

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05101

研究課題名(和文) One-pot重縮合 共役系ポリマーによるナノカーボン材料の高機能化

研究課題名(英文) Functionalization of nanomaterial surfaces by one-pot polycondensation polymer with conjugated system

研究代表者

西山 勝彦(Nishiyama, Katsuhiko)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授

研究者番号：10202243

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)：共役ポリマー作製法では、単純な二成分重縮合プロセスによってシリカ等の微粒子に共役系ポリマーを被覆することが可能で、さらに比較的低温での熱処理によって共役系の伸展度も制御可能である。本研究ではこの反応をカーボンブラック等の導電性ナノ粒子表面、半導体ナノ粒子および電極表面に展開し、酸素還元反応の活性サイトとして考えられる金属フタロシアニン、ポルフィリン等の含窒素芳香族化合物をビルディングブロックとし、トリメチルトリアジンとのone-pot重縮合反応によって共役ポリマーを表面で合成した。得られたポリマー修飾ナノカーボンは、水素発生、酸素還元に対しての高い触媒機能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では複数のOH基を有する芳香族化合物と三級アミンのone-pot合成によりボトムアップ的に触媒前駆体を形成する手法であるため、1) 金属イオンフリーの含窒素カーボンの作製も可能であることに加えて、鉄、コバルト、ニッケル等の非貴金属イオン、さらに貴金属イオンも自在に導入可能である、2) シリカ等の非導電性表面および、酸化物半導体表面、金属表面、3) さらにはカーボンブラック等の導電性ナノ粒子も容易に被覆可能であるという点で多様な機能、構造を有する触媒を種々の基板表面に形成可能な独自の手法であり、将来性と可能性が高い研究である。

研究成果の概要(英文)：By the  $\pi$ -conjugated polymer preparation method, it is possible to modify fine particles such as nano-silica or carbon blacks with a  $\pi$ -conjugated polymer by a simple two-component polycondensation process, and it is also possible to control the degree of extension of the  $\pi$ -conjugated system by heat treatment at a relatively low temperature. In this study, this reaction was developed on the surface of conductive nanoparticles such as carbon black, semiconductor nanoparticles, and electrode surfaces, and nitrogen-containing aromatic compounds such as metal phthalocyanines and porphyrins, which are thought to be active sites for oxygen reduction reactions, were used as building blocks,  $\pi$ -conjugated polymers were synthesized on the surface by one-pot polycondensation reaction with trimethyl triazine. The obtained polymer-modified nanocarbons exhibited high catalytic functions for hydrogen evolution and oxygen reduction.

研究分野：電気化学

キーワード：one pot reaction modified nano carbon nano particles catalytic reaction conjugated system bottom up surface reaction energy system

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。

## 1. 研究開始当初の背景

一般家庭及び中小企業への水素-酸素燃料電池の更なる普及のためには高価で資源的制約がある白金を使用せず、かつエネルギー効率の高い触媒電極の開発が必要である。近年、典型元素(非貴金属)である Fe を含む Fe-N ドープグラフェンが、高い酸素還元能を有することが明らかとなり注目されている。しかしながら、将来的に白金の代替触媒として利用するためには、安価で白金と同等あるいはそれ以下の酸素発生過電圧を有する触媒電極の開発が求められている。従来の Fe-N ナノグラフェンの合成法では N および Fe を含む前駆体を高温加熱することで生成されるが、N および Fe の導入率は必ずしも高くなく、酸素還元触媒としては限界に近づいている。また、これらのナノグラフェンを実際の燃料電池触媒として用いる際にはナノグラフェンがある手法で基板電極に固定化することが必要になるが、1) ナノグラフェン間の電子移動の速度の低下による効率の低下、2) 基板との相互作用が小さく耐久性が低い、等の問題が生じる。鉄フタロシアニン系をカーボン素材である酸化グラフェンあるいはカーボンナノチューブに修飾した触媒の研究も行われているが、いずれの場合も触媒の基板、担体へ安定な固定には問題がある。メタルフリー炭素系非白金触媒としてはフタロシアニン系原料を高温で炭化した含窒素カーボン(カーボンアロイ)(*Electrochem. Acta*, 55, 1864(2010)、窒素を添加したカーボンナノチューブ(*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15127(2010)が、高い触媒活性を有すると報告されている。また、非白金/金属炭素系触媒としては、ポリアニリン/カーボンブラック/金属塩( $\text{FeCl}_3$  or  $\text{Co}(\text{NO})_3$ ) の熱分解(*Science*, 332, 443(2011)、 $\text{Ta}_2\text{CN}$  の焼成(*J. Phys. Chem. C*, 117, 18837(2013)によって作製する触媒が高い触媒能を有する。酸素の 4 電子還元は達成されているが、活性点の質と密度の制御は将来的な課題である。本研究では複数の OH 基を有する芳香族化合物と三級アミンの *one-pot* 合成によりボトムアップ的に触媒前駆体を形成する手法であるため、1) 金属イオンフリーの含窒素カーボンの作製も可能であることに加えて、鉄、コバルト、ニッケル等の非貴金属イオン、更に貴金属イオンをも自在に導入可能である、2) シリカ等の非導電性表面および、酸化物半導体表面、金属表面、3) さらにカーボンブラック等の導電性ナノ粒子も容易に被覆可能であるという点で多様な機能、構造を有する触媒を種々の基板表面に形成可能な独自の手法であり、将来性と可能性が高い研究である。

