

令和 4 年 5 月 12 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04870

研究課題名（和文）原子レベルで高分散規則配列した金属を含有する炭素系電極触媒の活性・汎用性向上

研究課題名（英文）Enhancement of activity and versatility of carbonaceous electrocatalyst containing atomically dispersed and orderly aligned metals

研究代表者

丸山 純（Maruyama, Jun）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：80416370

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：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、Fe<sub>304</sub>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>304</sub>ナノ粒子由来のFe-N<sub>4</sub>ユニットが形成され、800℃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℃では不規則となった。酸素還元、水素発生、二酸化炭素還元反応に対する触媒能を評価した結果、金属種によって触媒能が明確に規定され、また、熱処理温度、細孔径、金属周囲の局所構造と相関することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

出力変動の大きい再生可能エネルギーを補うためのエネルギー貯蔵、放出に有効な、電気-化学エネルギーの変換デバイスとして、燃料電池、空気電池、水電解は非常に重要であり、酸素還元反応、水素発生反応は、それらの中核となる電極反応である。二酸化炭素還元反応は、温室効果ガスの資源化に有効である。貴金属と比較して資源的に制約の少ない金属を活性点として含有して、その露出を可能とし、かつ導電経路を提供する多孔質炭素材料において、その金属種と、上記の触媒反応の関連性を明らかにし、また、理想的な細孔構造である規則性多孔質構造を実現できたことは学術的、社会的に意義が大きいと思われる。

研究成果の概要（英文）：Metal phthalocyanine derivatives with a substituent that imparted solubility and enabled structure retention during carbonization process were synthesized and used as the precursor of a carbon material with an ordered porous structure formed by self-assembly of Fe<sub>304</sub> nanoparticles with the precursor and their removal after the carbonization. The Fe-N<sub>4</sub> unit was generated from Fe<sub>304</sub> during the carbonization and retained after heat treatment at 800℃, whereas the local structure around the metal derived from the metal phthalocyanine derivative was disordered at 800℃. The catalytic activities for the oxygen reduction, hydrogen evolution, and CO<sub>2</sub> reduction reaction were clearly determined by the metal species and associated with the heat-treatment temperature, the pore size, and the local structure around the metal in the carbon material.

研究分野：炭素材料科学、電気化学

キーワード：フタロシアニン 炭素化 ナノ粒子 自己組織化 広域X線吸収微細構造 酸素還元反応 水素発生反応 二酸化炭素還元反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

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も維持されていることが確認されており、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。

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。さらに、研究開始当初は中心金属は Ni のみで、CO<sub>2</sub> 還元能だけしか明らかとなっていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、アルキニル基が結合した金属フタロシアニンを合成し、その堅牢性と中心金属種の選択自由度を活かし、原子レベルで高分散規則配列した金属を含有する炭素材料の合成において、十分な高温での炭素化による導電性向上、高活性化、さらに、触媒の汎用性向上を目的とした。

### 3. 研究の方法

アルキニル基が結合したフタロシアニン (Pc') ならびに Pc' に金属 M (M = Co, Ni) が導入された金属フタロシアニンを (MPc') を既報<sup>[2]</sup>に従い合成した。得られたフタロシアニンをトルエンに溶解させ高配向性熱分解黒鉛基底面上に滴下、乾燥させ、Ar 雰囲気中 800 °C で熱処理した。

細孔形成のため、粒径が  $x$  nm ( $x = 5, 10$ ) の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子 (NP<sub>x</sub>) を細孔鑄型として複合化、炭素化処理、その後に酸洗浄して NP<sub>x</sub> を除去して、多孔質炭素の作製も試みた。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、カーボンペーパーとも複合化した。NP<sub>x</sub> 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'-NP<sub>x</sub>-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'-NP<sub>x</sub>-800-a とした。NP<sub>x</sub> なしの試料も同様に作製した。

### 4. 研究成果

合成した Pc, MPc の構造式を図 1 に示す。NiPc' をトルエンに溶解させ高配向性熱分解黒鉛基底面上に滴下、乾燥させ、Ar 雰囲気中 800 °C で熱処理して得られた試料について、X 線回折を調べ、X 線吸収微細構造を測定した結果、予想とは異なり、Ni の原子レベルでの高分散規則配列を実現することができなかった。一方、NP<sub>x</sub> と複合化した場合、NP<sub>x</sub> が自己組織化することで、その除去後に形成される細孔にも自己組織化した構造が反映され、3 次元規則性細孔構造を有する炭素材料を合成することに成功した。

