

ポルフィリン類から調製される構造規則性カーボンアロイ触媒の構造解析 Structure Analyses of Carbon Alloy Catalysts with Structure Regularity Synthesized Using Porphyrin Molecules

丸山 純^a, 西原 洋知^b, 松浦 健太^b, 松尾 吉晃^c, 谷 文都^d
Jun Maruyama^a, Hiroto Nishihara^b, Kenta Matsuura^b, Yoshiaki Matsuo^c, Fumito Tani^d

^a大阪産業技術研究所, ^b東北大学, ^c兵庫県立大学, ^d九州大学
^a Osaka Municipal Technical Research Institute, ^b Tohoku University, ^c University of Hyogo,
^d Kyushu University

有機金属構造体などの有機系結晶を炭素化すると、元の結晶構造は完全に失われた非晶質の炭素が得られるのが一般的である。ところが、特定のポルフィリン類から成る結晶では炭素化後に元の結晶の規則構造が保たれたカーボンアロイが得られる。本研究では、ポルフィリン類結晶の中でも特に多孔質の規則構造性カーボンアロイに転換可能なものについて、一連の構造変化を粉末 X 線回折により分析した。

キーワード： 有機結晶、ポルフィリン、カーボンアロイ

背景と研究目的：

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。多孔性のカーボンアロイを簡便に得られる優れた方法である。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。一方で我々の研究グループでは、Ni 環状ポルフィリン 2 量体(図 1a, Ni₂-CPD_{Py})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ている。しかし、規則構造性カーボンアロイには殆ど細孔が発達していないため、触媒能が低いことが問題であった。そこで類似のポルフィリン類の炭素化挙動を調べたところ、環状ポルフィリン 2 量体を合成する前段階のモノマー(図 1b, Ni-P_{Py})は、規則性と多孔性をもつ炭素化物に変換できることを見出している。しかし、有機分子の結晶構造および熱処理した際に生成すると思われる規則構造性ポリマーの構造については全く不明であった。そこで、SPring-8 における高輝度 X 線による粉末 X 線回折(PXRD)測定を行い、またリートベルト法を利用した解析を行い、炭素化前駆体である有機結晶(Ni-P_{Py})の構造解析を行うと共に、熱処理による構造変化を分析した。

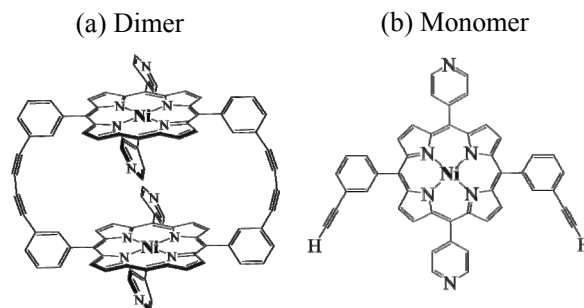


図 1. (a) Ni₂-CPD_{Py}, (b) Ni-P_{Py} の構造

実験：

Ni-P_{Py} の合成は既報[1]に基づいて行った。Ni-P_{Py} と、これを N₂ 雰囲気下 350 °C まで昇温して得

られた試料(Ni-PPy-350(0))、600 °C まで昇温し 1 h 保持して得られた試料(Ni-PPy-600(1))を主に分析した。利用した装置は粉末 X 線回折装置(BL19B2 ビームライン)である。試料粉末は内径 0.5 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに充填し測定に用いた。Ni-PPy の他に、Ni²⁺を 2H⁺(H₂-PPy)で置換したものについても分析を行った。X 線の波長は 0.999658 Å、露光時間 60 min、2θ の範囲 0~78°、室温にて実施した。

結果および考察：

Ni-PPy, H₂-PPy をそれぞれ 600 °C で熱処理した試料のうち、Ni-PPy のみが規則構造を有することがわかった。Ni-PPy, H₂-PPy の PXRD 解析の結果は、いずれの分子も有機結晶を形成することを示していたが、中心カチオンの違いにより炭素化後の規則性の有無に違いが生じた。これは、中心カチオンがプロトンの場合はポルフィリン環が熱に弱く、熱処理の過程で構造が崩壊するためと考えられる。

Ni-PPy 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。Ni-PPy-600(1)を高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡にて観察したところ、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た。Ni-PPy を示差走査熱量計(N₂ 中)で分析したところ、270~330 °C の範囲に重合と見られる発熱ピークが存在していることを確認した。また、熱重量分析(N₂ 中)の結果から、800 °C においても 85%と高い収率であることがわかった。

Ni-PPy の熱処理に伴う多孔性の変化は窒素吸脱着測定にて分析した。その結果、Ni-PPy、Ni-PPy-350(0)ではほとんどガスを吸着しないが、Ni-PPy-600(1)では N₂ 吸着量が大幅に増加した。等温線は I 型であり、ミクロ多孔性であることがわかった。BET 表面積は 276 m²/g であり、過去の研究で調製した構造規則性カーボンアロイである Ni₂-CPD_{Py}-600(1)の値(48 m²/g)を大幅に上回った。

