

原子配列を制御した metal-N_x サイト含有炭素材料における 金属局所構造の分析

Analysis of Local Structure of Metals in Carbon Materials with Controlled Atomic Arrangement Containing Metal-N_x Sites

丸山 純^a, 若林佳吾^b, 吉井 丈晴^b
Jun Maruyama^a, Keigo Wakabayashi^b, Takeharu Yoshii^b

^a(地独)大阪産業技術研究所, ^b 東北大学
^aORIST, ^bTohoku University

エチニル基を有する Fe ポルフィリン分子結晶を合成し、その熱処理によって、規則構造が保持され、高い比表面積、Fe 含有量を有し、高い酸素還元活性が期待できる 3 次元規則構造炭素骨格の合成に成功した。また、黒鉛基底面上において、ステップエッジが長大化し、高い酸素発生活性が期待される炭素薄膜の合成にも成功している。本測定では、金属周囲の局所構造を調べ、触媒活性点構造を明らかにすることを目的とした。その結果、熱処理条件、炭素薄膜構造により、触媒活性点構造が大きく左右されることを見出した。

キーワード： metal-N_x サイト含有炭素材料、XAFS、触媒活性点構造

背景と研究目的：

酸素還元反応 (ORR) と酸素発生反応 (OER) は、燃料電池、空気電池、水電解、電解室素還元などのエネルギー変換デバイスにおいて必須の反応であるが、反応速度が遅いため、触媒の使用が不可欠である。我々は、Fe, Ni, Co, Cu など様々な金属種を含有する有機金属錯体が、その化学構造を維持した状態でカーボン構造体の骨格に埋め込まれた新規炭素材料の開発と電極触媒への応用に関する検討を行っている。このような新規炭素材料は、電子伝導性と金属錯体分子の持つ特徴的な反応場に起因する触媒活性とを兼ね備え、電極触媒として大いに期待されている。

これまでに、ジアセチレン基をもつポルフィリンの粉末結晶を熱処理すると、ジアセチレンが熱重合して結晶性高分子に変化し、その構造を維持したまま炭素に転換され、3 次元規則構造炭素骨格 (ordered carbon framework, OCF) が生成することを見出している [1–4]。今回特徴的な置換基を有し、中心金属が Fe のポルフィリンを新たに合成して炭素化したところ、規則構造が保持され、高い比表面積を有し、かつ、Fe 含有量が過去最高水準となり高い ORR 活性が期待できる OCF の合成に成功した。また、金属が Cu の場合も高比表面積を有する OCF が生成することも明らかになっている。

一方、OER 用炭素触媒は、OER 進行時の安定性確保のため、安定な黒鉛基底面との複合化が有効とされている。利用者らは、ほぼ理想的な基底面を有する高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 基底面上に Fe-N₄ ユニットの有する 2 次元格子状炭素薄膜の合成に成功している[5]。さらに、炭素薄膜にステップエッジを富化させると、Fe-N₄ ユニットの N が 2 つ失われた Fe-N₂ ユニットの生成し、Fe-N₄ ユニットの協業して OER 活性が向上することを見出している[6,7]。今回ステップエッジ形成処理をより微細化したところ、ステップエッジの総延長が長大化したリアス式海岸状の構造が得られた。これにより OER の高活性化をもたらす Fe-N₂/Fe-N₄ ユニットの増加が期待される。

このように、表面構造制御、原料化合物の分子設計によって、2 次元ならびに 3 次元の原子配列が制御され、ORR・OER 触媒活性点が効果的に生成したと推定されるが、確証を得るため Fe 周囲の局所構造分析が不可欠である。そこで金属-N₄、Fe-N₂ がどの程度形成されているかを明らかにすることが今回の課題の目的である。

実験：

4 つおよび 8 つのエチニル基を有する Fe ポルフィリン分子結晶を合成した。それぞれ、Fe-P_4e、

Fe-P_3p_8e と表記する。これらを窒素流通下において 300–800 °C の温度で熱処理し、Fe を含有する炭素試料を得た。また、中心金属を Co, Cu として同様の試料を合成した。

HOPG 基底面に、極微細なエッチング処理を施した上で、鉄フタロシアニン (FePc) の昇華、析出、熱分解を施し、ステップエッジの総延長が長大化したリアス式海岸状の構造を有する Fe-N_x サイト含有炭素薄膜を形成した。

ポルフィリン分子結晶およびその炭素化物については透過法により、HOPG 基底上に形成した炭素薄膜については、19 素子半導体検出器、ならびにシリコンドリフト検出器を使用した蛍光法により、大気中、室温で、Fe, Co, Cu-K 殻の X 線吸収微細構造の測定を行った。モノクロメーターの結晶面は Si(111)、蛍光法測定における入射角は 3° とした。

