

グラファイト系炭素表面の局所反応性と触媒能

渋谷 陸

2018 年 2 月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

グラファイト系炭素表面の局所反応性と触媒能

渋谷 陸

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

研究要旨

本研究は燃料電池のカソード極の白金代替触媒として注目されている窒素ドーピング炭素触媒についての研究である。これまで、どの窒素種が酸素還元反応 (ORR) の活性点を形成しているか論争となっていた。ORR 活性点を特定することによって、高活性な窒素ドーピング炭素触媒の設計指針が提案でき、白金フリー燃料電池の実現や研究を加速させることが期待される。本博士論文では、構造が複雑な窒素ドーピング炭素触媒をモデル化した触媒 (モデル触媒) を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に調製し、表面科学的な手法を主とした研究することによって、窒素ドーピング炭素表面の ORR 活性点の原子レベルでの特定とその反応性の起源について明らかにすることを試みた。モデル表面で得られた知見が実触媒の結果と対応しているかどうかと比較・検討を行なった。上記した基礎的研究で得られた知見をベースにした、ボトムアップ型 ORR 炭素触媒の調製と機能評価も試みた。

活性点を作る窒素種として論争となっていたグラファイト型窒素とピリジン型窒素それぞれを選択的にドーピングしたモデル触媒の ORR 活性の比較・解析を行った。その結果、ピリジン型窒素の増加に伴い ORR 活性点の量を反映する電流密度が増加する傾向が得られたことから、ピリジン型窒素がモデル HOPG 触媒表面で ORR 活性点を形成していることがわかった。実触媒においても同様に、ピリジン型窒素が ORR 活性点を形成する結果が得られたため、モデル触媒で得られた知見が実触媒でも対応していることがわかった。ORR 活性サイトの知見を得るため、ORR 試験前後の表面窒素種の状態を XPS で測定した。その結果、ORR 試験前後でピリジン型窒素の存在比が減少し、ピリドン型窒素の存在比が増加した。このことは、ピリジン型窒素隣の炭素原子が ORR 活性点となっていることを示唆している。ピリジン型窒素一個あたりの活性 (比活性) を算出するため、0.5 V vs. RHE における電流密度を電子の個数に変換し、触媒表面のピリジン型窒素の個数で規格化した。その結果、実触媒・モデル触媒どちらにおいても 0.5 V vs. RHE の比活性は 0.07-0.14 ($\text{e sec}^{-1} \text{pyriN}^{-1}$) であることがわかった。つまり、ピリジン型窒素の存在によって、実触媒・モデル触媒どちらにも同一な ORR 活性点を形成することを示している。

ORR 活性点を形成するピリジン型窒素がその周辺炭素原子に及ぼす影響を明らかにするために、モデル HOPG 触媒と実触媒の Lewis 塩基性の評価を Lewis 酸性を示す CO_2 分子の吸着実験によって行なった。その結果、ピリジン型窒素が支配的なモデル HOPG 表面でのみ CO_2 の吸着/脱離が昇温脱離測定 (TPD) において観測された。同様に実触媒においても CO_2 の吸着が TPD において観測された。モデル触媒、実触媒の TPD スペクトルにおける脱離のピーク温度から吸着エネルギーを概算した結果、両者はほとんど同じ値 (約 100 kJ mol^{-1}) を示した。このことは、ピリジン型窒素がグラファイト系炭素材料表面に同一な Lewis 塩基点を形成することを示している。 CO_2 曝露後に N 1s スペクトルの明瞭な結合エネルギーのシフトは観測されなかったことから、 CO_2 が吸着しているのはピリジン型窒素近傍の炭素原子であることが示唆される。以上のことから、ピリジン型窒素隣の Lewis 塩基性を示す炭素原子が ORR 活性点であると結論付けた。

ピリジン型窒素を炭素触媒表面に表面均一にドーピングすることで、高活性化な ORR 炭素触媒の調製が期待できることがわかったため、次にピリジン型窒素を炭素触媒表面に均一に固定化することを試みた。具体的には、ピリジン型窒素を含有するジベンズ [a,c] アクリジン分子 (DA) を HOPG 表面に滴下吸着させることでモデル触媒の調製を行った (DA/HOPG)。走査型トンネル顕微鏡によって DA/HOPG 表面を測定した結果、DA 分子は HOPG 基板の影響を受けて $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$ の自己組織化構造を有することがわかった。DA/HOPG の ORR 測定から比活性を算出した結果、0.5 V vs. RHE の比活性の値は $0.08 (\text{e sec}^{-1} \text{pyriN}^{-1})$ を示し、窒素ドーピング炭素触媒の比活性に匹敵することがわかった。このこと

は、DA/HOPG が窒素構造が完全に規定されたモデル触媒として働くことを意味している。ORR 前後の DA 分子内のピリジン型窒素の状態を調べた結果、ORR 後にピリドン型窒素とピリジニウム型窒素が観測されたことから、DA 分子の ORR メカニズムはフラビン酵素の酸素活性メカニズムに類似していることが示唆される。DA/HOPG の熱的安定性を調べた結果、399 K まで DA 分子は HOPG 表面に安定して吸着していることがわかった。すなわち、PEFC の典型的な動作温度 80-100 °C に対して十分な熱的安定性を有していることが考えられる。その熱的安定性の起源として、分子/基板間の π -CH 相互作用に起因していることが示された。以上の結果より、ピリジン型窒素を含有する分子をグラファイト表面上で高分散に配列させることが、ボトムアップ型 ORR 炭素触媒の調製として有効であることがわかった。

目次

研究要旨	1
第 1 章 序論	5
1.1 燃料電池について	5
1.2 触媒研究について	10
1.3 本博士論文の狙いと独創性	14
参考文献	16
第 2 章 実験原理	18
2.1 STM 測定	18
2.2 TPD 測定	20
2.3 XPS 測定	22
2.4 電気化学測定	25
参考文献	28
第 3 章 モデル触媒を用いた酸素還元反応の活性点の特定	29
3.1 研究背景	29
3.2 研究目的	34
3.3 実験手順	34
3.4 実験結果	39
3.5 考察	50
3.6 結言	52
3.7 appendix	54
参考文献	56
第 4 章 窒素ドーピンググラファイト表面の Lewis 塩基性と CO ₂ 吸着特性	58
4.1 研究背景	58
4.2 研究目的	66
4.3 実験手順	66
4.4 実験結果	69
4.5 考察 A : CO ₂ 吸着に関して (吸着相互作用、吸着サイト、Lewis 塩基点の強さ、速度論)	81

目次	4
4.6 考察 B : Lewis 塩基点と ORR 活性点の関係について	91
4.7 結言	92
4.8 appendix	93
参考文献	100
第 5 章 ボトムアップデザインによる新規 ORR 触媒の調製と機能評価	104
5.1 研究背景	104
5.2 研究目的	109
5.3 実験手順	109
5.4 実験結果	111
5.5 考察	123
5.6 結言	126
5.7 appendix	127
参考文献	133
第 6 章 結言および将来の展望/今後の課題	135
6.1 結言	135
6.2 今後の展望と課題	136
6.3 ORR 炭素触媒の発展に関する課題と展望	136
6.4 炭素表面化学の発展に関する課題と展望	137
参考文献	139
謝辞	140
研究業績	141
付録	143

第 1 章

序論

本論文では、炭素触媒表面で起こる酸素還元反応についての基礎的研究および炭素表面が持つ局所的な反応性の起源解明に関する研究を行った。その背景には、固体高分子形燃料電池における空気極 (カソード極) で起こる反応を炭素触媒が促進する機能の報告や、従来カソード極で使われていた Pt 触媒を代替できる可能性の報告がある。序論として、特に我々の生活と密接なエネルギー問題に対して燃料電池がどのように関連しているのかについて述べる。次に、炭素触媒がなぜ着目されているか、また炭素がもつ化学反応性について述べる。そして、固体触媒を原子レベルで研究するために必要不可欠なモデル触媒研究の重要性について述べ、本論文での研究背景とする。最後に、本博士論文での全体のねらいをまとめ、序論とする。

1.1 燃料電池について

1.1.1 エネルギー問題

持続的な社会を実現するために、環境に負担をかけないエネルギー源に関する研究が国内外で精力的に行われている。国内では、依然として化石燃料による火力発電が発電のメインである。近年では、東日本大震災の影響もあり、国内の原子力発電施設 59 基中 55 基の活動が停止 (2017 年 12 月現在) したため、今後ますます火力発電への依存が高まる可能性がある。実際に、経済産業省・資源エネルギー庁が発表した資料によれば、我が国内の 87 % が化石燃料の燃焼によって発電がまかなわれていると報告されている [1]。化石燃料や原子力発電といった限りある資源を消費してエネルギーを生産する手法ではなく、永続的にある自然エネルギーを利用した「再生エネルギー」を使うことが人類の文明維持には必要不可欠である。具体的には、太陽光発電や風力発電、水力発電といった環境に負担をかけない発電手法を発展させることが重要な役割を担っている。

そのような社会的要請の中で、近年燃料電池が大きな注目を集めている。それは、i) 発電時に環境負担となる物質 (CO_2 、 NO_x 、 SO_x etc.) が全く排出しないこと、ii) 高いエネルギー変換効率を有していること iii) 普遍的に存在する水素分子と空気 (酸素分子) からエネルギーを取り出せること、これら 3 つが大きな理由となる。燃料電池には、様々な種類が存在し、アルカリ水溶液形、リン酸形、溶融炭酸塩形、固体酸化物形、固体高分子形電解質型が存在している。どのような物質を燃料や電解質とするかで分別され、また形毎に動作環境温度が異なっている。そのため、個々の燃料電池に適した役割があり、アルカリ形は宇宙船などといった特殊用途に用いられ、リン酸形と固体高分子電解質形は分散配置型やオンサイト型、溶融炭酸塩形と固体酸化物形は大容量火力代替型として用いられる [2, 3]。我々の生活に対して身近

な電力源として期待されているのは固体高分子形燃料電池である。その理由としては、比較的低い動作温度 (80 – 100 °C) や小型で軽量 (重量あたりの大きな出力) が挙げられる。また、副次的な効果として、排熱を直接給湯システムの加熱に利用することによって、エネルギー効率を上げることも出来る。実際に、固体高分子形燃料電池を搭載したデバイスも商用化されており、JXTG エネルギーが 2011 年には家庭用燃料電池エネファームを販売を開始した。2014 年にはこの固体高分子形燃料電池を搭載した自動車 MIRAI がトヨタ自動車から発売され、商用化されたことが記憶に新しい [4]。

1.1.2 固体高分子形燃料電池

ここでは、先で述べたようにクリーンなエネルギー源として注目を集めている固体高分子形燃料電池の原理について述べる。原理の模式図を図 1.1 に示す。固体高分子形燃料電池は、燃料極 (アノード極)、電解質膜、空気極 (カソード極) が一つのセルとして成り立ち、化学反応を利用して電力を取り出す構造になっている。アノード極の電極表面上に水素ガスが到達すると、水素分子は吸着、解離することによって水素原子から電子が放出される ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)。電子を放出した水素イオンはプロトンそのものであるので、プロトン伝導性を示すナフィオンで構成された電解質膜を通りカソード極へ到達する。その一方で、放出された電子は外部回路を通り、カソード極へと到達する。カソード極においては供給される酸素とアノード極から到達した電子、プロトンが結合し水が生成される ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)。*1この一通りの反応を持って、電子が外部回路をすることで電流が発生し発電に至るという仕組みである。また全体の反応としては電気と熱以外の生成物は水のみである。

*1 実験的にはある程度の割合をもって過酸化水素が生成されていることも知られている ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)。水が生成する反応は 4 電子反応、過酸化水素が生成する反応は 2 電子反応と呼ばれている。

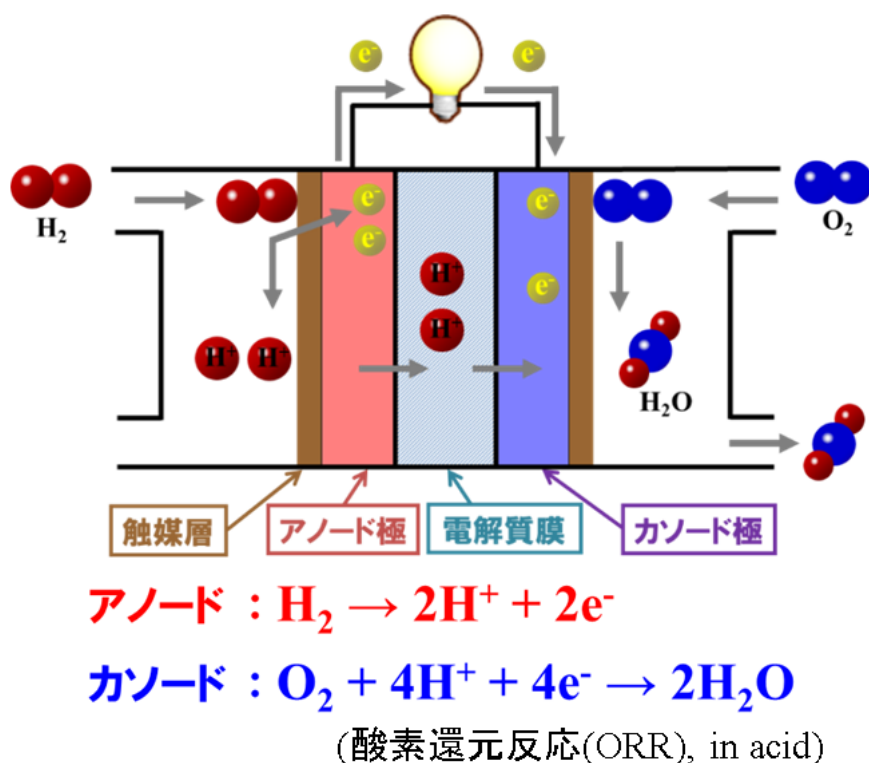


図 1.1 固体高分子形燃料電池の発電模式図

燃料電池が取り出せる電圧は、理想的には 1.23 V である。しかしながら、実際には次のような理由によりこの値よりも小さくなることが知られている。4 電子反応の場合、 $\text{pH} = 0$ における酸素の還元反応式の標準平衡電位が 1.23 V vs. SHE である。この値の意味は“水素基準電極に対して、1.23 V の電位がカソード極に印加された状態で $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ が平衡状態に達している”ということであり、生成物側へと平衡を傾けて電流値を取り出すには 1.23 V よりもマイナス側に電位を与える必要がある。これを活性化過電圧と呼ぶ。また、実際には、反応抵抗や抵抗過電圧、濃度過電圧が起こるため、活性化過電圧以上に電圧が低下する [3]。そのため、実用に耐えうる十分な電圧を取り出すためには、複数のセルを直列につなぐスタック構造を取っていることが固体高分子形燃料電池の特徴である。

固体高分子形燃料電池で起こる重要な水素の酸化、酸素の還元反応 (ORR) それぞれ自発的には起こること無く、反応速度を促進するために触媒が必要である。反応速度が早いほど燃料電池から取り出せる出力が大きくなるため、触媒は燃料電池の心臓部と言っても過言ではない。固体高分子形燃料電池はアノード・カソード極どちらにも白金 (Pt) を触媒として用いられ、それは Pt 触媒がもっとも ORR の反応速度を向上させる触媒であり、且つ Pt が酸耐久性を有するからである*2。しかしながら、Pt は貴金属であるために資源に限りがあるのが現状である。物質・材料研究機構 (NIMS) は 2050 年には現有埋蔵量の Pt を使い切ってしまうリスクがあることを発表している [5]。したがって、燃料電池の一般的普及を考えると、触媒としてつかう Pt を少ない量に抑えること、または全く Pt を使わない触媒を開発すること、この 2 つの内いずれかを実現する必要性がある。前者に関しては、良く研究が進められ、Pt 合金系触媒

*2 実際の燃料電池動作環境下におけるカソード極では、プロトン伝導性を高めるため加湿され、尚且つプロトンがアノード側から電解質膜を通して運ばれるため酸性雰囲気下になっている

や Pt コアシェル触媒といった形の提案がなされている。Pt 合金系では、Ni や Y といった異種金属元素と Pt を合金化させることで Pt の電子状態の変調を狙い、Pt を活性化させる [6]。このことにより、Pt の使用量を削減することが可能となる。Pt コアシェル触媒では、Ag 粒子や Pd 粒子の最表面を数層分の Pt で覆うことにより、Pt の削減を狙っている [8]。Pt を全く使わない、非白金代替触媒の開発もなされており、酸化物や Pd 系合金の研究も盛んである。Pt 代替触媒として、カーボンアロイ触媒と呼ばれる主に炭素原子と窒素原子から成る触媒が大きな注目を集めている。言うまでもなく、炭素と窒素は Pt と比べて遍在的な元素であるため、触媒開発に関しての大幅なコストダウンが期待される。次の項でその詳細を述べる。

1.1.3 カーボンアロイ触媒

カーボンアロイ触媒とは、グラファイトのハニカム構造を基本骨格として、そこに窒素や金属元素が添加された物質の総称である。炭素骨格が持つ酸化還元反応に関する研究の歴史は古く、1964 年に Jasinski らによってフタロシアニン骨格にコバルトを添加したコバルトフタロシアニンが塩基性溶液中で ORR 活性を持つことが初めて報告された [9] (図 1.2)。その研究を皮切りに、ポルフィリンや鉄フタロシアニンといった金属含有環状分子における ORR 活性が報告されている。しかしながら、これらの分子は酸性中ではあまり活性が良くなく、固体高分子形燃料電池には向いていないことがわかっている。

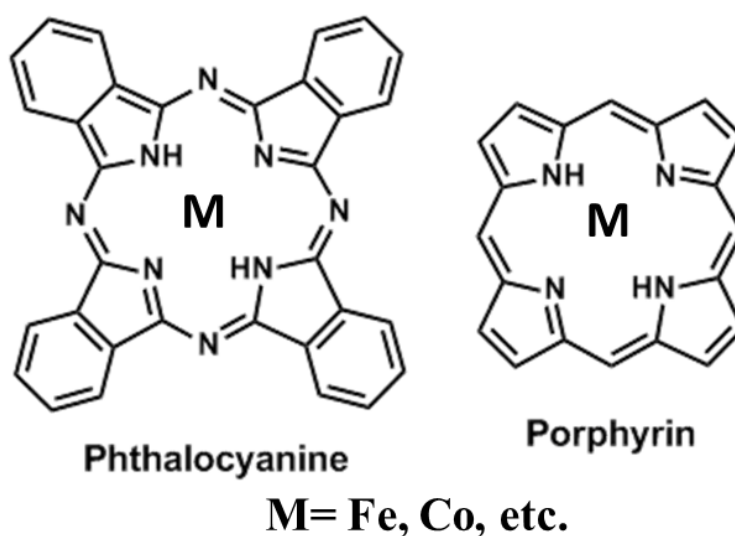


図 1.2 (a) 金属配位フタロシアニン (b) 金属配位ポルフィリン

その後 1989 年には、Yeager らが環状化合物からではなく、窒素とコバルトそれぞれの前駆体から ORR 触媒を合成することに成功している [10]。この手法はその後の多くの研究グループの研究で用いられている。我が国では、群馬大学の Ozaki らが金属含有フタロシアニンをグラファイト化させ、酸処理した金属フリーの窒素ドーパ炭素触媒がドーパ窒素^{*3}の存在によって ORR 活性が向上することを報告した [11,12]。Dai らは 2009 年に Science 誌で窒素ドーパカーボンナノチューブを垂直に担持させた触媒電極の ORR 活性が Pt のそれに匹敵することを報告し非常に注目を集めた [13]。これまで炭素触媒では

^{*3} 不純物がドーパされる時、物質の層間に侵入する場合の層間ドーパと、本来ある原子位置に不純物が入り替わる置換ドーパが存在する。本論文では特に断りのない限り、ドーパはすべて置換ドーパのことを指す。

ORR の殆どが 2 電子還元でしか進行しないことが考えられていたが、彼らは窒素ドーブカーボンナノチューブ表面上で 4 電子反応の ORR が進行することを実証した。つまり、金属を使わなくとも窒素と炭素だけで構成された触媒が、燃料電池カソード極における Pt 代替触媒となることが期待され、貴金属の枯渇への懸念を解消できることにも繋がる。更にはカーボン触媒はコストが Pt と比べて安価であるため、燃料電池の値段削減に直接つながり、普及を促進させることが出来る。現在では、世界中で非金属窒素ドーブ炭素触媒の研究が進行し、窒素ドーブグラフェンや g-C₃N₄、グラフェン量子ドットといった様々な π 共役系炭素に ORR 活性があることが報告されてきており、幾つかの総説としてまとめられている [14–16]。

ここで、窒素ドーブ炭素触媒の模式図を図 1.3 に示す。一口にドーブ窒素といっても配位数や結合種によって、様々な窒素種が存在することが見て取れる。多くの論文が、窒素ドーブ炭素を調製することによって、ORR 活性が向上することを報告しているが、どの窒素種がどこに活性点を形成しているのかは明らかになっていないのが現状である。どのような論争が起きているのかは本論文で第 3 章の緒言で詳細にまとめているため、ここでは簡潔に述べることにする。理論・実験どちらからも様々な提案がされており、特に炭素に 3 配位しているグラファイト型窒素が ORR 活性点をつくる主張と炭素に 2 配位しているピリジン型窒素が ORR 活性点をつくるという主張に分かれている。したがって、実験的に確実に明らかになっていることは、“グラファイト系炭素材料表面に窒素ドーピングをすると ORR 活性が向上する”までのことである。本論文では、この窒素ドーブ炭素触媒のどの窒素種が ORR 活性点を形成しているのかについて取り扱った。具体的には、次の節で述べるモデル触媒をメインに解析することによって明らかにすることを試みた。

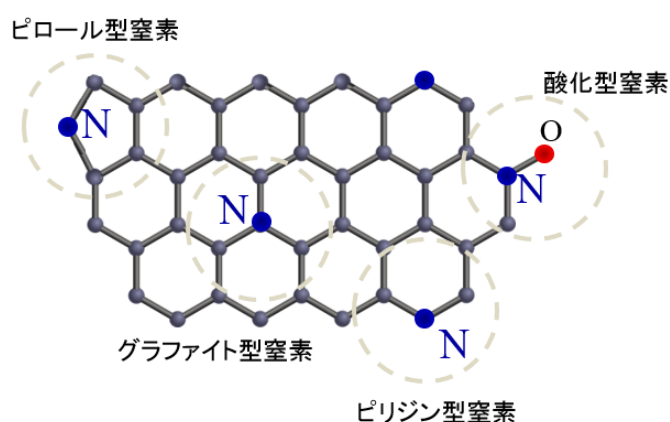


図 1.3 窒素ドーブ炭素触媒の模式図

1.1.4 π 共役系炭素材料とその化学反応性

カーボンアロイ触媒として、前項でその表面が持つ ORR 活性について述べた。そもそも、不純物が無い純粋な π 共役系炭素材料はそれ自体は不活性であることが知られている。その理由は、 π 共役系が安定した共鳴構造を取っていること、バンド構造自体に活性な準位がないことに由来する。しかしながら、前述した ORR 活性を含めた化学活性の起源はわかってはいないものの、酸素官能基やドーパント不純物によって炭素材料表面の反応性が向上することは良く知られている。前者については、酸素官能基それぞれの Lewis 酸/塩基性や触媒作用について報告されている [17–19]。その一方で、後者については、実験的

には不純物元素やエッジといった欠陥によってその周辺の炭素原子の電荷密度が増減することによって活性化されているモデルはいくつかあるものの、原子レベルでは明らかになってはいないのが現状である。

1.2 触媒研究について

前節で燃料電池とその使われている触媒の概要について、加えて現在白金代替触媒として注目を集めているカーボンアロイ触媒についてそれぞれ述べた。ここでは、触媒研究の背景についてまず述べ、次に本論文の要であるモデル研究の必要性とその意義を、我々の研究室での成果を例にとって説明する。

1.2.1 不均一系触媒の触媒反応について

不均一系の触媒反応は固体表面と表面吸着種の相互作用により活性化される反応であり、複数の素過程で反応が成り立っている。例えば反応物の吸着・解離・表面拡散・表面反応・脱離などの素過程がある。触媒表面が仲介とすることによって、各反応素過程の活性化エネルギーは比較的小さくなり、全過程の活性化エネルギーの総和を取ると、見かけの活性化エネルギーが小さくなる。このことが、不均一系の触媒作用の起源である [23, 24]。触媒反応全体の速度や活性は、このような素過程の反応が起こる場所 (活性点) の種類や数、活量などで決まる。

触媒活性を決める因子は、反応ガスの分圧・温度・流速などの外的要因とその触媒自身の性質である内的要因に分けられる。内的要因には、触媒の粒径・露出する結晶面 (表面構造)・面積・電子状態が挙げられる。この内的要因は、反応種および不純物由来の様々な吸着種や担体との相互作用により変化することが知られている。これら種々の効果が複雑に組み合わさり、触媒反応の活性は決まるが、どの効果が大きく現れるかは触媒の種類、他、反応の種類やその素過程の種類に大きく依存して変化する。したがって、このような複雑な触媒反応の理解には、種々の条件での触媒活性の評価と共に、素過程の反応を原子レベルでのキネティクスを明らかにすることや、触媒の構造についての原子レベルでの評価等が必要となってくる。

表面研究にはいくつか原理的に避けがたい課題がある。表面の原子はバルクの原子よりも圧倒的に少なく、例えば 1cm^2 にはどのような基板表面においても 10^{15} 個程度の原子が存在しているが、これはナノ mol オーダー (10^{-9} mol) 程度の個数であることがわかる。したがって、通常の実験手法では表面の信号はバルクの信号に埋もれてしまう。この問題に対し、表面の情報を原子レベルで得ることのできる表面科学的手法は有効な手段である。表面科学的手法の研究では、複雑な実触媒を単純化するため、表面構造が規定された単結晶をモデル触媒として用いる。その表面の局所的な反応場を直接観察することで、素過程や活性点の原子レベルでの情報を得ることにより定性・定量的な解析を行うのである。また大気圧下では、気体分子が表面に衝突、吸着、脱離を繰り返しているため、分析対象である表面の状態が測定中にも絶えず変化してしまう。表面を清浄に保つため、実験は超高真空下で気体分子の量や種類をコントロールして行われる。

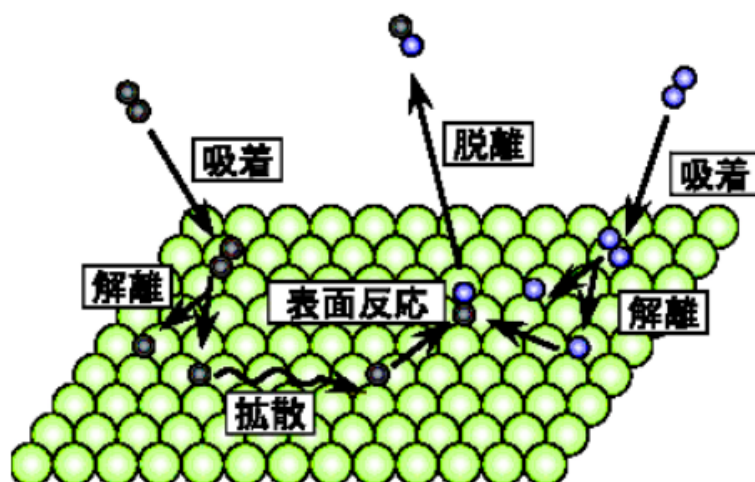


図 1.4 表面反応のモデル図

1.2.2 モデル化研究の必要性

炭素実触媒の表面構造の模式図を図 1.5 に示す [25]。実際の炭素触媒には、様々な欠陥^{*4}（原子欠損、酸素官能基、不純物ドーパント）が含まれていることが見て取れる。

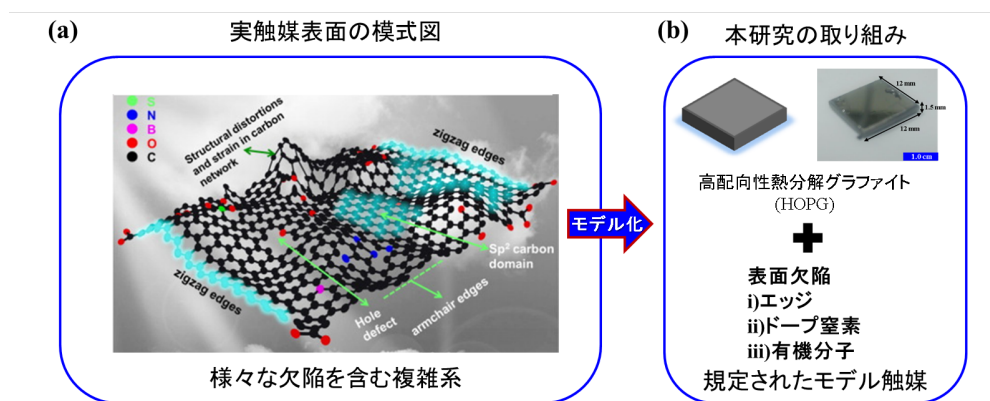


図 1.5 (a) 実炭素触媒の模式図 ([25] より引用) (b) 本研究のメインコンセプト

このような表面において起こる化学反応の追跡や活性サイトの特定を試みるとなると、既に前の項で述べたように非常に難しいことがわかる。実際、実触媒自体をそのまま原子レベルで観察することは不可能に近く、試料全体の信号を捉えるマクロスコピックな測定がメインとなっている。そこで、この複雑な実触媒系を単純化したモデル触媒試料を調製し、原子レベルといった微細な情報までアクセスできる表面科学的手法を組み合わせることによって、窒素ドーパ炭素触媒表面でおこる ORR 活性点をつくる窒素種

^{*4} ここで、欠陥の定義とはいわゆる“格子欠陥”を指し示し、炭素原子の六員環構造の繰り返しパターンに従わない原子欠損や不純物、端のことを指す。

とそのメカニズムを解明できることに着目した。図 1.5(b) に示すように、高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite:HOPG) をモデル基板とし、その表面に窒素やエッジといった欠陥を導入したモデル触媒を調製し、その表面で起こる ORR 活性と欠陥の相関や、表面反応性の起源についての研究に取り組んだ。このようなモデル研究が我々の特色であり、今まで Cu 表面で起こるメタノール合成の素過程のモデル触媒による研究 [26–29] やカーボンナノチューブに担持された Pt 粒子の活性化メカニズムについて解明 [30–35] を行っている。モデル化研究の意義と有用性を示す例として、次の項で Pt/炭素表面のモデル化研究について述べる。

1.2.3 炭素表面のモデル化研究

燃料電池においては、Pt をカーボンブラック (Carbon black:CB) と呼ばれる微粒子状の無定形炭素に担持させた触媒が採用されている。我々は、その担体を多層カーボンナノチューブ (CNT) に置き換えると、Pt が活性化することを見出してきた [30,31]。Pt/CNT 触媒を用いた燃料電池発電試験の結果を図 1.6 に示す。カソードおよびアノードに Pt/CNT 触媒を使用している。市販触媒である Pt/CB には 30 - 50 wt % の Pt が担持されている一方で、図中に示した Pt/CNT の担持量は 12 wt % である。CNT への Pt 担持量が Pt/CB と比べて 1/3 にも関わらず、図 1.6(a)、(b) いずれにおいても 500 mA cm^{-2} までの Pt/CNT と Pt/CB の発電特性はほぼ同等であることがわかった。これは、CNT が優れた触媒担体であり、CB と比べて CNT は Pt をより活性化させていることを意味する結果である。更には、Pt と Ru をを合金化させた PtRu/CNT の系が優れた CO 耐久性を有することも明らかにしてきた [32]。

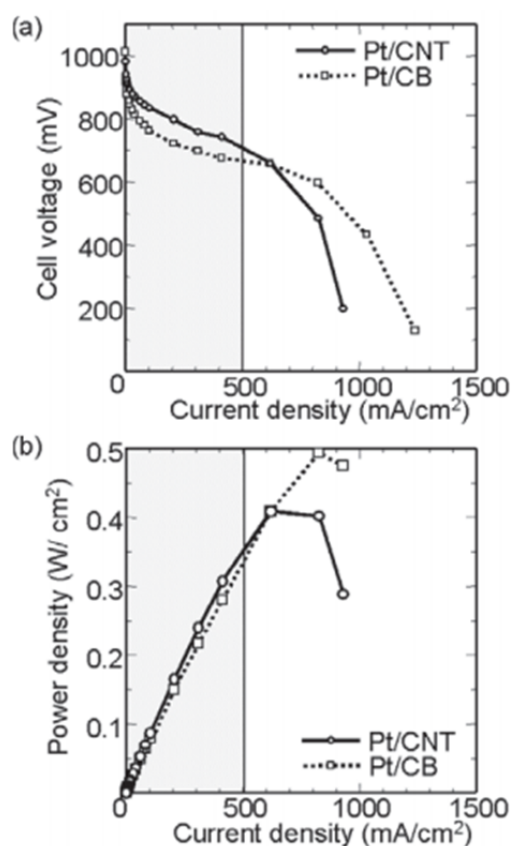


図 1.6 Pt/CNT と Pt/CB の燃料電池発電特性 (a)I-V 特性 (b) W-I 特性

CNT が Pt をなぜ活性化するのか、CNT と CB との違いに着目すると、CB は粒子状の形を取っているためエッジや欠陥が多く露出しており、尚且つ平滑性に乏しい表面であることが知られている。その一方で、多層 CNT は層状のグラフェンシートを筒状にした、平滑で欠陥の少ない表面であることが知られている。Pt とフラットなグラフェンシートとの間に相互作用が生まれたために、CNT が優れた触媒担体として振る舞ったと我々は考えた。この相互作用を解析するために、モデル化する必要があるのだが、“CNT 表面に担持されている触媒微粒子の立場で見れば周りは平坦なグラファイト面に担持されたものとみなせる”ことに着目した。すなわち、HOPG といった表面が平坦なグラファイト面に Pt 微粒子を担持させることによって上記の Pt/CNT 系をモデル化することが出来るのである (図 1.7)。

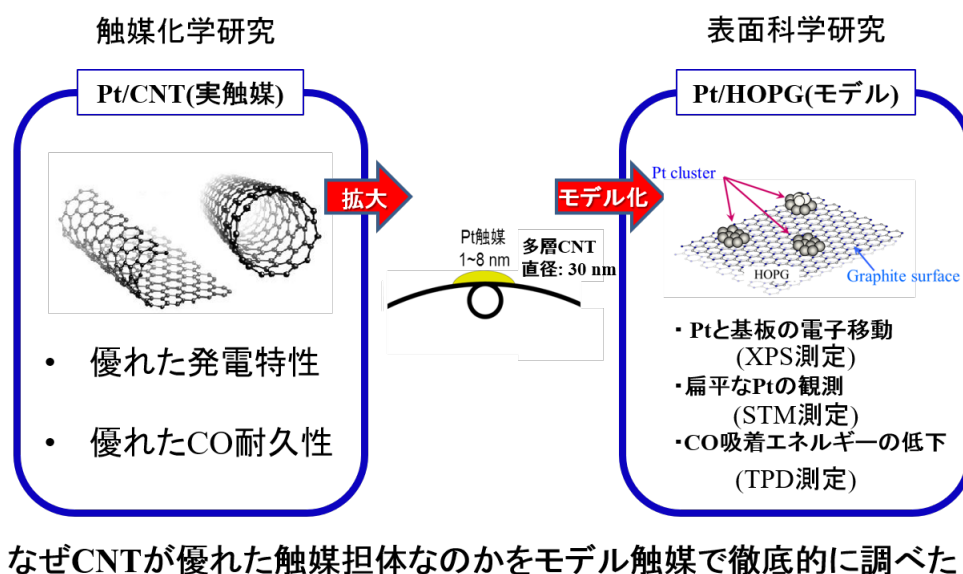


図 1.7 Pt/CNT 系の触媒モデル化コンセプト

我々は、先で述べたように Pt/HOPG のモデル系を走査型トンネル顕微鏡 (STM)、X 線光電子分光法 (XPS)、CO 分子の昇温脱離法 (CO-TPD) を用いることによって Pt と HOPG の相互作用を原子レベルで明らかにすることを試みた。超高真空中で Pt ワイヤを加熱し、Pt を HOPG 表面に真空蒸着させることによって Pt/HOPG を調製した。Pt/HOPG を STM で観察した結果、HOPG のテラス面で直径 1-6 nm 程度の Pt が 2 原子層程度の高さで存在していることがわかった [33]。この結果は、Pt と HOPG 表面が強く相互作用した結果、Pt が 3 次元には凝集せず扁平な構造を取っていることが示唆される。XPS で Pt の内殻電子状態を調べた結果、Pt 4f 7/2 軌道が bulk 状態の Pt のそれと比べて 0.1 から 0.6 eV 程度ポジティブシフトしていることがわかった。これは、扁平状になった Pt が bulk 状態の Pt と比べて電子欠乏状態になっていることを意味し、Pt 微粒子から HOPG 表面へと電子移動が起きていることがわかった [34]。CO-TPD を調べた結果、HOPG に担持された Pt 微粒子に吸着した CO 分子がおおよそ室温より少し低い 280 K で脱離することがわかった [35]。Bulk 状の Pt からは CO 分子は 450 K 程度で脱離することが知られているので、この結果は HOPG に担持された扁平な Pt と CO 分子の化学結合の強さは、Bulk 状の Pt と CO 分子のそれに比べて弱いことがわかった。扁平な Pt と CO 分子の相互作用が弱まる原因については、Pt の d 電子と HOPG 表面の π 電子が化学結合を形成する (d- π hybridization) ことにより Pt の d バンドの電子状態が変わったことに由来すると結論づけた。以上のモデル研究から、何故 CNT が優れた触媒担体であるのかを調べた結果、Pt がグラフェンシートの π 電子

と強く相互作用することに由来すると結論することが出来た。

このようにして、実触媒とモデル触媒の研究を組み合わせることによって、活性化のメカニズムを原子レベルで特定することが出来る。本博士論文では、前項で述べたカーボンアロイ触媒および窒素ドーパ炭素表面の化学反応を実触媒とモデル触媒を研究することによって原子レベルでの化学反応性の解明に取り組んだ。

1.3 本博士論文の狙いと独創性

これまで述べてきたことを要約すると、次のようになる。

- 固体高分子形燃料電池の広い普及のため、白金代替触媒として窒素ドーパ炭素触媒が注目を集めていること
- 炭素表面の化学反応性の起源は原子レベルでは解明されていないこと
- 触媒表面とその表面で起こる反応は複雑であるため、原子レベルでの解明にはモデル化研究が必須であること

そこで、本博士論文では、既に紹介したようにモデル触媒を用いる表面科学的手法により反応性や電子状態、吸着特性を調べることによって窒素ドーパ炭素触媒の ORR 活性点の原子レベルでの理解を得ることを試みた。これまで、窒素ドーパ炭素触媒の研究は実触媒そのものを解析されることが主流であったため、このようにモデル触媒を使った研究は独創的である。各章における実験の目的を次のように設定した。

1. 窒素ドーパ炭素触媒の ORR 活性点をモデル触媒と実触媒研究から明らかにすること (3 章)
2. ORR 活性点として振る舞う局所的な炭素原子が持つ酸塩基的性質を原子レベルで明らかにすること (4 章)
3. 基礎的知見を活かし、窒素と炭素で構成された新しい ORR 触媒の調製とその機能の評価を行うこと (5 章)

1. について詳細を述べる。窒素ドーパ炭素触媒を Pt の代替触媒として燃料電池のカソード極へと応用するためには、未解明の ORR 活性点を形成する窒素種を明らかにして具体的な触媒設計指針を与えなければならない。グラファイト型窒素、ピリジン型窒素どちらの窒素種が ORR 活性点を形成するかを明らかにするために、HOPG 表面に窒素種を作り分けたモデル触媒と実触媒を調製し、それぞれの ORR 活性と窒素種の間関係を比較・解析を通して ORR 活性点をつくる窒素種と活性サイトの特定を行った。

2. について詳細を述べる。ORR を活性点を作る窒素種がその周辺炭素原子に及ぼす影響を、酸/塩基性の観点から調べた。ORR 活性点は酸素分子を水へと還元させるため、Lewis 塩基性に富むことが期待される。そこで、Lewis 酸性を示す CO_2 分子の吸着/脱離を窒素ドーパ HOPG モデル触媒および実触媒表面で調べ、吸着 CO_2 と局所的な表面炭素原子に起こる化学的相互作用を考察することによって窒素ドーパ炭素触媒の反応性の起源を原子レベルで明らかにすることを試みた。

3. について詳細を述べる。3 章、4 章で得られた知見を応用に展開すべく、ORR 活性点を炭素表面にボトムアップ的に固定化させることに取り組んだ。具体的には、ORR 活性点を作る窒素種を含む芳香族分子に着目し、分子一つ一つを ORR 活性点とみなし、それらを HOPG 表面に吸着させた。分子-基板との相互作用によって分子が HOPG 表面全体に分散し、均一な ORR 活性点を触媒表面全体に固定化できることが期待される。触媒分子の吸着構造の解析と、分子/HOPG 電極の ORR 活性評価を通して新規ボトムアップ型窒素ドーパ炭素触媒の提案を試みた。

当研究室の理念である、“基礎科学と応用科学を結びつけ、実社会へと還元する”（図 1.8）を念頭に置き、“窒素ドーパ炭素触媒の ORR 触媒の活性点の原子レベルでの解明と新規 ORR 触媒の調製と機能評価”を通して、燃料電池の普及の加速に貢献することを博士論文全体の大きな狙いとして設定した。

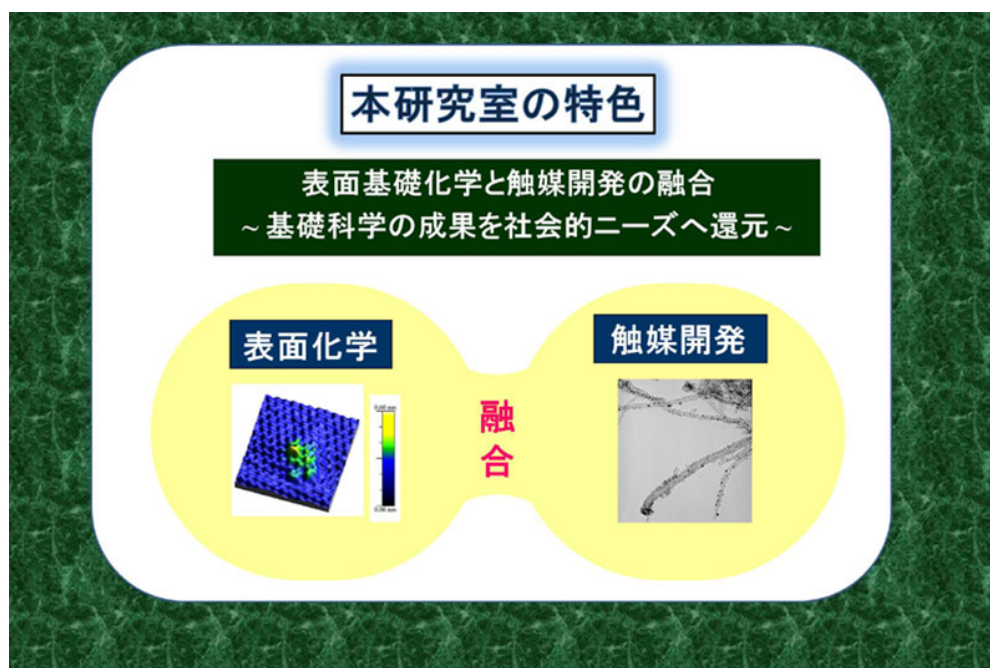


図 1.8 中村・近藤研究室の研究理念 [36]

参考文献

- [1] <http://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/pdf>
- [2] 工藤 徹一、山本 治、岩原 弘育、燃料電池 熱力学から学ぶ基礎と開発の実際技術、内田老鶴圃 (2005).
- [3] 渡辺政廣、 実力養成化学スクール 燃料電池、丸善株式会社 (2005).
- [4] <https://newsroom.toyota.co.jp/jp/detail/4197769>
- [5] 資源枯渇リスク (<http://www.nims.go.jp/research/elements/probrem/dryness.html>)
- [6] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, and N. M. Marković, *Science*, **315**, 493-497 (2007).
- [7] V. R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Marković, *Nat. Mater.*, **6**, 241-247 (2007).
- [8] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Choi, Y. Cai, W.F. Chen, P. Liu, and R.R. Adzic, *Nat. Commun.*, **3**, 1115 (2012).
- [9] R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964).
- [10] E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527-1537 (1984).
- [11] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, and A. Oya, *Carbon*, **44**, 1324-1326 (2006).
- [12] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, and A. Oya, *Carbon*, **44**, 3358-3361 (2006).
- [13] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, *Science*, **323**, 760-764 (2009).
- [14] X. Liu and L. Dai, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 1-13 (2016).
- [15] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, and M. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **69**, 401-414 (2017).
- [16] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, and J. Zhang, *Adv. Energy Matter.*, **4**, 1-25 (2014).
- [17] N. Keller, N.I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V.L. Kuznetsov, and R. Schlögl, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **41**, 1885-1888 (2002).
- [18] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, and D. S. Su, *Science*, **322**, 73 (2008).
- [19] M.A. Montes-Morn, D. Surez, J.A. Menndez, and E. Fuente, *Carbon*, **42**, 1219 (2004).
- [20] H. Kim, K. Lee, S.I. Woo, and Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17505 (2011).
- [21] S.S. Yu, W.T. Zheng, Q.B. Wen, and Q. Jiang, *Carbon*, **46**, 537-543 (2008).
- [22] S.S. Yu, and W.T. Zheng, *Nanoscale*, **2**, 1069-1082 (2010).
- [23] G. Ertl, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **47**, 3524-3535 (2008).
- [24] G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **21**, 201-223 (1980).
- [25] X. Wang, G. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 28484-28505 (2015).
- [26] H. Nishimura, T. Yatsu, T. Fujitani, T. Uchijima, and J. Nakamura, *J. Mol. Catal.*, **155**, 3-11

- (2000).
- [27] T. Yatsu, H. Nishimura, T. Fujitani, and J. Nakamura, *J. Catal.*, **190**, 423-429 (2000).
 - [28] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima, and J. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 1592-1595 (1999).
 - [29] I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima, and J. Nakamura, *Surf. Sci.*, **400**, 387-400 (1998).
 - [30] T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, and J. Nakamura, *Chem. Commun.* 840-841 (2004).
 - [31] T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, and J. Nakamura, *Catalysis Today.*, **90**, 277-281 (2004).
 - [32] E. Yoo, T. Okada, T. Kizuka, and J. Nakamura, *Electrochemistry*, **75** 146-148 (2007).
 - [33] T. Kondo, Y. Iwasaki, Y. Honma, Y. Takagi, S. Okada, and J. Nakamura, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 233408-1 - 233408-5 (2009).
 - [34] T. Kondo, K. Izumi, K. Watahiki, Y. Iwasaki, T. Suzuki, and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15607-15610 (2008).
 - [35] J. Oh, T. Kondo, D. Hatake, Y. Iwasaki, Y. Honma, Y. Suda, D. Sekiba, H. Kudo, and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 463-466 (2010).
 - [36] http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/

第 2 章

実験原理

本実験で使用した各測定の実験原理および測定装置についてそれぞれ述べる。
本論文では以下の測定を用いた。

1. 走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy)
2. X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)
3. 昇温脱離法 (TPD: Temperature Programmed Desorption)
4. サイクリックボルタンメトリー (CV: Cyclic Voltammetry)

2.1 STM 測定

2.1.1 測定原理 [1]

STM は、非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測するものである。この測定装置は、1982 年に IBM 研究所の Binnig と Rohrer 博士によって開発されて以来、表面科学において欠かせない測定手法になっている [2]。測定対象として試料表面—探針間を流れるトンネル電流を使用するため、このような名をとっている。観測方法は、探針と表面の距離を一定に保ち電流を測定するものと、トンネル電流を一定に保ちながら探針と表面の距離を測定するものに大別される。STM のトンネル電流が表面上とエネルギーをやり取りする非弾性な電流も存在し、表面に吸着した分子の振動や化学結合を励起させることによって、単一分子レベルで化学反応を追跡できることが可能であることが知られている [3, 4]。ここでは STM の測定原理、特徴、機器の説明を記述する。

STM では試料・探針間を流れるトンネル電流を測定の対象とする。図 2.1 は、試料と探針を含む電子状態を模式的に示したもので、横軸は試料表面に垂直方向の距離、縦軸が電子のエネルギー準位に対応する。温度は 0 K とし、電子はフェルミ準位まで存在して、斜線部が電子の占有状態を表している。ここで、 ϕ_t 、 ϕ_s は探針及び試料の仕事関数である。 z 、 V は探針—試料間の距離と探針—試料間に印加されているバイアス電圧である。トンネル電流 I_t は、探針先端及び試料表面の電子状態密度 ρ_t 、 ρ_s 、探針—試料間を遷移するトンネル確率 T の積に依存し、次式のように表される。

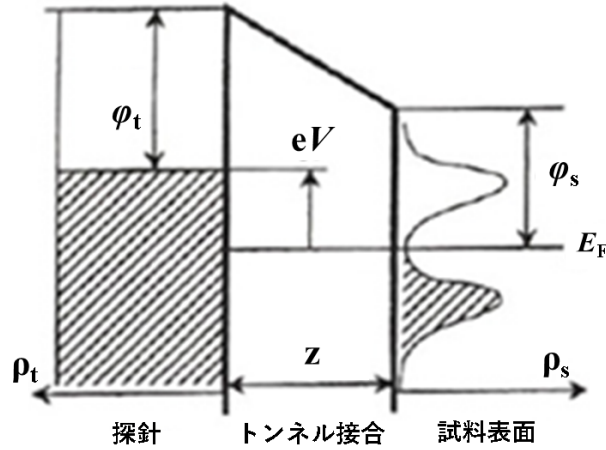


図 2.1 電子状態密度図から見た STM の原理 (正バイアス印加時)

$$I_t \propto \int_0^{eV} \rho_t(E - eV) \rho_s(E) T(z, E, eV) dV \quad (2.1)$$

$$T(z, E, eV) = \exp\left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} - E + \frac{eV}{2}\right)}\right) \quad (2.2)$$

