

金属ドーブカーボンナノ細孔による亜酸化窒素分離

N₂O Separation through Metal-doped Carbon Nanopores

助成年度 令和 7 年度研究助成
助成番号 MZR2025003
研究期間 2025/04/01 ~ 2026/03/31
代表研究者 加藤 優 (Masaru KATO)
北海道大学 大学院地球環境科学研究院 物質機能科学部門

キーワード 亜酸化窒素, メソポーラスカーボン, 金属, 窒素ドーブカーボン

1. 研究の背景と目的

亜酸化窒素 (N₂O) は CO₂ の約 300 倍の温室効果を示す温室効果ガス (GHG) であるだけでなく、今世紀最大のオゾン層破壊物質でもある。大気中の N₂O 濃度は現在約 340 ppb であり、この濃度は産業革命前の濃度に比べ約 25% も増加している。また、2020 年の大気中の N₂O 濃度の上昇速度は毎年 1.3 ppb であり、2010 年代の毎年 0.96 ppb と比較して約 30% 高い水準にあることから、N₂O の大気中濃度は近年増加傾向にある。食物増産に不可欠な肥料や CO₂ 排出量削減のための代替燃料としてのアンモニアの使用量は増加傾向にあり、その酸化生成物の一つである N₂O の人為的排出量は今後より一層増加するであろう。GHG である N₂O の大気中への排出量を少しでも抑制するためには、効率的な N₂O 吸着・分離材料の開発が重要である。

N₂O 吸着材としては、活性炭¹⁾やゼオライト^{2,3)}などの報告例があるが、材料としての多様性に欠けるだけでなく、ナノスケールでの吸着反応場の精密設計指針が確立されているとは言い難いのが現状である。このような現状に対し、私たちは金属、窒素ドーブカーボン (M-N-C, M = Fe, Co, Cu

など) の N₂O 吸着剤としての利用を検討している。M-N-C はグラフェンシートの面内に MN₄ 配位構造が埋め込まれたカーボン材料の一種であり、固体高分子形燃料電池等への応用を見据えた電極触媒として数多くの研究報告例がある^{4,5)}。私たちも固体高分子形燃料電池のカソード用電極触媒として、Cu-N-C や (Cu, Fe)-N-C 電極触媒の開発を進めてきた⁶⁻⁹⁾。このような M-N-C においては、金属錯体の配位構造である MN₄ サイトがグラフェンシート面内に埋め込まれており、この特異な反応サイトが電極触媒反応における活性サイトとして機能することが知られている。また、FeN₄ や CuN₄ サイトを有する M-N-C は電気化学的 N₂O 還元反応活性を示すことも報告されている^{10,11)}。これらの知見から、カーボンナノ細孔の内壁に N₂O と相互作用可能な MN₄ サイトを構築することができれば、N₂O 吸着・分離することができる新規 M-N-C 吸着剤が開発できるとの着想に至った(図 1)。

そこで本研究では、カーボンナノ細孔を有する金属と窒素を共ドーブメソポーラスカーボン (M-N-mesoC, M = Fe, Co or Cu) を合成し、それらにおける N₂O 吸着特性を調べた。本研究では N₂O

の吸着点となるであろう MN_4 サイトを構築するために、金属イオンとして鉄、コバルト、銅イオン Cu の三種類に絞って研究を行った。鉄やコバルト錯体は貴金属を用いない電極触媒の中では比較的高い N_2O 還元活性を示すことが知られている¹²⁾、また、脱窒過程で N_2O を N_2 へと還元浄化する亜酸化窒素還元酵素が多核銅錯体を用いている¹³⁻¹⁵⁾、といった根拠に基づき鉄、コバルト、銅イオンからなる MN_4 サイトの構築に着目した。

