

有機分子性結晶の熱処理により生成した構造規則性炭素質触媒材料の 精密構造解析

Detailed Analysis of Structure of Carbonaceous Catalysts with Ordered Structure Generated by Heat Treatment of Organic Molecular Crystals

丸山 純^a, 西原 洋知^b, 野村 啓太^b, 松尾 吉晃^c, 谷 文都^d
Jun Maruyama^a, Hiroto Nishihara^b, Keita Nomura^b, Yoshiaki Matsuo^c, Fumito Tani^d

^a大阪市立工業研究所, ^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

固体高分子形燃料電池のカソードには酸素還元触媒として大量の白金が使用されているが、この代替材料として異元素を含有する炭素質触媒である「カーボンアロイ触媒」が注目されている。本研究では、有機分子性結晶の熱処理により規則構造型カーボンアロイが生成する際の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：

2014 年 12 月に、トヨタ自動車株式会社より燃料電池自動車(FCV)の販売が開始されたが、更なる普及推進のためには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白金の使用量低減が必要である。白金代替触媒としては、カーボンアロイ触媒と呼ばれる炭素質触媒材料が注目されている。これは、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材料である。カーボンアロイ触媒の性能は、ヘテロ軽元素や遷移金属の化学構造および材料のモルフォロジー(細孔構造、形状、粒径/繊維径)に大きく左右されるため、材料の形態制御や新規合成方法の開発が現在も活発に行われている。もし高活性なカーボンアロイ触媒を実現できれば、FCV が白金資源量という縛りから解放されるだけでなく低価格化にも繋がり、FCV の普及が大幅に促進される。

我々は、有機分子性結晶の炭素化による新規カーボンアロイ触媒の開発を行っている。これまでに、環状ポルフィリン 2 量体 Ni₂-Cyclic Porphyrin Dimer (図 1, Ni₂-CPD)[1]を炭素化することで有機結晶の規則構造が維持されたカーボンアロイ触媒の調製に成功している。有機結晶の規則構造を維持することで従来とは異なる性質をもつ触媒開発が可能になるものと期待している。本測定の実験の目的は、高輝度 X 線を用いた粉末 X 線回折(XRPD)測定による環状ポルフィリン 2 量体の構造解析および熱処理に伴う構造変化の解析である。また、前駆体となる有機分子の構造を変化させたものやホスト分子を取り込み結晶構造変化したものも炭素前駆体として期待できるため、今回はこれらの解析も行った。

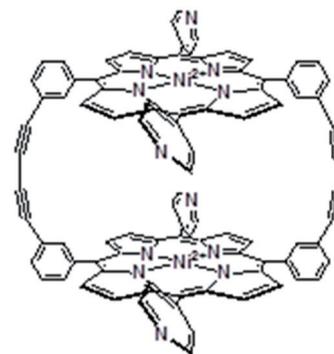


図 1. Ni₂-CPD の分子構造

実験：

Ni₂-CPD と、これを N₂ 雰囲気下 320°C まで昇温して得られた試料(Ni₂-CPD-320(0))、600°C まで昇温し 1 h 保持して得られた試料(Ni₂-CPD-600(1))、700°C まで昇温し 1 h 保持して得られた試料(Ni₂-CPD-700(1))を主に分析した。利用した装置は粉末 X 線回折装置(BL19B2)であり、室温で測定した。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。Ni₂-CPD の他に、Ni²⁺を Fe²⁺(Fe₂-CPD)もしくは 2H⁺(H₄-CPD)で置換したものや、種々の類似分子の分析も行った。また、Ni₂-CPD および H₄-CPD をパイレックス製のキャピラリー(内径 0.5 mm)に充填し、H₂O、メタノール、エタノールをそれぞれ吸着させた状態でバーナーで閉じ封入した試料の分析

も行った。X線の波長は0.99960 Å、露光時間5 min、 2θ の範囲を0~80°とした。また、Ni₂-CPD-320(0)と、Ni₂-CPD および H₄-CPD に H₂O を吸着させたもの、合計3種類の試料については露光時間を50 min に延長した測定も実施した。

