして放出されるため炭素体中にドープされる窒素量の減少を招いている。窒素ドープは炭素材料の化学・物理的特性や電子特性などを変調できるため、多孔性炭素の機能化に向け重要視される要素となっており、実際にキャパシタ性能の向上 [1] や燃料電池の ORR 触媒作用.[2] が報告されている。

そこで、本章では COF の分子骨格内における窒素含有量を増加させた際に炭化合成した多孔性炭素の構造に対する作用を検証するため、含窒素芳香環であるトリアジン骨格を導入することとした。トリアジン系化合物自体は、高含窒素炭素材料の作製に用いられた例が報告されており [3, 4]、本系でもトリアジン骨格の導入により、窒素ドープに寄与する窒素源の増加が考えられ、ドープ構造の変化も生じる可能性が予想される。さらに、COF の 2 次元シート自身の平面性が向上でき [5]、その平面性と結晶中での相関のより密なパッキングが生じ、炭化反応が起きる過程での平面的なグラフィティックな炭素構造形成にも有効に寄与することが期待される。また、用いる COF の連結部位には、ミクロ孔形成を狙ってアジン結合を採用した。

本章ではさらに、炭化過程で生じる化学反応に密接に関連すると考えられる炭化温度に着目した。第 3 章で実施した発生ガス分析を組み合わせる COF の熱分析技術を基に、炭化温度と形成される多孔性炭素の構造特性（ドープ量、細孔特性、表面積、グラファイト化度など）との関係性について検証を行った。

4.2. 実験

4.2.1. 使用試薬

4-bromobenzonitrile	(99%、Sigma Aldrich)
Trifluoromethanesulfonic acid (Triflic acid)	(99%、Sigma Aldrich)
25% ammonia solution	(一級、WAKO)
Magnesium sulfate, anhydrous	(WAKO)
THF, super dehydrated, inhibitor free	(≧99%, Sigma Aldrich)
n-buthyllithium 2.5 M in hexane (*n*-BuLi)	(WAKO)
DMF, anhydrous	(99.8%、Sigma Aldrich)
Magnesium sulfate	(WAKO)
Chloroform	(WAKO)
Dichloromethane	(WAKO)1,4-Dioxane
Acetic acid (AcOH)	(WAKO)
Acetone	(KANTO CHEM)
Hydrazine monohydrate (hydrazine)	(TCI)
Trifluoroacetic acid (TFA)	(WAKO)

4.2.2. 使用機器

超伝導核磁気共鳴吸収装置 NMR	((JNM-ECZ400, Jeol)
フーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR	(Spectrum 65, Perkin Elmer)
熱重量示差熱測定装置 TG－DTA	(EXSTAR 6000 TG/DTA 6300, SII)
X 線回折測定 XRD	(Smart Lab, Rigaku)
バス型超音波照射装置	(BRANSON5510, yamato)
卓上真空ガス置換炉	(Advantec, FUA112DB)
X 線光電子分光装置 XPS	(AXIS-ULTRA DLD, shimazdu)
レーザー顕微ラマン分光装置 Raman	(RM1000B, Reinshaw)
ガス吸着測定装置	(BELSORP max, BEL Japan)
走査型電子顕微鏡 SEM	(SU9000, Hitachi High-Tech)
マルチショット・パイロライザー	(EGA/PY-3030D, FRONTIER LAB)
ガスクロマトグラフ質量分析計	(GCMS-QP2010Ultra, SHIMADZU)

4.2.3. TACOF1 の合成

2,4.6-Tris(4-bromophenyl)-1,3,5-triazine（TBPT）の合成 [5]

N_2 雰囲気下、二口フラスコに triflic acid (4.0 mL, 44.6 mmol) を添加し 0 ºC に冷却した。これに 4-bromobenzonitrile (5 g, 8.2 mmol) を徐々に加えた後、0 ºC で 1 時間攪拌した。続いて室温で 16 時間攪拌を続けた。この溶液を 100 mL の氷水に加えた後、25% アンモニア水で中和することで析出物が生じ、懸濁液を得た。析出物をろ過により回収し、水（2 X 10 mL）とアセトン (3 X 5 mL)で洗浄した。一晩減圧乾燥し、白色粉末 S1 を得た（収量：4.90 g、収率：98%）。

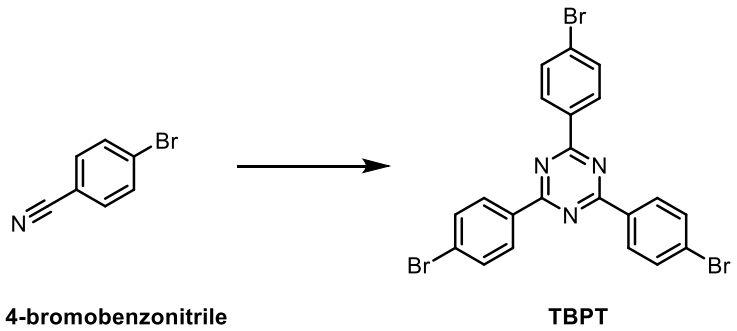


Figure 4. 1. Synthetic scheme of TBPT.

2,4.6-Tris(4-formylphenyl)-1,3,5-triazine（TFPT）の合成 [6]

N_2 雰囲気下、TBPT (0.5 g, 0.9 mmol)の THF（150 mL）懸濁液を- 78 ºC（cool bath）まで冷却し、*n*-BuLi (2.46 mL, 2.9 mmol, 1.18 M in hexane) を徐々に加え、1 時間攪拌した。続いて-78 ºC で DMF (0.57 mL, 9.8 mmol) を添加し 1 時間攪拌した後、室温に戻して一晩攪拌を行った。その後 0.5 M HCl 水溶液（7 mL）を加えた後、ジクロロメタンで抽出を行い、$MgSO_4$ で脱水を行った。得られたジクロロメタン溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：ジクロロメタン）により生成物の精製を行った。以上により、ベージュ色粉末 S2 を得た (収量： 0.15 g、収率：30 %)。

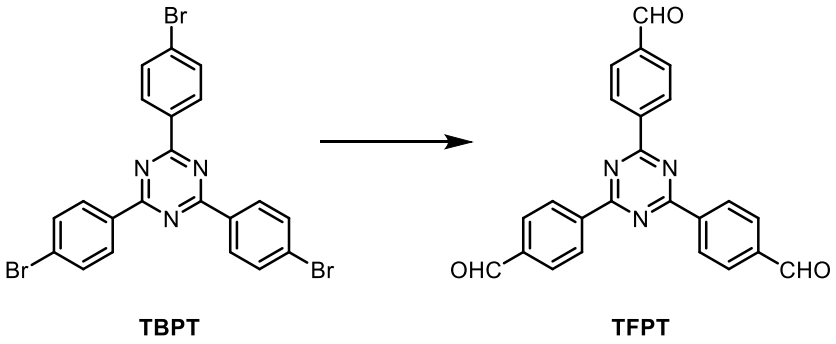


Figure 4. 2. Synthetic scheme of TPFT.

TACOF1 の合成 [5]

スクリュー管を用いて、TFPT（50 mg, 0.13 mmol）と hydrazine (10 µl, 0.19 mmol) をそれぞれ窒素バブリングしたジオキサン／メシチレン混合溶液 (1:1 v/v, 1.5 mL) に加え、5 分間超音波照射により溶解させた。それぞれの溶液を耐圧容器用テフロン容器に加えた後、触媒として 6 M 酢酸水溶液 (100 µl) を添加した。この溶液を耐圧容器に入れ、120 ºC で 3 日間加熱した。その後、生成物をろ過し、アセトン、クロロホルム、THF を用いて洗浄後 80 ºC で一晩減圧乾燥して黄色粉末 (収量：28 mg) を得た。

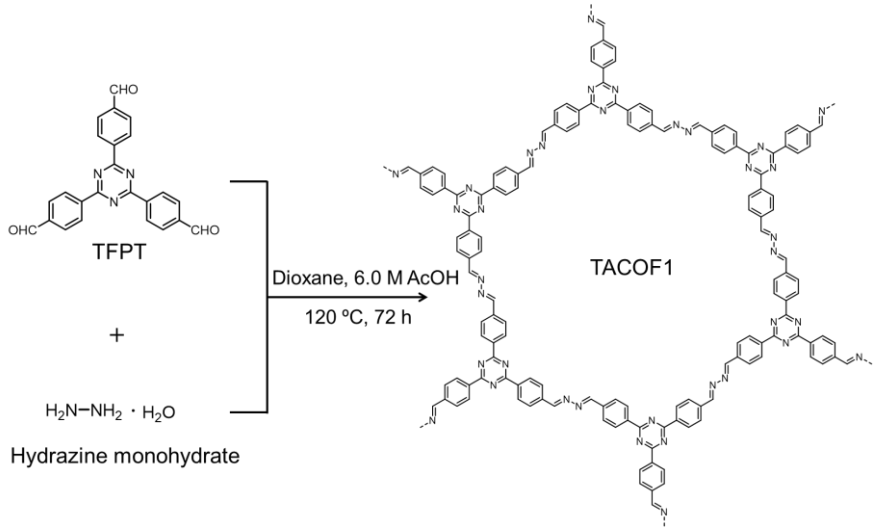


Figure 4. 3. Synthetic scheme of TACOF1.

4.2.4. 熱処理による TACOF1 の炭化

TACOF1 の炭化

ガス置換電気炉にて N_2 雰囲気下において、30 分かけて 30 °C から目的温度（600 / 700 / 800 °C）まで昇温し、TACOF1（15 mg）を 600 / 700 / 800 °C で 10 時間加熱し、それぞれ TACOF1-600、TACOF1-700、TACOF1-800 と名付けた。炭化した TACOF1 の構造評価を行うため、ラマン散乱測定、X 線光電子分光（XPS）測定、N_2 ガス吸着測定を行い、グラファイト化度や C-N 結合状態、細孔表面特性（孔径、細孔分布、表面積）を評価した。

XPS

X 線源：Al Kα

試料バーにカーボンテープを用いて In 基盤を固定し、その上に粉末サンプルを転写したものを用いて XPS 測定を行った。C1s のピークを 284.50 eV としてエネルギー値補正を行った。

ラマン散乱測定

レーザー励起波長：514.5 nm、レーザー照射時間：60 sec、積算回数：10

ガス吸着測定装置

ガス：N_2、冷媒：液体窒素 (77 K)

前処理として 120 °C で 8 時間減圧乾燥を行った試料を測定に用いた。BET 法を基に比表面積を算出した。細孔分布解析は吸着等温曲線を non-local density functional theory (NLDFT) 法により解析することで行った。

4.2.5. TACOF1 の炭化過程における熱分析

TGA

窒素雰囲気下、30 ° C から 900 ° C まで昇温し、測定を行った。スキャン速度：0.1 ° / min

Py-GCMS

加熱過程の各温度で発生するガスを昇温温度とともに分析するため、分離カラムの代わりに発生ガス分析用キャピラリーチューブを取り付け、試料カップを加熱炉に導入し、加熱開始と同時に MS 分析を行った。

ここでは試料内の温度ムラの発生を制御するため、固体試料を乳鉢でできるだけ細かく粉砕してから、試料カップに導入した。石英ウールを 1 mg ほど取り、試料カップサイズに合うよう指で成形した後、バーナーで表面を焼いて不活性化ものを試料上部にかぶせた。コントロールとして不活性処理した石英ウールのみを詰めた試料カップについても測定を行った。

4.3. 結果及び考察

4.3.1. TACOF1 の合成

2,4.6-Tris(4-bromophenyl)-1,3,5-triazine（TBPT）の同定

4ーブロモベンソニトリルと S1 の FT-IR スペクトルを Figure 4. 4.に示す。S1 のスペクトルから原料のニトリル基に由来するピーク（2226 cm^{-1}）が消失し、トリアジンの C=N の伸縮振動[7]に帰属される新たなピーク（1512 cm^{-1}）が観測された。

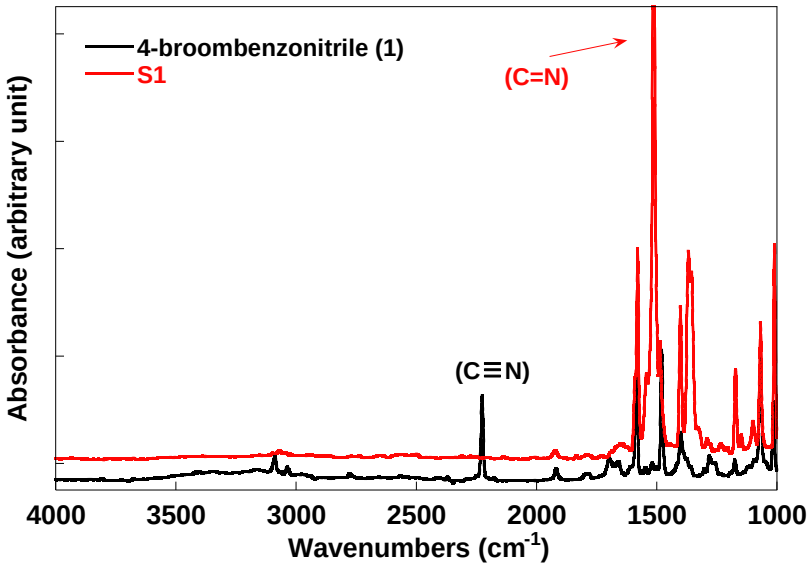


Figure 4. 4. FT-IR spectra of 4-bromobenzonitrile (red) and product S1 (red).

^{1}H NMR スペクトルから（Figure 4. 5）は 7.68 ppm と 8.56 ppm にピークが観測され、これはフェニル基の H_a と H_b に帰属される。またこのシグナルの積分値が 1:1 であることから等価なプロトン (6H) として観測された。

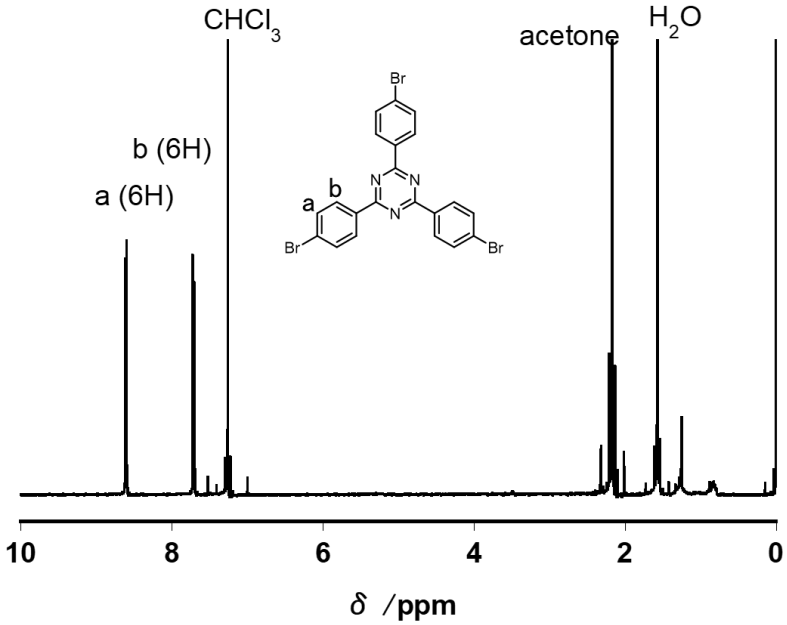


Figure 4. 5. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ ppm, 8.62 (d, 6H), 7.73 (d, 6H) spectrum of S1.

ESI-MS チャート (positive mode) を Figure 4. 6.に示す。*m/z* = 585.5 にピークが観測され、$[M+CH_3CN+H]^+$の理論値と一致した (m/z calculated = 584.9)。

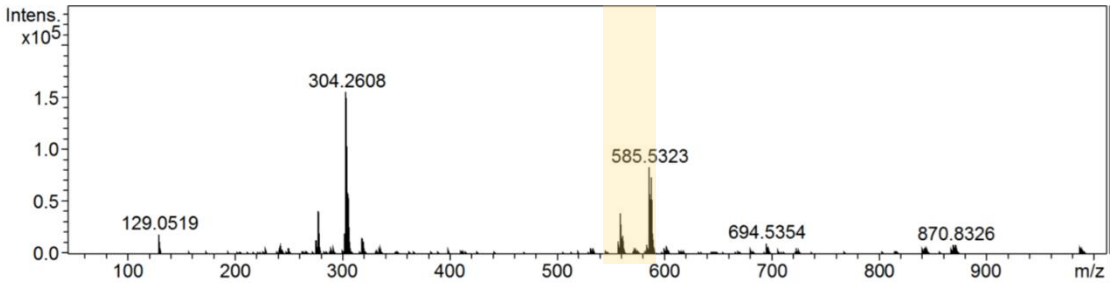


Figure 4. 6. ESI-MS spectrum of S1.

以上の結果から、S1 は目的物の TBPT であると判断した。

2,4.6-Tris(4-formylphenyl)-1,3,5-triazine（TFPT）の同定

S2 の ^{1}H NMR スペクトルを Figure 4. 7.に示す。δ ppm = 10.20 (s, 3H), 8.96 (d, 6H), 8.14 (d, 6H) にシグナルが見られており、この化学シフトは Figure 4. 7.に示す TFPT の各 H に帰属できた [14]。

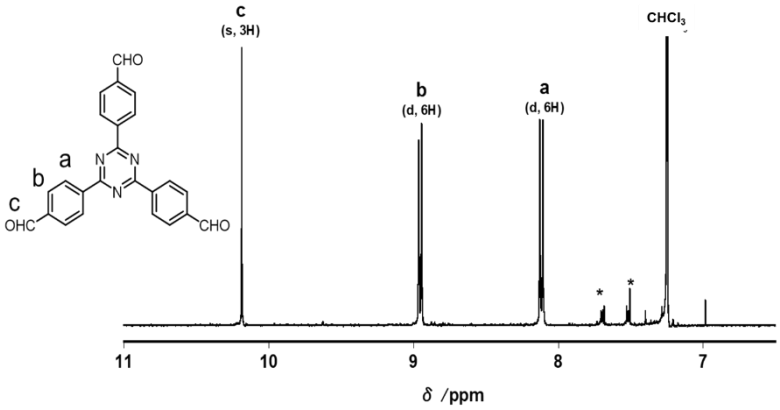


Figure 4. 7. ^{1}H NMR (CDCl3, 400 MHz) δ ppm, 10.20 (s, 3H), 8.96 (d, 6H), 8.14 (d, 6H) spectrum of S2.

