

整理番号	H26-J-050	報告者氏名	山田泰弘
------	-----------	-------	------

研究課題名

構造制御されたグラフェン錯体の合成と解析

<代表研究者> 機関名：千葉大学大学院工学研究科 職名：助教 氏名： 山田泰弘

<共同研究者> 該当なし

<研究内容・成果等の要約>

グラフェンなどのナノカーボン材料はその高い比表面積から触媒担体への利用が期待されている。この担体に担持される金属は、粒子径の減少に伴い比表面積が増加し、反応の転化率を大幅に向上する傾向にある。しかし、その径が1 nm 以下になると状況は一変することが知られている。粒子径を極限に小さくしたイオンを配位したグラフェンは色素増感太陽電池や、自然界に存在するクロロフィル(光合成)などの代替としても期待できる。現在ポルフィリン錯体などを有機合成の観点から重合を試みているグループは存在する。しかし、ポルフィリン錯体はそれ自体が高価であり、この錯体を重合することにより、さらにコストがかかる。そこで本研究は、構造制御されたグラフェンに高密度の金属イオンを配位させ、グラフェン錯体を合成することを目標とした。

研究の結果、1,10-phenanthroline 錯体において、N1s XPS スペクトルの計算値が、補正を行うことにより実測値とほぼ一致した。この補正方法を利用して、1,10-phenanthroline 錯体の構造特定を行い、Ni、Co、Fe の1,10-phenanthroline への配位状態をXPSにより示すことが可能となった。1,10-phenanthroline を原料に含窒素グラフェンを銅基板上で合成した。一般的にはこのような銅などの金属基板上で合成されている。しかし、この方法を使用すると、この金属基板が含窒素グラフェンの窒素と相互作用を示し、金属イオンを配位させることが困難であることがわかった。そのため、今後は金属基板を使用しない合成方法でグラフェンを合成し、ここへ金属イオンを配位する必要がある。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

下記二件共にポスター発表

1. 島野紀道, 山田泰弘, 佐藤智司, ナノカーボン錯体の X 線光電子分光分析, 第 53 回炭素材料夏季セミナー, 東京ソラマチ, 東京都, 2015 年 8 月 10 日
2. 島野紀道, 山田泰弘, 佐藤智司, 久保臣悟, X 線光電子分光分析におけるナノカーボン錯体の解析, 第 42 回炭素材料学会年会, 関西大学, 大阪, 2015 年 12 月 2 日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 目的

グラフェンなどのナノカーボン材料はその高い比表面積から触媒担体への利用が期待されている。この担体に担持される金属は、粒子径の減少に伴い表面積が増加し、反応の転化率を大幅に向上する傾向にある。しかし、その径が 1 nm 以下になると状況は一変することが知られている。粒子径を極限に小さくしたイオンを配位したグラフェンは色素増感太陽電池だけでなく[1]、自然界に存在するクロロフィル（光合成）やヘモグロビン中のヘムなどの代替としても期待できる。また、フェナントロリン錯体やフタロシアン錯体、ポルフィリン錯体は、アルキル化[2]、カルボニルの還元[3]、Diels-Alder 反応[4]などの触媒反応への応用も検討されている。しかし、既存の錯体では分子量が小さいため、加熱により昇華してしまうため気相触媒反応では使用困難で、反応形態が液相触媒反応に限られてしまう。また、液相反応用の触媒として使用した際には溶媒に溶解させるため、溶媒と分離する必要があるために触媒の回収のコストが問題となる。

これに対して本申請のグラフェン錯体は、耐熱性が 773 K にも達する[5,6]。またグラフェン錯体は固体であることから、液相、気相反応の両方に利用可能で、液相反応で使用した場合は、液体との分離が容易である。このことから本研究で合成するグラフェン触媒は、他の錯体と比べて優れた特性を有するため、上記の用途にとどまらず、幅広い用途に研究が普及する可能性が高い。

