

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2012～2014
 課題番号：24560818
 研究課題名(和文) 固体NMRを基盤としたヘテロ元素ドーブカーボン材料の解析手法の確立

研究課題名(英文) A Solid State NMR Study of Hetero Atom doped Carbons

研究代表者

黒木 重樹 (Kuroki, Shigeki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30293046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ドーブ炭素の生成過程を調べるため、ポリアニリンの炭素化過程の窒素種の同定を固体NMRを用いて行った。その結果、400～600の温度範囲での熱処理では、高分子主鎖の再配列が起き、アミノ窒素はピロール型および3級窒素に変化し、イミン窒素はピリジン型窒素に変化することがわかった。さらに700以上の高温熱処理では、五員環の数が減少し、六員環の数が増加し、炭素化が進行していることがわかった。次に、近年高分子形燃料電池の白金代替カソード触媒として注目を浴びてゐる金属窒素含有炭素材料に対し固体NMR解析を行った。その結果、常磁性種の存在が明らかになり金属イオンの存在を実験的に示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：15N-labelled polyaniline (PANI) is heat treated in a nitrogen atmosphere. The 13C and 15N solid state(SS) NMR results imply that the reconstruction of the polymer backbone occurs in the temperature range 400 to 600 °C and the nitrogen of Phe-NH-Phe amino group changes to pyrrolic or tertiary nitrogen and the imine nitrogen changes to pyridinic nitrogen. Heat-treatment above 700 °C leads to a decrease in the number of five-membered rings containing nitrogen atoms (pyrrolic), while the number of six-membered rings containing nitrogen (pyridinic, pyridineoxide and pridinium) increases.

The pyrolyzed metal(Mn, Fe, Co, Ni or Cu)-containing PANI was studied by SS NMR. The 15N CP/MAS NMR spectrum of PANIFe800 shows no peak. The 15N spin-echo NMR spectra with fast recycle delay show the peaks. It is because of the paramagnetic effect of metal ions. The spectra of PANIFe800 show some spinning side bands and the Fe3+-15N distance can be calculated.

研究分野：炭素材料

キーワード：ヘテロ元素 炭素材料 窒素ドーブ炭素 固体NMR 常磁性効果 燃料電池 カソード触媒

1. 研究開始当初の背景

ホウ素は周期表第 Ⅲ 族、窒素は第 Ⅴ 族に属し、第 Ⅳ 族である炭素の前後にある。ホウ素は古くから六角網平面にあり炭素原子を置換し、炭素六角網平面中に固溶し得る元素として知られており、最近窒素も置換固溶し得ると考えられるようになった。グラファイトは原子価帯と伝導帯がわずかにオーバーラップし、半金属である。これに電子が1つ少ないホウ素を置換固溶すると正孔型金属となることが期待される。一方、窒素は電子が1つ多いため、その置換固溶により電子がドナーとして働きキャリアー電子が生成することが期待できる。

近年、国内外において窒素置換固溶カーボン材料が、固体高分子形燃料電池の白金代替酸素還元カソード触媒として大きな注目を浴びている。我々も窒素含有高分子を熱処理することにより、高い酸素還元触媒反応活性を有する窒素含有カーボン触媒の開発に成功している。

このような窒素含有カーボン材料中の窒素の化学種の同定には通常 X 線光電子分光 (XPS) が用いられる。通常、カーボン材料上に窒素原子は、ピリジン型、ピロール型、四級窒素、ピリジノキサイドとして導入されていると考えられている。しかし、実際のところ窒素の内殻電子の結合エネルギー値は極めて近い。炭素六角網平面の成長の途中過程である炭素化の過程ではアミド型やアミン型の窒素の存在も予測されるが、XPS スペクトルではそれらも 400eV 前後に現れるため、他の信号と重なり区別することは困難である。様々なタイプの窒素種が存在してもスペクトルは互いに重なり合い、XPS スペクトルからそれぞれの成分を独立に帰属することは容易でない。また、四級窒素の中にはグラファイト骨格中に導入された窒素とピリジニウム窒素らが含まれるが、それらを区別するすべはない。したがって、XPS 以外の分

