



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Function Exploration of New Composite Materials from Designable Precursors Containing Carbon Using Ultrahigh Pressure [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山根, 伊知郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15428号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89800
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YAMANE_Ichiro_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 山根 伊知郎

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Function Exploration of New Composite Materials
from Designable Precursors Containing Carbon Using Ultrahigh Pressure
(炭素を含む設計可能な前駆体への超高压処理を用いた複合材料の合成と機能探索)

圧力は温度と並んで物質の状態を制御する重要な熱力学的パラメータのひとつであり、物質科学において、高压下での物質合成は準安定相等の新規材料探索のための有用な手段として利用されてきた。新規化合物探索手法以外の高圧力の物質科学における利用方法としては、高压圧力による固体中での金属原子の拡散の抑制などが挙げられる。近年、有機分子を出発材料とした炭素系材料の高压合成が注目されているが、その前駆体として用いられているのはベンゼンやその誘導体等の比較的単純な構造の化合物が大半であり、多数の芳香環やヘテロ元素等を有する複雑な構造の化合物や、有機分子を配位子として含む錯体等の物質については研究例が殆どない。

本研究ではこれまでに研究例がなかった複雑な構造の有機化合物や有機金属構造体（MOF）といった物質を前駆体として、高压処理による新規炭素系材料の合成を目指した。本研究は高压処理の対象となる物質によって大きく2つに分けることができる。ひとつは複素多環式芳香族化合物を前駆体とした研究であり、これまで知見に乏しかった圧力誘起反応における分子構造の影響の検討を行うことで研究ギャップを解消する知見を得ることを目指す。もうひとつはMOFを前駆体とした高温高压実験に関する研究である。MOFの熱分解により金属/炭素複合材料が一段階で合成できることが知られているが、従来の合成手法では材料中の金属粒子が粗大化や凝集するという課題があった。この課題の解決法としてこれまではMOFの高度な構造設計が主に行われていたが、本研究では上述した高压圧力による金属の拡散抑制効果に着目し、超高压下での熱分解による粒径の微細化を目指す。また、得られた試料については機能探索として有機合成や電極反応における触媒としての評価を行う。

本学位論文は全六章からなる。第一章では研究背景として炭素系材料の種類およびその合成手法、物質科学における高圧力の利用と有機化合物への高压処理に関する先行研究について論じた。加えてそれらの背景を踏まえて本学位論文において行った研究の目的について述べた。

第二章では、複素多環式芳香族化合物の圧力誘起反応について検討した。二種類の窒素含有多環式芳香族化合物TQPPおよびDDQPのそれぞれについて常温下で5 GPaの超高压処理を施し、その結果TQPPの二量体、DDQPの二量体および三量体を大気圧下に回収することに成功した。これまでの先行研究により芳香環中へのヘテロ元素の導入や環の数の増大により圧力誘起反応がより低温、低圧で起こる傾向が見出されていたが、その双方の構造を併せ持つ化合物を出発原料に用いることで圧力誘起反応が常温、5 GPaというこの種の反応としては温和な条件で起こることを明らかにした。また、TQPPとDDQPの結晶構造を元に密度汎関数法を用いて加圧下での構造最適化計算を行い、上記の高压実験にて得られたオリゴマーの構造について提案を行った。

第三章では、 Cu^{2+} と1,3,5-benzenetricarboxylateからなるMOFであるCu-BTCに対して圧力5 GPaでの

高温高压処理を施して Cu/C 複合材料を合成し、その構造と不均一系触媒としての機能について検討を行った。高压下での熱処理実験との比較のために石英管に真空封入した状態での熱処理実験も行った。各実験により得られた Cu/C 複合材料は配位子の分解により生成した炭素マトリックス中に Cu 粒子が分散した構造をしていた。試料中に含まれる Cu 粒子について、封管中で熱分解した試料ではその粒径が 100 nm オーダーであったのに対して、高温高压処理した試料では処理温度に応じて~1 nm から数十 nm の微細な粒子が確認されており、超高压下での熱分解による粒径の微細化が可能であることが見出された。最後に合成した Cu/C 試料の機能評価として Huisgen 反応に対しての触媒活性評価を行った。その結果封管中で熱処理した試料が活性を示さなかった一方で、高温高压処理した試料では活性を示すことが明らかとなった。反応の収率は高温高压処理時の加熱温度の上昇に伴って向上しており、これは粒径の微細化の度合いに対応していると考えられる。

第四章では、印加圧力を変えて Cu-BTC への高温高压処理を行い、生成物中の Cu の形態に印加圧力が与える効果についてのより詳しい検討と、得られた試料の機能探索のために電極触媒としての活性評価を行った。具体的には印加圧力 5, 2.5, 1, 0.5 GPa での高温高压実験と、比較用に封管中で熱処理実験を行った。その結果、2.5 GPa 以外の実験について試料を得ることができた。また、このとき 0.5 GPa 処理の実験において、加熱中に系外への顕著な気体の放出が確認された。得られた Cu/C 試料についての構造評価を行ったところ、合成時の圧力印加の増大に応じて Cu 粒子の粒径が減少することが見出された。しかしながら、0.5 GPa 処理した試料では Cu はナノ粒子を形成しなかった。より詳細な検討により、この試料において、Cu は Cu-BTC の熱分解により生成した炭素マトリックス粒子を覆うシェルの様な形態を有していることが明らかとなった。このような特異なモフォロジーを示した理由としては、上述した熱処理中のガスの噴出が関係していると考えられる。すなわち、この発生したガスが系外へ噴出する際に Cu-BTC の熱分解生成物を運ぶキャリアガスとして働き、その結果粒界で熱分解生成物による化学気相成長 (CVD) が起こり Cu が堆積したと推察される。この状態で高温高压処理後の減圧を行ったことで、外圧が除かれたために粒界で粒子が剥離し、堆積した Cu が露出したと考えられる。合成した各試料についてアルカリ性条件下での酸素還元反応 (ORR) への電極触媒活性測定を行ったところ、いずれの試料も ORR に対しての活性を示した。またこの測定により 0.5 GPa 処理した試料では Cu が電気化学プロセスにより容易に酸化されることが明らかとなった。これは他の試料と異なりこの試料の銅表面の酸化が進んでいないためと考えられる。次に酸素発生反応 (OER) への活性評価を行ったところ、0.5 GPa 処理の試料が最も高い活性を示した。これは、OER 測定における電位の酸化スキャン中において、OER 活性を増強する作用のある Cu^{III} を生成していることに起因していると考えられる。Cu^{III} の生成については ORR 測定で見出されたこの試料の Cu が酸化されやすいという性質により説明される。最後に各試料と先行研究で報告された Cu/C 系電極触媒について ORR と OER の総合的な性能について比較を行ったところ、0.5 GPa 処理の試料が助触媒を含まない単純な Cu/C 系触媒としては良好な性能を有していることを見出した。

第五章では本研究の総括について述べた。本研究では、芳香族化合物への圧力誘起反応についての知見を得ることができ、また MOF の熱分解生成物における圧力を用いたモフォロジー制御の道を拓いたといえる。