Figure 4. 8.に示す ESI-MS チャートから目的物 ($[M+NH^{4}]^{+}$: m/z calculated = 411.1) に帰属されるシグナルが 410.2 に観測された。

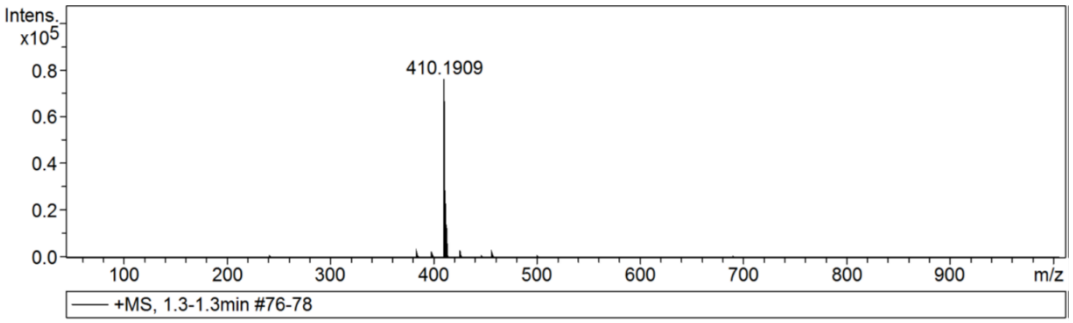


Figure 4. 8. ESI-MS spectrum of S2.

S2 と反応物である TBPT の FT-IR スペクトル（Figure 4. 9.）から、1700 cm^{-1} 付近に TBPT のスペクトルでは観測できなかった新たなピークが見られた。このピークは（C=O）結合の伸縮振動に由来し、目的物のアルデヒド基に帰属できる。

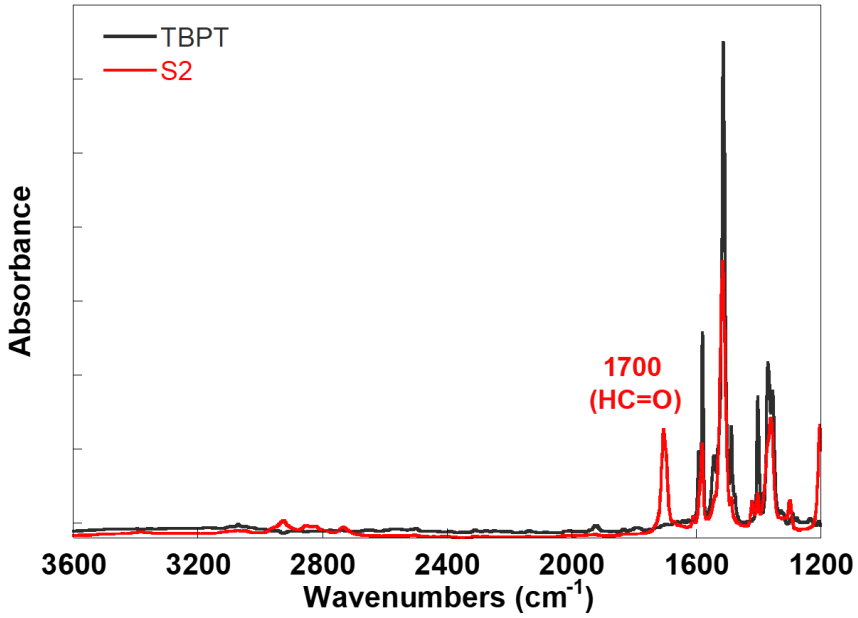


Figure 4. 9. FT-IR spectra of TBPT (black line) and S2 (red line).

以上の結果から、S2 は目的とする TFPT と同定された。

TACOF1 の評価

TACOF1 の FT-IR スペクトル（Figure 4. 10a）において、1620 cm^{-1} に原料のモノマーで見られなかった新たなピークが観測された。これは (N=N) の伸縮振動に帰属できる。また原料の BTA と hydrazine のアルデヒド基 (1700 cm^{-1}) とアミノ基 (3340 cm^{-1}) に由来するピークは TACOF1 ではほぼ観測されていないことから、アジン結合が効率的に生成していると考えられる。

TACOF1 の PXRD パターンから（Figure 4. 10b）、3.7º、6.1º、7.0º、9.3º、12.5º、25.9º に回折ピークが観測され、この結果は、シミュレーション結果 [5] と良い一致を示した。それぞれ (100) 、(110) 、(200) 、(120) 、(320) 、(001) の結晶面の回折に帰属される。以上より TACOF1 の結晶構造が形成されていることがわかった。N_2 ガス吸着等温線（Figure 4. 10c）は IUPAC の分類による type IV の曲線となり、高圧領域（$p/p_0 > 0.4$）で吸脱着にヒステリシスが観測された。このヒステリシスは、毛管凝縮による多層吸着を起こすメソ孔が存在する際に観測されることが報告されている [8]。また低圧領域（p/p0 = 0 — 0.1）での屈曲点を有した特異な吸着挙動は、多段階の吸着が起こることを示唆しており、メソ孔とともにミクロ孔が存在することを示唆する結果 [9] が得られた。BET 法から算出された比表面積は 1635 $m^2.g^{-1}$ となり、高い値を示した。NLDFT 法による細孔分布解析（Figure 4. 10d）では 2.14 nm と 1.61 nm のポアサイズに該当するピークが観測された。主ピークとして観測された 2.14 nm は TACOF1 の細孔サイズの理論値 [5]（2.4 nm）に近い値となった。また、サブピークとして観測された 1.61 nm のピークは、TACOF1 の 2 次元シートの積層構造内で部分的にズレが生じた部分によるものであると推察される [10]。

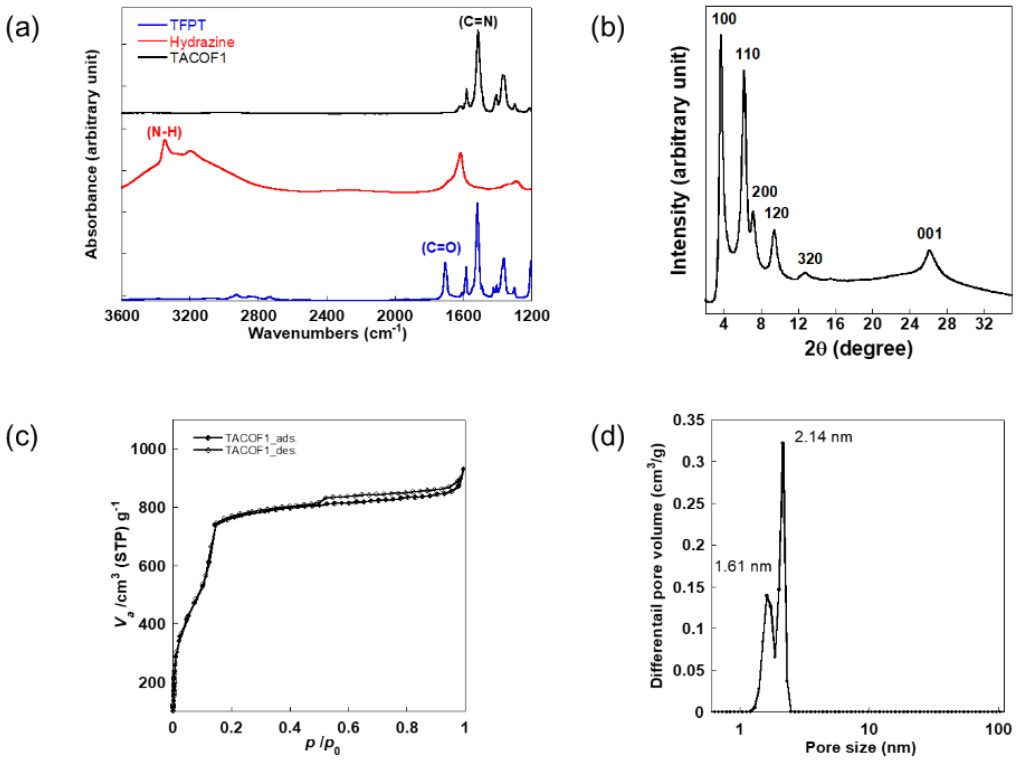


Figure 4. 10. (a) FT-IR spectra of the reactants TFPT (blue), hydrazine (red), and TACOF1 (black). (b) PXRD pattern of TACOF1. (c) N_2 adsorption-desorption isotherm and (d) pore size distribution calculated by NLDFT method of TACOF1.

4.3.2. 炭化 TACOF1 の構造評価

炭化した TACOF である TACOF1-600、TACOF1-700、TACOF-800 の収率はそれぞれ 45 %、40 %、38 %であった。

炭化によるグラフィティック炭素構造の形成を評価するラマン散乱スペクトル測定を行った（Figure 4. 11.）。全ての炭化温度において炭化 TACOF1 は 1350 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} 付近にピークが観測された。これらのピークはそれぞれアモルファスカーボンや欠陥構造（sp^3 C）に起因する D バンドとグラファイト構造の C=C 結合（sp^2 C）の伸縮振動に起因する G バンドに帰属される。その強度比 IG/ID は TACOF1-600、TACOF1-700、TACOF1-800 で、それぞれ 1.12、0.92、1.08 となり、ほぼ同一の値を示し、炭化温度に対する違いは観測されなかった。同一炭化温度で炭化を行った ACOF1-800 では IG/ID = 0.92 が最大値として観測されたが、これと比較すると TACOF1-800 が最も大きい値となり、欠陥に比べグラフィティック炭素構造のシグナル強度の相対値が大きくなっていることから、グラファイト化がより進行していると考えられる。この結果は、トリアジン骨格導入によるシート構造の平面性やパッキング性が向上したことで、グラファイト構造が有利に起き得た可能性が示唆される。

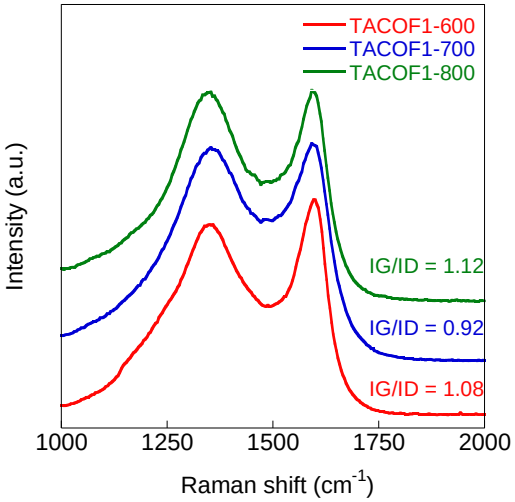


Figure 4. 11. Raman spectra of TACOF1 carbonized at (a) 600 ºC, (b) 700 ºC, (C) 800 ºC.

炭化温度の違いによる炭素構造体中の窒素含量や結合の割合を検討するため、XPS測定を行った。C 1sスペクトル（Figure 4. 12a-c）から、結合エネルギー280 ~ 290 eV にシグナルが観測され、ピーク分離より284.5、285.7、287.5 eV、~ 290.0 eVにピークをもつ性分が検出された。これらはそれぞれsp^2 C（C1）、N-sp^2 C（C2）、N-sp^3-C / C=O（C3）、C-O/ππ*（C4）の結合に帰属される[18]。この結果より、炭化により形成されたグラファイトの規則構造に由来するsp^2-Cの形成やその骨格内のN原子の導入が示唆された。

N1s スペクトル（Figure 4. 12d-f）において 390 ~ 405 eV にシグナルが観測され、ピーク分離により 398.5、400.0、401.0、402-405 eV のシグナルが観測された。これらはそれぞれ Figure 4. 12h.に示すような窒素結合 pyridinic N、pyrrolic N、graphitic N、oxidized N に帰属される[11-13]。各存在比を比較したところ、炭化温度が高くなるほど pyrrolic N と pyridinic N の割合は減少し、graphitic N と oxidized N の割合が増加する傾向が見られた（Figure 4. 12g）。pyrrolic N と pyridinic N は酸化還元反応による疑似容量に寄与する[14]ことから、それらの割合が高いほど容量増加が見込まれる。一方、graphitic N は電子輸送能の増加に寄与する[14]ため、高速充放電において高い容量維持率を実現するために重要な構造である。以上のことから、これらのドーピング構造が共存している炭化 TACOF1 はキャパシタ応用に適した材料になりうると考えられる（5 章で検討）

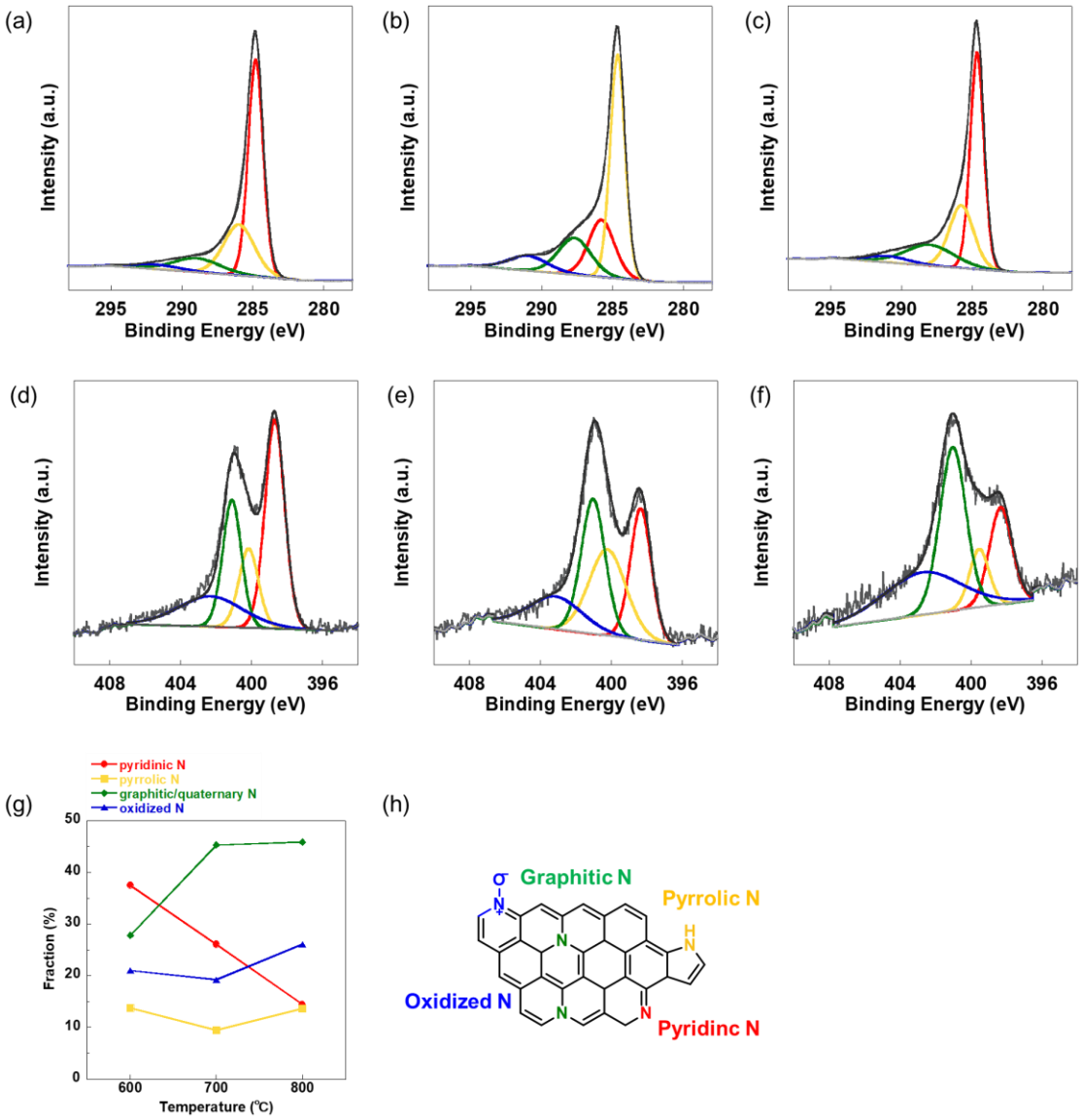


Figure 4. 12. XPS C1s spectra of (a) TACOF1-600, (b) TACOF1-700, and (c) TACOF1-800. XPS N1s spectra of (d) TACOF1-600, (e) TACOF1-700, and (f) TACOF1-800. Fraction of each (g) N species in carbonized TACOF1 plotted as a function of carbonization temperature. (h) Schematic illustration of different N species.

