

## フタロシアニン誘導体由来の規則性細孔構造を有する炭素材料における 含有金属周囲の局所構造の分析

### Analysis of Local Structure around Metals Contained in Carbon Materials with Ordered Pores Synthesized from Phthalocyanine Derivatives

丸山 純<sup>a</sup>, 丸山 翔平<sup>a</sup>, 千田 晃生<sup>b</sup>, 吉井 丈晴<sup>b</sup>  
Jun Maruyama<sup>a</sup>, Shohei Maruyama<sup>a</sup>, Koki Chida<sup>b</sup>, Takeharu Yoshii<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(地独)大阪産業技術研究所 <sup>b</sup> 東北大学  
<sup>a</sup>ORIST, <sup>b</sup>Tohoku University

有機溶媒中に分散したナノ粒子との複合化を容易にし、かつ、炭素化過程における構造保持を可能とする置換基を有する金属フタロシアニンを用いて、ナノ粒子の自己組織化と炭素化後の除去により規則性細孔構造を有する炭素材料を合成した。炭素化過程において、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子由来の Fe-N<sub>4</sub> ユニットが形成され、800°Cの熱処理後も保持されていた。一方、フタロシアニン中心金属の局所構造は、800°Cでは不規則となった。

**キーワード：** 構造規則性多孔質炭素材料、XAFS、触媒活性点構造

#### 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。それは主に原料の分子構造が不明確であったり、炭素化過程において構造が不規則化するためである。これに対し、我々は、ジアセチレン鎖をもつ環状 Ni 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できることを見出している[1]。元のポルフィリンにおける Ni 周囲の局所構造が炭素化後にも維持されていることを、放射光を用いた分析により確認しており、新規の CO<sub>2</sub> 還元電極触媒として大いに注目を集めるに至っている。また、その後の研究により、環状二量体構造は必要ではなく、熱に強い Ni-N<sub>4</sub> ユニット（ポルフィリン環の中心）と、熱重合してから炭素骨格に変化するアルキニル基を置換基に有することが結晶性構造の維持の条件であることが明らかになっている[2]。

しかし、Ni-N<sub>4</sub> ユニットが熱に強いとはいえ、ポルフィリンの場合 600–700°C 以上で分解するため、それ以上炭素化温度を上げることができず、導電性付与が不十分となり電極触媒としての性能に限界があった。また、炭素化物中に細孔がほとんどなく、ごく限られた Ni-N<sub>4</sub> ユニットのみが表面に現れることになり、活性点数が限られ、活性が低くなる問題があった。

そこで、より高温での炭素化処理でも金属原子周囲の構造を保持するため、ポルフィリン環をより堅牢なフタロシアニン環、中心金属を Co、Ni とし、また、構造維持のためのアルキニル基を有する化合物（図 1）を新たに合成し、出発原料に用いて炭素系触媒の作製を試みた。アルカン鎖の導入により生じる有機溶媒への溶解性を活かすことにより、有機溶媒中に分散したナノ粒子と容易に複合化でき、炭素化後にナノ粒子を除去することで、細孔の発達した炭素化物を得ることが可能となった。この際、ナノ粒子の粒径が揃っていると、炭素材料前駆体中にナノ粒子が規則的に配列する。炭素化過程において炭素源が溶融する場合、一般的には構造が不規則となるが、構造維持のためのアルキニル基を有していることにより、炭素化後にも規則構造を保持させることが可能である。今回は、生物学・医学分野で応用され入手が容易な Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子（図 2）を用いることにより、鋳型としての機能に加えて金属源としても機能させることを試みた。フタロシアニン環と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> との反応により Fe-N<sub>4</sub> ユニットがどの程度形成されているか、Co-N<sub>4</sub>、Ni-N<sub>4</sub> ユニットがどの程度保持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。