## 2. 研究の目的

本研究では界面で起こる二成分重縮合反応に着目した。すなわち、活性サイトとして考えられる金属フタロシアニン、ポルフィリン等の含窒素芳香族化合物とトリメチルトリアジン系を電極表面で反応、更に加熱することによって  $\pi$  共役系が制御されたポリマーをカーボンブラック等の導電性ナノ粒子表面あるいは電極表面に被覆し、酸素還元等の触媒機能を有する高機能材料を作製することを目的とする。本手法はビルディングブロックである芳香族化合物の選択によって機能を制御可能であるため、種々の反応への触媒機能電極の作製手法に展開可能である。本研究では以下に記した特性を有する  $\pi$  共役ポリマー作製法を電極界面に適用し新たな機能を有する触媒電極の開発を行う。

☆二成分系重縮合反応を利用する **one-pot** 合成法である。反応温度や媒体の極性を調整することにより、真球状に自己組織化しつつ固化する(異例の真球度、単分散度の高さを示す)。

☆キャリア粒子として多孔質シリカを用いるとキャリア表面に  $\pi$  共役ポリマーの被覆が可能。出発材料の空孔特性は数 nm レベルで維持可能であり、この優位性は本研究の強みとなる。

☆キャリアに分子集合体及びタンパク質を用いた基礎研究は実施済。ナノ形態を維持した状態の界面を  $\pi$  共役ポリマーで被覆することが可能。すなわち、特殊なナノ形態を創出する手法としても展開可能。

☆形成された  $\pi$  共役ポリマーが、比較的低温での熱処理によるナノカーボン化が可能であり、熱処理条件により  $sp^2$  炭素と  $sp^3$  炭素の比率も調整可能である。すなわち、 $\pi$  共役系の伸展度(導電性)の制御が可能。

この手法はポリマーとしての上述の特徴に加えて、以下の新たな特徴を有する。

◇複数の OH 基を有する芳香族化合物と脂肪族三級アミンの二成分系重合プロセスであるため非常に多様な  $\pi$  共役ポリマーを作製可能である。フタロシアニン骨格を有するジオール、トリオール、テトラオールを用いることによって電極上に反応活性サイトとして考えられるフタロシアニン骨格が導入された  $\pi$  共役系ポリマーが作製可能である。フタロシアニンから生じる N 原子の他にトリメチルトリアジンから生成される N 原子も表面に導入される。

◇研究の初期では基板、担体の表面には OH 基が必要であると考えられたが、研究の進行に従って、OH 基は必ずしも必要ではないことが分かった。そのため、酸化インジウムなどの酸化物半導体、鉄、コバルトなどの金属、酸化グラフェン等のカーボン素材を被覆可能である。

### 3. 研究の方法

(1) 種々の機能性を有し、複数の OH 基を有する有機化合物あるいは有機金属錯体を合成する。具体的には電気二重層キャパシタとしての機能が期待されるアントラキノン誘導体あるいはターピリジン金属錯体、触媒機能が期待されるポルフィリンあるいはフタロシアニン誘導体である。

(2) 得られた機能性化合物と三級脂肪族トリアミン（主にトリメチルトリアジン）を目的とするナノカーボン上で反応させ、**one-pot** 重縮合ポリマー修飾ナノカーボンを作製する。

(3) **one-pot** 重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの構造を赤外分光法、ラマン分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などで評価する。

(4) 得られた **one-pot** 重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの電気二重層キャパシタ、酸素還元、水素発生触媒としての機能を電気化学的に評価する。更に作製条件と触媒機能の相関を検討する。

(5) ナノカーボン上の **one-pot** 重縮合ポリマーで得られた知見を基礎として、酸化インジウム、酸化チタン等の半導体ナノ粒子、鉄、コバルト等の金属ナノ粒子の修飾法として展開し、高効率な光電気化学変換、あるいは光化学触媒への展開も行う。