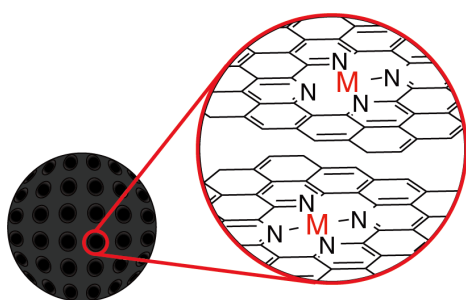


図1 M-N-mesoC のカーボンナノ細孔内壁に構築された MN_4 吸着サイト

2. 研究の内容・方法

金属、窒素ドープメソポーラスカーボン M-N-mesoC の調製は管状炉を用いた金属錯体を担持したメソポーラスカーボンの加熱焼成により行った。金属錯体として金属フタロシアニン錯体 (MPc, $M = Fe, Co, Cu$) を 4 nm の平均細孔径を持つメソポーラスカーボン (以降 mesoC と略記, CNovel, 東洋炭素) に担持後、不活性ガス (Ar) 雰囲気下、 $500^\circ C$ で 2 時間加熱焼成することにより M-N-mesoC を得た (図 2)。また、カーボン細孔径を持たない稠密カーボン (Vulcan XC-72R, Cabot) も比較のために用いて金属、窒素ドープカーボン (M-N-C) の調製も M-N-mesoC と同様に行った。得られた M-N-mesoC および M-N-C に対し、 N_2 の吸脱着等温線を 77 K にて取得した。得られた結果から BET 比表面積および BJH 法による平均細孔径の算出を行った。合成した試料の中で特にカーボンナノ細孔を有しかつ BET 比表面積も比較的高かった Fe-N-mesoC と Co-N-mesoC においては、 N_2O の

吸脱着等温線を 195 K にて取得した。

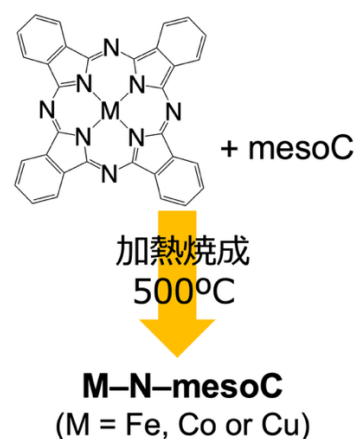


図2 M-N-mesoC の合成スキーム

3. 研究の成果

電極触媒利用のための M-N-C の合成は、誘導加熱炉を用いた短時間かつ高温の加熱焼成により行っていた⁶⁻⁹⁾。しかしながら、この合成法では反応容器のサイズに制限があり、1 回に得られる M-N-C の収量は 10 mg 前後と少なく、 N_2O 吸着材としての利用には制限があった。本研究での M-N-mesoC および M-N-C の合成は比較的反応スケールを上げることが可能である管状炉を用いて行った。その結果、従来法では困難であった数百ミリグラムスケールでの仕込み量でも合成が可能になった。管状炉を用いた合成法は拡張性が高く、反応容器の大きさをより大きくすることで、グラムスケールでの合成も可能であると考えている。

合成した M-N-mesoC および M-N-C の N_2 吸着等温線を取得した。Fe-N-mesoC および Co-N-mesoC はヒステリシスが観察されたのに対し、Cu-N-mesoC では観察されなかった (図 3)。Fe-N-mesoC, Co-N-mesoC, Cu-N-mesoC における BET 比表面積はそれぞれ $719 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。出発物質として用いた mesoC の BET 比表面積は $1420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるため、焼成時にいずれの M-N-mesoC においても比表面積の減少が見られたが、Fe-N-mesoC は比較的高い比表面積を保持していた。また、平均細孔径は Fe-N-mesoC が 4.1 nm,

Co-N-mesoC が 5.2 nm と決定することができた。これらの結果から M-N-mesoC においては加熱焼成後においてもカーボンナノ細孔の閉塞を起こすことなく、保持できることが明らかとなった。