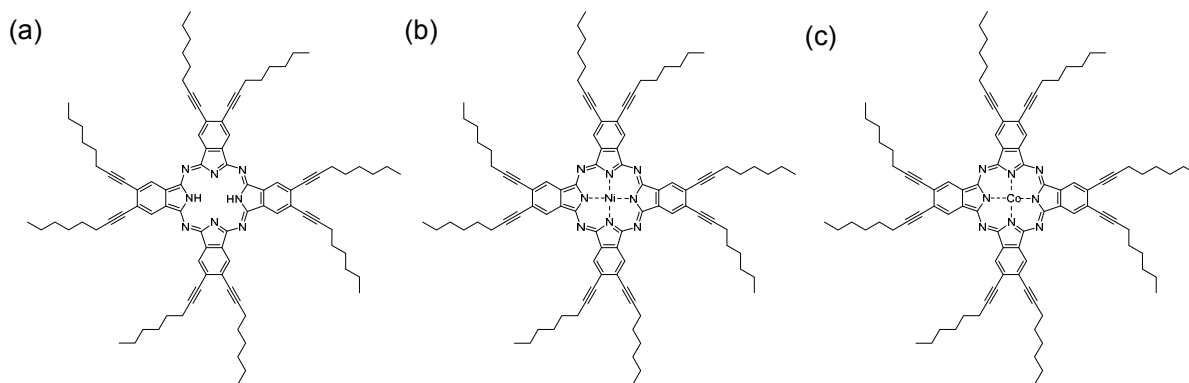


図 1. 規則性細孔を有する炭素材料の出発原料  
 (a) 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines (Pc')  
 (b) Cobalt 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines (CoPc')  
 (c) Nickel 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines (NiPc')

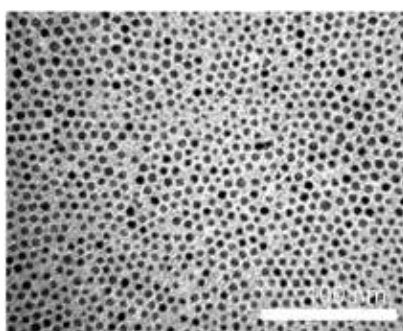


図 2. 規則性細孔の鋳型として使用した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子(NP5)の TEM 写真

#### 実験：

炭素化過程における構造を維持するためのアルキニル基を有し、かつ有機溶媒への溶解性を付与するためのアルカン鎖を導入したフタロシアニン系を Pc' とする。Pc' に金属 M (M = Co, Ni) を導入して得た金属フタロシアニン系を MPc' とする。本研究では電極触媒としての評価を直ちに行うことを可能とするため、カーボンペーパー（シート状、10 mm × 10 mm × 厚さ 0.28 mm）と複合化した。粒径が  $x$  nm ( $x = 5, 10$ ) の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子(NPx) と Pc'、MPc' をカーボンペーパーに含浸し、Ar 雰囲気中 550°C で熱処理した後に酸洗浄して得られた試料を MPc'-NPx-550-a、この試料をさらに Ar 雰囲気中 800°C で熱処理した後に酸洗浄して得られた試料を MPc'-NPx-800-a とした。NPx なしの試料も同様に作製した。Pc'、MPc' については透過法により、カーボンペーパーと複合化した炭素化試料については、ポリエチレンフィルムで挟み 4 辺をシールして密閉、自動試料交換装置にセットして、19 素子半導体検出器を使用した蛍光法により、大気中、室温で、Fe, Co, Ni K 殻の X 線吸収微細構造の測定を行った。