式 (2.1) の被積分関数は与えられた外場条件 (z, eV) のときの探針-表面間で流れるトンネル電流を表している。式を見てわかるように、STM では与えた V からフェルミ準位までの状態数の総和を反映して、トンネル電流として出力される。したがって、図 2.1 の状態で流れるトンネル電流は、探針の占有準位 ρ_t ($-eV \leq E \leq 0$) から試料の空準位 ρ_s ($0 \leq E \leq eV$) に流れるトンネル電流の総和を表している。バイアスが負に印加されている場合は、図 2.1 のエネルギーの大小関係が逆転し、表面から探針へと流れる電流が検出される。バイアス電圧がゼロのとき、探針と試料のフェルミレベルは一致し見かけ上トンネル電流は現れない。遷移確率 T を見ると、 $E = eV$ 、即ち、電子のエネルギーが最大の所で最大値 $T(z, eV, eV)$ をとる。

式 (2.2) は、バイアス電圧 V が小さい時、トンネルコンダクタンスが $\rho_s(r, E_F)$ に比例することを示しており、トンネル電流を一定に保つようにして試料表面を走査すれば、試料表面における電子状態密度一定の面 (constant current=topography 像) が求まることになる。更に、試料表面からの距離に対する指数関数的な減衰を考慮して、STM により再現される凹凸の大きさ Δ は、

$$\Delta = 2\lambda \exp(-\beta z) \Delta_0 \quad (2.3)$$

$$\beta = \left(\frac{1}{4}\right) \lambda G^2, \Delta_0 : \text{試料表面の電子状態密度の凹凸の大きさ}$$

G : 表面の周期構造の逆格子ベクトル

表面の周期構造が小さければ、逆格子ベクトルは大きくなり、STM による観察が難しくなることが分かる。

2.1.2 装置構成

本研究で用いた超高真空 STM 装置は市販されているユニソク社製の USM1200 を用いた。装置の写真を図 2.2(a) に示す。この装置はサンプル室、準備室、観測室によって構成されている。それぞれの

間はゲートバルブで密閉することができ、超高真空を破ること無くチップの導入やサンプルの交換が可能となっている。超高真空に保つためにロータリーポンプ (RP)、ターボ分子ポンプ (TMP) がサンプル室に取り付けられており、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプが準備室に取り付けられている。サンプル室、および準備室には最大4本まで STM チップを導入することが出来る。観測室には、STM 測定ステージがあり、トランスファーロードによってサンプル室または準備室からサンプルを STM 測定ステージまで導入する。実験を行っているときは準備室と分析室の間をゲートバルブで閉めており、準備室のロータリーポンプおよびターボモレキュラーポンプによる排気を停止している。これは機械的振動が STM 測定に著しく影響をおよぼすからである。ベーキング後の測定室の真空度は 2×10^{-10} Torr 程度である。STM のピエゾおよび測定コントローラーとして、RHK Technology 社の PMC100(図 2.2(b)) および SPM100(図 2.2(c)) を用いた。また、STM 像の解析および測定ソフトウェアとして、RHK Technology 社の XPM Pro を用いた。

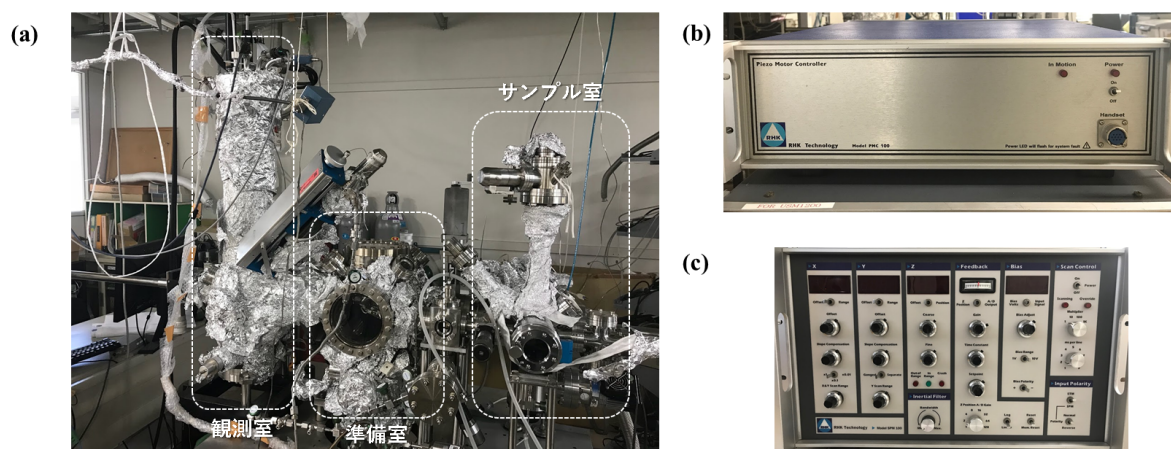


図 2.2 (a) USM1200 の装置写真 (b) PMC100 の写真 (c) SPM100 の写真

2.2 TPD 測定

TPD 測定とは、一般的には固体表面に吸着した分子がどの温度で脱離するかを明らかにする測定である [8]。加熱による表面に残留した不純物や吸着種を脱離させる前処理後、清浄化した試料表面に気体曝露を行う。その後、一定の昇温速度で表面を加熱し、脱離してくる表面吸着種をモニタリングすることによって測定する。超高真空下で行われる TPD の場合、前処理として加熱処理やイオンスパッタリングによって表面を清浄化する。本論文では、HOPG 基板を使っているため、イオンスパッタリングでは試料表面に欠陥が導入されてしまう。そこで、前処理として加熱処理だけを採用した。試料が粉末試料の場合、He といった不活性ガスを流しながら加熱することによって前処理が行われる。脱離種は TCD(thermal conductive detector) によって測定する場合と四重極質量分析計 (Quadrupole mass spectrometer: QMS) で測定する場合の 2 種類がある。本論文では、2 種類同時に測定できる装置を使用し、粉末試料の TPD 測定が行われた。

固体表面に吸着している化学種は、加熱によって様々な反応 (相転移、拡散、解離、結合など) が誘起されるものの、その多くは最終的に表面から脱離する、吸着種が金属原子であっても例外ではない。昇温

脱離法によって得られる情報を下記にまとめた。

1. 脱離エネルギー
2. 初期吸着確率
3. 脱離の次数
4. 吸着種同士の相互作用

特に、脱離の活性化エネルギーを見積もることが、脱離種の吸着エネルギーを知るにはもっとも簡便な手段であるため、表面科学における重要な知見を与える分析法として広く研究に用いられている。測定では、固体表面に試料を吸着させ、徐々に昇温して得られる脱離強度を質量種毎に観測するものであり、吸着エネルギーが小さければ低温で、大きければより高温で脱離が観測される。特徴として、比較的安価で簡便な装置の構成でも、高感度かつ高い定量性が得られ、他の分析手法との併用も容易であることがあげられる。定量分析を行うためには、式 2.4 のように表面温度の時間変化として昇温速度を一定に保つことが求められる。

$$T_s = T_0 + \beta t \quad (2.4)$$

脱離種の検出には、多くの場合 QMS（イオン化室、四重極質量フィルター、イオン検出器から構成される）が用いられる。超高真空においてガスは直線運動をするので、真空槽内に充満した脱離種を観測するより、質量分析器を試料に近づけ脱離種を直接検出した方が、信号強度も強く応答も速いので測定に有利である。しかし、イオン化にはフィラメントとグリッドからなる電子衝撃が用いられているため、この輻射熱と飛来電子の影響を防ぐ必要があり、質量分析器の先端にカバーを設けるのが普通である。カバーの先端には、試料直径の半分以下の穴をあけ、これを試料表面に近づける（1~2 mm）。これによって、試料から放出した脱離種を効率よく検出するとともに、試料表面以外から放出したガスの検出を抑制することができる。また、先端を円錐状にしておけば、試料表面から放出した脱離種が再び試料表面に吸着するのを軽減することができる。

2.2.1 装置構成

本研究で用いた超高真空 TPD 装置は、当研究室卒業生の新川慶太郎氏が作成した装置をベースに改良を加えた home made 超高真空装置を使用した。装置の写真を図 2.3 に示す。この装置はサンプル室、観測室によって構成されている。それぞれの間はゲートバルブで密閉することができ、超高真空を破ることなくサンプルの交換が可能となっている。超高真空に保つためにサンプル室は RP、TMP で排気されている。観測室は、2 個の RP と 2 個の TMP、およびチタンゲッターポンプ、ゲッターポンプ、クライオポンプによって排気されている。ベーキング後の測定室の真空度は 2×10^{-10} Torr 程度である。観測室中心には、試料をセットするマニピュレーターがあり、トランスファーロードを用いて試料の交換が可能となっている。マニピュレーターのサンプルドッグには、試料背面が来る位置にタングステンフィラメントがセットしてあり、フィラメントからの輻射熱により試料の加熱が可能となっている。また、K-type 熱電対により試料表面の温度も測定可能となっている。測定室に設置された試料の正面に位置する形で QMS が取り付けられており、TPD 測定が可能となっている。

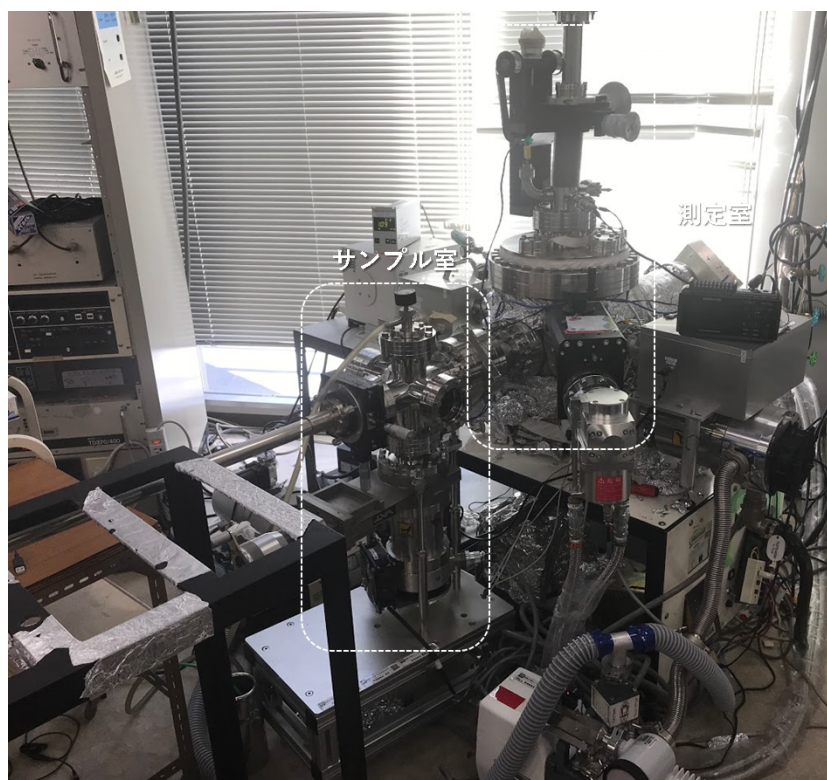


図 2.3 TPD 装置の写真

2.3 XPS 測定

X 線光電子分光法は、物質に X 線を照射した際に放出される電子を分光分析することによって固体表面の組成や化学状態に関する情報を得ることができる分析法である。この XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) または ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれる X 線光電子分光法は、適用可能な物質の範囲が広く、金属、半導体、ガラス・セラミックス、有機材料などほとんど全ての固体物質のキャラクタリゼーションに利用されている。これは、プローブとして X 線を用いている XPS では電子やイオンをプローブに用いた他の手法に比べてプローブ照射による試料表面の変質や帯電の影響が小さいためである。

XPS で得られる情報の特徴として、次のようなことが挙げられる。

1. 試料表面の元素構成とその構成比
2. 試料表面の元素の化学状態の解析

ここでは XPS の測定原理、特徴、装置構成を記述する。

2.3.1 測定原理

物質に X 線を照射すると光電効果によって電子が放出され、この放出された電子が光電子である。エネルギー $h\nu$ の X 線を照射した際に運動エネルギー E_{kin} の光電子が放出されたとすると次式が成立する。

$$h\nu = E_{bin} + E_{kin} + \Phi \quad (2.5)$$

式 2.5 はエネルギー保存則を表していて、左辺が入射 X 線のエネルギーを意味し、右辺が光電効果過程におけるエネルギー散逸の様子を描像している。すなわち、光エネルギーを電子が共鳴吸収し、真空側に放出されるまでに必要なエネルギーは、原子核との結合エネルギーを切断して真空準位に到達することにほかならない。これは E_{bin} と Φ に相当する。その後、余ったエネルギーは E_{kin} として電子の運動エネルギーとなる。式 2.5 を E_{bin} の等式として式変形すると、

$$E_{bin} = h\nu - E_{kin} - \Phi \quad (2.6)$$

すなわち、光のエネルギーから電子の運動エネルギー (E_{kin}) と仕事関数 (Φ) を引けば結合エネルギーを算出することが可能であることがわかる。ここで、仕事関数は物質固有の値となっているが、導体-導体で接合している場合には物質のフェルミ準位が一致するため、実際には仕事関数は検出器の仕事関数となっていることに留意する。本論文においては、清浄化された Au, Ag, Cu 標準試料を測定することによって検出器の仕事関数の決定を行っている。

実際の測定においては、試料から飛び出した電子の運動エネルギーを測定することによって元素選択的な測定をしている。例えば、グラファイト表面の sp^2 結合をしている炭素の内殻 1s 電子の結合エネルギーは 284.6 eV である。例えば、1000 eV の $h\nu$ の光が照射されると、試料表面から運動エネルギー 715.4 (= 1000 - 284.6) eV を持つ電子が表面から飛び出してくる。その飛び出た電子は半球アナライザーによって集光されるが、この時、半球ディテクターには特定の運動エネルギーが通過できるような、電磁場フィルターが印加されているため、運動エネルギーの関数として電子数を検出出来る様になっている。窒素の内殻 1s 電子の結合エネルギーは約 400 eV、酸素の内殻 1s 電子の結合エネルギーは約 533 eV を有するので、入射される光のエネルギーが固定されている場合、元素固有の運動エネルギーをもって光電子が試料から飛び出してくることがわかる。そこで、測定する元素に合わせて上述した半球ディテクターへかける電磁場を調節することで元素選択的に測定することが可能となっている。

2.3.2 定量解析

XPS 測定結果においては、各元素の光電子量を結合エネルギーに対して積分することによって得られた面積から元素量を半定量的に見積もることができる。ここで、半定量的とは、絶対的な基準を設けず、測定された各元素の存在比率を求めることを意味している。本論文においては、元素組成比 (at %) は全て下記の式に基づいて求めた。

$$at.\%_A = \frac{\frac{S_A}{\sigma_A}}{\sum_m \frac{S_m}{\sigma_m}} \quad (2.7)$$

ここで、 S_m は m という原子の光電子積分強度、 σ_m は光電子散乱断面積 (検出感度) である。すなわち、ある元素積分量を全元素積分量で割ることで組成比を算出した。

2.3.3 化学シフト

XPS 測定から得られる重要な情報の一つに化学シフトと呼ばれる結合エネルギーの変化がある。これは元素が置かれている化学結合状態の情報、特に電子移動の観点から結合情報を得ることができる。例えば、分子-基板間での電子移動や吸着サイトの同定など、表面化学における重要な情報が得られることができる。

化学シフトの概念図として図 2.4 に示す。図 2.4(b) の様に中性原子のような状況であれば、ある一定の結合エネルギーの光電子強度が検出される。もし、今検出した原子が化学結合によって酸化され、電子

が失われる状況であれば、原子全体が正に帯電するので内殻電子がより安定化される。その結果、結合エネルギーが増加して観測される (図 2.4(a))。一方で、原子が還元されて、電子を余分に持つような状況になれば、原子全体が負に帯電するので内殻電子が不安定化する (図 2.4)。その結果、結合エネルギーが減少して観測される。このように、結合エネルギーの値を見ることによって、その原子が酸化されているのか還元されているのかが判断することが出来る。この化学シフトにより、表面の酸化状態 [6] や吸着種の化学結合状態の解析や議論 [7] が可能となっている。

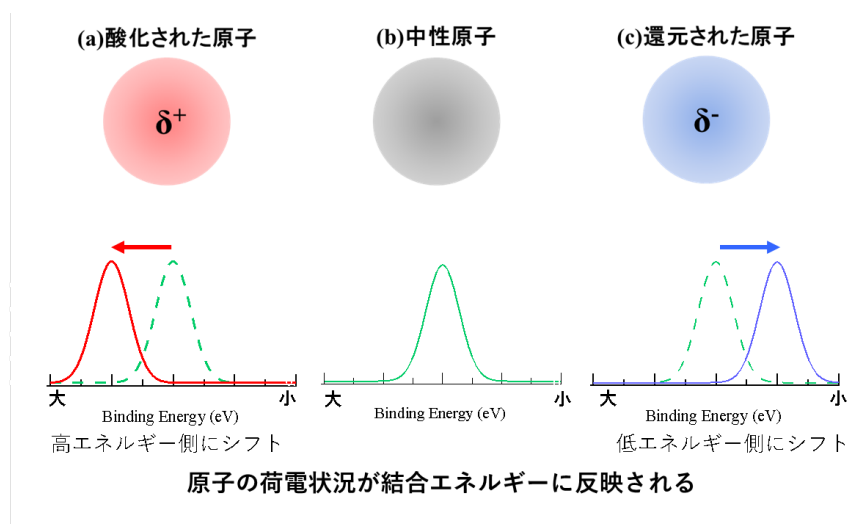


図 2.4 化学シフトの概念図 (a) 酸化状態 (b) 中性状態 (c) 還元状態

2.3.4 装置構成

XPS 測定は市販されている JPS-9010TR(JEOL 社製)を用いた。その写真と概略図を図 2.5(a)、(b)それぞれに示す。この装置は主に、試料を導入する試料準備室、XPS 測定を行う測定室で構成されている。測定室には XPS 測定用のツインアノードタイプ X 線発生装置 (MgK α /AlK α)、光電子を検出する半球型静電アナライザ、X 線照射による試料表面の帯電を抑制する中和銃が備えられている。また、準備室には、試料表面への欠陥の導入やエッチングに用いるイオンスパッタガン (高速イオン銃)、ガス導入ラインが備えられている。真空排気システムについて述べる。試料準備室に TMP と RP が接続されている。ベーキング時にはこれらのポンプによりメインチャンバーの排気も行っている。測定室内にはスパッターイオンポンプとチタンサブリーションポンプが装備されており、これらの排気システムと十時間程度のベーキングによりメインチャンバーは 1.0×10^{-9} Torr 程度の真空度を実現している。

試料ホルダーの写真を図 2.5 に示す。HOPG は試料ホルダーに取り付けられている試料押さえ板により固定された SUS 板で、表面の一部を押さえるようにして固定されている。また、K タイプの熱電対が試料を抑える SUS 板に溶着されているため、試料の温度を直接測定できるようになっている。試料を載せる土台としてセラミックスヒーターが設置されており、試料に直接電流が流れることなく加熱が出来る機構となっている。およそ 1000 K 程度まで加熱することが可能となっている。

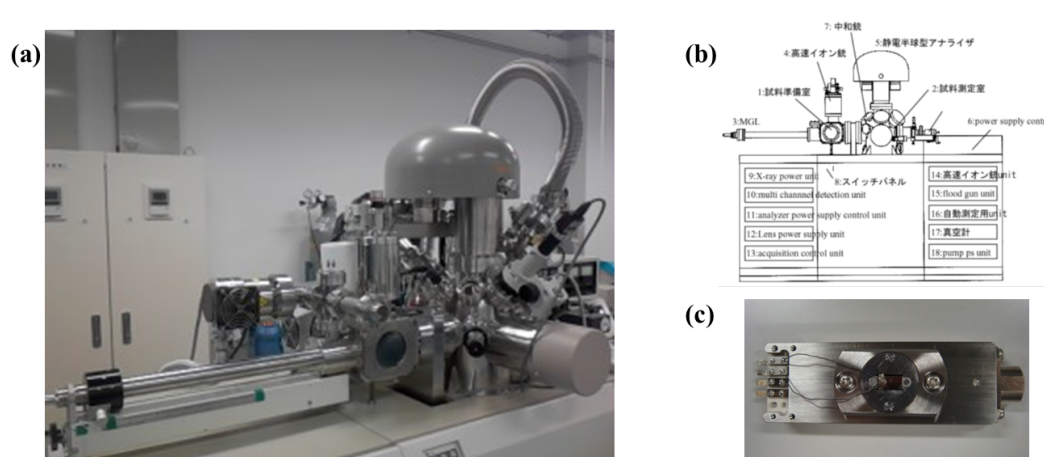


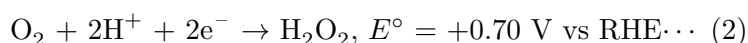
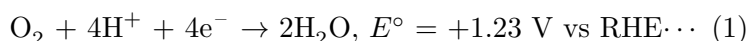
図 2.5 (a)XPS 装置の写真 (b)XPS 装置の概略図 (c) 加熱ホルダー

2.4 電気化学測定

PEFC カソード触媒の活性評価を行う際は、酸素と電子が反応するため、酸素の還元反応を評価する必要がある。本研究では、電気化学測定のひとつであるサイクリックボルタンメトリーを用いて、触媒の電気化学的特性を調べ、酸素還元活性の評価を行った。以下に、測定の原理を説明する。

2.4.1 サイクリックボルタンメトリーの原理 [9]

調製したモデル触媒は作用極に設置する。酸素還元活性を調べる際は、ディスク電流の電位を 1 V 付近から負方向に向かって走査していくと、触媒上の吸着酸素が徐々に還元され、活性サイトが増加し始めたところで、還元電流が流れる。このときカソード電極上では以下の反応が起こる。



(1) 式は 4 電子還元反応、(2) は 2 電子還元反応と呼ばれる。標準平衡電位はそれぞれ、+1.23 V (vs RHE), +0.70 V (vs RHE) である。本測定法では 2 種類の酸素還元反応性を区別して測定することはできない。区別して測定するためには、回転リングディスクによる電気化学測定が必要だからである。本測定は回転リングディスクを作用極とする代わりに HOPG 電極を作用極としていることに由来する。特定の電流密度が流れたときの電位を酸素還元開始電位と呼び、触媒活性の指標とする。

2.4.2 使用した装置、測定条件

電気化学測定に使用した装置と測定条件を記述する。また電気化学測定を行う前に、電極表面の不純物の除去と電流値を安定化させるために所定の条件で電位を走査しクリーニングを行った。クリーニング条件も以下に示す。図 2.6 には、本実験で使用した電解セルの概略図を示す。なおモデル触媒を作用電極に加工する方法については第 4 章で記述する。

使用装置

- ポテンシostat : AUTOLAB TGSTAT12, Metrohm Autolab B.V. 製
- 電気化学セル: 有限会社日厚計測製

クリーニング条件

- 電解液 : 0.1 M H_2SO_4
- 走査電位 : +1.0 – +0.05 V vs. RHE
- セル温度 : 室温
- 分極測定 : 100mVs^{-1}
- 三電極セル: 作用極 (HOPG 触媒), 基準極 (水素標準電極 (RHE)), 対極 (Pt 線)
- 置換ガス : N_2

電気化学測定条件

- 電解液 : 0.1 M H_2SO_4
- 走査電位 : +1.0 – +0.05 V vs. RHE
- セル温度 : 室温
- 分極測定 : 5mVs^{-1}
- 三電極セル: 作用極 (HOPG 触媒), 基準極 (水素標準電極 (RHE)), 対極 (Pt 線)
- 置換ガス : N_2 (background), and O_2

2.4.3 電気化学測定の手順

電解質で満たされたガラスセル内に測定ステージに固定した。電気化学セル内の対極の Pt 線と平行になるように作用極をセットした。2つの空間的距離が接触せず、約 1cm 以下程度の距離を保つように固定した。参照極の可逆水素電極をセルに装着した。対極、参照極、作用極をポテンシostat に繋いだ。電極セル内に窒素ガス、水素基準電極には水素ガスを 20 分間流して、セル内の電解質を窒素で置換した後、上記のクリーニング条件で電極電位の走査を 5 サイクル行い、電極表面を清浄化した。その後電気化学測定条件で電極電位の走査を 3 サイクル行い、窒素中での触媒の電気化学的特性を測定し、これをバックグラウンドとした。

次に、電極セル内に酸素ガスを 20 分間流して、酸素で置換を行った。その後、クリーニング条件で電極電位の走査を 5 サイクル行う。クリーニング後、電気化学測定条件で電極電位の走査を 3 サイクル行い、酸素中での触媒の電気化学的特性を測定した。この結果からバックグラウンドを差し引き、酸素還元特性とした。なお、本研究では、還元電流が流れ始める電位、すなわち酸素還元開始電位を $-1 \mu\text{Acm}^{-2}$ の電流が流れ出したときの電位として定義している。検出された電流値を電流密度に変換する際には、電極として露出している HOPG の表面積で割っている。HOPG 表面をカメラで撮影し、Image-J(Produced by Wayne Rasband (National Institute of Health)) と呼ばれる画像処理ソフトウェアを使用して表面積を計算した。

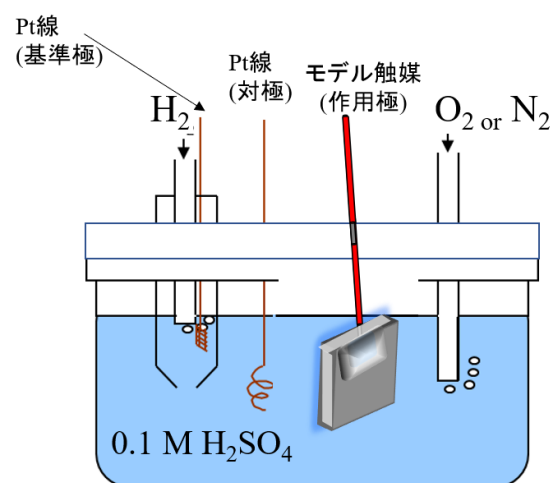


図 2.6 本実験で使用了電気化学測定系の概略図

参考文献

- [1] 第 59 回 表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用 (2015)
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57-61 (1982).
- [3] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, *Science*, **280**, 1732-1734 (1998).
- [4] Yousoo Kim, Kenta Motobayashi, Thomas Frederiksen, Hiromu Ueba, and Maki Kawai, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 85-143 (2015).
- [5] 日本表面科学会編、X 線光電子分光法、丸善株式会社 (1998).
- [6] M. Descostes, F. Mercier, N. Thompat, C. Beaucaire, and M. Gautier-Soyer, *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 288 (2000).
- [7] T. Schiros, K.J. Andersson, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and H. Ogasawara, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **177**, 85-98 (2010).
- [8] 日本化学会編、第 5 版 実験化学講座 24 表面・界面 (2007) .
- [9] 藤島 昭、相沢 益男、井上 徹、電気化学測定法、技報堂出版株式会社 (1984).

第 3 章

モデル触媒を用いた酸素還元反応の活性点の特定

本章では、窒素ドーピング炭素触媒の酸素還元反応 (ORR) に対する活性点の特定をモデル触媒と実触媒を用いることで試みた。窒素ドーピング炭素触媒の酸素還元能が Dai らによって 2009 年に報告されて以来、この触媒に関する研究が世界中でなされている。先行研究より、グラファイトのハニカム構造内の炭素原子に窒素が配位 (ドーピング) することによって、ORR 活性が発現することが報告されている。すなわち、窒素がドーピングされたグラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブといった π 共役系炭素材料がその構造の次元によらず ORR に対する触媒として働くのである。

どのドーピング窒素種が ORR 活性点を形成するのかについては様々な報告が存在し、その総意は得られていない。特に、炭素に 3 配位しているグラファイト型窒素と炭素に 2 配位しているピリジン型窒素のどちらが活性点を形成しているかで結論が分かれていた。本章では、その 2 つの窒素種のうちどちらが ORR 活性点を形成しているかを実験的に明らかにするため、窒素種と表面構造を制御したモデル触媒と実触媒両方における ORR 活性と窒素種の相関を調べることを通して、活性点を形成する窒素種と活性部位の特定を試みた。

3.1 研究背景

3.1.1 窒素ドーピング炭素が持つ ORR 活性

グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェンといったグラファイト系炭素材料は窒素がドーピングされることによって様々な機能を持つことが知られている。不均一系触媒 [1–5]、吸着剤 [6]、光触媒 [7]、Li イオン電池 [8]、FET [9]、優れた触媒担体 [10]、磁性体 [11] といった多様な特性を窒素ドーピング炭素材料が有することが報告されている。その中でも、窒素ドーピング炭素が酸素還元反応 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, ORR) に対して触媒作用を有することが近年注目されている。

窒素ドーピング炭素触媒の ORR 活性向上に関してはめざましい速度で研究が進行している。アルカリ中においては現状実用で使われている Pt/C に匹敵する活性を、酸性中においては Pt/C に少し劣る程度の活性を窒素ドーピング炭素触媒が有することが報告されている。H.Dai らは窒素ドーピングしたグラフェン-カーボンナノチューブの複合体 (NT-G) の ORR 活性を調べた。その結果、NT-G 触媒のオンセットポテンシャルが 0.75 V vs. RHE(酸性雰囲気)、1.05 V vs. RHE のオンセットポテンシャル (アルカリ雰囲気) を示すことを報告している [3]。L.Dai らは窒素ドーピングカーボンナノチューブを垂直に整列させた触

媒 (VA-CNT) が、アルカリ中において Pt/C 以上の ORR 活性を示すことを報告している。また、メタノールや CO による被毒耐性と耐久性は Pt 触媒よりも VA-CNT の方が優れていることを報告している [4,5]。このようにして、窒素ドーパカーボン触媒の ORR 活性が Pt に追いつきつつあるが、どのようなドーパ窒素種が ORR 活性点を形成しているかは解明されていない。その原因は、炭素表面に複数のドーパ窒素種が混在した複雑性に由来する。窒素ドーパ炭素表面に観測されている窒素の結合状態の模式図を図 3.1 に示す。窒素の結合状態をそれぞれ見てみると、炭素に 3 配位しているグラファイト型窒素 (図 3.1 i)、炭素に 2 配位しているピリジン型窒素 (図 3.1 ii)、五員環に 2 配位し水素と結合しているピロール型窒素 (図 3.1 iii)、ピリジン型窒素の隣の炭素原子にヒドロキシル基が結合しているピリドン型窒素 (図 3.1 iv)、炭素原子と 3 重結合しているシアナイド型窒素 (図 3.1 v)、ピリジン型窒素に水素が結合したピリジニウム型窒素 (図 3.1 vi)、ピリジン型窒素に酸素が結合した酸化物型窒素 (図 3.1 vii) と七種類の窒素が存在し、それぞれが異なる内殻電子の結合エネルギーを有して存在していることがわかっている (表 3.1^{*1})。実際の窒素ドーパ炭素触媒表面にはこの中の 7 種の窒素のうちのいずれかが複数存在しているため、活性点を作る窒素種を特定することは容易ではない。次の項でいくつかの先行研究を取り上げ、ORR 活性点を形成する窒素種についてどのような報告がされているかを述べる。

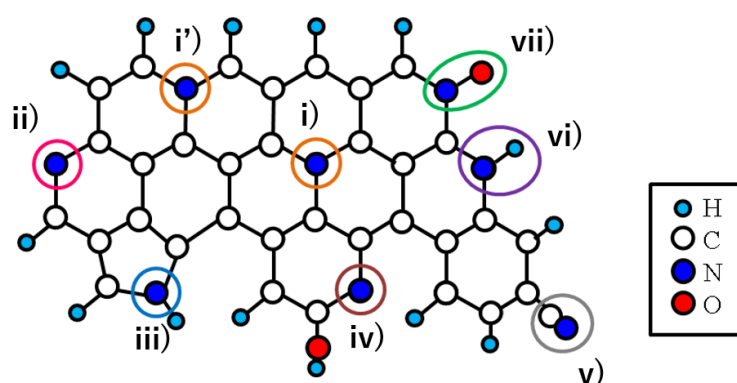


図 3.1 窒素ドーパ炭素触媒の模式図： i) グラファイト型窒素 (面内) i') グラファイト型窒素 (エッジ) ii) ピリジン型窒素 iii) ピロール型窒素 iv) ピリドン型窒素 v) シアナイド型窒素 vi) ピリジニウム型窒素 vii) 酸化物型窒素

表 3.1 炭素表面窒素種の結合エネルギーの表 [12–24,46]

Name	配位数	N 1s 結合エネルギー (eV)	特徴
ピリジン型	2	398.6± 0.3	炭素と 2 配位し、孤立電子対を有する
シアナイド型	1	399.5± 0.6	炭素と 3 重結合
ピロール型	3	400.3± 0.3	5 員環に水素終端した 2 配位の窒素
ピリドン型	2	400.2± 0.4	ピリジン型窒素の隣の炭素原子にヒドロキシル基 (OH) が結合
グラファイト型 (面内)	3	401.5±0.5	炭素と 3 配位し、ポジティブにチャージ
ピリジニウム型	3	401.2	ピリジン型窒素に水素が結合
グラファイト型 (エッジ)	3	402.2	炭素と 3 配位し、ポジティブにチャージ
酸化物型	3	403.6± 1.1	ピリジン型窒素に酸素が結合

^{*1} 引用文献で報告されている値の中心値を統計処理した値を表にまとめている

3.1.2 これまで提案されていた ORR 活性点モデル

・五員環内に 3 配位したグラファイト型窒素の隣の炭素原子が ORR 活性点という提案:

Dai らは窒素がドーピングされたカーボンナノチューブが Pt/C に匹敵するほどの高い ORR 活性を有していることを報告した [4]。DFT 計算によってナノチューブ表面の ORR 活性サイトを調べた結果、ナノチューブ表面に存在する五員環内で 3 配位したグラファイト型窒素が活性点を形成している計算結果が得られた。その窒素隣のポジティブにチャージした炭素原子が ORR 活性点として振る舞う可能性があることを Dai らは報告している。

・グラファイト型窒素が ORR 活性点を形成するという提案:

Mullén らはメソポーラスシリカである SBA-15 を鋳型として、メソポーラスな窒素ドーピング炭素触媒を調製し、異なる温度 600、750、900°C で加熱処理した 3 種類の試料それぞれの窒素種の組成変化と ORR 活性の相関を調べた [25]。その結果、3 種類の試料の中で 900 °C で調製したサンプルが最も高い ORR 活性を有していることがわかった。そして、その活性な触媒の表面窒素種はグラファイト型窒素が支配的であることがわかった。これらのことから、グラファイト型窒素が活性点を作る窒素種であることを Mullén らは報告している。

Niwa らは、表面窒素種の組成比や量が異なるいくつかの炭素触媒を調製し、試料それぞれの窒素種と ORR 活性の相関を調べた [26]。その結果、ピリジン型窒素の割合が多い試料よりもグラファイト型窒素の割合が多い試料が優れた ORR 活性を示したことから、グラファイト型窒素が ORR 活性を形成する窒素種であることを Niwa らは報告している。

・ジグザグエッジのグラファイト型窒素が ORR 活性点を形成するという提案:

Ikeda らは、グラファイト型窒素またはピリジン型窒素がドーピングされたグラフェンシートに対する酸素分子吸着のフリーエネルギーを計算した [27]。その結果、ジグザグエッジにドーピングされたグラファイト型窒素の隣の炭素原子への酸素分子吸着が一番活性化障壁が小さいことが計算より得られた。このことから、ジグザグエッジに存在するグラファイト型窒素が ORR 活性点を形成する窒素種であることを Ikeda らは報告している。

・ピリジン型窒素が ORR 活性点を形成するという提案:

Ishikawara らは、窒素の濃度と組成比がそれぞれ異なる窒素ドーピングカーボンナノチューブを調製し、それぞれの触媒がもつ ORR 活性を調べた [28]。その結果、触媒表面のピリジン型窒素の量が増えるにつれて ORR 活性の向上が観測されたことから、ピリジン型窒素が ORR 活性点を作る窒素種であることを Ishikawa らは報告している。

Popov らは窒素含有高分子樹脂と酸化炭素をともに加熱することによって触媒を調製し、600 - 1000 °C の温度で加熱処理をすることによって窒素の組成比を変化させ、ORR 活性と窒素種の相関を議論した [29]。その結果、ピリジン型窒素の割合が多い試料で高い ORR 活性が観測されたことから、ピリジン型窒素が活性点を形成する窒素種であることを Popov らは報告している。また、ピリジン型窒素が π 共役系に一つ π 電子を与えることによって、周辺の炭素の Lewis 塩基性が向上するという報告があり [30]、そのため ORR 活性の向上につながったと Popov らは考察している。

・ピリジン型窒素またはピロール型窒素が ORR 活性点を形成するという提案：

Wan らは有機分子前駆体を層間距離が制御されたモンモリロナイト内でグラファイト化させることによって、窒素の組成のうちの 90 % がピリジン型とピロール型で構成された炭素触媒を調製した [31]。そのようにして調製された触媒の ORR カーブの半波ポテンシャルは Pt/C より 60 mV 程度だけ低く、高活性であることがわかった。 sp^2 構造を有する窒素種、ピリジン型窒素またはピロール型窒素が活性点を作る窒素種であることを Wan らは報告している。

・ピリジン型窒素とグラファイト型窒素それぞれに役割があるという提案：

ピリジン型窒素、グラファイト型窒素どちらにもそれぞれ異なる役割があると報告する論文もある。Ruoff らは、窒素ドーピングの手法を変えたいくつかの炭素触媒を調製し、それぞれの ORR 活性と窒素種の相関を調べた。その結果、ピリジン型窒素は過電圧を下げる役割を担い、グラファイト型窒素は限界電流値を決める役割を担う可能性があることを Ruoff らは報告している [32]。

その一方で、Murakoshi らは CVD 法を利用してピリジン型窒素が支配的なグラフェンとグラファイト型窒素が支配的なグラフェンを調製し、それぞれの ORR 活性を比較した。その結果、2 つの触媒は同一なオンセットポテンシャルを有し、窒素種による ORR 活性への影響はないことを Murakoshi らは報告している。その一方で、反応電子数と窒素種の相関が観測され、ピリジン型窒素は 4 電子反応を促進し、グラファイト型窒素は 2 電子反応を促進していることが Murakoshi らの実験によって示唆された [33]。

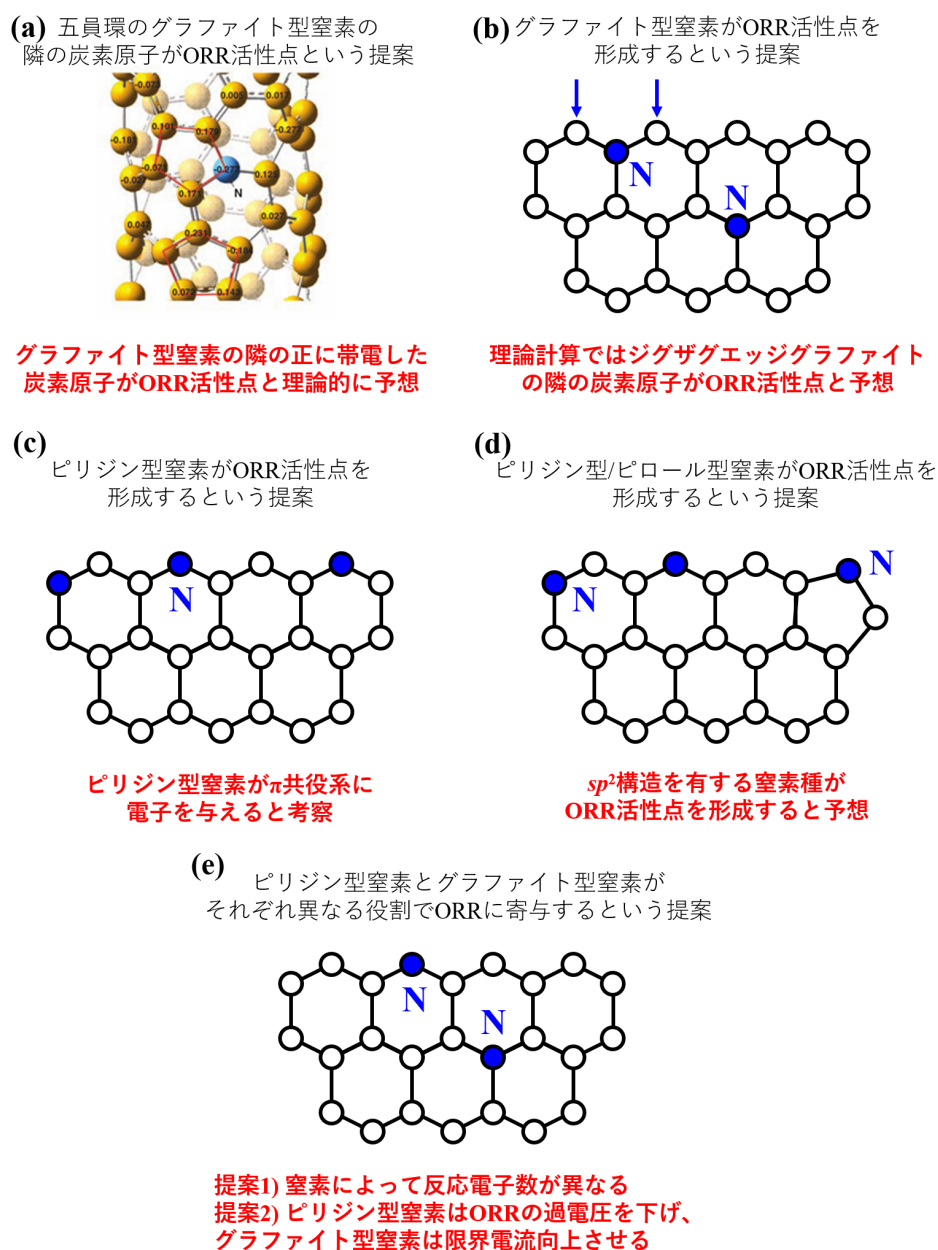


図 3.2 これまで提案されてきた ORR 活性点モデル (a) Dai らによる活性点モデル [4] (b) グラファイト型窒素が活性点を形成するモデル [25–27] (c) ピリジン型窒素が活性点を形成するモデル [28, 29] (d) ピリジン型/ピロール型窒素が活性点を形成するモデル [31] (e) グラファイト型窒素、ピリジン型窒素それぞれに役割があるモデル [32, 33]

以上のように、ORR 活性点を形成する窒素種について報告している論文を取り上げてきたが、グラファイト型窒素が活性点をつくる主張とピリジン型窒素が活性点をつくる主張が混在している。活性点への議論が混沌とした原因として、

1. 複数の窒素種が混在した触媒表面の ORR 活性の比較によって活性点を作る窒素種を議論していること
2. 加熱条件の不一致によって、 π 共役系の大きさが揃っていない試料を比較していること

の2点が考えられる。加熱の効果はグラファイト化が進行して π 共役系が大きくなることに対応するが[34]、実際ドーピング窒素周辺の π 共役系のサイズが大きいほど ORR 活性が向上することが窒素ドーピンググラフェン量子ドットを用いた実験によって報告されている[35,36]。以上の点を踏まえると、“ π 共役系の大きさを揃えた炭素表面に、特定の窒素種だけをドーピングさせたモデル触媒を調製すれば、窒素種それぞれの ORR 活性への影響を同等に比較すること”が可能となることが考えられる。そこで、そのようなモデル触媒を HOPG 表面に調製することによって、ORR 活性点を形成する窒素種の特定を達成できることに着目した。次の項で、目的を述べる。

3.2 研究目的

本章における研究目的は、実触媒およびモデル触媒を用いることで論争となっている ORR 活性点を形成する窒素種とその活性サイトの特定である。 π 共役系の大きさが同一で表面窒素種の組成が異なるモデル触媒を HOPG 表面に調製し、それぞれの活性と窒素種の相関を調べることを通して ORR 活性点を形成する窒素種の特定を試みた。モデル触媒だけではなく、窒素がドーピングされたグラフェンナノシート(実触媒)をいくつか調製した。それら実触媒表面の窒素種と ORR 活性の相関を調べることで、モデル触媒で得られた知見が実触媒でも対応するかどうかの比較・検討を行なった。

3.3 実験手順

3.3.1 試料調製

A:HOPG モデル触媒の調製

試料には HOPG(Panasonic.Inc., $12 \times 12 \times 5$ mm) をモデル基板として用い、下記の4種類のモデル表面 HOPG を調製した。

1. 清浄 HOPG (*clean*-HOPG)
2. 炭素のエッジを導入した HOPG (*edge*-HOPG)
3. グラファイト型窒素が支配的にドーピングされた HOPG (*grap*-HOPG)
4. ピリジン型窒素が支配的にドーピングされた HOPG (*pyri*-HOPG)

clean-HOPG として大気下でへき開した HOPG を採用した。残り3つのモデル触媒の調製法を以下で述べる。

A.1 *grap*-HOPG 表面の調製

へき開した HOPG 表面に窒素イオン衝撃を施すことによって、グラファイト型窒素が支配的に存在するモデル触媒の調製を行った。我々の先行研究により、1 at. % 以下の領域においては 80-90 % 程度の選択率でグラファイト型窒素をドーピングできることがわかっている[37]。グラファイト型窒素の選択率をさらに上げるために、試料表面が 600 ~ 1000 K の高温の状態で 50 ~ 100 eV と比較的低エネルギーで加速された N_2^+ 照射を検討した。試料表面が高温時には、HOPG 最表面の炭素原子が熱的に活性化されているため、 N_2^+ 照射時に形成される点欠陥といった原子欠損が出来た場合でも修復される可能性がある。また、低エネルギーで加速された N_2^+ 照射によって原子欠損が形成される割合が低下することが期待される。

実際の試料調製においては、へき開した HOPG を超高真空装置 (JPS-9010TR、JEOL) に導入し、1073 K までのアニールを 15 分間行った。アニール直後、試料表面が高温の状態で N_2^+ 照射 (加速電圧:

50 eV、エミッション電流: 0.5 mA) を 5 秒間行った。イオン照射時の試料表面温度は約 600 K 程度である。 N_2^+ 照射後、973 K でのアニール処理を試料に 10 分間施した。

A.2 edge-HOPG 表面の調製

edge-HOPG の調製には、我々が構築したエッチング法で行った [38]。調製プロトコルの模式図を図 3.3 に示す。

はじめに、へき開した HOPG 表面にスリットパターンがある Ni マスクを載せた (図 3.3 A)。試料調製に使用した Ni マスクのスリットパターンを図 3.4 に示す。スリット 1 つあたりのサイズが $250\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ であり、横に 144 個、縦に 31 個整列している。Ni マスクを HOPG 表面に被せた後に、穴の空いた SUS 板マスク ($\phi = 4\ \text{mm}$) を重ねることで、Ni マスクはエッチング中に動かないように SUS 板マスクで固定させた。その後、500 eV に加速させた Ar^+ 照射を超高真空中で 2 時間行った (図 3.3 B)。この時、マスクのスリットパターンに沿って HOPG 表面の炭素原子が弾き飛ばされることで表面のエッチングが進行する (図 3.3 C)。エッチング後、大気圧下に取り出した試料を 1 M の硝酸に一晩漬けることによって、HOPG 表面に存在している不純物の処理を行った (図 3.3 D)。硝酸処理後、HOPG 表面に残っているカーボンクラスターを焼成除去するため、乾燥空気を流通させた石英管内で硝酸処理後の HOPG 試料を 818 K まで加熱した。

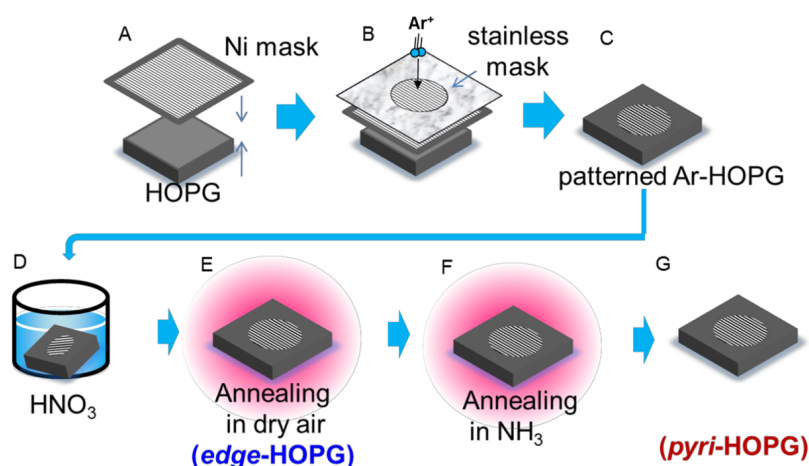


図 3.3 edge-HOPG 触媒/pyri-HOPG モデル触媒の調製プロトコル

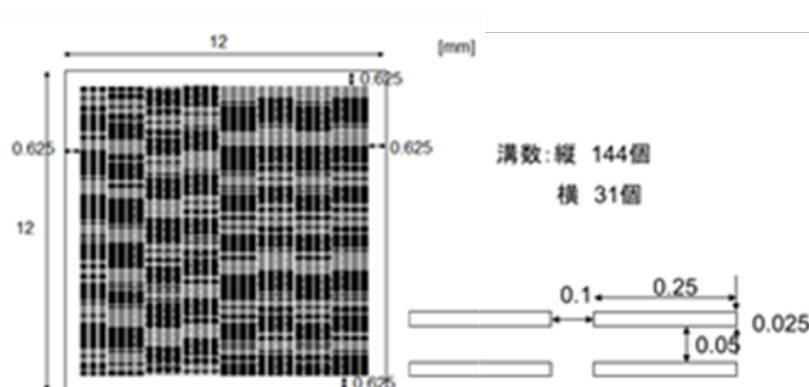


図 3.4 エッチングに用いた Ni マスクのスリットパターン

A.3 pyri-HOPG 表面の調製

A.2 で調製した *edge*-HOPG を 60 sccm の NH_3 雰囲気下で 973 K のアニール処理を 2 時間行うことによって、*pyri*-HOPG を調製した (図 3.3 F)。 NH_3 雰囲気下のアニール処理の過程によって、エッジのエーテル基と NH_3 が反応してピリジン型窒素が置換ドーピングされる ammoxidation と呼ばれる過程が起きていると考えられる [39]。