550, 800 °C 処理試料 Pc'-NP<sub>x</sub>-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 2(a) に示す。比較のため鉄フタロシアニン (FePc) )

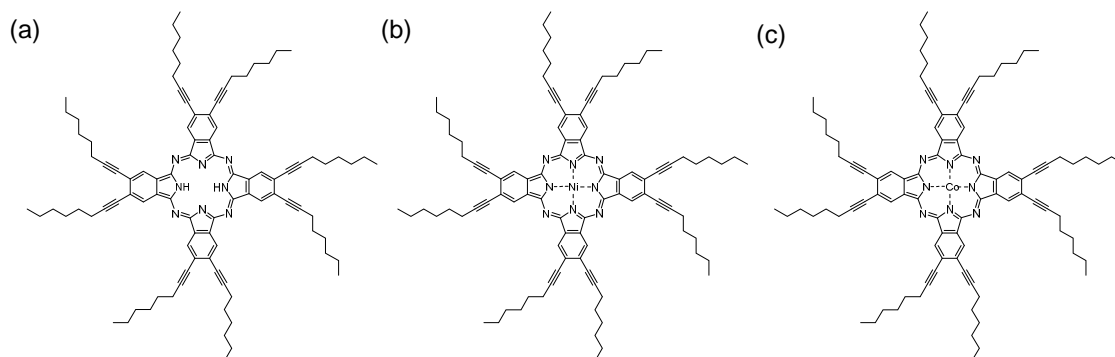


図 1. 本研究で合成したアルキニル基が結合したフタロシアニン

(a) 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaoctynylphthalocyanines (Pc')

(b) Cobalt 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaoctynylphthalocyanines (CoPc')

(c) Nickel 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaoctynylphthalocyanines (NiPc')

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の RSF も示した。x 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、鑄型に使用した 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'-NP<sub>x</sub>-T-a においても Fe-N<sub>4</sub> ユニットが観察され (図 2(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 3 に、MPc'、MPc'-T-a、MPc'-NP<sub>x</sub>-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。

酸素還元、水素発生、二酸化炭素還元反応に対する触媒能を評価した。酸素還元反応に対しては Pc' から得られた炭素材料において良好な活性が得られ、T=550 より 800 のほうが高活性であった。これは導電性向上の効果と考えられる。また x は 5 より 10 のほうが電流電位曲線におけるピーク電流がやや大きく、細孔径増大による物質移動の改善の効果が現れたと思われる。さらに CoPc' から得られた炭素材料でピーク電流がさらに向上しており、Fe と Co の相乗効果が観察された。水素発生反応に対しては、CoPc' から得られた炭素材料で最も良好な活性が得られ、細孔径の大きさの効果も顕著であった。また、T=550 のほうが高活性であり、Co 周囲の局所構造保持が活性発現に重要であることが明らかになった。二酸化炭素還元反応に対しては NiPc' から