TACOF1-600、TACOF1-700、TACOF1-800 のそれぞれの PXRD パターン（Figure 4. 13.）を示す。回折角 25º と 44º にブロードなピークが観測され、これらはグラファイト構造の（002）と（101）結晶面に帰属される [11]。これらの回折ピーク強度比は炭化温度を変化させた場合も違いは見られず、類似のグラフィティック炭素の積層構造を有していることが示唆された。また、ブロードで弱いピークとして観測されたことから、長周期での積層構造とはなっていないと予想される。

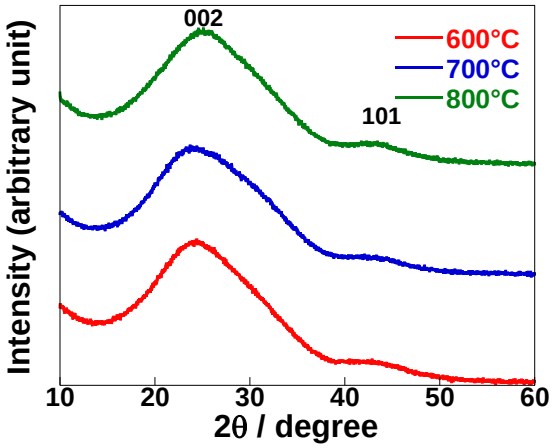


Figure 4. 13. PXRD patterns of TACOF1 carbonized at different temperatures.

SEM 観察の結果（Figure 4. 14.）、TACOF1-800 は数百 nm の微粒子の集合体として観測された。その平均粒子サイズ（観測流指数 10 個）は 160 nm であり、炭化前の TACOF1 の平均粒子サイズ（200 nm）に比べてわずかに減少していたが、形態は類似のままであった。TACOF-600 と TACOF1-700 においてもモルフォロジーの大きな違いは観察されておらず、同様に微粒子の集合体であった。このように炭化前後でモルフォロジーが維持された結果は、前章の COF1 や ACOF1 と同様の結果である。これらのことから、COF の剛直な構造は炭化過程でセルフテンプレートのように機能できることを示唆しており、従来観察されている熱分解によって元の原料の形態を失うアモルファスポリマーとは異なる挙動を示すといえる [15-17]。

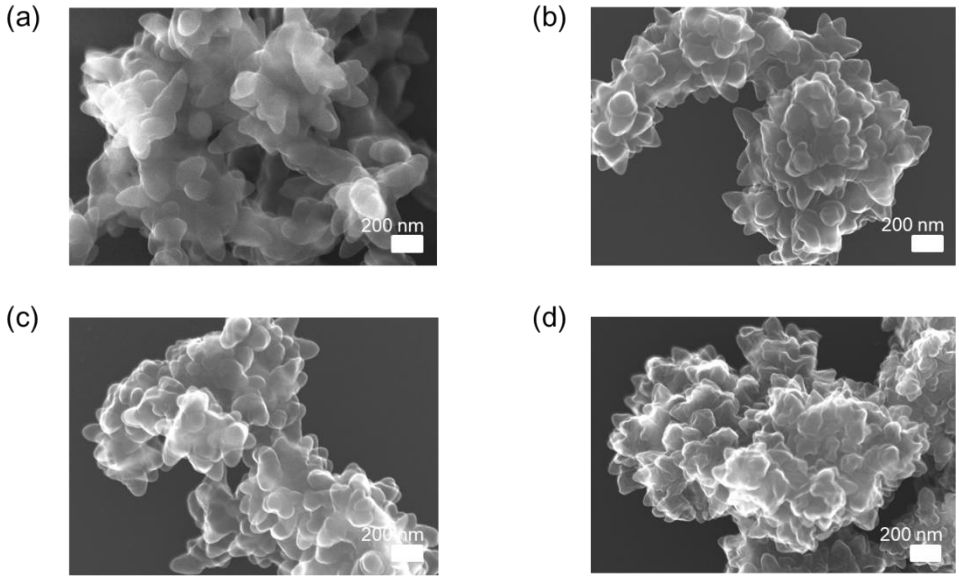


Figure 4. 14. SEM images of (a) TACOF1, (b) TACOF1-600, (c) TACOF1-700 and (d) TACOF1-800.

TEM 観察において EDX マッピング分析を行った結果（Figure 4. 15.）、炭化 TACOF1 は炭化温度の違いに関わらず C と N 原子が粒子中に均一に分布していることがわかった。各元素 EDX 強度から量論的な比較を行った結果（Table 4. 1.）、炭化温度が増加するにつれ、炭素の割合の増加と窒素の割合の減少が生じる傾向が観測された。この結果は、XPS 測定から見積もられる存在割合と良い一致を示した。

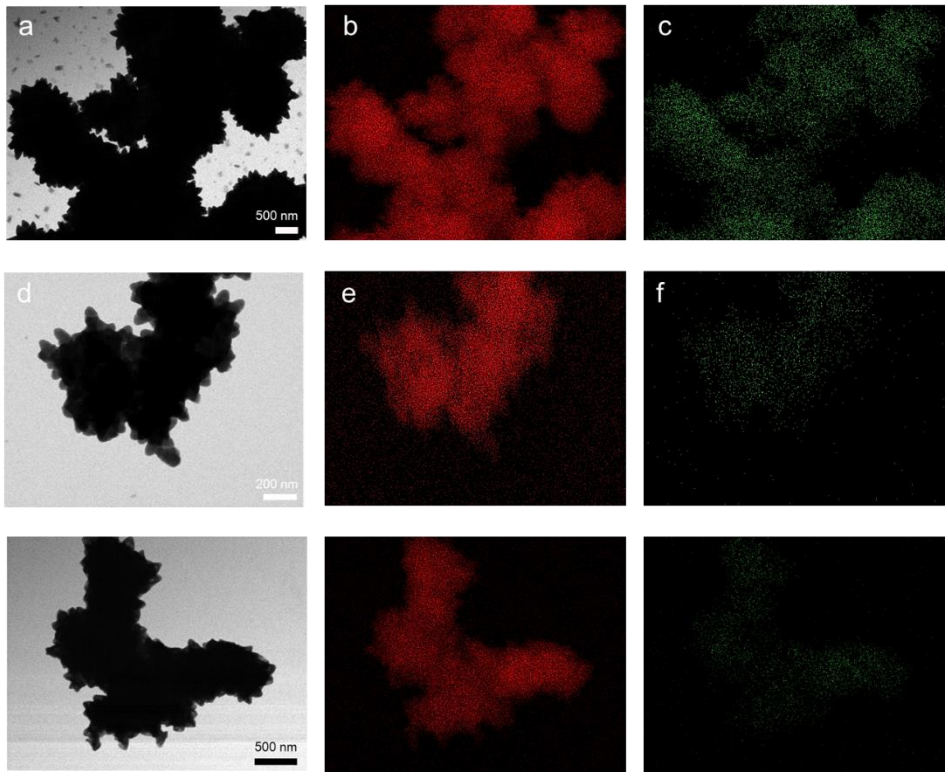


Figure 4. 15. TEM images and elemental mapping images (red: carbon, green: nitrogen) of (a) TACOF1-600, (b) TACOF1-700 and (c) TAOCF1-800.

Table 4. 1. Results of quantitative analysis (at.%) of TACOF1. TACOF1-600, TACOF1-700 and TACOF1-800 calculated by TEM-EDX and XPS measurements.

	EDX			XPS		
	C (at.%)	N (at.%)	N/C	C (at.%)	N (at.%)	N/C
TACOF1	64.80	27.42	0.42	88.02	11.98	0.136
TACOF1-600	69.06	19.40	0.28	94.89	5.11	0.054
TACOF1-700	71.32	14.75	0.21	96.51	3.49	0.036
TACOF1-800	79.24	11.09	0.14	97.25	2.75	0.028

続いて、ACOF1-800 と TACOF1-800 の C と N 元素の存在比と N/C 値を XPS 測定と EDX 測定でそれぞれ比較した（Table 4. 2.）。N/C 値は ACOF1 では 0.31→0.082（EDX 分析、減少率：73.5%）と 0.22→0.019（XPS 分析、減少率：91.4%）であったのに対して、TACOF1 では 0.42→0.14（EDX 分析、減少率：66.7%）と 0.136→0.028（XPS 分析、減少率：79.4%）であった。この結果は同じ炭化温度であっても TACOF1 が ACOF1 に比べ、より低い窒素の減少率を示していることを意味する。よって、トリアジン骨格を COF 骨格内に導入したことで、窒素ドープ量の向上が可能になることが明らかになった。

Table 4. 2. Results of Quantitative analysis (at. %) of ACOF1, ACOF1-800, TACOF1, and TACOF1-800 calculated by TEM-EDX and XPS measurements.

	EDX			XPS		
	C (at.%)	N (at.%)	N/C	C (at.%)	N (at.%)	N/C
ACOF1	76.21	23.79	0.31	81.67	18.33	0.22
ACOF1-800	92.38	7.62	0.082	98.09	1.91	0.019
TACOF1	70.27	29.73	0.42	88.02	11.98	0.136
TACOF1-800	87.72	12.28	0.14	97.25	2.75	0.028

N_2 吸着曲線から（Figure 4. 16a）、炭化前の TACOF1 と比較すると炭化後には吸着量が減少する傾向がみられた。Figure 4. 16b に示す低圧領域の拡大図において、TACOF1-800 は比較的低い相対圧（$p/p_0 < 0.001$）で吸着量の急激な増加が見られた。これは細孔壁と窒素ガス分子間の強い相互作用によるミクロ孔充填（micropore filling）による現象[8, 18]であると報告されていることから、孔径の小さいミクロ孔（孔径 <~1 nm）が比較的多く形成されていることが示唆された。TACOF1-600 と TACOF1-700 では吸着量は低いものの、低圧領域において同様な挙動が見られており、これらの場合にもミクロ孔が存在していると考えられる。TACOF1 ではミクロ孔充填以外にも p/p_0 = 0.01-0.15 において多層吸着による段階的な吸着量変化が観測されて、共同充填（cooperative filling）が起きている挙動が観測された。この挙動は比較的大きいミクロポア（~1 nm < 孔径 <2 nm）や、小さいメソポア（孔径 <~2.5 nm）は共存している場合に観測されるものである[19]。

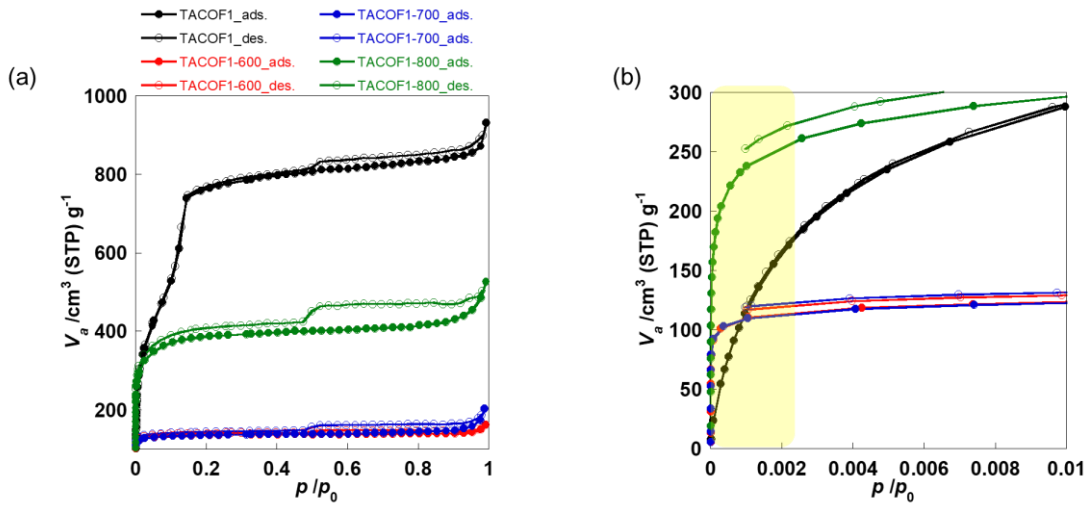


Figure 4. 16. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of TACOF1, TACOF1-600, TACOF1-700, and TACOF1-800. (b) A detail of the isotherms in the p/p_0 range lower than 0.01.

また吸脱着において、炭化の有無に関わらず全てのサンプルにおいてヒステリシスが観測された（Figure 4. 17.）。ヒステリシスは主にメソポアでの毛管凝縮と関連付けられることが多い[8, 20]。この現象に関する研究は、細孔形状を仮定し、そのモデルにおける凝縮と蒸発の不可逆プロセスの解析において行われている[19]ため、ヒステリシスの形状から細孔の形状や構造を類推できる。その結果、今回観測されたものは H4 型と考えられるヒステリシスであった。このタイプのヒステリシスはミクロ孔やメソ孔が共存した階層的構造を有するカーボンや、メソポーラスゼオライト、ゼオライト結晶集合体で主に観測されている[18]。つまり TAOCF1 ならびに炭化 TACOF1 はミクロ孔とメソ孔からなる階層構造を有していると考えられる。

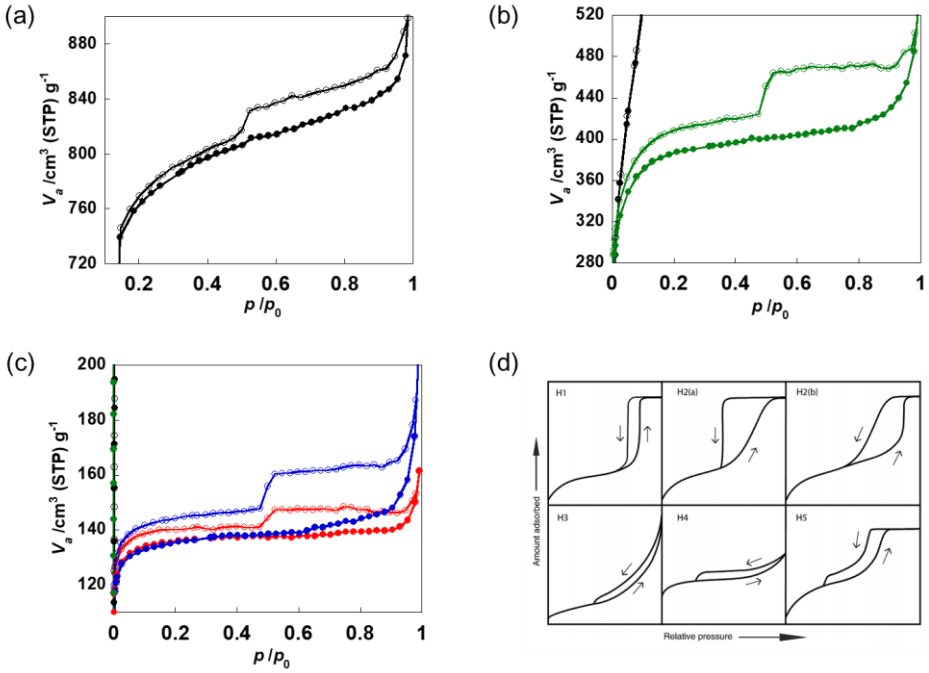


Figure 4. 17. Enlarged N_2 adsorption-desorption isotherms emphasize the hysteresis loops of (a) TACOF1, (b) TACOF1-800, (c) TACOF1-700 and TACOF1-600.

BET 法により比表面積を算出した結果を Table 4. 3. に示す。TACOF1-800 は比較的高い比表面積（1194 m^2 g^{-1}）を有していたのに対して、TACOF1-600 と TACOF1-700 は 545 m2 g-1 と 549 m2 g-1 と炭化前の TACOF1 の表面積（1635 m^2 g^{-1}）に比べて半分以下の低い比表面積となった。細孔容積を算出したところ TACOF1-800 は高い全細孔容積（1.02 cm^3 g^{-1}）を示したのに対して、TACOF1-600 と TCOF1-700 はその半分以下の低い容積（0.36 cm^3 g^{-1} と 0.40 cm^3 g^{-1}）であった。NLDFT 法による細孔分布解析（Figure 4. 18.）を行った結果では、炭化温度の違いに関わらず炭化 TACOF1 のすべてで 1 nm 付近のシャープなピークと 2 nm と 20 nm 付近にそれぞれブロードなピークが観測された。つまり炭化 TACOF1 は階層的（hierarchical）細孔構造を形成していることがわかった。特にメソ孔の容積は TACOF1-800 において 0.44 cm^3 g^{-1} となり、TACOF1-600 と TACOF1-700 のメソ孔容積（< 0.1 cm^3 g^{-1}）に比べて遥かに高い値を示した。

以上の結果から、炭化温度 800 ºC においては 600 ºC や 700 ºC に比べて階層的な多孔構造を有する窒素ドープ炭素材料を形成できることがわかった。

Table 4. 3. Pore characteristics of pre- and post-carbonized COF.

sample	S_{BET} [a] ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} [b] ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} [b] ($cm^3 g^{-1}$)
TACOF1	1635	0.59	0.36
TACOF1-600	545	0.31	0.045
TACOF1-700	549	0.32	0.083
TACOF1-800	1194	0.58	0.44

[a]Surface area calculated by BET method. [b]Volumes of micro- and meso-pore calculated by NLDFT method.

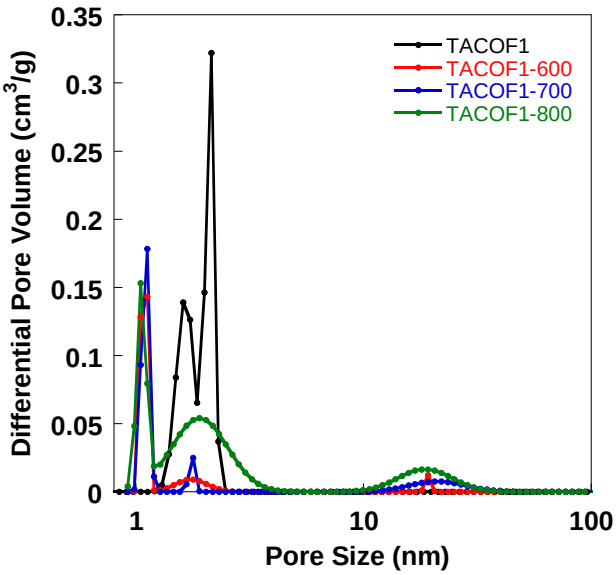


Figure 4. 18. Pore size distribution of TACOF1 carbonized at different temperatures.