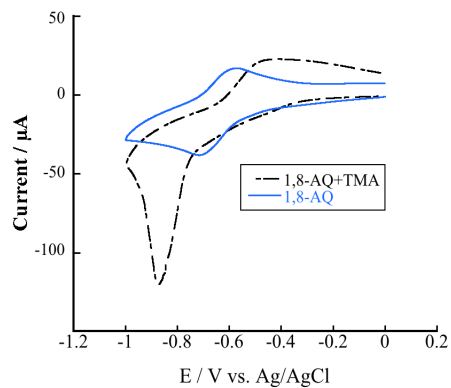
#### 4. 研究成果

##### (1) アントラキノン重縮合ポリマーを用いた電気二重層キャパシタ

OH 基を 2 個有する 1,8-ジヒドロキシアントラキノン(1,8-AQ)とトリメチルトリアジン(TMA)をカーボンブラック(デンカブラック : FX-35)で反応させ、アントラキノンポリマー修飾ナノカーボン電気二重層キャパシタを作製した。

1,8-AQ と TMA は電極表面で反応し薄膜が形成され、AQ の修飾量は反応時間、濃度によって制御可能であった。1,8-AQ のモノマーで修飾した GC および 1,8-AQ と TMA 重縮合ポリマー

で修飾した GC の CV を示した。また、高表面積を有すカーボンブラックへの修飾が可能であること、ヒドロキシ基の位置が異なる 1,5- AQ を用いると薄膜の構造が異なることも見出した。

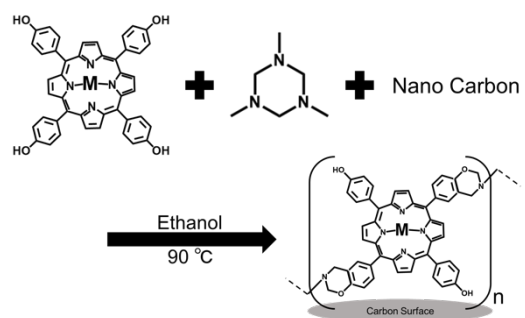


##### (2) ターピリジン錯体重縮合ポリマーを用いた電気二重層キャパシタ

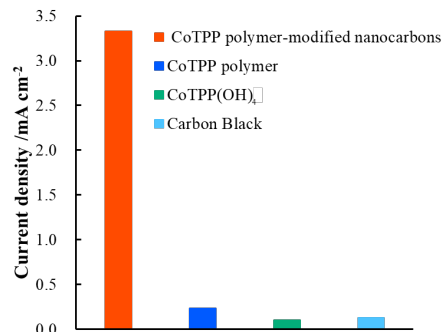
OH 基を有するターピリジン錯体を合成し、 $\text{Fe}^{2+}$  あるいは  $\text{Co}^{2+}$  イオンと反応させ OH 基を 2 つ有するターピリジン金属錯体を合成し、TMA と種々のナノカーボン上で反応させ、ターピリジン錯体ポリマー修飾ナノカーボン電気二重層キャパシタを作製した。デンカブラック (FX-35 および Li-100)、カーボンナノチューブ(CNT)の場合は、約  $300 \text{ mF cm}^{-2}$  の高い静電容量が得られた。CNT に関しては静電容量は大きいものの抵抗成分が観測され電気二重層キャパシタとしては適していないことが示された。ナノカーボンへの修飾時間を検討したところ、静電容量はいずれのカーボンブラックを用いた場合においても、修飾時間の増加とともに容量の増加が観測されたが、6 時間の反応時間の場合が最も高い静電容量が得られた。支持電解質の種類および濃度を検討したところ、用いた支持電解質の中では KCl が最も高く、更に高い濃度(3.0M)の場合に高い静電容量が得られた。高い支持電解質の場合に静電容量が大きくなった理由としては、イオン強度の増加によって、電気二重層が薄くなったことが原因であると考えられる。

##### (3) 非貴金属ポルフィリンポリマー修飾ナノカーボンの酸素還元触媒機能

OH 基を 4 つ有するテトラフェニルポルフィリンを合成し、 $\text{Fe}^{2+}$  あるいは  $\text{Co}^{2+}$  イオンと反応させヒドロキシテトラフェニル金属ポルフィリン( $\text{FeTPP}(\text{OH})_4$  および  $\text{CoTPP}(\text{OH})_4$ )を合成した。得られた金属ポルフィリンと TMA を FX-35 上で反応させ、金属ポルフィリンポリマー修飾カーボンブラックを合成した。右図に反応の模式図を示した。修飾されたカーボンブラックをグラッシーカーボン電極上に固定し、その酸素還元触媒機能をサイクリックボルタンメトリー(CV)によって評価した。本手法の有効性