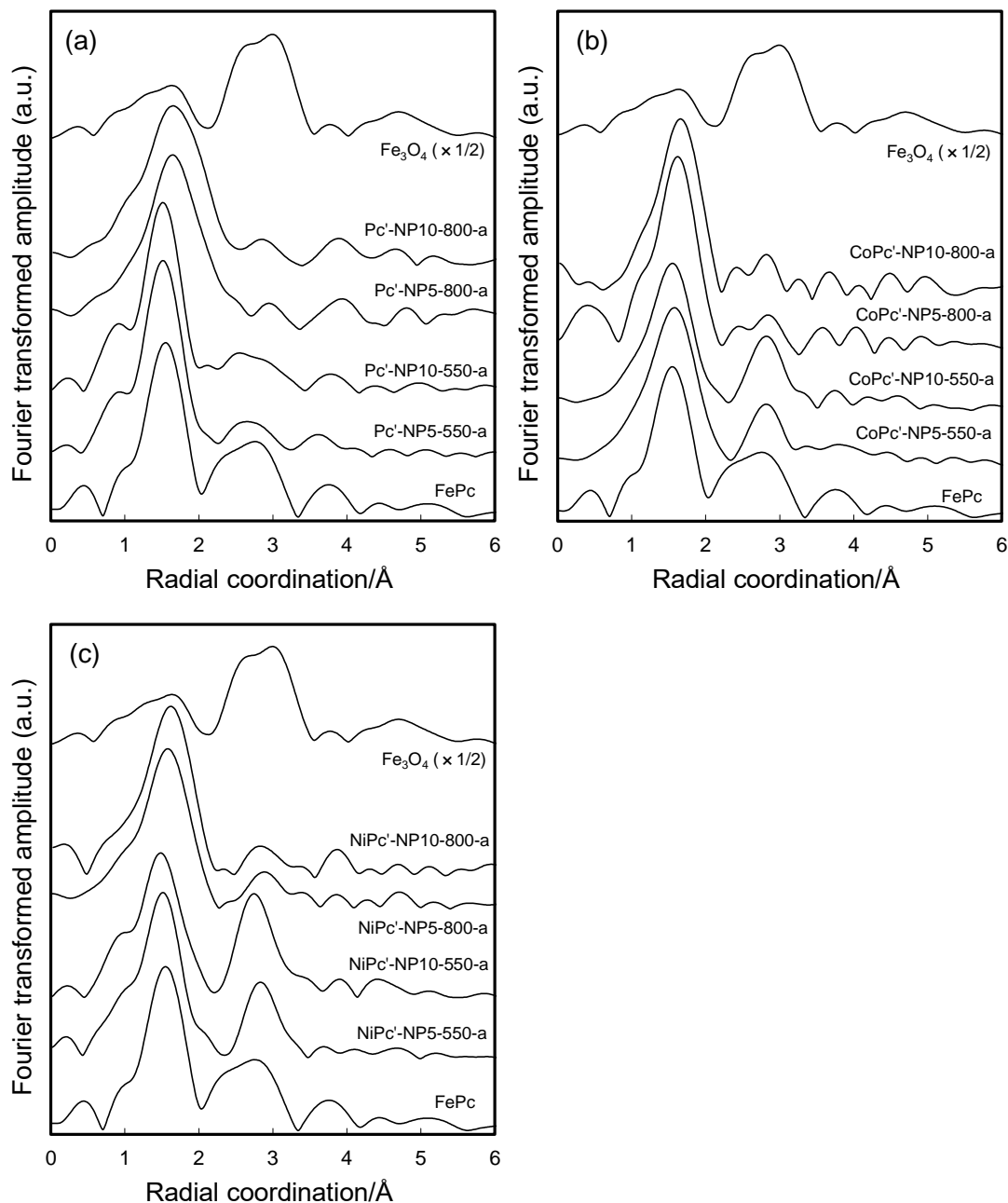


図 2. 550, 800 °C 処理試料 (a) Pc'-NP<sub>x</sub>-T-a, (b) CoPc'-NP<sub>x</sub>-T-a, (c) NiPc'-NP<sub>x</sub>-T-a (x = 5, 10; T = 550, 800 °C) における Fe K 吸収端 EXAFS から求めた RSF (比較のため FePc、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の RSF も示す)