高濃度なピリジン型窒素ドーピングのためには、図 3.3B における Ar^+ エッチングの代わりに窒素イオンによるエッチングを HOPG 表面に対して行った。この時、エッチングが起これると同時に、直接エッジ炭素原子への置換ドーピングが起これるため、ピリジン型窒素の高濃度なドーピングが期待される。窒素イオンによるエッチング後の試料には HNO_3 処理を行うことで表面不純物を除去した。その後、超高真空中で 973 K の 2 時間アニール処理を試料に施した。

B:粉末窒素ドーピンググラフェンの調製

粉末窒素ドーピンググラフェンは次の手順で調製した。

1. Hummer's 法によるグラフェンシートの調製
2. NH_3 雰囲気下加熱による窒素ドーピング

それぞれについて詳細を以下に述べる。

B.1 Hummer's 法によるグラフェンシートの調製

様々なグラフェンの調製方法が存在する中で、当研究室においては Hummer's 法によってグラファイトを酸化した後 [40]、超音波によって剥離し還元することによってグラフェンの調製を行っている。次に、その手順を示す。

1. グラファイトの酸化

グラファイト粉末 0.2 g、 NaNO_3 0.16 g、 H_2SO_4 12.42 g をナス型フラスコに加え、マグネティックスターラーで混合物を 1 時間攪拌した。そこに過マンガン酸カリウム 0.9 g を 2 時間かけながら少量ずつ加えた混合物を 2 日間攪拌することで酸化グラファイトを得た*2。

2. 不純物の除去と層間剥離のための前処理

得られた酸化グラファイトに H_2SO_4 1.064 g と H_2O 20 mL を加えた後、 H_2O_2 0.6 g を加えた混合物を 2 時間攪拌した。その後、フラスコ中の溶液を遠沈管 4 本に移し、5000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、遠沈管内の上澄み液を廃棄した。その後、 H_2SO_4 15.775 g、 H_2O_2 8.385 g を 500 mL の H_2O に加えた洗浄液をそれぞれの遠沈管に加え、遠心分離を再び行った。遠心分離後に上澄み液を廃棄する操作を調製した洗浄液がなくなるまで繰り返した。その後、洗浄液を蒸留水に変えて遠心分離を行い、上澄み液を廃棄する操作を 4 回繰り返した。以上の遠心分離の操作によって不純物の除去と酸化グラファイトの層間に水を入り込ませ、酸化グラファイトの剥離が進みやすい状態にした*3。

3. 酸化グラファイトの剥離

*2 このようにして得られた酸化グラファイト表面に関して様々なモデルが提案されているものの、表面は概ねエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基のいずれかによって修飾されていることが報告されている [41, 42]。

*3 この時、酸化グラファイトの層間距離は 0.625 nm 程度であることが報告されており、グラファイトの層間距離 (0.335 nm) より大きくなっていることが知られている [43]。

沈殿物を 500 mL ビーカーに取り出し、蒸留水を全量が 100 mL になるまで加えた。その溶液を 5 時間超音波にかけて層間剥離を行い、酸化グラフェンを得た。

4. 酸化グラフェンの還元

3. で得られた酸化グラフェン水溶液 100 mL にヒドラジン水和物 1 mL を加え、2 日間攪拌することで酸化グラフェンの還元を行った。還元が進行し黒色となった溶液を $1.0\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルターを用いて蒸留水で洗浄しながら吸引濾過した。濾過後、得られた固形物を恒温器で $80\ ^\circ\text{C}$ に保ち、1 日乾燥させることでグラフェンナノシート (GNS) を得た。

得られた GNS を石英管内にセットし $20\ \text{cc min}^{-1}$ の NH_3 流通下で $700\ ^\circ\text{C}$ まで加熱することで、GNS 試料に窒素ドーピングを施した (N-GNS)。

3.3.2 電極調製

実触媒の電極調製には、まず触媒インクを調製し、グラッシーカーボン上に滴下させることで行われた。1 mg の触媒とメタノールで希釈された Nafion 溶液 (メタノール : Nafion 溶液 = 50 : 1) を超音波発生器で分散、混合することで触媒インクを調製した。触媒インクをリング・ディスク電極のグラッシーカーボン上に $10\ \mu\text{L}$ 滴下し、乾燥させることによって触媒電極を作製した。この時、グラッシーカーボン電極上に触媒が $0.02\ \text{mg}$ 担持されることがわかっている。上記した調製手順の模式図を図 3.5 に示す。

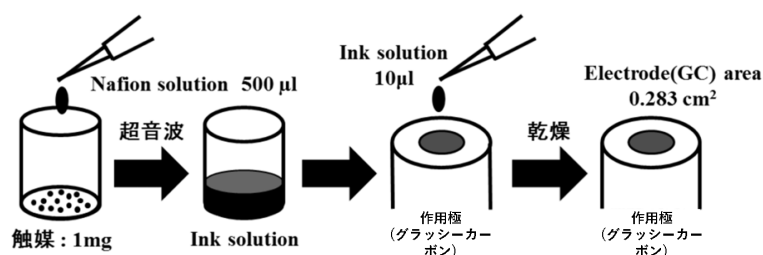


図 3.5 触媒インクの調製および触媒担持プロセス

モデル触媒の場合、HOPG をグラッシーカーボンに載せることは出来ないため、調製したモデル HOPG 触媒自体を電極化させることによって電気化学の測定を行った。その概略図を図 3.6 に示す。

はじめに、モデル触媒の表面に導電性樹脂であるドータイト (藤倉化成、D-500) を HOPG 表面の一部に載せ、ドータイトの上に導線を載せた (図 3.6(a), (b))。導線とドータイトの接続部位にドータイトを上塗りし、1 晩乾燥させることで導線を HOPG 表面に固定化した (図 3.6(c))。ドータイトが乾固した後に、試料表面のエッジや背面、電解質に触れる導線部位すべてをエポキシボンド (コニシ、クイック R-30) によって絶縁皮膜を行った (図 3.6(d))。エポキシ塗布後、HOPG 電極を 1 晩乾燥させた。

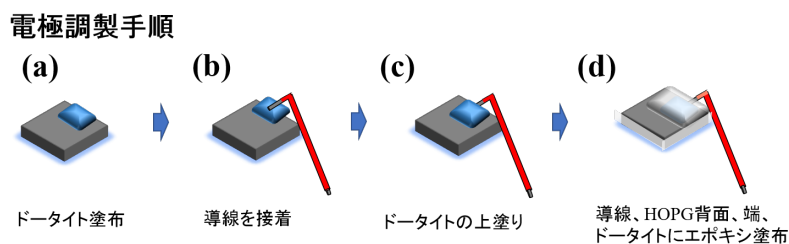


図 3.6 モデル電極調製のプロセス

電極調製後の写真とその模式図をそれぞれ図 3.7(a) と (b) に示す。エポキシで覆われている部分は半透明に見えており、HOPG 表面のベーサル面以外はエポキシで覆われていることがわかる。電気化学測定において、得られた電流値 (A) を電流密度 (A cm^{-2}) に変換するため、モデル電極の露出面積を Image-J を用いて次のように求めた。

1. 図 3.7(a) 内に電極と共に写っている定規から 1cm のピクセル数を定義した。
2. 次に、電極の反応露出部位の面積のピクセル数を求めた。
3. 2. で得られたピクセル数を、1 で得られたピクセル数の 2 乗 (1cm^2) で規格化することで電極の露出面積を求めた^{*4}。

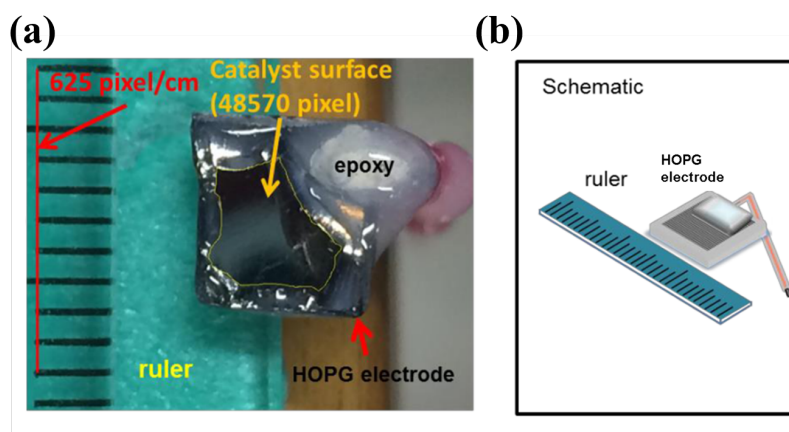


図 3.7 (a) モデル電極の写真 + 定規 (b) 図 3.7 (a) の模式図

以上のプロセスで調製したモデル HOPG 電極を電気化学セルの動作極にセットし、電気化学測定を行った。

3.3.3 表面キャラクタリゼーション

A. XPS 測定

実触媒、モデル触媒それぞれの表面窒素種の測定のためには XPS を用いた。以下にその条件を記す。

X 線源： $\text{AlK}\alpha$

^{*4} 計算例として、図 3.7 内に示した電極の面積を計算する。1 cm^2 のピクセル数は $625^2 = 390625 \text{ pixel cm}^{-2}$ である。露出面積のピクセル数は 48570 pixel であるので、 $\frac{48570}{390625} = 0.124 \text{ cm}^2$ であることがわかった。

E_{pass} (パスエネルギー): 10 eV

測定時表面温度: 室温

測定時真空度: 2×10^{-9} Torr

B. 電気化学測定

実触媒、モデル触媒それぞれの ORR 活性試験を電気化学測定によって求めた。まず N_2 雰囲気下での CV カーブ ($I(V)_{N_2}$) を測定し、その後 O_2 雰囲気下での CV カーブ ($I(V)_{O_2}$) を測定した。得られた 2 つの CV カーブを次のような数値処理を行うことによって、ORR カーブ ($j(V)_{ORR}$) を得た。

$$j(V)_{ORR} = \frac{I(V)_{O_2} - I(V)_{N_2}}{S_{electrode}} \quad (3.1)$$

ここで、 $S_{electrode}$ は電極が持つ露出表面積である。モデル触媒の場合は Image-J で算出した電極露出面積の値を用い、実触媒の場合はグラッシーカーボン電極のインク塗布部分の面積 0.283 cm^2 を用いた。

C. Post-ORR 測定

ORR 前後の窒素の状態を議論するため、モデル触媒を用いて反応前後の窒素の化学状態の変化を XPS で測定した。0.1 M の H_2SO_4 電解質で満たされた電気化学セルを酸素飽和させ、モデル触媒電極を作用極としてセットした。その後、サイクリックボルタモグラムを 3 サイクル回した試料を取り出し、蒸留水で試料に付着した電解質を洗い流した。試料を XPS 装置にインストールし超高真空下で 24 時間の真空引きをした後に、ORR サイクル経験後の試料の N 1s を測定した。

3.4 実験結果

3.4.1 モデル触媒の実験結果

調製した 4 種のモデル触媒表面の N 1s XPS 結果を図 3.8 に示す。*clean*-HOPG モデル触媒、*edge*-HOPG モデル触媒には光電子強度ピークが検出されなかったことから、その 2 つの試料表面にはドーピング窒素が存在していないことを示している。*grap*-HOPG モデル触媒は、401.3 eV のピークが支配的であり、この結合エネルギーピークはグラファイト型窒素であることが知られている [45]。*grap*-HOPG 表面におけるグラファイト型窒素の占める割合は 81 % と、選択的なグラファイト型窒素のドーピングが達成できている。*pyri*-HOPG モデル触媒は、398.5 eV のピークが支配的であり、この結合エネルギーピークはピリジン型窒素であることが知られている [45]。*pyri*-HOPG 表面におけるピリジン型窒素が占める割合は 95 % であり、選択的なピリジン型窒素ドーピングが達成できている。各モデル触媒の窒素種の原子組成比を表 3.2 に示す。

表 3.2 調製した 4 種のモデル触媒の窒素原子組成比

sample	N total (at. %)	Graphitic N (at. %)	Pyridinic N(at. %)
<i>pyri</i> -HOPG	0.60	0.03	0.57
<i>grap</i> -HOPG	0.74	0.60	0.04
<i>edge</i> -HOPG	0	0	0
<i>clean</i> -HOPG	0	0	0

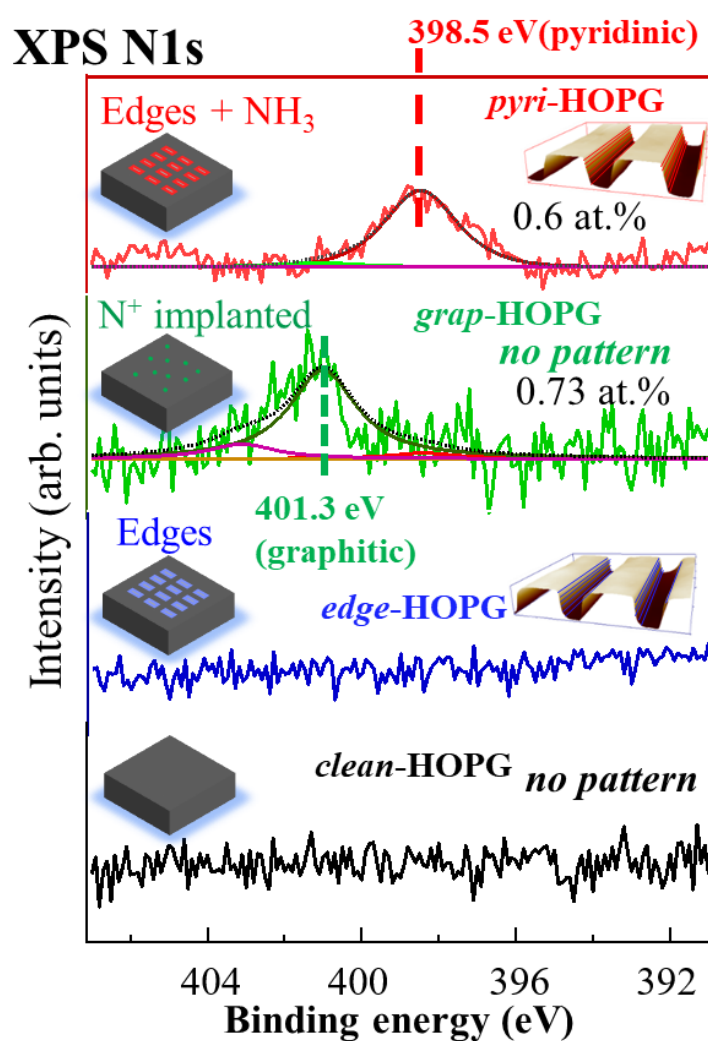


図 3.8 調製した 4 種のモデル触媒の N 1s XPS 結果：(黒) *clean-HOPG* (青) *edge-HOPG* (緑) *grap-HOPG* (赤) *pyri-HOPG*

調製した4種のモデル触媒のORR試験結果を図3.9に示す。本論文では、 $-1 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度が流れたときの電位をオンセットポテンシャルとして定義した。*clean*-HOPG、*edge*-HOPGのORRカーブのオンセットポテンシャルは0.10 V vs. RHEであることがわかった。窒素量が0.73 at. %の*grap*-HOPGのオンセットポテンシャルは0.24 V vs. RHEを示し、窒素量が0.60 at. %の*pyri*-HOPGは0.38 V vs. RHEのオンセットポテンシャルを示すことがわかった。モデル触媒それぞれのORR試験結果から、

- ORR活性は窒素の総量では決まらず、ドープ窒素の種類に依存すること
- ピリジン型窒素が過電圧を下げ、ORR活性点を形成している可能性があること

以上の2つのことがわかった。また、*clean*-HOPG、*edge*-HOPGと比べて*grap*-HOPGが優れたORR活性を有していることについては、*grap*-HOPG表面内に存在する極微量のピリジン型窒素(0.04 at. %)に由来していることが推測される。

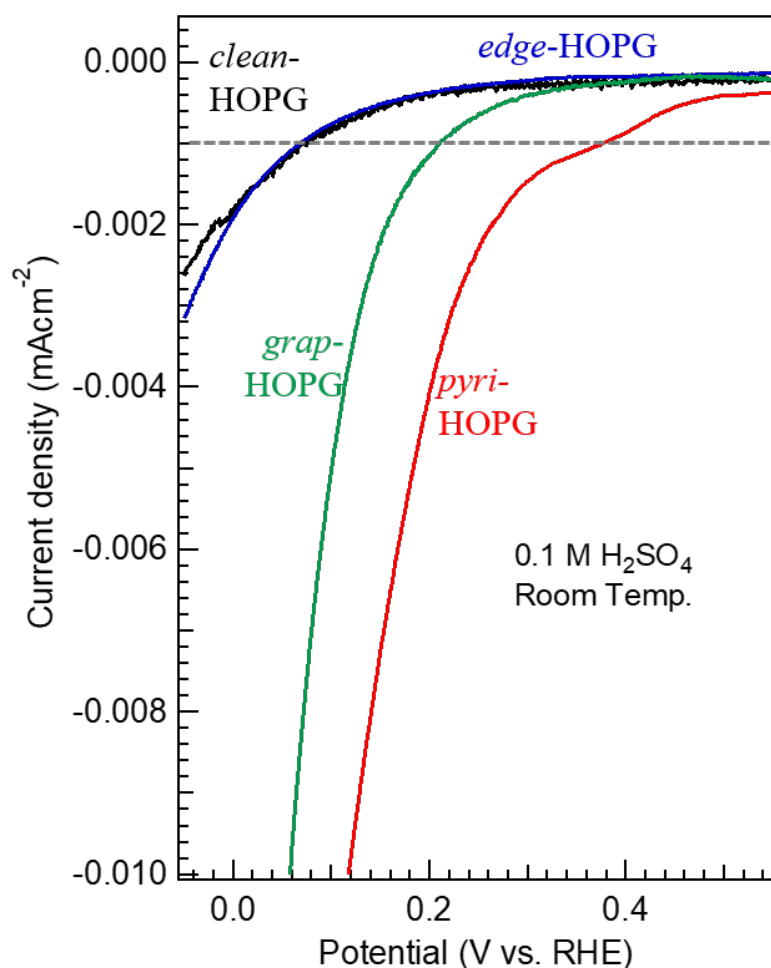


図3.9 調製した4種のモデル触媒のORR試験結果：(黒) *clean*-HOPG (青) *edge*-HOPG (緑) *grap*-HOPG (赤) *pyri*-HOPG

ORR 活性と窒素の濃度及び窒素種の依存性を測定するために、窒素量とその組成比が異なる様々なモデル触媒を調製した。それらモデル触媒それぞれの N 1s XPS スペクトルを図 3.10 に示す。サンプル 1 は *clean*-HOPG に対応する。サンプル 2-3 はグラファイト型窒素だけをドーピングしたモデル触媒であり、グラファイト型窒素の占有率はそれぞれ 80、95 % である。サンプル 3 は図 3.8 の *grap*-HOPG に対応する。サンプル 4 は図 3.8 の *pyri*-HOPG に対応する。サンプル 5、6、8 は窒素イオンによるエッチングによって調製された試料であり、いずれもピリジン型窒素が支配的な試料である。窒素の量はエッチングの時間をコントロールすることによって制御された。サンプル 5、6、8 においてグラファイト型窒素が混在している理由としては、パターンエッジの谷底に存在しているグラファイト型窒素であると考えられ、試料表面のエッジはほとんどピリジン型窒素で終端されていることが考えられる。エッジにドーピングされているグラファイト型窒素は 402.2 eV の結合エネルギーを有することが報告されているが [46,47]、そのようなピークは観測されなかった。そのため、炭素エッジにグラファイト型窒素が存在していないと考えられる。サンプル 7 はグラファイト型窒素が高濃度でドーピングされている試料であり、*clean*-HOPG に N_2^+ 照射を行うことによって調製された。このようにして、ピリジン型窒素の量を 0 at. % から 6.51 at. % 程度まで制御されたモデル触媒を調製し、それぞれの ORR 活性を評価した。

表 3.3 異なる窒素量のモデル触媒の窒素原子組成比

サンプル	pyridinic N (at. %)	graphitic N (at. %)	調製手法
1	0	0	へき開
2	0.04	0.26	N_2^+ 衝撃
3	0.04	0.60	N_2^+ 衝撃
4	0.57	0.03	Ar^+ エッチング + NH_3 処理
5	2.21	2.05	N_2^+ エッチング
6	3.11	1.83	N_2^+ エッチング
7	3.86	8.24	N_2^+ 衝撃
8	6.51	3.39	N_2^+ エッチング

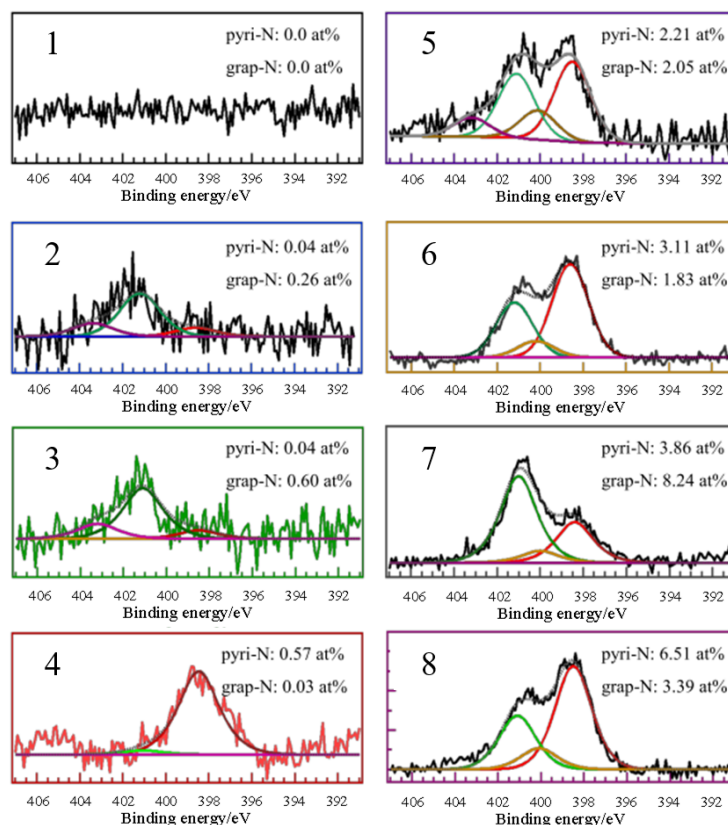


図 3.10 異なる窒素量、組成比の N 1s XPS 測定結果

異なる窒素量を有するモデル触媒での ORR 試験結果を図 3.11 に示す。ORR カーブのラベリングは表 3.3 と対応しており、ピリジン型窒素の量はサンプルのラベリング番号 1-8 に対応して多くなっている。ピリジン型窒素の量が多くなるにつれて、ORR カーブの反応開始電位が高電位側にシフトしていることがわかり、触媒活性が向上していることがわかる。ピリジン型窒素、グラファイト型窒素どちらが ORR 活性点を形成しているかを明らかにするため、電極電位 0.4、0.3、0.2 V vs. RHE の電流密度をピリジン型窒素、またはグラファイト型窒素の量に対してプロットした結果それぞれを図 3.12、3.13 に示す。その 2 つの結果を比較すると、ピリジン型窒素と電流密度において良い線形の相関があることがわかった。その証左として、線形性を評価するピアソンの相関係数 r^{*5} を解析した結果、どの電位においても電流密度とピリジン型窒素の相関係数は $r \simeq 1$ を示すことがわかった。これは、モデル触媒における ORR 活性点を形成する窒素種はピリジン型窒素であることを明瞭に示す。その結果として、見かけの反応開始電位であるオンセットポテンシャルもピリジン型窒素の量に対してほぼ線形に増加していることがわかる (図 3.14)。その一方で、グラファイト型窒素で電流密度を同様にプロットした図 3.13 の場合、ピリジン型窒

*5 ピアソンの相関係数とは、2 つの変数間の線形関係を評価する手法である。ピアソンの相関係数 (r) は「2 つの変数 (X、Y) の共分散」を「X の標準偏差 × Y の標準偏差」で割ることによって定義される。 r の絶対値は 0 から 1 を取り、値の大きさにより次のような評価を与えることが出来る。

- $0.7 \leq |r| \leq 1$ かなり相関関係がある
- $0.4 \leq |r| < 0.7$ かなり相関関係がある
- $0.2 \leq |r| < 0.4$ やや相関関係がある
- $0 \leq |r| < 0.2$ ほとんど相関関係がない

素でプロットした場合の図 3.12 とくらべて線形性が劣ることがわかった。実際、ピアソンの相関係数 r を解析した結果、どの電位においてもグラファイト型窒素の場合は 0.6 程度であることがわかった*⁶。図 3.11 で得られたオンセットポテンシャルをグラファイト型窒素でプロットした結果を図 3.15 に示す。図 3.14 と比べて、ばらつきが目立ち、確かにグラファイト型窒素は ORR 活性点を形成しない窒素種であることが示唆される。

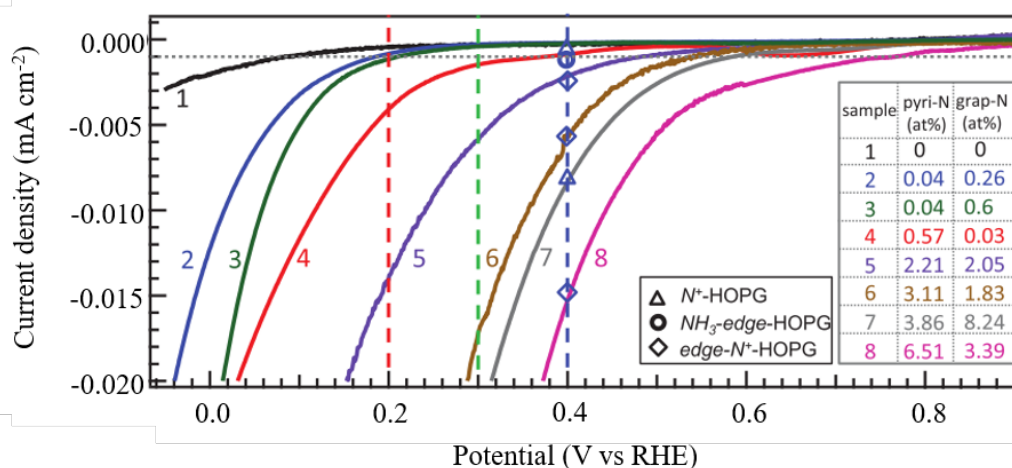


図 3.11 異なる窒素量と組成比を持つモデル触媒の ORR 試験結果

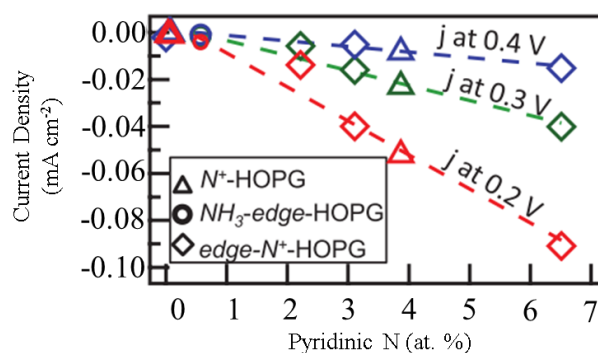


図 3.12 電極電位 0.4, 0.3, 0.2 V vs. RHE における電流密度 vs ピリジン型窒素濃度

*⁶ グラファイト型窒素の場合の相関係数 r の値は約 0.6 を示し、見かけ上グラファイト窒素も相関があるように見える。しかしながら、プロットした電流密度の情報にピリジン型窒素の情報も同時に含んでいることのために、ピアソンの r が比較的高い値を示したことが考えられる。

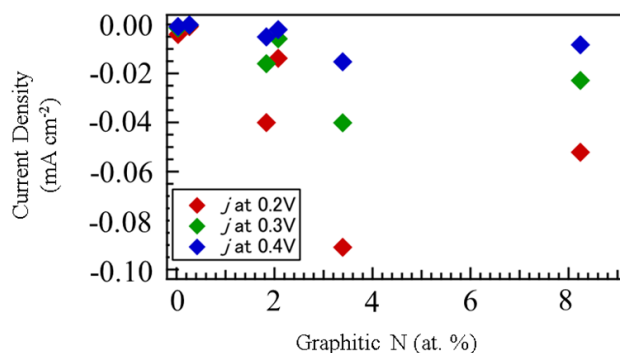


図 3.13 電極電位 0.4, 0.3, 0.2 V vs. RHE における電流密度 vs グラファイト型窒素濃度

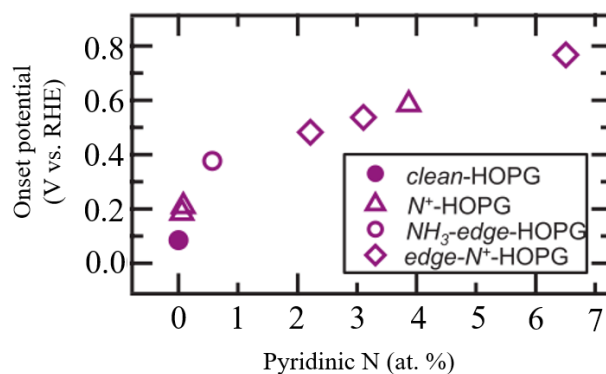


図 3.14 オンセットポテンシャル vs ピリジン型窒素濃度

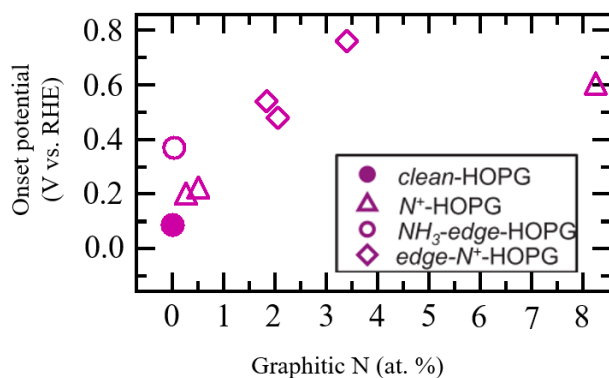


図 3.15 オンセットポテンシャル vs グラファイト型窒素濃度

3.4.2 実触媒の実験結果

実触媒である N-GNS において、窒素種と ORR 活性の相関を調べた結果を図 3.16 に示す。モデル触媒の時と同様に、窒素量がそれぞれ異なる 3 つの試料を調製した。図 3.16(a) に N 1s XPS 測定結果を

示す。ピーク分解した結果、どの試料もピリジン型窒素 (398.5 eV, pyri-N)、ピロール型窒素 (400.2 eV, pyr-N)、グラファイト型窒素 (401.3 eV, grap-N) の3成分で構成されていることがわかった。このうちピリジン型窒素がどの試料においても支配的であることがわかった。各触媒における窒素種それぞれの濃度を表 3.4 に示した。3つの触媒の ORR 試験結果を図 3.16(b) に示す。モデル触媒の ORR 結果と同様に、表面窒素の量が増えるにつれて ORR カーブの反応開始電位が高電位側にシフトし、活性が向上していることがわかる。電極電位 0.7、0.6、0.5 V vs. RHE における電流密度をピリジン型窒素の濃度でプロットした結果を図 3.16(c) に示す。どの電位においても、電流密度はピリジン型窒素の濃度に対して線形に増加していることから、実触媒においても ORR 活性点はピリジン型窒素によって形成されていることが明らかとなった。この結果はモデル触媒で得られた結果とよく対応している。電流密度をグラファイト型窒素でプロットした場合の線形性は劣っていることがわかる。したがって、モデル触媒の場合と同様に、実触媒の ORR 活性点の形成にグラファイト型窒素は寄与していないことが考えられる。

表 3.4 調製した3種の実触媒の窒素原子組成比

sample	N total (at. %)	pyridinic (at. %)	pyrrole(at. %)	graphitic(at. %)
N-GNS 1	1.7	0.7	0.6	0.4
N-GNS 2	2.4	1.9	0.4	0.1
N-GNS 3	8.1	6.3	0.8	1.0

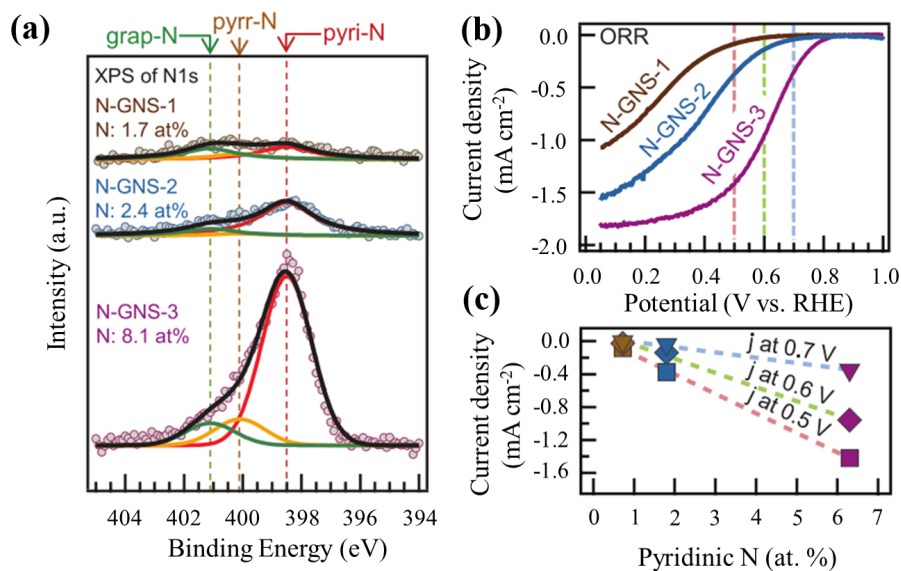


図 3.16 (a) N-GNS 触媒の XPS 結果 (b) N-GNS 触媒の ORR 測定結果 (c) 電流密度とピリジン型窒素の相関図

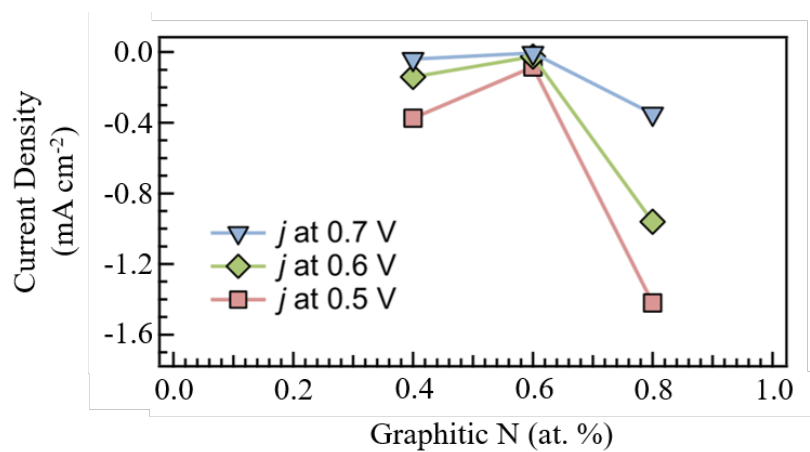


図 3.17 電流密度とグラファイト型窒素の相関図

3.4.3 post-XPS 結果

これまでの実験から、実触媒・モデル触媒どちらにもピリジン型窒素の導入によって ORR 活性点が形成されていることがわかった。ORR 活性点部位の可能性としては2つ考えられ、

1. ピリジン型窒素自体が ORR 活性点を形成している可能性
2. ピリジン型窒素の隣の炭素原子 (窒素の影響を受けて電子状態が変調した炭素原子)

が挙げられる。そこで、ORR 前後におけるモデル触媒表面の窒素の化学結合状態を XPS によって測定することによって活性部位の特定を試みた。その結果を図 3.18 に示す。図 3.18(a) 上段は ORR 前の N 1s XPS 結果である。得られた光電子スペクトルをピーク分解した結果、ピリジン型窒素が 54 %、400.2 eV のピークが 11 % 存在していることがわかった。ORR 後の N 1s XPS 結果を図 3.18(a) 下段に示す。ORR 前と同様にピーク分解することによって窒素種の構造変化を解析した。その結果、ピリジン型窒素の存在比が 38 % にまで減少し、400.2 eV のピークが 27 % まで増加した。ピリジン型窒素と 400.2 eV のピークを合わせた存在比率は一定となっていることから、ORR によってピリジン型窒素の比率が減少し 400.2 eV の成分が増加したことが示唆される。対照実験として、モデル触媒試料を 0.1 M の硫酸に浸した前後においては 400.2 eV の強度増加が確認されなかったことから、たしかに、400.2 eV の強度増加は ORR 由来による組成変化であることがわかった (対照実験の結果は appendix 図 3.20 に示した)。文献値から 400.2 eV に帰属されている窒素種としてピロール型窒素およびピリドン型窒素が考えられる [22–24]。ピロール型の窒素が形成するためには、ピリジン型窒素を含むベンゼン環が五員環へと構造変化しなければならない。しかしながら、室温で行われた電気化学反応前後では、表面炭素原子の移動が活性化されることは考えにくく、ピロール型窒素が生成される可能性は低いことが考えられる。したがって、ORR 後に増加した 400.2 eV の成分はピリドン型窒素であると結論した (図 3.18(b))。

ピリドン型窒素はピリジン型窒素の隣の炭素原子にヒドロキシル基 (-OH) が結合した構造を取っている。この OH は反応中間体由来であることが考えられる。すなわち、OH から水への反応 ($\text{OH}_{ad} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) における未反応の OH が検出されたことを意味している。この OH の結合サイトは ORR 活性サイトと一致することから、ORR サイクルはピリジン型窒素隣の炭素原子を活性サイトとして進行していることがわかった。

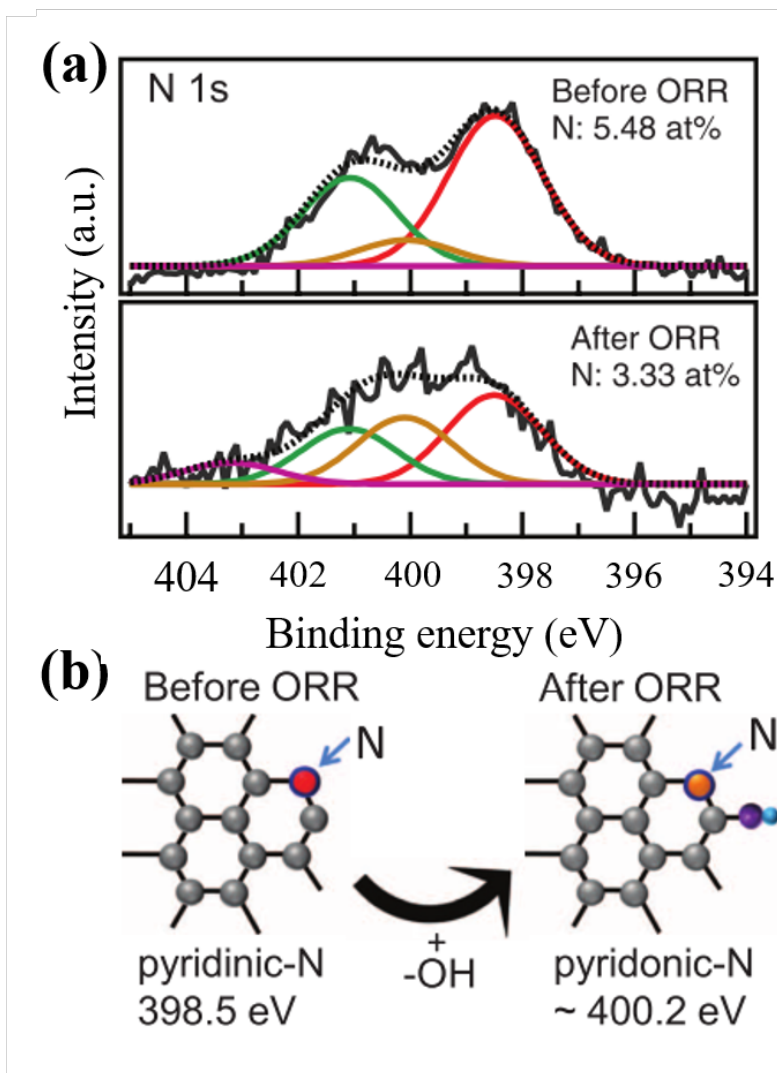


図 3.18 (a) ORR 前後の N 1s XPS 測定結果 (b) 図 3.18 (a) の組成変化の模式図

3.4.4 比活性の算出

これまでの実験より、実触媒とモデル触媒どちらの表面においてもピリジン型窒素が導入されることによって ORR 活性点が形成されることがわかった。ここで、活性点を作るピリジン型窒素一個あたりどれだけ反応に寄与しているのかについての定量化を行った。本実験系では、電気化学反応系であるため、特定の電位における電流密度を触媒表面全体から流れている電子数に変換し、その値をピリジン型窒素の原子数で規格化することによって定量化を行った。すなわち、次式の様に定義される。

$$\text{Specific activity per pyridinicN} = \frac{\text{The number of electron at 0.5 V per sec cm}^2}{\text{The number of pyridinic N cm}^2} \quad (3.2)$$

実際の計算においては、ORR カーブにおける 0.5 V vs. RHE における電流密度を先ずアンペア単位に変換した。その値に 1 クーロンの電荷量が生成するときには流れる電子数 (6.24×10^{18} ($\text{e A}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)) をかけることによって電流密度を電子数に変換した。ピリジン型窒素の原子数は、グラフェンシートの単位面積当たりの炭素原子数^{*7} ($3.82 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$) に XPS で算出されたピリジン型窒素の原子組成比

^{*7} 算出の詳細は appendix に記載した

(at. %) の積をとることによって求めた。実触媒の場合、グラッシーカーボン表面に乗っている触媒の面密度と比表面積の積を取ることで、電極表面上に存在する触媒表面積を算出した。その触媒表面積と単位面積あたりのグラフェンシート内に存在するピリジン型窒素の原子数をかけることによって、実触媒表面におけるピリジン型窒素の原子数を算出した。尚、700 °C でアニールした GNS は、BET 比表面積は 400 m²g⁻¹ であることは既にわかっており、その値を採用した [48]。*⁸ モデル触媒、実触媒の比活性の値及び、その算出に使用したピリジン型窒素濃度や電流密度の値を表 3.5 に示す。その結果、モデル触媒および実触媒における 0.5 V vs. RHE における比活性はどちらも 0.07 - 0.14(e sec⁻¹ pyriN⁻¹) を示し、比活性が一致することがわかった。これは表面積が大きく異なるモデル触媒と実触媒間に同一な活性サイトが形成していることを意味している。すなわち、グラファイトやグラフェンといった π 共役系炭素表面にピリジン型窒素がドーピングされることによって、同一な ORR 活性サイトが形成されることがわかった。

表 3.5 モデル触媒と実触媒の比活性の比較

sample	N total (at. %)	pyridinic (at. %)	j at 0.5 V (mA cm ⁻²)	0.5 V における比活性 (e sec ⁻¹ pyriN ⁻¹)
model HOPG 4	0.6	0.57	0.00041	0.12
model HOPG 5	4.9	2.2	0.00090	0.066
model HOPG 6	5.5	3.1	0.0016	0.082
model HOPG 7	13	3.9	0.0026	0.11
model HOPG 8	11	6.5	0.0055	0.14
N-GNS 1	1.7	0.7	0.085	0.07
N-GNS 2	2.4	1.9	0.37	0.11
N-GNS 3	8.1	6.3	1.4	0.13

3.5 考察

3.5.1 ORR サイクルの考察

モデル触媒/実触媒表面の窒素種と ORR 活性の相関を調べた結果、ピリジン型窒素がその隣の炭素原子に ORR 活性サイトを形成することがわかった。その局所的な炭素原子でどのような ORR

*⁸ 実際の計算例として、モデル触媒及び実触媒の場合それぞれの計算例を次に記す。

モデル触媒の場合

$$\text{Activity per pyriN} = \frac{j_{\text{ORR}}(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}) \times 0.001(\frac{\text{A}}{\text{mA}}) \times N_e \text{ per coulomb per sec}(\frac{\text{e}}{\text{Asec}})}{D_{\text{atom in graphene}} \times \text{pyriN (at.\%)}} \quad (3.3)$$

$$= \frac{0.0055 \times 0.001 \times 6.24 \times 10^{18}}{3.82 \times 10^{15} \times 0.065} \quad (3.4)$$

$$= 0.14 (\text{e sec}^{-1} \text{pyriN}^{-1}) \quad (3.5)$$

実触媒の場合

$$\text{Activity per pyriN} = \frac{j_{\text{ORR}}(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}) \times 0.001(\frac{\text{A}}{\text{mA}}) \times N_e \text{ per coulomb per sec}(\frac{\text{e}}{\text{Asec}})}{W_{\text{GNS}}(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}) \times S_{\text{BET}}(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}) \times D_{\text{atom in graphene}} \times \text{pyriN (at.\%)}} \quad (3.6)$$

$$= \frac{1.4 \times 0.001 \times 6.24 \times 10^{18}}{0.0707 \times 10^{-2} \times 400 \times 10^4 \times 3.82 \times 10^{15} \times 0.065} \quad (3.7)$$

$$= 0.13 (\text{e sec}^{-1} \text{pyriN}^{-1}) \quad (3.8)$$

サイクルが回っているかを考察した模式図を図 3.19 に示す。まず、ピリジン型窒素の隣の炭素原子に酸素分子が吸着する反応が初期過程であることが考えられる ($O_2 + C_{\text{active}} \rightarrow O_{2\text{ad}}, C_{\text{active}}$ は活性点として振る舞う炭素原子を意味する)(図 3.19 A \rightarrow B)。その後、表面炭素と結合していない方の酸素原子にプロトンと電子が供給され-OOH が形成される ($O_{2\text{ad}} + H^+ + e^- \rightarrow OOH_{\text{ad}}$)(図 3.19 C)。図 3.19 C がサイクルの分岐点であり、プロトンと電子が2つずつ供給され、水の生成と表面に OH が残る反応経路 ($OOH_{\text{ad}} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + OH_{\text{ad}}$) (図 3.19 D) と炭素原子と結合している側の酸素原子にプロトンと電子が供給され過酸化水素 (H_2O_2) が生成する反応経路が考えられる ($OOH_{\text{ad}} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 + C_{\text{active}}$)(図 3.19 F)。前者の反応が進行した場合は、四電子反応と呼ばれる反応サイクルであり、表面に残った OH は逐次的に還元されることが考えられる ($OH_{\text{ad}} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + C_{\text{active}}$)(図 3.19 E)。後者の反応が進行した場合、2 電子反応と呼ばれる反応サイクルである。また、生成した H_2O_2 は触媒表面で逐次還元されて、2 個の水へと還元される 2+2 ステップと呼ばれる反応サイクルが進行している可能性もある ($H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$) (図 3.19 F \rightarrow E)。

モデル触媒表面での ORR サイクルの電子数について次のように考察する。図 3.18 で示したように、ピリドン型窒素の存在が観測されていることは、図 3.19 内の C から D へ ORR サイクルが進行していることを示唆する結果である。過酸化酸素の逐次還元 (2+2 ステップ) によってピリドン型窒素が生成した可能性も考えられる。以上の実験事実から、4 電子反応がモデル触媒においては優先的に進行していることが考えられる。実触媒の反応電子数に関しては次の項で議論を行う。

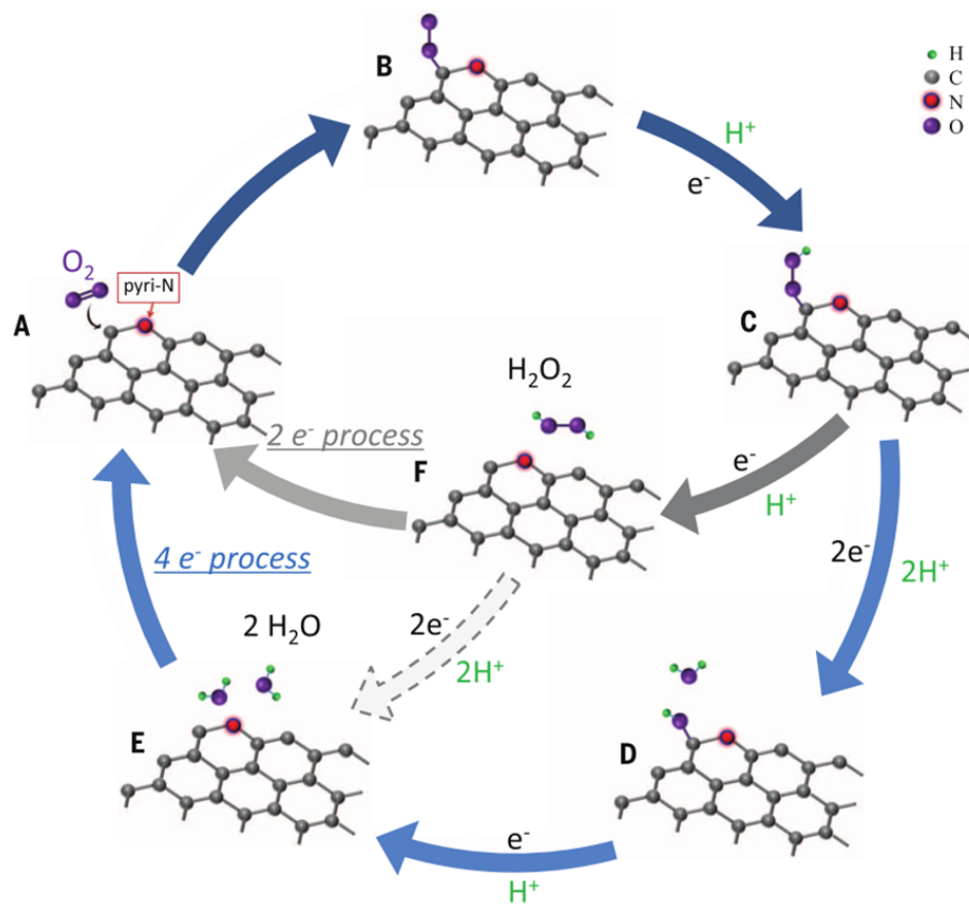


図 3.19 実験結果より提案される ORR サイクル

3.5.2 実触媒の反応電子数について

我々が過去に実触媒の反応電子数を調べた結果では窒素がドーピングされていないグラフェン実触媒の場合は反応電子数は約 2 である一方で、窒素がドーピングされたグラフェン触媒の場合反応電子数は 3.1 から 3.9 の間を示すことがわかっている [44]。このことから、実触媒においても 4 電子反応または 2+2 電子反応が優先的に進行していることが考えられる。