申請者は、これまでに欠陥が多く含まれるグラフェンに窒素を導入し、ここに銅[5]やニッケル[6]イオンを配位させ、773 K での加熱後にそのサブナノサイズの配位状態が担持されている金属イオンを高分解能の透過型電子顕微鏡で直接観察した。これらの申請者の研究では、構造が十分に制御されていないグラフェンを使用しており、選択的な反応を行う触媒としては不向きであった。申請者は、平成 25 年度村田学術振興財団と平成 26 年度科研費若手研究 B の支援を受けて、原料の分子構造を利用することにより構造制御された含窒素グラフェンの合成を行ってきた。このグラフェンの合成方法は、原料の含窒素芳香族化合物同士間で脱水素反応のみを進行させ、原料由来の構造を維持するボトムアップ法である。このグラフェンを利用し、ここに高密度の金属イオンを配位させることができれば低価格で活性点を多く含む金属配位グラフェンの合成が期待できる。

現在ポルフィリン錯体などを有機合成の観点から重合を行い、グラフェン錯体に類似した材料を合成しているグループは存在する[7,8]。しかし、ポルフィリン錯体はそれ自体が高価であり、この錯体を重合することにより、さらにコストがかかる。つまり、実用化を目指したグラフェン錯体合成を行うためには、安価な出発原料を用いたアプローチが必要となる。そこで本研究では、安価な芳香族化合物から構造制御された含窒素グラフェンを合成し、その窒素に Ni などの金属イオンを配位することにより、安価で構造制御されたグラフェン錯体を合成することを目的とした。

2. 実験操作

2-1. 含窒素グラフェンまたは 1,10-Phen への金属イオンの配位と解析

図 1 に示すように、Fe、Co、Ni 硝酸塩を 2-propanol に溶解し、この中に含窒素グラフェンを浸した。または 1,10-Phen を 2-propanol に溶解させ、上記金属イオンを配位させた。その後十分に超音波洗浄し、未配位の金属イオンを除去した。グラフェン錯体のそれぞれの金属イオンの配位状態を紫外分光分析や XPS で分析した。

2-2. 計算化学を用いた XPS や Raman スペクトルの解析

金属イオンの配位状態を解析するために、計算化学を用いて XPS スペクトルのシミュレーションを行った。これまでに、当研究室では計算化学を用いた XPS のスペクトル解析を行ってお

り、実測と計算で良い相関が得られているため[9-13]、本研究でもこの方法を利用した。Gaussian09[14]というソフトを利用し、電子状態を pop=full で計算した。その結果を研究室で開発してきたシミュレーションソフトに導入することで、実際のスペクトルに類似した計算によるスペクトルを得た。また、Raman スペクトルについても同じソフトを利用して計算を行った。

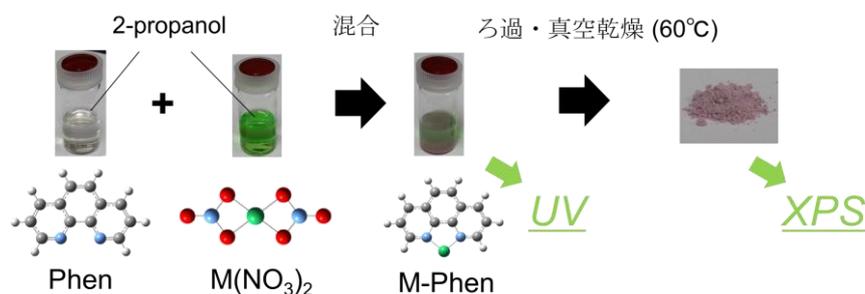


図 1 1,10-Phen やグラフェン錯体の調製方法。青色の球が窒素、赤色の球が酸素、緑色の球がニッケル。灰色の球が炭素。1,10-Phen やグラフェンを金属イオンの液体と混合し配位させた。配位後に UV や XPS で測定した。