結果および考察：

4 つのエチニル基を有する Fe-P_4e およびその炭素化物について、XAFS 測定結果を図 1 に示す。XANES スペクトルにおいて、平面配位構造に由来すると考えられる 7112 eV 付近のプレエッジピークが 700 °C での熱処理後においても観測された。FT-EXAFS スペクトルにおいて、分子結晶では Fe-N 結合に由来する 1.7 Å 付近のピークが見られた。600 °C、700 °C の熱処理後も概ね同等位置にピークが見られ、Fe-Fe 結合に帰属される 2.2 Å 付近のピークは観測されなかった。以上より、700 °C での炭素化後も Fe-N_x ユニットが維持されていることが示された。次に、8 つのエチニル基を有する Fe-P_3p_8e およびその炭素化物について、XAFS 測定結果を図 2 に示す。Fe-P_4e の場合と同様に、7112 eV 付近のプレエッジピークが 700 °C での熱処理後においても観測され、XANES スペクトル形状はほとんど変化しなかった。一方、800 °C の熱処理後はピークエッジ付近

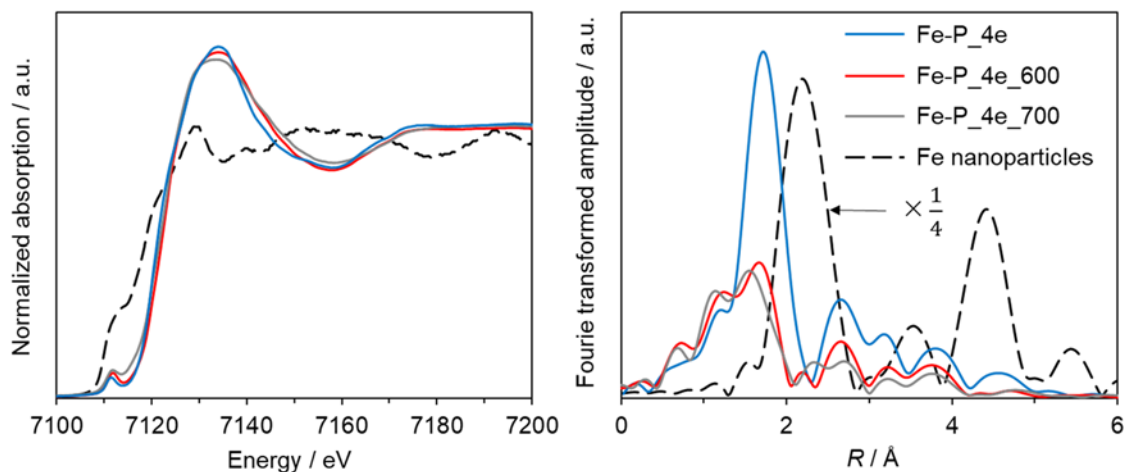


図 1. Fe-P_4e およびその炭素化物の XANES スペクトルおよび FT-EXAFS スペクトル

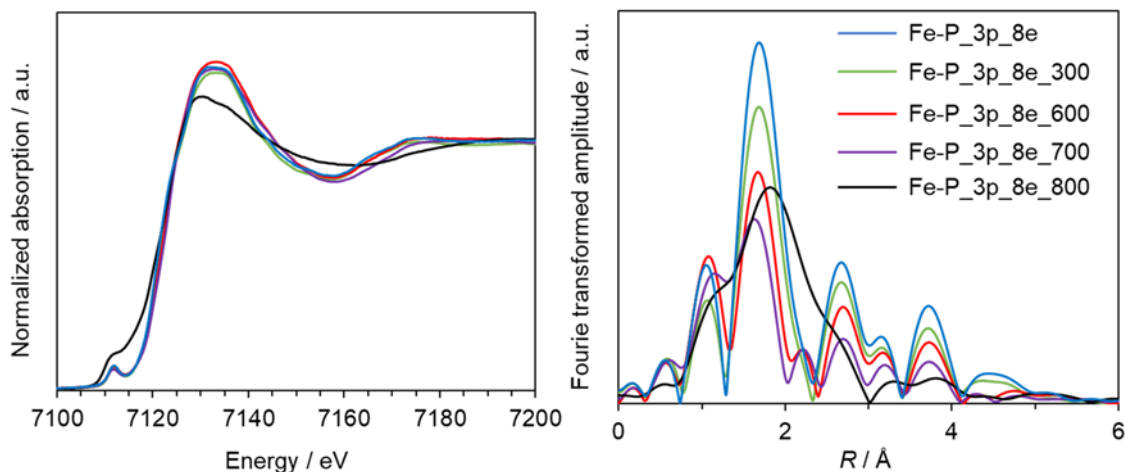


図 2. Fe-P_3p_8e およびその炭素化物の XANES スペクトルおよび FT-EXAFS スペクトル

の強度が大きく減少し、Fe 種の凝集が示唆された。FT-EXAFS スペクトルにおいても、700 °Cまではピーク位置に大きな変化がない一方、800 °Cで熱処理すると 1.9 Å にピークシフトした。以上の結果から、700 °Cでの炭素化後もポルフィリン由来の Fe-N_x ユニットが維持され、800 °Cに達するとナノ粒子形成が起こるものと推察された。また、Co, Cu 体についても同様に 700 °Cまでポルフィリン由来局所構造が維持されていることが示された。

