

日本—V4 国際共同研究「先端材料」 2022 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	新常態社会に資する原子レベルで構造デザインしたカーボン系材料の開発
研究課題名（英文）	Atomic design of carbon-based materials for new normal society
日本側研究代表者氏名	西原 洋知
所属・役職	東北大学 材料科学高等研究所・教授
研究期間	2021 年 11 月 1 日 ～ 2024 年 10 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
西原 洋知	東北大学・材料科学高等研究所・教授	研究の総括
吉井 丈晴	東北大学・多元物質科学研究所・助教	カーボン材料の分析
中辻 博貴	東北大学・多元物質科学研究所・助教	八ニカム調製
余 唯	東北大学・材料科学高等研究所・助教	エネルギー貯蔵
Kritin Pirabul	東北大学・多元物質科学研究所・博士課程 3 年生	グラフェン被覆
刘 宏宇	東北大学・多元物質科学研究所・博士課程 3 年生	多孔体の調製
千田 晃生	東北大学・多元物質科学研究所・博士課程 2 年生	カーボン材料の触媒応用

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

2022 年度は以下の 4 つの実施項目、並びに他グループとの連携を行う。

(1) 原子レベルで構造デザインしたヘテロ原子ドーピングカーボンの合成

2021 年度に初期検討を開始した、ヘテロ原子を組み込んだ単層グラフェン多孔体の合成手法を確立する。さらに、カーボンに組み込まれたヘテロ原子を 0.01 wt% 以下の高感度で定量分析可能な新しい分析手法を確立する。

(2) 原子レベルで構造デザインした機能性複合材料の合成

2021 年度に初期検討を開始した、シリカ表面改質とグラフェン形成技術を組み合わせた新規材料開発法を確立する。さらに、化学気相成長法 (CVD) によるグラフェン形成過程を in situ で解析し、反応メカニズムの理論的解析を行う。

(3) 先端カーボン系材料の持続可能な合成ルートの開拓

セルロースナノファイバーの分散状態が形成されるハニカム構造に及ぼす影響を詳細に調べ、材料設計の指針を確立する。さらに、セルロースナノファイバーを主成分とするハニカム材を炭素化することで、機能性カーボンハニカム材の調製も行う。

(4) 原子レベルで構造デザインしたグラフェン類似物質の合成

鋳型法を利用した高比表面積な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料の開発に向け、これまでブラックボックスであった $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料の原子レベルでの構造解析を行う。

他グループとの連携

(1) についてはスロバキアチームと連携し、ヘテロ原子の脱離過程を理論的に検討する。(2) については、多孔性グラフェン材料をチェコチームに提供し、他の無機材料との複合化を行う。(3) については、ハンガリーチームと連携し、セルロースナノファイバーの分散状態の解析方法を検討する。(4) については、チェコおよびスロバキアチームと連携し、昇温脱離等を用いて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の原子レベルでの構造モデルを構築する。チェコ、ハンガリー、スロバキア各国のチームと連携し、単層グラフェンナノ多孔体を利用した新規複合材料の開発、溶媒への安定分散の検討、固体高分子電解質を利用した柔軟キャパシタへの展開を行う。

3. 日本側研究チームの実施概要

2022 年度は、チェコ、ハンガリー、ポーランドの各国チームとサンプル交換を活発に行い、各国のチームとは毎月のウェブ会議を重ねつつ、緊密に連携を取りながら共同研究を進展させた。日本チームにおいては、単層グラフェンから成る 3D のヘテロ原子含有カーボンの合成をほぼ完成させた。さらに、高精度元素分析技術に関しても改良を重ね、ほぼ完成の域に達した。ナノ多孔体と単層グラフェン複合体の調製も達成した。さらに、持続可能な資源を利用したハニカム材の試作も行った。コロナウィルスや戦争の影響で若干の遅れが生じたテーマもあったが、全体としては、ほぼ計画通り順調に進行している。