2-3. 構造制御された含窒素グラフェンの合成

金属イオンを配位させるための含窒素グラフェンは、pyridine、1,10-phenanthroline (1,10-Phen)などの含窒素芳香族化合物を原料に用いて合成した。原料を減圧下で加熱し、この蒸気を $673-973\text{ K}$ で加熱した金属基板と反応させ、グラフェンを合成した。

3. 結果・考察

3-1. グラフェン/1,10-Phen への金属イオンの配位と解析

Ni イオンなどを 1,10-Phen やグラフェンに配位させた後に、実際にどのような状態で配位しているかを確認する必要がある。そこで、実際に 1,10-Phen に Ni イオンを配位させ、1,10-Phen 錯体を調製した化合物を XPS で測定し、この構造を特定するため計算を行った。計算では、1,10-Phen に Ni イオンや $Ni(NO_3)$ 、 $Ni(NO_3)_2$ を配位させて、実測値に近い構造を推定した (図 2a)。また、Ni イオンに複数の 1,10-Phen が配位した構造についても計算を行った (図 2b)。配位後の計算値は、 $Ni(NO_3)$ -Phen や Ni -Phen₃ が実測値に最も近く、これらが実際に存在する可能性が高いことがわかった。Ni 以外でも Co や Fe を配位させ、これらの配位状態を N1s XPS スペクトルで解析した。図 3 に示すように、どの金属イオンにおいても、Phenanthroline が 3 分子配位した構造が多く存在すると考えられる。

3-2. Raman スペクトルによる 1,10-Phen 錯体の解析

計算では金属が配位することにより 1600 cm^{-1} に大きなピークが現れているが、Ni、Co では大きな変化が生じていなかった。しかし、Fe-Phen では 1200 cm^{-1} に Phen にはない明確なピークが現れていることが確認でき、ピークの全体的な形状も計算結果と一致した。また、Ni-Phen の配位構造それぞれの計算した結果より、Ni-Phen₃ もしくは Ni -Phen- $(NO_3)_2$ が含まれている可能性が考えられる。

3-3. 1,10-Phen 錯体の UV スペクトルの解析

図 4 に示すように、1,10-Phen の Co と Fe 錯体を UV に測定したところ、どちらのピークにも同様の変化が生じた。この変化は Ni-Phen の合成の際にも観察されており、phenanthroline への金属イオンの配位が確認できた。

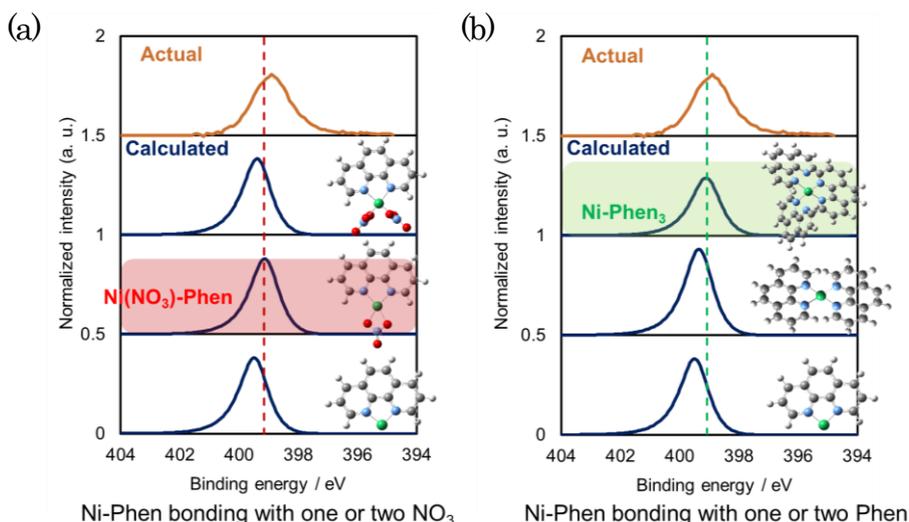


図2 1,10-Phen-Ni 錯体の N1s XPS スペクトルによる構造解析。(a,b)の一番上のスペクトルが実測値で、それ以外は計算によって得た XPS のスペクトルのシミュレーション結果。青色の球が窒素、赤色の球が酸素、緑色の球がニッケル。灰色の球が炭素。

