

## 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：

氏 名 : 金 佳 怜

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

活性炭で代表されるナノ細孔を有する多孔性炭素材料は、高度な表面積や細孔容積を有しており、優れた電気伝導率および耐熱性を特長とするため、キャパシタや2次電池のような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応用が期待されている。一方、このような応用研究に向けた更なる性能向上には、多孔性炭素の比表面積や細孔サイズ・分布、規則配列などの構造が重要な要素として考えられる。例えば、多孔性炭素には様々な大きさの細孔構造が存在しており、目的に応じた精密な細孔構造の設計が重要となる。さまざまな細孔サイズに応じて異なる機能を果たし、2 nm 以下のマイクロ孔は比表面積や空隙率の向上に寄与し、ガス分子やイオンなどと強い吸着作用を示す。2 nm 以上 50 nm 以下のメソ孔は物質の効率的な輸送・拡散や、速い電子移動に寄与する。細孔のサイズ以外に、内部細孔までの有効な利用およびイオンの効率的な拡散を可能にするには、活性炭のような複雑で曲がった細孔構造ではなく規則的に配列した細孔構造の形成も重要となる。さらに炭素格子内へ窒素のような異種元素の導入は、炭素材料の機械的、または、化学的、電子的特性などを変調することができる。構造制御された多孔性炭素の合成する一般的な例として、ゼオライトのようなテンプレートを利用する方法や、化学・物理的活性化を行う方法がある。しかし以上の方法では、利用可能な原料が限られることやテンプレートの除去が必要な問題がある。

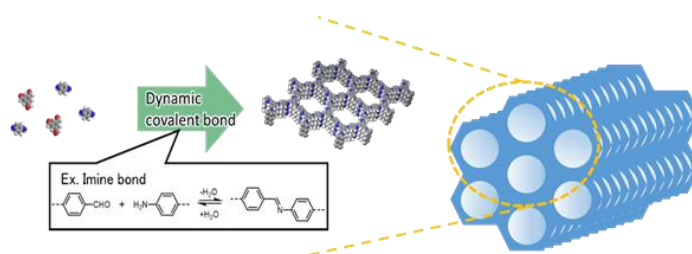


図 1 COF の概略図。

近年、結晶性多孔体として共有結合性有機構造体 (COF: Covalent Organic Framework) が注目されている (図 1)。COF は分子が規則正しく連結された構造体であり、分子レベルで周期的配列を形成することや豊富な細孔容積を有するため、COF を原料とすることでテンプレートや活性化処理を必要としない多孔性炭素の合成が期待される。さらに COF は利用可能なリンカー結合や基本骨格構造の種類が多く、その組み合わせによって多彩な形状・サイズの細孔を形成できる。本研究では、構造制御された多孔性炭素の合成を目指して、COF の構造多様性をもとに、COF を原料とした炭化材料の設計に関する知見を得ることを目的とした (図 2)。具体的には、同一元素からなる COF の異なるリンカー結合が炭化材料の細孔構造形成に与える影響の検討 (第 2 章)、窒素含芳香環の導入による窒素ドーピングの向上および炭化過程の熱分析 (第 3 章)、COF 炭化物の電気化学評価 (第 4 章) となっている。以下に各章の概要を示す。