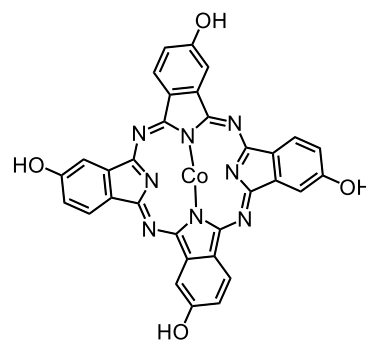


を示すために種々のタイプの電極を作製した。これらの修飾電極上で得られた酸素還元 CV の 0.88 V vs. RHE における酸素還元の電流密度の比較を右図に示した。未修飾のカーボンブラック、モノマーのポルフィリン錯体、ポリマーのポルフィリン錯体と比較して、CoTPP ポリマー修飾カーボンブラックの場合は極めて高い電流密度 (約 3.5 mA cm<sup>-2</sup>) を示し、本手法で作製した one-pot ポルフィリン錯体重縮合ポリマーの高い触媒活性が示された。

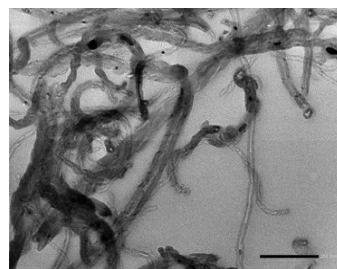


#### (4) コバルトフタロシアニンポリマー修飾ナノカーボンの酸素還元触媒機能

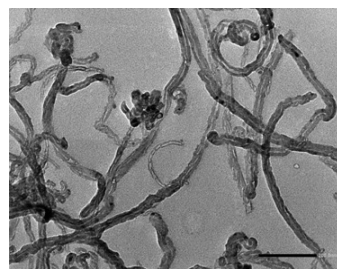
OH 基を 4 つ有するテトラヒドロキシコバルトフタロシアニン(右図: CoPc(OH)<sub>4</sub>)を合成し、TMA と CNT 上で反応させ CoPc(OH)<sub>4</sub> 修飾 CNT を作製しその機能を評価した。TEM によって修飾状況を観察したところ右図の TEM イメージが得られた。未修飾の CNT と比較すると修飾 CNT の TEM イメージでは CNT が比較的均一に被覆されている (各 CNT が太くなっている) 状況が観察され、この手法の有効性を示している。酸素還元 CV においては、CoPc(OH)<sub>4</sub> 修飾 CNT 電極は電流密度では及ばないものの、過電圧の点では Pt に迫る高い触媒活性を示した。CoPc(OH)<sub>4</sub> 修飾 CNT の場合、モノマーの状態 (TMA を用いない) で修飾した場合と TMA との重縮合ポリマーで修飾した場合の酸素還元の触媒機能 (酸素過電圧および電流密度) の差は僅かであった。これは、今回合成した CoPc(OH)<sub>4</sub> 自体がモノマーの状態であっても 4 つの OH 基によるある程度の極性の増加による高い分散性のため、および CNT 表面との適切な配向性のため、高い酸素還元の触媒機能を有することが主な原因であると考えられるが、10 時間程度の連続の酸素還元反応における耐久性試験を行ったところ、重縮合ポリマーの方が明白に高い安定性を示した。また、真空中での加熱による π 共役の延長が触媒機能に及ぼす影響を検討したところ、加熱後に触媒機能の向上が観測された。TEM あるいはラマン分光法などでの構造の比較は検討中であるが、当初の研究目的の一つが達成されていると考えている。



Chemical structure of CoPc(OH)<sub>4</sub>



TEM image of CNT ×50k.



TEM image of CoPc(OH)<sub>4</sub> polymer-CNT ×50k.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西山 勝彦, 山口 海生, 新屋 絢太, 吉本 惣一郎
2. 発表標題 アントラキノン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの電気二重層キャパシタへの展開
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nishiyama, K. Yamaguchi, H. Minamoto, S. Yoshimoto, and M. Takafuji
2. 発表標題 Application of Nanocarbons Modified with Anthraquinone Polycondensation Polymer to Electrochemical Double Layer Capacitance
3. 学会等名 Prime2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 角克哉、吉本惣一郎、西山勝彦
2. 発表標題 コバルトフタロシアニン重縮合修飾ナノカーボンの作製とその酸素還元触媒機能
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳥越天斗、矢野創士、吉本惣一郎、西山勝彦
2. 発表標題 種々の金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの作製とその酸素還元触媒機能の評価
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023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	吉本 惣一郎  (Yoshimoto Soichiro)  (30323067)	熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授   (17401)	
研究 分担者	高藤 誠  (Takefuji Makoto)  (50332086)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授   (17401)	

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
---------	---------