

有機結晶の構造を維持した金属含有炭素化物の局所構造の解明 Analysis of the Local Structure in Metal-Incorporated Carbonaceous Materials

丸山 純^a, 西原 洋知^b, 山本 雅納^b
Jun Maruyama^a, Hiroto Nishihara^b, Masanori Yamamoto^b

^a(地独)大阪産業技術研究所, ^b東北大学 多元物質科学研究所

^aOsaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ^bTohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials

多孔質規則炭素材料[1]の新展開を図るべく、多様な構造を有する炭素材料ならびにその前駆体を調製し、その局所構造を X 線吸収微細構造解析により評価した。その結果、新たに検討した材料において、出発原料の有機分子内部の金属配位環境を堅持した炭素材料が得られたことを明らかにした。得られた分子論的な知見をもとに、今後計算化学的な裏付けが可能になるとともに、より合理的な分子設計が可能になると期待される。

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：

炭素材料は人類に欠かせない実用材料であり、吸着材料や触媒の導電助剤、タイヤの構造維持のための添加剤として幅広く利用されている。しかしながらその構造の詳細は理解されておらず、「よく分からないけども使える」という域を出ていない。これに対し、筆者らは、三重結合などの適切な反応性置換基を導入した分子結晶を熱処理および炭素化することにより、ナノレベルで構造制御された多孔性規則性材料の調製に成功している[1]。この「カーボンアロイ」においてはニッケル原子がポルフィリン二量体分子由来のナノ空間に等間隔に規則正しく配置されており、これを電気化学触媒として用いることで、二酸化炭素雰囲気下での KHCO_3 水溶液を電解液とした三極式セルにおいて、 $-0.8 \text{ V vs 可逆水素電極 (RHE)}$ の電圧印加により二酸化炭素を 90%前後のファラデー効率で一酸化炭素に変換できることを見出している。また、 600°C 以上での熱処理後もニッケルへの平面窒素四配位構造が堅持されていることを SPring-8 における X 線吸収微細構造解析により明らかにしている。現状では、構造制御された「カーボンアロイ」の原料としては、三重結合で橋渡しされたニッケルポルフィリン二量体分子だけである (図 1) が、そのような規則炭素材料の普遍的な炭素材料の設計・合成指針を得るとともに、基礎学理構築を目指すことを目的として、本測定では、金属種を Ni に替えて Fe とし、二量体ではなく、単量体の分子前駆体から得た炭素材料ならびにその前駆体における金属の局所構造を XAFS によって分析した。

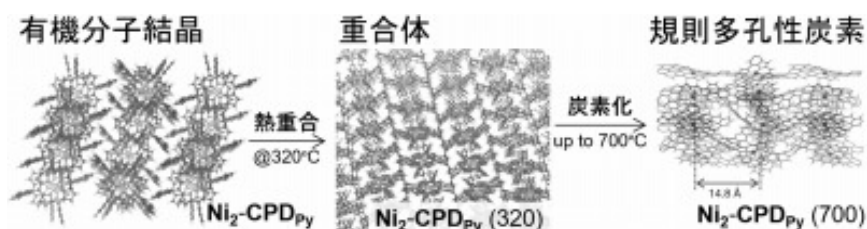


図 1. カーボンアロイの調製スキーム。300°C 付近でアセチレン部位が熱重合し、さらに高温で炭素化すると Ni-N_4 配位構造が骨格内に維持された規則性炭素化物が得られる。

実験：

鉄ポルフィリン分子(*m*-FeP、図 2)、不活性雰囲気下において 600°C で熱処理して得られた炭素材料、270°C、450°C で熱処理して得られた炭素材料前駆体、計 4 試料について、XRD、窒素吸脱着測定、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)で材料評価を行った上で、XAFS 測定を行った。XAFS 測定の標準試料として、0 価鉄箔および 3 価酸化鉄(Fe₂O₃)を用いた。試料粉末を窒化ホウ素粉末と混合したのち直径 5 mm のペレットに形成し透過 XAFS 測定に用いた。透過法 XAFS 測定にて、Fe-K 吸収端の分析を行った。基本的に試料は室温、大気中で測定した。また、REX 2000 を用いて得られたデータの解析を行った。

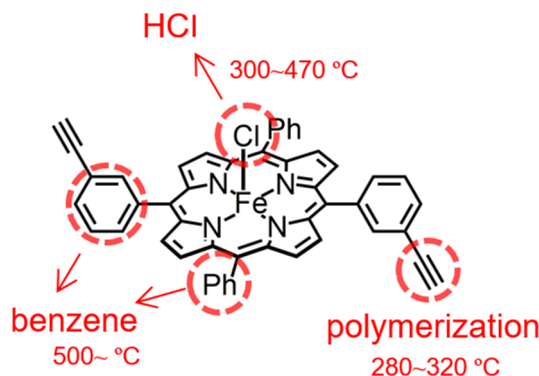


図 2. Fe 含有規則炭素化物の前駆体である Fe ポルフィリン(*m*-FeP)。熱重量分析-質量分析により、300°C 前後でアセチレン部位が熱重合し、また 300°C 以上で塩化物イオンが離脱、500°C 以上でフェニル基が離脱することが分かっている。