3.5.3 アルカリ中の ORR メカニズムについて

ORR は酸性雰囲気だけではなくアルカリ雰囲気でも進行する。アルカリ雰囲気の場合、4 電子反応として $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ の反応が進行し、2 電子反応として $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{H}^- + \text{OH}^-$ が進行する。アルカリ雰囲気においてもピリジン型窒素の隣の炭素原子が ORR 活性点となっていることが Chen らによって報告されている [49]。したがって、ORR サイクルは pH によって異なることが考えられるが、活性点をつくる窒素種と活性サイトは酸性/アルカリ性問わず同一である可能性がある。

3.6 結言

窒素ドーピング炭素モデル触媒と実触媒の ORR 活性点について調べた結果、次のようなことがわかった。

- ORR 活性点はどのような炭素材料においてもピリジン型窒素によって形成される
- ピリジン型窒素の隣の炭素原子が ORR 活性サイトとして振る舞うことがわかった
- 0.5 V vs. RHE におけるピリジン型窒素一個あたりの比活性は $0.07\text{--}0.14 \text{ (e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1})$ 程度であることがわかった

ピリジン型窒素がその隣の炭素原子にどのような影響を与えるかについては、次章で取り扱った。

3.7 appendix

3.7.1 モデル触媒の H_2SO_4 含浸前後の N 1s XPS 測定結果

図 3.18 で観測された N 1s の組成変化が、ORR 由来であることを確かにするために、0.1 M H_2SO_4 にモデル触媒を浸す前後の N 1s XPS を測定した。その結果を図 3.20 に示す。図 3.20(a)、(b) で示してあるとおり、硫酸に浸す前後でピリジン型窒素の減少およびピリドン型窒素の形成は観測されなかった。したがって、図 3.18 で観測された N 1s の組成変化は ORR 由来であることがわかった。

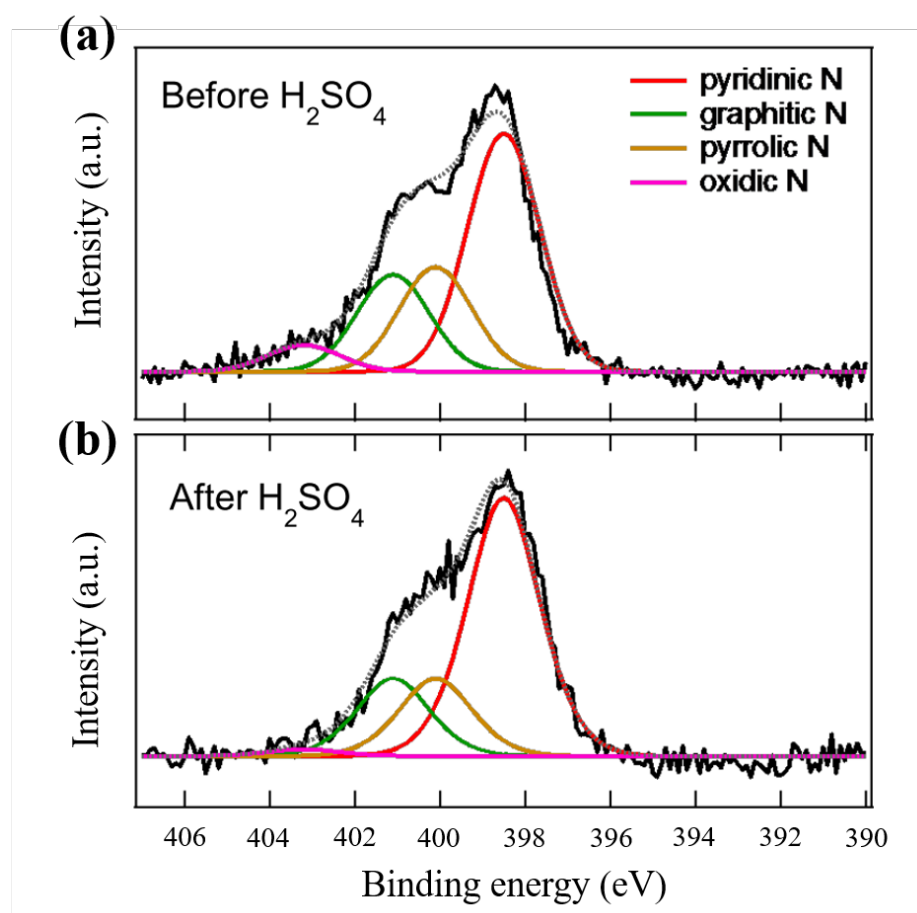


図 3.20 モデル触媒の H_2SO_4 含浸前後の N 1s XPS 測定結果:(a) 硫酸含浸前 (b) 硫酸含浸後

3.7.2 グラフェンシートの原子密度の算出

グラフェンシートの原子密度個数は、ユニットセルベクトルから算出した。グラフェンシートのハニカム構造とそのユニットセルを図 3.21 に示す。図 3.21 中に点線で示したひし形がユニットセルであり、ユニットセルベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 の大きさは 0.246 nm であり、2 つのベクトルがなす角度は 60° である。ユニットセルの面積を計算すると、 0.052 nm^2 である。ユニットセルベクトルには 2 個の炭素原子を含むため、1 平方 nm あたりの原子密度は $38.16 \text{ (atoms nm}^{-2}\text{)}$ である。この値を cm^2 に変換すると、 $3.82 \times 10^{15} \text{ (atoms cm}^{-2}\text{)}$ と見積もられる。

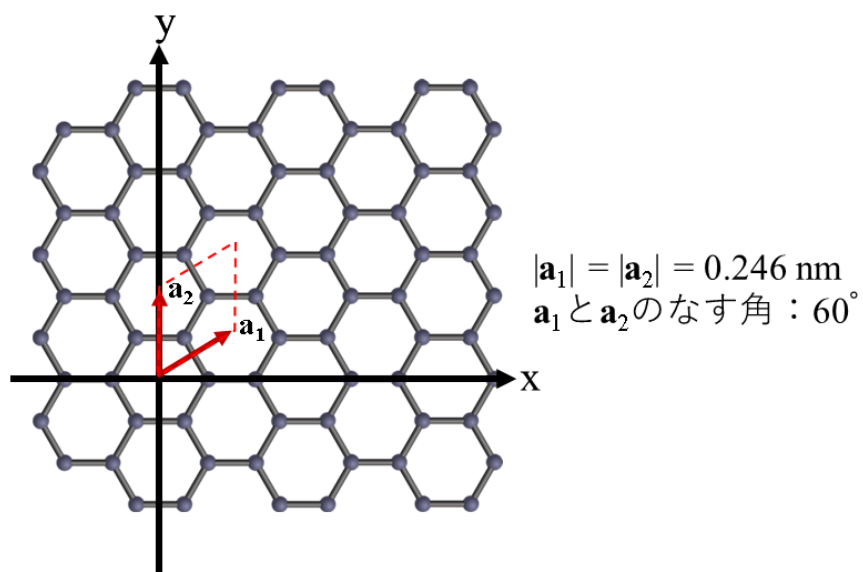


図 3.21 グラフェンシートのユニットセルベクトル

参考文献

- [1] N. Kan-Nari, S. Okamura, S. I. Fujita, J. I. Ozaki and M. Arai, *Adv. Synth. Catal.*, **352**, 1476-1484 (2010).
- [2] T. Tanabe, Y. Yamada, J. Kim, M. Koinuma, S. Kubo, N. Shimano and S. Sato, *Carbon*, **109**, 208-220 (2016).
- [3] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J. C. Idrobo, S. J. Pennycook and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 394-400 (2012).
- [4] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science*, **323**, 760-764 (2009).
- [5] J. Shui, M. Wang, F. Du and L. Dai, *Sci. Adv.*, **1**, e1400129 (2015).
- [6] L. Wang and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1099-1106, (2012).
- [7] L. Jia, D. H. Wang, Y. X. Huang, A. W. Xu and H. Q. Yu, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11466-11473 (2011).
- [8] A. Leela, M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey and P. M. Ajayan, *ACS Nano*, **4**, 6337-6342, (2010).
- [9] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2773-2775 (2002).
- [10] R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7114-7117 (2010).
- [11] P. Boski, J. Tuek, Z. Sofer, V. Maznek, M. Petr, M. Pumera, M. Otyepka and R. Zboil, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 3171-3180 (2017).
- [12] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. LinaresSolano, J. Find, U. Wild, and R. Schlögl, *Carbon*, **40**, 597-608 (2002).
- [13] R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, L. F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, and D. S. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9616-9630 (2010).
- [14] J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Bronie, T. Siemieniowska and J. Bimer, *Carbon*, **41**, 1999-2007 (2003).
- [15] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, S. Matzner and H. P. Boehm, *Carbon*, **33**, 1143-1150 (1999).
- [16] T. Beltz, A. Bauer, J. Find, M. Gunter, D. Herein, H. Mockel, N. Pfander, H. Sauer, G. Schulz, J. Schutze, O. Timpe, U. Wild and R. Schlögl, *Carbon*, **36**, 731-741 (1998).
- [17] K. Staczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska and S. Witkowski, *Carbon*, **33**, 1383-1392 (1995).
- [18] R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, *Carbon*, **33**, 1021-1027 (1995).
- [19] F. Orlando, P. Lacovig, M. Dalmiglio, A. Baraldi, R. Larciprete and S. Lizzit, *Surf. Sci.*, **643**, 214-221 (2015).

- [20] R. S. Keleman, M. L. Gorbaty and P. J. Kwiatek, *Energy Fuels*, **8**, 896-906 (1994).
- [21] W. J. Gammon, O. Kraft, A. C. Reilly and B. C. Holloway, *Carbon*, **41**, 1917-1923 (2003).
- [22] J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu and K. M. Thomas, *Carbon*, **33**, 1641-1653 (1995).
- [23] S. R. Kelemen, M. L. Gorbaty and P. J. Kwiatek, *Energy and Fuels*, **8**, 896-906 (1994).
- [24] J. Friebel and R. F. W. Kpsel, *Fuel*, **78**, 923-932 (1999).
- [25] R. Liu, D. Wu, X. Feng and K. Mllen, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **49**, 2565-2569 (2010).
- [26] H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki and S. Miyata, *J. Power Sources*, **187**, 93-97 (2009).
- [27] T. Ikeda, M. Boero, S. F. Huang, K. Terakura, M. Oshima and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14706-14709 (2008).
- [28] C. V. Rao, C. R. Cabrera and Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2622-2627 (2010).
- [29] N. P. Subramanian, X. Li, V. Nallathambi, S. P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, G. Wu, J. W. Lee and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **188**, 38-44 (2009).
- [30] S. Maldonado and K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4707-4716 (2005).
- [31] W. Ding, Z. Wei, S. Chen, X. Qi, T. Yang, J. Hu, D. Wang, L. J. Wan, S. F. Alvi and L. Li, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **52**, 11755-11759 (2013).
- [32] L. Lai, J. R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C. K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin and R. S. Ruoff, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7936 (2012).
- [33] S. Yasuda, L. Yu, J. Kim and K. Murakoshi, *Chem. Commun.*, **49**, 9627 (2013).
- [34] W. Xueshen, L. Jinjin and Z. Qing, *J. Nanomater.*, **8**, 1-6 (2013).
- [35] Q. Li, S. Zhang, L. Dai and L.-S. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18932-18935 (2012).
- [36] Q. Li, B. W. Noffke, Y. Liu and L. S. Li, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **20**, 346-353 (2015).
- [37] T. Kondo, D. Guo, T. Shikano, T. Suzuki, M. Sakurai, S. Okada and J. Nakamura, *Sci. Rep.*, **5**, 1-8 (2015).
- [38] 秋葉千聖, 筑波大学大学院 物性分子工学専攻, 修士論文 (2014).
- [39] B. Stöhr, H. P. Boehm and R. Schlögl, *Carbon*, **29**, 707-720 (1991).
- [40] W.S. Hummers and R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- [41] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240 (2010).
- [42] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, *Chem. Mater.*, **18**, 2740-2749 (2006).
- [43] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, and R.M. Martín-Aranda, *Carbon*, **33**, 1585-1592 (1995).
- [44] 新田晋史, 筑波大学大学院 物質分子工学専攻, 修士論文, (2013).
- [45] S. Maldonado, S. Morin and K. J. Stevenson, *Carbon*, **44**, 1429-1437 (2006).
- [46] H. Kiuchi, T. Kondo, M. Sakurai, D. Guo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima and Y. Harada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 458-465 (2015).
- [47] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia and T. Wgberg, *ACS Nano*, **6**, 8904-8912 (2012).
- [48] Rikson Shiburian, 筑波大学博士論文, (2013).
- [49] T. Xing, Y. Zheng, L. H. Li, B. C. C. Cowie, D. Gunzelmann, S. Z. Qiao, S. Huang and Y. Chen, *ACS Nano*, **8**, 6856-6862 (2014).

第 4 章

窒素ドーピンググラファイト表面の Lewis 塩基性と CO₂ 吸着特性

前章においては、

- ピリジン型窒素が ORR 活性点を形成する窒素種であること
- ピリジン型窒素の隣の炭素原子が ORR 活性点であること

のそれぞれがわかった。ピリジン型窒素がその隣の炭素の電子状態にどのような影響を与えているのかについて興味を持たれる。一般に O₂ 分子は表面から電子を吸引して O₂⁻ となることによって活性化し、解離吸着することが知られている [1]。解離吸着によって生まれた原子状酸素にプロトンが付加することで ORR が進行すること考察されている [2]。したがって、ORR 活性点として振る舞うピリジン型窒素隣の炭素原子は電子対を授与する Lewis 塩基性に富むことが期待されるが、その詳細はわかっていない。そこで、前章と同様にモデル触媒表面と実触媒表面を用い、それら表面の Lewis 塩基性を Lewis 酸性を有する CO₂ 分子の吸着脱離から評価した。また、CO₂ 吸着の速度論や化学結合状態の解析も行なった。

4.1 研究背景

酸素分子が吸着し、水へと還元する ORR 活性サイトがピリジン型窒素隣の局所的な炭素原子に形成していることが前章の研究よりわかった。その局所的な炭素原子がどのような反応性を有するのかについて明らかにすることが本章の目的である。触媒活性点といった反応性に富むサイトは、概ね電子を与える Lewis 塩基性か電子を受け取る Lewis 酸性的な性質に分けることが出来る。まずは、触媒表面における酸素分子の反応性と吸着特性について先行研究から明らかになっていることを述べ、次にどのようにして表面の化学活性点をプローブするのかについて述べる。また、基板側の炭素表面の電子状態についてまとめ、どのような反応性が期待されるのかについて整理した。最後に、炭素触媒表面の局所的な反応性が何に由来しているのかについて、現在我々が考えている仮説について述べる。

4.1.1 酸素分子の分子軌道及び酸/塩基性

酸素分子は酸素原子 2 つが二重結合によって安定化している分子であり、地球上で存在する動植物にとってそれら自身のエネルギー生成に必須なかけがえのない分子である。酸素分子の分子軌道を図 4.1 に示す。2 つの酸素原子はお互い 6 つの価電子を出し合うことで分子軌道を形成し、最高占有分子軌道

(HOMO) は π 軌道であり、最低非占有分子軌道 (LUMO) は σ^* である。酸素分子は half filled な π^* 軌道 (SOMO) が 2 つあるため、磁性を有することが知られている [3]。

化学反応性の観点から言えば、酸素分子は電子求引性を有することが知られている。それは酸素原子が比較的大きな電気陰性度を有していることと、 π^* 軌道に不対電子を有していることに由来する。実際に、Pt や TiO₂ 表面に吸着した O₂ 分子は O₂⁻ または O₂²⁻ の状態を取っていることが光電子分光法といった測定手法から明らかになっている [4-7]。

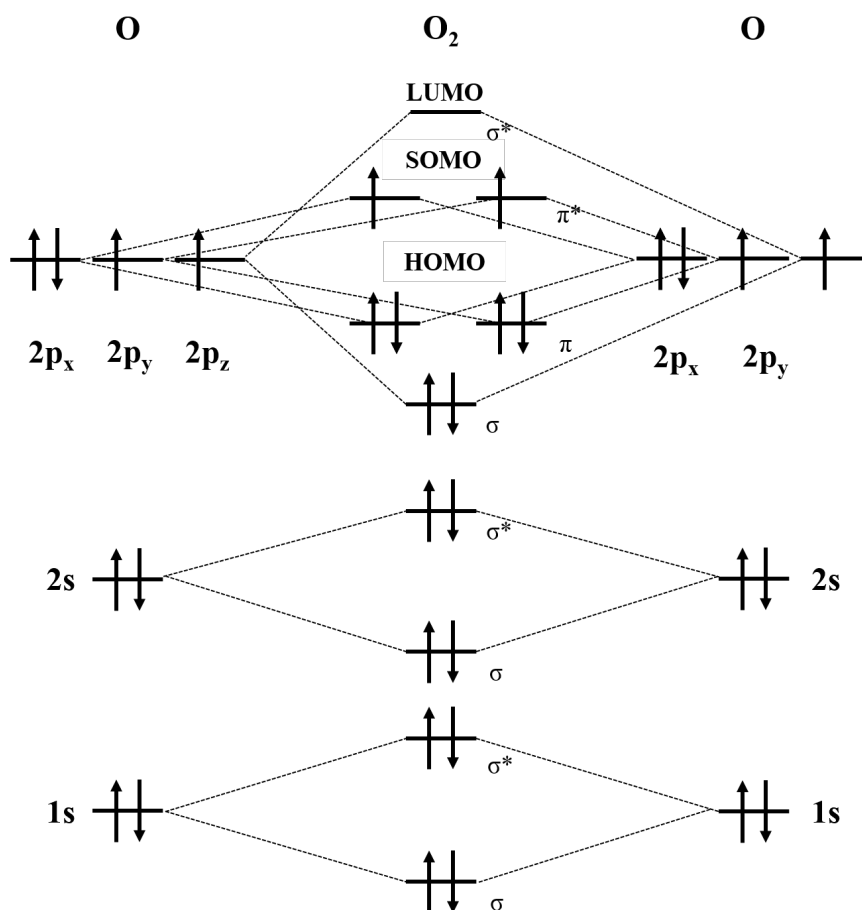


図 4.1 O₂ 分子軌道

4.1.2 固体表面の化学活性点のプロープ法

前項では、O₂ 分子が電子求引性を有することを述べ、表面原子からの電子移動によって O₂⁻ として吸着することを述べた。窒素ドーピング炭素表面での ORR サイクルにおいてもその例外ではなく、O₂⁻ を經由して触媒サイクルが進行することが期待される。このことから、ピリジン型窒素隣の炭素原子の反応性を電子対を授与する Lewis 塩基性の観点から評価すればよいことが考えられる。固体表面の Lewis 酸/塩基点をキャラクタライズするため、気体分子をプローブとした評価手法が表面科学の定石である。表面 Lewis 酸点のプローブとして NH₃ やテトラメチルアミンといった分子がよく使われ、表面 Lewis 塩基点のプローブとしては CO₂ や BF₃ といった気体分子を用いられる。前者は、窒素の孤立電子対が表面の Lewis 酸点と相互作用して吸着が起こり、後者の場合は中心元素の LUMO 軌道やカチオン性が表面の

Lewis 塩基点と相互作用して吸着が起こる。そのようなプローブ分子を吸着させた表面の振動分光や光電子分光、昇温脱離法 (TPD) を通して表面の Lewis 酸/塩基点の検出が行われている [9, 11–14]。

4.1.3 CO₂ の分子軌道及び酸/塩基性

図 4.2 に CO₂ 分子軌道を示す。HOMO は $1\pi_g$ であり、LUMO は $2\pi_u$ である*¹。CO₂ 分子の LUMO は中心の C に局在し、また酸素との電気陰性度との差により中心の C 原子が電子求引性をもつ。そのため、一般的に弱い Lewis 酸性を示すことが知られている [8–10]。その一方で、HOMO は O 原子に局在し、また非共有電子対があるために Lewis 塩基性を有している [8]。

本章では、CO₂ 分子が持つ Lewis 酸性に着目し、ピリジン型窒素が隣の炭素原子に及ぼす化学活性への影響を CO₂ 分子の吸着と脱離から調べることにした。

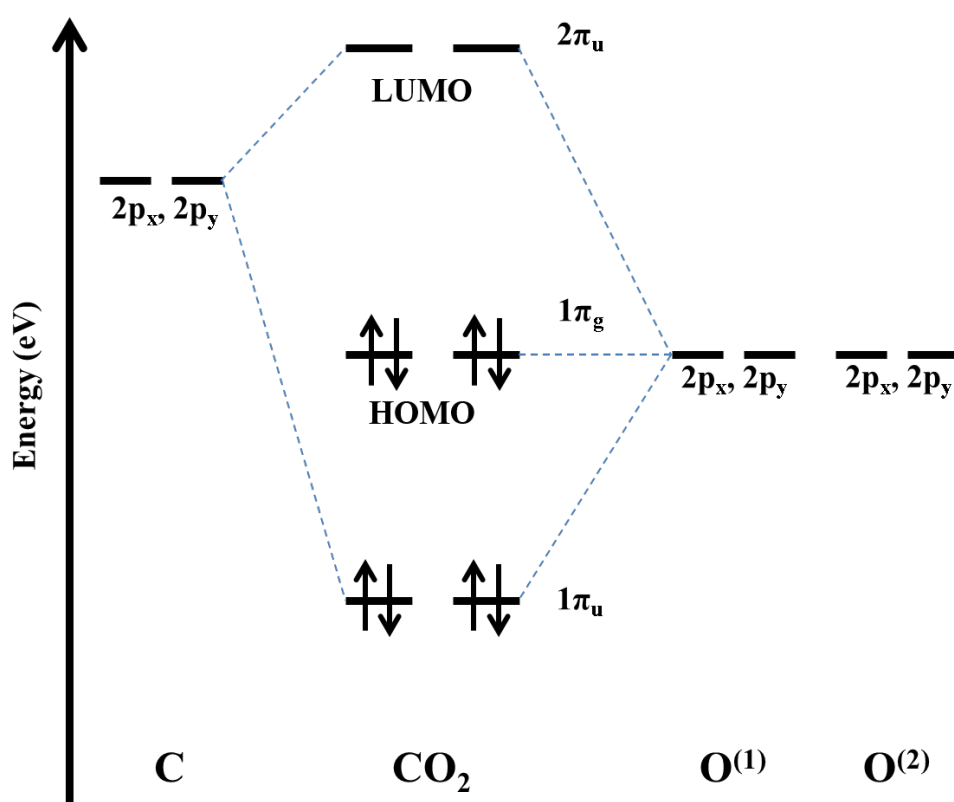


図 4.2 CO₂ 分子軌道

4.1.4 グラファイト表面の電子状態

ここまで、酸素分子の化学的性質と固体表面のキャラクタリゼーションをまとめることで、CO₂ 分子をプローブとした吸着脱離実験を行う必要性がわかってきた。ここで、触媒表面である π 共役系炭素表面はどのような結合、電子状態、そして反応性を有しているのかについて述べる。

π 共役系炭素は様々な構造を取り、0 次元体のフラーレン (図 4.3 (a))、1 次元体のカーボンナノチュー

*¹ g, u は分子軌道におけるパリティ対称性を意味する。g の場合は、分子軸に対して波動関数の位相が奇関数になっていることを意味する。u の場合は分子軸に対して波動関数の位相が偶関数になっていることを意味する。

ブ (図 4.3 (b)), 2 次元体としてグラフェン (図 4.3 (c)), 3 次元体としてのグラファイト (図 4.3 (d)) が同素体として存在している。

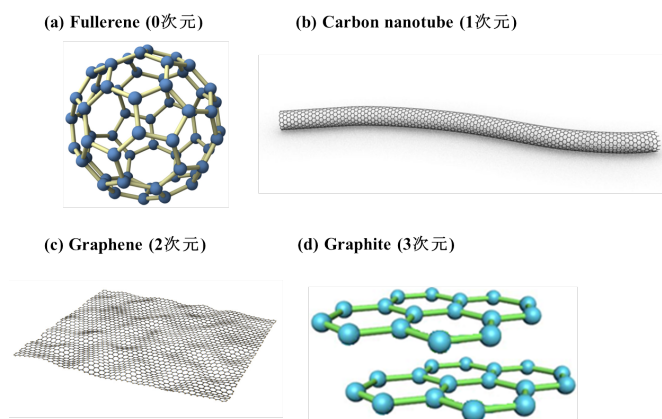


図 4.3 π 共役系炭素材料 (a) フラーレン (b) カーボンナノチューブ (c) グラフェン (d) グラファイト

いずれの物質も、ベンゼン環が敷き詰められたハニカム構造のグラフェンシートが積層または変形した形を取っていることが特徴である。ここで、グラフェンシートを構成しているベンゼンの分子軌道を見てみると、炭素原子の持つ $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 軌道が混成することで sp^2 混成軌道を形成していることが知られている。 sp^2 混成軌道の場合は、軌道が互いに 120° をなすような3本の手として伸びている。(図 4.4 (b) の青色の軌道) 一方、残った $2p_z$ 軌道が伝導性を担い、 π 軌道と呼ばれる。このような軌道をもつ6つの炭素原子が、平面上に六角形状に配置し、環状となったものがベンゼンである。ベンゼンは、ケクレ構造式では交代する二重結合と単結合で表されているが、実際には非局在化しているため電子は特定の結合に寄与していない。非局在化していることを強調するためにベンゼン環を六角形の中に丸を書いた形で表示することがある (図 4.4 (c))。 π 電子が非局在化すると、単なる二重結合・単結合の並びに比べて安定性が高くなる。このように電子を非局在化した環状炭化水素のうち、電子が $(4n+2)$ 個あるものはすべての π 電子が結合性軌道に入るため特に安定性が高くなる。

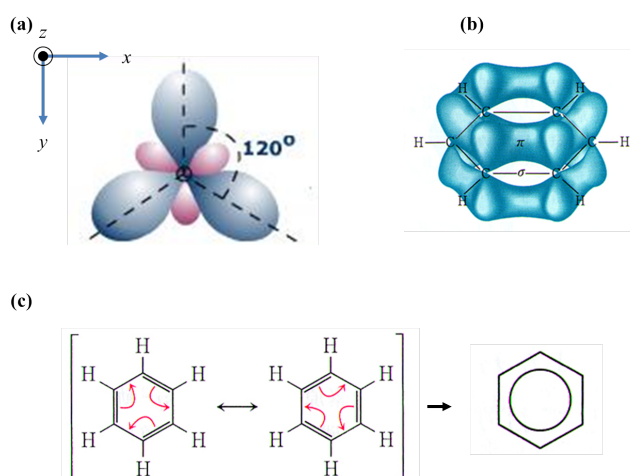


図 4.4 (a) sp^2 軌道の模式図 (b) ベンゼンの π 軌道 (c) ベンゼンの共鳴混成図

最近接原子間の飛び移り積分のみを考慮した Tight-binding model によって計算されたグラファイト

のフェルミ準位近傍のバンド分散図と電子状態密度図を図 4.5(a)、(b) にそれぞれ示す [15]。波数空間の K 点において、価電子帯と導電帯が E_F でクロスしており、半金属の性質をグラファイトが有することがわかる。図 4.5(a) のバンド分散図を波数 k に対して微分した値の逆数、すなわち $(\frac{dE}{dk})^{-1}$ を縦軸に、横軸にエネルギーをプロットした電子状態密度図を図 4.5(b) に示す。これは、電子状態数のエネルギー分布図を示している。グラファイトの特徴として、フェルミエネルギー (E_F) を線対称とした放物線状の電子状態密度をとることが知られている。これは、 π 軌道および π^* 軌道からなる電子状態密度図である。

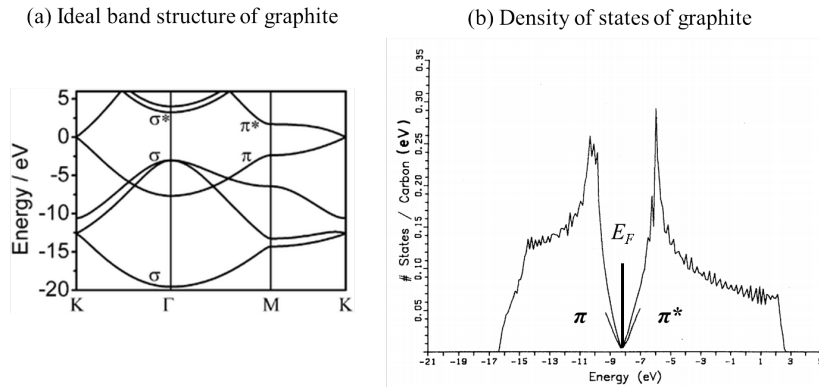


図 4.5 (a) グラファイトのバンド図 (b) グラファイトの電子状態密度図

4.1.5 グラファイトエッジの電子状態 [16]

グラファイトの端、特にジグザグエッジにおいては面内の電子状態密度図 (図 4.5) とは異なることが理論的・実験的に示されている。Fujita らは、グラフェンシートの間である“エッジ”がジグザグ型とアームチェア型の場合に対し、Tight-Binding model を用いて電子状態を計算した。その結果を図 4.6 に示す。図 4.6(a) はエッジの模式図であり、図 4.6(b) はジグザグエッジ、図 4.6(c) アームチェアエッジでのバンド構造の計算結果である。図 4.6(b) および図 4.6(c) より、ジグザグエッジでのみエッジに垂直な方向の波数 k が $\frac{2\pi}{3} \leq |k| \leq \pi$ の範囲で、フェルミエネルギーに平坦なバンド (フラットバンド) が現れていることが分かる。このフラットバンドは、局在化した電子状態が E_F に存在することを示しており、非常に特異的である。また Fujita らは、“エッジ状態”の電子の波動関数の振る舞いについても議論しており、 $k = \pi$ の時には波動関数の振幅が端にのみ存在し、 $k = \frac{2\pi}{3}$ に近づくにつれてエッジと同じ副格子の炭素原子において、エッジに対して垂直方向に減衰しながら波動関数が広がっていく様子を示している。(図 4.6(d))

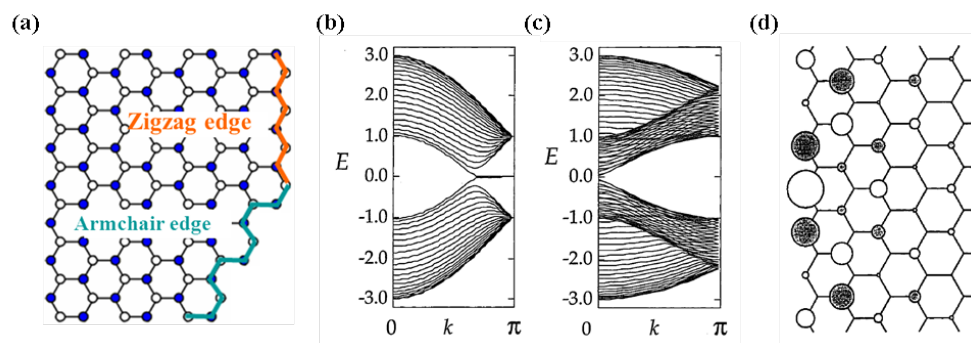


図 4.6 (a) グラファイトエッジの模式図 (b) ジグザグエッジのバンド図 (c) アームチェアーエッジのバンド図 (d) ジグザグエッジにおける波動関数の広がり

グラフェンは化学の立場から見ると、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族炭化水素分子と同じ仲間属する。グラフェンの幾何学構造を少数のベンゼン環から構成される縮合多環系芳香族小分子として考える。ベンゼンは6個の π 電子を持ち、偶数個の π 電子が π 結合軌道に入り、そのスピンの互いに反平行となるため非磁性となる。前述の通り、このような構造の分子では共鳴構造のため、 π 軌道と π^* 軌道の間に大きなエネルギーギャップが発生し π 電子状態が安定化される。この安定構造はケキュレ (Kekulé) 構造と呼ばれる (図 4.7)。しかし、3つのベンゼン環を3角形に縮合すると、エネルギーギャップの中の E_F に「非結合性 π 電子準位」が発生する。この「非結合性 π 電子準位」は閉殻構造を取らず、この状態に収容された1つの π 電子のスピン $S = \frac{1}{2}$ により磁性が発現する。このことは π 電子が奇数個存在し、互いにスピンの反平行となっても相殺できないスピンの1つ残ることからもわかる。この分子の構造を非ケキュレ構造といい、局在スピンを有する非結合状態 (非結合性 π 電子準位) は分子周囲に大きな局所電子状態密度を持つ。このように、 π 電子が奇数個存在する系において、 E_F 付近に局所電子状態をもつ「非結合 π 電子準位」が発生する。上記のジグザグエッジは、非ケキュレ構造を拡張したような類似構造をしており、そこで発生する“エッジ状態”は「非結合 π 電子準位」によるものである。

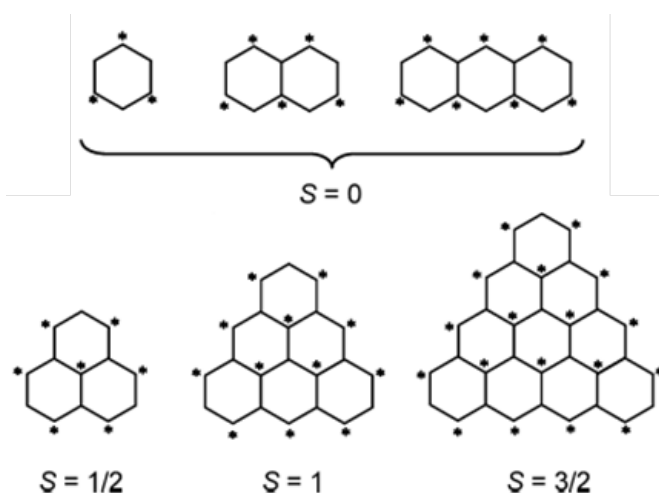


図 4.7 ケキュレ構造 ($S = 0$) と非ケキュレ構造 ($S \neq 0$)

ジグザグエッジで発生する“エッジ状態”の実験的な観測については、Enoki らと Fukuyama らがそれぞれ走査型トンネル分光法 (STS 測定) を用いて成功している。その STM/STS 測定結果を、図 4.8 に

示す。Enoki らは、HOPG を高温で加熱することでエッジに末端されている酸素原子を除去した後、超高真空下での原子状水素を曝露させることで水素終端されたジグザグエッジ及びアームチェアーエッジを作製した [17]。このようなグラフェンシートの水素終端エッジ構造を用い、上述の通り既に理論的には発生が予言されている“エッジ状態”（非結合性 π 電子準位）の実験的な観測を試みた。その結果、室温での STM 像から、明確に定義されたジグザグエッジ及びアームチェアーエッジの観測に成功している。（図 4.8(a) の STM 像）Fukuyama らはジグザグエッジの局所状態密度がグラフェンエッジから内部に向かって減少していることを見出した [18,19]。これは、藤田らの理論計算結果である図 4.6 (d) と一致する結果である。さらに、ジグザグエッジでの STS 測定より、試料バイアス $V_s = 0$ 近傍にシャープな状態密度ピークを得ている。これはまさに、 E_F 近傍に局在化したエネルギー準位、すなわち「非結合性 π 電子準位 (= 非結合性 p_z 軌道)」を実験的に観測したものである。

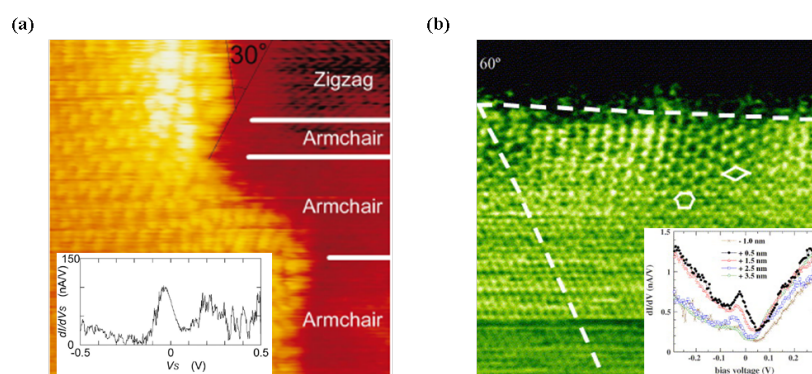


図 4.8 (a)Enoki グループによる HOPG エッジ部位の STM 像 (ジグザグエッジでの STS 結果 (inset)) (b) Enoki グループによる HOPG エッジ部位の STM 像 (ジグザグエッジでの STS 結果 (inset))

4.1.6 欠陥部近傍の電子状態

我々は、エッジだけではなく、HOPG の平面内に欠陥を導入することによって、その欠陥部の周りの炭素原子にエッジ状態と同一な非結合性 p_z 軌道が現れることを見出してきた [20–23]。これまでに観測された非結合性 p_z 軌道が現れた STS 測定結果をまとめた結果を図 4.9 に示す。

グラファイトに原子欠損として点欠陥を導入した場合、 E_F 準位より上の非占有側、 π^* 側に非結合性 p_z 軌道が現れることを見出してきた [20]。点欠陥が HOPG 表面に導入されると、点欠陥真隣の 3 つの炭素原子の π 結合が崩れるため、 π 電子は非結合性 p_z 軌道になる。不対電子としての π 電子がエネルギー的に安定な σ 軌道に流れ込み、 p_z 軌道は空の軌道になる。このとき、 π 電子が流れ込んだ σ 軌道は孤立電子対となるため、点欠陥真隣の炭素原子は負に帯電する。その負電荷の影響をうけて、XPS における chemical shift と同一な理由により、エネルギー準位の不安定化が起こるため、非結合性 p_z 軌道は空の軌道になる。同様なメカニズムで炭素に 3 配位しているグラファイト型窒素の場合にも非結合性 p_z 軌道が空の軌道になる [21]。グラファイト型窒素の場合には、グラファイト型窒素の価電子が安定な π 共役系に流れ込んだため正に帯電しており、その周りの炭素原子はスクリーニング効果で負に帯電する。それと同時に、炭素から見ると窒素は異種元素、すなわち欠陥であるために窒素と結合している 3 つの炭素原子の π 結合が乱れて非結合性 p_z 軌道が生じる。その非結合性 p_z 軌道はスクリーニング効果で生じた炭素原子の負の帯電を受けて不安定化し、本来不対電子である状態が空の非結合性 p_z 軌道へと変化する。ピ

リジン型窒素の場合には、窒素が負に帯電しており、隣の炭素原子が正に帯電する。また、異種元素が導入されたことにより、局所的な π 共役系がほどこけ、非結合 p_z 軌道が現れる。この時、炭素の正電荷を受けてエッジ状態のエネルギー準位が占有側に引き込まれ、電子が詰まった非結合性 p_z 軌道へとなる

本研究室では、グラファイトに金属を蒸着、または層間に侵入させることによって非結合性 p_z 軌道が現れることを見出してきた [22,23]。HOPG 表面に蒸着された Pt 粒子上では、Pt より離れた場所の炭素原子に占有準位側の E_F 付近に状態密度ピークが観測されている [22]。この状態密度ピークは、Pt-C 間の d- π 相互作用に起因するグラファイトの非結合 π 電子準位であると結論している。メカニズムは次のようになる。Pt の d 電子と HOPG 表面の β 炭素 (第2層の炭素原子と結合していない炭素原子) が化学結合を生成し、 α 炭素原子が非結合性 p_z 軌道を有する。その発生した非結合性 p_z 軌道が共鳴伝搬していることが考えられる。HOPG 表面に K を侵入させた場合にも、 E_F 準位より下の占有準位側に非結合性 p_z 軌道が現れる [23]。エネルギーシフトするメカニズムは次のようになる。カリウムから電子供与されたグラファイトは部分的に π 結合が解除されるために局所的に非結合性 p_z 軌道が生成する。それと同時に、カリウムからの電子がグラファイトの反結合性軌道の π^* 軌道に供与され、グラファイトの E_F 準位が真空準位へと近づく。これにより、グラファイト全体の π および π^* バンドの中心位置は真空側にシフトする。その一方で、カリウム近傍に形成された部分的な非結合性の p_z 軌道の E_F 準位はシフトしないため、電子が詰まった準位へ変化すると結論づけた。

これまで述べてきたことを表 4.1 にまとめた。占有側の π バンド側には非結合性 p_z 軌道が現れた場合、電子が詰まった準位を意味しているために Lewis 塩基性を示すことが期待される。その一方で、非占有側の π^* 側に非結合性 p_z 軌道が現れた場合には、電子が空の準位を意味しているために Lewis 酸性を示すことが考えられる。実際に、K/HOPG の系では酸素分子吸着が起こり [24]、点欠陥を導入した HOPG 表面においてはアンモニア分子が吸着することがそれぞれわかっている [25]。前者の酸素分子は既に述べたように電子求引性の気体分子であるため、K/HOPG 表面には Lewis 塩基性が付与されていることが考えられる。その一方で、後者は Lewis 塩基性の気体分子であるため、点欠陥を導入した HOPG 表面には Lewis 酸点が形成していることが考えられる。したがって、たしかに非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置とその反応性に相関があるように見える。

炭素表面を活性化して触媒として機能させるには欠陥導入が必要なのだが、その本質は欠陥部近傍に現れる非結合性 p_z 軌道に由来すると我々は考えている。本章では特に、ピリジン型窒素近傍の炭素原子の Lewis 塩基性を有するかどうかを CO₂ 分子の吸着脱離実験から明らかにすることを試みた。また、我々はこのようにして、欠陥部近傍の炭素原子とその反応性を系統的に調べ上げることによって、原子レベルでの炭素の表面化学の構築を試みている。

表 4.1 欠陥近傍部の炭素原子に現れる非結合性 p_z 軌道

欠陥	ピーク位置	エネルギーシフトの起源	期待される反応性	伝搬するか否か
点欠陥	+150 ~ +300 mV	炭素原子の σ 軌道の負電荷	Lewis 酸性	非等方的に伝搬
グラファイト型窒素	+500 mV	スクリーニング効果による炭素原子の負電荷	Lewis 酸性	等方的に伝搬
ピリジン型窒素	-400 mV	スクリーニング効果による炭素原子の正電荷	Lewis 塩基性	等方的に伝搬
Pt 粒子近傍	-80 mV	d- π 混成軌道	Lewis 塩基性	Pt 粒子近傍の炭素原子に伝搬
層間 K 近傍	-80 ~ -150 mV	K 原子の電子供与	Lewis 塩基性	等方的に伝搬

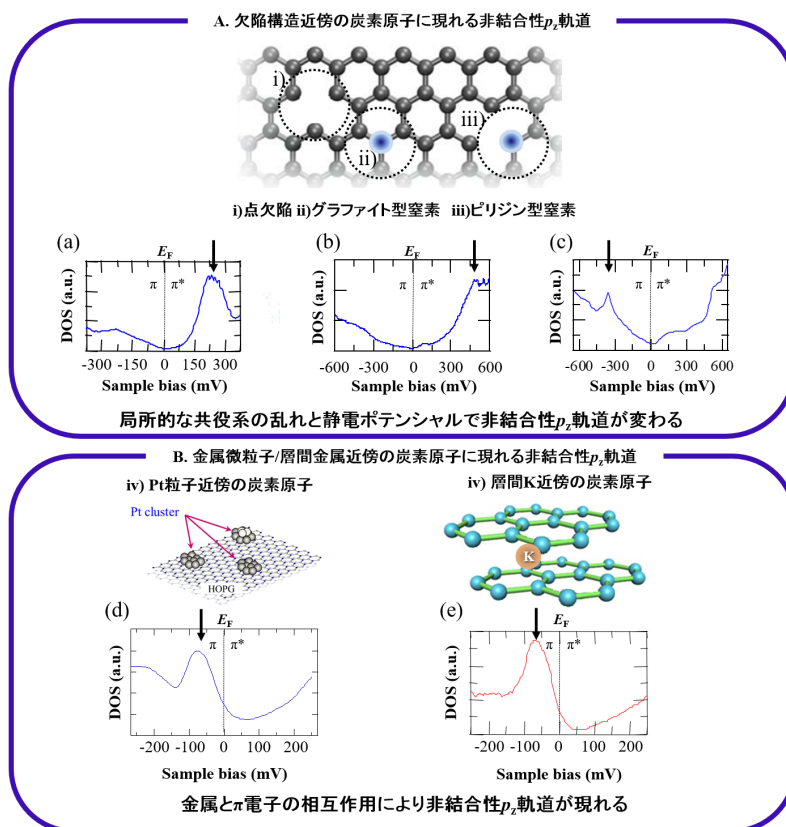


図 4.9 (a) 点欠陥近傍の STS 結果 (b) グラファイト型窒素近傍の STS 結果 (c) ピリジン型窒素近傍の STS 結果 (d) Pt 微粒子近傍の STS 結果 (e) 層間 K 近傍の STS 結果

4.2 研究目的

本研究の目的は 2 つあり、下記のように定めた

1. ピリジン型窒素がその近傍の局所的な炭素原子に与える酸/塩基性への影響を CO₂ 吸着実験より明らかにすること
2. 窒素ドーピング π 共役系炭素表面への CO₂ 吸着特性を明らかにすること

1. および 2. を通して、研究背景で述べてきたように、グラファイト系炭素表面の局所的な反応性は非結合性 p_z 軌道が担っているという仮説を実証することも試みた。

4.3 実験手順

試料としては、前章と同じように 4 種のモデル触媒 (*clean*-HOPG、*edge*-HOPG、*grap*-HOPG、*pyriN*-HOPG) と実触媒として窒素ドーピンググラフェン粉末 (N-GNS) を用いた。それぞれ試料を XPS および TPD によって試料表面の窒素種および CO₂ 吸着特性を評価した。

4.3.1 実験項

昇温脱離実験 (粉末試料)

粉末試料用の CO₂ 昇温脱離実験は BELCAT-A(日本マイクロトラックベル) を用いて行われた。BELCAT-A の検出器には四重極質量分析器が取り付けられており、本論文では脱離 CO₂ のシグナルとして、 $m/e = 44$ のシグナル強度を CO₂ の脱離信号として採用した。昇温脱離実験の前処理シーケンスを図 4.10 に示す。まず、10 分間の He flow により He 置換を行う。その後、10 K/min の昇温速度で 510 °C まで昇温し、その温度で 30 分間保持することによってアニール処理を行った。アニール処理後、液体窒素 (LN₂) により試料を室温 (25°C) 程度まで冷却し、CO₂ 曝露を行った。キャリアガスには 30 sccm の He を使い、背圧 1atm の CO₂ ガスを 50 sccm を流通させることで CO₂ 曝露を行った。CO₂ の曝露量の制御は CO₂ の流通時間を制御することによって行った。

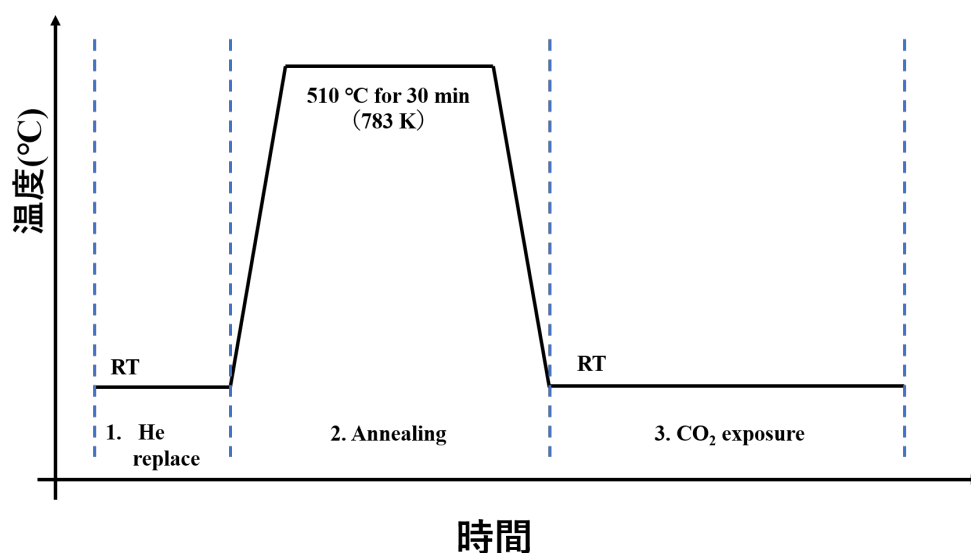


図 4.10 CO₂TPD 前の前処理シーケンス (実験開始から TPD 直前まで)