4.3.3. TACOF1 の炭化過程における熱分析

前節までで観測された TACOF1 の炭化温度の違いがもたらす多孔炭素構造の変化をより詳細に検討するために、炭化 ACOF1 の炭化プロセス解析に利用した TGA と EGA-MS 測定を組み合わせた熱分析を行った。

TGA 曲線ならびに EGA-MS チャートのグラフを Figure 4. 19. に示す。TACOF1 の TGA 曲線では、360 ºC と 560 ºC に重量減少が観測され、その温度領域において EGA-MS のシグナルが観測されたことから、化学的ン反応が生じることでガス発生が起きていることが示唆された。EGA サーモグラムでは 360 °C と 600 °C 付近の 2 つの領域でピークが観測されており、それらの領域での MS スペクトル（Figure 4. 20.）からは、360 ºC の初期段階（stage1）では、m/z = 28 の成分が主に観測され、これは ACOF1 の時と同様の結果であった。そのため、ここでの反応はアジン結合の熱分解による N_2 ガス発生が起きていると考えられる。600 °C の第 2 段階（stage 2）では m/z = 27、44、103、117、128 などの複数種かつ比較的大きい分子量に対応する成分が検出された。これらの m/z 値に対応するものとして、HCN（m/z = 27）と CO_2（m/z = 44）ガス、芳香族化合物（Figure 4. 21.、m/z = 103, 118, 128）が考えられる。このことから、600 °C や 700 °C での炭化処理では、これらの有機分子の揮発成分が生成している過程と同時に炭化を行っているのに対し、800 °C ではそのような揮発成分生成反応後またはそれらの反応よりも、芳香環の縮合や炭素構造の再配列など炭化反応が優位に起こる条件での炭化となったことから、ミクロな多孔構造が保持された炭素構造体が形成されたと考えられる。

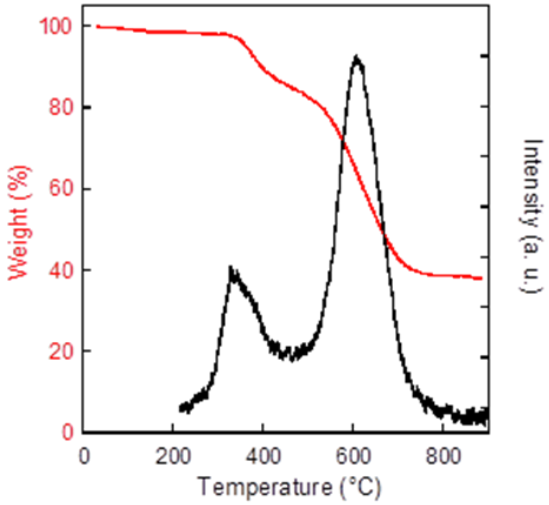


Figure 4. 19. TGA curve (red) and EGA thermogram of TACOF1 (black).

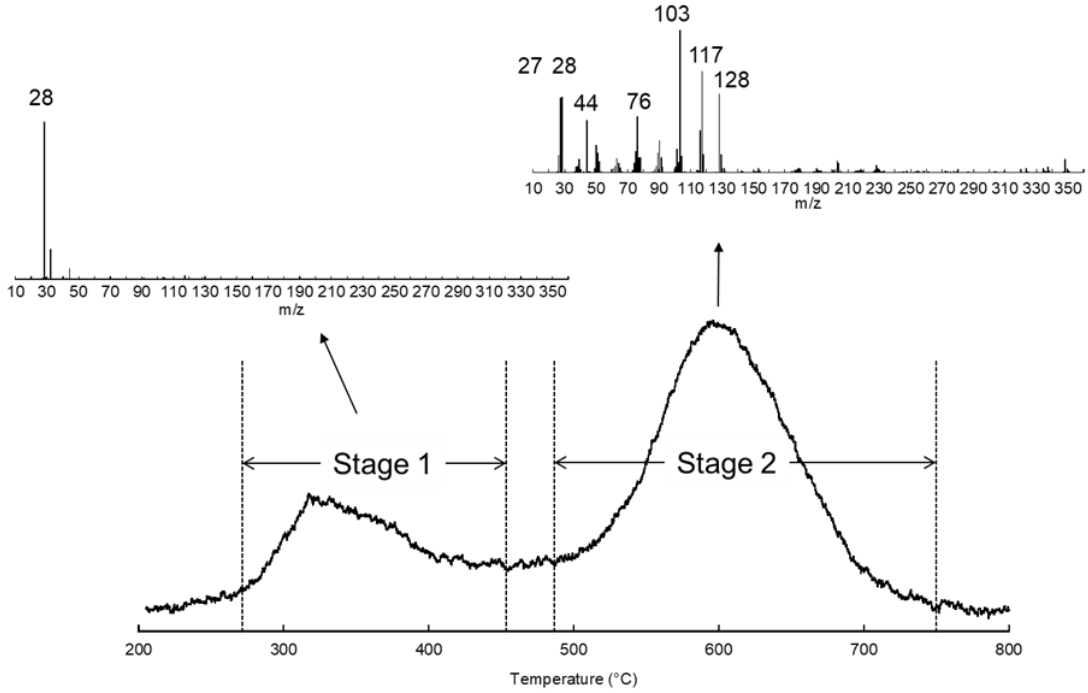


Figure 4. 20. EGA thermogram and extracted mass chromatograms of TACOF1.

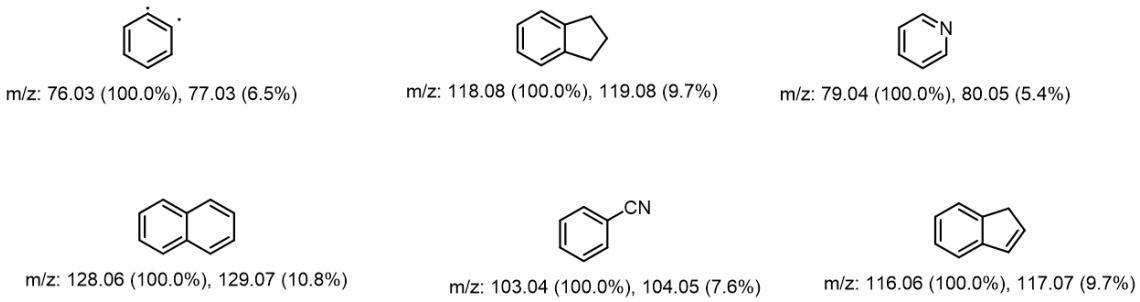


Figure 4. 21. Predicted aromatic compounds generated around 600 °C during the pyrolysis of TACOF1.

4.4. 結論

本章では、COF の分子骨格内にトリアジン構造を導入して窒素含有量を増加させ、炭化時にミクロ孔形成に寄与することを見出したアジン結合を組み込んだ TACOF1 を使い、炭化後の多孔構造やドープ構造に対する効果を検証した。800 °C で炭化を行ったものでは、TACOF1-800 の I_G/I_D 値が 1.34 であったのに対して、ACOF1-800 は 0.92 となり、グラフィティックな炭素構造がより形成されていることを示唆する結果が得られた。これは COF の 2 次元シート構造の平面性がトリアジン骨格の導入により向上し、シート間のパッキングが密になるなどの作用によってグラフィティックな構造の精製が優位になった可能性が示唆された。また XPS ならびに TEM-EDX により窒素の導入率や窒素/炭素比（N/C）を比較したところ TACOF1-800 が ACOF1-800 よりも窒素含有量が増加した。

導入された窒素の構造を N1s スペクトルから評価した結果、炭化温度を 600 °C から 700 °C、800 °C へと上昇させるにつれ、pyridinic N と pyrrolic N の割合は減少し、graphitic N の割合は増加する傾向が観測された。N/C 値に関しては、炭化温度が高くなるほど減少し、窒素の残存量が低下する傾向が観測され、これは一般に炭化温度が高温になるほどドープ量が減少するという報告と一致していた。以上より、炭化温度により窒素ドープ状態に変化は見られるが、異なる含窒素構造を COF の分子骨格内に組み込むことによって窒素ドープ量や構造を変化できることがわかった。

細孔構造については炭化温度の違いによる影響が強く現れ、TACOF1-800 は高い比表面積（1198 $m^2\ g^{-1}$）を有することがわかった。一方で TACOF1-600 と TACOF1-700 は TACOF1-800 と比べて、比表面積が減少し、メソ孔容積については非常に小さい（<0.1 $cm^3\ g^{-1}$）ものとなった。発生分析を組み合わせた熱分析により、今回観測された炭化温度の違いによる多孔構造の変化を検証したところ、360 ºC 付近では ACOF1 のミクロ孔形成にも寄与したと考えられるアジン結合の熱分解に伴う N_2 ガス発生が観測され、600 ºC 付近では HCN や CO_2 ガスの、芳香族化合物などの有機成分の揮発が検出された。600 °C や 700 °C での炭化処理では、これらの有機分子の揮発が炭化反応と競合して起きるのに対して、800 °C ではそのような揮発成分生成反応後またはそれらの反応よりも芳香環の縮合や炭素構造の再配列など炭化反応が優位に起こる条件での炭化となったことで、生成した多孔構造に違いが生じたと考えられる。以上のことから、本分析技術をもとに、これまで経験的もしくは炭化後の生成物の物性評価から決められていた炭化温度についても分子論的な議論からの最適化が可能になることが期待され、多孔炭素構造の合成技術が開発できるであろう。

参考文献

1 L. Zhao, L. Z. Fan, M. Q. Zhou, H. Guan, S. Qiao, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5202-5206.

2 K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760-764.

3 P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333-13337.

4 H. Chen, F. Sun, J. Wang, W. Li, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8318-8328.

5 V. S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8508.

6 A. K. Sekizkardes, S. Altarawneh, Z. Kahveci, T. İslamoğlu, H. M. El-Kaderi, *Macromolecules* **2014**, *47*, 8328-8334.

7 N. E. Mircescu, M. Oltean, V. Chiş, N. Leopold, *Vib. Spectrosc* **2012**, *62*, 165-171.

8 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.

9 P. Schneider, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *129*, 157-165.

10 F. Haase, K. Gottschling, L. Stegbauer, L. Germann, R. Gutzler, V. Duppel, V. Vyas, K. Kern, R. Dinnebier, B. Lotsch, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1354-1361.

11 R. Waltman, J. Pacansky, C. Bates Jr, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1799-1804.

12 D. Y. Osadchii, A. I. Olivos-Suarez, A. V. Bavykina, J. Gascon, *Langmuir* **2017**, *33*, 14278-14285.

13 D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr, *Carbon* **2009**, *47*, 145-152.

14 Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, *J. Power Sources* **2013**, *227*, 300-308.

15 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390-5391.

16 P. Zhang, F. Sun, Z. Xiang, Z. Shen, J. Yun, D. Cao, *Energ. Environ. Sci.* **2014**, *7*, 442-450.

17 G. Zhao, Y. Fang, W. Dai, N. Ma, *RSC Advances* **2017**, *7*, 21649-21654.

18 K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Garcia-Martinez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389-414.

19 S. Mascotto, D. Wallacher, A. Brandt, T. Hauss, M. Thommes, G. A. Zickler, S. S. Funari, A. Timmann, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2009**, *25*, 12670-12681.

20 A. Grosman, C. Ortega, *Langmuir* **2005**, *21*, 10515-10521.

5 章

COF の炭化により合成した多孔性炭素材料の電気化学的性能評価

（キャパシタ特性と ORR 触媒作用）

5.1. 序

前章までに COF の分子構造を部分的に変化させた一連の COF を使い、炭化によって得られる多孔性窒素ドープ炭素材料における多孔構造や窒素ドープ構造に対する影響について検証を行い、炭化物の構造要素（比表面積や細孔構造、窒素含有率など）に作用する因子を見出した。

以上により、単一ミクロ孔やミクロ孔とメソ孔が共存した階層的多孔構造の形成や窒素ドープ構造の違いなどを有した多様な多孔性窒素ドープ炭素材料を得たことから、電気化学的エネルギーデバイスへの応用と高機能化の観点から、キャパシタ特性ならびに ORR 触媒としての機能評価を行い、得られた炭素材料の構造との性能との関係性を明らかにすることとした。

5.2. 実験

5.2.1. 使用試薬

0.1 M KOH	(容量分析用、WAKO)
2-propanol	(精密分析用, Wako)
Milli-Q 水	
CB/Pt 37.7%	(田中貴金属)
Nafion ® perfluorinated resin solution, 20wt.%	(Sigma Aldrich)

5.2.2. 使用機器

RRDE 用白金リング-GC ディスク電極	（BAS Inc.）
ALS 電気化学アナライザー	（ALS760D、BAS Inc.）

5.2.3. キャパシタ性能評価

<u>キャパシタ容量の算出</u>

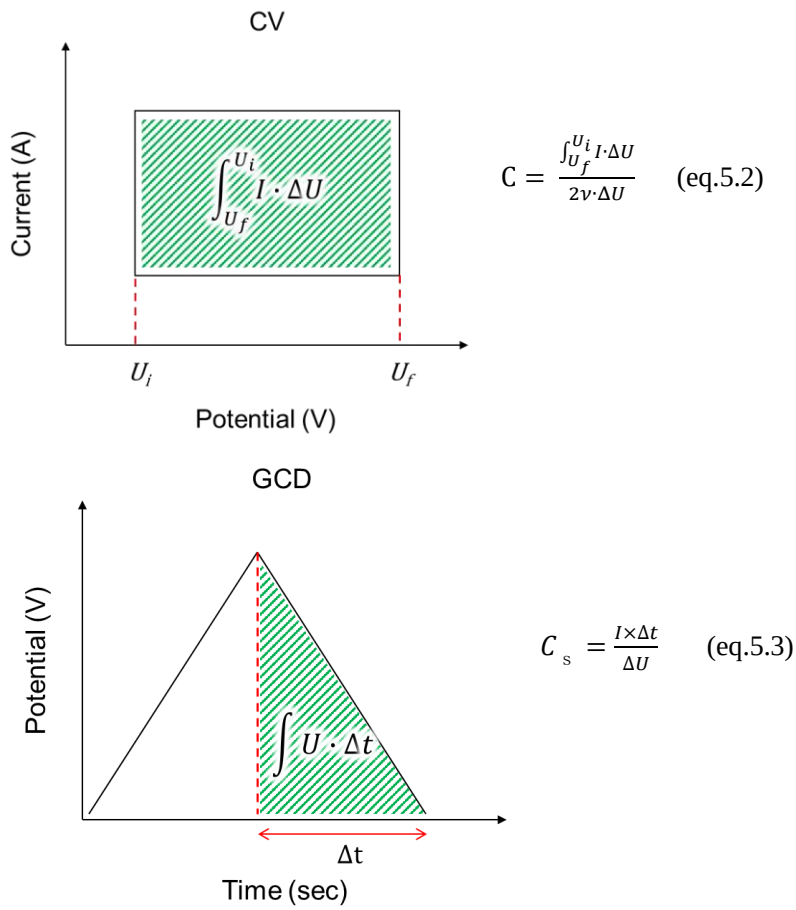
キャパシタ開発においては、一般にキャパシタセルとしての性能評価が行われ、エネルギー密度や出力密度、サイクル寿命などの実用的な視点からの物性評価が行われる。しかしながら、電極材料上での化学現象を評価して本質的な物性に関する知見を得ることを目的とする場合、3 極式電気化学測定系（ハーフセル）を利用する。この方法では少量サンプルでも評価が可能になる利点もある。ここでの測定には回転ディスクリング電極を用いた。

キャパシタ容量は単位電圧当たりに蓄えられた電荷として与えられ、それを電極に担持した活物質量で割ることにより、質量換算容量（重量比容量 C_s、F/g）が求められる。

$$C_{\mathrm{s}} = \frac{C}{m} = \frac{Q}{U \cdot \mathrm{m}} \quad \text{(eq. 5.1)}$$

ここでは、C (F) は測定容量、m (g) は電極活物質の総質量、Q (C)は電荷量、U (V) は CV の電位である。

C はサイクリックボルタメトリー（CV）や定電流充放電測定（GCD）から算出でき、それぞれ以下を用いる（**エラー! 参照元が見つかりません。**.、ν (V/s) は掃引速度、I (A) は充放電時の電流、Δt (s) は放電時間）。



$$C = \frac{\int_{U_f}^{U_i} I \cdot \Delta U}{2\nu \cdot \Delta U} \quad \text{(eq.5.2)}$$

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta U} \quad \text{(eq.5.3)}$$

Figure 5. 1. Ideal profiles of cyclic voltammogram (top) and galvanostatic charge-discharge curve (bottom) for a capacitive performance measurements.

