

研究助成報告書（中間・終了） No.1

整 理 番 号	H27-J-106	報 告 者 氏 名	堀毛 悟史
---------	-----------	-----------	-------

研究課題名 錯体結晶の高精度転写による伝導性ポーラスカーボンの合成

〈代表研究者〉 機関名：京都大学 職名：准教授 氏名：堀毛 智史

＜共同研究者＞ 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

＜研究内容・成果等の要約＞

本研究では、燃料電池の電極やキャパシタなど、様々な用途と高性能化が期待される多孔性カーボンの分野において、これまでとは異なる前駆体を用いた新たな多孔性カーボンを合成し、その独自構造に由来した機能の向上を目的とする。具体的にはカーボン合成の前駆体として、金属イオンと架橋性配位子から組み上がる錯体集積体と呼ばれる無限構造を持つ結晶を用いる。錯体集積体はこれまで数万の結晶構造が報告されており、この多彩な一次、二次構造を炭化反応後においても保持し、転写できれば、多孔性カーボンの構造をも制御できると期待される。

本研究の成果は主に3つに分けられる。以下それぞれの要約を述べる。

【1】亜鉛イオン (Zn^{2+}) からなる多孔性の錯体集積体の結晶を系統的に調整し、それら前駆体に対し、焼成パラメータとして温度・雰囲気・昇温速度を制御することにより、多孔性カーボンの一次構造および二次構造の制御を可能とした。とくにミクロ孔・メソ孔の比率を連続的に変えることができ、高いキャパシタ特性を確認した。

【2】Zn²⁺とジアセチレン部位を有する配位子からなる錯体集積体を利用し、焼成をより温和な条件で実施(200~300°C)で実施することにより、ジアセチレン部位がトポタクティックに反応したオリゴアセチレンを合成できることを示した。オリゴアセチレンの多くはその溶解性の低さにより有機合成が困難であることが知られているが、錯体集積体の有する規則性と結晶内部の反応(焼成)を制御することで簡便に合成できることを示した。

【3】 $[Fe(Tz)_2]_n$ ($Tz = 1,2,3\text{-triazole}$) の組成を有する錯体集積体を用い、非貴金属からなる酸素還元触媒の調整を行った。上記錯体集積体を二段階で焼成、すなわち始めに $850^{\circ}C$ 窒素雰囲気で焼成することにより多孔性カーボンに保護された鉄カーバイドを合成し、その後アンモニア処理を施すことによって準安定相である窒化鉄 (Fe_2N) を安定に内包した多孔性カーボン複合体の合成に成功した。得られた複合体は白金と同等の酸素還元触媒特性を示し、錯体集積体の前駆体が有する結晶構造が反映された触媒設計指針を得た。

以上成果を通じ、錯体集積体が有する結晶構造および金属イオン種、配位子のそれぞれの焼成による変化、反応を制御し、高機能力一ボンおよびカーボン複合体を得る知見を十分に得た。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

- 第42回炭素材料学会年会 1C05 「多孔性配位高分子（PCP）を前駆体としたカーボンのミクロ細孔径の制御と分子吸着挙動」 藤原優一、堀毛悟史、楣山崇、戸堀悦男、北川進
- 特願2015-235080 「多孔質炭素材及びその製造方法」 藤原優一、楣山崇、堀毛悟史、北川進
- 「Porosity distribution control in carbon by tuning the carbonization rate in porous coordination polymers」 Fujiwara, Y.-i.; Ohara, Y.; Tobori, N.; Kitagawa, S.; Horike, S., *Chem. Lett.* 2017, 46, 1650.
- 「Synthesis of Oligodiacetylene Derivatives from Flexible Porous Coordination Frameworks」 Fujiwara, Y.-i.; Kadota, K.; Nagarkar, S. S.; Tobori, P. N.; Kitagawa, S.; Horike, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13876.