昇温脱離実験 (モデル HOPG 試料)

モデル試料表面の CO₂ TPD 実験は、本研究室自作の超高真空チェンバー (TPD chamber) 内で行われた。既に 2 章の装置構成の項で詳細を述べたため、説明は省く。試料の前処理として、サンプルを測定室に導入後、900 K で 2 hr の加熱処理を行うことによって試料表面の清浄化を行った。その後、室温まで試料を放冷し、バリアブルリークバルブによって CO₂ の曝露を行った。1 L = 1×10^{-6} Torr sec⁻¹ と定義し、CO₂ 導入時のチェンバー内の圧力と導入時間によって CO₂ の曝露量を制御した。昇温速度は、フィラメントに印加する電流量によって制御され、0.6 or 0.3 K sec⁻¹ で TPD を行った。

XPS 測定

実触媒、モデル触媒それぞれの表面窒素種の測定のためには XPS を用いた。以下にその条件を記す。

X 線源: MgK α or AlK α

E_{pass} (パスエネルギー): 10 eV

測定時表面温度: 室温

測定時真空度: 2×10^{-9} Torr

吸着 CO₂ の化学状態および CO₂ が吸着したときの N-GNS 表面の窒素の化学状態を調べるため、N-GNS を HOPG 表面に担持させた試料 (N-GNS/HOPG) に CO₂ を曝露させ、その CO₂ 吸着前後の XPS 測定を試みた。N-GNS の場合、広い比表面積を有しているため CO₂ を吸着させた際に高感度でその変化が測定できることが期待できる。また、HOPG 表面の加熱を通して、N-GNS を超高真空下で加熱することができる。N-GNS の担持には、次のような物理的な吸着法を採用した。

1. N-GNS をスパチュラー一杯分 HOPG 表面に載せる
2. アルミホイル上で N-GNS が乗っている面をこすりつけた
3. HOPG を軽く叩き、弱く担持している N-GNS を落とした
4. 2.-3. を数回繰り返し、目視で粉末試料が HOPG 表面に固定化されていることを確認した

実際に、N-GNS が HOPG 表面に担持されているかどうかは、XPS 測定によって N 原子が検出されるかどうかによって判断した。CO₂ の曝露は、1 atm の CO₂ ガスを XPS の試料室に導入し、12 時間静置させることによって、検出には十分な量の CO₂ を N-GNS 表面に吸着させた。なお、CO₂ 曝露時の試料表面温度は室温 (300 K) 近傍である。

4.4 実験結果

4.4.1 キャラクタリゼーション結果 (XPS)

N-GNS 試料の XPS 測定結果を図 4.11 に示す。図 4.11(a) は wide scan の測定結果である。O 1s、N 1s、C 1s の領域に鋭いピークが検出されていることから、金属不純物は存在せず試料表面は C、N、O だけで構成されていることがわかる。図 4.11(b) は O 1s、N 1s、C 1s の XPS 結果である。O 1s ピークから原子濃度を算出すると 4.6 at. % 存在し、表面酸素官能基に由来している。N 1s ピークは 398.5 eV のピリジン型窒素由来のピークが支配的に存在し、原子濃度としては 3.7 at. % 存在している。ピーク分離を行い、各窒素種がどれだけ存在しているかを算出すると、ピリジン型窒素が 63 % (2.3 at. %)、ピロール型窒素が 23 % (0.9 at. %)、グラファイト型窒素が 14 % (0.5 at. %) 存在していることがわかった。C 1s ピークは 284.6 eV のピークが支配的に存在し、表面の炭素の大部分は sp^2 結合の炭素であることを意味している。

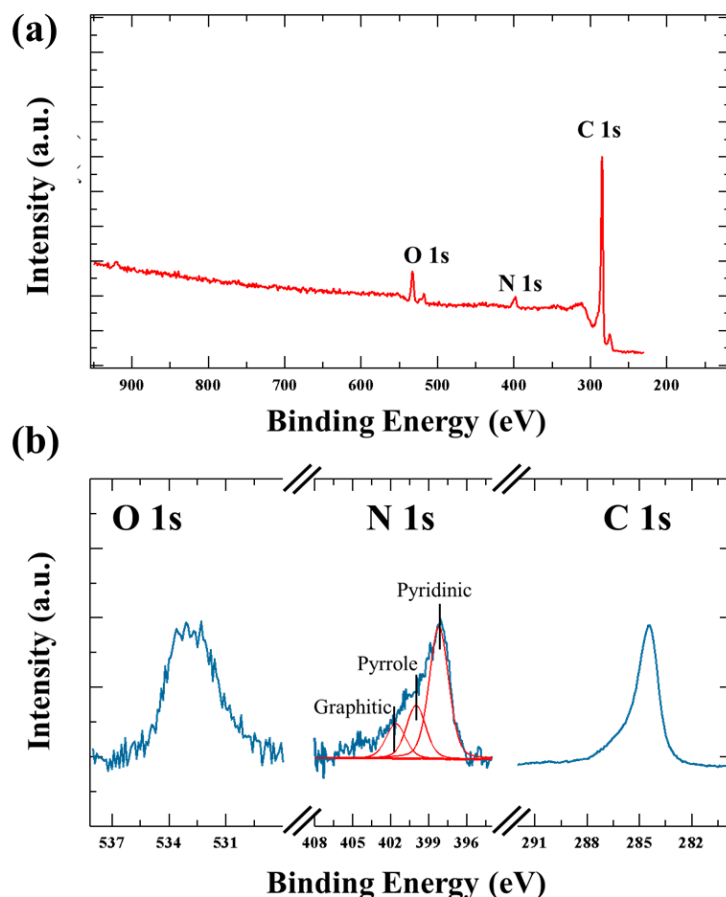


図 4.11 N-GNS 試料の XPS 測定結果 (a) wide scan (b) O 1s, N 1s, C 1s narrow scan

4.4.2 CO₂ TPD 実験 (粉末試料)

CO₂ TPD の実験結果を図 4.13 に示す。CO₂ の曝露量は曝露時間によって制御した。CO₂ の曝露量 0

分における TPD スペクトルからは CO₂ の脱離ピークが観測されなかったことから、

1. バックグラウンドからの CO₂ 脱離はないこと
2. 熱分解時に CO₂ として脱離する表面酸素官能基は前処理によって除去されていること^{*2}

の2つがわかる。

曝露時間を増やすにしたがって CO₂ の脱離ピーク強度が大きくなる傾向が示された。これは CO₂ の曝露量が増えるにつれて表面に吸着した CO₂ の数が増え、脱離してくる CO₂ の数が増えたことに対応している。脱離ピークのスペクトルの形状を見てみると、どの曝露量においてもほぼ同一であることがわかった。また、脱離ピーク温度もほとんど一定であることがわかった。これは CO₂ の脱離の次数が1次であることを示唆している^{*3}。脱離の次数が1次で且つピーク温度が表面吸着量に依存しない場合、吸着分子間に引力や反発力といった相互作用がなく、吸着分子が独立して表面に存在していることが示唆される。例えば、Pd(111) 表面に吸着した CO 分子の TPD スペクトルは、CO 分子の表面被覆率が増えるに連れて低温側への脱離成分が増加することが報告されている。これは、超構造を形成している吸着 CO 分子間に働く反発相互作用に由来していると考えられている [31]。したがって、N-GNS 表面に吸着した CO₂ 間に引力/反発相互作用は存在せず、また吸着種がアイランドや超構造を形成していないことが考えられる。

^{*2} 具体的にはラクトン基、アンヒドリド基、カルボキシル基それぞれが加熱時によって熱分解し CO₂ として表面から脱離してることが知られている [26–30]。

^{*3} TPD スペクトルにおいて、脱離ピークの被覆率依存の傾向から次数が定性的に理解することが出来る。シミュレーションによって、脱離の次数を変化させたときに対応する TPD カーブの振る舞いを図 4.12 に示す。脱離次数としては 0、0.5、1、2 次の脱離が報告されており、それぞれの傾向とその解釈が次のようにまとめられている。

- 0 次：表面から吸着種が昇華するときに対応する。被覆率が異なる TPD でスペクトルにおいて共通の立ち上がり端 (リーディングエッジ) を有する
- 0.5 次：表面から吸着種アイランドが脱離するときに対応する。被覆率が大きくなるにつれて高温側へ脱離ピーク温度がシフトする。
- 1 次：表面から化学吸着種が脱離するときに対応する。脱離ピーク温度が被覆率に依存しない。
- 2 次：表面で会合反応 (e.g. $H_{(a)} + H_{(a)} \rightarrow H_2(g)$) によって脱離するときに対応。被覆率が大きくなるにつれて脱離ピーク温度が低温側にシフトする。

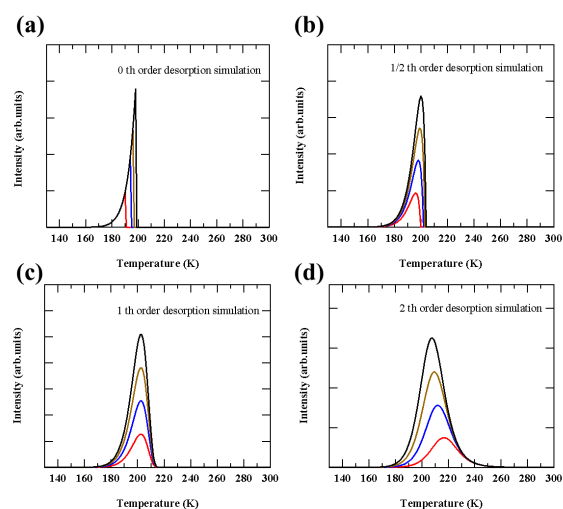


図 4.12 TPD における脱離の次数依存：(a) 0 次脱離 (b) 0.5 次脱離 (c) 1 次脱離 (d) 2 次脱離

次の Redhead 式に TPD 測定における CO₂ の脱離ピーク温度と昇温速度を代入することによって CO₂ の吸着エネルギー (E_{ads}) を概算した [32]。

$$E_{ads} = RT_p \left(\ln \frac{\nu T_p}{\beta} - 3.64 \right) \quad (4.1)$$

ここで、 R は気体定数 ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T_p は脱離のピーク温度 (380 K)、 ν は前指数因子 ($1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$)、 β は昇温速度 (0.16 K sec^{-1}) である。この結果、CO₂ の吸着エネルギーは 113 kJ mol^{-1} であることがわかった。強い化学吸着系の CO/Pt 表面における吸着エネルギーは $100 - 130 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることが報告されている [33–36]。したがって、N-GNS 表面に CO₂ は試料表面原子と化学結合を形成する化学吸着していることが、吸着エネルギーの値から考えられる。この解析結果から、CO₂ 分子は Lewis 酸性の分子であるため、N-GNS 表面には Lewis 塩基点が形成していることが示唆される。N-GNS 表面と CO₂ 間でどのような化学結合が生成しているのかについては、考察の節で議論する。

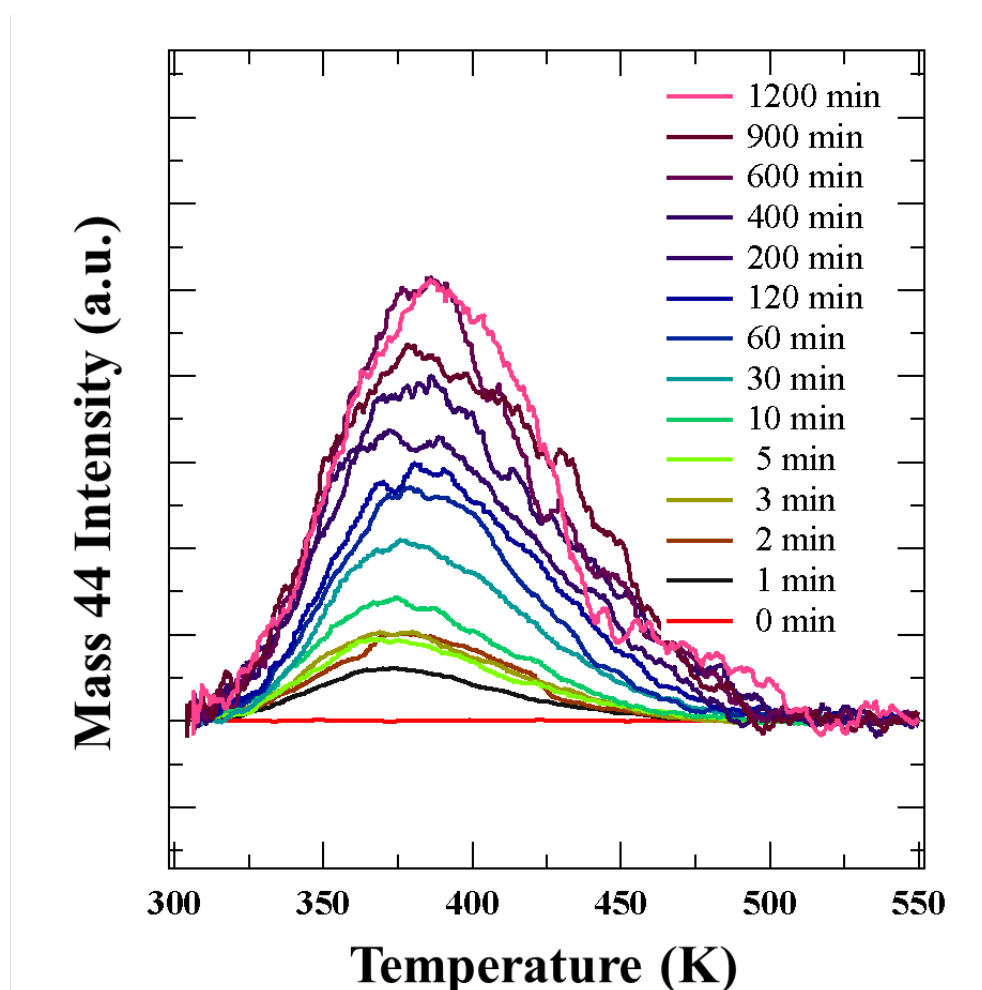


図 4.13 N-GNS 粉末試料の CO₂-TPD 結果 (CO₂ 曝露時間 (0 ~ 1200 分) CO₂ 曝露温度 : 300 K)

CO₂ TPD スペクトルを行った実験シーケンスを横軸として、左縦軸に CO₂ 脱離ピーク面積、右縦軸に CO₂ 曝露時間をプロットした結果を図 4.14 に示す。CO₂ の曝露時間によく対応して、CO₂ の脱離ピーク面積が増減していることがわかる。この一連のプロットの中から、CO₂ 曝露時間が 60 分の時の各 TPD スペクトルと脱離強度面積を抜き出してプロットした結果を図 4.15 に示す。CO₂ の脱離強度面積は CO₂-TPD の実行回数に依存せず、ほとんど一定であることがわかった。このことから、CO₂ の吸着プロセスは可逆的で、N-GNS 表面に分子状で吸着/脱離していることが示唆される。

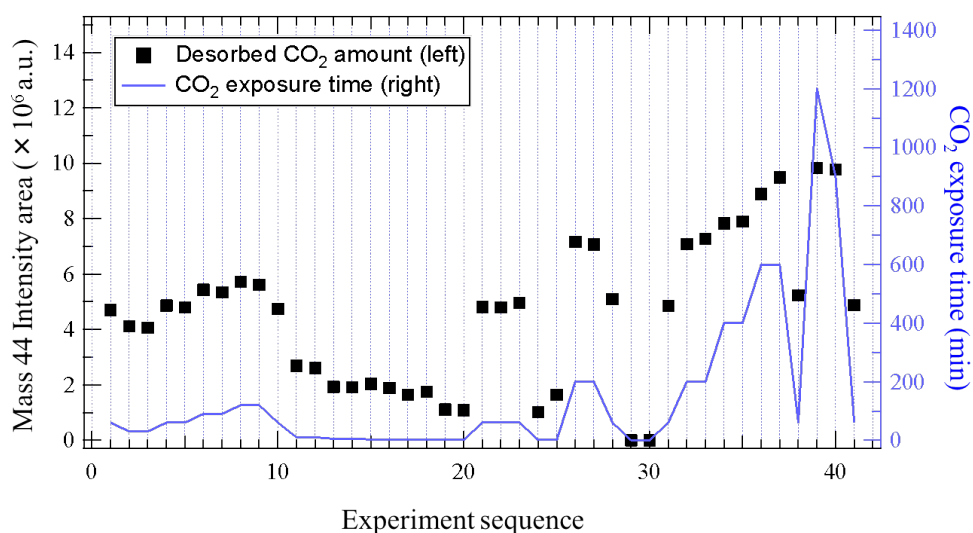


図 4.14 CO₂-TPD における実験シーケンスごとの CO₂ 脱離量 (黒四角、左軸) と CO₂ 曝露時間 (青実線、右軸)

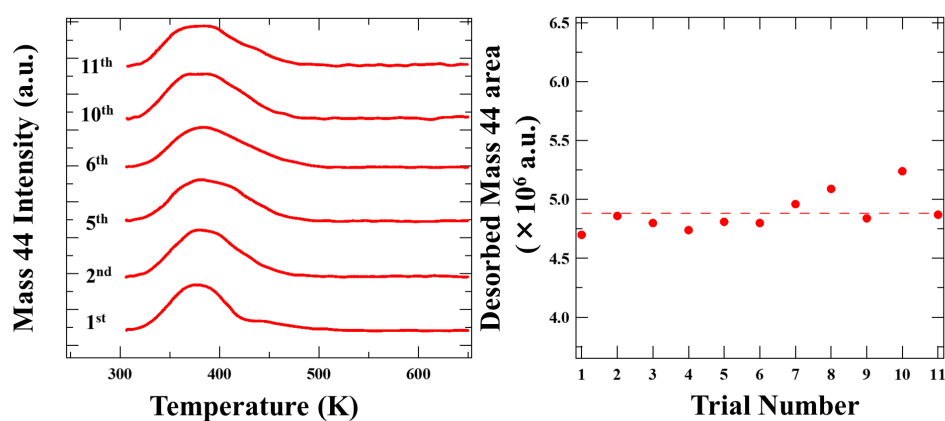


図 4.15 60 min 曝露における CO₂ の実験回数依存

図 4.13 における各 TPD カーブの CO₂ 脱離量を CO₂ 曝露量に対してプロットした uptake curve を図 4.16 に示す。縦軸が CO₂ 脱離量 (mmol/g) に対応し、横軸が CO₂ 曝露量に対応する。縦軸の CO₂ 脱離量は得られた TPD スペクトルのピーク面積を定量化することによって変換した。また、CO₂ の曝露時間を CO₂ の衝突回数に対応するラングミュアー (L) へと変換した。各変換の詳細は本章の付録に記載した。

uptake curve から CO₂ の脱離量はおよそ CO₂ 曝露時間 900 分の時点で飽和していることがわかった。uptake curve において、初期吸着段階の傾きに沿った直線と飽和吸着量時におけるプロット点を基準に横軸に対して平行の直線を作図した (図 4.16 内点線)。この交点における曝露量は、吸着速度が表面の被覆率に依存しないと仮定した場合に、CO₂ を N-GNS 表面に飽和吸着させるために必要な曝露量 (衝突回数) に対応する。したがって、この値の逆数は初期吸着確率 (S_0) に対応する。CO₂ の S_0 を求めた結果、 4.4×10^{-13} であることがわかった。

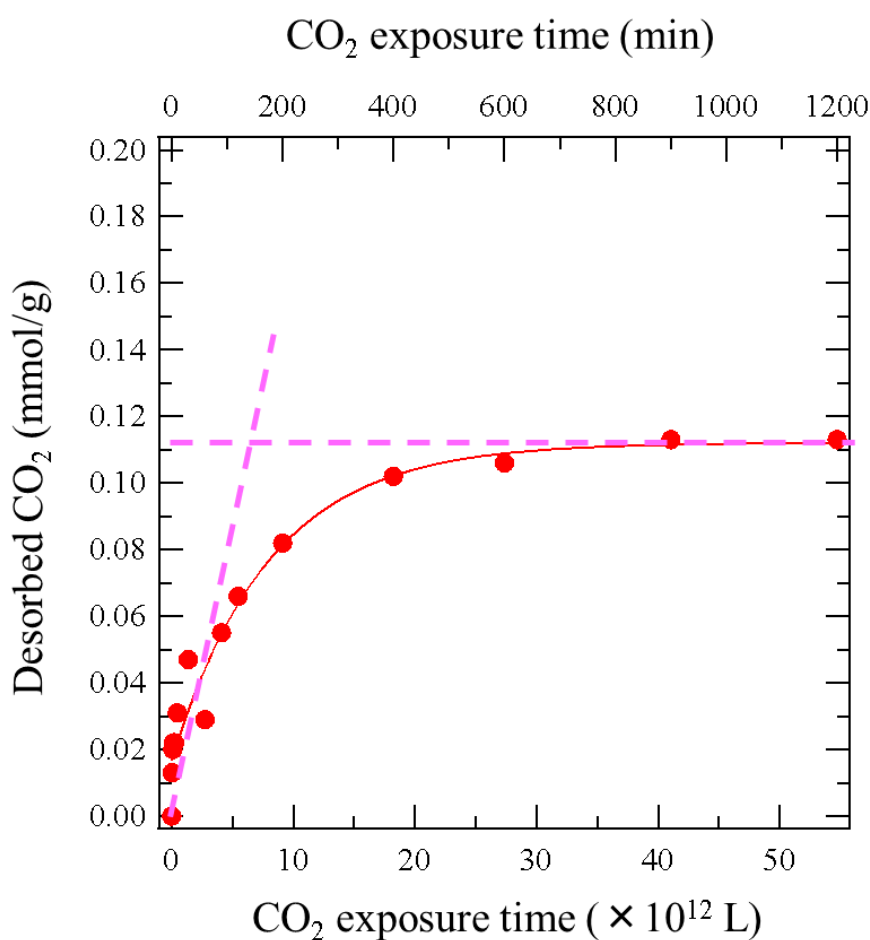


図 4.16 窒素ドーピンググラフェン表面の CO₂ uptake curve

4.4.3 CO₂ TPD 実験 (モデル HOPG 試料)

各モデル HOPG 表面の C 1s と N 1s スペクトルを図 4.17(a) 示す。*clean*-HOPG、*edge*-HOPG 表面の C 1s スペクトルは 284.6 eV のピークが支配的であり、この結合は sp^2 結合の炭素原子に由来する。すなわち、 π 共役系が支配的に形成していることを意味する。2 つの試料からは N 1s 強度ピークは観測されず、*clean* および *edge* HOPG には窒素が全くドーピングされていない表面であることを意味する。

grap-HOPG の窒素濃度は、0.3 at.%, 0.8 at.%, 1.2 at.% と作り分けた。試料表面の C 1s スペクトルは、*clean*-HOPG のそれと同様に、284.6 eV のピークが支配的であることがわかった。これは、窒素ドーピングされつつもグラファイト表面の π 共役系は保持されていることを意味している。N 1s スペクトルピークはどの濃度においても 401.3 eV のピークが支配的であり、グラファイト型窒素が支配的に HOPG 表面に存在していることがわかった。

pyri-HOPG 表面の窒素濃度は 2.4 at. % である。N 1s スペクトルは 398.5 eV が支配的に存在し、ピリジン型窒素が支配的に存在していることを意味する。*pyri*-HOPG 表面の C 1s スペクトルは、清浄 HOPG のそれと同様に、284.6 eV のピークが支配的であることがわかった。*pyri*-HOPG の C 1s スペクトルを *clean*-HOPG のそれと比較すると、285 - 286 eV にかけてピークショルダーが現れていることがわかった。文献によると、286 eV 近傍に現れる成分は C-N 結合ピークに由来することが報告されている [37,38]。また、ピリジン分子内に存在する C 1s 結合エネルギーは 285.5 eV を有することが報告されている [39]。これらのことから、*pyri*-HOPG 表面で観測された C 1s ショルダーはピリジン型窒素に結合している炭素に由来していることが考えられる。 sp^2 C=C の結合エネルギー 284.6 eV に比べてポジティブシフトしている理由としては、窒素の電気陰性度が炭素の電気陰性度より大きいため炭素の電子密度がより少なくなっているからであることが考えられる。^{*4}。

調製した各モデル表面それぞれの CO₂-TPD 結果を図 4.17(b) に示す。CO₂ 曝露はすべて試料表面温度室温で行われた。*clean*-HOPG、*edge*-HOPG、*pyri*-HOPG には 1000 L の CO₂ を曝露させ、*grap*-HOPG には 5000 L の CO₂ を曝露させた。CO₂-TPD を測定した結果、*clean*-HOPG、*edge*-HOPG、*grap*-HOPG いずれにおいても CO₂ の脱離ピークは観測されなかった一方で、約 360 K を中心とする明瞭な CO₂ の脱離が *pyri*-HOPG 表面から観測された。したがって、CO₂ 吸着する Lewis 塩基点はピリジン型窒素の導入によって形成されることが明らかとなった。

溝掘りを行った試料 (*edge* & *pyri*-HOPG) の光学顕微鏡像と原子間力顕微鏡 (AFM) 像をそれぞれ図 4.17(c) と (d) に示す。Ni パターンマスクにそった規則的なパターンが HOPG 表面に形成していることが光学顕微鏡像によってわかった。その深さを AFM によって測定した結果、約 1 μ m 程度であることがわかった。

*4

- 窒素の電気陰性度：3.0
- 炭素の電気陰性度：2.5 [43]

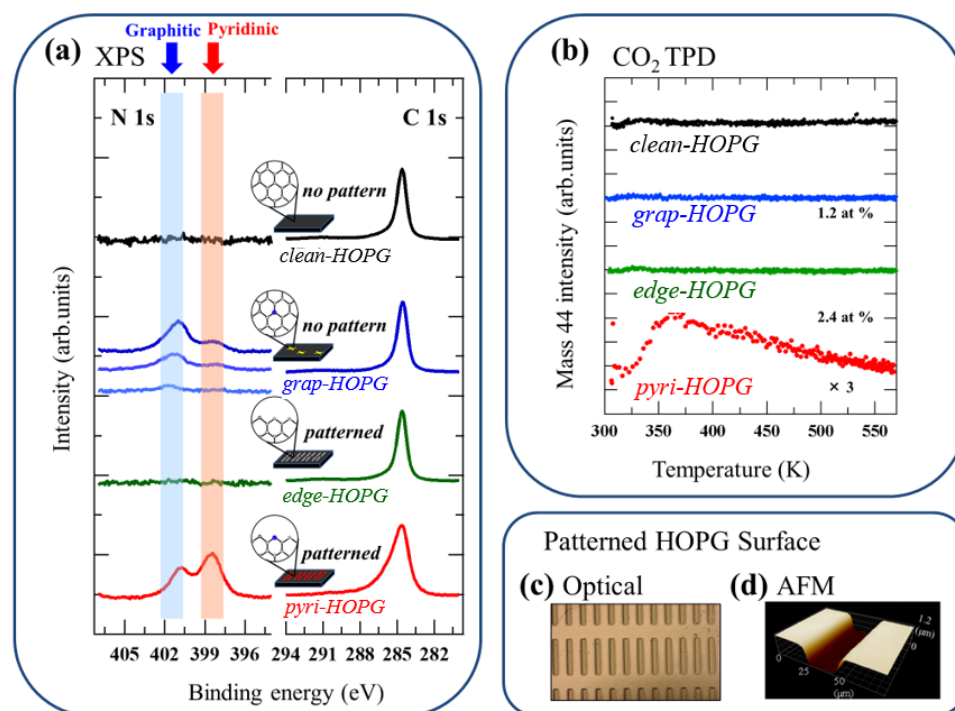


図 4.17 モデル試料表面のキャラクタリゼーション実験結果 (a)XPS C 1s & N 1s スペクトル結果 (*clean*、*edge*、*grap*、*pyri*-HOPG 試料) (b) CO₂ TPD 結果 (*clean*、*edge*、*grap*、*pyri*-HOPG 試料) (c) 溝堀試料の光学顕微鏡像 (d) 溝堀試料の原子間力顕微鏡像

pyri-HOPG 表面を用いて CO₂ TPD の曝露量依存性を測定した結果を図 4.18(a) に示す。CO₂ 曝露量は 10 L から 1000 L まで変化させて測定した。CO₂ の曝露量が増えるにつれて、脱離 CO₂ の強度が大きくなっていることがわかる。どの曝露量においても CO₂ 脱離ピークの形状に明瞭な変化はなく同一であることがわかった。脱離のピーク温度も同様に曝露量に対してほとんどシフトせず、平均を取ると 364 K であることがわかった。このことより、実触媒と同様に、モデル表面からの CO₂ の脱離の次数は 1 次であることが考えられる。

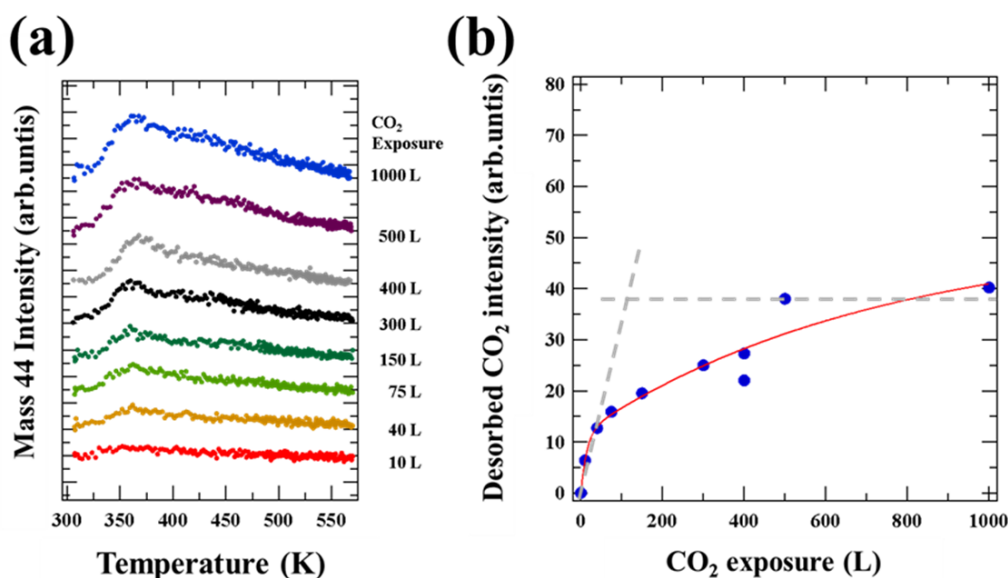
実触媒の場合と同様に edhead 式 4.1 に脱離のピーク温度 (364 K) と昇温速度 (0.6 K sec⁻¹) を代入することによって *pyri*-HOPG 表面への CO₂ の吸着エネルギー (E_{ads}) を概算した [32]。この結果、CO₂ の吸着エネルギーは 101 kJ mol⁻¹ であることがわかった。この値は、実触媒で得られた CO₂ の吸着エネルギー (113 kJ mol⁻¹) と概ね一致することから、ORR の場合と同様に、同一な Lewis 塩基点がピリジン型窒素の存在によって形成されていることが示唆される。

図 4.18(a) における各 CO₂ 曝露量における TPD 脱離面積を縦軸に、CO₂ 曝露量をプロットした uptake curve を図 4.18(b) に示す。CO₂ 脱離量は 500 L で飽和していることがわかった。実触媒の場合と同様な手順を用いて、uptake curve から S_0 を求めた結果、 $S_0 = 0.01$ であることがわかった。この値は、実触媒表面で得られた S_0 と著しく異なることがわかった。

文献で報告されている金属や酸化物表面に対する CO₂ 初期吸着確率を表 4.2 に示す。Cu(110) や MgO(001) に対する初期吸着確率は 10⁻¹ 程度のオーダーである一方で、*pyri*-HOPG に対するそれは一桁低いことがわかった。この低い初期吸着確率については、考察の項で議論する。

表 4.2 様々な基板への CO₂ 初期吸着確率の比較

基板	初期吸着確率	試料	文献
N-GNS	4.4×10^{-13}	粉末	this study
<i>pyri</i> -HOPG	0.01	HOPG	this study
ZnO-Zn	0.73	単結晶	[40]
Cu(110)	0.43	単結晶	[41]
MgO(001)	0.72	単結晶	[42]

図 4.18 (a) *pyri*-HOPG 表面における CO₂TPD の CO₂ 曝露量依存性 (0 ~ 1000 L) (b) 図 4.18(a) の uptake curve

4.4.4 N-GNS/HOPG 表面の CO₂ 吸着実験結果

N-GNS/HOPG 表面の XPS スペクトルを図 4.19 に示す。加熱処理前、すなわち試料導入直後の C 1s、N 1s、O 1s XPS スペクトルを青線に示す。C 1s スペクトルは 284.6 eV のピークが支配的であり、HOPG と N-GNS 両方の信号を含んでいることが考えられる。N 1s スペクトルでは 398.5 eV のピークが支配的なスペクトルが観測された。へき開した HOPG 表面には窒素が含まれないことから、N-GNS 試料が HOPG 表面に担持されていることを示している。また、N-GNS 単体と N-GNS/HOPG の N 1s スペクトルを面積を規格化して比較した。その結果、両者に変化はなく、元の N-GNS の構造を維持した状態で HOPG 表面に担持されていることがわかった*⁵。

前処理として行なった 300 °C 15 分間の加熱処理後に対応する各元素のスペクトルを赤線で示す。C 1s 及び N 1s スペクトルにおいては、加熱前後でほぼ同一で、加熱による変化は観測されなかった。O 1s スペクトルではピーク強度の減少が観測され、N-GNS 表面に存在する酸素官能基の脱離または表面に吸

*⁵ 比較したスペクトルは appendix に記載した (図 4.32)

着していた気体分子の脱離に対応することが考えられる。加熱後において残った O 1s スペクトルは、熱的に安定な酸素官能基が残っていることを意味している。加熱後の C、N、O の濃度はそれぞれ 95.0 at. %、3.2 at. %、1.8 at. % である。

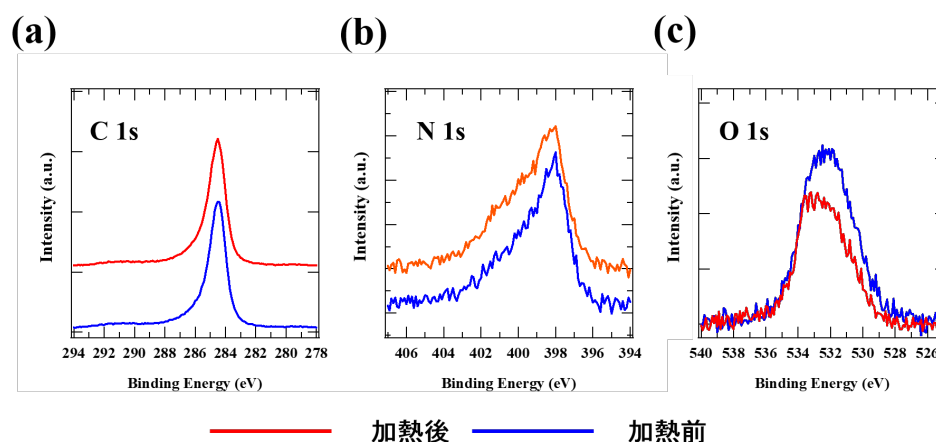


図 4.19 300 °C 15 分間の加熱処理前後の N-GNS/HOPG 表面における XPS 結果 (a) C 1s スペクトル、(b) N 1s スペクトル、(c) O 1s スペクトル

加熱処理した後の N-GNS/HOPG 試料に CO₂ 曝露した前後の O 1s、N 1s スペクトルを図 4.20 に示す。O 1s スペクトルにおいては、CO₂ 曝露前後で明瞭な強度増加が観測された。増加成分を明瞭に解析するため、曝露前後の差分スペクトルを算出した。その結果、531.5 eV を中心とする明瞭なピークが現れた。吸着 CO₂ の量を差分スペクトルの強度から見積もった結果、約 0.3 at. % に相当する量の CO₂ が吸着していることがわかった。

図 4.20(a) の O 1s 差分スペクトルが吸着 CO₂ であることを確かめるため、まずは加熱の応答を測定した。具体的には、試料表面を逐次加熱し、各温度までアニールした後の差分 O 1s スペクトルの変化を測定した。その結果を図 4.21(a) に示す。加熱温度の領域は 310 K から 577 K までとした^{*6}。表面温度の上昇に伴って、差分 O 1s スペクトルの強度が単調に減少していることがわかる。各温度での表面 CO₂ の濃度をプロットした結果を図 4.21(b) に示す。加熱時の温度の振る舞いを TPD と比較するために、図 4.21(c) に示した CO₂ TPD から表面吸着 CO₂ の温度変化を算出し、黒の実線としてプロットした^{*7}。その結果、TPD から求めた加熱時の振る舞いと XPS で得られた加熱時の振る舞いがよく一致していることがわかった。したがって、図 4.20 (a) で得られた差分スペクトル成分は吸着した CO₂ に由来していると考えられる。また、加熱によって新しいピーク成分が観測されていないことや顕著なエネルギーシフトが観測されていないことから、吸着 CO₂ は CO に熱分解せずに分子状のまま脱離していることが示唆

^{*6} 各温度まで 5 ~ 10 K min⁻¹ で加熱した。この実触媒の TPD 測定時の昇温速度 (10 K min⁻¹ と概ね対応している)。各温度到達後 10 ~ 30 秒保持後、加熱を停止し N 1s、O 1s の測定をおこなった。加熱を停止した理由は、XPS 測定中の CO₂ の脱離を防ぐためである。

^{*7} 表面吸着 CO₂ の温度変化は次のようにして求めた。

1. CO₂ TPD スペクトルを温度の関数として積分した。これは各温度まで、どれだけ CO₂ が脱離してきていたのかに対応する。
2. 1. で得られた積分スペクトルから脱離が終わった時の値 A_{desorb} を求めた
3. 2. で求めた A_{desorb} から積分スペクトルを差し引いた。このようにして得られたスペクトルは各温度において表面にどれだけ CO₂ が残っているのかに対応する。

される。これは TPD の結果が再現よく繰り返し測定されるという結果 (図 4.14) とよく対応している。

CO₂ 吸着前後の N 1s スペクトルを図 4.20(b) に示す。CO₂ 曝露前後において、N 1s スペクトルに明瞭な変化は観測されていないことがわかる。CO₂ 曝露後の N 1s スペクトルから、CO₂ 曝露前の N 1s スペクトルを差し引いた差分スペクトルにおいても明瞭なピーク成分が現れていない。このことから、CO₂ が吸着する Lewis 塩基点はピリジン型窒素自体ではなくその周辺の炭素原子に存在していることが考えられる。

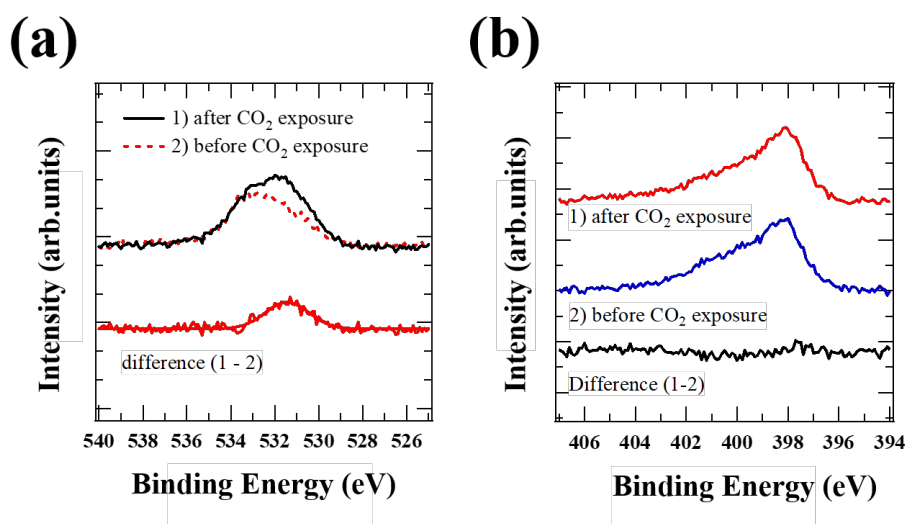


図 4.20 CO₂/N-GNS/HOPG 表面における XPS 結果 (a) O 1s スペクトル、(b) N 1s スペクトル

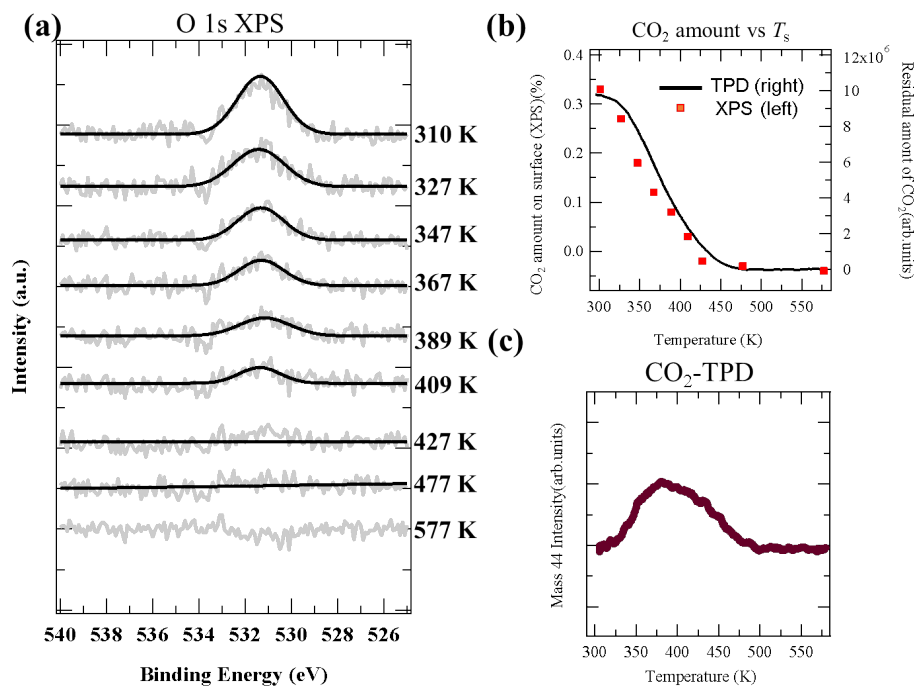


図 4.21 (a) 各加熱温度の差分スペクトル (b) 吸着 CO₂ 濃度の温度依存性 (c) (b) のプロットに使用した TPD データ

表 4.3 基板に吸着した CO₂ の O 1s 及び C 1s 結合エネルギーの表

substrate	O 1s 結合エネルギー (eV)		C 1s 結合エネルギー (eV)		文献
	chemisorbed	physisorbed	chemisorbed	physisorbed	
N-GNS	531.5				This study
Graphene/SiC(0001)		534.7		291.0	[44]
Gaseous CO ₂	540.8			297.5	[45]
K/Cu(111)	532.0	536.1			[46]
K/Rh(111)	532.8		290.5		[47]
Rh(111)		534.7		292.0	[47]
Cu(211)	531.2	535.5	298.8	292.5	[48]
Cu(poly)		534.8		291.2	[49]
0.1 ML Zn/Cu(poly)	531.4		288.4		[50]
Fe(poly)	531	535.0	286	291.5	[45]
Ni(110)	530.6	534.0	286.2	290.6	[45]
ZnO(0001)		535.3		291.8	[52]
K doped Mo ₂ C	533.0	535.8			[53]

図 4.20 で得られた O 1s 結合エネルギーピーク位置から CO₂ の吸着状態を考察するために、文献で報告されているガス状態の CO₂、様々な基板表面に物理吸着または化学吸着した CO₂ それぞれの状態の O 1s 結合エネルギーと C 1s 結合エネルギーを表 4.3 にまとめた。まずは、表 4.3 より得られた知見について述べる。気体状態の CO₂ の O 1s 結合エネルギーは約 541 eV を示すことが報告されている。表面と気体の距離が 3 ~ 4 Å 程度近づいた場合、物理吸着状態と分類され、基板と CO₂ の間で働く分散力で CO₂ が吸着している。この時の CO₂ の O 1s 結合エネルギーは 534-536 eV 程度を示すことが系統的に調べた結果わかった。CO₂ と基板間の距離がおおよそ 1 Å 程度の距離を有している場合、表面と基板構成原子で化学結合を作っている化学吸着状態として分類される。その時の結合エネルギーを調べた結果、CO₂ の O 1s 結合エネルギーは 531-533 eV 程度を示すことがわかった*⁸。物理吸着状態よりも低い値であることから、基板表面から吸着 CO₂ へと電子移動があり CO₂^{δ-} になっているためであると考察されている。したがって、O 1s の結合エネルギーの値から CO₂ の吸着状態を議論することができる。

C 1s 結合エネルギーも同様に、吸着状態によく対応して変化することが分かった。気体状態の CO₂ の C 1s 結合エネルギーは 297.5 eV を示す。CO₂ が物理吸着状態になると、O 1s の場合と同様に C 1s 結合エネルギーが気体状態と比べて低エネルギー側にシフトし、292 ~ 291 eV 程度を示すことがわかった。CO₂ が化学吸着状態になると、物理吸着状態よりも更に低エネルギー側にシフトし、286 ~ 290 eV 程度を示すことがわかった。このシフトは、表面から電子を受け取ることによって *sp* 結合状だった CO₂ 分子が *sp*² 結合に近づいていることを示唆している。

表 4.3 における様々な基板に CO₂ 分子が吸着した時の O 1s 結合エネルギーを横軸に、C 1s 結合エネルギーを縦軸にプロットした結果を図 4.22 に示す。吸着状態とよく対応して C 1s 結合エネルギーと O 1s 結合エネルギーの間に良い線形性を示すことがわかった。この結果から、吸着 CO₂ の O 1s の結合エネルギー、または C 1s 結合エネルギーより、吸着 CO₂ どのような結合状態をがとっているかを議論する

*⁸ 表に載せた化学吸着した O 1s 結合エネルギーの中には carbonate と帰属されている値も含まれている。しかしながら、ここでの議論は表面を構成する原子と吸着 CO₂ が化学結合した場合の O 1s 結合エネルギーに重きをおいているため、carbonate を生成する場合も化学吸着した CO₂ として取り扱うこととした

ことができることがわかる。

N-GNS 試料表面に吸着した CO₂ の O 1s 結合エネルギーは 531.5 eV を示すことから、化学吸着して CO₂^{δ-} の状態になっていることが考えられる。このことは、TPD で得られた CO₂ の吸着エネルギーの考察結果、CO₂ と N-GNS 表面で化学結合を形成しているという結論とよく対応する。電子準位の観点から、どのようにピリジン型窒素近傍の炭素原子と化学結合を生成しているかは考察の節で述べる。CO₂ 吸着曝露前後において明瞭な C 1s の変化は観測されなかったため、今回得られた吸着 CO₂ の O 1s 結合エネルギーと C 1s 結合エネルギーを図 4.22 にプロットすることは出来なかった。しかしながら、図 4.22 に存在するプロット点すべてを一次式で近似した結果、

$$BE_{C1s} = 1.01(BE_{O1s} - 530.6) + 287.3 \quad (4.2)$$

で表せられることがわかった。この式に 531.5 eV の O 1s 結合エネルギーを代入すると、N-GNS に吸着した CO₂ の C 1s 結合エネルギーは 288.2 eV であることが予測される。この値は、N-GNS 表面に吸着した CO₂ の結合様式が *sp*² により近づいていることが示唆される。

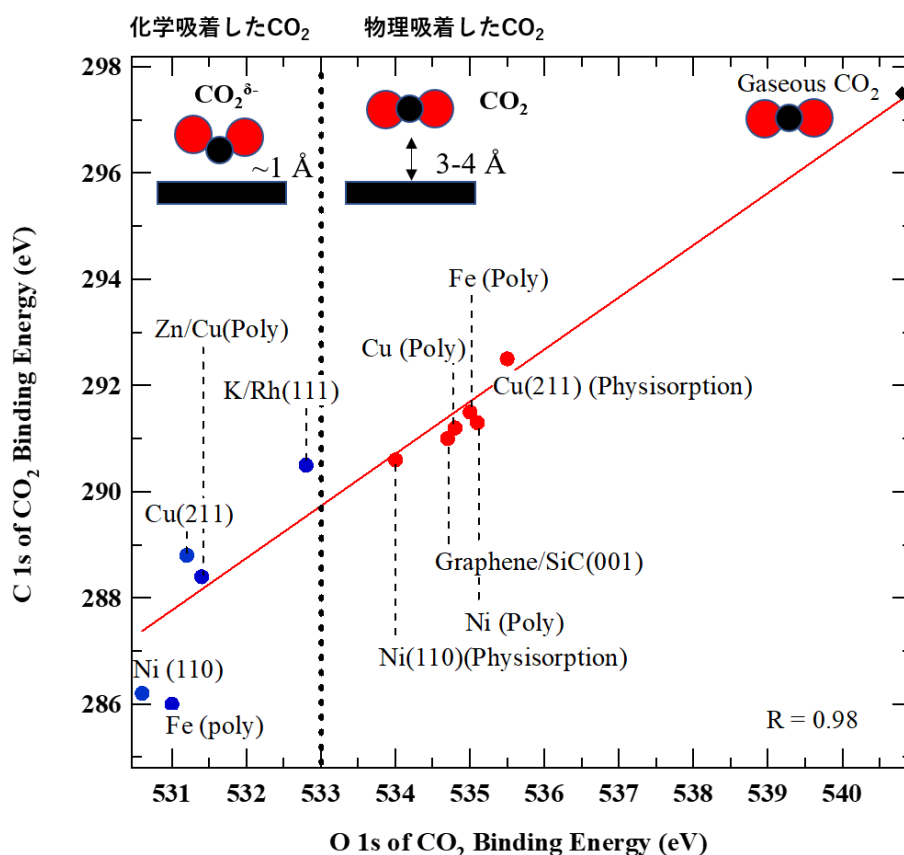


図 4.22 吸着 CO₂ における C 1s 結合エネルギーと O 1s 結合エネルギーの相関図

4.5 考察 A : CO₂ 吸着に関して (吸着相互作用、吸着サイト、Lewis 塩基点の強さ、速度論)