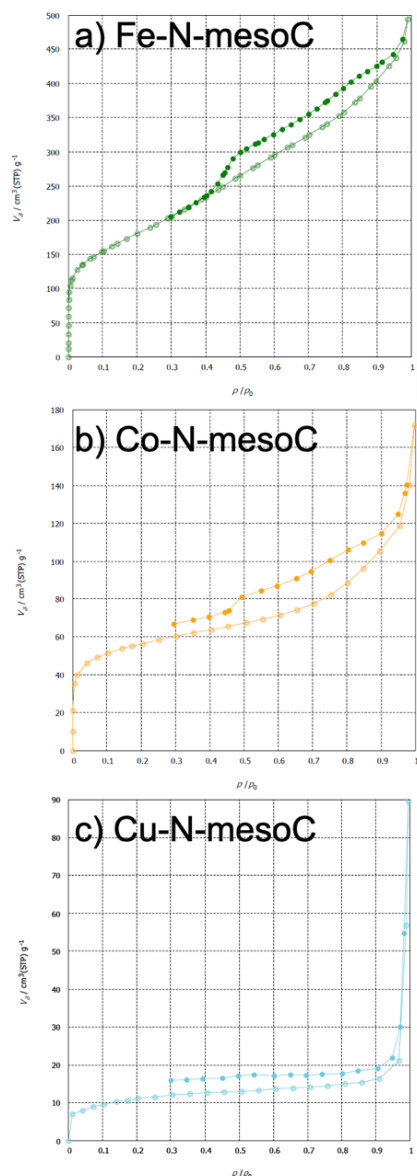


図3 a) Fe-N-mesoC, b) Co-N-mesoC, c) Cu-N-mesoC の N_2 吸脱着等温線 (77 K)

比較のために合成した M-N-C においても N_2 の吸脱着等温線を取得した結果、Fe-N-C のみにおいてヒステリシスを確認することができ、BET 比表面積を $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均細孔径 3.8 nm と決定することができた。詳細なカーボンナノ細孔形成機構は不明であるが、鉄錯体はコバルト錯体や銅錯体とは異なり焼成時に付加的なカーボンナノ細孔

を形成可能であることが明らかとなった。

M-N-mesoC の中でもカーボンナノ細孔を保持していた Fe-N-mesoC と Co-N-mesoC に関して N_2O の吸脱着等温線を取得した結果、Fe-N-mesoC の方が Co-N-mesoC に比べ、より高い N_2O 吸着量を示すことが明らかとなった(図4)。この要因の一つとしては、前述の通り Fe-N-C のより高い比表面積が関与していると考えている。もう一つの要因としては FeN_4 サイトが CoN_4 サイトに比べ、より高い N_2O 吸着能を示すことが考えられる。

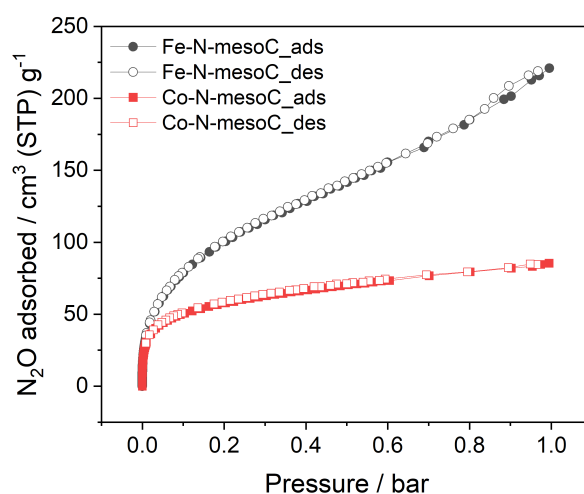


図4 Fe-N-mesoC および Co-N-mesoC の N_2O 吸脱着等温線 (195 K)

