

炭素化により構造規則性カーボンアロイに変化する種々の有機系結晶の粉末 X 線構造解析

Powder X-ray Structure Analysis of Organic Crystals That Can Be Converted to Carbon Alloys with Ordered Structure

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。カーボンアロイ触媒は一般的に低結晶性の炭素を主成分とするため、緻密な構造制御が困難であるが、我々はある種のポルフィリン類を熱処理すれば、その規則的な構造を維持したままカーボンアロイに転換できることを見出している。本研究では、複数のポルフィリン系結晶およびこれらから得られるカーボンアロイの構造を粉末 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。

本研究では、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 (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。しかし、そのメカニズムにはまだ不明な点が多い。もし有機結晶からの構造規則性カーボンアロイ合成ルートを一般化できれば、従来とは異なり分子レベルで緻密に構造制御した高機能触媒の実現に繋がると期待できる。そこで本測定では、高輝度 X 線を用いた粉末 X 線回折 (XRPD) 測定により図 1b-c に示す種々のポルフィリン類および関連化合物に関し、熱処理に伴う構造変化を解析した。

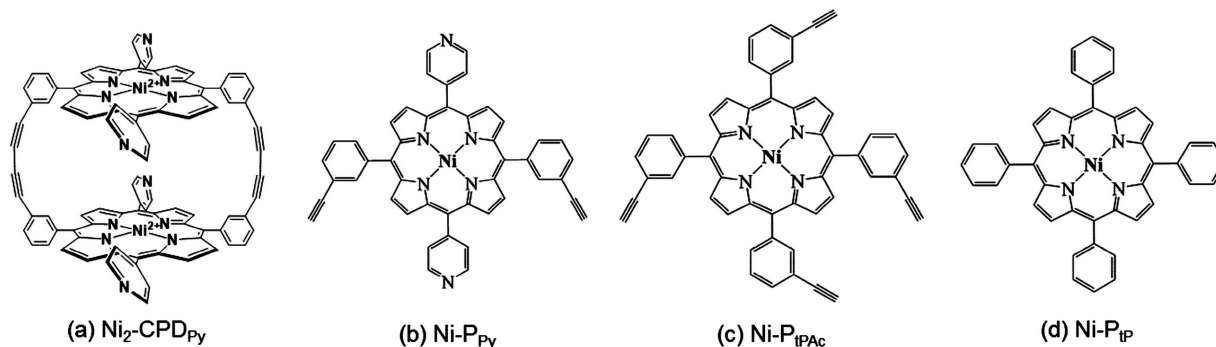


図 1 種々のポルフィリン類分子: (a) Ni₂-CPD_{py}, (b) Ni-P_{py}, (c) Ni-P_{tPAc}, (d) Ni-P_{tP}.

実験：

図 1b-d に示す 3 種類のポルフィリン分子について、予め示差走査熱量計 (DSC) を用いて重合により生じる発熱ピークを測定した結果、Ni-P_{Py}、Ni-P_{tPAc} はそれぞれ 350 °C、360 °C で重合が完了することがわかった。そこで Ni-P_{Py} (図 1b) に関しては、N₂ 雰囲気下 350 °C まで昇温して重合した試料 (Ni-P_{Py}-350(0))、および 600 °C まで昇温し 1 h 保持することで炭素化した試料 (Ni-P_{Py}-600(1)) を調製し、分析した。Ni-P_{tPAc} (図 1c) については、N₂ 雰囲気下 360 °C まで昇温して重合した試料 (Ni-P_{tPAc}-360(0))、および 600 °C まで昇温し 1 h 保持することで炭素化した試料 (Ni-P_{tPAc}-600(1)) を調製し、分析した。Ni-P_{tP} については、DSC で発熱ピークが確認されなかったことから、600 °C まで昇温し 1 h 保持することで炭素化した試料 (Ni-P_{tP}-600(1)) のみを調製し、分析した。用いた装置は BL19B2 ビームラインの粉末 X 線回折 (PXRD) 装置である。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。X 線の波長は 1.0000276 Å、露光時間 5 min、2θ の範囲 0–80°、室温にて実施した。また、3 種類のポルフィリン分子については、露光時間を 1 h に延長した測定も実施した。

