

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東北大学 多元物質科学研究所	助教	吉井 丈晴

## 研究テーマ

CO<sub>2</sub>を化成品原料へ転換可能な二元金属含有規則性炭素電極の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

化石燃料の過剰利用による CO<sub>2</sub> 濃度の上昇は深刻な環境問題であり、CO<sub>2</sub> 排出量の大幅削減とともに、既に大気中に排出された CO<sub>2</sub> の固定化技術を確立する必要性が叫ばれて久しい。CO<sub>2</sub> の化学固定は CO<sub>2</sub> を未利用資源と位置づけ、有効利用しようとするものである。CO<sub>2</sub> を化成品原料へと効率よく転換することができれば、大気中 CO<sub>2</sub> 濃度上昇に対する理想的な解決策となり得る。特に、メタノールやエタノールは市場規模が大きい化成品製造へと繋がる重要な中間物質であり、CO<sub>2</sub> 転換の実用化に向けてこれら中間物質を製造する技術の開発が注目されている。電気化学的な CO<sub>2</sub> 転換に関して、現在様々な電極触媒の開発が進められている。CO 以外の化合物を生成する CO<sub>2</sub> 転換電極として最も有望視されているのは Cu 電極であり、12 電子還元体であるエチレンなどを生成する(*Nature*, 581, 178, 2020 など)。しかし、上述の化成品製造を考えた時、主生成物であるエチレンは必ずしも有用化合物であるとはいえない。一方、単核 Cu 錯体は CO の還元により C2 化合物を生成するものの、上段の CO<sub>2</sub> 還元活性を有さない。以上のように、CO<sub>2</sub> 転換反応における活性や生成物選択性は活性種の種類や構造に大きく依存し、メタノールやエタノールといった有用な化成品原料を効率よく生成するためには、触媒材料中の活性種の精密な作り込みが不可欠である。

金属有機構造体(MOF)は3次元規則構造を有し、精密な化学構造設計が可能な材料である。しかしながら、一般に導電性がないため電極触媒には不適である。一方で、炭素材料は熱・化学的安定性や高導電性を有し、電極材料として汎用される。よって、MOFの特徴である化学構造設計の自由度、および炭素材料の熱・化学的安定性、導電性を兼ね備えた材料が実現できれば、電気化学的CO<sub>2</sub>転換において活性・選択性の飛躍的な向上が期待される。既往研究として、MOFの炭素化による試みがあるものの、熱処理中に規則構造が崩壊してしまう課題があった。そこで、我々はアセチレンなどの重合部位を導入した金属ポルフィリンを熱処理することで、有機結晶由来の規則構造を維持した特異な炭素構造体(OCF)の調製を報告してきた(*Nat. Commun.*, 8, 109, 2017; *Chem. Commun.*, 58, 3578, 2022)。OCFは7 wt%もの高濃度で金属が規則的に埋め込まれた炭素材料であり、既にCO<sub>2</sub>からの電気化学的CO生成を達成している。また、既存のOCFはMOFに比べ比表面積が著しく低いことが触媒応用への課題となっていたが、前駆体分子の検討し8つアセチレン部位を有するポルフィリンを前駆体とすることで、マイクロ細孔が発達した比表面積約670 m<sup>2</sup>/gの新規OCFの調製に最近成功した(*Chem. Commun.*, 57, 6007, 2021; *Catal. Today*, 411-412, 113830, 2023)。以上のように、OCFは導電性・多孔性の点から電気化学的CO<sub>2</sub>転換反応に最適な触媒材料となり得ると考えられる。しかしながら、これまではNiおよびFeを含有したOCFしか合成に成功していない。そこで、本研究ではOCFの化学構造設計の自由度を活かし、CO<sub>2</sub>からの有用化成品原料合成をターゲットとした新規電極触媒材料の設計・合成を行った。具体的には、OCFの金属種をCo, Cuへと拡張するとともに、CO<sub>2</sub>からCOを経由したC1, C2化合物の直接合成を見据え、異種単核金属種であるCoとCuが混ざりあったOCFを作り出すことを目的とした。