光法による窒素種の同定法が必要となる。私は XPS とともに多核固体 NMR 法を用いればこの問題を解決し、窒素およびホウ素などのヘテロ原子を置換固溶したカーボン材料中の窒素種およびホウ素種などのヘテロ元素のキャラクタリゼーションの有用な解析手法になり得ると考えた。

2. 研究の目的

グラファイトの骨格上に窒素やホウ素などのヘテロ元素を置換固溶することより、その電子状態を変化させ、新たな機能をもたせたカーボン材料に注目が集まっている。しかしながら、窒素やホウ素などのヘテロ原子がどのようにして炭素骨格の中に取り込まれるかの詳細は解明されていない。そこで、多核 (^{15}N , ^{11}B) 固体 NMR 法と X 線光電子分光 (XPS) を組み合わせ、さらに多変量解析の手法を応用することにより、ヘテロ原子含有高分子の炭素化過程の詳細を定量的に解析する手法を確立する。

3. 研究の方法

窒素およびホウ素含有高分子前駆体を用い、それを不活性ガス化で 200 ~ 1000 で熱処理することにより、炭素化の途中過程から最終生成物の多核 (^{15}N および ^{11}B) 固体 NMR スペクトルと XPS スペクトルを測定し、そのスペクトルに主成分分析の手法を組み合わせるとにより、どのように窒素やホウ素が炭素骨格に組み入れられるかを精密かつ定量的に評価する。

4. 研究成果

炭素骨格に導入するヘテロ元素として、窒素を選択した。窒素含有高分子として、ポリアニリンを選択し、その炭素化過程および炭素化後のカーボン骨格中の窒素種の同定を固体 NMR を用いて行った。まず、窒素 NMR 測定のため、 ^{15}N ラベルアニリンを重合して、 ^{15}N ラベルポリアニリンを合成した。その試料の熱分解挙動を示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) で評価した。その後、TG-DTA デ

ータに基づき、¹⁵Nラベルポリアニリンの窒素雰囲気下200~1000 の温度領域で熱処理を行った。それらの試料のCHN比を元素分析により明らかにした。さらに、FTIR測定を行い、熱処理による化学構造の変化を既報 (Trchova M. et al. Polym. Degrad. Stab. 2006; 91(1), 114.) と比較した。高温熱処理での炭素化は粉末X線回折 (XRD)測定で評価した。

それらの試料の固体¹³Cおよび¹⁵NNMRスペクトルを測定した。各々のNMRスペクトルと量子化学計算から得られた理論NMR化学シフトから、熱処理過程における全てのNMRシグナルおよび炭素化後の全てのNMRシグナルの帰属に成功した。その結果、400 ~ 600 の温度範囲での熱処理では、高分子主鎖の再配列が起き、アミノ窒素はピロール型および3級窒素に変化し、イミン窒素はピリジン型窒素に変化することがわかった。さらに700 以上の高温熱処理では、五員環の数が減少し、六員環の数が増加し、炭素化が進行していることがわかった。

背景にて述べたように近年、国内外において窒素置換カーボン材料が、固体高分子形燃料電池の白金代替酸素還元カソード触媒として大きな注目を浴びている。我々も窒素含有高分子を熱処理する際、特に鉄やコバルトを同時に導入することにより高い酸素還元触媒反応活性を有する窒素含有カーボン触媒の開発に成功している。

そこで、ポリアニリンを窒素含有高分子として選択し、その中に鉄、コバルト、マンガ、ニッケル、銅という金属を導入することにより、炭素化後の炭素骨格に組み込まれた窒素に対する金属種の影響を調べた。

固体 NMR 測定のため ¹⁵N ラベルされたアニリンを用い ¹⁵N ラベルポリアニリンを重合した。FeCl₃, CoCl₂, MnCl₂, NiCl₂, CuCl₂ を溶解させた水溶液にポリアニリンを分散させることにより、金属イオンでドーブされたポリアニリンを得た。分取後の質量変化から、