Trasatti 法による電気二重層容量（C_{EDL}）と疑似容量（C_P）の算出[1, 2]

酸素、または窒素を含む官能基が起こす酸化還元反応は、キャパシタ容量に寄与する。この反応は電極—電解液界面に形成する電気二重層の生成速度に比べて遅いため、金属酸化物外側の電気化学活性サイトを推定する手法と同様な解析により疑似容量と電気二重層容量を区別することが可能となる。

材料の重量比容量の逆数（${C_s}^{-1}$）と掃引速度の平方根（$\nu^{1/2}$）をプロットした場合、以下の式に表されるように線形な関係が得られる。

$$ {C_s}^{-1} = constant \cdot \nu^{1/2} + {C_T}^{-1} \qquad \text{(eq. 5.4)} $$

ここで、C_sとν、C_Tはそれぞれ実測の重要比容量と掃引速度、全容量となる。この際の全容量は、電気二重層容量と疑似容量の合計である。

さらに重量比容量（C_S）と掃引速度の平方根の逆数（$\nu^{-1/2}$）についても線形関係があり、以下の式で表わされる。

$$ C_S = constant \cdot \nu^{-1/2} + C_{EDL} \qquad \text{(eq. 5.5)} $$

ここでのC_{EDL}は電気二重層容量である。C_TからC_{EDL}を引いた値が C_P となる。

分散液の調整

炭化 COF (2.0 mg) に 2-Propanol (1.6 mL)、MilliQ 水 (0.4 mL)、5 wt% Nafion (5.43 μl,) を加えてバス型ソニケーターで分散させ、1 mg/ml の濃度の分散液を調製した。この溶液を GC 電極 (直径 4mm) にキャスト (50 μL) して乾燥させた。この電極を作用極とし、CV ならびに GCD 測定を行った。

電極触媒インク作製条件

分散溶媒: 2-propanol/H_2Oの混合溶媒（v/v=80:20）
触媒インク濃度: 1 mg/mL
キャスト量×キャスト回数: 5 μL×10回

測定条件
RRDE 用白金リング-GC ディスク電極
(GC ディスク電極部 4.0 mm、 GC と白金リングの間 1mm、Pt リングの電極部 1 mm)
電解質：KOH 水溶液 (6.0 M)
参照極：Ag/AgCl 電極 (sat.KCl)
対極：Pt

CV 測定
掃引速度：5 ~ 100 mV/s
測定範囲：-1.0 ~ 0.0 V vs Ag/AgCl

GCD 測定
電流密度：0.05 ~ 50 A/g

5.2.4. ORR 活性評価

燃料電池における触媒反応を評価する場合、アノード極、カソード極、電解質膜を接合した膜電極複合体（MEA）を作製し、それをセルに組み込み、水素と酸素（空気）を流しながら燃料電池としての発電能力を評価することが、最も使用される条件に近い評価方法とされている。その一方で、片側の電極で起こる触媒作用を詳細に検討することを目的とする場合、化学的に反応メカニズムを検証でき、かつ、ごく少量のサンプル量でも評価できる方法として、Figure 5. 2. に示すような回転ディスクリング電極を用いた 3 極式電気化学測定が用いられる。この方法では、電極を回転させることにより、電気化学反応における物質移動速度を制御できるため、理論的考察に有用な実験系と言える。

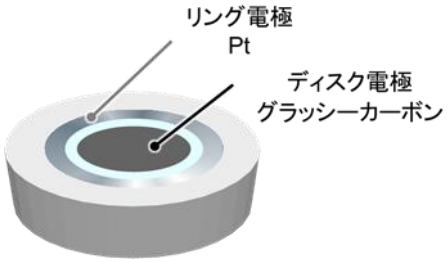


Figure 5. 2. Illustration of the rotating ring disk electrode (RRDE).

回転ディスク電極を用いる場合、反応電子数の解析が可能であり、

Koutecky-Levich 式 ： $\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{0.5}}$ $B = 0.2nF(D_{O_2})^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}$ (eq. 5.6)

を用いて、反応電子数を算出する。各電極の回転数の 1/2 乗の逆数 $\omega^{1/2}$ を x 軸に、ある電位での電流の逆数 i^{-1} を y 軸にプロット（Koutecky-Levich プロット）することで、このグラフの傾きから、その電位での反応電子数 n が分かる。ここで、F はファラデー定数 96,485 (C/mol)、*A* は電極表面積（cm^2）、*D* は反応物質の拡散係数(cm^2/s)、ω は電極回転の角速度(rad/s), ν^{-1} は溶液の動粘度(cm^2/s)、*C**は反応物質のバルク濃度（mol/cm^3）である。回転の角速度 ω (rad/s) は回転数 f (rpm)と $\omega = 2\pi f/60$ の関係にある。ω の単位については、（rpm）を用いる場合には、上式のように B の係数は 0.2 となるが、(rad/s)の場合には、0.62 になることは注意すべきである。

また、リング電極を用いて、ディスク電極で起こった反応の追跡が可能となる。リングディスク電極では次のような反応が生じる（Figure 5. 3.）。

ディスク電極：Ox + e^- → Red (還元反応)
リング電極：Red → Ox + e^-(酸化反応)

ディスク電極上での反応によってディスク電流 i_D が流れ、生成物である還元種 Red はリングで捕獲検出され、リング電流 i_R が流れる。この際、ディスク電極上生成した一部の Red は輸送段階で一部がバルクの溶液中に拡散するため、$|i_D| > |i_R|$という関係になる。
そのため、このディスク電極からリング電極へ反応物質が輸送される割合：捕捉率 Nを知る必要がある。捕捉率(N)はリング電流とディスク電流の絶対値の比として定義（eq. 5.7）され、今回の解析では、これまでに算出された値である 0.536 を使用している。

$$\text{捕捉率}\ \boldsymbol{N} = -\frac{i_D}{i_R} \qquad \text{(eq. 5.7)}$$

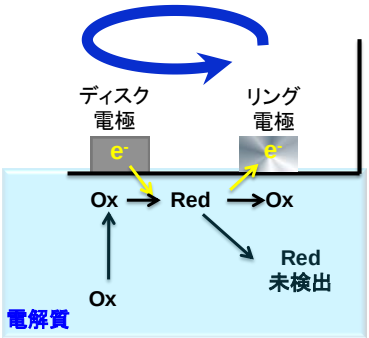


Figure 5. 3. Reaction system of the electrochemical measurement by using RRDE.

ORR 反応においては、酸素から水が生成する反応（4 電子還元反応）の他に、副反応として、過酸化水素が生成する反応（2 電子還元反応）の二つの経路が存在する。リング電極の存在により、過酸化水素発生率が算出できる。ここでは化学反応は以下のようになる (Figure 5. 3.) 。

ディスク電極：O_2+ $2H^+$ + e^- → H_2O_2（副反応：2 電子還元）
リング電極：H_2O_2 → O_2+ $2H^+$ + e^-

この捕捉率Nと i_D、i_R から、発生した過酸化水素発生率 (eq. 5.8) を求めることができる。

$$\%\mathbf{H_2O_2} = \frac{200 i_R/N}{i_D + i_R/N} \quad \text{(eq. 5.8)}$$

また、反応電子数 n は、補足率 N、i_D、i_R を用いることでも算出可能である(eq. 5.9)。

$$\mathrm{n} = \frac{4 i_D}{i_D + i_R/N} \quad \text{(eq. 5.9)}$$

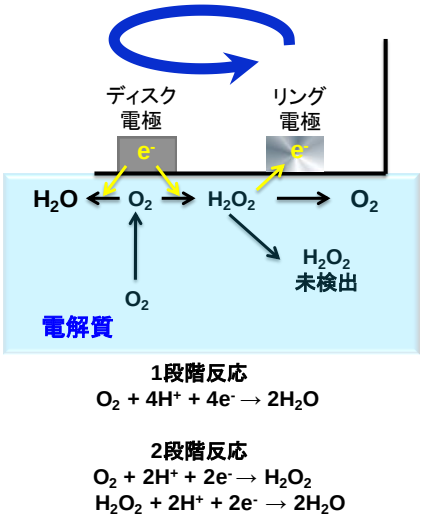


Figure 5. 4. Reaction path and mass transfer of ORR measurement.

以後、ディスクリング電極を用いて Koutecky-Levich 式による解析を行うものでは、以下の値を使用する [3]。

・補足率 N: 0.536
・ファラデー定数 F: 96485.4 $Cmol^{-1}$（mA の場合、C=A×s に注意）
・電解質中の酸素濃度 Co_2: 1.20×10^{-6} $molcm^{-3}$
・酸素の拡散定数 Do_2: 1.90×10^{-5} $cm2s^{-1}$
・溶液の動粘度 ν: 0.01 cm^2s^{-1}
・作用極：回転リングディスク（RRDE）用 Pt リング-グラッシーカーボン (Glassy Carbon) ディスク電極
(BAS Inc.，ＧＣディスク電極部 4.0 mm GC と白金リングの間 1 mm、Pt リングの電極部 1 mm)
・ディスク電極面積: 0.1257 cm^2

電極触媒インク作製条件

分散溶媒: 2-propanol/H2Oの混合溶媒（v/v=80:20）

触媒インク濃度: 2 mg/mL

キャスト量×キャスト回数: 5 μL×4回

測定条件

RRDE 用白金リング-GC ディスク電極

(GC ディスク電極部 4.0 mm、 GC と白金リングの間 1mm、Pt リングの電極部 1 mm)

電解質：KOH 水溶液 (0.1 M)

参照極：Ag/AgCl 電極 (sat.KCl) (potential@25 °C：0.199 V vs. NHE)

対極：Pt

LSV 測定

回転数：400 ~ 1600 rpm

掃引速度：10mV/sec、測定範囲：-1.2 ~ 0.2 V vs Ag/AgCl

リング電極の電位：1.0 V vs Ag/AgCl

5.3. 結果および考察

5.3.1. キャパシタ性能評価（COF1-800 / ACOF1-800 / TACOF1-800）

COF1 ならびに ACOF1、TACOF1 を 800 ºC 10 時間の炭化条件で合成した COF1-800、ACOF1-800、TACOF1-800 を用いて、蓄電性能を評価するために CV 測定と GCD 測定を行った。得られた CV 曲線（Figure 5. 5.、掃引速度：5 mV s^{-1} から 1000 mV s^{-1}）における面積は、ACOF1-800 > COF1-800 > TACOF1-800 の順番に大きくなった。この面積は蓄電容量の違いを反映したものである。5 mV s^{-1} から 200 mV s^{-1} の掃引速度では、典型的な EDLC の形状である矩形に近く 500 mV s^{-1} 以上の高掃引速度においても矩形の大きな歪みは観測されなかったことから、高速応答性に優れた特性を有していると考えられる。続いて、得られた GCD 曲線（Figure 5. 6.、電流密度：0.1 A g^{-1} から 50 A g^{-1}）を用いて、放電曲線から算出された蓄電容量は COF-800、ACOF1-800、TACOF1-800 でそれぞれ 249 A g^{-1}、293 A g^{-1}、124 A g^{-1}（電流密度：0.1 A g^{-1}）となり、CV で観測された面積変化と類似の傾向が観測された。TACOF1-800 に比べて COF1-800 と ACOF1-800 において比較的高い蓄電容量が得られた理由としては、0.7 nm 以下の均一なミクロ孔を形成したことが原因として考えられる。これは、1 nm 以下の細孔内では電解質イオンが脱溶媒のため、特異的な吸着が見られ、より大きな細孔径では観測されない蓄電容量の上昇効果が表れるためである [4-6]。中でも ACOF1-800 は、今回評価した三つの材料の中で最も高い比表面積とミクロ孔容積を示すことから、これらの作用から高い蓄電容量が得られたと予想される。次に、電流密度に対する蓄電容量をプロットしたグラフを Figure 5. 5d に示す。高電流密度（50 A g^{-1}）での容量維持率は COF1-800、ACOF1-800、TACOF1-800 でそれぞれ 66.7%、71.5%、73.1%となり、TACOF1-800 が高い容量維持を示すことがわかった。細孔構造の中でもメソ孔はイオンや物質の速い拡散に寄与することが知られており、メソ孔容積が TACOF1-800 でもっとも高く 0.77 cm^3 g^{-1} となっており、ACOF1-800 の 0.44 cm^3 g^{-1} と COF1-800 の 0.1 cm^3 g^{-1} 以下の値を大きく上回っていたことから、高いメソ孔容積によって高い容量維持率が得られたと考えられる。

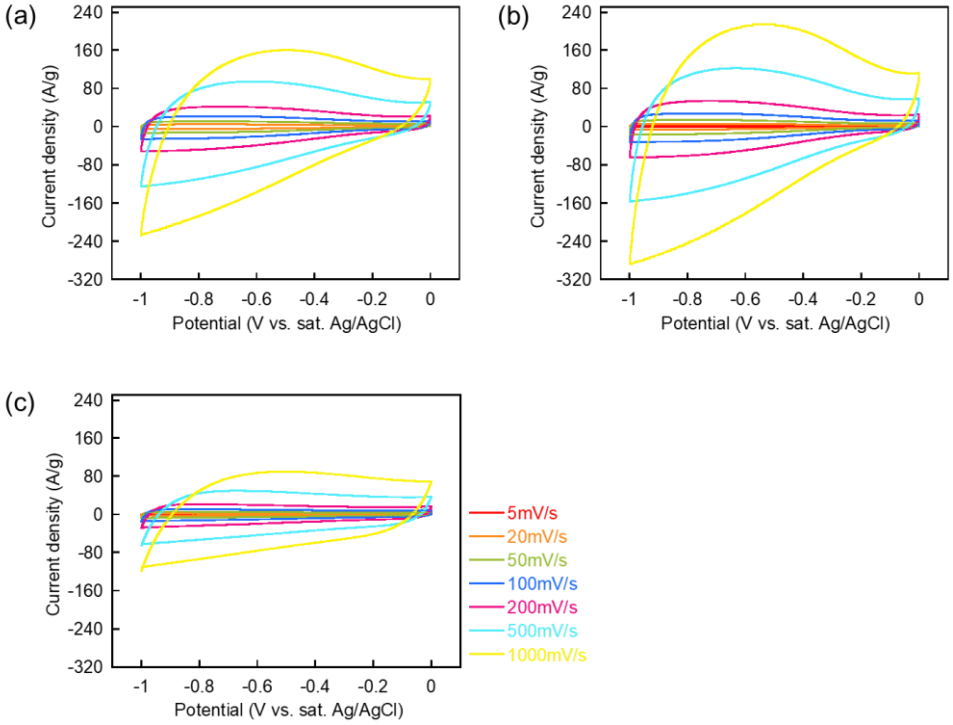


Figure 5. 5. Cyclic voltammogram (CV) curves of (a) COF1-800, (b) ACOF1-800 and (c) TACOF1-800 at different scan rates.

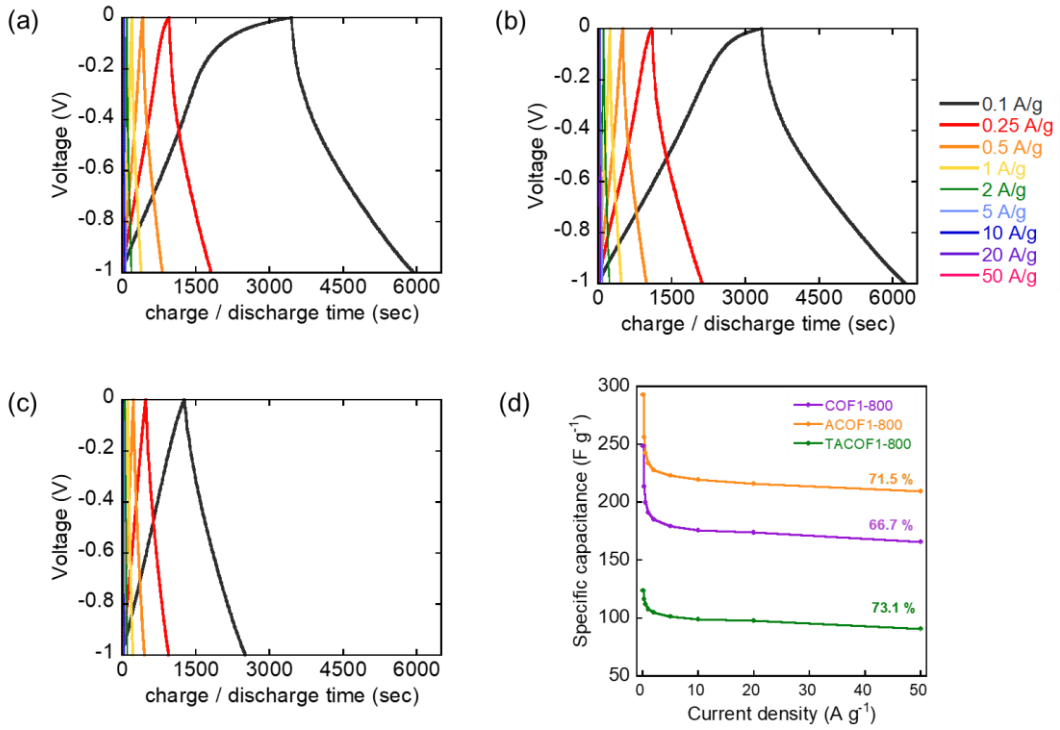


Figure 5. 6. Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of (a) COF1-800, (b) ACOF1-800, (c) TACOF1-800 at different current densities. (d) Specific capacitance as a function of current densities of COF1-600, ACOF1-800 and TACOF1-800.