今回用いた M-N-mesoC における N_2O 吸着サイトモデルとは異なるが、共通の配位子を持つが中心金属イオンが異なる金属錯体(鉄, コバルト, ニッケル錯体)に対する N_2O の吸着挙動を密度汎関数(DFT)計算によって調べた¹²⁾。 N_2O は直線分子であり、永久電気双極子モーメントを有するものの、金属表面に対しては比較的吸着しにくいことが過去の研究から明らかとなっている^{16, 17)}。DFT 計算の結果、鉄錯体の場合は Fe^{II} および Fe^{III} イオン共に N_2O との吸着構造を得ることができた。コバルト錯体の場合は一般的に大気不安定な Co^{II} イオンの場合のみ N_2O 吸着構造が確認できたのに対し、ニッケル錯体の場合は N_2O の金属イオンへの配位は見られなかった。これらの結果を踏まえ

ると、 N_2O の吸着能は金属イオンの種類に依存し、この吸着力の違いにより高比表面積かつ FeN_4 サイトを有する $Fe-N-mesoC$ が $M-N-C$ 材料の中で比較的高い N_2O 吸着特性を示したと考えている。

4. 結び

本研究ではカーボンナノ細孔内壁に N_2O 吸着サイトとして MN_4 サイトを導入した新規 N_2O 吸着材料として、金属、窒素ドーピングメソポーラスカーボン $M-N-mesoC$ を合成し、その N_2O 吸着特性を調べた。金属イオン源として鉄、コバルト、銅錯体とメソポーラスカーボンとの混合物の加熱焼成により $M-N-mesoC$ を合成した結果、特に $Fe-N-mesoC$ と $Co-N-mesoC$ においてカーボンナノ細孔を保持した状態で MN_4 サイトを構築できることを明らかにした。また、 N_2O 吸着特性を $Fe-N-mesoC$ と $Co-N-mesoC$ において調べた結果、 $Fe-N-mesoC$ がより高い N_2O 吸着能を有することが明らかとなった。このより高い N_2O 吸着能には高比表面積であるだけでなく、 FeN_4 サイトに対する N_2O の吸着力の高さも反映していると考えている。本研究によって、高比表面積メソポーラスカーボンに MN_4 サイトを導入することで N_2O 吸着材料を開発できることを実証することができた。

5. 今後の研究方向性・課題

本研究によって、 $M-N-C$ 材料の中でも $Fe-N-mesoC$ が N_2O 吸着材料として有望であることが明らかとなった。研究開始当初は、4 nm のカーボンナノ細孔を有する $mesoC$ と金属錯体を加熱焼成することによるサブナノメートルのカーボンナノ細孔の構築および分子ふるい効果による N_2O 吸着特性の向上を想定していたが、その検証までには至らなかった。担持する金属錯体の量や種類の違いにより、得られる $Fe-N-mesoC$ の細孔サイズおよび N_2O 吸着特性への影響を精査することが今後の課題である。また、本研究では $Fe-N-mesoC$ が最も有望な N_2O 吸着材料であるとの結論を得たが、

実用的なガス分離実験までには至らなかった。今後は $M-N-mesoC$ のガス分離特性にも焦点を当てて研究を進めたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) D. Park, Y. Ju, J.-H. Kim, H. Ahn and C.-H. Lee: Equilibrium and kinetics of nitrous oxide, oxygen and nitrogen adsorption on activated carbon and carbon molecular sieve, *Sep. Purif. Technol.*, **223**, 63 (2019).
- 2) S. Yamaguchi, P. Hu, H. Ya, P. Xiao, A. Nakata, T. Miyazaki, Y. Morikawa, J. N. Kondo, K. Tange, K. Tonokura, M. Takemoto, Y. Yonezawa, T. Yokoi, K. Iyoki, T. Okubo and T. Wakihara: Adsorption behavior of low-concentration nitrous oxide on natural mordenite zeolite, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **388**, 113550 (2025).
- 3) K. Yamashita, Z. Liu, K. Iyoki, C.-T. Chen, S. Miyagi, Y. Yanaba, Y. Yamauchi, T. Okubo and T. Wakihara: Synthetic and natural MOR zeolites as high-capacity adsorbents for the removal of nitrous oxide, *Chem. Commun.*, **57**, 1312 (2021).
- 4) H. T. Chung, D. A. Cullen, D. Higgins, B. T. Sneed, E. F. Holby, K. L. More and P. Zelenay: Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, *Science*, **357**, 479 (2017).
- 5) G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston and P. Zelenay: High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt, *Science*, **332**, 443 (2011).
- 6) M. Kato, D. Abe, S. Xie, S. Sato, N. Fujibayashi, K. Matsumoto, A. Onoda, T. Hayashi, T. Mitsui, K. Fujiwara, T. Yamamoto, Y. Einaga, C. A. Tadjell, Y. Kato,