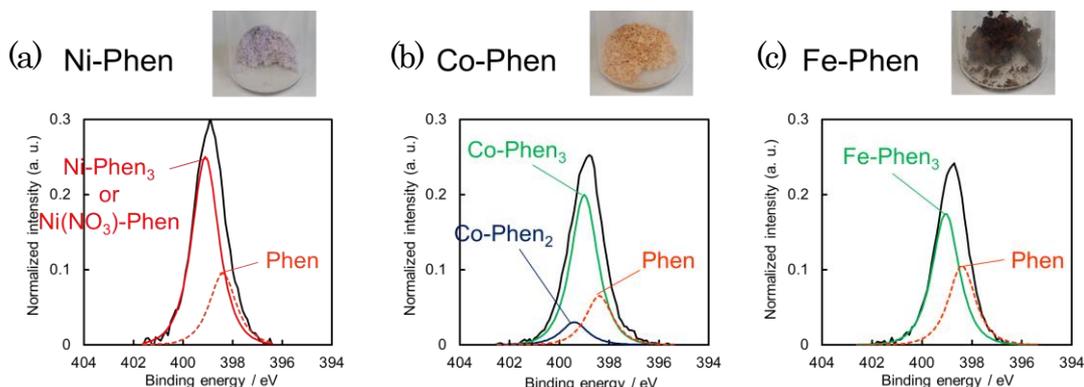


図3 1,10-Phen-Ni, Co, Fe 錯体の N1s XPS スペクトルによる構造解析と実際の試料の写真

3-4. 含窒素グラフェン錯体の合成

種々の含窒素化合物を原料とし、この原料を減圧下で加熱して気化させ、含窒素グラフェンを合成した。これらのグラフェンは銅のホイル上で合成しているため、この銅ホイルを除去するためエッチング剤を使用した。その後、金属イオンを含む溶液に浸し、その後、洗浄して乾燥させた (図5)。銅ホイル上でグラフェンを合成した後に、銅をエッチングせずに金属イオンの溶液に浸し、洗浄したものを XPS で測定した結果、配位した金属は検出されなかった。ここで問題となるのが、グラフェンの合成に使用している銅ホイルの存在である。そのため、今後は、金属基板を使用せず、金属ではない担体上にグラフェンをコートする手法で研究を進める必要がある。

4. 結論

- 含窒素グラフェンを銅などの金属基板上で合成すると、この金属が含窒素グラフェンの窒素と相互作用を示し、金属イオンを配位させることが困難であることがわかった。そのため、現在は、金属基板を使用しない合成方法でグラフェンを合成し、ここへ金属イオンを配位する必要がある。
- 市販の 1,10-phenanthroline 錯体において、N1s スペクトルの計算値が、補正を行うことにより実測値とほぼ一致した。この申請者独自の方法で補正を行い、自作した 1,10-Phen 錯体の構造特定を行うことで、Ni、Co、Fe の配位状態を XPS により示すことが可能になった。
- 今後は Cu 以外の担体を利用し、グラフェン錯体の合成と解析を進める。