金属イオンのドーブ量を知ることができる。このようにして得た、金属イオンドーブポリアニリンを窒素雰囲気下 800 で熱処理することにより炭素化した。

それらの試料の ¹⁵NCP/MAS NMR スペクトル測定を試みたところ、鉄イオンおよび銅イオンドーブ炭素化ポリアニリンからは NMR 信号を観測することができなかった。これは金属イオンの常磁性 (d 軌道の対電子) の影響で、¹H の T_{1ρ} が著しく短くなり、交差分極の過程で信号強度が減少してしまったためと考察される。

そこで、常磁性効果による T1 緩和の減少を利用して、測定の繰り返し時間を短縮し、通常のハーンエコー法で常磁性部位の NMR 信号の観測を試みた。その結果、鉄、銅だけでなく、すべての金属イオンを含む試料においてこの方法で NMR 信号が観測された。この結果は、全ての試料において系中に常磁性効果を及ぼす金属イオンが存在することを示している。

さらに、銅および鉄イオン含有炭素化ポリアニリンの NMR スペクトル中に、金属イオンの d 電子と ¹⁵N 間の双極子-双極子相互作用に由来する多数のスピンングサイドが観測された。これらのスピンングサイドパターンを理論的に解析することにより金属イオンと窒素の原子間距離を算出することに成功した。

本研究成果における白金代替酸素還元カソード触媒として大きな注目を浴びている金属窒素含有炭素材料に対し、金属イオンの存在を実験的に示したのは世界でも初の成果である。

5. 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. S. Kuroki, Y. Hosaka, C. Yamauchi, S. Nagata, M. Sonoda: ¹⁵N solid-state nuclear magnetic resonance study of pyrolyzed

- metalpolyaniline cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells, *Journal of Power Sources* **290**, 8-13 (2015)
2. H. Mori, M. Wakagawa, S. Kuroki, M. Satoh: Counterion mixing effects on conformational transitions of polyelectrolytes 3: coil-globule transition of alkali metal and tetraalkyl ammonium polysulfonates, *Colloid Polym Sci.* **293**, 1023-1033 (2015).
 3. M. Nakayama, T. Okajima, Y. Yamamoto, S. Baba, K. Iizuka, M. Nogami, D. Mochizuki, T. Kiguchi, S. Kuroki: Fabrication and Electrochemical Performance of Lithium Polymer Battery Using Mesoporous Silica/Polymer Hybrid Electrolyte, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 723-729 (2013).
 4. S. Kuroki, Y. Hosaka, C. Yamauchi: A solid-state NMR study of the carbonization of polyaniline, *Carbon* **55**, 160-167 (2013).
 5. K. Satoh, S. Kuroki, M. Satoh: Charge density-dependent coil-globule transition of alkali metal polycarboxylates in aqueous organic solvent mixtures, *Colloid Polym Sci.* **291**, 1453-146(2013).
 6. H. Niwa, M. Saito, M. Kobayashi, Y. Harada, M. Oshima, S. Moriya, K. Matsubayashi, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, S. Miyata: Probing carbon edge exposure of iron phthalocyanine-based oxygen reduction catalysts by soft X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Power Sources*, **223**, 30-35 (2013).
 7. W. Chang, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M. Kakimoto, S. Miyata: Carbon-based Cathode Materials Doped with a New Borazine Compound for Electrochemical Oxygen Reduction, *Chem. Lett.* **41**, 923-925 (2012).
 8. H. Kiuchi, H. Niwa, M. Kobayashi, Y. Harada, M. Oshima, M. Chokai, Y. Nabae, S. Kuroki, M. Kakimoto, T. Ikeda, K. Terakura, S. Miyata: Study on the oxygen adsorption property of nitrogen-containing metal-free carbon-based cathode catalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, **82**, 291-295(2012).
- 〔学会発表〕(計 15 件)
1. 黒木重樹、固体NMRによるポリアニリン前駆体を用いた酸素還元電極触媒の構造、第61回高分子討論会2012年09月19日～2012年09月21日名古屋工業大学,名古屋。
 2. 黒木重樹、上口憲陽、木村英昭、山内一夫、固体¹⁵NMRを用いた鉄含有ポリアニリン炭素化物の構造解析、第51回NMR討論会、2012年11月08日～2012年11月10日、ウイン愛知,名古屋。
 3. 黒木重樹、固体NMRによる鉄含有炭素化ポリアニリン酸素還元触媒の構造解析、第53回固体NMR・材料フォーラム、2013年5月16日～2013年5月17日、産業技術総合研究所臨海新都心センター別館、東京。
 4. 黒木重樹、電気化学NMR法の窒素ドーブ炭素触媒への応用、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日～2013年5月31日、京都国際会議場、京都。
 5. 黒木重樹、固体NMRによる鉄 ポリアニリン炭素化酸素還元カソード触媒の解析、第54回電池討論会、2013年10月7日～2013年10月9日、大阪国際会議場、大阪
 6. Shigeki Kuroki, A Solid State NMR Study of Polyaniline-Fe Non-Precious Metal Cathode Catalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cell, 224th ECS Meeting, 2013/10/27-2013/11/1, The Hilton San Francisco Hotel, San Francisco, USA.
 7. 黒木重樹、固体NMRによる白金代替カソード触媒の解析、燃料電池関連触媒研究会(第6回新電極シンポジウム)、2013年11月11日～2013年11月12日、(財)材料