結果および考察：

3 種類のポルフィリンと、熱処理により得られた各試料の PXRD パターンを図 2 に示す。Ni-P_{Py}、Ni-P_{tP} は結晶性が高く、Ni-P_{tPAc} はやや結晶性が低いことがわかる。Ni-P_{Py} に関しては、リガク製のソフトウェア PDXL を用いることにより、その結晶構造が図 3 に示すようなものであることがわかった。図 2a の PXRD パターンにおける、最も低角のピークは (001) 面に相当する。Ni-P_{Py} を熱重合して調製したポリマーである Ni-P_{Py}-350(0) は、(001) の弱いピークを維持していることがわかる。Ni-P_{Py} の (001) 面には、図 3 に示すように Ni が存在している。熱重合後には、有機成分の構造は不規則になるものの、Ni の存在位置は殆ど変化しないため、(001) 面の規則性がポリマーに残ったものと考えられる。これを 600 °C で炭素化した Ni-P_{Py}-600(1) においては、(001) のピーク強度がポリマーに比べて強くなった。これは、Ni の存在する (001) 面に挟まれた領域において有機成分のガス化が生じ、原子密度が低下したため、(001) 面の電子密度のコントラストが結果的に上昇したためと考えられる。Ni-P_{tPAc} においても、Ni-P_{Py} の場合と基本的には似た挙動が見られ、Ni-P_{tPAc} の長周期の規則構造が炭素化後も維持されることがわかった (図 2b)。しかし、DSC で重合が確認できなかった Ni-P_{tP} に関しては、炭素化後に有機結晶の規則構造は維持されていない (図 2c)。図 2a-c の結果から、熱重合する結晶のみにおいて、元の結晶の規則構造を維持した炭素化物が得られることがわかる。図 1b-d に示したポルフィリンにおいて、熱重合する部位はアセチレン基である。アセチレン基を持つ Ni-P_{Py}、Ni-P_{tPAc} は、炭素化後も元の有機結晶の規則構造を維持できることがわかる。

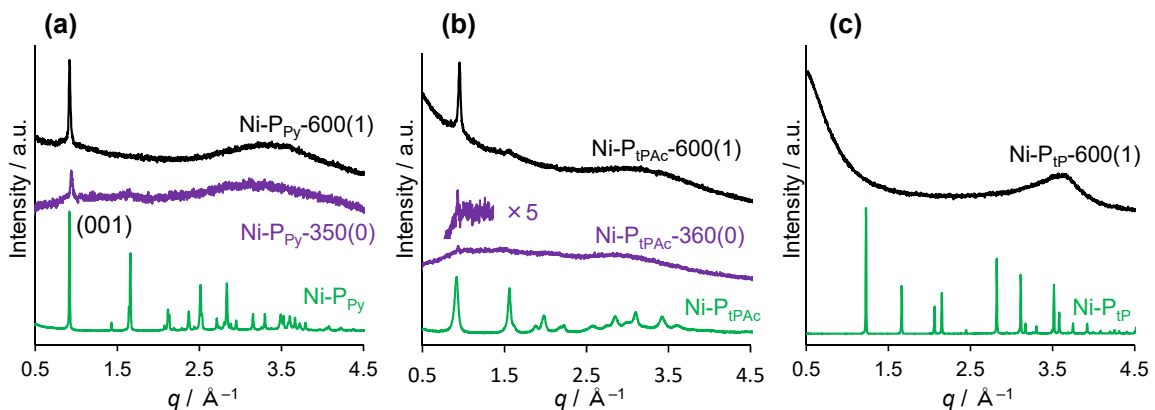


図 2 種々のポルフィリン類分子と、これらを熱処理して調製した試料の PXRD パターン: (a) Ni-P_{Py}, (b) Ni-P_{tPAc}, (c) Ni-P_{tP}.

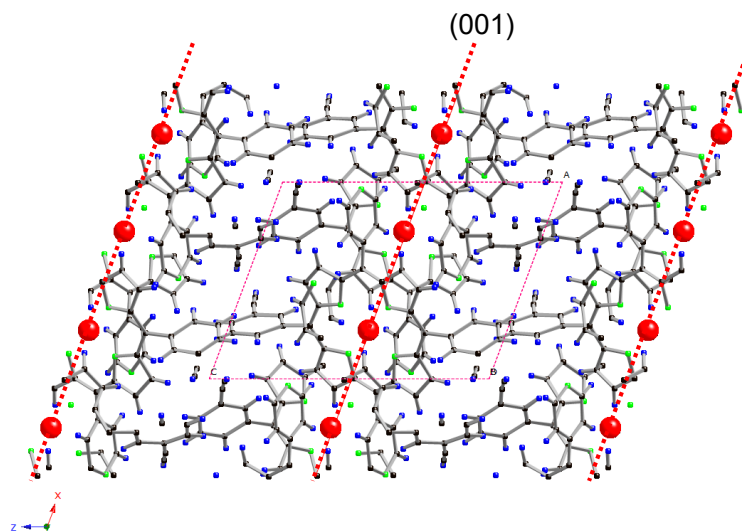


図3 PXR D パターンから求めた Ni-Ppy の結晶構造. C, H, N, Ni はそれぞれ黒, 青, 緑, 赤色で示している。(001) 面をハイライトした.

今回得られた結果および従来から得られている知見を総合すると、有機系結晶前駆体が以下の条件を満たす場合に構造規則性カーボンアロイが得られると結論できる。

- ・分子内に酸素や脂肪酸鎖など熱分解し易い部位を持たないこと
- ・熱重合して架橋高分子の結晶構造に転移すること
- ・Ni-ポルフィリン環のように、耐熱性が高いブロックを分子内に有すること

今回、構造規則性カーボンアロイが得られた Ni-Ppy および Ni-P_{IPAc} は、いずれも上記の条件を満たす分子である。さらに、上記の条件を満たす別の有機系結晶からも、構造規則性カーボンアロイが得られる可能性が大いにあると言える。

今後の課題：

現在までに得られている構造規則性カーボンアロイには殆ど細孔が存在しない。カーボンアロイ触媒等への応用のためには、細孔を発達される必要がある。

参考文献：

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