結果および考察：

これまでに、Ni₂-CPD の熱重量分析から、500°C まで重量変化が殆ど無く、また 800°C 到達時点での全体の重量の収率は 91%と有機分子としてはかなり高い値であることがわかっている。これは、図 1 に示す分子構造中に、分解してガスとして脱離する飽和脂肪酸鎖や酸素官能基が存在しないためと考えられる。なお、Ni₂-CPD を 100~250°C の様々な温度で熱処理し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析および NMR にて熱処理に伴う分子の構造変化を追跡した結果から、Ni₂-CPD は 230°C 以上で構造変化が始まり、300°C 以上で重合することがわかっている。さらに示差走査熱量分析の結果から、Ni₂-CPD は 300°C に鋭い発熱ピークを示すことがわかっている。これらの結果は、Ni₂-CPD が 300°C 重合することを強く示唆している。しかし、300°C における構造変化の詳細は不明であった。

Ni₂-CPD と、これを 320°C、600°C、700°C で熱処理して調製した試料の XRPD パターンを図 2a に示す。320°C の熱処理により、結晶構造が変化していることがわかる。今回、良質な XRPD 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 XRPD パターンに基づき指数付けを行い空間群を決定し、PDXL2 独自の「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 Ni₂-CPD および Ni₂-CPD-320(0)の結晶構造と分子構造を図 2b, 2c にそれぞれ示す。Ni₂-CPD-320(0)は Ni₂-CPD とは若干異なる結晶相であり、また隣接分子同士のジアセチレン鎖が重合してポリジアセチレン構造に変化していることがこの結晶構造解析から示唆された。一般的に、ジアセチレンは熱や紫外線で重合し、ポリジアセチレンになることが知られているが、Ni₂-CPD の場合も同様の反応が起こっていると考えられる。そこで、固体 ¹³C-NMR にて解析を行ったところ、確かにジアセチレン基同士が重合していることが確認できた。