5.3.2. キャパシタ性能評価（TACOF1-600/700/800）

ここでは、TACOF1-800の高い容量維持特性についてより詳細な検証を行うため、メソ孔容量に大きな違いがみられたTACOF1-600とTACOF1-700とのキャパシタ性能の比較を行った。TACOF1-800 のCV曲線（Figure 5. 7c）の形状は矩形に近く定電流応答性がみられ、電気二重層キャパシタ特性を示しており、高レートでも矩形を維持することから早い充放電特性が観測された。Figure 5. 8c に示すTACOF1-800のGCD 曲線では、電流密度を増加させてもIRドロップはほぼ観測されず、CV測定で観測された応答特性と良い一致を示す結果が得られた。

続いて、TACOF1-600とTACOF1-700の結果について着目すると、Figure 5. 7a-b に示すCV曲線では高い掃引速度において曲線の変形が観測され、電極上の内部抵抗が電気化学応答に影響を与えていることが示された。GCD測定における（Figure 5. 8a-b）の放電曲線においては、明確なIRドロップが見られ、TACOF1-700よりもTACOF1-600でより顕著な影響がみられた。以上は、TACOF1-800と比べて高い拡散抵抗を示しているためだと考えられる。

Figure 5. 8 に示すGCD 曲線から算出された蓄電容量（電流密度：0.1 A g^{-1}）はTACOF1-800、TACOF1-700、TACOF1-600でそれぞれ 117 F g^{-1}、79 F g^{-1}、53 F g^{-1}となり、電流密度0.1 ~ 20 A/g の間の容量維持率については78.7%、27.1%、1.2%となった。以上の結果から、TACOF1-800は高い放電レートにおいても高い容量維持率を示しており、優れた放電レート特性を示すことがわかった。このことから、同一のTACOF1を原料として用い、炭化温度を変化させることによってメソ孔容積が大きく異なったサンプル間（TACOF1-600 : 0.045 cm^3 g^{-1}、TACOF1-700 : 0.083 cm^3 g^{-1}、TACOF1-800 : 0.44 cm^3 g^{-1}）の比較からも、メソ孔容積に応じた充放電のレート特性が観測された。以上より、高レートでの電解質イオンの拡散促進に寄与しうるメソ孔[7]と、キャパシタ性能との関係性を明らかにした。

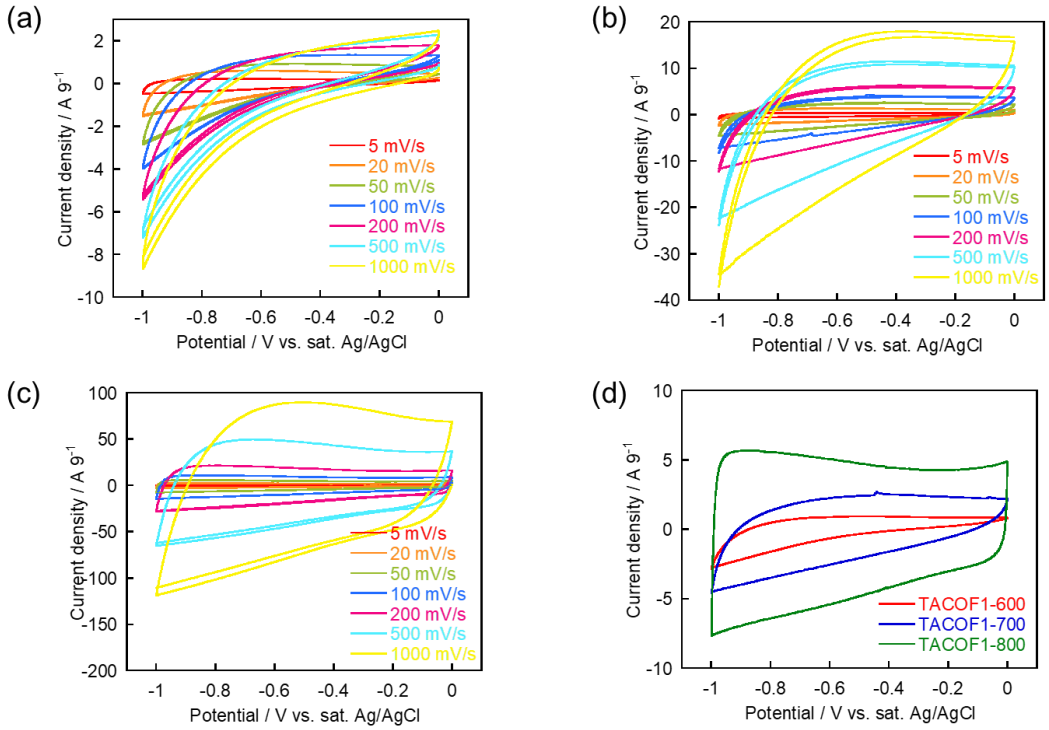


Figure 5. 7. CV curves of (a)TACOF1-600, (b) TACOF1-700 and (c) TACOF1-800 at different scan rates in 6M KOH. (d) CV curves of carbonized TACOF1 at scan rate of 100 V s^{-1}.

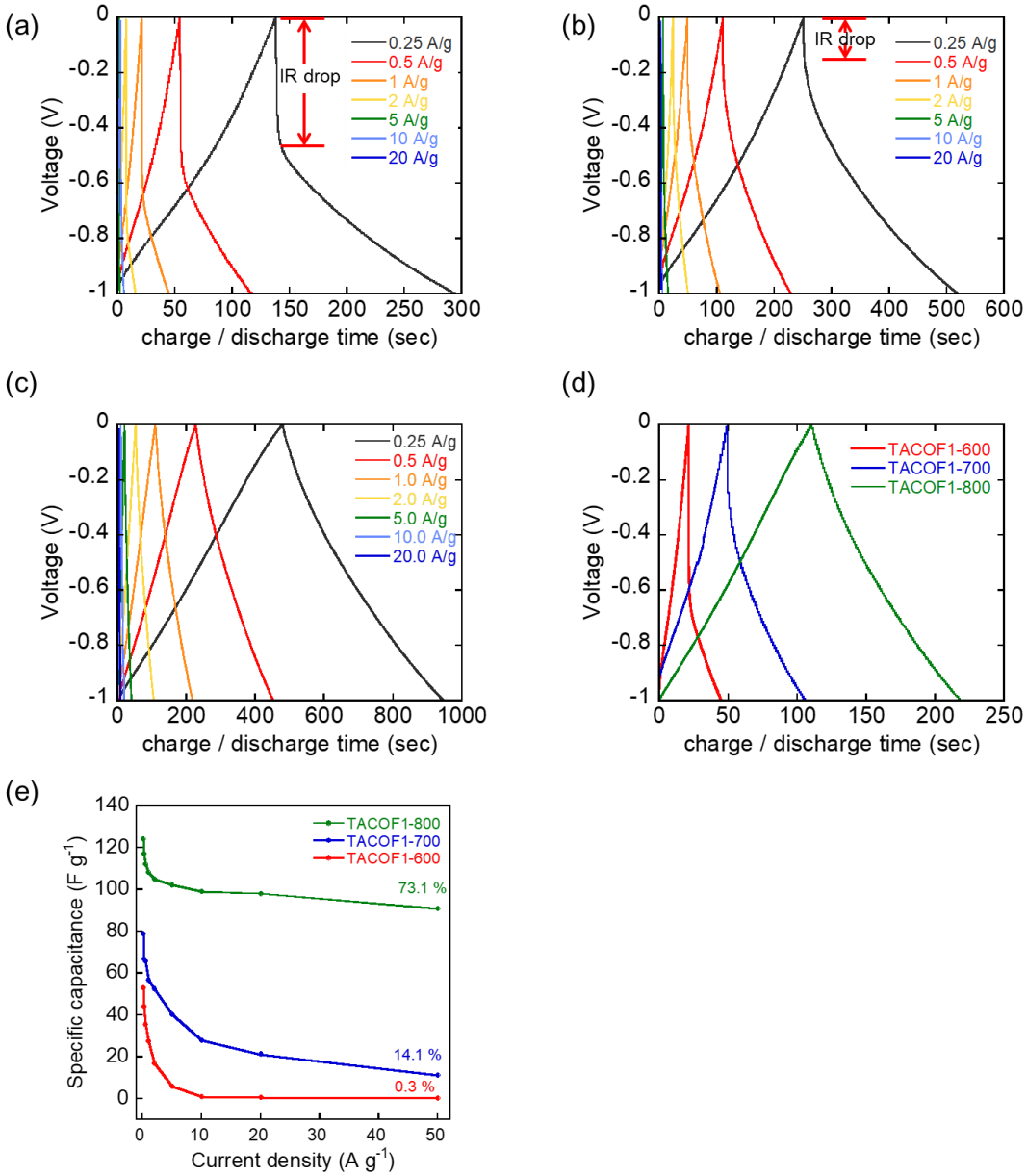


Figure 5. 8. GCD curves of (a) TACOF1-600, (b) TACOF1-700 and (c) TACOF1-800 at different current densities in 6M KOH, (d) GCD curves of carbonized TACOF1 at current density of 1.0 A g^{-1}. (e) the corresponding specific capacitances as a function of current density.

5.3.3. 窒素ドープ構造が異なる炭化 COF が示す疑似容量（C_P）の評価

窒素ドープ構造は疑似容量としてキャパシタ容量の高容量化に寄与しうるが、実際に報告されている窒素ドープ炭素材料について電気二重層（EDLC）と疑似容量（PC）を区別して評価した例はほとんどない。そこで、本研究で作製したドープ構造や多孔構造が異なる COF が示すキャパシタ容量について疑似容量を評価し、構造とキャパシタ特性との関係を調査した。

ここでは、COF1 と ACOF1、TACOF1 の炭化物の蓄電容量において、それぞれ電気二重層容量（C_{EDL}）と疑似容量（C_P）の寄与を評価した。CV 測定（Figure 5. 9.）から得られた蓄電容量（C）と掃引速度（ν）を Trasatti 法によって解析することで、全容量（C_t）と C_{EDL} を算出した。C_P は C_t と C_{EDLC} の差分から求めた値である。実際に測定結果をもとに作成した $C/\nu^{-1/2}$ プロットと $C^{-1}/\nu^{1/2}$ プロット、線形外挿法による近似関数を Figure 5. 11-12 に示す。また、そこから算出された各容量を Table 5. 1. にまとめた

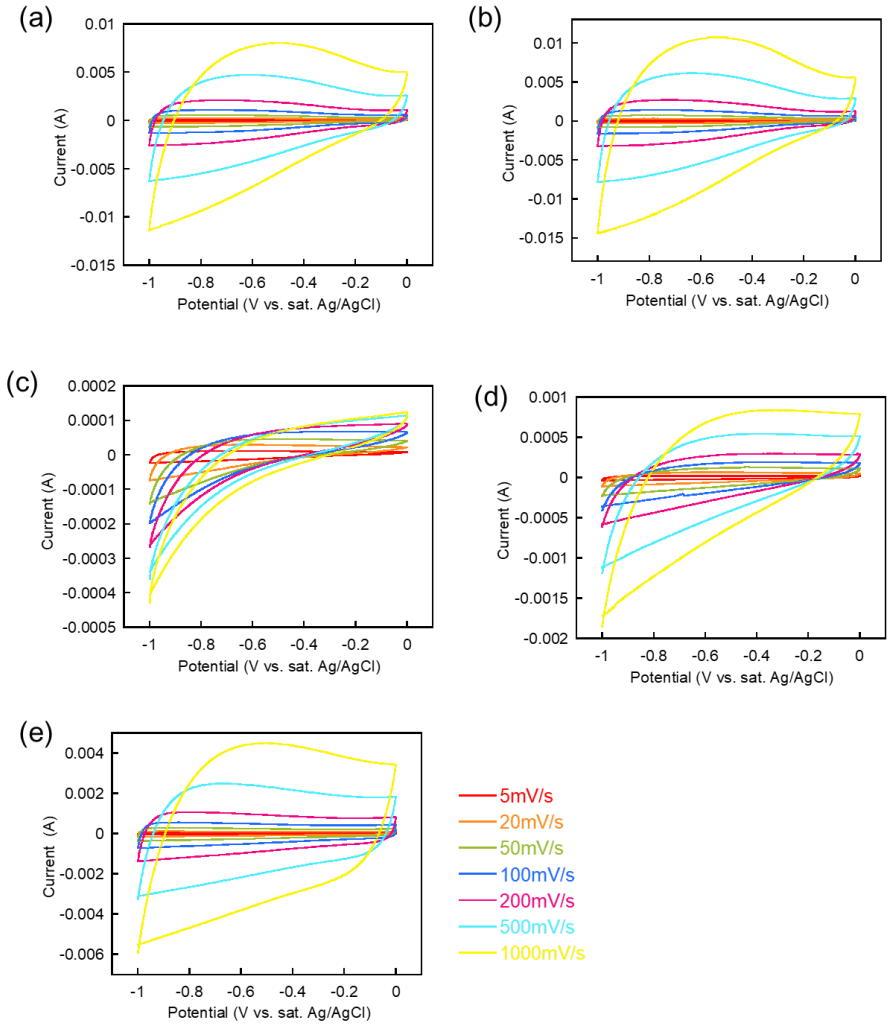


Figure 5. 9. CV curves at different scan rates of (a) COF1-800, (b) ACOF1-800, (c) TACOF1-600, (d) TACOF1-700, and (e) TACOF1-800.

COF1-800、ACOF1-800、TACOF1-800 の C_t はそれぞれ 195 F g^{-1}、238 F g^{-1}、124 F g^{-1} となり、GCD 曲線から算出した蓄電容量の大小関係（5.3.1.節参照、ACOF1-800 > COF1-800 > TACOF1-800）と良い一致を示した。COF1-800 や ACOF1-800 の場合は、蓄電容量において主に EDLC の寄与が全体の 83.9 %と 85.2 %と大きな割合を占めていることがわかった。また、これらはドープ構造の違いがみられるものの（3 章 3.3.2. 節参照）、PC に大きな差はみられなかった。これは疑似容量寄与する酸化還元反応をもたらすと考えられる [2] pyridinic N や prrolyic N の合計が COF1-800 で 0.81 at.% と ACOF1-800 で 0.63 at.% となり、炭化 TACOF1（TACOF1-600: 4.3 at.%、TACOF1-700: 2.9 at.%、TAOCF1-800: 2.0 at.%）に比べて小さいことからドープの効果より EDLC への作用が強く現れたためであると考えられる。

TACOF1 の場合、炭化温度が増加していくにつれ、全体の容量に対する PC の寄与率が 97%、87%、30% と変化した。XPS ならびに EDX 測定における元素分析の結果から、炭化温度が高い程、窒素ドープ量が減少することがわかっている。そのため、以上の結果は、窒素ドープ量と相関があり、窒素のドープ量が多いほど PC の寄与が増大することを示している。また、炭化 TACOF1 では酸化還元反応に寄与することが考えられる pyridinic N や pyrrolic N のドープ構造の割合が多くなっていたことから、COF1-800 や ACOF1-800 よりもその効果が顕著に表れたと考えられる。以上のようにドープ構造の PC への作用を評価したことで、細孔構造や窒素ドープ構造が EDLC と PC に異なった形で寄与して全容量を変化させることがわかった。このことから、EDLC と PC にそれぞれ大きくかかわる要因を抽出し、パラメーター化することで、COF 構造との相関を利用したさらなる高機能化に向けた材料開発が可能になると考えられる。

Table 5. 1. Summary of total specific capacitance (C_t), electrical double layer capacitance (C_{EDL}) and pseudocapacitance (C_P) of carbonized COFs.

	C_t (F g^{-1})	C_{EDL} (F g^{-1})	C_P (F g^{-1})	C_{EDL}/C_t (%)	C_P/C_t (%)
COF1-800	194.6	163.2	31.4	83.9	16.1
ACOF1-800	237.7	202.6	35.1	85.2	14.8
TACOF1-600	88.9	2.9	86.0	3.3	96.7
TACOF1-700	115.0	25.4	89.6	22.1	77.9
TACOF1-800	124.0	87.2	36.8	70.3	29.7

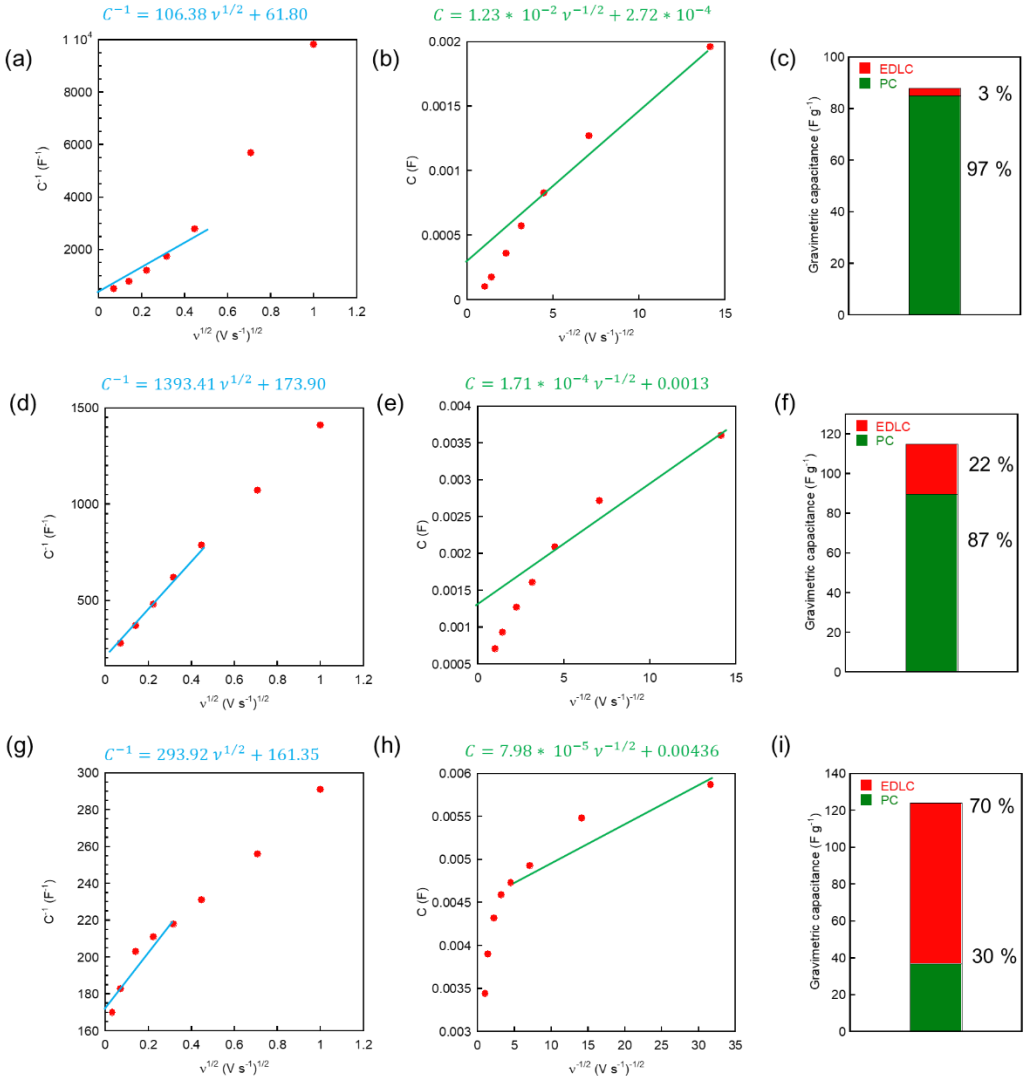


Figure 5. 10. Plot of C as a function of $\nu^{-1/2}$ for (a) TACOF1-600, (d) TACOF1-700, (g) TACOF1-800, and plot of 1/C as a function of $\nu^{1/2}$ for (b) TACOF1-600, (e) TACOF1-700, (h) TACOF1-800. The histograms show the capacitance contribution from electrical double layer capacitance (EDLC) and pseudocapacitance (PC) for (c) TACOF1-600, (f) TACOF-700, and (i) TACOF-800.