結果および考察：

X 線回折(XRD)や透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、*m*-FeP は、600°C での熱処理後も規則構造が保持された炭素材料を与えることがわかり、熱重合・炭素化のために適切な置換基を有していることを確認した。また、*m*-FeP の炭素化挙動については、不活性雰囲気下での熱重量分析-示差走査熱量計-質量分析を室温から 800°C まで連続的に行うことで次のような分子論的情報を得ている。すなわち、まず 300°C 付近で三重結合部位の熱重合が進行する。加えて、鉄ポルフィリンに軸配位した塩化物イオンが 300°C 以上で塩化水素($m/z = 36, 38$)として離脱する。次に、500°C 付近から、フェニル部位がベンゼン($m/z = 78$)やトルエン($m/z = 92$)として離脱する。このような炭素化挙動を示す材料群について、次に XAFS 測定を行った。

図 3 に *m*-FeP および 270°C、450°C、600°C で熱処理した試料の XAFS の結果を示す。各熱処理温度における *m*-FeP の XANES は Fe 箔や酸化鉄とは異なる形状を与えており、Fe 中心の酸化数はいずれも 3 価と考えられる。また、いずれの試料も 7110 eV 付近にプレエッジピークを与えており、熱処理による *m*-FeP 中の鉄原子の電子状態変化は限定的であると考えられる。他方、EXAFS から得られた動径構造関数から、中心鉄原子の配位状態は熱処理温度によらず平面窒素四配位構造を維持していることが分かった。熱分解生成物としてピロール($m/z = 67$)が検出されていないことも鑑みると、含鉄共役 π 系骨格(ポルフィリン鉄錯体)自体が熱処理後も維持されていると考えられる。

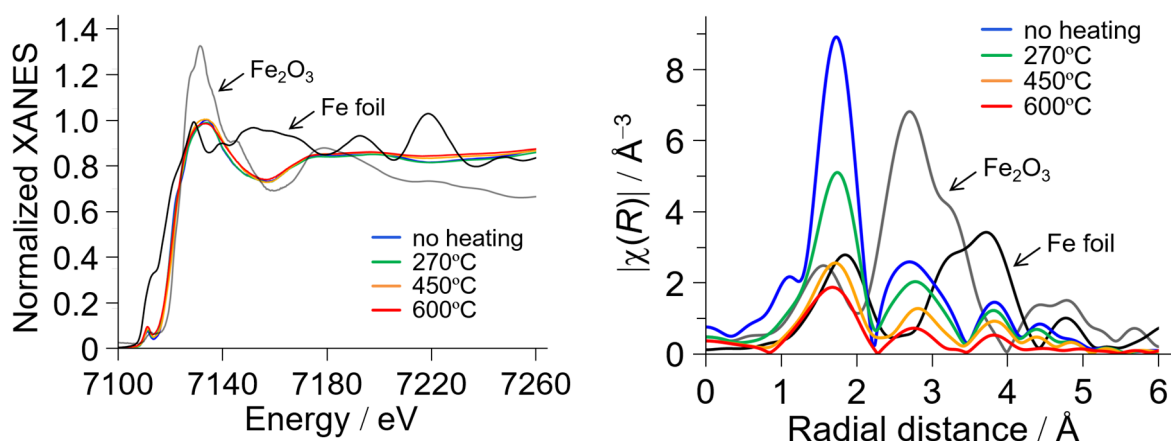


図 3. Fe 含有規則炭素化物の前駆体である Fe ポルフィリン(*m*-FeP)の各熱重合・炭素化処理後の XAFS。(左) XANES (右) Fe K 端 EXAFS から得られた擬動径構造関数。標準試料 (Fe 箔及び Fe_2O_3) の結果についても併せて示す。

本研究により、多孔性の構造規則性カーボンアロイ調製に向けた検討が大きく前進した。特に、置換基等の分子構造が炭素化挙動に与える影響についての理解が深まった。また、金属種を Ni に替えて Fe とした場合でも、構造規則性の発現とともに平面窒素四配位構造が維持されることを見出した。従前、非常に高活性な電気化学触媒が報告されているが[2,3]、その局所的な構造は不明であり、ナノレベルでの構造-活性相関の取得や計算化学的なアプローチが困難であった。これに対し、本研究では有機結晶の構造を維持した金属含有炭素化物の局所構造が解明できたことから、今後、系統的に置換基を変化させた場合の熱処理後の規則性・分子構造変化に加えて計算化学的な触媒活性の裏付け等を検討することで、より普遍的な炭素材料の設計・合成指針を得るための規則炭素材料の基礎学理が構築可能になると考える。

参考文献：

- [1] Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Kenta Matsuura, Mao Ohwada, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Takeshi Higuchi, Hiroshi Jinnai, Yoshitaka Koseki, Hitoshi Kasai, Yoshiaki Matsuo, Jun Maruyama, Yuichiro Hayasaka, Hisashi Konaka, Yasuhiro Yamada, Shingi Yamaguchi, Kazuhide Kamiya, Takuya Kamimura, Hirofumi Nobukuni, Fumito Tani, *Nat. Commun.*, **8**, 109 (2017).
- [2] Jun Gu, Chia-Shuo Hsu, Lichen Bai, Hao Ming Chen, Xile Hu, *Science*, **364**, 1091–1094 (2019).
- [3] Lili Han, Xijun Liu, Jinping Chen, Ruoqian Lin, Haoxuan Liu, Fang Lü, Seongmin Bak Zhixiu Liang, Shunzheng Zhao, Eli Stavitski, Jun Luo, Radoslav R. Adzic, Huolin L. Xin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2321–2325 (2019).