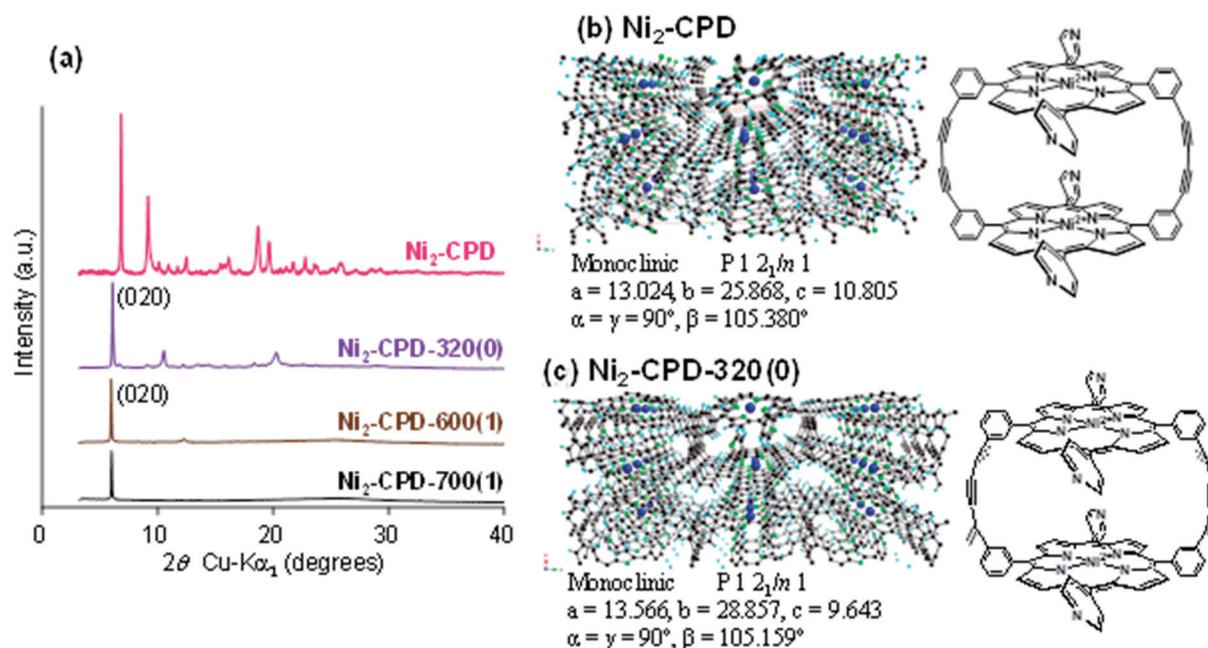


図 2. (a)Ni₂-CPD とこれを 320°C、600°C、700°C で熱処理した試料の XRPD パターン。ただし、Ni₂-CPD のパターンはリガク SmartLab(CuKα₁ 線: λ = 1.54059 Å)で測定したものである。また、Ni₂-CPD-320(0)のパターンは露光時間 50 min のものである。(b, c)は XRPD パターンから解析した(b) Ni₂-CPD と(c)Ni₂-CPD-320(0)の結晶構造および分子構造。

図 2a から、Ni₂-CPD-320(0)は $2\theta = 6.09$ に(020)面に由来する強いピークを示す。興味深いことに、Ni₂-CPD を 600°C、700°C で熱処理して調製したカーボンアロイも同じ位置に強いピークを示

すことがわかった。すなわち、Ni₂-CPD を熱処理すると、Ni₂-CPD-320(0)の(020)面の規則構造を維持したカーボンアロイを調製可能であることが明らかとなった。この長周期規則構造は、透過型電子顕微鏡観察によっても確認している。さらに興味深いことに、高角散乱環状暗視野走査透過型顕微鏡法により Ni₂-CPD-600(1)を観察すると、この試料の中で Ni は微粒化せずに周期構造を保って存在していることがわかった。さらに、X 線吸収端近傍構造の結果から、Ni₂-CPD のニッケルの価数は 700°C の熱処理後も殆ど変化せず、また広域 X 線吸収微細構造による分析から、Ni₂-CPD における Ni の窒素 4 配位構造は 700°C の熱処理後にもかなり維持されていることが示された。一方、Ni₂-CPD-600(1)および Ni₂-CPD-700(1)のラマンスペクトルはブロードな G バンドと D バンドを示し、低結晶性の炭素が存在することがわかった。また、X 線光電子分析から、炭素、窒素、ニッケルの各スペクトルは 600°C で熱処理しても殆ど変化が無く、熱処理後にも Ni₂-CPD 分子の化学的特徴がかなり維持されていることが示された。なお、600°C 熱処理後の元素組成比は C:N:Ni = 85:8:8(重量比)であり、得られた炭素化合物は N と Ni を豊富に含んでいた。

以上の結果を総合すると、Ni₂-CPD の熱処理においては、まず 300°C 以上でジアセチレン鎖同士が重合して図 2c に示す高分子結晶となり、その(020)の規則構造が 700°C まで維持され、規則構造を保ったユニークなカーボンアロイが形成されることが明らかとなった。このように、今回の測定で Ni₂-CPD-320(0)の結晶構造が解明されたお陰で、Ni₂-CPD の熱処理による構造変化の全体像が初めて明らかとなった。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拓けるものと大いに期待できる。

今回はまた、数種類のポルフィリン類およびこれを熱処理した試料の分析も行った。その結果、熱処理後に規則性を保つものと失うものがあることがわかり、分子構造およびポルフィリンのカチオンの種類が炭素化に大きな影響を及ぼすことが判明した。H₂O、メタノール、エタノールを吸着させた Ni₂-CPD および H₄-CPD の XRPD の結果より、これらの分子はゲスト分子を取り込み結晶構造が変化することが判明した。しかしながら、得られた XRPD パターンには PDXL2 による指数付けができず、多相である可能性が示唆された。

今後の課題：

ゲスト分子を吸着した状態の解析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).