4.5.1 CO₂ の吸着メカニズムについて

CO₂ とピリジン型窒素の近傍の炭素原子の化学的相互作用は CO₂ 分子の LUMO とピリジン型窒素隣の炭素が持つ非結合性 p_z 軌道に由来すると考えられる。我々はピリジン型窒素が局所的な炭素原子に与える影響について STM/STS 測定を用いて調べた結果を報告している [21]。その測定結果を図 4.23 に示す。ピリジン型窒素がドーピングされた HOPG 表面の STM 像を図 4.23(a) に示す。図 4.23(a) 内に inset された図は、DFT 計算によるピリジン型窒素近傍の HOPG 表面の STM 像である。シミュレーションによって得られた STM 像と実験で得られた STM 像が合致することから、図 4.23(a) の STM 像はピリジン型窒素がドーピングされていることが確かめられた。図 4.23(a) 内の青矢印で示した炭素原子上で測定した STS 結果を図 4.23(b) に示す。占有準位側 -370 mV に状態密度ピークが観測され、輝点を中心としてほぼ等方的にその状態密度ピークが伝搬していることがわかっている。DFT 計算によるピリジン型窒素近傍炭素原子の状態密度図を図 4.23(d) に示す。その計算結果は得られた STS 測定を再現することから、測定された状態密度ピークはピリジン型窒素の影響を受けた周辺の炭素原子の電子状態であることがわかる。

STS で測定された状態密度ピークは占有側の π バンド内に位置しており、この電子状態は非結合性 p_z 軌道である。本章の緒言で触れたが、非結合性 p_z 軌道は水素終端ジグザグエッジの炭素原子に現れる状態であり、そのエネルギー位置は E_F 直上である。まず、非結合性 p_z 軌道が現れる理由について述べる。ピリジン型窒素がドーピングされている場合には、図 4.23(c) の模式図の様に、ピリジン型窒素がドーピングされるには点欠陥が必要である。点欠陥によって局所的な π 共役系が崩れ、非結合性の p_z 軌道が現れる [20]。また、炭素からみると異種元素である窒素が π 共役系を乱している可能性もある。占有側にエネルギーシフトしている理由は次のようになる。ピリジン型窒素が孤立電子対と炭素原子より大きな電気陰性度を有していることから、ピリジン型窒素は負に帯電している。その結果、スクリーニング効果でピリジン型窒素隣の炭素原子が正に帯電または分極する。その炭素原子が持つポジティブな静電場の影響を受けて、非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置が占有側に引き込まれる。

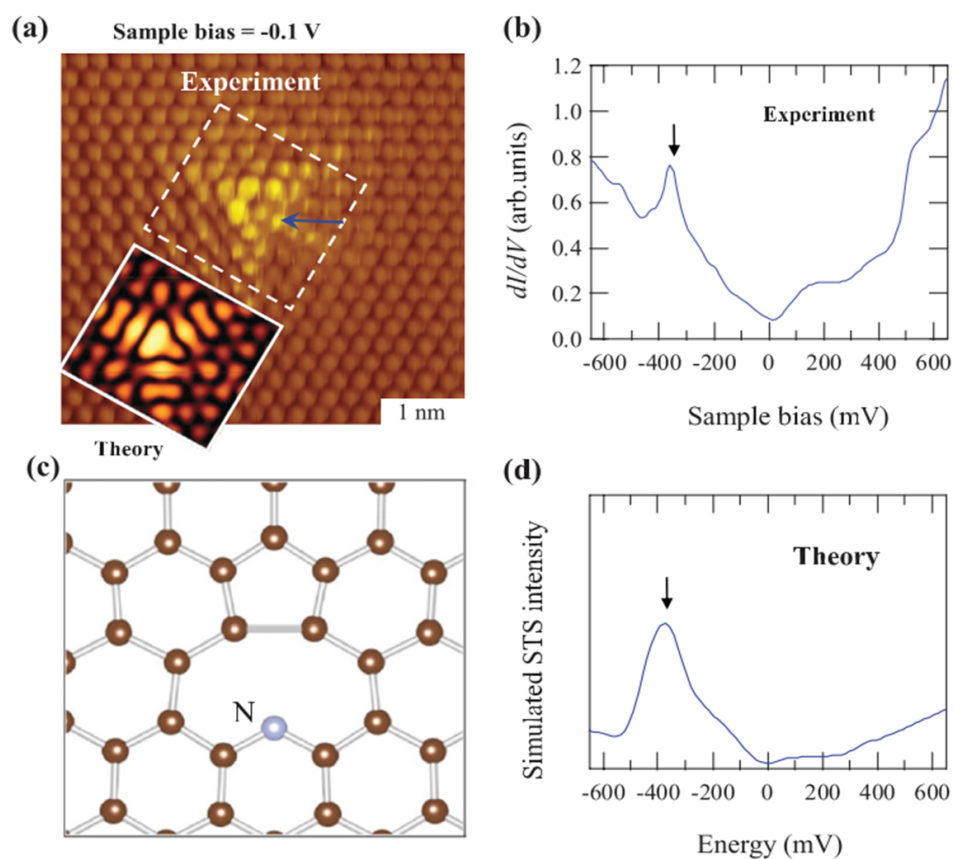


図 4.23 (a) HOPG 表面のピリジン型窒素近傍 STM 像 ($V_s = -0.1$ V, $I_t = 0.1$ nA) (b) 図 4.23 内青矢印箇所での STS 測定結果 (c) ピリジン型窒素の模式図 (d) ピリジン型窒素近傍の STS シミュレーション結果

ピリジン型窒素がドーピングされた HOPG 表面の STM 像が、表面の炭素原子とどう対応しているのかを示した模式図を図 4.25(b) に示す。輝点として見える電子状態が変調した炭素を黄色の円でラベリングした。STM と対応して、3 回対称の輝点の分布が β 炭素上にあらわれている^{*9}。

^{*9} 輝点となる炭素原子の位置を注意深くみると、図 4.25 (b) の青矢印で示した場所は副格子位置の炭素原子であり、本来は STM で観測されない。測定時の同じバイアス条件でシミュレーションされた DFT 計算による STM 像とその構造モデル図を図 4.24(a)、(b) にそれぞれ示す。両者を比較した結果、図 4.25 (b) 内において示した青矢印位置の副格子炭素に電子状態密度があることがわかった。

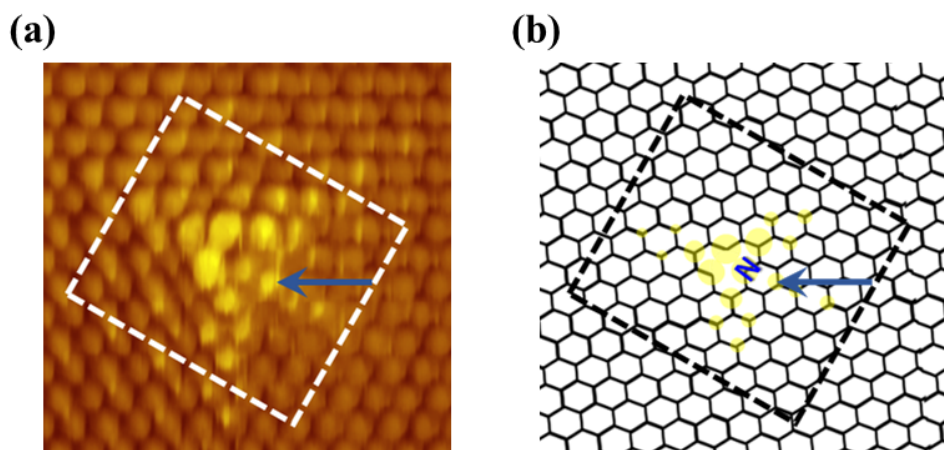


図 4.25 (a) pyridinic N が存在する HOPG の STM 像 (b) 図 4.25(a) の模式図 (青矢印: 図 4.23 (b) における STS 測定箇所に対応)

図 4.23(b) で示した炭素原子の非結合性 p_z 軌道がどのようにして CO₂ 吸着に関与しているのかを考察する。一般に、気体分子と固体表面の化学結合はフロンティア軌道相互作用とほとんど同じ描像で考察されている。フロンティア軌道の場合、2つの分子 A と B が化学結合すると仮定すると、A 分子の HOMO と B 分子の LUMO が混成軌道を形成することにより化学結合が生成されると理解されている。固体表面と分子の場合も同様であり、分子の HOMO/LUMO に相当する E_F 準位近傍の価電子帯の電子準位または伝導帯の電子準位が気体分子の HOMO-LUMO と相互作用することによって化学結合が生じる。実際に、CO/Pt(111) の化学結合は Pt のフェルミ面を作っている d バンドと CO のフロンティア軌道である 5σ 軌道 (HOMO) と $2\pi^*$ 軌道 (LUMO) の相互作用した結果であることが理論的に提案されている [55]。実験的には、Si(111) 表面や Si(100) 表面に H⁺ や O 原子、NH₃ やテトラメチルアミン分子が吸着するこ

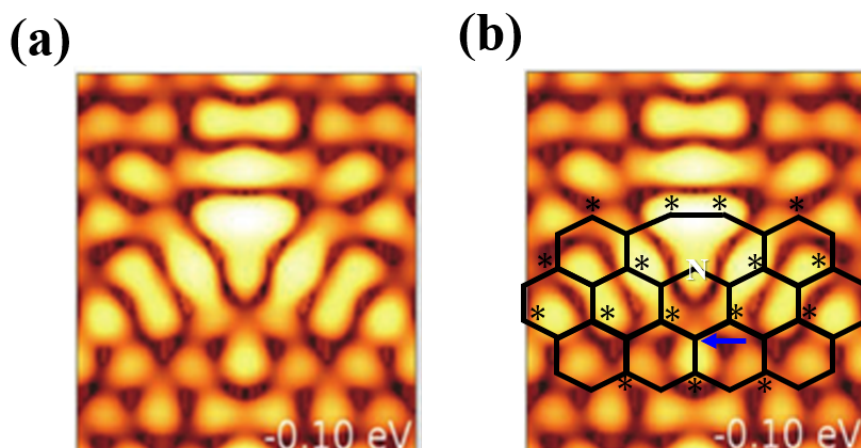


図 4.24 (a) $V_s = -0.1$ V 時のピリジン型窒素近傍の STM シミュレーション結果 (b) 図 4.24 (a) の構造モデル図 (図中 * 印: β 炭素位置、図中青矢印: 図 4.23 (b) の STS 測定位置炭素原子に対応)

とによってフェルミ準位近傍の ± 1 eV 以内の表面状態が消滅していることが光電子分光法、逆光電子分光法、および STM/STS を用いた計測により明らかとなっている [12, 56, 57]。したがって、Si 表面や Pt と気体分子の化学結合と電子状態の相関から類推した、CO₂ とピリジン型窒素近傍の炭素原子の化学結合を電子状態の観点から整理したモデル図を図 4.26(a) に示す。 E_F 近傍で観測された非結合性 p_z 軌道が CO₂ 分子の LUMO と相互作用して共有結合を形成していることが考えられる。吸着が起こる前の CO₂ は中性であることに対して、Lewis 塩基点に吸着後は CO₂ ^{δ^-} になっていることが XPS 測定によって確かめられている (図 4.26 (b) および (c))。これは、非結合性 p_z 軌道の電子が CO₂ 内の C 原子の求電子性によって CO₂ 分子へと移動したことに起因する。

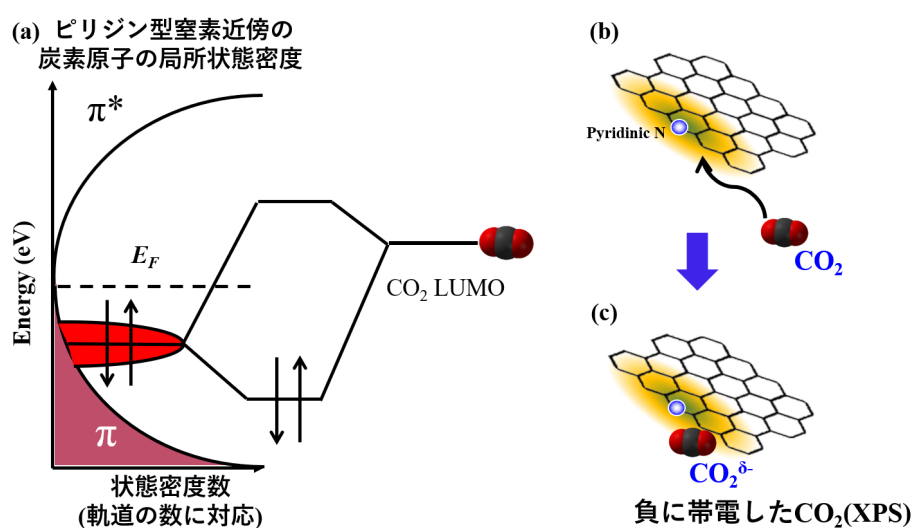


図 4.26 (a)CO₂ とエッジ状態を有する局所炭素原子の結合モデル (b) ピリジン型窒素がドーピングされた局所炭素への CO₂ 吸着前 (c) ピリジン型窒素がドーピングされた局所炭素への CO₂ 吸着後

4.5.2 CO₂ とピリジン型窒素の孤立電子対との相互作用の可能性

ピリジン型窒素自体、具体的にはピリジン型窒素の持つ孤立電子対によって Lewis 塩基性を有することが良く知られている [58–60]。本実験で観測されたピリジン型窒素に誘起される CO₂ が吸着する Lewis 塩基点は窒素自体である可能性も考えられる。しかしながら、CO₂ 曝露前後の N 1s XPS スペクトルを調べた図 4.20(b) の結果においては、ピークシフトが起きなかったことからピリジン型窒素近傍の炭素原子が Lewis 塩基点であることが示された。エネルギー準位の観点からも、ピリジン型窒素自体ではなくその近傍の炭素原子が CO₂ と反応することが示唆される。ピリジン型窒素がドーピングされたグラファイト系炭素材料の価電子帯を紫外線光電子分光法 (UPS) で調べた文献によると、ピリジン型窒素の孤立電子対の準位は E_F 準位から 4.9 - 7.2 eV 下に現れることが報告されている [61–64]。気体分子と固体表面の吸着は既に前項で議論したように、気体分子のフロンティア軌道と固体表面の E_F 準位近傍の電子準位との相互作用によって決まり、その 2 つのエネルギー準位の差が小さいほど相互作用が大きくなる傾向がある。非結合 p_z 軌道は E_F 準位から -0.4 eV に位置し、CO₂ がグラファイト表面に近づき E_F 準位が一致した場合、LUMO はフェルミ準位より +3.5 eV に位置することが考えられる。ピリジン型窒素の孤立電

子対、ピリジン型窒素近傍の炭素原子の非結合性 p_z 軌道、CO₂ の HOMO、LUMO それぞれのエネルギー位置の関係性を整理した模式図を図 4.27 に示す*¹⁰。この図から、CO₂ の LUMO と非結合性 p_z 軌道のエネルギー準位差は、CO₂ とピリジン型窒素の孤立電子対のエネルギー準位差より小さいことがわかる。したがって、ピリジン型窒素の孤立電子対と CO₂ の LUMO が相互作用することによって得られるエネルギー利得よりも、ピリジン型窒素の周辺炭素原子に現れる非結合性 p_z 軌道と LUMO との相互作用で得られるエネルギー利得のほうが大きいことが考えられる。そのため、CO₂ はピリジン型窒素近傍の炭素原子に吸着していることが考えられる。

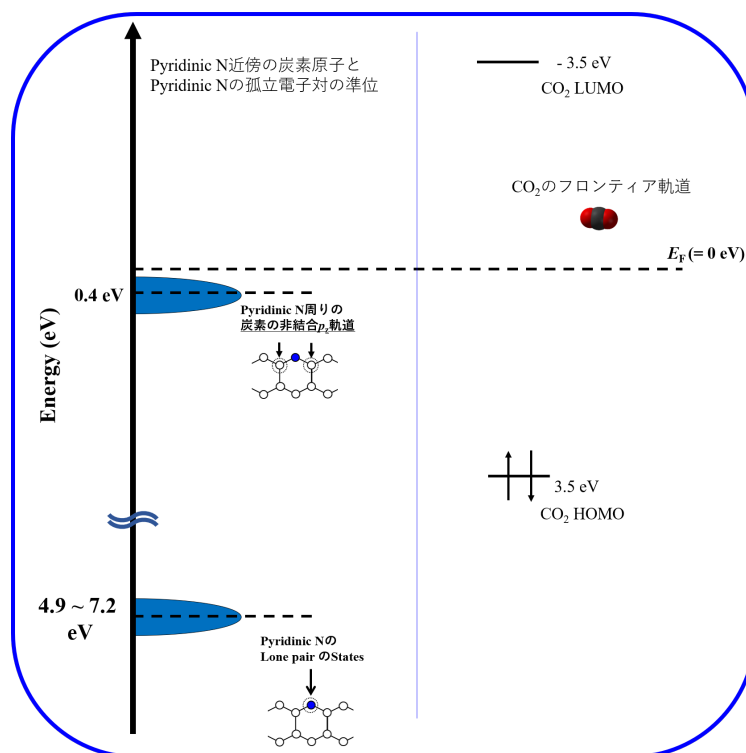


図 4.27 非結合性 p_z 軌道、ピリジン型窒素の孤立電子対、そして CO₂ の HOMO と LUMO のエネルギー位置

実際に、室温の条件でピリジン型窒素が持つ孤立電子対に CO₂ が結合するのかを、5 章で詳細を述べる DA*¹¹/HOPG で調べた。DA 分子を吸着させた HOPG 表面を超高真空下で 400 K 程度まで加熱し、DA 分子の脱離が起きない温度領域で表面の清浄化を行なった。その後、DA/HOPG 試料表面温度が室温になるまで放冷した後に、CO₂ 曝露を 12 時間行った。CO₂ 曝露前後の O 1s スペクトルを図 4.28 (a) に示す。曝露後にやや強度増加が観測されたものの、増加した強度から見積もられた CO₂ 吸着量は DA 分子の量と比べて 1/10 以下とずっと小さいことがわかった。また、図 4.28 (b) に示した CO₂ 曝露前後の N 1s XPS スペクトルにおいては 398.4 eV 近傍の DA 分子内のピリジン型窒素の結合エネルギーはシフトしていないことがわかった。以上のことから、室温においてはピリジン型窒素の孤立電子対と CO₂

¹⁰ CO₂ の HOMO、LUMO エネルギー位置は次のようにして求めた。UPS により、HOMO 軌道のエネルギー位置を調べた Müller らの報告によると、HOMO は真空準位を基準 (=0 eV) として 13.8 eV に位置する [65]。CO₂ の K 端の C 1s XAS は π^ への吸収が 290.7 eV でおこり、イオン化ポテンシャルは 297.6 eV であることが Tse らによって報告されている [66]。前者の吸収は 1s 軌道にいる炭素の内殻電子を LUMO へ励起させるために必要なに相当し、後者の吸収は 1s 軌道にいる炭素の内殻電子を真空準位まで飛ばすのに必要なエネルギーに相当する。したがって、LUMO は真空準位から +6.9 eV に離れた位置に存在することが算出される。

*¹¹ Dibenzo[a,c] acridine (DA)

は相互作用しないことが考えられる。

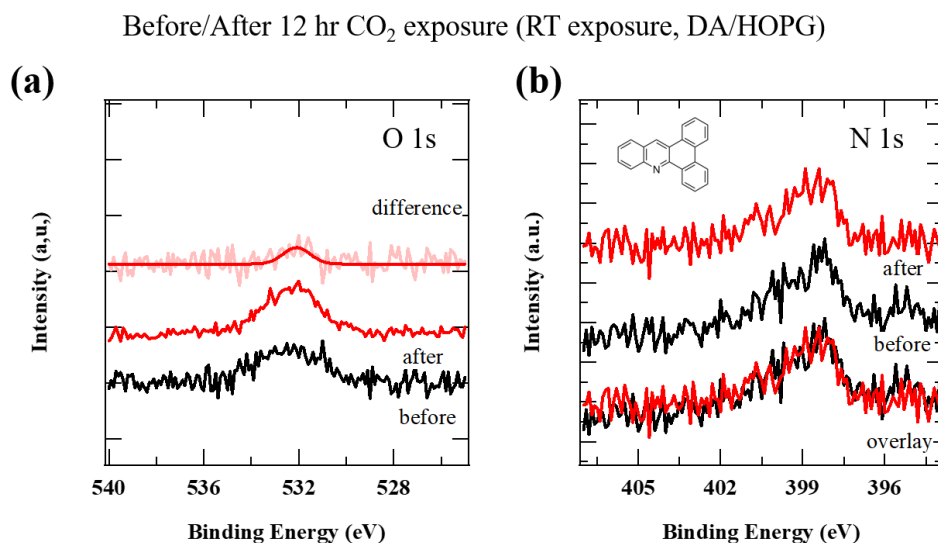


図 4.28 300 K で大気圧の CO₂ を 12 時間曝露した前後の N 1s、O 1s XPS スペクトル (試料 : DA/HOPG、曝露時表面温度:室温) (a) O 1s XPS スペクトル (曝露前:黒線、曝露後 赤線) (b) N 1s XPS スペクトル (曝露前:黒線、曝露後 赤線)

4.5.3 CO₂ はジグザグエッジ炭素に吸着しているのか、アームチェアーエッジに吸着しているのか？

今回調製した N-GNS および *pyri*-HOPG 試料のエッジにはジグザグエッジとアームチェアーエッジどちらも含んでいることが考えられる。実際に、HOPG 表面は表面垂直方向には方向性が揃っているが、平面内に対する方向性は局所によって異なる不均一な方向性を有している。Moire 模様が STM 像で観察されていることや [67]、グレインバンダリーが観測されていること [68]、逆格子空間を測定する LEED 像においてはリング状の回折パターンが観測されていることがその証左となる [69]。

エッジ状態は一般的に、ジグザグエッジの炭素原子に水素末端されたときに発生することが実験的/理論的に確かめられている。その一方で、アームチェアーエッジの炭素原子にエッジ状態は現れない。しかしながら、窒素がエッジ炭素にドーピングされた場合はエッジの形に関わらず、非結合性 p_z 軌道が現れると考察している。その根拠は、我々が明らかにしてきた平面内に現れる炭素原子の非結合性 p_z 軌道の発生メカニズムから類推している。ハニカム構造に欠陥が導入されると、欠陥に隣接する炭素原子を中心に π 共役系が崩れ、その状態が周りの炭素原子にまで伝搬することは述べた。グラファイト型窒素の場合を例にとると、ハニカム構造内の炭素原子が 3 配位の窒素に変わっただけでも、エッジ状態が発生することから、炭素原子以外の元素が置換されるだけで局所的な π 電子の崩れが起きることがわかっている。エッジに存在するピリジン型窒素の場合も全く同様で、端の構造に関わらず非結合性 p_z 軌道がピリジン型窒素近傍の炭素原子に発生することが考えられる。また、エッジにいるピリジン型窒素と面内に存在するピリジン型窒素において、内殻電子の結合エネルギーが変わっていないため、図 4.23(b) で示した STS 結果と同じエネルギー位置に非結合性 p_z 軌道がエッジにドーピングされたピリジン型窒素近傍の炭素原子にも現

れることが期待される*¹²。

ピリジン型窒素が入ったアームチェアエッジ・ジグザグエッジのどちらに CO₂ がより強く吸着するかどうかを実験的に検証するためには、より構造が規定されているモデルが必要である。そこで、ピリジン型窒素の構造が規定された窒素含有芳香族分子やグラフェンナノリボンを基板表面に吸着または合成させて、STM を用いた観察によってどこに CO₂ が吸着するかを原子レベルで明らかにすることを考えている。

4.5.4 CO₂ 吸着する Lewis 塩基点の原子位置についての考察

これまで、ピリジン型窒素“近傍”の炭素原子が Lewis 塩基点であると述べてきたが、具体的にはどこに Lewis 塩基点が形成されているのかを考察する。STM 像とハニカム構造を対応させることにより、Lewis 塩基点となるうる電子状態が変調した炭素原子を黄色円でラベリングした模式図を図 4.29(a) に示す。STM においては β 炭素原子のみ STM 像に現れるため、図 4.29 (a) を補完するため DFT 計算によってシミュレーションされたピリジン型窒素近傍の炭素原子の等値電子密度面を図 4.29 (b) に示す*¹³。図 4.29 (b) は、 E_F 準位から -0.7 eV までの積分された電子密度の等値面がプロットされている。

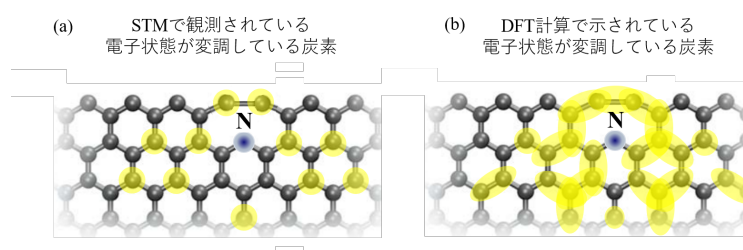


図 4.29 (a) STM 像から考えられる電子状態が変調した炭素原子の分布図 (b) 電子密度等値面のシミュレーションから考えられる電子状態が変調した炭素原子の分布図

図 4.29 (a) および (b) を合わせると、次のような炭素原子が Lewis 塩基点として振る舞う可能性が示唆される。

1. ピリジン型窒素真隣の炭素原子
2. ピリジン型窒素から離れた位置に存在する炭素原子

これまで述べてきた実験結果では、1. または 2. を特定することは出来ないが、我々は 1. および 2. に該当する炭素原子すべてが Lewis 塩基点として振る舞う可能性を考察している。その理由は次のようになる。非結合性 p_z 軌道の発生起源はピリジン型窒素と炭素原子の結合が生成した際に、N が炭素から見た異種元素であるために局所的な π 共役系が乱れることに由来する。そして、 π 共役系を通じて、その非結合性 p_z 軌道が共鳴伝搬した結果が図 4.29 (a) と (b) であり、ピリジン型窒素位置を中心として電子状態の伝搬が起こっていることがわかる。実際に、ピリジン型窒素から 1 nm 以上離れた炭素原子上で STS 測定を行なった場合でも、非結合性 p_z 軌道が観測されていることが示されている (appendix 内図 4.33)。共鳴現象は、 π 共役系内を電子が移動していることと等価であるため、活性な電子準位がピリジン型窒素の

*¹² 厳密にはジグザグエッジとアームチェアエッジのどちらにもピリジン型窒素がない状態で、それぞれエッジ状態が発生する場合と発生しない場合に分かれているため、ピリジン型窒素が入るとこれらの準位との干渉の有無があらわれる可能性はある

*¹³ 図 4.29(b) の作図に用いたデータを appendix 図 4.34 に示した。

隣の炭素を発生源として、分布していると解釈できる。したがって、ピリジン型窒素から離れた位置の炭素原子またはピリジン型窒素真隣の炭素原子が Lewis 塩基点として振る舞っている可能性が考えられる。

次の疑問として、ピリジン型窒素一個が導入されると、何個の CO₂ が吸着するのかについて興味を持たれる。図 4.29 で示したように、

1. 電子状態が変調した炭素原子すべてに CO₂ が複数個吸着する可能性
2. 1 個の CO₂ だけがピリジン型窒素近傍の炭素原子のどこかに吸着する可能性

この2つの可能性が考えられる。後者の場合、Lewis 塩基点の分布は共鳴伝搬に由来するため、一つの電子が詰まった π 電子準位が STS で観測された範囲で移動していることに過ぎないとする。したがって、CO₂ が Lewis 塩基点に吸着すると、その π 電子は CO₂ と表面炭素原子間で局在化することが考えられる。この場合、ピリジン型窒素近傍に分布した Lewis 塩基点となる炭素原子に吸着できる CO₂ は高々 1 個程度であることが考えられる。CO₂ が吸着した影響を受けて、新しい非結合性 p_z 軌道がその周りの炭素原子に発生し、新しい CO₂ 吸着する Lewis 塩基点が発現する可能性も考えられる。一方、前者の場合の可能性を次のように考察する。TPD 測定結果 (図 4.13) および XPS 測定結果 (図 4.20) より見積もられた CO₂ とピリジン型窒素の量論比 (CO₂/pyriN) を計算した結果、CO₂/pyriN \simeq 5 - 20 (%) 程度であった。したがって、実験結果からもピリジン型窒素近傍に分布した Lewis 塩基点となる炭素原子に 1 個の CO₂ が吸着することが考えられる。示唆的ではあるものの、appendix で示した STM 実験においても、ドーピング窒素近傍の炭素原子のいずれか一つに一つの CO₂ が吸着した STM 像だけが得られている (図 4.35 (d) - (f))。

4.5.5 Lewis 塩基点の強さの比較

どれくらいの強さの Lewis 塩基点がピリジン型窒素近傍の炭素原子に形成しているのかを、他の表面からの脱離 CO₂ ピーク温度と比較すること (すなわち、CO₂ の吸着エネルギーを通して) によって議論することができる。表 4.4 に様々な基板で行われた CO₂-TPD の脱離ピーク温度をまとめた。その結果、N-GNS および pyri-HOPG 表面に作られる Lewis 塩基点の強さを CO₂ の脱離ピーク温度の序列で評価した場合、Al₂O₃ や Cr₂O₃ 表面に現れる Lewis 塩基点と同程度の強さであることがわかった。ここでは、表面全体の平均的な強さを評価しているため、局所な Lewis 塩基性の強さは窒素の局所密度や構造によって異なることが考えられる。実際、Yamada らによって、Lewis 塩基触媒として窒素ドーピング炭素を用いた場合、窒素の局所構造によって触媒能が変わることが報告され、1-10 phenanthroline 構造が最も活性が高かったと結論づけている [80]。

表 4.4 様々な基板からの CO₂-TPD 脱離温度の比較

基板	脱離ピーク温度	試料	文献
NGNS	385	粉末	this study
<i>pyri</i> -HOPG	363	HOPG	this study
SBA-15	348	粉末	[70]
La ₂ O ₃	408	粉末	[71]
Al ₂ O ₃	365	粉末	[72]
MgO	374	粉末	[72]
TiO ₂	457	粉末	[73]
ZrO ₂	445	粉末	[73]
Cr ₂ O ₃ (1012)	350-395	単結晶	[74]

4.5.6 CO₂ の吸着確率についての考察

pyri-HOPG モデル表面への CO₂ 初期吸着確率は 0.01 程度であり、文献で報告されている他の基板に対する初期吸着確率より一桁程度高いことがわかった。これは、*pyri*-HOPG 表面への CO₂ 吸着速度が比較的遅いことを意味している。なぜ、反応速度が遅くなるのかについて、速度定数 k に基いて考察する。速度定数 k はアレニウス式を用いて、次のように描像される。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

ここで、 A は前指数因子、 E_a は吸着の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は系の温度である。式 4.3 における A は脱離の試行回数に相当し、 $\exp(\frac{-E_a}{RT})$ は、与えられた系の温度においての反応が起こる確率に相当する。式 4.3 に基いて考察すると、低い吸着確率として次のような 2 つの可能性が考えられる。

1. 高い活性化エネルギーの可能性
2. 低い前指数因子の可能性

1. または 2. が初期吸着確率の低下に寄与している可能性が考えられる。1. の原因は、分子-基板間にはたらく局所的な静電反発相互作用に由来することが考えられる。既に述べたように、ピリジン型窒素の周辺の炭素原子はスクリーニング効果で正に帯電、または分極している。加えて、CO₂ 分子内の Lewis 酸性を示す原子は、カチオン性の炭素原子である。したがって、CO₂ がピリジン型窒素周辺の炭素原子に近づき化学結合するには、静電相互作用による反発相互作用に由来する活性化障壁が存在していることが考えられる。2. の原因は、CO₂ 分子の衝突時の配向性に由来している可能性がある。表面と CO₂ が共有結合するためには、表面の炭素原子に対して CO₂ の炭素原子が衝突する必要があると考えられる。例えば、CO₂ の O 原子から表面炭素原子に衝突した場合は、表面との化学結合は起こらないことが考えられる。加えて、CO₂ の振動状態も重要であることが考えられる。Freund は、CO₂ の O-C-O の分子軸の角度が 180° から曲がってくるにつれて、LUMO レベルが下がることを報告している [75]。CO₂ の LUMO レベルが分子振動により下がることによって、ピリジン型窒素近傍の炭素原子が持つ非結合性 p_z 軌道との相互作用が変化する可能性が考えられる。CO₂ の分子軸の角度が特定の角度以下の条件で CO₂ と炭素表面の Lewis 塩基点が反応することも考えられる。実際に、表面反応に振動状態が関与する例として、Cu 表

面で起こる CO₂ からホルメート (HCOO) への水素化反応は CO₂ の振動エネルギーを励起することによって反応が促進されることが我々の研究室で明らかになっている [76]。

モデル表面と実触媒表面のそれぞれの初期吸着確率において、10 桁以上の差があったことは次のようなことが原因であると考察している。

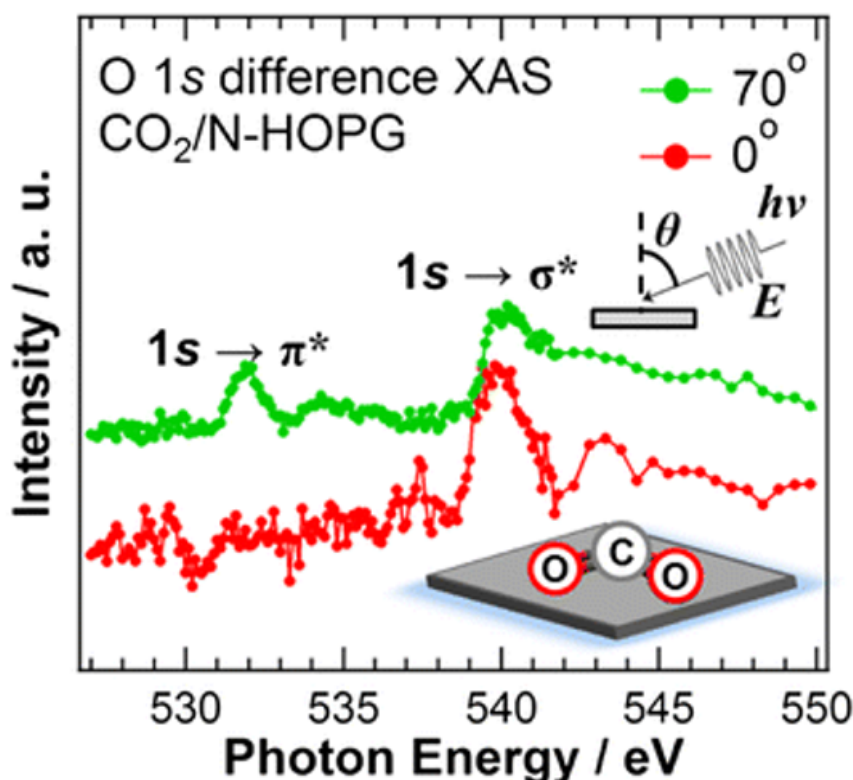
- 実触媒表面の多孔性により、実効的な曝露量が小さくなる可能性
- 実触媒表面の湾曲により、吸着 CO₂ に反発力が働いている可能性

1. について述べる。本実験で使用した N-GNS は単層ではなく、6-10 層程度のグラフェンシートがスタックした構造を取っている 3 次元体である [77]。そして、グラフェンシートには原子欠損による孔があると考えられる。そのような状況で、気体曝露を行うと、気体分子の孔内への拡散が律速となることが考察されている [78]。すなわち、実際に起こっている CO₂ の N-GNS 表面への衝突は、付録で示した衝突流束の式から見積もられる単位秒あたりの衝突回数よりもずっと低いために、モデルとくらべて著しい低い S_0 となった可能性が考えられる。

2. について述べる。N-GNS を TEM で観察すると、シワのある特徴的な構造が観測される。グラフェンに湾曲 (ripple) があると、炭素の結合が電子の局在性の強い sp^3 構造に近づく。その結果、表面に局所的な負電荷が発生することが予想される。その一方で、CO₂ 内の酸素原子は電気陰性度の差から負に帯電していることが知られている。表面の負電荷と CO₂ の負電荷で、静電反発が起きることが予想され、これが吸着速度の低下を招いた可能性が考えられる。

4.5.7 CO₂ の吸着配向性の考察 [79]

吸着 CO₂ の配向状態を SPring 8 で測定した X 線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) の結果を図 4.30 に示す。測定には窒素がドーピングされた HOPG を用い、CO₂ を吸着させ、角度分解の O 1s K 端の XAS 測定を行った。なお、XAS は非常に感度が高く、HOPG にドーピングされたピリジン型窒素が微量であっても、その近傍の炭素原子の Lewis 塩基点に吸着した CO₂ を検出できたことが考えられる。表面垂直方向に X 線を入射させた場合を $\theta = 0^\circ$ と定義して、 $\theta = 70^\circ$ 傾けて O 1s K 端の吸収スペクトルを測定した結果、532 eV を中心とする吸収ピークが観測された。この時、入射光の電場は p 偏光に設定され、HOPG 表面に垂直方向への吸収過程を検出している。従って、532 eV の吸収ピークは吸着 CO₂ の 1s 電子が励起され、 π^* 軌道への吸収遷移を観測していることが考えられる。その一方で、 $\theta = 0^\circ$ の状態で吸収スペクトルを測定すると、532 eV の吸収ピークが消滅した。この時、入射光の電場は HOPG 表面の σ 方向を向いており、 π 方向への吸収は禁制となるため、吸収ピークが消滅したことが考えられる。以上の吸収過程の角度依存性から、CO₂ の分子軸が HOPG 表面に対して平行な状態で吸着している、side-on type の吸着状態であることが考えられる。

図 4.30 O K edge XAS 角度分解測定結果 (CO₂/N HOPG) [79]

4.6 考察 B : Lewis 塩基点と ORR 活性点の関係について

本項では、CO₂ 吸着でプローブされた炭素原子の Lewis 塩基点と ORR 活性との相関について述べる。はじめに、ORR 活性な Pt 表面で酸素分子がどのような化学的相互作用で吸着するのかについて述べ、酸素分子の化学吸着にはどのような電子状態が有効なのかを考察する。

Pt 表面に吸着した O₂ 分子は Pt 表面原子と化学結合を形成し、Pt 表面から O₂ 分子へと電子移動が起こり O₂⁻ または O₂²⁻ として吸着していることが報告されている [81-83]。O₂ 分子と Pt 表面の化学結合は、Pt の E_F 近傍に位置する d バンドと O₂ 分子のフロンティア軌道の相互作用で形成されることが理論的に提案されている [55, 84]。実際に、最近の放射光を使った実験では O₂ 吸着によって Pt 表面の E_F 準位近傍の価電子帯の電子準位が減少することが観測され、確かにフェルミ面を形成する d 軌道の価電子帯と相互作用していることが明らかになった [85]。また、一般的にも Lewis base サイトに O₂ が吸着することが広く知られている [86]。したがって、O₂ 分子の表面への化学吸着には E_F 準位近傍の価電子帯の電子状態が重要な役割を担っていることが考察される。

Pt 表面と同様に、窒素ドーピング炭素触媒表面に O₂ 分子が化学吸着して ORR が進行するためには、炭素表面から O₂ 分子へ電子を与えることが必要である。本実験で観測された、CO₂ が吸着する Lewis 塩基点は、吸着 CO₂ の化学結合状態から十分な電子ドナー性を有していることがわかる。したがって、CO₂ 吸着したピリジン型窒素近傍の Lewis 塩基点として振る舞った炭素原子が ORR 活性点であると結論することが出来る。その結論を強固にするため、数々の実触媒で測定された ORR 測定結果と CO₂-TPD

それぞれを測定し、0.2 V vs. RHE における電流密度を縦軸に、CO₂ 脱離量を横軸にプロットした結果を図 4.31 に示す [87]。CO₂ 吸着量の増加に伴い、ほぼ線形で電流密度の増加していることから、たしかに Lewis 塩基点の量と ORR 活性点の量に相関があることが明瞭に示されている。理論的にも、炭素触媒表面に窒素がドーピングされることでフェルミ準位近傍の価電子帯 π バンド側に局在状態が発生することが知られていて [88,89]、その準位が ORR 活性の起源であるとも考察されており [88]、我々が示した結論と合致する。

また、非結合性 p_z 軌道のエネルギー準位と化学反応性に相関が見られたことから、目的で述べたように局所的に現れる非結合性 p_z 軌道が炭素原子の化学活性の起源を担うことが考えられる。これは、炭素表面で起こる欠陥近傍部の化学反応を系統的に整理できる可能性を示唆している。

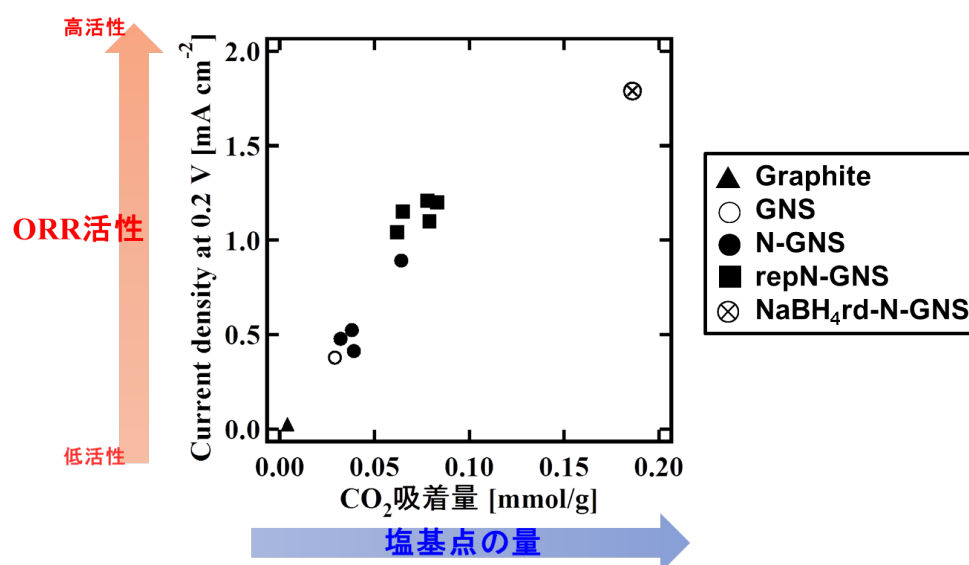


図 4.31 0.2 V vs. RHE における電流密度と CO₂ 吸着量の相関図 [87]

4.7 結言

モデル触媒、実触媒表面の Lewis 塩基性を Lewis 酸性分子として知られる CO₂ 分子の吸脱着から調べた結果、次のようなことがわかった。

- HOPG 表面、グラフェンシート表面どちらにおいても同一な Lewis 塩基点がピリジン型窒素近傍の炭素原子に形成される
- CO₂ の吸着エネルギーは 101 kJ mol⁻¹ (モデル表面)、113 kJ mol⁻¹ (実触媒表面) であることがわかった
- CO₂ の初期吸着確率は 0.01 (モデル表面)、 4.4×10^{-13} (実触媒表面) であることがわかった
- CO₂ の脱離の次数は 1 次であることが考えられ、分子状に表面に吸着し分子状で表面から脱離することがわかった
- CO₂ は表面 Lewis 塩基点である炭素原子と化学結合を形成し、CO₂^{δ-} として吸着していることがわかった

また、前章および本章で得られた実験結果から、“ピリジン型窒素隣の Lewis 塩基点として振る舞う炭素

原子が ORR 活性点である”と結論した。

4.8 appendix

4.8.1 N-GNS、N-GNS/HOPG の N 1s XPS スペクトルの比較

N-GNS、N-GNS/HOPG の N 1s XPS スペクトルの比較した結果を図 4.32 に示す。N-GNS の場合は、カーボンテープに N-GNS を担持させて測定した (図 4.32(a) 青線)。N-GNS/HOPG の場合は、実験項で述べた通り、HOPG と N-GNS をこすりあわせることによって担持し測定した ((図 4.32(a) 赤線))。後者の場合、摩擦によって、N-GNS の構造が壊れる可能性が考えられる。その可能性を考察するために、2つのスペクトルを重ねた結果を (図 4.32(b) に示す。特徴的な変化はなく、2つのスペクトルは同一である。したがって、元の構造を維持して、N-GNS は HOPG 表面に担持されていることが考えられる。

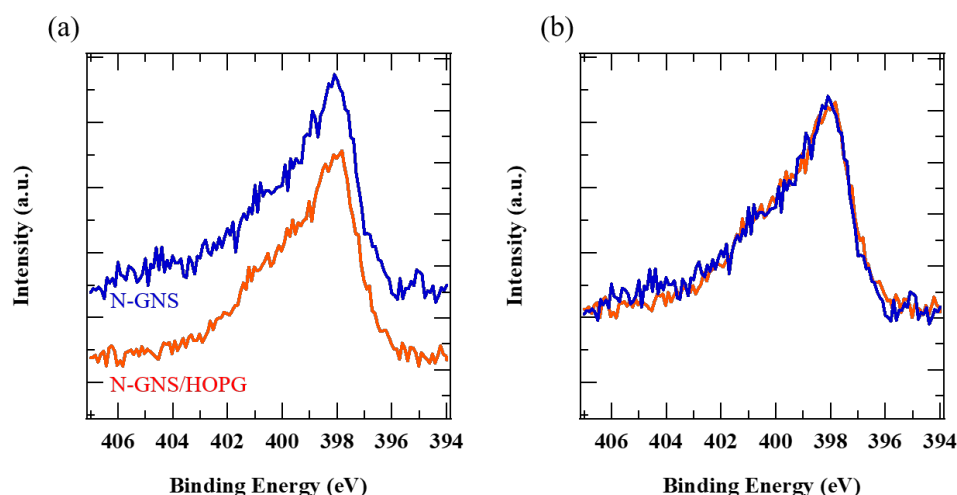


図 4.32 N-GNS、N-GNS/HOPG の N 1s XPS スペクトルの比較 (a) N-GNS/HOPG(赤線)、N-GNS(青線) (b) 重ねた場合

4.8.2 CO₂-TPD の定量化

粉末試料の CO₂ TPD における、脱離 CO₂ の定量は次のように行った。

1. 導入量平均 0.911 cc の CO₂ パルスを通した試料管内を通し、QMS で検出した
2. 気体の状態方程式より、1 mol の気体の体積は 25.25 L であることを算出した ($p = 101.23$ kPa、系の温度 307 K より)
3. 1. の導入量を mmol 数で規格化すると、0.03569 mmol であることがわかった ($\frac{0.911 \times 1000}{25.25 \times 10^3}$)
4. 1. における QMS で検出された CO₂ のパルス面積を 3. で得られた mmol で規格化することによって、mmol あたりに相当する面積を得た
5. 最後に、各曝露量におけるスペクトル脱離面積をサンプル質量 (30 mg) と 4. で得られた値両方の商をとることによって、CO₂ 脱離量 (mmol g⁻¹) を算出した

4.8.3 CO₂ 曝露時間からラングミュア単位への変換について

粉末試料の CO₂TPD における、CO₂ 曝露時間は、次の衝突流束の式を用いた。

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} (m^{-2} \text{sec}^{-1}) \quad (4.4)$$

p はガス圧力、 m は分子の質量、 k はボルツマン定数、 T は系の温度である。実際には、次のように簡略化された衝突流束を用いた。

$$Z_W = \frac{Z_0 p}{\sqrt{MT}} (m^{-2} \text{sec}^{-1}) \quad (4.5)$$

Z_0 は $2.63 \times 10^{24} (m^2 \text{sec}^{-1})$ の値を持つ、変換係数である。 M は分子量である。CO₂ の分子量と $T = 300$ (K) を代入すると、 $Z_W = 2.36 \times 10^{27} (m^{-2} \text{sec}^{-1})$ の値を得た。ここで、グラフェンシートの単位平方メートルあたりの原子密度は $3.85 \times 10^{19} (\text{atoms m}^{-2})$ であるため、1 原子あたりの衝突回数 N_{coli} を計算すると、 $N_{\text{coli}} = 6.1 \times 10^7 (\text{times sec}^{-1})$ の値を得た。この値と CO₂ 曝露時間の積をとることで、CO₂ の衝突回数としてラングミュアを計算した。

4.8.4 STS 測定による非結合性 p_z 軌道の分布測定結果 [21]

ピリジン型窒素近傍および窒素から離れた位置の炭素原子上での STS 測定結果を図 4.33(a) と (b) に示す。-370 mV に位置する電子状態密度ピーク（非結合性 p_z 軌道）が輝点中心から 1 nm 以上離れた位置の炭素原子にまで分布していることがわかる。既に述べてきたように、共鳴伝搬によって図 4.33 で示されたように広い電子状態の伝搬が起こっていると考えられる。また、その局在状態である非結合性 p_z 軌道は C-N 結合の π 軌道である可能性も考えられるが、光電子分光法によって行われた Bittencourt らの研究によると、C-N 結合の π 軌道は E_F 準位から約 6 eV 程度離れた準位に位置することが報告されている [64]。そのため、STS で観測されている非結合性 p_z 軌道はピリジン型窒素の π 軌道ではなく、たしかに炭素原子由来であることが考えられる。