HOPG 基板上に形成した、長いステップエッジを有する炭素薄膜について、Fe 濃度が予想より低かったためか、当初使用を計画した 19 素子半導体検出器では Fe-K 吸収端が観察されなかった。そこで、シリコンドリフト検出器を使用して長時間積算したところ、XANES ピークが観察できた。ノイズが大きいため信頼性には限度があるものの、Fe-N₂ ユニット、Fe 箔、FePc の XANES スペクトルの加重合計により得られたピークとおおよそ一致した (図 3)。この結果は Fe-N₂ ユニットと Fe(0)の凝集体が大半を占め、FePc 中心構造に近い Fe-N₄ ユニット構造も若干含まれることを意味している。ステップエッジを有していない場合、Fe-N₄ ユニット構造が大半を占めるため、Fe-N₂/Fe-N₄ ユニットの割合は炭素薄膜構造に依存することが示唆された。

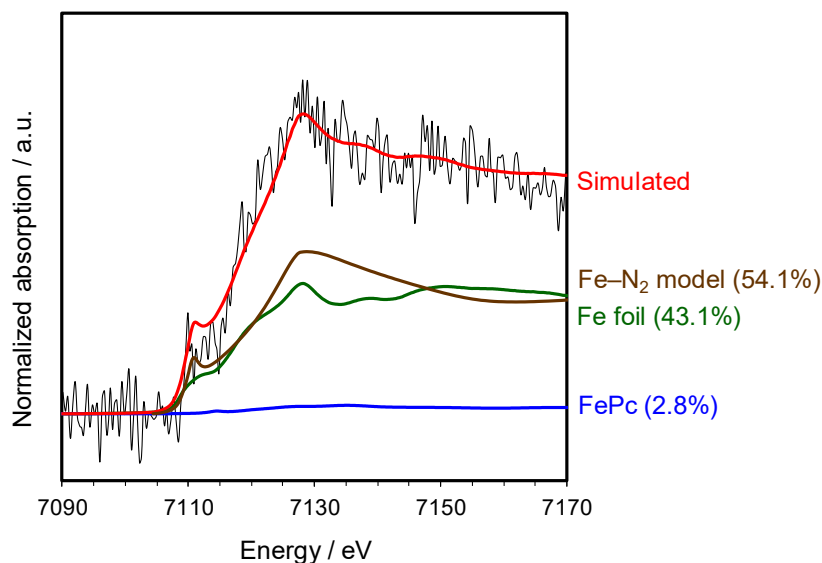


図 3. リアス式海岸状構造を有する FePc 由来炭素薄膜における Fe-K 吸収端 XANES スペクトル(黒線)、ならびに、FePc、Fe 箔、Fe への N の平面 4 配位構造から隣接する N を 2 つ除いた構造(Fe-N₂ model)に基づいて FEFF8.2 により求めた XANES スペクトルの加重和により計算された XANES スペクトル

参考文献：

- [1] H. Nishihara, T. Hirota, K. Matsuura, M. Ohwada, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Higuchi, H. Jinnai, Y. Koseki, H. Kasai, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, H. Konaka, Y. Yamada, S. Yamaguchi, K. Kamiya, T. Kamimura, H. Nobukuni, F. Tani, *Nat. Commun.* **8**, 109 (2017)
- [2] H. Nishihara, K. Matsuura, M. Ohwada, M. Yamamoto, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, S. Yamaguchi, K. Kamiya, H. Konaka, M. Inoue, F. Tani, *Chem. Lett.* **49**, 619 (2020).
- [3] M. Yamamoto, K. Takahashi, M. Ohwada, Y. Wu, K. Iwase, Y. Hayasaka, H. Konaka, H. Cove, D. D. Tommaso, K. Kamiya, J. Maruyama, F. Tani, H. Nishihara, *Catal. Today*, **364**, 164 (2021).
- [4] K. Chida, T. Yoshii, K. Takahashi, M. Yamamoto, K. Kanamaru, M. Ohwada, V. Deerratrakul, J. Maruyama, K. Kamiya, Y. Hayasaka, M. Inoue, F. Tani, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **57**, 6007 (2021).
- [5] J. Maruyama, T. Amano, S. Inoue, Y. Muramatsu, N. Yoshizawa, E. M. Gullikson, *Chem. Commun.* **54**, 8995 (2018).
- [6] J. Maruyama, S. Maruyama, T. Fukuhara, Y. Takao, K. Miyazaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4117 (2019).
- [7] J. Maruyama, S. Maruyama, T. Fukuhara, H. Mizuhata, S. Takenaka, A. Yoshida, K. Miyazaki, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 060504 (2020).