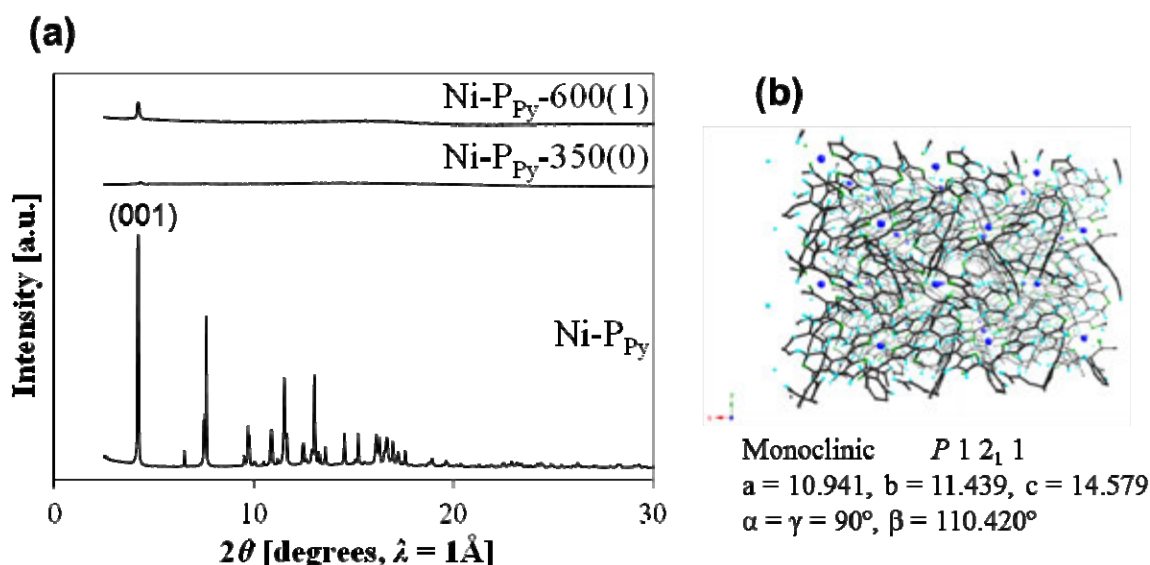


図 2. (a) Ni-PPy とこれを 350 °C、600 °C で熱処理した試料の PXRD パターン。(b) PXRD パターンから解析した Ni-PPy の結晶構造。

Ni-PPy の熱処理前後の PXRD パターンを図 2a に示す。今回、良質な PXRD パターンが得られたのでリガクのソフトウェアである PDXL2(ver. 2.3.1.0)にて結晶構造の解析を試みた。まず得られた PXRD パターンに基づき指数付けを行い空間群を決定し、直接空間法にて分子の位置及び内部構造を決定し、最後にリートベルト法にて構造精密化を行った。その結果得られた Ni-PPy の結晶構造を図 2b に示す。Ni-PPy は空間群 $P12_11$ ($a = 10.941$, $b = 11.439$, $c = 14.579$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110.420^\circ$) の単斜晶であり、 $2\theta = 4.19^\circ$ に (001) 面 ($d = 1.37$ nm) の鋭いピークを示す。これは、結晶中で Ni 原子濃度が高い面に相当する。熱重合後の Ni-PPy-350(0)はごく僅かにこのピークを示すのみであるが、600 °C の炭素化で得た Ni-PPy-600(1)においては、このピーク強度が大きくなった。図 2 の結果は、熱処理の過程で Ni 原子の位置があまり変化しない一方で、その周囲では炭素化の過

程で有機成分がガス化して、原子密度のコントラストが強くなっている可能性を示唆している。

なお、炭素化物の X 線吸収端近傍構造解析の結果から、Ni-P_{Py} は 8335 eV 付近にプレ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、一方、600 °C 炭素化物ではプレッジピークが出現することから、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ている。

以上の結果を総合すると、Ni-P_{Py} の熱処理においては、まず 350 °C 付近でアセチレン鎖同士が重合して、元の結晶の(001)面の規則構造が若干保たれた比較的規則性の低い高分子結晶に変化する。この高分子結晶はさらに高い温度で一部がガス化および炭素化するが、その際にも元の結晶の(001)面の規則構造は保たれる。ガス化により骨格の一部が欠損することで、細孔が生じて比表面積が増加したものと考えられる。また、X 線吸収端近傍構造解析の結果は、炭素化後にも元のポルフィリン分子中の Ni-N₄ 構造が保たれていることが示唆されている。すなわち、得られた規則構造性カーボンアロイは有機結晶の規則構造と分子レベルの構造を保ち、なおかつ多孔性を有する新物質であると言える。今回の測定で Ni-P_{Py} の結晶構造が解明され、有機分子性結晶からの多孔性の規則構造性カーボンアロイ生成のメカニズムが明らかとなった。従来は Ni₂-CPD_{Py} が規則性カーボンアロイに転化する唯一の有機分子性結晶であり、また得られた炭素化物には多孔性が無かったが、今回の発見により、前駆体の範囲が拡張されると共に、得られる規則性カーボンアロイを多孔化するための原理も提示することができた。今後、有機結晶を出発原料にしたカーボンアロイ調製という新しい分野がさらに発展するものと大いに期待できる。

今後の課題：

ポルフィリン中心金属を Fe, Co, Mn 等に変更することで、様々な機能化を行うことが今後の課題である。

参考文献：

[1] H. Nobukuni, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**. 8975 (2007).