<研究の目的、経過、結果、考察>

本研究では、燃料電池の電極やキャパシタなど、様々な用途と高性能化が期待される多孔性カーボンの分野において、これまでとは異なる前駆体を用いた新たな多孔性カーボンを合成し、その独自構造に由来した機能の向上を目的とする。具体的にはカーボン合成の前駆体として、金属イオンと架橋性配位子から組み上がる錯体集積体と呼ばれる無限構造を持つ結晶を用いる。錯体集積体はこれまで数万の結晶構造が報告されており、この多彩な一次、二次構造を炭化反応後においても保持し、転写できれば、多孔性カーボンの構造をも制御できると期待される。

錯体集積体の結晶を用い、多孔性カーボンを得るために焼成に際する合成パラメータとしては大きく分けて・温度・雰囲気・昇温速度、などが挙げられる。一方で用いる錯体集積体においても組成はもちろんのこと、・結晶粒子径・欠陥の有無などの項目が得られるカーボンの構造に影響を及ぼすため、いくつかの重要項目に絞り、検討した。 $[Zn_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]$ ($1,4\text{-ndc}$ = 1,4-naphtalenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane) の組成で示される錯体集積体は図 1a に示す多孔性の結晶構造を有する。この結晶を用い 10 K/min の速度で 1273 K 、15 分の条件で窒素雰囲気下にて焼成を行うと、 $623\sim723 \text{ K}$ 付近にてカルボン酸配位子由来の二酸化炭素ガス (CO_2) の放出が観測された。また 1173 K 付近にて還元された亜鉛（金属）が昇華し、系外に放出されることも確認した。この過程を経て多孔性カーボンが形成されたことが確認されたため、図 1b, 1c, 1d に示すように当該錯体集積体に対して焼成速度を 200 K/min , 0.5 K/min の大きく異なる二種類で同様の実験を行った。その結果 200 K/min で焼成した多孔性カーボンはもともとの結晶形状をある程度保ちながら数マイクロメートルの空孔が表面に露出したカーボンモルフォロジーを形成することがわかった。一方、中間の昇温速度である 10 K/min 処理におけるカーボンは大きな表面クラックが観測され、一方でその箇所以外は数マイクロメートルオーダーの空孔の存在は観測されず、平坦な表面を保つことがわかった。そして最も昇温速度が小さい 0.5 K/min 処理のカーボンにおいてはブロック状の結晶にそう形で小さな線上のクラックが形成され、 10 K/min の場合と比べ粒子の全体形状もより良好に保持されていることが見て取れた。

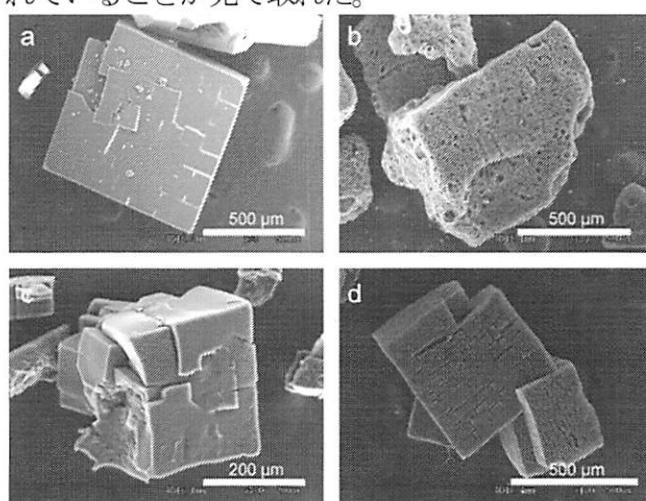


図 1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。それぞれ (a) $[Zn_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]$ ($1,4\text{-ndc}$ = 1,4-naphtalenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane) の組成の錯体集積体結晶、および (b) 200 K/min , (c) 10 K/min , (d) 0.5 K/min の昇温速度で焼成した多孔性カーボン。他の焼成条件は窒素雰囲気下 1273 K , 15 分。

結果、図2に示すように、昇温速度を変えることにより得られる多孔性カーボンの有するミクロ孔（細孔径2 nm以下）およびメソ孔（細孔径2~50 nm）の存在比率が系統的に変化できることを確認した。図2aには窒素ガス吸着(77 K)の吸着等温線、および図2bにはそれら吸着等温線に対してGrand Canonical Monte Carlo (GCMC)法によって解析した細孔分布を示す。200 K/minで得られたカーボンはミクロ孔の発達が顕著であり、一方5 nm以上の細孔径を持つ構造はほぼ有していないことがわかる。また0.5 K/minで得られるカーボンはミクロ孔の発達がより抑制され、メソ孔の成長が顕著であることがわかった。10 nm以上の細孔径を有する構造も大きく発達しており、この結果から前駆体として錯体集積体結晶を用い、焼成の昇温速度を変えることによって細孔径を制御できることが示された。ミクロ孔、およびメソ孔の分布制御は電気二重層キャパシタなどの特性に直接的に影響を与える知見であり、本カーボンにおいても1~5 nm域の細孔容量の増大に伴ってキャパシタ性能が向上することが確認された。

