

(様式第5号)

有機結晶から調製した構造規則性カーボンアロイの XAFS 解析 XAFS analysis of ordered structured carbon alloys prepared from organic crystals

丸山 純¹, 西原洋知², 谷 文都³
Jun Maruyama¹, Hirotomoto Nishihara², Fumito Tani³

¹大阪市立工業研究所, ²東北大学多元物質科学研究所, ³九州大学先導物質化学研究所
¹Osaka Municipal Technical Research Institute, ²Institute of Multidisciplinary
Research for Advanced Materials, Tohoku University, ³Institute for Materials
Chemistry and Engineering, Kyusyu University

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

従来から、金属を含有した有機化合物を炭素化することで非白金のカーボンアロイ触媒を合成する研究は数多く行われてきたが、有機化合物が高温でカーボン材料に変化する過程は非常に激しい分解反応を伴うため、有機化合物の分子レベルの構造をカーボン材料に反映させることは不可能であり、触媒の構造設計には限界があった。今回の測定では、有機分子性結晶中のポルフィリンに含まれる金属が、窒素四配位構造を維持した状態で構造規則性カーボンアロイ骨格中に組み込まれることが明らかになった。この原理を発展させれば、有機化合物の分子設計に基づく緻密なカーボンアロイ合成の経路が確立され、分子レベルで構造が制御された高活性カーボンアロイ触媒の開発に繋がると期待される。

(English)

Towards the development of non-platinum catalysts, the synthesis of carbon alloys has been widely attempted by carbonization of organic substances containing metal species. However, the pyrolysis process of the organic substances is almost out of control and it has been impossible to reflect the structures of the original organic substances into the resulting carbon alloys at a molecular level. Thus, the fine structure control of the carbon alloy catalysts has been very difficult. In this work, we revealed that metal species of porphyrin can retain its four-coordination structure to nitrogen even after the carbonization, and the four-coordinated metal is embedded in the frameworks of carbon alloys with structure regularity derived from organic crystals. According to this scheme, the synthesis of high-performance carbon alloy catalysts is expected by the fine structure control based on the methodology of organic chemistry.

2. 背景と目的

燃料電池自動車 (FCV) は「究極のエコカー」とも言われ、石油資源の枯渇問題および CO₂ 排出量削減の切り札として、ガソリン/ディーゼル車からの移行が期待されている。しかし、FCV には1台あたり約 50 g の大量の白金が固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒として使用されているため、車体価格は高額であり、年間生産台数はまだ少ない。そこで近年、白金を用いない酸素還元触媒の開発が活発である。現在最も有力視されている白金代替触媒の1つが、炭素を主成分とし、窒素やホウ

素などのヘテロ軽元素および鉄などの遷移金属が原子レベルで高分散し活性点となっているカーボンアロイ触媒である。もし高活性なカーボンアロイ触媒を実現できれば、FCVの普及が大幅に促進されると期待できる。

近年、世界中の研究者が有機金属構造体 (MOF) 等の有機系結晶の炭素化による構造規則性カーボンならびにカーボンアロイの合成を試みている。有機系結晶からの合成は、鑄型が不要であるためコスト的に有利であり、なおかつ分子レベルでの構造制御を実現するものと期待されている。ところが、現在に至るまでこの目標を達成したグループは皆無である。一方、我々のグループはごく最近、Ni環状ポルフィリン2量体[文献1]を単に熱処理するだけで、窒素と遷移金属 (Ni) を含有した構造規則性カーボンアロイが得られることを見出した。さらに、類似の構造をもつポルフィリン類からの構造規則性カーボンアロイ合成にも成功しており、また Ni のみならず高活性が期待できる Fe を含有する材料も得られている。本系を発展させれば、物質移動に有利な規則性細孔ならびに酸素還元活性が高い金属サイトを分子レベルでデザインした革新的な構造規則性カーボンアロイ触媒が合成できるものと期待している。今回の測定の目的は、本手法により得られた数種類のカーボンアロイおよびその前駆体物質に関し XAFS 測定を行い、Ni および Fe 近傍の微視的局所構造を明らかにすることである。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1に示す種々のポルフィリン類の炭素化について検討を行った。 M_2 -CPD_{Py} (図1a) の合成は既報[文献1]に基づいて行った。図1bに示すM-P_{Py}は M_2 -CPD_{Py}の単量体である。さらに、図1cに示すような、メソ位の官能基RをPhenyl (Ph) またはPhenylacetylene (PhAc) に置換したポルフィリンも実験に用いた。ポルフィリン中心のMについては、Ni, Fe, H₂を検討した。それぞれのポルフィリン類に対してN₂流通下、5 °C/minで600 °Cまで升温し1 h保持することで炭素化物を調製した。試料名はポルフィリン類-熱処理温度[°C](保持時間[h])と表す。