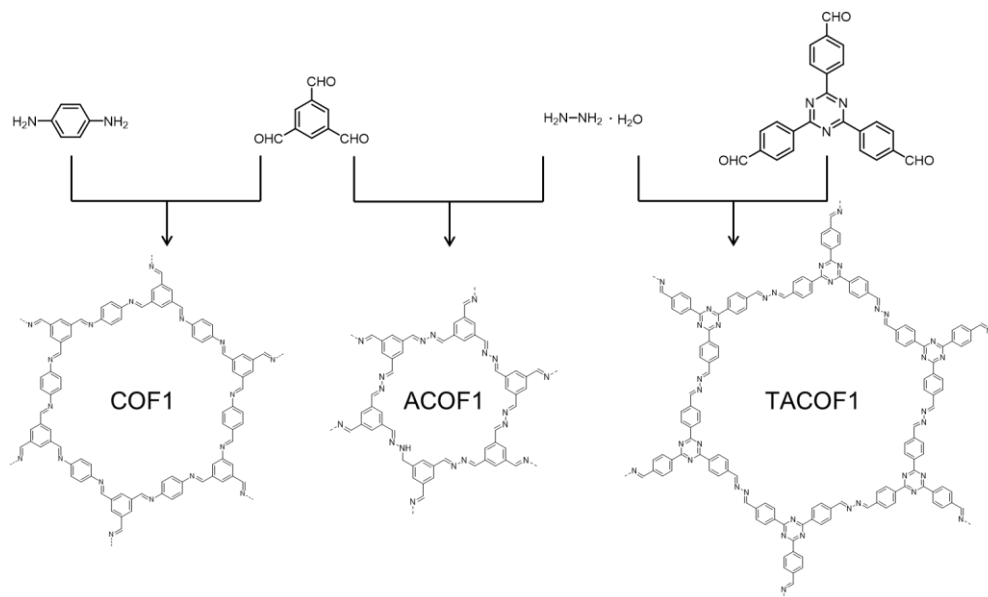


図 2 異なる構造特性をもつ COF の概略図。

第2章では、COFは利用可能な分子骨格が多様であり、細孔の設計が可能である利点があるため、その構造と炭化後の構造との相間を見出せば、炭素構造の設計に関する知見が得られると考えた。そこで同一元素種から成る異なる分子骨格（イミン結合とアジン結合）のCOFを合成し、炭化においてCOFの骨格の違いがもたらす作用について検討した。その結果、アジン結合を有するACOF1の場合、炭化反応後比表面積が増加し、選択的なマイクロ孔の形成に有利であることがわかった。熱分析によって反応過程を追跡したところ、アジン結合の熱分解による窒素ガスの発生が多孔性化に影響すると考えられる。第3章では、窒素ドーパ量の向上のため、含窒素芳香環であるトリアジン骨格を導入することで、窒素含有率の向上した多孔性炭素の作製に成功した。またCOFの平面性の向上によって構造規則性の高いグラファイト炭素を合成することができた。さらにCOFの熱過程における構造変換を理解するため、熱分析を行った結果、加熱温度によって異なるガス発生が行われ炭化温度によって細孔サイズの制御が可能であることが考えられる。第4章では、COF由来の炭化材料の機能性評価のため、電気化学特性の評価を行った。ACOF1由来の均一なマイクロ孔を有する多孔性炭素は、炭化後も高い比表面積や細孔容積が得られ、電気二重層キャパシタの電極材としての応用可能性を示した。TACOF1由来の炭化物は他のCOF由来の炭化物に比べて高い窒素含有率を示し、窒素ドーパ構造による擬似容量効果の高い寄与が見られた。

本論文では、COFを原料とすることでテンプレートや活性化処理を必要としない構造制御された多孔性炭素を合成した。COFの構造多様性をもとにCOF由来の炭化物の細孔構造やグラファイト炭素構造、窒素ドーパ構造を設計できる可能性が見出された。さらに未だに議論されなかったCOFの炭化過程におけるプロセス検証が行われ、アジン結合のCOFが熱分解による窒素ガス発生により選択的なマイクロ孔を形成することを明らかにした。その上、加熱温度によっても異なる熱分解挙動を示し細孔構造の形成に影響することがわかった。またCOF由来の炭化物の各構造因子と電気化学特性の関係を検討し、応用に応じた多孔性炭素の構造設計に関する知見が得られた。この成果は、分子燃料電池分野の研究の発展に貢献するものであると考えている。今後、本論文で得られた成果が、新たな多孔性炭素の構造設計および機能化を実現し、キャパシタの電極材や燃料電池用触媒など次世代エネルギーデバイスの開発につながることを期待する。