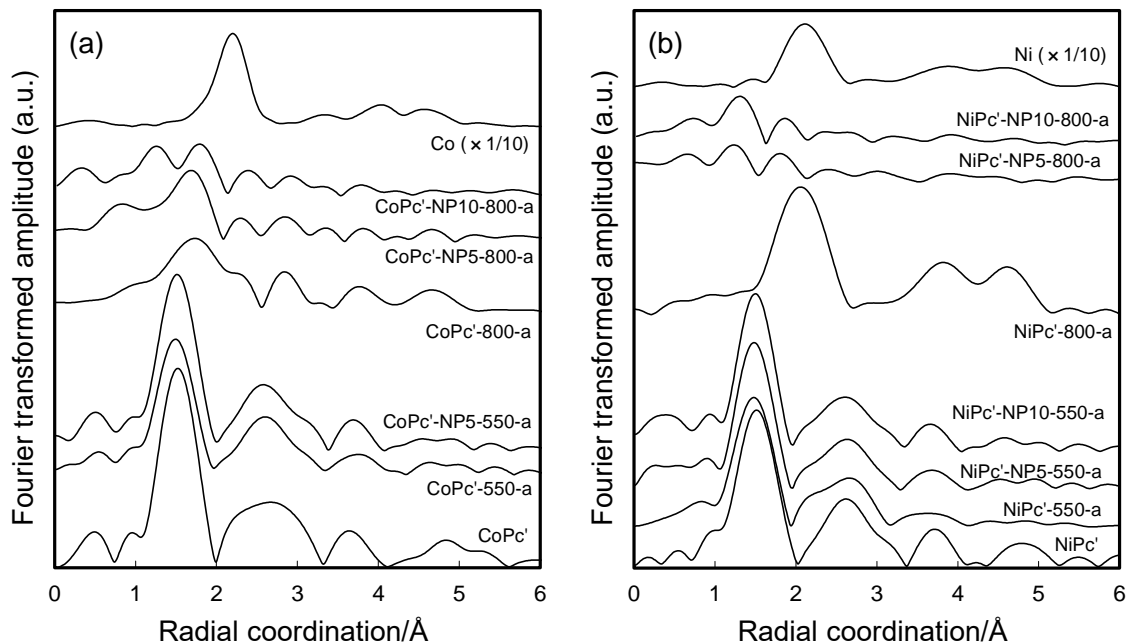


図 3. 550, 800 処理試料 MPC'、MPC'-T-a、MPC'-NPx-T-a (M = Co (a), Ni (b); x = 5, 10; T = 550, 800) における M K 吸収端 EXAFS から求めた RSF (比較のため M 箔の RSF も示す)

得られた炭素材料において最も良好な還元電流と反応効率が得られた。したがって金属種によって触媒能が明確に規定され、また、熱処理温度、細孔径、金属周囲の局所構造と関連することが明らかになった。

#### 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] D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *J. Org. Chem.* **61**, 3034 (1996).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Maruyama Jun, Nakajima Daiki, Maruyama Shohei, Takenaka Shinobu, Mizuhata Hiroataka, Yoshida Akihito, Kawaguchi Masayuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Graphitic Carbon Materials with Various Nanostructures Decorated with Fe-N-C Catalytically Active Sites for Air Electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrocatalysis	6. 最初と最後の頁 219 ~ 229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12678-022-00716-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruyama Jun, Maruyama Shohei, Mizuhata Hiroataka, Takenaka Shinobu, Yoshida Akihito	4. 巻 167
2. 論文標題 Double Coating of Iron-Containing Carbonaceous Thin Film for Enhanced Bifunctional Catalysis for Use in Air Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 160520 ~ 160520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/abcd47	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruyama Jun, Amano Taiji, Inoue Satoshi, Muramatsu Yasuji, Yoshizawa Noriko, Gullikson Eric M.	4. 巻 54
2. 論文標題 A carbonaceous two-dimensional lattice with FeN <sub>4</sub> units	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8995 ~ 8998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cc04424d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 丸山 純, 中島大暉, 丸山翔平, 竹中 忍, 水畑宏隆, 吉田章人, 川口雅之
2. 発表標題 Fe-N-C活性点を付与した種々のナノ構造を有する黒鉛質炭素材料の空気極触媒としての特性
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山 純, 丸山翔平, 福原知子, 水畑宏隆, 竹中 忍, 吉田章人, 宮崎晃平
2. 発表標題 鉄と窒素を含み多くのステップエッジを有する炭素薄膜における電気化学的酸素還元・発生反応
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋和馬, 山本雅納, 西原洋知, 大和田真生, 京谷 隆, Deerattrakul Varisara, 岩瀬和至, 神谷和秀, 丸山 純, 谷 文都
2. 発表標題 様々な金属ポルフィリン類を前駆体とした規則構造型カーボンアロイの作製
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Maruyama, Shohei Maruyama, Tomoko Fukuhara, Toru Nagaoka, Kei Hanafusa
2. 発表標題 Nanoscale Surface Etching of Graphitic Carbon Fiber Surface for Vanadium Ion Redox Enhancement
3. 学会等名 The 7th German-Japanese Joint Symposium on Carbon materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Maruyama, Shohei Maruyama, Tomoko Fukuhara, Yuko Takao, Kohei Miyazaki
2. 発表標題 Nanoscopic Combination of Edge and Flat Planes in Active Site for Oxygen Reduction and Evolution
3. 学会等名 Carbon 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	高尾 優子  (Takao Yuko)  (90416298)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研 究室長    (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
アイスランド	アイスランド大学			
ドイツ	ミュンヘン工科大学			