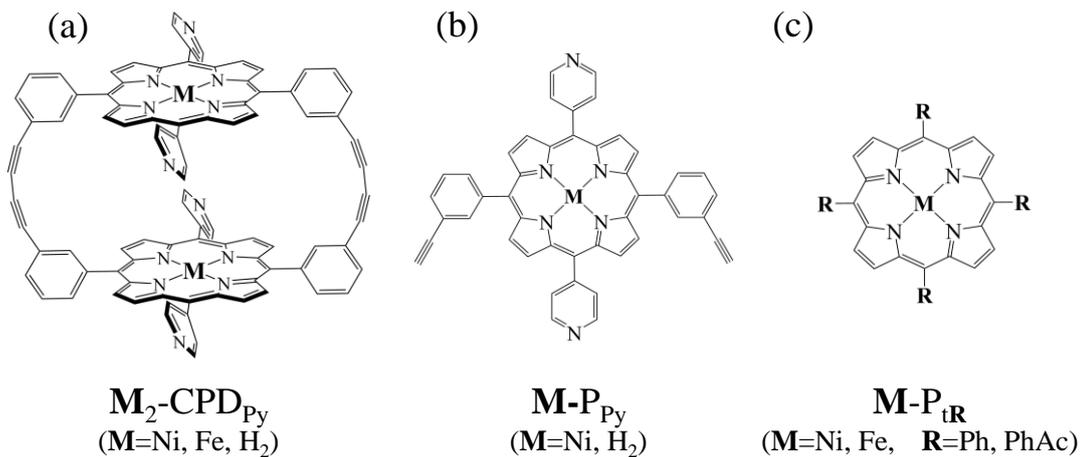


図 1. 炭素源に用いたポルフィリン類の化学構造式.

4. 実験結果と考察

種々のポルフィリン類を炭素化して得た試料については、粉末 X 線回折にて規則構造の解析を行った。Ni₂-CPD_{Py}は有機分子性結晶であり、320 °C で隣接するジアセチレン鎖同士が重合して 3 次元架橋構造をもつ結晶性高分子に変化し、その長周期規則構造が 600 °C まで保たれるため、Ni₂-CPD_{Py}-600(1)は 2θ = 3.9 °に鋭いピークを示す。同じ骨格 (図 1a) をもつ H₄-CPD_{Py}も 320 °C である程度結晶性の高い架橋高分子に変化するが、600 °C で規則構造は殆ど消失する。これは、H が配位したポルフィリン環は熱安定性が低く、600 °C 以下で分解するためである。Fe が配位したポルフィリンは熱安定性は高いが、Fe₂-CPD_{Py}が非晶質の固体であり重合しても結晶性の高分子にならないため、Fe₂-CPD_{Py}-600(1)は規則構造を持たない。すなわち、規則構造をもつ炭素化物を得るためには、前駆体となる有機分子が(i)熱安定性の高い部位をもつこと、(ii)結晶構造をもち熱重合して結晶性高分子になること、の 2 つの条件が必要である。続いて図 1b, c に示す種々のポルフィリン類分子の炭素化を行ったところ、上記の 2 つの条件を両方満たしている Ni-P_{Py} (図 1b) と Ni-P_{tPhAc} (図 1c) のみ、規則構造をもつ炭素化物に変化することがわかった。これらの分子においてはエチニル基 (-C≡C-H) が重合してある程度の規則性をもった架橋高分子が形成され、なおかつ、Ni ポルフィリン環は熱安定性が高いため、規則構造性のカーボンアロイが形成されると考えられる。

Ni-P_{Py}の炭素化に伴う構造変化について、より詳細な解析を行った。高角散乱環状暗視野走査透過

顕微鏡による分析では、Niは凝集することなく約1.4 nmの周期で規則的に配列していることがわかっていて、またNi-P_{Py}の示差走査熱量測定の結果から、270~330 °Cの範囲に重合と見られる発熱ピークが確認でき、熱重量測定 (N₂中) から800 °CのTG測定後も85%と高い収率になった。以上の結果から、Ni-P_{Py}は熱処理により重合して規則構造性の架橋高分子となり、さらにその規則構造が保たれた炭素化物に変化することが示唆された。そこで、Niの化学形態変化をX線吸収端近傍構造解析 (XANES) により分析した。結果を図2aに示す。Ni-P_{Py}は8335 eV付近にプレエッジピークを示さないことから、ポルフィリンの4個のNに加えてNiの上下に隣接分子のピリジル基が配位していることが示唆される。600 °C炭素化物であるNi-P_{Py}-600(1)においてはプレエッジピークが出現し、ピリジル基等が部分的に熱分解することでNiがポルフィリンのN四配位構造に変化したことが示唆される。図2bには、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) から求めた動径構造関数を示す。炭素化物であるNi-P_{Py}-600(1)は前駆体であるNi-P_{Py}とほぼ同じ距離に第一近接原子が存在し、Ni, NiOの第一近接位置には全くピークを示さないことがわかる。以上の結果から、Ni-P_{Py}を炭素化してもNiの窒素四配位構造は殆ど変化せず、NiやNiOは生成しないことが明らかとなった。