#### 結果および考察：

550, 800°C 処理試料 Pc'-NPx-T-a (T = 550, 800) における、Fe K 吸収端広域 X 吸収微細構造 (EXAFS) から求めた動径構造関数 (RSF) を図 3(a) に示す。比較のため鉄フタロシアニン (FePc)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の RSF も示した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の粒径によらず、550°C 処理試料において FePc によく類似した RSF が得られており、Pc' と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から FePc 中心の Fe-N<sub>4</sub> ユニットが形成されたことが示唆された。この構造は 800°C 処理試料においても保持されていた。また、鋳型に使用した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に由来するピークは観察されなかったことから、酸洗浄によりほぼ完全に除去されたことがわかった。MPc'-NPx-T-a においても Fe-N<sub>4</sub> ユニットが観察され (図 3(b, c))、M の Fe への置換、もしくは Pc' 中の N と Fe による Fe-N<sub>4</sub> ユニット形成が示唆された。図 4 に、MPc'、MPc'-T-a、MPc'-NPx-T-a における M K 吸収端 EXAFS から求めた RSF を示す。550°C 処理試料では M-N<sub>4</sub> ユニットが保持されているものの、800°C 処理試料では、0 価の金属としての凝集や、M 周囲の局所構造の不明確化が

起こることがわかった。

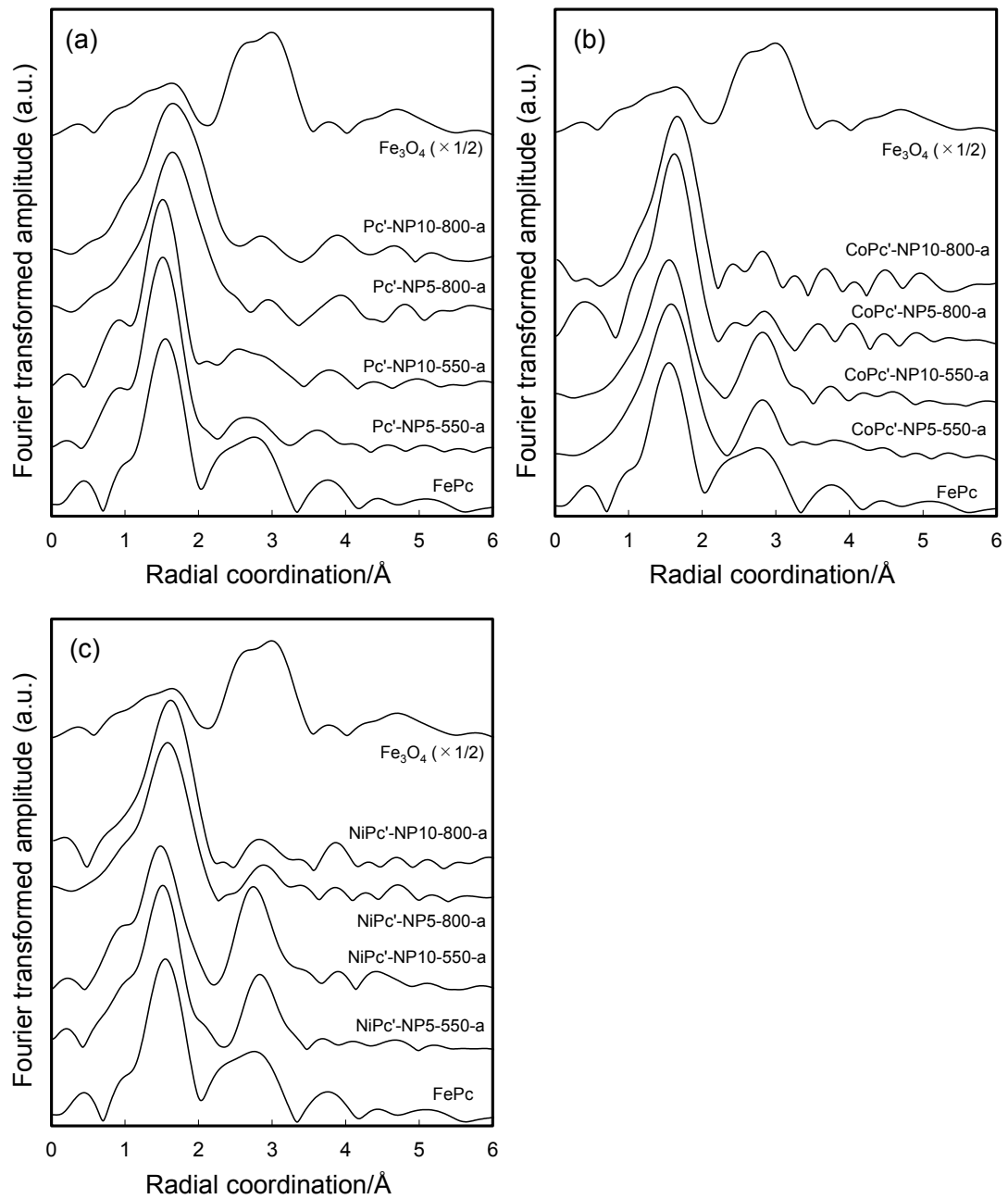


図 3. 550, 800°C 処理試料 (a) Pc'-NPx-T-a、(b) CoPc'-NPx-T-a、(c) NiPc'-NPx-T-a (x = 5, 10; T = 550, 800) における Fe K 吸収端 EXAFS から求めた RSF (比較のため FePc、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の RSF も示す)

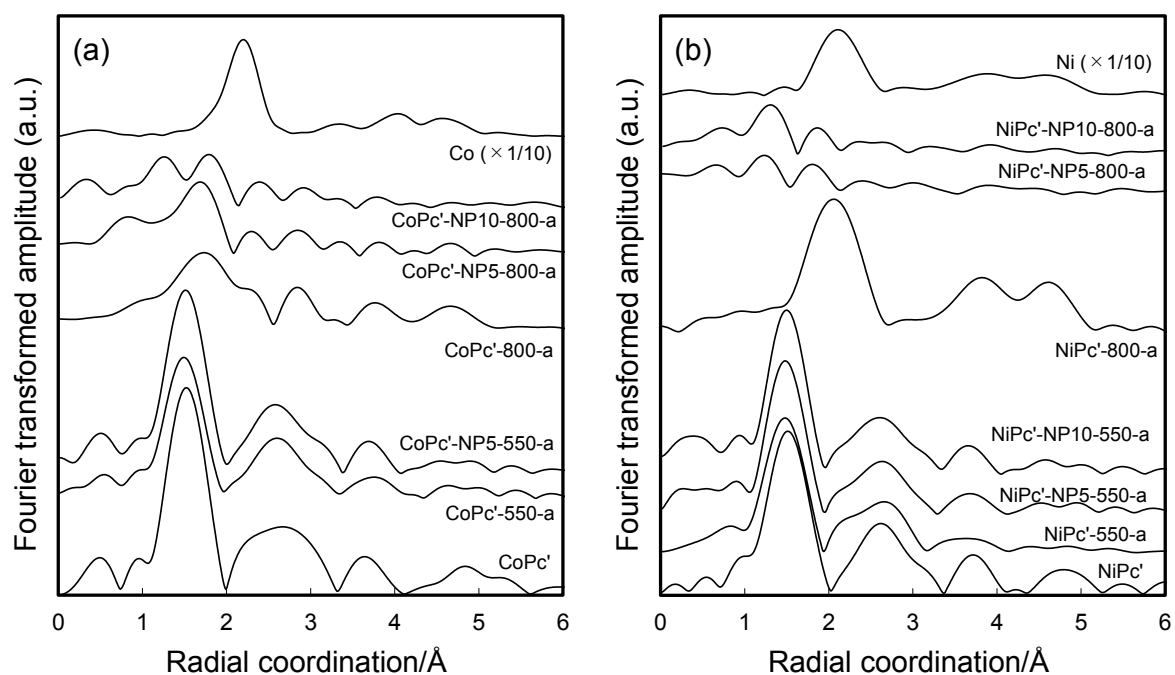


図 4. 550, 800°C処理試料 MPC', MPC'-T-a、 MPC'-NPx-T-a (M = Co (a), Ni (b); x = 5, 10; T = 550, 800) における M K 吸収端 EXAFS から求めた RSF (比較のため M 箔の RSF も示す)

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 and 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 and F. Tani, *Chem. Lett.*, **49**, 619 (2020).