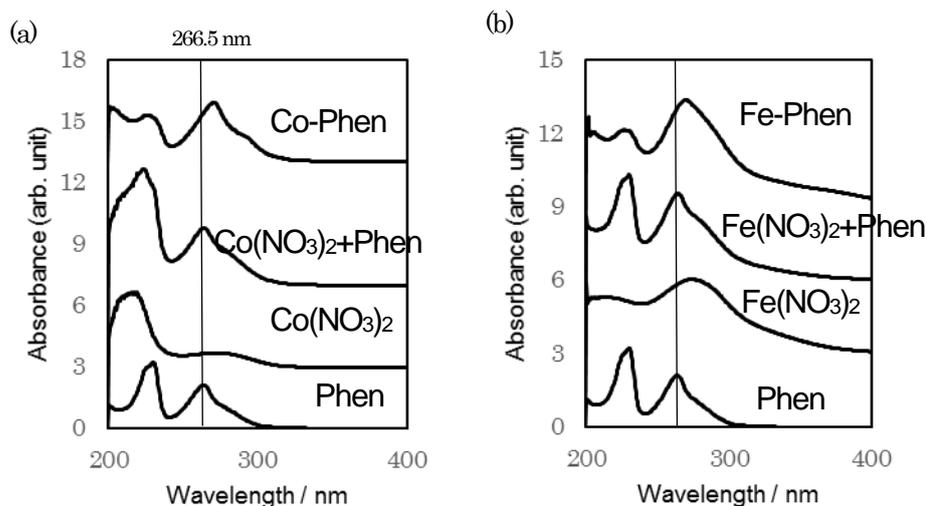


図4 Co(a), Fe(b)-phen 錯体のUV スペクトル.

(a) Ni-Pyridine 1000

(b) Ni-1,10-Phen 800

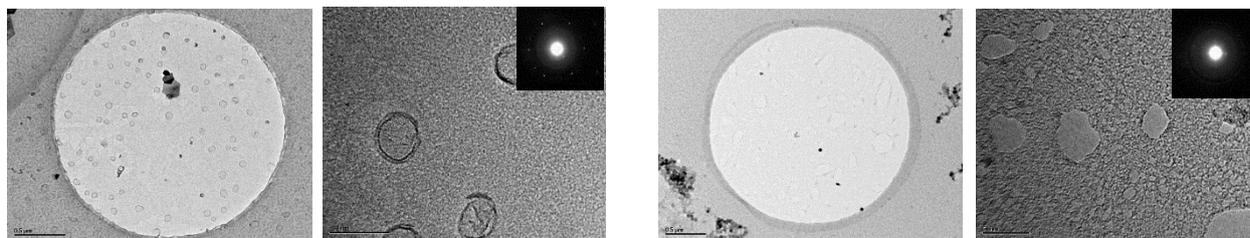


図5 Pyridine(a)と1,10-Phen(b)を原料に用いたグラフェンにNiイオンを配位させたグラフェンのTEM像。左側の像の全体がグラフェンで覆われている。丸い部分の外側がTEMグリッドのアモルファスカーボン（サンプル由来でないもの）。右側の像は拡大像でその右側の像が電子線回折像。

5. 参考文献

- [1] S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1443-1464.
- [2] K. Gao, N. Yoshikai, *Angew Chem Int Edit* 50 (2011) 6888-6892.
- [3] P. K. Verma, U. Sharma, N. Kumar, M. Bala, et al. *Catal Lett* 142 (2012) 907-913.
- [4] D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, P. von Matt, *J Am Chem Soc* 121 (1999) 7559-7573.
- [5] Y. Yamada, et al. *Carbon* 49 (2011) 3375-3378.
- [6] Y. Yamada, et al. *Carbon* 75 (2014) 81-94.
- [7] N. Fukui, W.Y. Cha, S. Lee, S. Tokuji, D. Kim, et al. *Angew Chem* 125 (2013) 9910-9914.
- [8] S. Tokuji, H. Yorimitsu, A. Osuka *Angew Chem Int Edit* 51(2012) 12357-12361.
- [9] A. Fujimoto, Y. Yamada, M. Koinuma, S. Sato, *Anal. Chem.* 88 (2016) 6110-6114.
- [10] Y. Yamada, S. Sato, *Tanso* 269 (2015) 181-189.
- [11] J. Kim, Y. Yamada, M. Kawai, T. Tanabe, S. Sato, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6739-6747.
- [12] Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato, *Carbon* 70(2014)59-74.
- [13] Y. Yamada, H. Yasuda, K. Murota, M. Nakamura, T. Sodesawa, S. Sato, *J. Mater. Sci.* 48(23) (2013) 8171-8198.
- [14] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.