今回、規則構造性のカーボンアロイとならなかったFe-P_{tPhAc}についても600 °C炭素化物のXAFS測定を行った。その結果、ポルフィリンにおけるFe³⁺の状態は炭素化後にもほぼ保たれていることがわかった。すなわち、FeポルフィリンのブロックもNiと同じく熱に非常に強いことが明らかとなった。規則構造が得られなかったのは、Fe-P_{tPhAc}が熱重合して規則構造性の架橋高分子にならなかったためであるが、もしポルフィリン置換基の工夫により規則構造性の架橋高分子が得られる場合は、Feポルフィリンにおいても規則構造性のカーボンアロイが得られる可能性が示唆された。

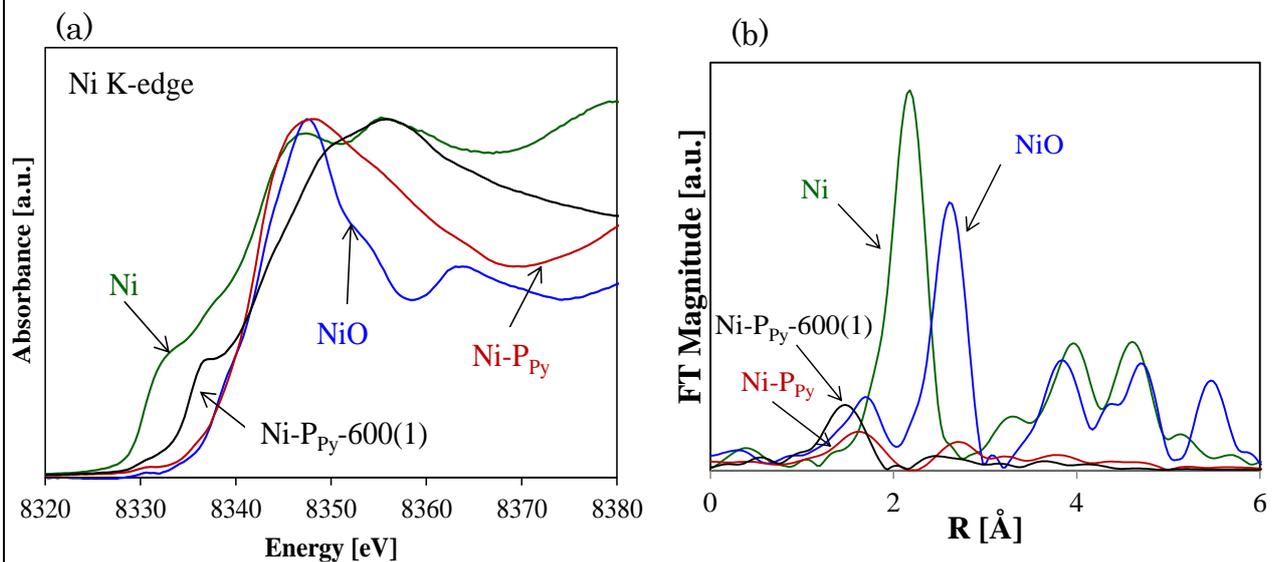


図2. Ni-P_{Py}とその炭素化物の(a) Ni K-edge XANES スペクトルと(b)EXAFS から求めた動径構造関数. 参考に、Ni, NiO のデータも示す.

5. 今後の課題

Niポルフィリン類の有機結晶を炭素化することで、ポルフィリン中心のNi-N₄構造と有機結晶の規則構造が保たれた規則構造性カーボンアロイが得られることがわかった。今後の課題は、ポルフィリン中心金属を、Fe, Co, Pd, Ptなど、他の種類にした試料を調製し、カーボンアロイに種々の機能を賦与することである。

6. 参考文献

1. Hirofumi Nobukuni, Yuichi Shimazaki, Fumito Tani, Yoshinori Naruta, "A Nanotube of Cyclic Porphyrin Dimers Connected by Nonclassical Hydrogen Bonds and Its Inclusion of C₆₀ in a Linear Arrangement", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8975-8978 (2007).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ポルフィリン、カーボンアロイ、構造規則性炭素

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2018年 3月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月）