## 2. 研究成果および考察

8つのエチニル基が導入されたポルフィリン分子を合成し、金属挿入を行うことにより金属ポルフィリン前駆体 M(Co, Cu)-P<sub>8</sub>e を得た。等モル量の Co および Cu-P<sub>8</sub>e をジクロロメタンに溶解し、再結晶法により二元分子結晶 Co/Cu-P<sub>8</sub>e を調製した。これを N<sub>2</sub> 雰囲気、500°C で熱処理することで規

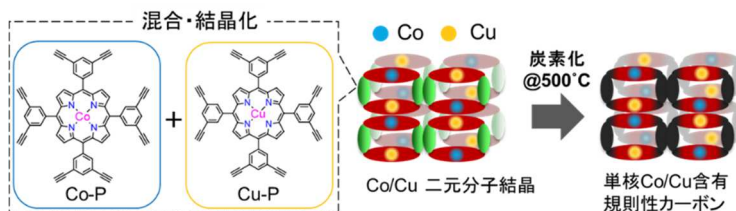


図 1. 二元金属含有 OCF の合成スキーム

則性炭素化物構造体 Co/Cu-P\_8e\_500 を合成した(図 1).

Co および Cu-P\_8e の合成は MALDI-TOF-MS により確認した. 図 2a に示されるように PXRD 測定において, Co-P\_8e, Cu-P\_8e および Co/Cu-P\_8e は  $6.5^\circ$  付近にシャープなピークを示し, 互いに同じ結晶構造を有することが分かった. 本ピークは  $500^\circ\text{C}$  での熱処理後においても観測され, ポルフィリン結晶由来の長周期規則性が炭素化後においても維持されることが示された. Co/Cu-P\_8e\_500 について HAADF-STEM 観察を行うと, PXRD パターンで示されたピークに対応する  $d = 1.3\text{ nm}$  の縞が観測された(図 2b). EDX マッピング像から, Co および Cu は熱処理後もそれぞれ偏析なく高分散していることが分かった. さらに, Co および Cu K-edge XAFS 測定から, Co/Cu-P\_8e\_500 において両金属種ともポルフィリン由来の窒素 4 配位構造が維持され, 単核で固定化されていることが明らかとなった(図 2c). また, Co/Cu-P\_8e\_500 の窒素吸脱着等温線は I 型を示し, その BET 比表面積は  $375\text{ m}^2/\text{g}$  と算出され, 炭素化に伴いミクロ孔が発達することが分かった(図 2d). 以上のように, Co/Cu 二元分子結晶を用いることで, 目的とする二種金属を含有した多孔性 OCF の調製に成功した(論文発表 1).