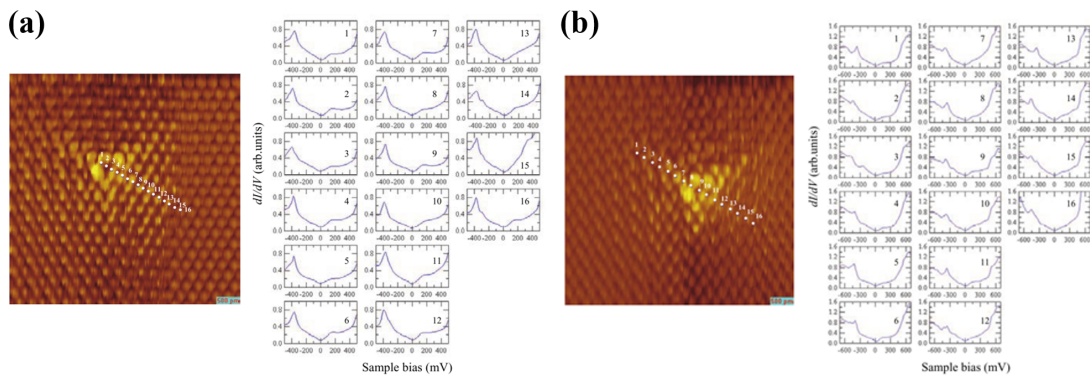


図 4.33 (a) STM 像内のポジション 1 - 16 で測定された STS 結果 (b) 図 4.33 (a) とは異なるポジション 1 - 16 で測定された STS 結果

4.8.5 ピリジン型窒素近傍の等値電荷密度図 [21]

図 4.29(b) の描像に用いた、DFT 計算によるピリジン型窒素近傍の等値電荷密度図を図 4.34 を示す。 E_F から -0.7 eV まで積分された電荷密度分布図に図 4.34 は対応する。

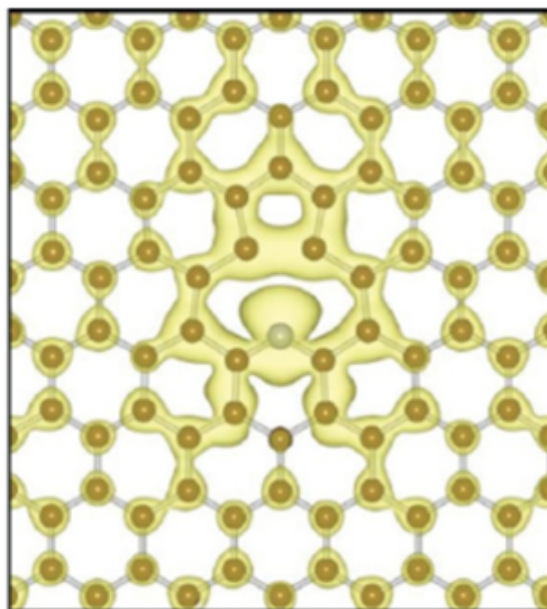


図 4.34 DFT 計算によるピリジン型窒素近傍の等値電荷密度図

4.8.6 STM 結果

窒素ドーピング炭素表面への吸着 CO₂ を原子レベルで観察するために、STM/STS 測定を行なった。しかしながら、論文としてまとめるには十分なデータは得られておらず、これまでわかっていることを本 appendix でまとめることとした。

目的

走査型トンネル顕微鏡を用いて、原子レベルで CO₂ が吸着する Lewis 塩基点を特定すること

実験

STM 実験は市販の超高真空 USM1200 内で行った。へき開した HOPG を超高真空下、950 K で 1 時間のアニール処理を行い清浄化を行なった。室温まで試料を冷却後、試料表面原子数に対して 0.07 % に相当する量の 200 eV に加速した N₂⁺ を試料表面に照射し、窒素ドーピングを行なった (N doped HOPG)。窒素ドーピング後、再び 950 K のアニール処理を行った。室温まで放冷した N doped HOPG に、10,000 L の CO₂ をバリアブルリークバルブから導入し、STM 測定を行なった。STM 測定は全て 78 K で行い、冷却は LN₂ によって行われた。STM 探針には電解研磨した W ワイヤを用いた。

実験結果

CO₂ 未曝露および CO₂ 曝露後の STM 像を図 4.35 に示す。CO₂ 未曝露の STM 像 (図 4.35(a) - (c)) においては、三角形状に広がった輝点が観測され、これは以前我々が報告した N doped HOPG 表面におけるドーピング窒素近傍の STM 像と合致する [21]。その一方で、CO₂ 曝露後の STM 像 (図 4.35(d) - (f)) においては、三角形状に広がった輝点に覆いかぶさるように、2 ~ 3 Å 程度の間隔を持った暗点ペアが観測された。図 4.35(d) - (f) の特徴的な暗点ペアは CO₂ 曝露後にだけ現れることから、吸着 CO₂ であることが考えられる。

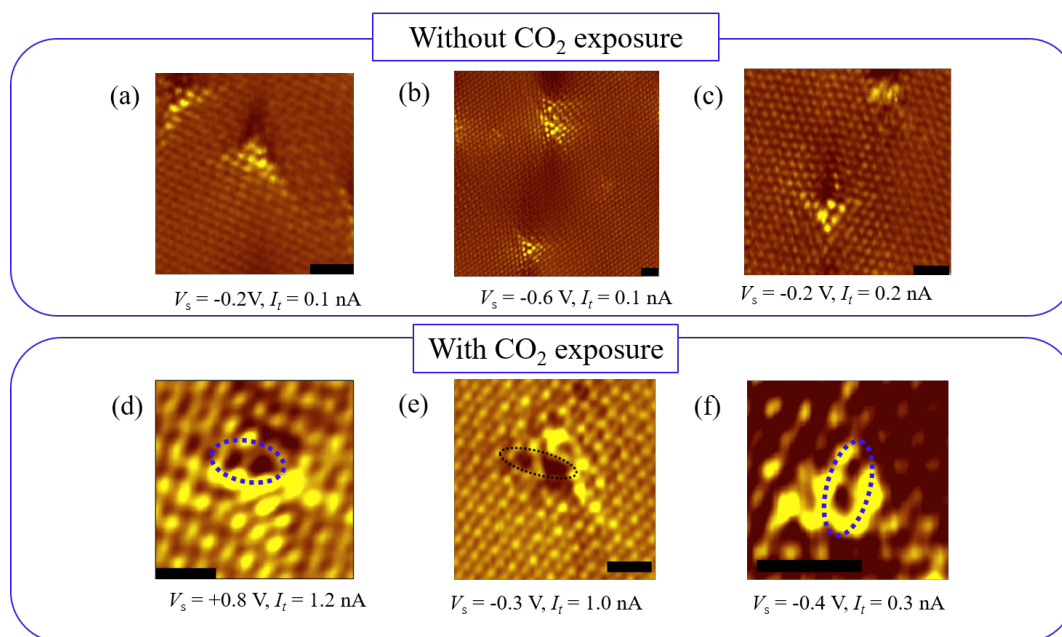


図 4.35 CO₂ 曝露前後の STM 測定結果: (a) - (c) CO₂ 曝露前の STM 像、(d)-(f) CO₂ 曝露後の STM 像

図 4.35(d) の STM 像における吸着 CO₂ だと考えられる暗点ペアを強調するようにコントラストを変化させた STM 像を図 4.36(b) に示す。短軸、長軸の長さを解析した結果、それぞれ 0.31 nm、0.71 nm であることがわかった。A. Bondi がまとめたファンデルワールス半径によれば、炭素原子のファンデルワールス半径は 1.53 Å、酸素のファンデルワールス半径は 1.42 Å である [90]。この値から、短軸、横軸の長さを計算すると、それぞれ 0.87 nm と 0.28 nm であることがわかった*¹⁴。短軸の実測値と計算値が概ね一致しているが、長軸は実測値と計算値が 1 Å 以上の差がある。この原因として、CO₂ が吸着した際に、これまで議論してきたように sp^2 状に近づいていることを示唆している。実際に、O-C-O が成す角度を θ として解析した結果*¹⁵、 $\theta = 115^\circ$ であることがわかった。これは、XPS で得られた結論と合致し、たしかに CO₂ は CO₂^{δ-} となることでベントした構造になっていることが考えられる (図 4.36 (c))。また、CO₂ の分子軸が HOPG 表面と平行となる side-on type の吸着構造をとり、この結果は XAS で得られた結果と整合する。

*¹⁴ 長軸の長さ: 酸素原子半径 \times 4 + 酸素原子半径 \times 2
短軸の長さ: 酸素原子半径 \times 2

*¹⁵ 三角形の余弦定理を用いて、幾何的に求めた。

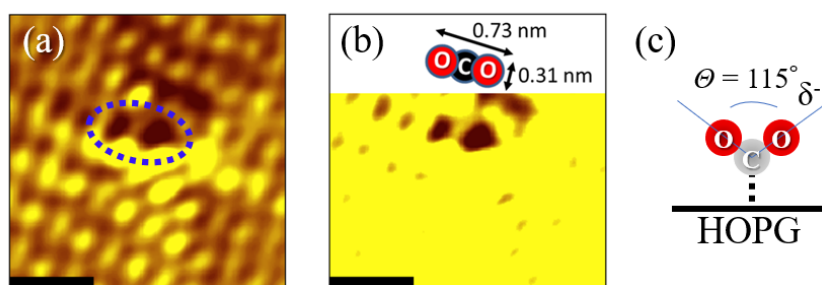


図 4.36 (a) CO₂/N doepd HOPG の STM 像 (図中丸で囲んだ部分が CO₂ に対応) (b) 図 4.36 (a) コントラスト変化図 + 模式図 ($V_s = +0.8$ V, $I_t = 1.2$ nA, scale bar:1 nm) (c) 吸着 CO₂ の模式図

吸着サイト近傍の電子状態を測定するために行なった、STM/STS 測定結果を図 4.37 に示す。図 4.37(a) に STM 像を示す。吸着 CO₂ 近傍の輝点上 (ポイント A) および輝点から離れた炭素上 (ポイント B) それぞれで STS 測定を行なった結果を図 4.37(b) に示す。ポイント B の STS 測定結果においては放物線状に加えて、-500 mV 近傍に状態密度ピークが存在している。その一方で、ポイント B における STS 測定結果は典型的なグラファイトの π バンドを示している。状態密度ピークを明瞭に示すため、差分スペクトルを取ったのが、図 4.37 内の黒線のスペクトルであり、-500 mV に状態密度ピークの存在が観測される。このピークは既に議論してきた、ピリジン型窒素近傍の炭素原子に発生する電子が詰まった非結合性 p_z 軌道の可能性が考えられるが、図 4.37(a) の輝点がピリジン型窒素に由来していることまでは明らかに出来ておらず、さらなる実験が必要である。

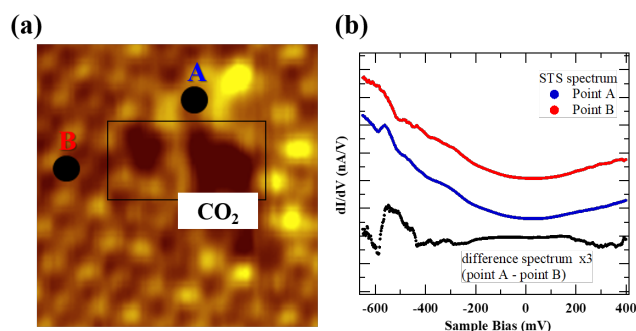


図 4.37 吸着 CO₂ 近傍での STM/STS 測定結果 ($V_s = +0.3$ V, $I_t = 1.0$ nA, scale bar:1 nm, $V_{rms} = 10$ mV, 960 Hz)

図 4.35 から図 4.37 で観測された暗点ペアが本当に CO₂ 由来であるかどうかはまだ不明である。しかしながら、これらの結果を支持する、STM 実験中偶然得られた物理吸着した CO₂ と思われる STM 像を図 4.38 (a) に示す。図中心に“暗点+輝点+暗点”として見える楕円状の STM 像が得られた。この明暗パターンは、図 4.36(b) で示した吸着 CO₂ のそれと酷似している。まずは、図 4.38(a) 内の特徴的なパターンが、吸着分子であることを明らかにするために、次の実験を試みた。

1. バイアス極性をプラスに設定し、試料表面を全体をスキャン
2. その後、元の設定 ($V_s = -239$ mV) での測定

1. の手順において、印加するバイアスを測定ごとにより大きな値に設定し、1. 2. を繰り返し測定した。この時、印加するバイアスが正の方に大きいほど、探針-表面間でかかる電場により電子が加速され、より大きなエネルギーを有した電子が走査領域全体に照射されていることとなる。もし、図 4.38(a) に示した楕円状の暗点/輝点パターンが分子であれば、特定のバイアス以降では、電子励起されて表面からの脱離が期待される。その実験結果を図 4.38(b) - (d) に示す。+0.2 V、+0.7 V 印加して走査した後の STM 像である図 4.38(b) および (c) においては、分子の脱離が観測されず表面に残っている。しかしながら、+1.1 V 印加して後の STM 像の図 4.38(d) においては分子の脱離が観測され、STM 像には下地の HOPG の原子分解能像だけが存在している。以上の実験結果から、図 4.38(a) は STM チェンバー内に存在するバックグラウンドガスとしての CO₂ が吸着したことによって得られた STM 像であることが考えられる。“暗点+輝点+暗点”として見える楕円状の STM 像は、CO₂ 分子における“酸素+炭素+酸素”に対応していることが考えられ、CO₂ の分子軸を HOPG 表面に対して平行にして吸着していることが考えられる。

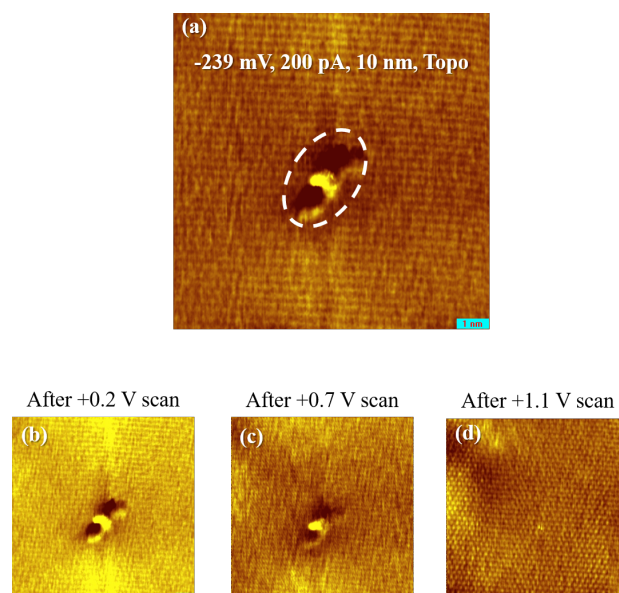


図 4.38 (a) 物理吸着した CO₂ の STM 像 (b) +0.2 V scan 経験させた後の STM 像 (c) +0.7 V scan 経験させた後の STM 像 (d) +1.1 V scan 経験させた後の STM 像

まとめ

N doped HOPG 表面に吸着した CO₂ を STM/STS によって測定した結果、次のようなことがわかった。

- 化学吸着/物理吸着した CO₂ の O 原子は暗点として観測されることが示唆され、前者の場合は“暗点 + 透明 + 暗点”の STM 像を示す。後者の場合は“暗点 + 輝点 + 暗点”の STM 像を示す。
- 化学吸着した CO₂ は side-on type で吸着し、表面との電子授受により sp^2 状の結合を取っている可能性が示唆される
- 吸着 CO₂ 近傍の炭素原子の電子状態を STS で測定した結果、炭素の電子が詰まった非結合性 p_z 軌道と思われる状態密度ピークが観測された

以上の結果は得られたのだが、目的である“原子レベルでの Lewis 塩基点の特定”にまでは至らなかった。その原因としては、

1. 吸着している箇所がピリジン型窒素近傍なのかは特定出来なかったため
2. 吸着 CO₂ の STM 像が CO₂ かどうかは確証がとれていないため

に由来する。1. および 2. を解決するためには、CO₂ が豊富に吸着する構造が規定されたモデル分子やグラフェンナノリボンを使うことによって、どこに吸着したのかを詳細に解析する必要がある。

参考文献

- [1] D. J. Miller, H. Öberg, L. Å. Näslund, T. Anniyev, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *J. Chem. Phys.*, **133**, 224701-1 - 224701-7 (2010).
- [2] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, and M. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **69**, 401-414 (2017).
- [3] Y.A. Freiman and H.J. Jodl, *Phys. Rep.*, **401**, 1-228 (2004).
- [4] J. Grimblot, A.C. Luntz, and D.E. Fowler, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **52**, 161-174 (1990).
- [5] J. L. Gland, B. A. Sexton and G. B. Fisher, *Surf. Sci.*, **95**, 587-602 (1980).
- [6] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnas, O. Karis, P. Bennich and N. Martensson, *Surf. Sci.*, **342**, 119-133 (1995).
- [7] M. A. Henderson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden and U. Diebold, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5328-5337 (1999).
- [8] U. Burghaus, *Prog. Surf. Sci.*, **89**, 161-217 (2014).
- [9] A. Auroux and A. Gervasini, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6371-6379 (1990).
- [10] J. A. Lercher, C. Grndling and G. Eder-Mirth, *Catal. Today*, **27**, 353-376 (1996).
- [11] H. G. Huang, J. Y. Huang, Y. S. Ning and G. Q. Xu, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4820-4825 (2004).
- [12] J. Yoshinobu, *Prog. Surf. Sci.*, **77**, 3770 (2004).
- [13] M. Z. Hossain, S. Machida, Y. Yamashita, K. Mukai and J. Yoshinobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9252-9253 (2003).
- [14] M. A. Filler and S. F. Bent, *Prog. Surf. Sci.*, **73**, 156 (2003).
- [15] R. C. Tatar and S. Rabii, *Phys. Rev. B*, **25**, 4126 (1982).
- [16] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1920-1923 (1996).
- [17] Y. Kobayashi, K.I. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **71**, 193406-1 - 163406-4 (2005).
- [18] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **73**, 085421-1 - 085421-8 (2006).
- [19] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 43-48 (2005).
- [20] T. Kondo, Y. Honma, J. Oh, T. Machida, and J. Nakamura, *Phys. Rev. B.*, **82**, 153414-1 - 153414-4 (2010).
- [21] T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M.I.

- Trioni, G.F. Tantardini, and J. Nakamura, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **86**, 035436-1 - 035436-6 (2012).
- [22] T. Kondo, Y. Iwasaki, Y. Honma, Y. Takagi, S. Okada, and J. Nakamura, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., **80**, 233408-1 - 233408-4 (2009).
- [23] 町田孝洋, 筑波大学大学院修士論文 (2011).
- [24] 新川慶太郎, 筑波大学大学院修士論文 (2011).
- [25] 渋谷陸, 筑波大学大学院修士論文 (2014).
- [26] Y. Otake, and R. T. Jenkins, Carbon, **31** 109-121 (1993).
- [27] Q-L. Zhuang, T. Kyotany, and A. Tomita, Carbon, **32** 539-540 (1994).
- [28] U. Zielke, K.J. Huttinger, and W.P. Hoffman, Carbon, **34**, 983-998 (1996).
- [29] Q-L Zhuang, T. Kyotany, and A. Tomita, Energy and Fuels, **8**, 714-718 (1994).
- [30] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, and G.A. Somorjai, Carbon **26**, 507-514 (1988).
- [31] X. Guo and J. T. Yates, Jr, J. Chem. Phys., **90**, 6761-6766 (1989)
- [32] P.A. Redhead, Vacuum **12**, 203-211 (1962).
- [33] G. Ertl, M. Neumann, and K. M. Streit, Surf. Sci. **64**, 393-410 (1977).
- [34] P. Hofmann, S.R. Bare, and D. A. King, Surf. Sci. **117**, 245-256 (1982).
- [35] M.R. McClellan, J.L. Gland, and F.R. McFeeley, Surf. Sci. **112**, 63-77 (1981).
- [36] R.W. McCabe, and L.D. Schmidt, Surf. Sci., **66**, 101-124 (1977).
- [37] C. Fuchs, E. Fogarassy, F. Le Normand, J. Hommet, and T. Szo, Phys. Rev. B, **64**, 1-15 (2001).
- [38] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett. **73**, 118-121 (1994).
- [39] M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. Schwarz, and M. Stacey, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **69**, 551 (1973).
- [40] J. Wang and U. Burghaus, J. Chem. Phys., **122**, 044705-1 - 044705-11 (2005).
- [41] S. Funk, B. Hokkanen, J. Wang, U. Burghaus and G. Bozzolo, Surf. Sci., **600**, 583-590 (2006).
- [42] A. Chakradhar and U. Burghaus, Surf. Sci., **616**, 171-177 (2013).
- [43] P. Atkins and J.d. Paula, 物理化学要論 第四版, p325 第3刷 (2009)
- [44] K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, Y. Morikawa, J. Yoshinobu and I. Matsuda, J. Phys. Chem. C, **121**, 2807-2814 (2017).
- [45] G. Illing, D. Heskett, E.W. Plummer, H.J. Freund, J. Somers, T. Lindner, A.M. Bradshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P.L. De Andres, D. Saldin, and J.B. Pendry, Surf. Sci., **206**, 1-19 (1988).
- [46] S. Hadenfeldt, C. Benndorf, A. Sticker, M. Toewe, Surf. Sci. **295**, 352-354 (1996).
- [47] J. Kiss, K. Rvsz, and F. Solymosi, Surf. Sci., **207**, 36-54 (1988).
- [48] P.R. Davies, and J.M. Keel, Surf. Sci., **469**, 204-213 (2000).
- [49] P.V. Kamath, C.N.R. Rao, J. Phys. Chem., **88**, 464-469 (1984).
- [50] X. Deng, A. Verdaguer, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm, M. Salmeron, Langmuir, **24**, 9474-9478 (2008).
- [51] A. F. Carley, P. R. Davies, G. G. Mariotti, Surf. Sci., **401**, 400-411 (1998).
- [52] C.T. Au, W. Hirsch, W. Hirschwald, Surf. Sci., **197**, 391-401 (1988).

- [53] L. Bugyi, A. Oszk, and F. Solymosi, *Surf. Sci.*, **461**, 177-190 (2000).
- [54] B. Hammer, Y. Morikawa, and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2141-2144 (1996).
- [55] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature*, **376**, 238-240 (1995).
- [56] F. J. Himpsel and Th. Fauster, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **2**, 815-821 (1984).
- [57] Ph. Avouris, and R. Wolkow, *Phys. Rev. B*, **39**, 5091-5100 (1989).
- [58] M. Nie, L. Ma, J. Xia, A. Xiao, W.M. Lamanna, K. Smith, and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2124-A2130 (2016).
- [59] C.A. Emeis, *J. Catal.*, **141**, 347-354 (1993).
- [60] O. Doebner, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **33**, 2140-2142 (1900).
- [61] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu and J. Lin, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8038-8044 (2011).
- [62] N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. Sâthe, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H. Ågren and J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **471**, 19-34 (2005).
- [63] S. Souto, M. Pickholz, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **57**, 2536-2540 (1998).
- [64] M. Scardamaglia, C. Struzzi, F. J. Aparicio Rebollo, P. De Marco, P. R. Mudimela, J.-F. Colomer, M. Amati, L. Gregoratti, L. Petaccia, R. Snyders and C. Bittencourt, *Carbon*, **83**, 118-127 (2015).
- [65] B. Bartos, H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Lindner, and K. Müller, *Surf. Sci.*, **179**, 59-89 (1987).
- [66] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, and J. S. Tse, *Phys. Rev. A*, **40**, 652-669 (1989).
- [67] T. R. Albrecht, S. Park and C. F. Quate, *Solid State Phys.*, **94305**, 362-364 (1987).
- [68] P. Simonis, C. Goffaux, P. Thiry, L. Biro, P. Lambin and V. Meunier, *Surf. Sci.*, **511**, 319-322 (2002).
- [69] S. Akcöltekin, I. Alzaher, B. Ban d'Etat, T. Been, P. Boduch, A. Cassimi, H. Hijazi, H. Lebius, B. Manil, J. M. Ramillon, H. Rothard, M. Schleberger and E. F. da Silveira, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, **267**, 649-651 (2009).
- [70] R. Srivastava, D. Srinivas and P. Ratnasamy, *Microporous Mesoporous Mater.*, **90**, 314-326 (2006).
- [71] S. C. Shen, X. Chen and S. Kawi, *Langmuir*, **20**, 9130-9137 (2004).
- [72] T. Seki and M. Onaka, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **263**, 115-120 (2007).
- [73] V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim and K.-W. Jun, *Catal. Lett.*, **96**, 2328 (2004).
- [74] M. W. Abee, S. C. York and D. F. Cox, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7755-7761 (2001).
- [75] H.-J. Freund and M.W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.*, **25**, 225-273 (1996).
- [76] Q. Jiamei, T. Kondo, and J. Nakamura, et al., To be submitted.
- [77] E. Yoo, T. Okada, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura and I. Honma, *Nano Letters*, **9**, 2255-2259 (2009).
- [78] H. Ulbricht, R. Zacharia, N. Cindir, and T. Hertel, *Carbon*, **44**, 2931 (2006).
- [79] H. Kiuchi, R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima and Y. Harada, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 127 (2016).
- [80] T. Tanabe, Y. Yamada, J. Kim, M. Koinuma, S. Kubo, N. Shimano and S. Sato, *Carbon*, **109**, 208220 (2016).

- [81] P. D. Nolan, B. R. Lutz, P. L. Tanaka, J. E. Davis, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3696-3704 (1999).
- [82] H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **123**, 1-17 (1982).
- [83] K. Gustafsson, and S. Andersson, *J. Chem. Phys.*, **120**, 7750-7754 (2004).
- [84] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Nørskov, *Angew. Chemie*, **118**, 2963-2967 (2006).
- [85] Y. Cui, Y. Harada, E. Ikenaga, R. Li, N. Nakamura, T. Hatanaka, M. Ando, T. Yoshida, G.-L. Li and M. Oshima, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 10936-10940 (2016).
- [86] H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10439-10450 (2012).
- [87] 佐治俊輔, 筑波大学大学院修士論文, (2015).
- [88] S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J. Ozaki and S. Miyata, *Phys. Rev. B*, **80**, 235410 (2009).
- [89] S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen and Q. Jiang, *Carbon*, **46**, 537-543 (2008).
- [90] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451 (1964).

第 5 章

ボトムアップデザインによる新規 ORR 触媒の調製と機能評価

第 3 章および第 4 章の結果から、“ピリジン型窒素が近傍の炭素原子に Lewis 塩基点を形成し、そこが ORR 活性点として振る舞う”ことがわかった。この知見から、炭素触媒表面にピリジン型窒素だけを適切な量で導入することによって、実用に値する高活性な窒素ドーブカーボン触媒を調製できることが期待される。しかしながら、従来の実触媒への窒素ドーピング手法ではドーブ窒素の選択性をコントロールできた例は少ないため、新しい窒素ドーブ手法を発展させる必要がある。そこで、我々はピリジン型窒素の選択的ドーブ手法として分子に着目した。ピリジン型窒素を含有している芳香族系有機分子を、グラファイト系炭素表面に吸着させることによってピリジン型窒素を選択的にドーブされた炭素触媒が形成できる可能性に着目して研究を遂行した。

5.1 研究背景

まず、これまで報告されている実触媒への窒素ドーピング手法を紹介し、どのような窒素がどれだけ炭素表面にドーピングできるかについてそれぞれ述べる。その現状を受けて、我々はどのような手法で高活性な窒素ドーブ炭素触媒の調製を狙うのかについて述べる。

5.1.1 窒素ドーピング手法

窒素ドーブとして主流となっている手法は CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プリカーサーのグラファイト化、 NH_3 酸化、プラズマ処理に代表される。それぞれの特徴やドーブされる窒素種や量について述べる。

CVD 法

CVD 法とは、高温に加熱した基板表面に気体分子を曝露させ、気体分子が表面で分解・凝集する過程を利用して単層または数層の物質をつくる手法である。CVD 法を使って、グラフェンだけではなくシリセンや MoS_2 といった薄膜試料の調製に用いられている [1–3]。Lin らは多結晶 Cu フォイルを 1173 K に加熱をし、エチレン (C_2H_4) と水素ガスとアンモニアを流すことによってグラフェンを調製し、窒素ドーブグラフェンシートを調製した [4]。窒素の組成料はアンモニアの流量で制御され、最大 16 at. % のピリジン型窒素を選択率 100 % でドーブ出来たことを Lin らは報告している。Dai らは SiO_2 基板上に

成長させた Ni 薄膜を 1273 K に加熱をし、そこに $\text{NH}_3:\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 10:50:65:200$ の割合で曝露させることによって窒素ドーピンググラフェンを調製した。この手法により、ピロール型の窒素とピリジン型窒素が 4 at. % 程度の濃度をもってドーピングされる報告している [5]。

プリカーサーのグラファイト化

有機分子を高温で加熱すると、炭化が始まり、熱的に安定な π 共役系炭素材料へと合成される。Nabae らはポリイミドに前処理をし、 N_2 雰囲気下で 873 K の 5 時間の加熱処理と NH_3 雰囲気下 1273 K で 1 時間の加熱処理をすることによって窒素ドーピング炭素触媒の調製を報告している [6]。そのようにして調製された触媒表面には 3.1 ~ 7.5 at. % 程度の窒素がドーピングされ、ピリジン型、ピロール型、グラファイト型、酸化窒素型すべてを含むことがわかっている。

NH_3 酸化

調製されたグラフェンを NH_3 雰囲気下で 900 - 1100 K で加熱することによって、 NH_3 が分解され窒素の置換ドーピングを狙う手法が NH_3 酸化である。Gong らは SiO_2 基板に調製したグラフェンに N_2^+ イオン照射と NH_3 酸化を行うことで、1.1 at. % の濃度の窒素をドーピングできることを報告した [7]。Dai らはグラフェンナノリボンに NH_3 処理を施し、グラフェンのエッジに窒素が優先的にドーピングされる傾向があることを報告している [8]。Geng らは、 NH_3 酸化したグラフェンに NH_3 処理を施すと 2.8 at. % の窒素がドーピングされることを報告している [9]。

プラズマ処理

プラズマとは気体を構成している分子が電離し、陽イオンと電子に分裂して運動している状態である。窒素ドーピングの場合、真空チャンバー内を N_2 分子で満たし、高周波を印加することによって N_2^+ を発生させ、グラフェンシートの炭素を置換ドーピングできる。Ramaprabhu らはプラズマ処理によって窒素ドーピンググラフェンを調製し、4 at. % 程度の窒素を表面にドーピングさせた。ドーピングされる窒素種は、ピロール型とグラファイト型であることを報告している [11]。Lin らは、同様にグラフェンに窒素プラズマ処理を施した試料を調製した。表面には 8.6 at. % の濃度がドーピングされ、ドーピングされる種はピリジン型、ピロール型、グラファイト型、酸化窒素型を含むことを報告している。

以上のように、これまで報告されている窒素ドーピング手法についてわかっていることをまとめたが、

1. ほとんどのドーピング手法には窒素種の選択性に欠けていること
2. 同一な手法でもグループによって異なる組成と量の窒素がドーピングされること

が問題点として挙げられる。1. については、窒素の選択性に欠けることで ORR 活性点の絶対量を効率的に増やせないと同時に、炭素触媒表面に ORR 活性に寄与しない“無駄”な領域が出来ていることを意味する。2. の事実は再現性や大量生産の観点から問題がある。これについては、窒素ドーピングを施す母体であるグラフェンシートの質、例えば表面の欠陥濃度や酸化濃度によってどれだけ窒素ドーピングがされるかが決まると考察されている [12]。我々は、高活性な ORR 炭素触媒、すなわち“高密度にピリジン型窒素がドーピングされた炭素触媒表面”の調製を目指しているため、1. および 2. は致命的であることがわかる。我々の知見を基に、理想的な ORR 炭素触媒を規定すると、次の要素を満たすことが考えられる。

1. ピリジン型窒素だけが炭素表面全体に均一にドーピングされること
2. ドーピングされた個々のピリジン型窒素が活性な局所構造を保つように制御されていること

3. ドープされた窒素同士が干渉すること無く、独立に ORR 活性点の形成へ機能していること

Lin らによって、CVD 法でピリジン型窒素だけをドーピングする手法が報告されているが [4]、炭素表面全体にドーピングされているかどうかはわからず、またその局所なドーピング密度についても全くわかっていない。既存の手法では、狙った箇所に狙ったピリジン型窒素の構造をドーピングすることは出来てはいない。ピリジン型の窒素の局所密度やドーピング位置 (平面内、ジグザグエッジ、アームチェアーエッジ) によって ORR 活性が依存することは十分に考えられ、ドーピング位置を厳密に制御することによって ORR 活性を最適化できる可能性を秘めている。実際に、Lewis 塩基性触媒としての窒素ドーピング炭素においては、窒素の局所構造と Lewis 塩基性触媒としての活性に相関があることが報告されている [13]。局所または全体の窒素のドーピング濃度も重要な要素であることが考えられ、次に述べる我々の基礎研究からその重要性が示唆される。グラファイト系炭素表面に異種元素や原子欠損といった欠陥が導入されると、欠陥真隣の炭素だけではなくその周辺の炭素原子にも電子状態の変調が起こることが我々の測定によって明らかになっている。Saito は He 原子線散乱法 (HAS) を用いて、窒素一個が周辺どれだけの炭素原子の電子状態を変調させているのか (散漫散乱断面積) についてを窒素ドーピング HOPG 表面で調べた。その結果、散漫散乱断面積は 7.28 nm^2 であることがわかった [14]。この値は、窒素 1 個あたり、その周辺 300 個の炭素原子の電子状態が変調されていることを意味している。また、Shibuya は Ar^+ 衝撃を施した前後の HOPG 表面の HAS 測定で調べた。この結果、原子欠損一個あたりの散漫散乱断面積が 2.4 nm^2 程度であることがわかった [15]。この値は、原子欠損周辺の炭素原子 70 - 100 個の炭素原子が電子状態の変調を受けていることを意味する。以上のことから、ドーピング窒素や原子欠損といった欠陥はその周辺炭素原子数十 ~ 数百個に影響を与えることが示されている。このことから、あまりに多くの窒素が炭素表面にドーピングされると、ドーピング窒素による電子状態変調のオーバーラップや π 共役系の崩壊による導電性の低下が考えられる。これらは、ORR 活性の低下を導く可能性があり、ORR 活性に対して最適なドーピング窒素量が存在することが考えられる。

先に述べた、理想的な窒素ドーピング炭素触媒の調製を達成する手法の一つとして、我々はピリジン型窒素含有芳香族有機分子に着目した。ピリジン型窒素を含んだ分子を ORR 活性サイトとしてグラファイト系表面に固定化吸着させ、活性な触媒調製を狙うこととした。分子を ORR 活性サイトと利用した場合、次のような利点が期待される。

1. 分子の構造が規定されているため、ORR 活性に最適なピリジン型窒素の構造を保持したまま活性サイトをグラファイト表面に固定化できること
2. 分子の吸着現象によって ORR 活性サイトが形成されるため、炭素表面全体に ORR 活性サイトを固定化できること
3. 分子は閉じた共役系であるため、吸着分子にドーピングされた窒素が活性サイト間で干渉すること無く独立に機能できること

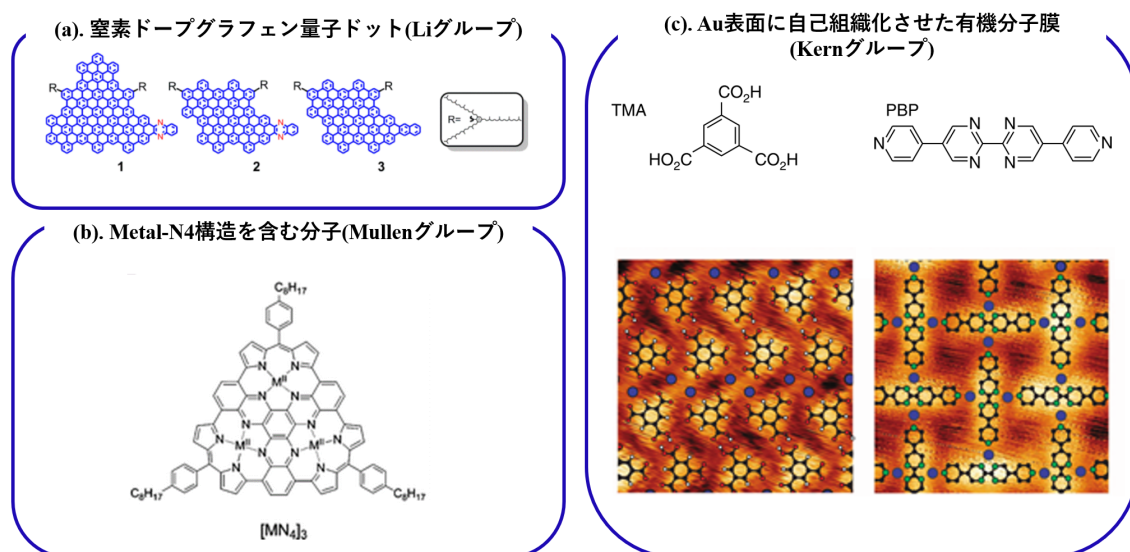
すなわち、分子を ORR 活性サイトソースとみなすことによって、我々が理想とする高活性な窒素ドーピング炭素触媒が調製できることが期待される。芳香族分子であれば、グラファイト系炭素表面と π - π 相互作用といった引力相互作用が働き、分子が凝集せず表面に分散して吸着することが期待される。実際に、コロネンと呼ばれるベンゼン環が 6 個繋がった環状分子は、HOPG 表面で周期的に分散して吸着することが報告されているため [16]、同様に共役系分子の自己組織化がグラファイト表面で期待できる。分子が持つ ORR 活性については次の項で述べる。

5.1.2 分子が持つ ORR 活性

先行研究においては、分子を利用した ORR 触媒の開発をおこなっている研究グループの報告例があり、以下にそれぞれ述べる。

Fe フタロシアニンといった金属が N に 4 配位した構造 (metal-N4) を有する分子は酸素還元能を有することはよく知られており、既に報告されている [19–21]。Fe フタロシアニンの ORR 活性サイトまで明らかになっており、Fe フタロシアニンの中心に配位している鉄原子に酸素が吸着し、還元反応が進行することが報告されている。触媒設計の研究も報告されており、Nakashima らは Fe フタロシアニンを欠陥の少ない CNT に担持させることによって、その複合体が優れた ORR 触媒能を有することを報告している [17]。Cho らは CNT 表面にピリジン分子を吸着させ、ピリジンに Fe フタロシアニンを架橋させた触媒が高活性であることを報告した [18]。

フタロシアニンのみならず、有機分子を ORR 触媒の活性ユニットとして注目した研究もいくつか存在する。Li らは有機化学の合成手法を活用し、phenazine 構造を有するグラフェン量子ドット (Graphene quantum dot) を合成した (図 5.1 (a))。そのグラフェン量子ドットの ORR 活性をアルカリ雰囲気調べた結果、Pt/C 触媒より劣るものの比較的良好な活性を有することを報告している [22]。K. Mullène らは、metal-N4 構造を含むマクロ分子が ORR 活性を有する報告 [19–21] に着目し、分子内に 3 つの Metal-N4 構造を持つマクロ分子を調製し (図 5.1 (b))、その分子をカーボンブラックに担持させるだけで ORR 活性が発現することを報告している [23]。Kern らは、酵素からヒントを得て、生体内に存在するような金属原子 (Fe^+ , Mn^+) と有機分子を配位させることによって 2 次元ネットワークを Au(111) 表面上に調製し (図 5.1 (c))、顕著な ORR 活性の向上を観測した [24]。この場合には、有機分子に配位した金属原子が活性サイトであると Kern らは考察しているが、彼らの論文内で有機分子/Au(111) の触媒表面においても ORR 活性の向上が観測されている。



分子自体がORR活性サイトとして振る舞うことが報告されている!

図 5.1 先行研究による分子 ORR 触媒 (a) Li らが調製した窒素ドーピンググラフェン量子ドット [22] (b) Mullène らが調製した Metal-N4 分子 [23] (c) Kern らが調製した金属-有機分子ネットワーク触媒 [24]

以上のように、いくつかの分子は ORR 活性を有することがわかり、実用に資する分子触媒が調製できる可能性が先行研究より示唆される。本章では第 3 章で得られた知見、“ピリジン型窒素によって ORR 活性点が形成されること”を基にして分子/炭素担体触媒の調製を試みた。そのコンセプト図を 5.2 に示す。炭素表面を担体として取扱い、その広い表面に ORR 活性なピリジン型窒素含有芳香族分子を吸着させる。その時、分子同士や分子-基板の相互作用の兼ね合いにより自己組織化することが期待される。自己組織化した吸着分子一つ一つが ORR 活性点として振る舞い、その触媒分子の一個あたりの活性が高ければ高活性な触媒が調製されることが期待される。このようにして窒素含有有機分子に着目し、オーダー配列させることによって触媒を調製する研究はあまり無く、新しい試みである。

Concept of Bottom-up approach

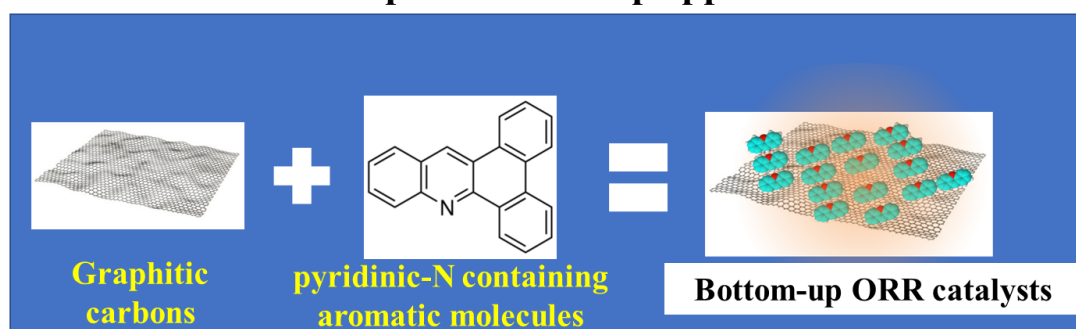


図 5.2 ボトムアップ ORR 触媒のコンセプト図

5.2 研究目的

以上の研究背景を踏まえ、様々な有機分子/HOPG 触媒系を調製し、その ORR 触媒能を評価することを研究目的とした。そして、ボトムアップアプローチで調製された高活性な新規 ORR 触媒を提案することが本章の狙いである。

5.3 実験手順

有機分子を有機溶媒に溶かし、その溶液を HOPG 表面に滴下することによって触媒調製を行なった。分子/HOPG 表面を ORR 試験、STM 測定、XPS 測定によってキャラクタライズした。次の項目でそれぞれの詳細を述べる。

5.3.1 触媒調製

本実験は有機分子を HOPG 表面に drop-casting することで触媒を調製した。触媒調製の概要をまとめると、以下のようになる。

1. 有機分子を溶媒に溶かし、10 分の超音波処理によって攪拌
2. 有機分子が溶解した溶液をへき開した HOPG 表面に滴下
3. 溶媒が試料表面から揮発し、*¹分子/HOPG 複合体が形成

このように調製した分子/HOPG 複合体モデル触媒表面を XPS、STM、電気化学測定それぞれでキャラクタリゼーションを行った。使用した有機分子、溶媒の組み合わせを次の表 5.1 にまとめた。本章では、特に活性の良かったジベンズ [a,c] アクリジン (DA) の研究結果について述べる。その DA 分子の化学構造式を図 5.3 に示す。DA 分子以外の ORR 活性等の結果は本章後半の appendix にまとめた。

表 5.1 有機分子と溶媒の組み合わせ

分子	化学式	溶媒	触媒量	溶媒量
アクリジン	C ₁₃ H ₉ N	エタノール	2 mg	20 mL
ジベンズアクリジン	C ₂₁ H ₁₃ N	ジクロロメタン	3 mg	10 mL
アザカリックス [3] ピリジン	C ₃₀ H ₁₃ N ₄	クロロホルム	2 mg	10 mL
1-10 フェナトロリン	C ₁₂ H ₈ N ₂	エタノール	2 mg	20 mL
HATN	C ₂₄ H ₁₂ N ₆	クロロホルム	1 mg	2 mL

*¹ 有機溶媒を使用した場合、表面に存在する溶媒の大部分は 1 分以内に揮発することを目視で確認した

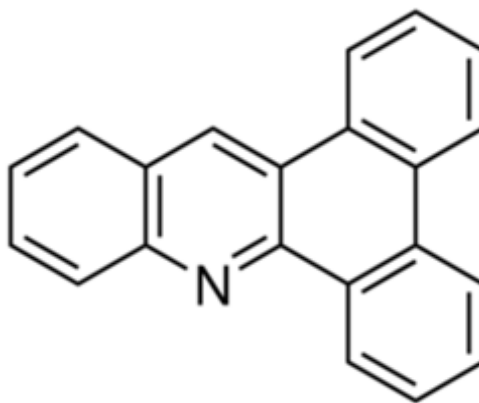


図 5.3 DA 分子の化学構造式

5.3.2 電極調製

3 章で記載した場合と同様に、HOPG 表面に導線をドータイトで固定化し、エポキシで絶縁皮膜することによって電極の調製を行った。調製した電極の露出部位に分子/有機溶媒の溶液を垂らし、乾燥させた。電気化学試験前に、0.1 M H_2SO_4 で洗浄することによって表面不純物や試料表面に多層吸着しているような弱く吸着している分子を取り除いた。

5.3.3 電気化学試験

3 章と同様に、 N_2 雰囲気下でサイクリックボルタモグラム (CV) を測定し、バックグラウンドとした。その後、 O_2 雰囲気下での CV を測定し、その得られたデータから窒素雰囲気下での CV データとの差分を取ることによって ORR カーブとした。

5.3.4 STM 測定

STM 測定は超高真空走査型トンネル顕微鏡 (USM1200、ユニソク) を用いて行った。STM 探針には電解研磨したタングステン (W) チップを用いた。はじめに、950 K でアニール処理した清浄 HOPG を STM 測定することで W チップの状態を確認した。ステップや HOPG 表面の原子分解能を観察できる W チップが導入されていることを確認後、大気下に取り出した HOPG 表面に 15 μL の DA 溶液を垂らし、すぐに真空チェンバーにインストールし真空引きを行い、STM 像の観察を行った。なお、STM 測定は全て室温で行われた。

5.3.5 XPS 測定

触媒分子の表面に吸着しているかどうかを表面に存在する N の検出によって確認した。また、窒素の化学結合の状態を結合エネルギーピークを文献値と比較することによって議論した。実験条件は 3 章、4 章と概ね同じである。また、分子は HOPG 最表面に吸着していると仮定し、表面分子濃度を算出時には深さ方向の補正を取り入れている。その詳細は appendix に記載した。

5.3.6 post-ORR 測定

post-ORR 実験のために調製した電極の写真及びその模式図を図 5.4 に示す。HOPG 表面の隅にドータイトを塗り、その上に Pt 線を載せた。ドータイトが乾燥した後、エポキシでドータイト及び Pt 線を皮膜した。エポキシ乾燥後、ドータイトが塗られていない側の HOPG 表面に DA 分子を滴下させ、触媒を調製した。なお、背面に滴下した理由は、本実験で使用したエポキシにアミンが含まれているため、エポキシ由来の窒素の光電子が混入するのを防ぐためである。O₂ 分子で飽和させた電気化学セルにセットさせ、15 回の CV を経験させた。15 回目のサイクル時に、電極電位 0.3 V vs. RHE の時点で試料を取り出した。これは、反応開始時点の中間体の存在を測定するためである*²。ORR サイクル後、試料を XPS チェンバーにセットし、触媒表面の N 1s XPS を測定した。

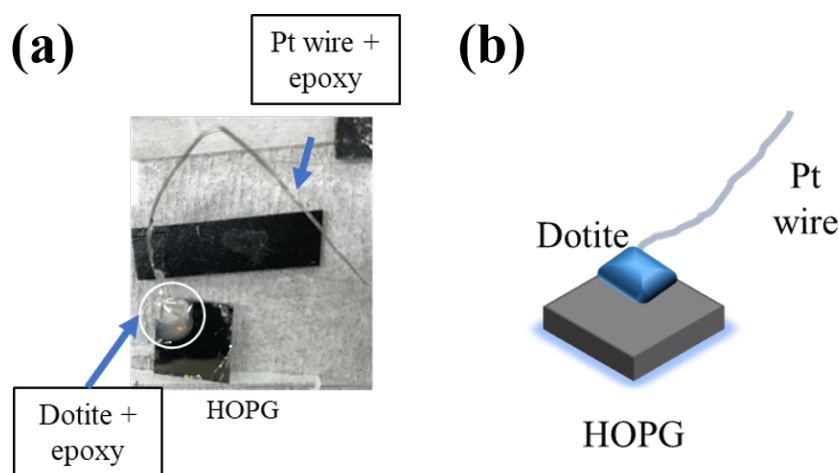


図 5.4 post-ORR 実験用の電極 (a) 写真 (b) 模式図

5.4 実験結果

5.4.1 XPS 結果

DA 分子が吸着した HOPG 表面の N 1s XPS 結果を図 5.5 に示す。DA/HOPG 試料から 398.4 eV に明瞭なピークが観測された。図 5.5(a) に同時に示したスペクトルは、3 章で記載したピリジン型窒素モデル HOPG (*pyri*-HOPG) の N 1s XPS 結果である。DA/HOPG、*pyri*-HOPG どちらもほぼ同じピーク位置であることから、DA/HOPG のスペクトルピークは DA 分子内のピリジン型窒素であることがわかった。ピリジン型窒素の構造を保持していることから、DA 分子はその化学構造式を維持したまま、すなわち分子構造の分解や結合の解離を起こさずに HOPG 表面に吸着していることが考えられる。また、DA/HOPG と *pyri*-HOPG 間における結合エネルギーピークの一致は分子-基板間の導電性が定性的に