2022 年度は以下の 4 つの実施項目、並びに他グループとの連携を行った。

(1) 原子レベルで構造デザインしたヘテロ原子ドーピングカーボンの合成

窒素を含有するカーボンの熱分解挙動に関し、スロバキアチームと連携して理論計算を行い、実験結果との整合性を確認することができた。また、実験の精度を高め、9 ppm レベルでの高感度 N 種定量分析を達成した。論文計画は若干遅延しているが、2023 年度初旬には投稿予定である。また、ホウ素を含有するカーボン構造体に関して、高い比表面積を保ちつつホウ素含有量を高める合成法を確立できつつある。

（2）原子レベルで構造デザインした機能性複合材料の合成

当初は 2023 年度以降に実施する予定であった COVID マスク・フィルターに関する検討を先行して実施した。その結果、超低圧力損失のフィルター材を開発することができた。さらに、フィルター材を利用した高通気性マスクを作製できた。これらの成果は今後、論文投稿を予定している。シリカの均一被覆については、in situ 化学気相成長 熱重量分析 (CVD-TG) 等の手法を駆使して反応解析を行うと共に、反応メカニズムの理論的解析を行った。

（3）先端カーボン系材料の持続可能な合成ルートの開拓

植物由来セルロースナノファイバーの水分散液にポリマー等を混合し、一方向凍結により微小開口ハニカムモノリスを調製した。セルロースナノファイバーの長さや分散性が、一方向凍結の際に氷晶の自己組織化で形成される形状に与える影響に関し、詳細な検討を行った。その結果、繊維の凝集状態や長さ、濃度と形成される構造との関係が明らかとなった。

植物由来セルロースナノファイバーの水分散液に関し、セルロースナノファイバーの長さや分散状態が形成されるハニカム構造に及ぼす影響を詳細に調べ、材料設計の指針を確立した。この成果は Nano Research 誌にて報告した。また、持続可能な鋳型として CaCO_3 を利用したカーボン合成法を確立した。これらの成果は今後、論文投稿を予定している。

（4）原子レベルで構造デザインしたグラフェン類似物質の合成

チェコチームにおいて、単層グラフェンナノ多孔体へ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を複合化させる検討を開始した。試作した材料に関し、X 線回折法 (XRD) や N_2 吸着による分析を行った結果、狙い通りの材料が作製できていることが示唆された。

V4 諸国の研究者らと議論する中で、グラフェン類多孔体の一形態としてフラーレン C_{60} を主骨格とするポーラス材料を着想し、2022 年度に Chemical Communications 誌に発表した。また、グラフェンメソスポンジ (GMS) の基礎的な吸着挙動を検討し、Carbon Reports 誌に論文を発表した。GMS の異常な電気二重層容量に関しても実験と理論計算の両面から検討を行い、Electrochimica Acta 誌に論文を発表した。さらに、GMS の前駆体であるカーボンメソスポンジ (CMS) をホットプレスすれば細孔径を制御できることを見出し、Carbon Reports 誌に論文を発表した。

他国チームの研究への貢献

チェコ、ハンガリー、ポーランドの各チームとはそれぞれ個別にサンプル交換を行い、さらに毎月のウェブ会議を行い、緊密に連携をしつつ共同研究を進めている。チェコチームが開発した酸化バナジウムナノロッドの構造解析を日本チームが行いポーランドチームが電気化学キャパシタの電極としての性能評価を行った結果は、Scientific Reports 誌に共著論文として発表した。ハンガリーチームとは、単層グラフェンナノ多孔体の溶媒分散性に関する基礎研究を共同で進めている。ポーランドチームには、日本チームから単層グラフェンナノ多孔体を提供し、固体電解質を組み合わせたキャパシタの構築や液相吸着挙動の解析を進めている。また、スロバキアチームとは単層グラフェン多孔体のラマンスペクトルに関する連携を進め、その成果を Advanced Science 誌に共著論文として発表した。