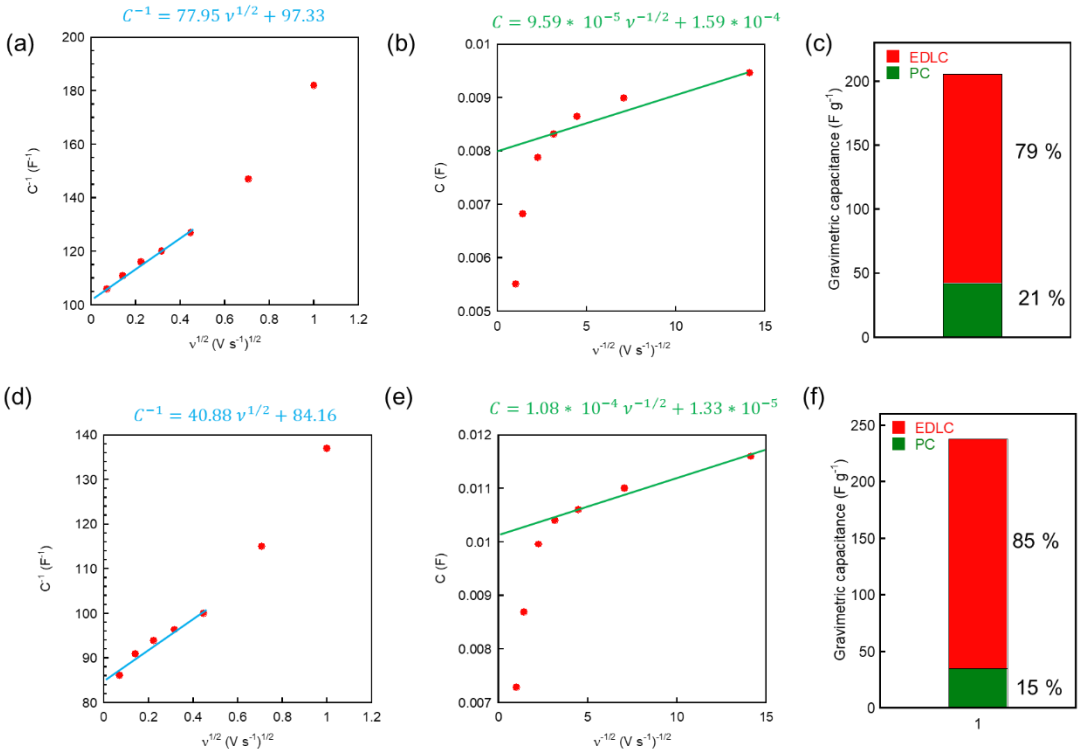


Figure 5. 11. Plot of C as a function of $\nu^{-1/2}$ for (a) carbonized COF1 and (d) carbonized ACOF1, and plots of 1/C as a function of $\nu^{1/2}$ for (b) carbonized COF1 and (e) carbonized ACOF1. The histograms show the capacitance contribution from electrical double layer capacitance (EDLC) and pseudocapacitance (PC) for (c) carbonized COF1 and (f) carbonized ACOF1.

5.3.4. 炭化 COF の構造的特性とキャパシタ性能の関連性

5.3.1-3.節より評価したキャパシタ性能を、構造因子である比表面積、メソ孔容積、C-N 結合の割合などに分け、関係性について議論を行った。

Figure 5. 12a に trasatti 法より算出した各炭化 COF に対する EDLC と PC を示す。EDLC と比表面積の関連性を調べた結果（Figure 5. 12b）、COF1-800 を除いた際、比表面積が増加すれば EDLC も増加する傾向がみられた。この相関性は以下のヘルムホルツの EDLC モデルの式（ε_r：電解質の誘電率、ε_0：真空中の誘電率、A：電極の表面積、d：電気二重層の有効距離）

$$\mathrm{C} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o \mathrm{A}}{d}$$

と良い一致を示すことがわかる。一方で、COF1-800 の比表面積は TACOF1-800 に比べてより低いものの、5 つの炭化 COF の中 2 番目で高い EDLC が観測された。前節でも述べたように 0.7 nm 以下の小さいミクロ孔（ウルトラミクロ孔とも命名）の場合、電解質イオンが部分的に歪み、かつ、脱溶媒和することで特異的な蓄電容量の上昇効果 [4-6] が観測されることが報告されている。つまり、ウルトラミクロ孔が EDLC に大きく寄与すると考えられる。そこで EDLC とウルトラミクロ孔との相関を調べた結果（Figure 5. 12c）、COF1-800 が最も大きい容積（0.16 $cm^3\ g^{-1}$）のウルトラミクロ孔を形成したことから、比較的低い比表面積にも関わらず高い EDLC を達成できたと考えられる。

次に Figure 5. 12d に示すようにイオンの効率的な拡散に寄与すると言われる [7] メソ孔容積と、GCD 測定から算出された容量維持率との相関を調べた。TACOF1 に対してはメソ孔容積が高い程、容量維持率が高く高レート特性を示すことがわかった。ACOF1-800 は最も容量維持率の高い TACOF1-800（73.1 %）のメソ孔容積（0.44 $cm^3\ g^{-1}$）に比べて 2 倍以上の高いメソ孔容積（0.86 $cm^3\ g^{-1}$）を有していたが、2 番目で高い容量維持率（71.5 %）を示した。その原因としては、ACOF1-800 の SEM 像（3 章参考）から見られた、ファイバ状粒子間の隙間における N_2 ガスの吸着がメソ孔容積として反映されたことが考えられる。また COF1-800 はメソ孔容積（0.003 $cm^3\ g^{-1}$）が低いものの、より高いメソ孔容積をもつ TACOF1-600 と TACOF1-700（0.08 cm^3 と 0.03 cm^3）に比べて高い容量維持率を示した。高いレート特性のためには高い電気伝導率が必要であることが知られている [8, 9]。その観点から、電気伝導率に関与すると考えられる graphitic N[9] について容量維持率との相関をみると（Figure 5. 12e）、COF1-800 の方が最も高い割合の graphitic N をもつことがわかった。これより、graphitic N の割合が COF1-800 の容量維持率に影響していることが示唆される。

続いて PC と窒素割合との相関を調べた。C-N 結合の中でも、酸化還元反応による疑容量効果に寄与すると考えられる pyridinic N と pyrrolic N[2] の割合に注目した。Figure 5. 12f に示すようにこれらの C-N 結合の割合が高いほど、PC が高くなることから、pyridinic N と pyrrolic N の C-N 結合が PC と相関があることが明らかとなった。

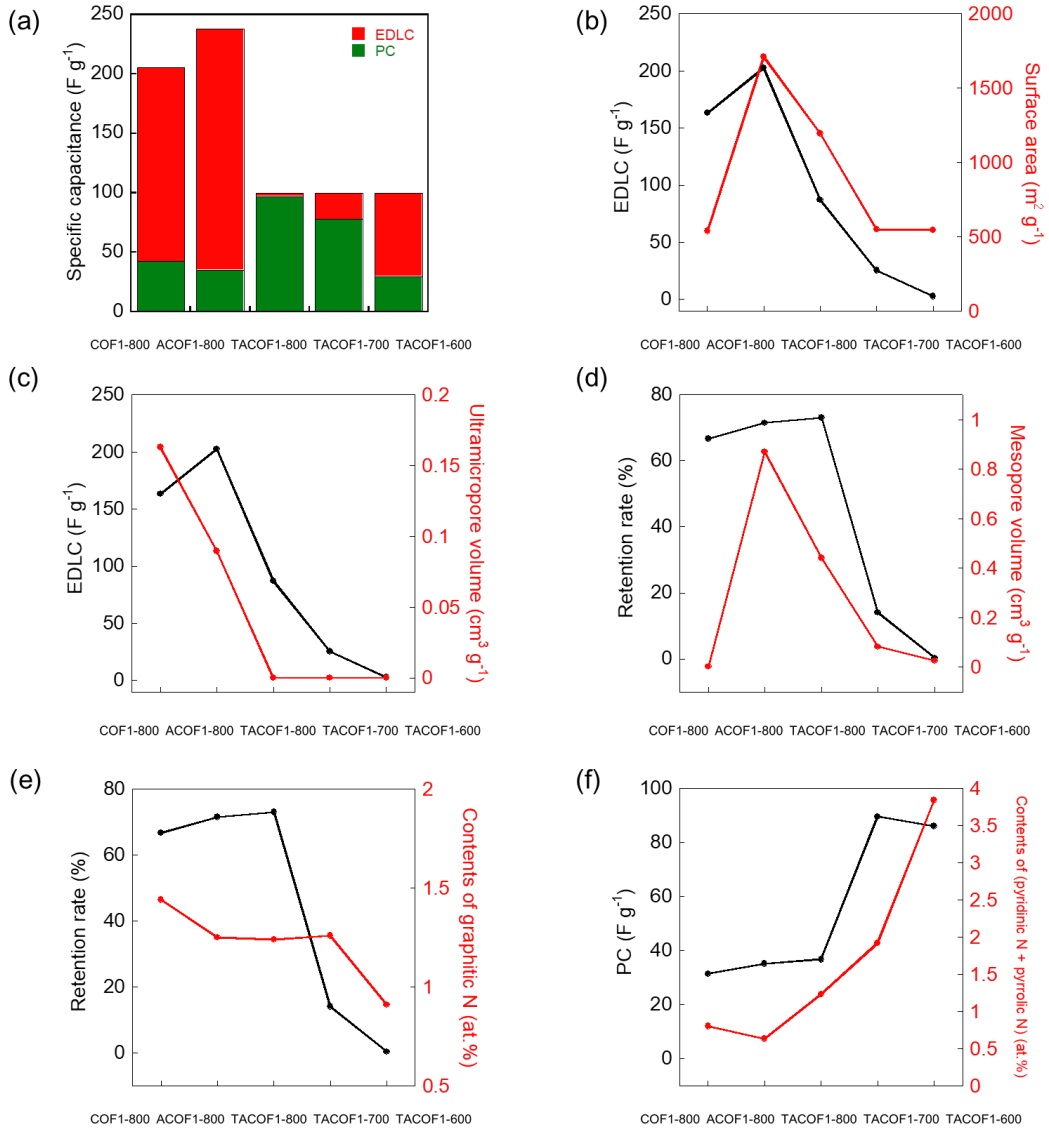


Figure 5. 12. (a) Bar graph of specific capacitance of the carbonized COFs. The electrical double layer capacitance (EDLC) and faradaic pseudocapacitance (PC) determined by Trasatti's method. Variation of EDLC with (b) surface area and (c) ultramicropore volume of the carbonized COFs. Variation of retention rates evaluated by GCD curves with (d) mesopore volumes and (e) the contents of graphtic N of the carbonized COFs. (f) PC with the contents of pyridinic N/pyrrolic N for the carbonized COFs.

5.3.5. ORR 活性評価

COF1-800 と ACOF1-800 の CV 測定と LSV 測定の結果を Figure 5. 13.に示した。CV 測定結果、高電位から低電位に掃引するにつれ、O_2 雰囲気下で還元ピークが観測された。それに対して N_2 雰囲気下ではピークは観測されず、この挙動は酸素還元に由来すると考えられる。LSV 測定結果からも、いずれの場合-0.04V からディスク電流は立ち上がり、酸素還元活性を示すことがわかった（Pt/C の立ち上がり電位[8]：-0.02 V）。K-L プロットから反応電子数を算出した結果、ACOF1-800 と COF1-800 はそれぞれ 2.0 と 0.4 (at 0.2V vs. NHE)となった。これより、ACOF1-800 では 2 電子反応が選択的に起こり、COF1-800 では酸素還元反応自体がほぼ生じていないと考えられた。今回の測定においては、測定感度が高くリング電流が正常に計測できず、捕獲率や過酸化水素発生率の算出には至らなかった。

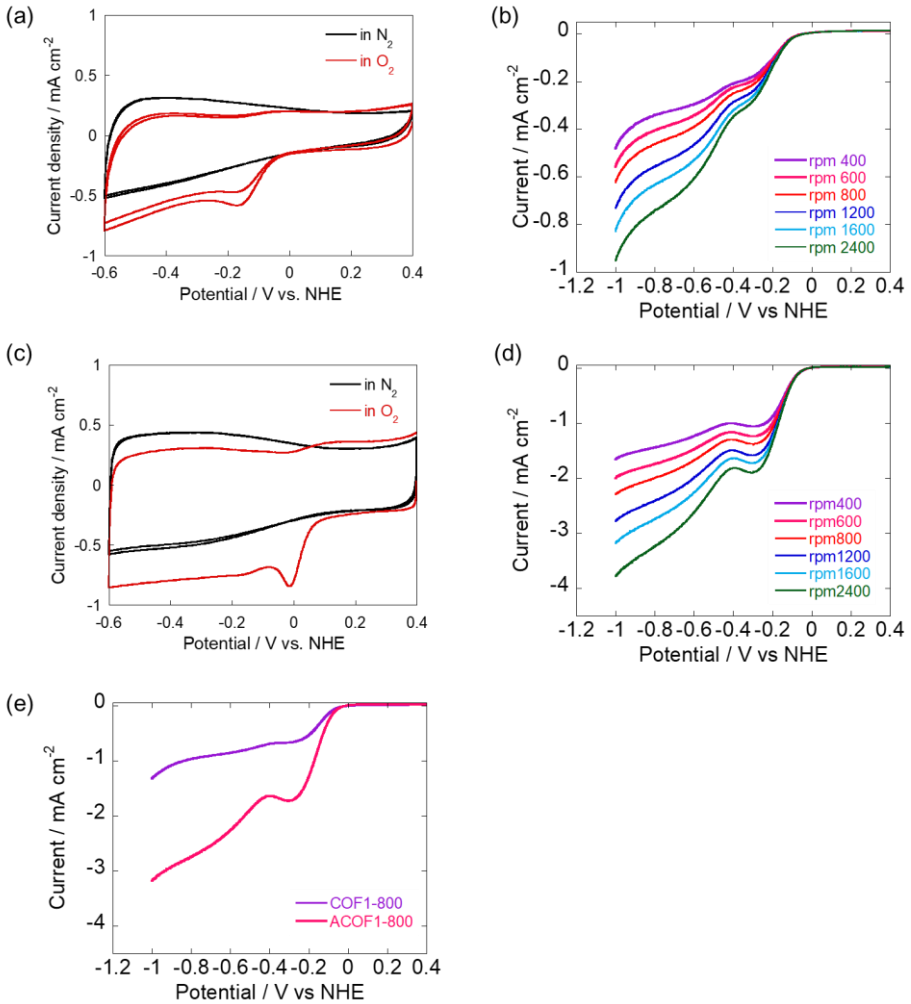


Figure 5. 13. Cyclic voltammograms (CV) of (a) COF1-800 and (c) ACOF1-800 in N_2-saturated or O_2-saturated 0.1 M KOH at a sweep rate of 20 mV/s. Linear sweep voltammograms (LSV) of (b) COF1-800 and (d) ACOF1-800 in O2 saturated 0.1M KOH. (e) LSV curves with a rotation rate of 1600 rpm.