- 科学技術振興財団軽井沢研修所、軽井沢。
8. Shigeki Kuroki, The Paramagnetic Effects of Iron Ion in Nitrogen-doped Carbon ORR Active Electrochemical Catalysts, 第52回 NMR討論会、2013年11月12日～2013年11月14日、石川県立音楽堂、金沢。
 9. 黒木重樹、固体¹⁵N NMRによる酸素還元触媒活性を有する炭素化ポリアニリンの解析、第40回炭素材料学会年会、2013年12月3日～2013年12月5日、京都教育文化センター、京都。
 10. 黒木重樹、熱処理ポリアニリン酸素還元触媒の固体NMR、13-2NMR研究会、2013年12月13日、東京海洋大学楽水会館、東京。
 11. 黒木重樹、固体NMRによる固体高分子形燃料電池の非白金カーボンカソード触媒の構造解析、よこはまNMR構造生物学研究会第48回ワークショップ、2014年1月10日、理化学研究所横浜研究所交流棟ホール、横浜
 12. Shigeki Kuroki, Paramagnetic ¹⁵N Shifts from Iron Ion in Nitrogen-doped Carbon ORR Active Electrochemical Catalysts for PEFC, 6th Rocky Mountain Conference on Magnetic Resonance, 2014/7/13-2014/7/17, Copper Mountain, CO, USA.
 13. 黒木重樹、固体NMRによる鉄 ポリアニリン炭素化酸素還元カソード触媒の解析、第63回高分子討論会、2014年9月24日～2014年9月26日、長崎大学文教キャンパス、長崎。
 14. 黒木重樹、固体NMRによる鉄 ポリアニリン炭素化酸素還元カソード触媒の解析、第55回電池討論会、2014年11月19日～2014年11月21日、国立京都国際会館、京都。

〔図書〕(計2件)

1. S.Kuroki, T.Kameda, H.Yasunaga: Nuclear Magnetic Resonance 42, RSC Publishing, 2013.
2. S.Kuroki, T.Kameda, H.Yasunaga:

Nuclear Magnetic Resonance 42, RSC Publishing, 2014.

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒木 重樹 (KUROKI, Shigeki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・特任
准教授
研究者番号：30293046

(2) 研究分担者

難波江 裕太 (NABAE, Yuta)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40514881