



〔PCP×前駆体〕

PCP/MOF を前駆体とした
新材料創出の化学

導電性炭素材料への PCP/MOF 変換戦略

横島時彦 Tokihiko YOKOSHIMA 朝倉裕介 Yusuke ASAKURA

山内悠輔 Yusuke YAMAUCHI

本稿では、多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer : PCP), または金属有機構造体 (Metal-Organic Framework : MOF) を出発物質 (前駆体) として用いた新物質創出研究について、筆者らの研究グループがこれまでに展開してきた学術的・概念的発展を体系的に解説する。特に、PCP を「最終材料」として用いるのではなく、「構造と組成を内包した化学反応場」すなわち MOF 前駆体として再定義し、炭素材料、無機化合物、さらには中空・階層構造体へと変換する材料創製学の流れに焦点を当てる。

PCP/MOF との出会い——材料から前駆体へ

専門分野は異なるものの、博士課程の頃より、筆者 (山内) は北川進先生の研究室のメンバーと、多孔体材料という共通の研究対象を通じて交流を重ねてきた。北川先生一派が錯体化学・配位化学を基盤として多孔体研究を展開していたのに対し、筆者らはセラミックス科学および無機固体化学の立場から、多孔体を「固体材料」として捉えるアプローチを取ってきた点に特徴がある。すなわち、同じ多孔体を扱いつつも、分子設計を起点とする化学的視座と、構造・機能を重視する無機合成的視座が並行して存在していた。

2007年4月、筆者 (山内) は物質・材料研究機構 (NIMS) にテニユア研究員として着任し、導電性多孔体の研究を本格的に進めることとなった。その頃 ERATO 北川統合細孔プロジェクトが始まっており、同プロジェクトを通じて北川研究室のメンバーとの学

よこしま・ときひこ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 特任教授
〔専門〕電気化学、材料化学。

あさくら・ゆうすけ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 准教授
〔専門〕無機合成化学。

やまうち・ゆうすけ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻
〔経歴〕2007年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了、博士 (工学)。同年物質・材料研究機構にテニユア研究員として着任し、グループリーダーを歴任、16年クイーンズランド大学教授、23年名古屋大学大学院工学研究科卓越教授として着任。現在、JST-ERATO「山内物質空間テクトニクス」プロジェクト研究総括。〔専門〕無機材料化学、無機全合成化学。

E-mail: y.yamauchi@nagoya-u.jp



術的交流は一層密なものとなった。本特集に名を連ねる研究者とも、この時期に継続的な議論と相互刺激を受けてきた経緯があり、執筆の機会をいただいたことに深く感謝している。現在では、2020年度より開始された ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクトにおいて、北川先生に評価委員長を務めていただいております。このたびのノーベル賞受賞の報に接して深い喜びを共有している。

PCP/MOFは、金属イオンと有機配位子が配位結合によって自己組織化した結晶性多孔体であり、高い比表面積と分子レベルでの設計自由度を特徴とする。一方で、有機骨格に起因する低い電気伝導性や耐久性の問題から、エネルギー変換や電気化学分野への応用には制約が存在していた。導電性多孔体を扱ってきた筆者らは、この制約を欠点ではなく、「変換可能な潜在力」と捉え、PCPをそのまま用いる材料ではなく、化学変換の出発点となる前駆体として再定義した。この視座の転換が、その後のPCP前駆体研究の出発点となった。

MOF 直接炭化という概念の創出

当時、北川 ERATO プロジェクトの研究員であった古川修平博士 (現・京都大学教授) より AI 系 PCP の提供を受けた。PCP 前駆体研究の端緒となったのは、この PCP を直接炭化することで、高比表面積ナノポーラスカーボンを得るという研究である¹⁾。従来、多孔性炭素材料の合成には、シリカテンプレートを用いたハードテンプレート法や、炭素源の含浸・除去を含む多段階工程が不可欠であった。これに対し、筆者らは、PCP において有機配位子自体が炭素源として機能し得

ることに着目した²⁾。金属成分は炭化中、または炭化後に除去可能である。この「PCP自身を炭素源として用いる直接炭化」という発想により、工程を大幅に簡略化しつつ、前駆体の結晶構造を反映した微細孔構造を保持した炭素材料が得られることが示された。本成果は、PCPが鋳型ではなく、自己完結型の前駆体として機能し得ることを明確に示した点で画期的であった。

筆者らは、ゼオライト型イミダゾレートフレームワーク(ZIF)にも着目した。その中でも亜鉛イオンと2-メチルイミダゾール(Hmim)からなるZIF-8は高い熱安定性と窒素含有配位子を併せ持ち、炭化後には窒素ドーピング多孔性炭素が得られる。しかし、2 nm以下のマイクロ孔が主体であるため、物質輸送の観点では十分とはいえなかった。筆者らは中空ZIF-8粒子³⁾やポリマー被覆ZIF粒子(図1)⁴⁾といった前駆体を炭化前に空間設計することで、炭化後の中空構造や階層細孔構造の導入を実現した。この際、導電性および活性点の粒子内配置を同時に設計し精密に制御することで、物質輸送と機能性を両立する手法を確立した。特に、ZIF-8およびZIF-67(コバルトイオンとHmimからなる)から構成されるZIF-8@ZIF-67コア-シェル粒子由来の炭素では、窒素含有炭素コアと高結晶性グラファイト炭素シェルが単一粒子内で共存し、高比表面積・高窒素含有量・高導電性を同時に実現している⁵⁾。