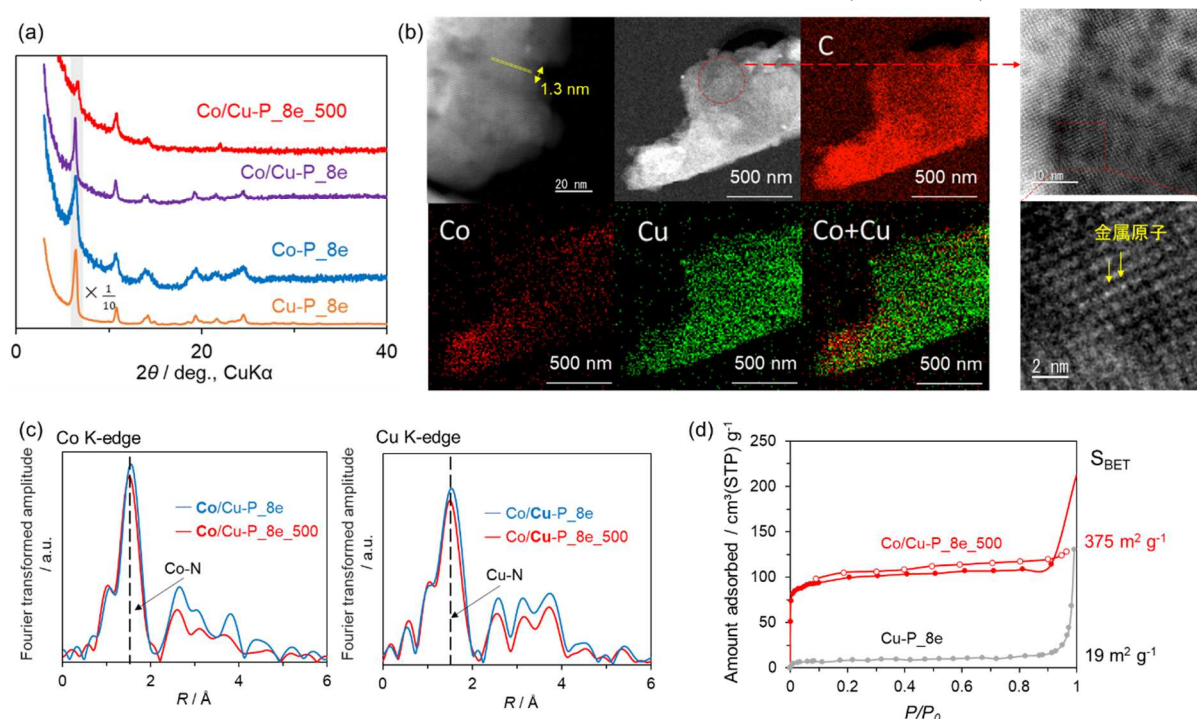


図 2. (a)各種 OCF の XRD パターン. 二元金属含有 OCF(Co/Cu-P\_8e\_500)の(b)HAADF-STEM および EDX マッピング像, (c)Co, Cu K-edge に関する動径構造関数および(d)窒素吸脱着測定結果

### 3. 将来展望

以上のように, 本研究で目的とした異種単核金属種(Co および Cu)が均一混ざりあった OCF の調製に成功した. 単核の Co および Cu 種はそれぞれ  $\text{CO}_2$  還元能,  $\text{CO}$  還元能を有することが知られている. よって, 本材料を電極触媒として用いることで, 最終目標である  $\text{CO}_2$  から  $\text{CO}$  を経由した C1, C2 化合物の直接合成の実現が期待される. 現在, 合成した OCF 材料を用いた  $\text{CO}_2$  および  $\text{CO}$  還元反応を検討中である.

### 4. 研究発表

#### 【論文発表】

1. Koki Chida, Takeharu Yoshii,\* Norihito Hiyoshi, Tetsuji Itoh, Jun Maruyama, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani,\* Hiroto Nishihara\*, "Bimetallic ordered carbonaceous frameworks from Co- and Cu-porphyrin bimolecular crystals.", *Carbon*, 201, 338-346 (2023).

#### 【学会発表】

1. ○千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知, "Co および Cu ポルフィリンより得られる規則性カーボンアロイの電気化学的活性評価", 第49回炭素材料学会年会, 岡山, 2022年12月7日 (ポスター).
2. ○千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知, "有機金属錯体の炭素化による異種単核金属を含有した規則性多孔質炭素材料の調製", 第130回触媒討論会, 富山, 2022年9月21日 (口頭).
3. ○Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara, "Design and synthesis of ordered carbonaceous

frameworks from metalloporphyrins for electrocatalytic application”, 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022), Online, Aug. 1, 2022 (Oral).

4. ○Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara, ”Synthesis of ordered carbonaceous frameworks with single-atomic metal species from metalloporphyrin molecular crystals”, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9), Fukuoka, Japan, Jul. 24, 2022 (Oral).
5. ○Koki Chida, Takeharu Yoshii, Norihito Hiyoshi, Tetsuji Ito, Kazuhide Kamiya, Masataka Inoue, Fumito Tani, Hiroto Nishihara, “Octaethynyl metalloporphyrin as a versatile precursor for functional carbon materials”, World Congress on Carbon 2022, London, U.K., Jul. 6, 2022 (Oral).