- K. Asakura and I. Yagi: Cu, Fe, N-doped Carbon Nanotubes Prepared through Silica Coating for Selective Oxygen Reduction to Water in Acidic Media, *ChemCatChem*, **16**, e202400017 (2024).
- 7) M. Kato, N. Fujibayashi, D. Abe, N. Matsubara, S. Yasuda and I. Yagi: Impact of Heterometallic Cooperativity of Iron and Copper Active Sites on Electrocatalytic Oxygen Reduction Kinetics, *ACS Catal.*, **11**, 2356 (2021).
- 8) M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S.-i. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura and I. Yagi: Incorporation of Multinuclear Copper Active Sites into Nitrogen-Doped Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2358 (2018).
- 9) M. Kato, T. Murotani and I. Yagi: Bioinspired Iron- and Copper-incorporated Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Lett.*, **45**, 1213 (2016).
- 10) Z. Li, Y. Wu, H. Wang, Z. Wu and X. Wu: High-Efficiency Electrocatalytic Reduction of N₂O with Single-Atom Cu Supported on Nitrogen-Doped Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **58**, 8976 (2024).
- 11) D. Wu, K. Chen, P. Lv, Z. Ma, K. Chu and D. Ma: Direct Eight-Electron N₂O Electroreduction to NH₃ Enabled by an Fe Double-Atom Catalyst, *Nano Letters*, **24**, 8502 (2024).
- 12) M. Kato, N. Kuwamura, Z. Ma, H. Tsukamoto, K. Tokunaga, T. Kobayashi, T. Watanabe, H. Setoyama, H. Asakura, K. Ishii and I. Yagi: Electrocatalytic N₂O Reduction Catalyzed by Carbon-Supported Metal-Bis(diaryldithiolene) Complexes in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **148**, 18603 (2026).
- 13) J. L. Martinez, J. E. Schneider, S. W. Anferov and J. S. Anderson: Electrochemical Reduction of N₂O with a Molecular Copper Catalyst, *ACS Catal.*, **13**, 12673 (2023).
- 14) Z. Ma, M. Kato, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Watanabe, Y. Uemura, B. Lu, S. Takakusagi, K. Kimijima, H. Notsu and I. Yagi: High Turnover Frequency in the Electrocatalytic Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at a Binuclear Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202506067 (2025).
- 15) Z. Ma, M. Kato, T. Watanabe and I. Yagi: Electrochemical N₂O reduction reaction catalyzed by a multinuclear copper complex of 1,2,4-triazole, *Chem. Lett.*, **54**, (2025).
- 16) W. B. Tolman: Binding and Activation of N₂O at Transition-Metal Centers: Recent Mechanistic Insights, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1018 (2010).
- 17) M. Kato, J. Zheng, Y. Deng, F. Saito, Y. Unuma, S. Oka, K. Tamura and I. Yagi: Electrocatalytic Nitrous Oxide Reduction Reaction at Sn-Modified Pd-Pt Single Crystalline Electrodes in Acidic Media, *ACS Catal.*, **15**, 7710 (2025).

5. 論文・発表

M. Kato, N. Kuwamura, Z. Ma, H. Tsukamoto, K. Tokunaga, T. Kobayashi, T. Watanabe, H. Setoyama, H. Asakura, K. Ishii and I. Yagi: Electrocatalytic N₂O Reduction Catalyzed by Carbon-Supported Metal-Bis(diaryldithiolene) Complexes in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **148**, 18603 (2026).