TACOF1-800 の CV 曲線（Figure 5. 14a）より、不活性溶液（N_2 飽和溶液）では酸化還元ピークは観測されなかったが、O_2 飽和溶液中では-0.04 V vs NHE において還元ピークが観測され、酸素還元能をもつことがわかった。LSV 測定の結果（Figure 5. 14b）、-0.04V vs NHE からディスク電流は立ち上がり、酸素還元活性を示すことがわかった。K-L プロットによる反応電子数を算出した結果、3.58 となり 4 電子反応が進行していることが示唆された。またリング電極の捕獲率から反応電子数を計算した結果（Figure 5. 14c）、～3.9 となり、K-L プロットと同様に 4 電子反応が起きていることを示す結果が得られた。

反応電子数は ACOF1-800 の場合には、平均 2.06 となり、過酸化水素を中間生成物として生じる酸素の 2 電子還元反応が行われたのに対して、TACOF1-800 は反応電子数が 3.59 であり 4 電子還元反応が主に起きていることがわかった。以上の結果は、TACOF1-800 がより高い N/C を示す、つまり窒素ドープ量が向上したことが原因として考えられる。これは、ORR 触媒作用としてドープされた窒素に隣接した炭素の電子状態が変化することで触媒サイトが形成されることから、触媒活性を示すサイトが増えて効率的な 4 電子還元が可能になったことが予想される。

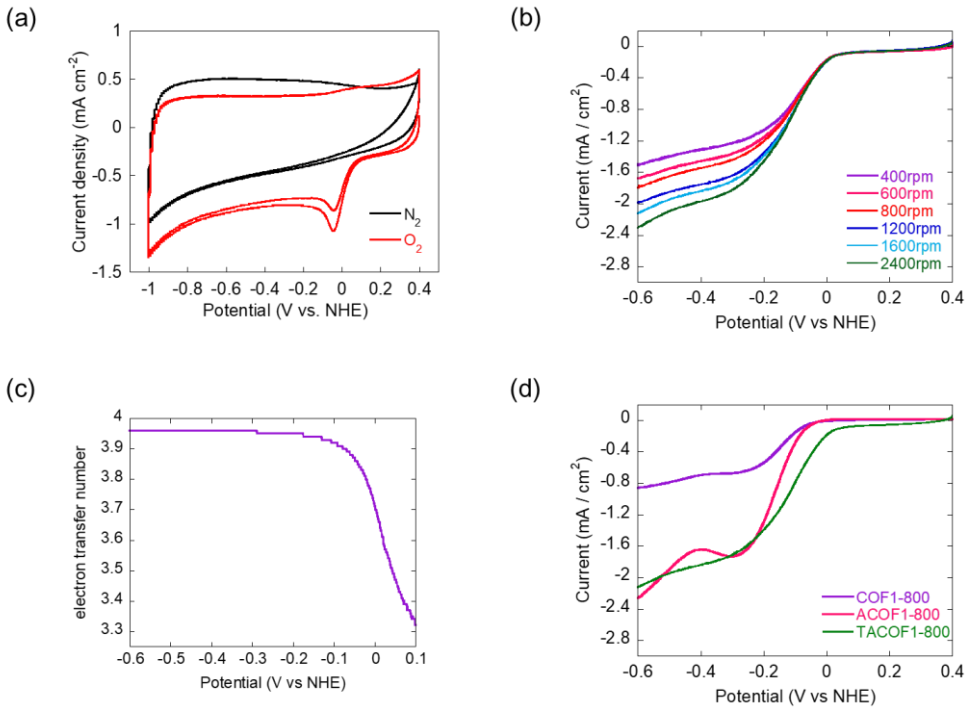


Figure 5. 14. (a) CV of TACOF1-800 in N_2-saturated or O_2-saturated 0.1 M KOH at a sweep rate of 20 mV/s. (b) LSV in O_2-saturated 0.1M KOH at the different rotating rates indicated. (c) The electron transfer numbers of TACOF1-800 calculated using ring current densities. (d) LSV of COF1-800, ACOF1-800 and TACOF1-80 at electrode rotation rate of 1600rpm.

5.4. 結言

本章では異なる窒素ドープ多孔構造特性をもつ炭化 COF（COF1-800、ACOF1-800、TACOF1-800）のキャパシタ特性や ORR 触媒機能の評価を行った。その結果、キャパシタ容量としては ACOF1-800 が 293 F g^{-1}（電流密度：0.1 A g^{-1}）と既報の窒素ドープ炭素の中でも比較的高い値を示した。これは 0.7 nm 以下のミクロ孔の選択的な形成と高い比表面積に起因すると考えられる。一方、TACOF1 の場合は、三つの材料の中で蓄電容量が比較的低かったが、Trasatti 法によって EDLC と PC の割合を算出したところ、全容量に対する PC の割合が 49 % となり、COF1-800 と ACOF1-800 の PC 割合（21 % と 15 %）に比べて高くなることがわかった。これは窒素ドープ量と PC の容量に密接な関係があることを示唆しており、TACOF1-600 と TACOF1-700 との比較を行うことで、窒素ドープ量と PC との相関が明らかとなった。これ以外にも本解析によって、ACOF1-800 や COF1-800 では PC に寄与すると考えられる pyridinic N と pyrrolic N の割合が 1 at.% 以下となり、PC の変化は明瞭に観察されず、ミクロ孔による EDLC の寄与率が高くなる結果が得られた。細孔構造とのキャパシタ特性との関係については、メソ孔容量が大きかった TACOF1-800 がメソ孔の少ない TACOF1-600 と TACOF1-700 に比べ高レートにおいても急速な充放電特性を示すことがわかった。これは、メソ孔が電解質のイオン拡散に有効に働き、高レート条件でも高い容量維持率を示したと考えられる。

以上のように、一連の炭化 COF を使った評価から、細孔構造やドープ構造の違いがそれぞれキャパシタ容量にもたらす作用が示されたことから、本知見を基に超高容量キャパシタ開発が可能になると期待される。

ORR 活性評価から、炭化 COF が塩基性条件下で ORR 活性を示すことがわかった。反応電子数において炭化 COF の違いが大きく性能の違いに反映され、COF1-800 と ACOF1-800 は 2 電子還元反応を示したのに対して、TACOF1-800 は 1 段階の 4 電子還元反応を進行させることがわかった。これは TACOF1-800 において、トリアジン骨格を採用したことより触媒活性サイトを形成しうる窒素を比較的高い割合でドープできたためだと考えられる。現状では、市販の Pt/C と比較してさらなる性能向上が必要となるが、COF 分子設計によりドープ構造・量の制御を達成できるようになることで、高性能化が達成されると考えられる。

参考文献

1 J.-S. M. Lee, T.-H. Wu, B. M. Alston, M. E. Briggs, T. Hasell, C.-C. Hu, A. I. Cooper, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7665-7673.

2 Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, *J. Power Sources* **2013**, *227*, 300-308.

3 R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4720-4728.

4 J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760-1763.

5 C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Carbon* **2005**, *43*, 1293-1302.

6 W. Lu, M. Liu, L. Miao, D. Zhu, X. Wang, H. Duan, Z. Wang, L. Li, Z. Xu, L. Gan, *Electrochimi. Acta* **2016**, *205*, 132-141.

7 X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 481-558.

8 J. Sánchez-González, F. Stoeckli, T. A. Centeno, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *657*, 176-180.

9 M. Yang, Z. Zhou, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600408.

6 章　結語

1 章では本研究を行う背景および目的について述べた。

2 章では COF の規則構造が炭素体の構造形成に与える影響に関して検討するため、結晶性や非晶性の構造規則性の異なる $COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ を合成し、炭化した。$COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ を炭化した場合、窒素がドープされたグラファイト構造を形成したが、非晶性の $COF1_{85°C}$ では副生成物を生成しており、$COF1_{25°C}$ と $COF1_{85°C}$ で炭化後の窒素ドープ構造の割合は大きく異なった。また炭化過程に関するより詳細な考察は必要であるものの、ガス吸着測定から炭化前後の表面積の増減具合が違うことから、結晶性の違いによって異なる炭化過程を経た可能性が示唆された。以上のことから、COF の構造規則性とグラファイト構造の関係を明らかにするためには、結晶性の高い COF を利用することが重要であると考えられる。今後炭化の温度や時間などの条件を最適化することで、より欠陥の少ないグラファイトが作製できれば、COF の結晶性と炭化物の黒鉛化度の相関に対する知見が得られると考えられる。

3 章では同一元素種で構成されリンカー部位のみがイミン結合とアジン結合で異なる COF（それぞれ COF1 と ACOF1）を炭化させ、多孔性炭素の構造評価からその構造による違いの影響を検討した。炭化によっていずれも窒素がドープされたグラファイト炭素構造が形成されたが、ACOF1 では元の高表面積をうわまわる表面積拡大が観測された。これは、COF1 では炭化により半分以上減少したことと大きく異なり、また一般的な有機化が応物の炭化でも見られない現象であった。さらに形成された細孔は直径約 0.7 nm 以下の均一なミクロ孔であった。以上の特異な多孔構造の形成を明らかにするために、TGA および EGA-MS 測定を行った結果、ACOF1 では 400 ºC 付近でアジン結合の熱分解に起因すると考えられる強い窒素ガスの発生ピークが観測された。炭化前後の ACOF1 の SEM 観察では、炭化後も形状変化が見られる構造体自体の剛直性が保たれていたことから、この剛直な構造中で窒素ガス発生が起こることで、今回の微細な多孔構造が形成されたと考察される。COF 1 でも炭化後に表面積は減少したものの、538 $cm^2 g^{-1}$ という一般的には多孔構造に分類される高表面積を示したことから、COF の構造剛直性は多孔性炭素合成に優位であると考えられる。さらに、ACOF1 でみられたような選択的なガス発生や異種元素導入によるドーピングを組み合わせられることで、窒素ドープミクロ孔炭素材料合成への新たな技術開発ができた。

4 章ではこれまで用いていた benzen-1,3,5-tricarboxyaldehyde の中心骨格をベンゼン環から含窒素芳香環であるトリアジン骨格に変化させた TACOF1（アジン結合リンカー）を用いた多孔性炭素合成を行った。この変化は COF 原料中における２次元シートの平面性向上や窒素含有量増大の効果が、最終的に得られる多孔性炭素の構造の違いに現れることが期待できる。今回は炭化プロセスの重要因子である炭化温度を変化させることにより、多孔性炭素構造への影響を検討した。炭化後の TACOF1 では ACOF1 よりも高いグラファイト化度と N/C 比が得られ、トリアジン骨格による平面性向上が、グラファイト構造を形成に優位に働いたことが示唆された。さらにドープ量の向上とドープ構造の変化も観測されたことから、骨格分子の変化により窒素ドープ構造の制御が行えることを示す結果が得られた。600 ºC または 700 ºC、800 ºC において炭化を行ったところ、TACOF1-800 では炭化前と同等の比表面積（1198 $m^2 g^{-1}$）と高いミクロ孔およびメソ孔（0.44 $cm^3 g^{-1}$ と 0.58 $cm^3 g^{-1}$）容積が得られた。これは TACOF1-600 と TACOF1-700 はミクロ孔が主に形成されたことと異なる。発生ガス分析を組み合わせた熱分析から、360 ºC 付近では N_2 ガスの発生、600 ºC 付近では HCN と CO_2 ガスの発生や芳香族化合物の蒸発が検出された。つまり、COF の熱分解に伴う脱離成分が生じている温度下で炭化を行うのではなく、それらの脱離・分解反応が終了後もしくは炭化が優勢に起こる温度を用いて炭化を行うことで、高表面積の多孔構造を有する炭素材料が合成できることを示した。

5 章では 2 章と 3 章で合成した異なる構造を有する多孔性炭素のキャパシタや ORR 触媒としての機能性評価を行い、炭素材料構造と性能の相関を調べた。COF1 ならびに ACOF1、TACOF1 より得られた多孔性炭素のキャパシタ性能をハーフセル測定により評価したところ、ACOF1 が 293 F g^{-1}（電流密度：0.1 A g^{-1}）の蓄電容量を示し、キャパシタの電極材としても高い性能を示した。これはミクロ孔の選択的形成と最大の比表面積を有していたことに起因すると考えられる。一方、炭化 TACOF1 では、trasatti 法による解析から全容量に対する PC の割合が 49 %となり、COF1 と ACOF1 における PC 用炉湯の割合（21 %と１６ %）に比べて高くなり、炭素材料の窒素含有率と比例関係にあることが明らかとなった。炭化 TACOF1 の中でも、TACOF1-800 は 50 A g^{-1} の高電流密度でも高い容量維持率を示し、高レート特性が観測された。これは電子伝導度に影響すると考えられる graphitic N の割合やイオンの効率的な拡散に必要なメソ孔容積が TACOF1-800 で高くなったためだと考えられる。ORR 活性評価からは、いずれの多孔性炭素においても塩基性条件下で ORR 活性が観測された。興味深いことに COF1 と ACOF1 の炭化物は 2 電子反応を示したことに対して、TACOF1 の炭化物は 1 段階の 4 電子反応が進行し、COF の分子骨格変化によるドープ構造変換が機能性に密接に関わることがわかった。

本研究によって、COF がもつ分子構造デザイン性や剛直な高分子結晶材料である特徴から、様々な多孔構造を有する炭素材料が得られることがわかった。ここでは、同一元素種から構造され類似の分子構造を有した COF の分子構造変化をもとに、その影響を一連の研究から検証しており、他の研究において各論的に述べられているある種の COF を炭化した方向とは位置づけが大きく異なっている。今回、そのような観点から COF を炭化原料としてとらえることで分子設計を基に、高表面積化に加え、細孔サイズや分布、窒素ドープ構造が変調できることがわかった。さらには炭化温度で起きる化学反応プロセスを解析することによって、経験的または最終的な物性評価を下に決められていた炭化温度を検証できることを示した。本論文では窒素ドープを主に行ったが、ホウ素や燐など他の元素種やその共ドープも分子設計を基に実現できると考えられる。

本知見を基に、多孔性炭素材料のより精密な構造制御合成や材料開発を行っていくため今後取り組んでいくべき課題は、表面積向上やポアサイズ・形状・分布の制御、ドープ構造の選択的な形成のための COF 分子設計と炭化プロセス開発であろう。例えば、より高表面積を狙う場合は非常に高い表面積を示す 3 次元の COF（COF-102: 3472 m^2 g^{-1} と COF-103: 4210 m^2 g^{-1}）[1] を原料とすることで表面積の向上した COF を作製できると期待される。さらに 2 次元 COF とは異なるポア連結性（pore connectivity）をもとに、それによる物質輸送との相関に関する知見が得られると考えらえる。ミクロ孔やメソ孔の共存を狙った制御合成には、2 つ以上のリンカー結合を利用したより大きな細孔径をもつ COF [2] や、Zhao らが報告したようなヘキサゴナル状のメソ孔と三角形のミクロ孔の 2 つの種類のポアを有する COF[3] など用いることができる。ドープ構造の変化には、ボロン酸エステルのようにホウ素を含むリンカー[4] や硫黄を含むベンゾチオフェン骨格 [5] などを取り組んだ COF、もしくは COF の細孔壁にチオールやチオールエステル基を後修飾した構造 [6] を用いることで、ホウ素や硫黄などの窒素以外の異種元素のドープ効果を検討できると期待される。

以上により、現状において喫急の課題である超高容量キャパシタや白金代替燃料電池触媒の開発による近未来への貢献が行えるとともに、ナノサイズでの多孔およびドープ構造制御から見えてくる新たな吸着現象や電子・熱的特性の発現から、全く新しい応用分野の開拓ができていくものと期待される。

参考文献

1 H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.

2 N. Huang, L. Zhai, D. E. Coupry, M. A. Addicoat, K. Okushita, K. Nishimura, T. Heine, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12325.

3 T.-Y. Zhou, S.-Q. Xu, Q. Wen, Z.-F. Pang, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15885-15888.

4 J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, *Science* **2011**, *332*, 228-231.

5 X. Wang, L. Chen, S. Y. Chong, M. A. Little, Y. Wu, W.-H. Zhu, R. Clowes, Y. Yan, M. A. Zwijnenburg, R. S. Sprick, *Nature chemistry* **2018**, *10*, 1180.

6 Q. Sun, B. Aguila, J. Perman, L. D. Earl, C. W. Abney, Y. Cheng, H. Wei, N. Nguyen, L. Wojtas, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2786-2793.

謝辞

本研究を行うにあたりまして、終始懇切なる御指導御、鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院 中嶋直敏 教授、藤ヶ谷剛彦 教授に厚く御礼を申し上げます。有益な御教示、御助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 三浦佳子 教授、嶌越恒 教授に深く感謝致します。また、学部時代から大学院修士課程、博士課程にわたり、研究テーマの立ち上げから、実験や論文執筆、生活面に至るまで直接御指導、御鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院 白木智丈 准教授に心より感謝の意を表します。

本研究を行うに当り、御助言を頂きましたJun Yang 学術研究員、田中直樹 助教に心から感謝を申し上げます。ご指導いただきました利光史行特任助教、柿田有理子技術職員、廣渡和生技術職員、徳永恵梨子技術職員に感謝いたします。研究生活において、身近なお世話をしていただきました大坪友美氏、手塚由貴代氏、谷口裕子氏、草薙有紀氏、鬼山久美氏に心より感謝致します。

研究生活におきまして、多大な御指導、御助言を頂きました当研究室のKim ChaeRin氏、佐田貴生氏、ユ・ジョンテ氏、Yang Zehui氏、濱崎祐樹氏、堤優介氏、齊藤千織氏、三枝裕典氏、續明子氏、平田信介氏、長嶋昌代氏、福澤将史氏、Huang Wenxin氏、白石智也氏、Weerathunga don Terrence dhammika氏、内田晃一朗氏、石丸航氏、金森亮太氏、キムテミン氏、Shi Yilei氏、Han Hoon氏、Samindi Jayawickram氏、鬼塚悠氏、韓自依氏、中島祐樹氏、大園啓太氏、西村加奈子氏、内村駿介氏、永井薫子氏、松本昌修氏、志賀為仁氏、橋本航氏、Joy Euiji Choi 氏、吉原崚氏、余博達氏、新留嘉彬氏、本石祐輝氏、守田和樹氏、藤原達矢氏、山口凌平氏、中川泰人氏、Borah Angana氏、守田和樹氏、藤原達矢氏、中川泰人氏、山口凌平氏に心より感謝します。

苦楽を共にし、励ましあった、LP同期の山本凌輔氏、孔 慶リョウ氏に感謝いたします。

留学生活にあたり、落ち込んだ際、笑顔で癒してくれた友人Choi Dongho氏、Lee Eunji氏、Park Taeseul氏、Jung Ain氏、Seo Juncheol氏、Song Keunwon氏、特に精神的な支えになり、ありとあらゆる場面で私を温かく見守り続けてくれたJung Minseok氏に厚くお礼申し上げます。

最後になりますが、暖かい励ましをいつも送り続けてくれた我が家族、Kim In geun、Byun Ji young、Kim Hyun soo、Kim Hyun sungに心から感謝致します。

2020 年 1 月 金　佳怜