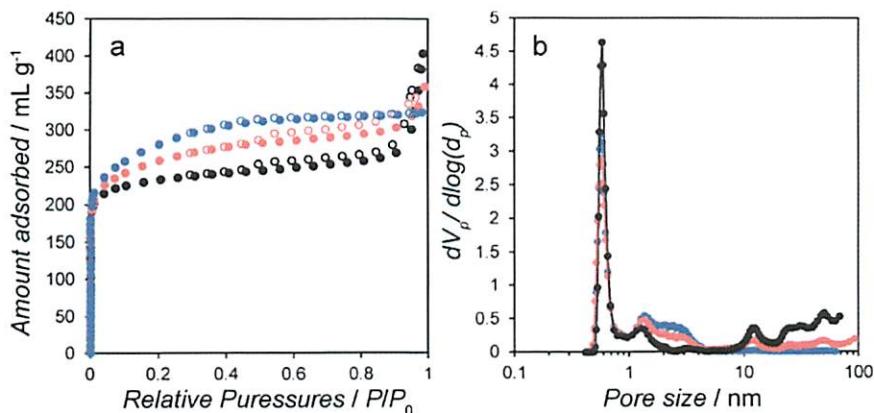


図2 (a) 昇温速度を変えて得られる多孔性カーボンの窒素ガス吸着等温線 (77 K)。(b) GCMC 法およびカーボンスリットモデルを適用し得られる細孔分布図。

次に、多孔性配位高分子が熱刺激によって柔軟な構造変化を示す事に着目し、固相環境下でのオリゴジフェニルジアセチレン誘導体の新たな合成法確立に向け検討を実施した。オリゴジフェニルジアセチレンは三重結合と二重結合を交互に有する共役分子であり、一般に用いられる有機溶媒中での逐次的なカップリング反応ではその溶解性を確保するために分子中にアルキル鎖等を導入する必要があった。しかしながらこのアルキル鎖の導入は、オリゴジフェニルジアセチレンが本来持つ高い共役性を阻害し、期待される光学物性や電子物性を実現する上での大きな障害となっていた。アルキル鎖を持たないオリゴジフェニルジアセチレン分子の合成法確立を目的として、ジフェニルジアセチレンを配位子とした嵌合構造を有する配位高分子結晶の熱による架橋反応を検討した結果、配位高分子結晶の異方的な膨張挙動に基づいたジアセチレン配位子間の架橋反応が誘起されることで、オリゴジフェニルジアセチレン誘導体が生成することを見出し、この方法が重合度の制御を伴った新たな固相合成法となる可能性を示した。

最後に、多孔性配位高分子が持つ無機-有機ハイブリッド構造に着目し、準安定な結晶相である ε 型の窒化鉄ナノ粒子を複合した新たなカーボン触媒の合成を検討した。 ε 型の窒化鉄ナノ粒子は、水素と空気からエネルギーを創出する燃料電池のカソード触媒として優れた酸素還元活性を有することが知られているものの、その調製過程において熱力学的に安定な γ 型への相転移により、 ε 型の窒化鉄の合成は未だ困難とされる。今回、 $[Fe(Tz)_2]_n$ ($Tz = 1,2,3\text{-triazole}$) 組成で示される錯体集積体を用い、窒素雰囲気下 850 °C 1 時間焼成することで、鉄カーバイド-カーボン複合体が形成されることに着目し、この複合体を最適な温度環境でアンモニア気流下、窒化処理を進めることで結晶相が制御された ε 型窒化鉄の合成を試みた。図3aに示したように、 $[Fe(Tz)_2]_n$ の焼成により生成した鉄カーバイドが、更なる窒化処理により ε 型窒化鉄の形成を指し示す特徴的な回折パターンが確認された。

また、図3bより750、850、900、800 °Cの順に ϵ 型のFe₂Nの形成が優位となる事から、その形成には最適な窒化温度が存在することが示唆された。さらに、最も ϵ 型のFe₂Nの形成が優位となった800 °C品について透過型電子顕微鏡像による形成粒子の観察を行ったところ、カーボン内包されるように百nm程度の粒子が存在し、高速フーリエ変換解析からもこの内包されたナノ粒子が ϵ 型のFe₂Nであることが確認された（図3c,d）。