近年では、PCPを炭素材料へ変換するだけでなく、無機化合物そのものを精密な構造制御下で創出する研究へと展開が進んでいる。共有結合性有機構造体(COF)で被覆したPCPをコアとし、これをナノ反応場として利用することで、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ へと変換する手法が報告された⁶⁾。COFは熱処理により炭素化されるため、最終的には $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ をコア、炭素をシェルとするヨーク-シェル構造が形成される。本研究では、PCPがTi源として機能するとともに、PCP前駆体が「PCP→炭素」という単線的な変換を超え、「PCP→無機化合物」という多元的な変換を可能にする設計ツールへと進化したことが示されている⁷⁾。

2次元化とグラフェンナノメッシュへの展開

PCP前駆体研究は粒子系にとどまらず、2次元シート材料へと拡張された。層状ZIFを熔融塩中で熱処理することにより、超薄膜状の窒素含有グラフェンナノ

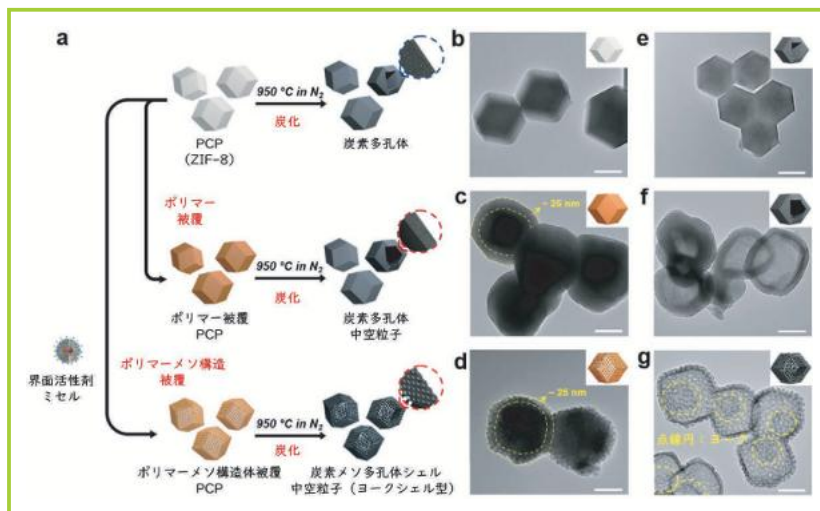


図1 (a) ポリマー被覆PCP粒子(ZIF-8)を前駆体として用いた、中空粒子およびヨーク-シェル型炭素多孔体の合成スキーム。(b)~(d)炭化前および(e)~(g)炭化後における各試料の電子顕微鏡像。特に、ポリマーメソ構造体で被覆したPCP粒子を用いた場合、炭化後には、PCP由来のミクロ細孔(<2 nm)を有する炭素コアと、メソ多孔体構造(約10~20 nm)を有する炭素シェルから構成されるヨーク-シェル型粒子が形成されることが確認できる。図中スケールバーは100 nm

メッシュ(NGM)が得られる^{8,9)}。この材料は、グラフェン様の2次元性と階層的な細孔構造を併せ持つ炭素材料である。得られたNGMは、それ自体が酸性条件下において白金代替の酸素還元反応(ORR)触媒として機能する。さらに、単原子活性サイトを高密度かつ高露出で固定化可能な足場としても有効であり、世界最高水準のORR性能を示した⁹⁾。現在、愛知県「知の拠点あいち」プロジェクトにおいては、金属フリーORR触媒の実現を目指した研究を進めており¹⁰⁾、白金触媒と同等レベルの性能が得られつつある。本研究は、将来的に自動車産業をはじめとするエネルギー・輸送分野を支える基盤技術となることが期待される。

PCP前駆体という材料創製学の意義

PCP×前駆体という概念は、PCP研究を「PCPそのものを利用する」という従来の枠組みから解放し、炭素科学、無機固体化学、電気化学を横断する新たな材料創製パラダイムを提示するものである。今後、資源循環、エネルギー変換、触媒、物質分離といった広範な分野において、PCP×前駆体設計は中核的な基盤技術として、その重要性を一層高めていくと期待される。

- 1) M. Hu, Y. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2864.
- 2) W. Chaikittisilp, Y. Yamauchi et al., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7259.
- 3) W. Zhang, Y. Yamauchi et al., *Chem. Sci.* **2017**, 8, 3538.
- 4) M. Kim, Y. Yamauchi et al., *Nature Protocols* **2022**, 17, 2990.
- 5) J. Tang, Y. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1572.
- 6) X. Liu, Y. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 9242.
- 7) R. R. Salunkhe, Y. Yamauchi et al., *ACS Nano* **2017**, 11, 5393.
- 8) W. Xia, Y. Yamauchi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 13354.
- 9) J. Li, Y. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 9280.
- 10) 山内悠輔, 「知の拠点あいち重点研究プロジェクトV期」公開セミナー予稿集, 2026年.