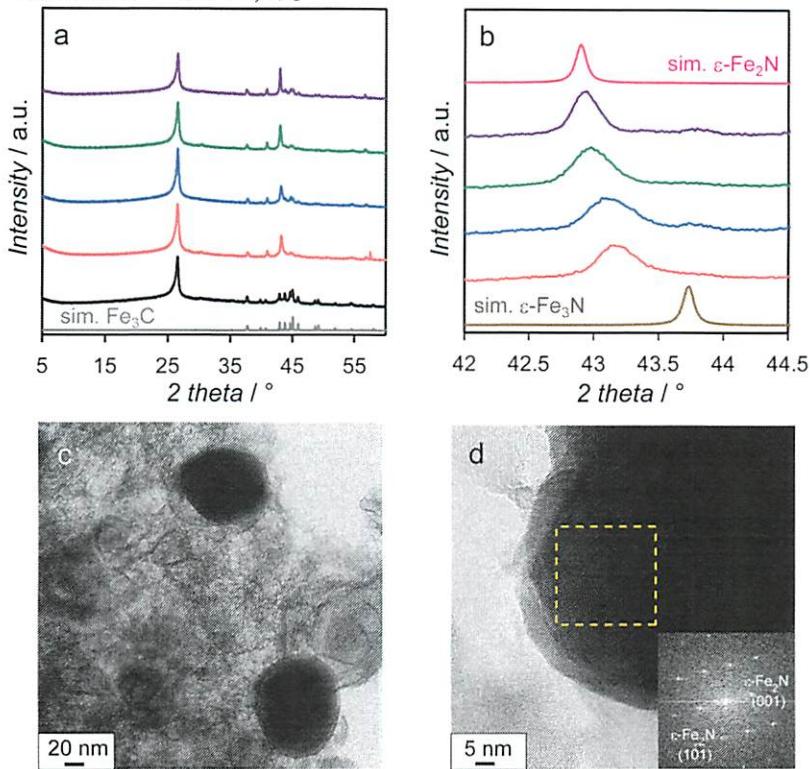


図3 (a) [Fe(Tz)₂]_nの窒素雰囲気下での焼成及び、焼成物の窒化処理により得られる生成物の粉末X線構造解析パターン、(b) 42° ~ 44.5° 域の粉末X線構造解析パターンの拡大図。(c) 800 °C窒化処理品の透過型電子顕微鏡像及び(d)高速フーリエ変換像。

[Fe(Tz)₂]_nの窒素雰囲気下での焼成及び、窒化処理により得られる ϵ 型窒化鉄-カーボン複合体の燃料電池触媒としてのポテンシャルを電気化学装置により評価した。図4に示したように ϵ 型窒化鉄の形成に伴ってその触媒活性は向上し、 ϵ 型のFe₂Nの形成が優位となった800 °C品が最も優れた触媒活性を示すことを見出した。また、 ϵ 型の窒化鉄の(111)面の回折値を横軸として、その触媒活性を比較したところ、 ϵ 型のFe₂Nの形成が優位となる事でその触媒活性が向上することが確認された。

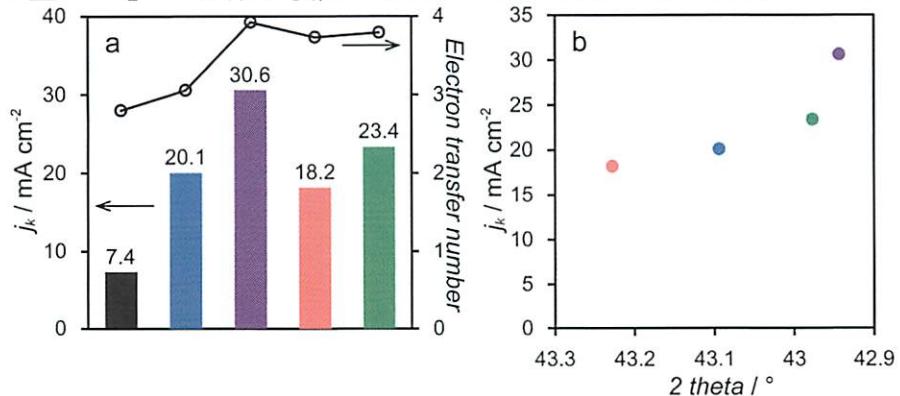


図4 (a) 調製試料の酸素還元活性評価、(b) ϵ 型の窒化鉄の(111)面の回折値とその触媒活性との比較。

さらに ϵ 型の窒化鉄ナノ粒子を内包する本触媒の触媒能を既存の白金触媒と比較したところ、その初期活性は依然白金に劣るものの、その耐久性の面では白金を凌駕する優れた酸素還元能を有していることを明らかにした。