*² 過電圧がより掛かった 0 V vs. RHE で取り出すと、反応速度が早くなるため、分子に中間体が十分に残っていない可能性がある。また、1.0 V vs. RHE で取り出すと、反応中間体が脱離している可能性がある。2 つの理由から、0.3 V vs. RHE で取り出すこととした。

良いことを示している。^{*3}

DA/HOPG 表面の N 1s スペクトルにおける分子表面濃度依存を図 5.5(b) に示す。表面濃度は 0.5 ~ 1.5 at. % まで振っている。1.5 at. % の DA/HOPG 試料の場合、飽和吸着量で尚且つ単層であることが後に述べる STM 実験より考えられる。どの濃度においても 398.4 eV のピリジン型窒素のピークが観測され、分子内の窒素の化学状態はすべての濃度において同一であることがわかった。分子間や分子-表面原子間で N を経由した化学結合や相互作用が存在していないことが示唆される。

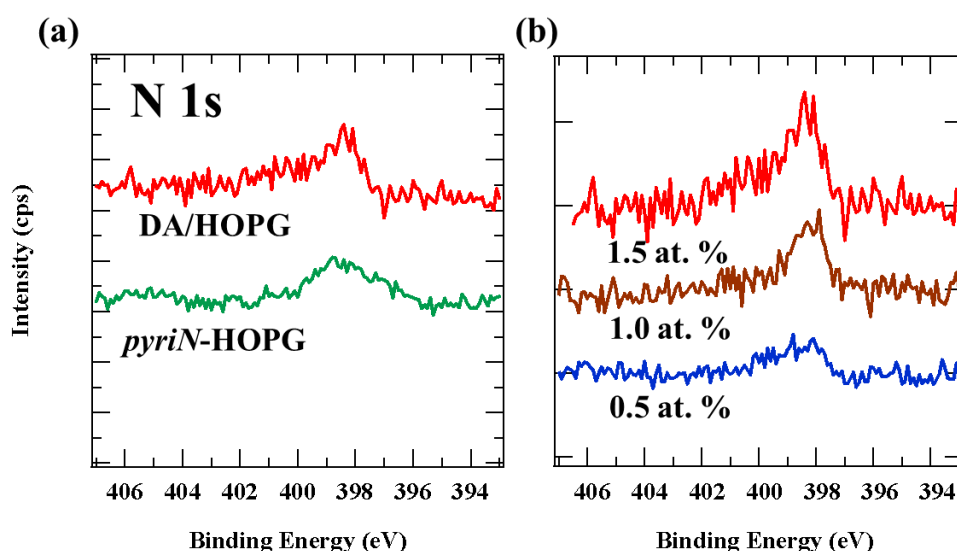


図 5.5 N 1s XPS 測定結果 : (a) 1.5 at. % DA/HOPG(赤)、*pyri*-HOPG(緑色) (b) 0.5 ~ 1.5 at. % DA/HOPG

^{*3} 一般に、基板自体の導電性が悪いとき、または吸着種-基板間の導電性が悪いときには終状態効果の一つとしていわゆるチャージアップエフェクトが発生する [25]。その模式図を図 5.6 に示した。XPS 測定においては測定中常に基板の内殻電子が励起されて、その励起電子が光電子として真空側へと放出し続けることによって測定が成立する。この時、内殻電子が光電子として飛び出す以外にもオージェ電子励起過程や共鳴電子励起過程といった電子励起が発生する。当然、表面には正孔が発生し、この正孔に対して電子を補うようにグラウンドから補填されるのが通常である。ところが、この時電子の補填が律速の場合は、表面に正孔が残る。その結果、正電荷が光電子の運動エネルギーを減少させてしまうために、結合エネルギーの値が増加してしまう。この結合エネルギーの見かけ上のシフトが、所謂チャージアップエフェクトである。実際、共役系のサイズが小さいアクリジン吸着させた場合には、ピリジン型窒素の構造を有しているにも関わらず、N 1s XPS スペクトルのピーク位置は 400.4 eV であり、約 2 eV シフトして観測された (図 5.22)。このピークシフトはチャージアップに由来している可能性がある。

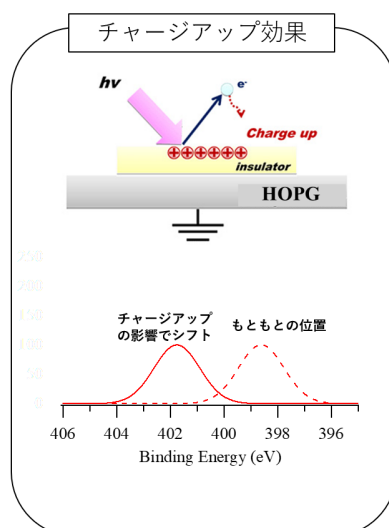


図 5.6 charge up の発生模式図 (上段) とその時に得られる結果予想図 (下段)

5.4.2 STM 結果

Clean HOPG 表面の STM 結果

まず、分子が担持されていない clean HOPG の STM 結果を図 5.7 に示す。図 5.7(a)、(b) は共にステップを含むテラスの STM 像である。テラス部分は平滑な STM 像を示すことから、試料表面には不純物や欠陥が存在していないことを意味している。図 5.7(c) に示したのは 5nm 四方の STM 像であり、輝点の粒が規則正しく並んでいることがわかる。これらは、HOPG 表面の β サイトの原子であり、HOPG 基板表面の原子配列を分解能よく STM 像として取得できていることがわかった。

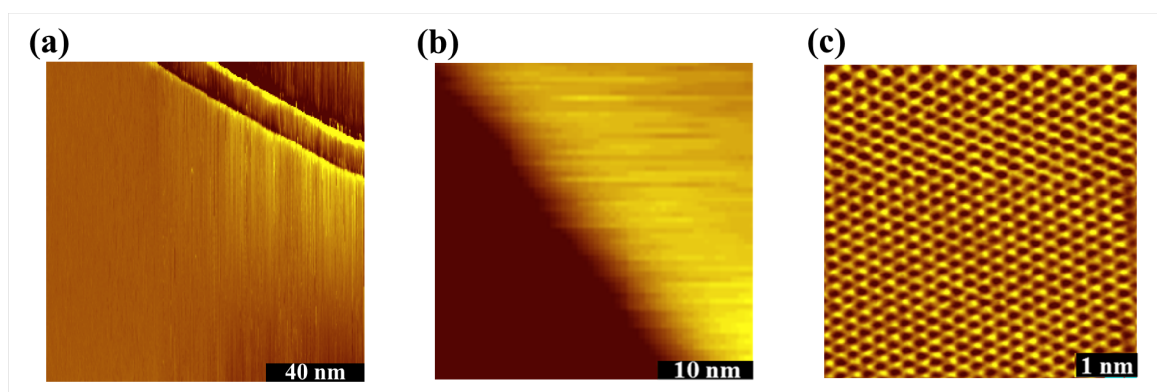


図 5.7 Clean HOPG の STM 像。(a) $I_t = 0.5$ nA, $V_s = -300$ mV, 129×129 nm² size (b) $I_t = 0.6$ nA, $V_s = -229$ mV, 34×34 nm² size (c) $I_t = 1.5$ nA, $V_s = -50$ mV, 5×5 nm² size

DA/HOPG 表面の STM 結果

DA/HOPG の STM 測定結果を図 5.8 に示す。どのサイズにおいても清浄 HOPG ではみられなかった特徴的な輝点群が観測された。図 5.8(a) の 46nm サイズにおいて、清浄 HOPG では見られない凹凸のある STM 像が得られた。更に拡大していった図 5.8(b)-(c) においては T 字型の輝点群を単位とした周

期的な STM 像が得られた。4.5 × 4.5 nm まで拡大した図 5.8(d) の STM 像は、同サイズの清浄 HOPG の STM 像とは明らかに異なることがわかった。T 字型の輝点群を単位として規則正しくなっていることがわかり、DA 分子が HOPG 表面で自己組織化して吸着していることが考えられる。

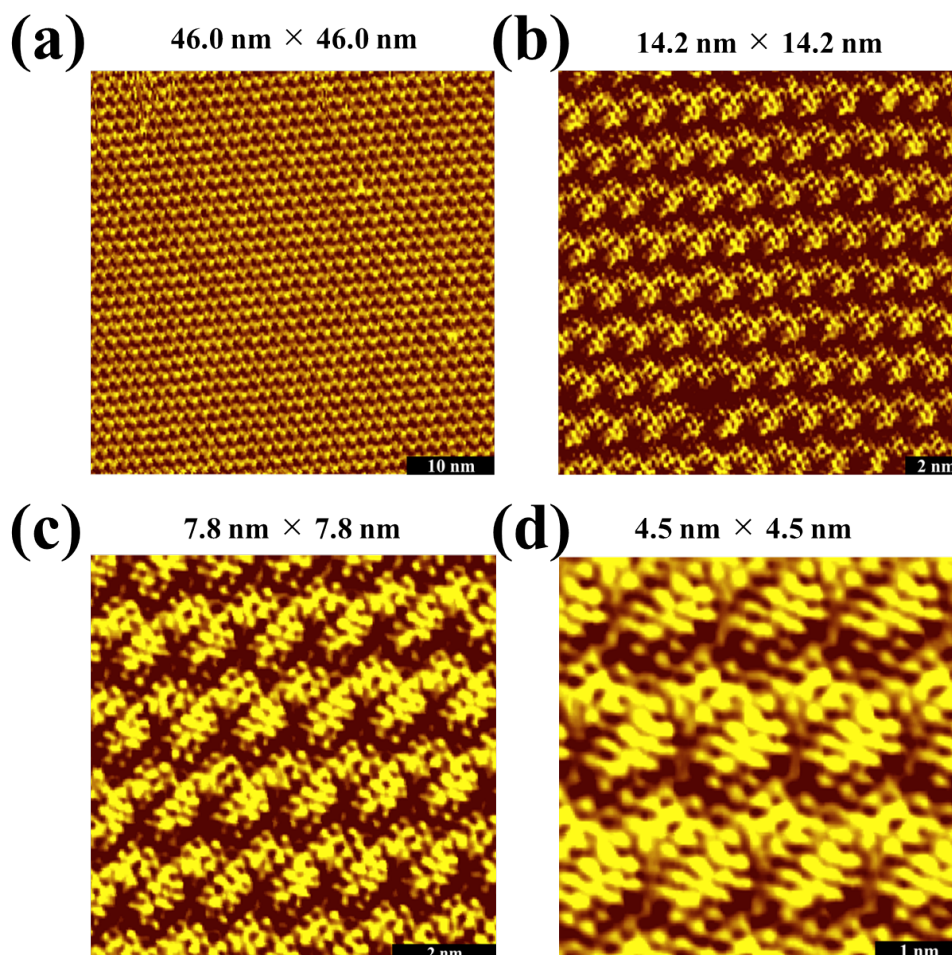


図 5.8 DA/HOPG の STM 像。 $I_t = 3.1$ nA, $V_s = -91$ mV (a) 46 × 46 nm² size (b) 14.2 × 14.2 nm² size (c) 7.8 × 7.8 nm² size, (d) 4.5 nm × 4.5 nm² size

図 5.8(d) における STM 像の印加バイアス依存を測定した結果を図 5.9 に示す。バイアス測定範囲は +223 mV から -368 mV までを測定した。測定バイアスごとに、STM 像内における DA 分子に由来している輝点が一様に変化していることがわかる。+223 mV、+139 mV を印加した図 5.9(a) および (b) においては、類似した形状の STM 像を示し、“中心に暗点があり、そのまわりを 3 つの楕円で囲む形状の輝点”と“細長い楕円状の連なった輝点”の組み合わせを単位として規則的に並んでいることがわかる。-38 mV 印加した図 5.9(c) の STM 像においては、+139 mV で観測された輝点の特徴が消滅し、粒上の輝点が集まった構造を単位とした輝点群を示す。-91 mV に印加した図 5.9(d) の STM 像においては、+139 mV で得られた輝点群と類似したパターンを単位とした STM 像を示している。-223、-368 mV を印加した図 5.9(e) および (f) の STM 像においては、これまでのバイアス範囲で得られた STM 像とは明瞭に異なり、明度の異なる輝点ペアを単位とした周期的構造を示していることがわかる。これらのことから、たしかに図 5.8 で観測された輝点群は明瞭なバイアス依存を示し、輝点群は吸着 DA 分子に由来していることがわかった。その根拠は次のようになる。一般に、STM 像は Tip 真下に存在する物質が持つフェルミ

準位から印加したバイアスまでの局所状態密度の総和を反映したトンネル電流を検出しており、印加バイアスによってトンネル電流に寄与する電子準位が異なることが考えられる。したがって、+側のバイアス依存性は DA 分子の LUMO を反映した STM 像であることが考えられ、その一方で-側のバイアス依存性は DA 分子の HOMO を反映した STM 像であることが考えられる。後述するが、実際にガウシアンで計算された HOMO 像は、STM 像と完全な一致を示さなかった。この原因として、Xe の STM 像の解釈で議論されているように、STM 像においては共鳴電子準位としてフェルミ面よりも高い準位がブロードニングした裾野がトンネル電流に寄与することに由来する [26]。すなわち、HOMO-1 や LUMO+1 といった電子準位がトンネル電流に寄与している可能性があるからである。

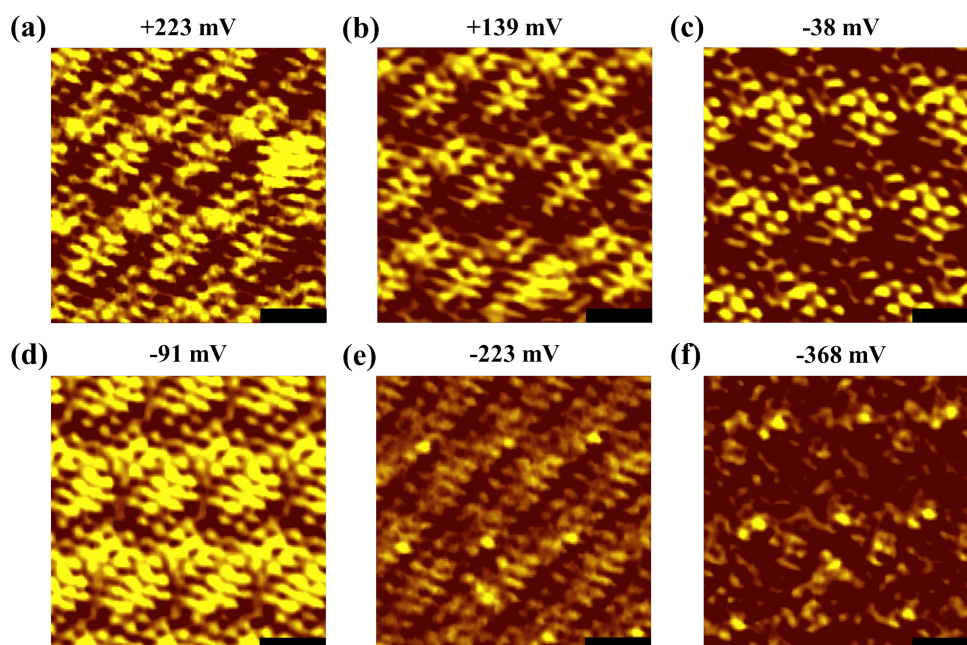


図 5.9 DA/HOPG の STM 像バイアス依存 (a) $V_s = +223$ mV (b) $V_s = +139$ mV (c) $V_s = -38$ mV (d) $V_s = -91$ mV (e) $V_s = -223$ mV (f) $V_s = -369$ mV: $I_t = 3.1$ nA 図中のスケールバーは 1 nm を表す

DA/HOPG 自己組織化膜の吸着構造の解析を行うため、図 5.8(c) の STM 像をフーリエ変換した結果を図 5.10(a) に示す。図 5.8(c) における実空間 STM 像の逆格子点が図 5.10 内の輝点に対応する。図 5.10 は逆格子空間であるため、実空間において周期が長い構造ほど原点からの距離が小さい位置にプロットされ、実空間において周期が短い構造ほど原点から離れた位置にプロットされる。また、逆格子ベクトルと実格子ベクトルにおいての関係として直交する関係を有している。以上のことから、実空間の STM 像と逆格子空間を比較すると、図 5.10(b) に示したようにユニットセルベクトルを求めることが出来た。DA 分子を脱離させた後の STM 像から基板の逆格子空間を superimposed したフーリエ変換像を図 5.10(c) に示す。HOPG 基板からのユニットセルベクトルと DA 組織化膜のユニットセルベクトルの方向を比較すると、よい一致を示すことがわかった。このことは、DA 分子は基板の方向性の影響を受けて組織化吸着構造を取っていることを意味している。このことから、実空間における DA 分子のユニットセルベクトルの長さを HOPG 表面のユニットセルベクトルの長さの比を取り、吸着構造を算出した。この結果、 $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$ の吸着構造を取っていることがわかった。

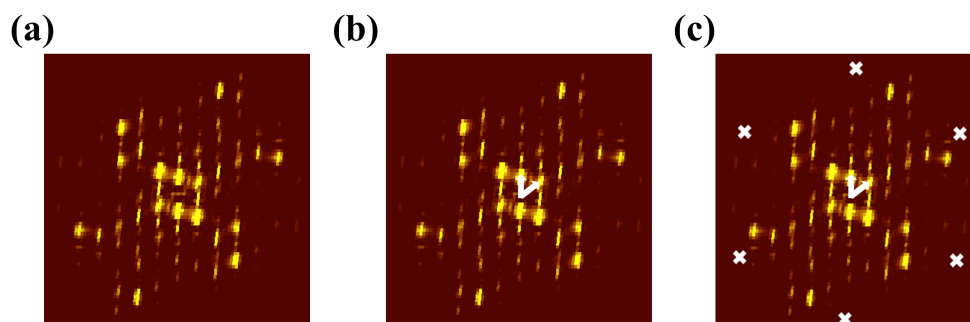


図 5.10 (a) DA/HOPG のフーリエ変換パターン (b) (a)+DA 組織化膜のユニットセルベクトル (白矢印) (c) (b) + HOPG のフーリエ変換パターン (白 ×)

分子の吸着状態を考察するために、STM 像と gaussian で得られる HOMO 像と比較した。図 5.8(d) から分子 1 個だけトリミングした STM 像を図 5.11(a) に示す。STM 測定時の負のバイアスを印加しているので、サンプルの価電子帯の電子状態密度を測定しているため、HOMO と比較することとした。HOMO 像の計算結果を図 5.11 (c) に示す。その結果、STM 像で得られた輝点の形状や節の数と、HOMO の電子密度の形状と節の数がある程度の一致を示していることがわかった。更に、STM 像の長軸・短軸の長さの比 ($\frac{0.86 \text{ nm}}{0.78 \text{ nm}} = 1.10$ 、図 5.11 (b)) と化学構造式から見積もられる長軸・短軸の長さの比 ($\frac{0.73 \text{ nm}}{0.71 \text{ nm}} = 1.03$ 、図 5.11 (d)) も概ね一致していることがわかった。このことから、DA 分子の吸着状態は HOPG 表面に平行して吸着していることが示唆される。

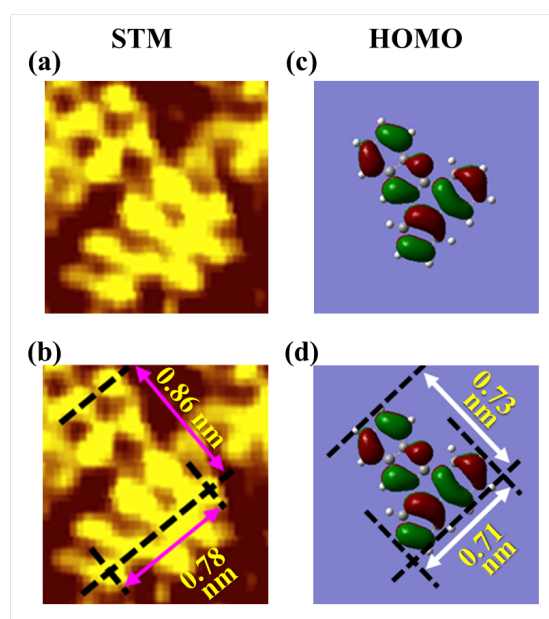


図 5.11 (a) 図 5.8(d) から切り取った DA 分子 1 個の STM 像 (b) 分子サイズを測った場合 (c) gaussian で計算された DA 分子の HOMO (d) 化学構造式で測った分子サイズ

これまでの解析結果、DA/HOPG の吸着構造の特徴は

- 基板と同一な方向性をもった吸着構造を DA 分子が有し、その吸着周期は $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$ であること
- DA 分子は HOPG 表面に対して、それぞれの π 電子が重なるスタック構造をとっていること

であることがわかった。以上の2つによって導かれたモデル図を図5.12に示す。この構造から、ユニットセル内における分子表面濃度を算出すると1.2 at. %であることがわかった*4。この値は、XPS測定で得られた飽和吸着量1.5 at. %と概ね一致する。ここで、表面被覆率を次式の様に定義した。

$$\theta_{coverage} = \frac{\text{The total number of atoms per DA molecule}}{\text{The total number of C atoms of HOPG}} (\%) \quad (5.1)$$

式5.1に従って計算した結果、 $\theta_{coverage} = 42\%$ であることがわかった*5。ここで、100%の場合は下地のグラフェンシートの炭素原子の個数に対応する。また、空間的な占有率を次のようにして定義した。

$$\theta_{space\ coverage} = \frac{\text{The total number of benzene ring per DA molecule}}{\text{The total number of benzene ring of HOPG substrate}} (\%) \quad (5.2)$$

式5.2に従って計算した結果、約13%程度占有されていることがわかった*6。また、100%は下地のグラフェンシートのベンゼン環の個数に対応する。

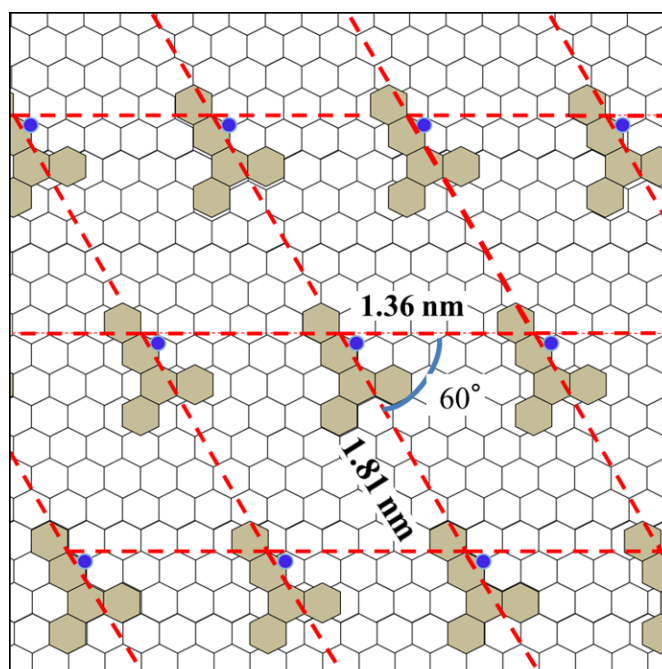


図5.12 DA/HOPGの吸着構造のモデル図

*4 図5.12におけるユニットセルベクトルを用いて次のように計算した。

1. ユニットセルベクトル内に分子一つ存在する
2. ユニットセルの面積は 2.1 nm^2 であり、その中に含まれるグラフェンシートの炭素原子の個数は80.2個である (*グラフェンシートの原子個数密度は $38.5 \text{ atoms nm}^{-2}$ であるため)
3. 1. と 2. よりユニットセルベクトルの窒素濃度は1.2 at. %である ($= \frac{1}{80.2}$)

*5 DA分子の化学式は $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}$ であるため、炭素原子100個に対してDA分子の原子個数は求めた窒素濃度から42個 ($= 1.2 \times 35$)

*6 次のように計算した

1. ユニットセル内の面積は 2.1 nm^2 であり、一つのベンゼンが有する体積は 0.052 nm^2 である
2. ユニットセル内のベンゼン環の個数は約40個 ($= \frac{2.1}{0.052}$)
3. ユニットセル内にDA分子は1個存在し、DA分子は5つのベンゼン環を有する。
4. 2. 3. より基板のベンゼン環13%が吸着DAによって占められていることがわかる ($\frac{5}{40}$)。

5.4.3 ORR 試験結果

clean-HOPG、DA/HOPG、*pyri*-HOPG 触媒それぞれの ORR 試験結果を図 5.13 に示す。*pyri*-HOPG の ORR カーブは、3 章で記載したデータを採用し、表面窒素の結合種は図 5.5 内に示した。電流密度 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ を示すときの電位をオンセットポテンシャルと定義し、各電極のオンセットポテンシャルをまとめたのが表 5.2 である。HOPG の場合、 0.10 V vs. RHE のオンセットポテンシャルを示した一方で、 $1.5 \text{ at. \% DA/HOPG}$ 電極の場合、オンセットポテンシャルが 0.33 V vs. RHE に増加したことがわかった。これは、分子吸着によって ORR 活性が向上したことを意味している。*pyri*-HOPG 触媒の場合、 0.38 V vs. RHE を示す。DA/HOPG の ORR 活性は *pyri*-HOPG 触媒のそれに匹敵することから、DA/HOPG の ORR 活性は比較的高いことがわかった。

表 5.2 図 5.13 の各電極でのオンセットポテンシャル

電極	オンセットポテンシャル (V vs. RHE)
<i>clean</i> -HOPG	0.10
1.5 at. \% DA/HOPG	0.33
<i>pyri</i> HOPG	0.38

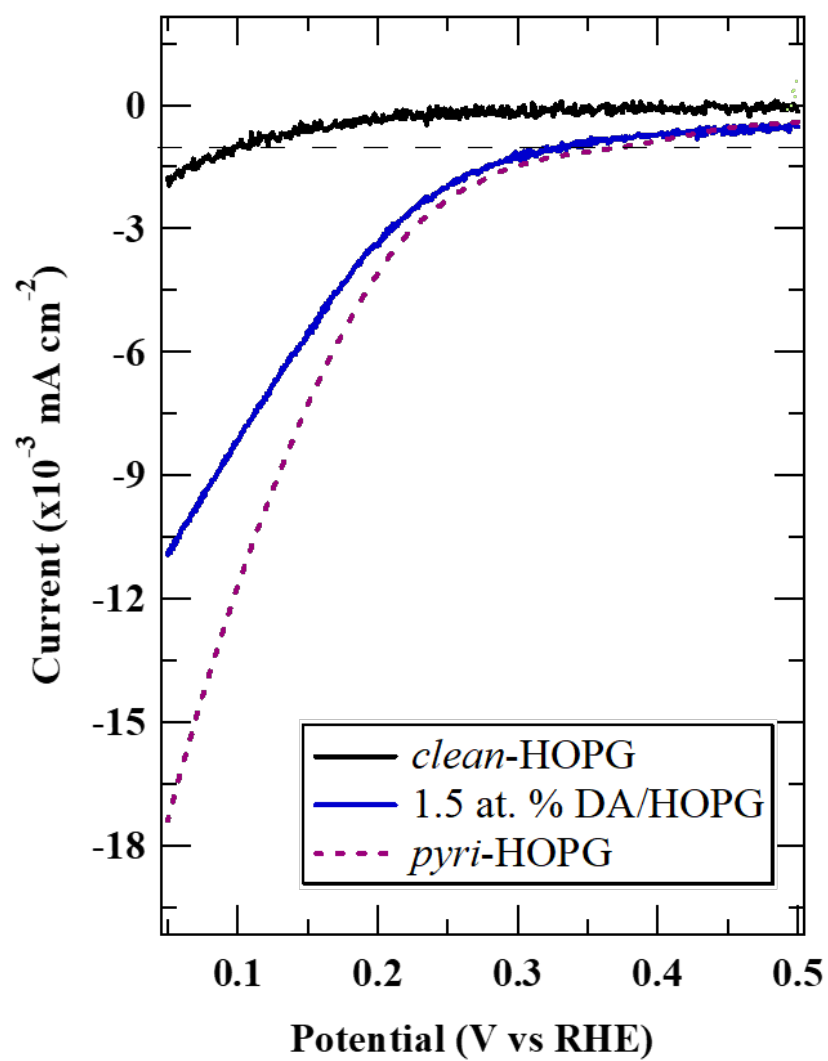


図 5.13 ORR 試験結果: (黒) *clean*-HOPG、(青) 1.5 at.%DA/HOPG、(茶色点線) *pyri*-HOPG

DA/HOPG 電極の ORR 試験結果における分子表面濃度依存を図 5.14 (a) に示す。DA 分子表面濃度を 0.5、1.0、1.5 at.% と 0.5 at.% 刻みに変更して測定を行った。分子濃度が増えると共に、オンセットポテンシャルや 0.1 から 0.3 V vs. RHE で流れる電流密度の増加が観測された。すなわち、ORR 活性の向上が観測された。電極電位 0.3、0.2、0.1 V vs. RHE における電流密度を分子表面濃度に対してプロットした結果を図 5.14(b) に示す。どの電位においても電流密度の絶対値は、分子表面濃度に対して線形に増加していることがわかった。これらの結果は、ORR 活性点は HOPG 表面に吸着した DA 分子そのものが担っていることを示している。この結果として、オンセットポテンシャルも分子表面濃度に対してほとんど線形に増加することが観測された (図 5.14(c))。

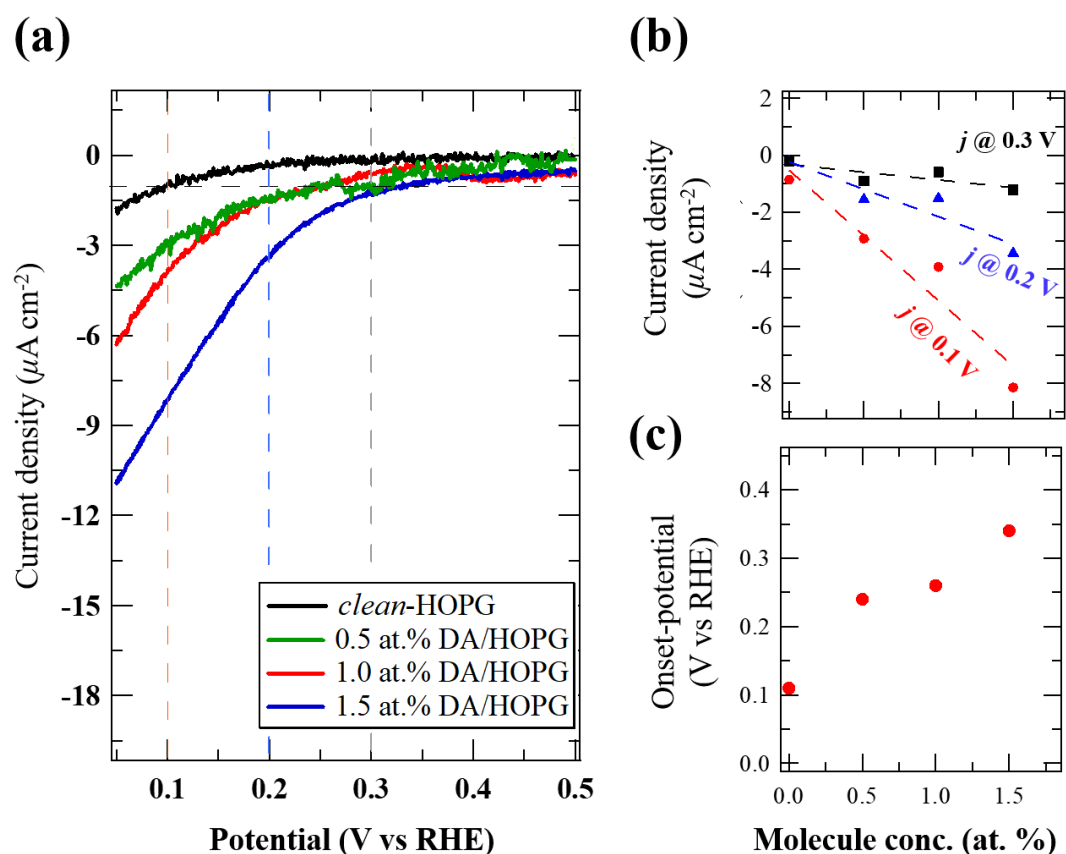


図 5.14 ORR 試験結果の DA 濃度依存: (黒) *clean*-HOPG、(緑) 0.5 at. % DA/HOPG、(赤) 1.0 at.% DA/HOPG、(青) 1.5 at. %DA/HOPG

post-ORR 実験結果

DA 分子の ORR 前後の窒素の状態を解析するため、ORR 試験前と ORR 試験後の窒素の化学状態を XPS によって測定した結果を図 5.15 に示す。ORR 前後での窒素の化学状態の存在比を表 5.3 にまとめた。図 5.15(a) は ORR 前の DA/HOPG の N 1s XPS 結果であり、398.4 eV のピークが支配的に存在し、全体の 80 % を占めている。残りの 20 % として、400.4 eV にピーク成分が観測されている。この可能性として、気体中の水分子と反応することによって生成されたピリドン型窒素の可能性、もしくは表面の欠陥部位と相互作用している DA 分子の可能性それぞれが考えられる。図 5.15(b) に ORR 後の N 1s XPS を示す。ORR 前の N 1s XPS スペクトルと比較して、支配的であったピリジン型窒素の強度比が減

少し、高エネルギー側にピーク成分が増加していることがわかった。どのような成分が存在しているかを明らかにするため、ピークフィッティングを行った結果、3つの窒素成分で構成されていることがわかった。各成分を低エネルギー側から N1、N2、N3 とラベリングし、次のように帰属した。N1 は 398.4 eV にピーク位置を有し、DA 分子内のピリジン型窒素である。N2 は 400.4 eV にピーク位置を有し、これはピリドン型窒素に帰属され、DA 分子内のピリジン型窒素隣の炭素原子に OH が結合していることが考えられる。N3 は 401.6 eV にピーク位置を有し、これはピリジン型窒素がプロトン化したピリジニウム型窒素に帰属される [27, 28]。

3 章で既に行った、炭素材料内のピリジン型窒素周辺の ORR 活性点の議論と同様に、XPS 測定の結果から DA 分子の ORR 活性点について次のようなことが示唆される。

1. ピリドン型窒素の存在から、DA 分子内のピリジン型窒素隣の炭素原子が ORR 活性点であること
2. ピリジニウム型窒素の存在から、ORR にはピリジン型窒素のプロトネーションが関与していること

どのような素過程を踏んで、ORR が進行しているかは後に述べる考察の節で議論を行う。

表 5.3 ORR 前後の N 1s XPS 組成

サンプル	N1 (%)	N2 (%)	N3 (%)
before	80	20	0
after	45	38	17

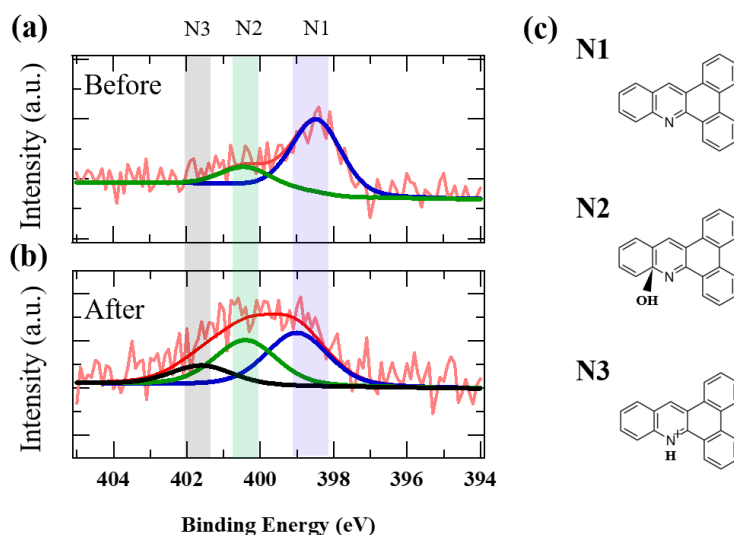


図 5.15 ORR 前後の DA/HOPG の N 1s XPS:(a) ORR 前 (b) ORR 後 (c) N1、N2、N3 の構造模式図

DA/HOPG の比活性の算出

図 5.14(a)-(c) に示した通り、DA/HOPG 表面に吸着した DA 分子が ORR 活性を担っていることがわかった。そこで、ORR 活性の定量化を行うために、ピリジン型窒素 1 個あたりの比活性の算出を 3 章

と同様に次の式にしたがって行った。

$$\text{Specific activity per pyridinic N} = \frac{\text{The number of electron at 0.5 V per sec cm}^2}{\text{The number of pyridinic N cm}^2} \quad (5.3)$$

式 5.3 に従って 0.5 V vs. RHE における比活性を計算した結果、DA/HOPG 電極の比活性は $0.08 \text{ (e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1})$ であることがわかった。3 章で既に述べたように窒素ドーパ炭素触媒のピリジン型窒素一個あたりの比活性は $0.07 - 0.14 \text{ (e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1})$ 程度であることから、DA 分子の ORR 活性は炭素触媒に匹敵していることがわかった。すなわち、DA/HOPG モデル系は我々が目的とするボトムアップ触媒の候補の一つであることがわかった。

5.4.4 吸着 DA 分子の熱安定性について

吸着 DA 分子の熱的安定性を測定した結果を図 5.16(a) に示す。室温で DA 分子を吸着させた後に、超高真空中で逐次的に加熱させ、各温度を経験させた後に N 1s スペクトルを測定した。RT から 449 K までのピークの形状はほとんど変わらず、どの温度においても、398.4 eV の DA 分子内のピリジン型窒素由来のピークが支配的に存在していることがわかる。702 K まで加熱すると、光電子強度が著しく減少し、ノイズレベルではあるが 398.4 eV のピークの存在が確認できる。このことから、加熱において DA 分子は表面では熱分解せず、分子状で脱離していることが考えられる。もし、分子内の結合の開裂や分解が起こった場合、窒素の結合エネルギーのシフトが起こることが期待されるからである。

各温度における窒素表面濃度を温度の関数としてプロットした結果を図 5.16(b) に示す。表面全体の窒素濃度を赤い四角でプロット点しており、フィッティングの強度比からピリジン型窒素の表面濃度を黒四角としてプロットしている。400 K から 600 K にかけて著しい濃度の減少が起きていることがわかった。702 K で窒素の濃度は 0.5 at. % まで減少し、この温度まで残っているのは HOPG 表面に存在している欠陥と相互作用している DA 分子であることが考えられる。ここで、重要なこととして、349-399 K までの間においてピリジン型窒素の濃度がほぼ一定であることが挙げられる。序論でも述べた通り固体高分子形燃料電池は通常 $80 - 100^\circ\text{C}$ の間で動作する。これらのことから、固体高分子型燃料電池の動作環境下においても十分安定して DA 分子はグラファイト系炭素表面に吸着できていることが考えられる。

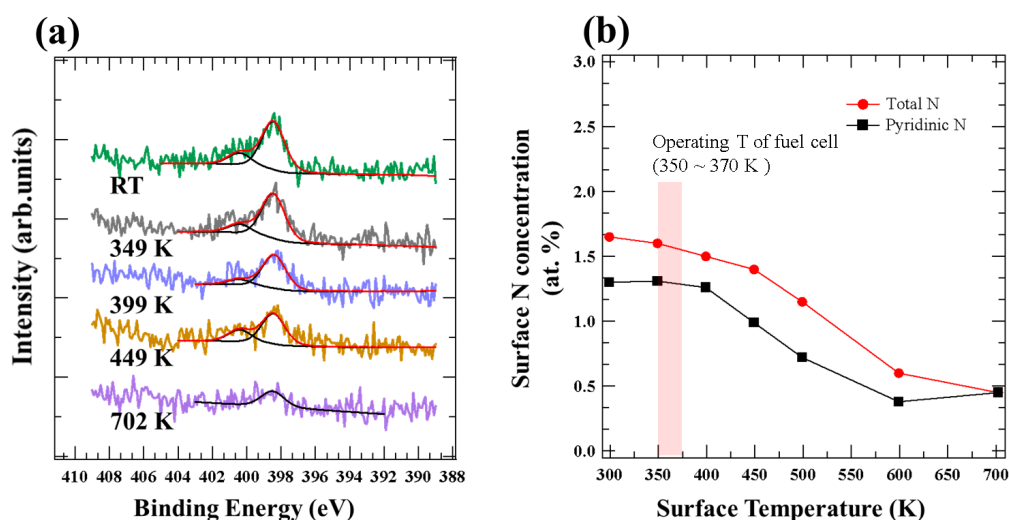


図 5.16 (a) 表面加熱時の N 1s XPS スペクトル (b) 試料表面分子濃度の表面温度依存性

5.5 考察

5.5.1 吸着構造と ORR 活性について

DA 分子が吸着した HOPG 電極が窒素ドーパ炭素触媒に匹敵する比活性を有することがわかった。そして、STM 像からは DA 分子は HOPG 表面に対して分子軸が平行となる吸着構造、すなわち $\pi-\pi$ スタックの吸着構造を取っていることがわかった。この吸着構造の場合、既に述べた通り基板と DA 分子間で導電性が保持されている吸着構造であることが期待される。ORR 時には、触媒分子に O_2 が吸着し、 O_2^- となり最終的には H_2O または H_2O_2 となることが考えられる。前者の場合 4 つの電子、後者の場合 2 つの電子が基板-触媒分子間でやりとりしていることが考えられる。分子-基板間での導電性が悪く、電子移動が ORR サイクルにおいての律速過程となった場合、全体の反応速度が減少し触媒活性が低くなることが考えられる。実際、付録で示した通り、共役系サイズが小さい分子の場合 ORR 活性は比較的悪く、N 1s の内殻電子の結合エネルギーはチャージアップなどに由来し、ポジティブシフトしていることがわかった。

5.5.2 DA 分子の ORR メカニズムについて

ORR 活性があった DA 分子でどのような ORR サイクルが進行するのかを考察する。可能性として、3 章で議論した窒素ドーパ炭素触媒と同一な ORR サイクルで進行している可能性がある。すなわち、DA 分子内のピリジン型窒素に酸素分子が吸着し、吸着酸素のプロトネーションによって還元が進行するサイクルが考えられる。しかしながら、このサイクルで進行すると仮定した場合には、ピリジン型窒素がプロトネーションしている事実を説明できない。

Li らは phenazine 型の窒素がドーパされたグラフェン量子ドット (N-GQD) を用い、ORR メカニズムのイニシャルステップは、ピリジン型窒素のプロトネーションと触媒分子自体の還元であると考察している [29]。初めに、 $N-GQD + 2e^- + H^+ \rightarrow H-N-GND^-$ が形成され、その共鳴構造中にピリジン型窒素隣の炭素原子が負電荷を帯びた炭素原子 (カルバニオン) になることで ORR が進行するサイクルを報告している。この活性化機構は、フラビン酵素の酸素の還元過程と良く類似している。フラビン酵素分子は酸化型、中性還元型、アニオン還元型フラビンが存在し、それぞれの化学構造式を図 5.17 に示す [30]。基質によって、フラビンの酸化や還元が進行することが知られている。ここで、アニオン還元型フラビンが特に興味深い。アニオン還元型フラビンは電子を一つ余計にもっており、共鳴構造を取ることで安定化する。その様子を図 5.18(a) に示す。共鳴構造において、ピリジン型窒素の隣の炭素原子に電子が移動し、カルバニオンが生成する。そこに酸素分子が吸着して、吸着酸素分子が負に帯電してする。真空側に飛び出している酸素原子の負電荷がプロトンがアタックすることで、 $-OOH$ が生成する。その後、 $-OOH$ がピリジン型窒素に結合している H を引き抜いて H_2O_2 として脱離することが提案されている [31–34]。触媒サイクル後のフラビンは、酸化型フラビンに戻る。その一連のサイクルを図 5.18(b) に示す。

DA 分子の場合も同様に、初めにプロトネーションが起こりその後カルバニオンが生成する、フラビン型酵素と同様なメカニズムで ORR サイクルが進行していることが考えられる。このように仮定すると、図 5.15 で得られた実験結果と整合した ORR サイクルになる。しかしながら、 H_2O_2 が生成しているのか H_2O が生成しているのかはモデル DA/HOPG 電極では議論することはできず、DA 分子を粉末触媒担体に担持させて Koutecký-Levich プロットを取る必要がある。

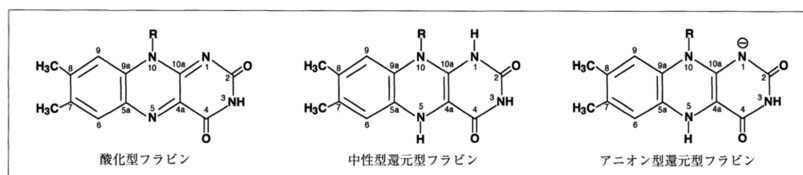
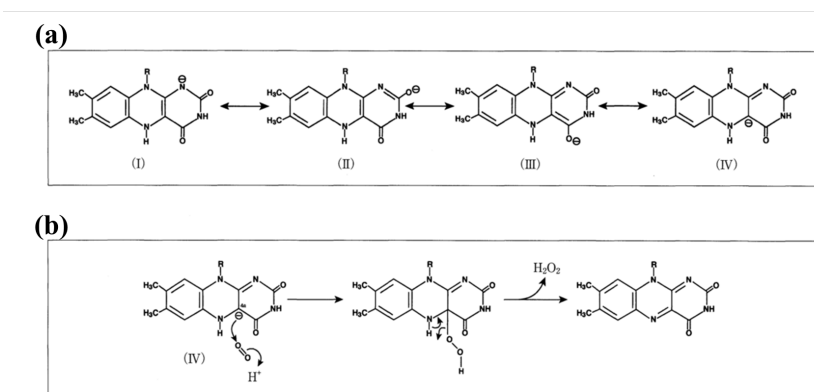


図 5.17 フラビン酵素の化学構造式 (a) 酸化型 (b) 中性型還元型 (c) アニオン還元型

図 5.18 (a) アニオン還元型フラビン酵素の共鳴混成 (b) アニオン還元型フラビンの H_2O_2 サイクル

5.5.3 DA 分子の熱的安定性について

DA 分子の熱的安定性の起源は、 π -CH 相互作用に由来していることが考えられる。 π -CH 相互作用とは、有機分子-芳香族分子間に働く静電引力相互作用のことを指す。エチレンやメタン、芳香族分子といった炭素に結合している水素は正に分極し、芳香族系の π 電子は負に分極しているため、引力相互作用が有機分子-芳香族分子間に働く。その π -CH 相互作用 1 個あたりのエネルギーの大きさは 2 kcal mol^{-1} 程度であると、計算では見積もられている [35]。

DA 分子の化学式は $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}$ であり、13 個の C-H 結合を有していることがわかる。1 個の C-H 結合あたり 2 kcal mol^{-1} の π -CH 相互作用があると仮定し、 π -CH 相互作用で得られるエネルギーの総和を取ると 26 kcal mol^{-1} の吸着エネルギーを有していることが考えられる。その妥当性を評価するために、脱離ピーク温度から吸着エネルギーを概算できる式

$$E_{\text{ads}} = 0.06 \times T_{\text{des}} (\text{kcal mol}^{-1}) \quad (5.4)$$

を用いた。ここで、 E_{ads} は吸着エネルギー、 T_{des} は TPD の脱離のピーク温度である。先に述べた、 π -CH 相互作用から見積もった DA 分子の吸着エネルギーを式 5.4 に代入し、脱離のピーク温度を逆算した結果 $T_{\text{des}} = 433 \text{ K}$ であることがわかった^{*7}。DA/HOPG 表面における DA 分子の TPD スペクトルは測定していないため、図 5.16(b) に示した結果から、DA 分子の脱離の開始温度と終了温度の中心を脱離ピーク温度 (T_{peak}) と仮定した。その結果、 $T_{\text{peak}} = 500 \text{ K}$ と π -CH 相互作用から逆算された脱離温度 (433 K) とある程度一致を示すことがわかった。つまり、熱的安定性は概ね π -CH 相互作用で説明できる

^{*7} $T_{\text{des}} = 26 \div 0.06 = 433.3 \text{ (K)}$

ことがわかった。

先述した、 π -CH 相互作用の妥当性を検証するため、文献で報告されている芳香族/HOPG 表面の吸着エネルギーと π -CH 相互作用についても比較する。Herterl らは HOPG 表面に様々な分子の吸着/脱離特性を TPD で評価した [36]。特に、芳香族有機分子であるベンゼン、ナフタレン、コロネン及びオバレンの結果について取り上げる。各分子の化学式、脱離温度、式 5.4 を用いて概算した吸着エネルギー、CH 結合数、CH 結合数から見積もった吸着エネルギーをまとめた結果を表 5.4 に示す。特徴的なこととして、どの芳香族有機分子においても式 5.4 の概算法で求めた吸着エネルギーと、 π -CH 相互作用の大きさが 2 kcal/mol と仮定して求めた吸着エネルギーが概ね一致していることがわかった。また、概算法で求めた吸着エネルギーを縦軸に、分子内の CH 結合数を横軸にプロットした結果を図 5.19 に示す。図 5.19 において、たしかに吸着エネルギーと CH 結合数に正の相関が観測されている。したがって、HOPG 表面と芳香族系有機分子の吸着相互作用に π -CH 相互作用が重要な役割を担っていることが考えられる^{*8}。

表 5.4 芳香族分子の化学式および HOPG 表面の吸着エネルギーと CH 結合数の関係

分子	化学式	脱離温度 (K)	E_{ads} (概算法)	CH 結合数	$E_{ads}(2 \text{ kcal/mol} \times \text{CH 結合数})$
ベンゼン	C_6H_6	151	9.1	6	12
ナフタレン	C_{10}H_8	235	14.1	8	16
コロネン	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	390	23.4	12	24
オバレン	$\text{C}_{32}\text{H}_{14}$	490	29.4	14	28

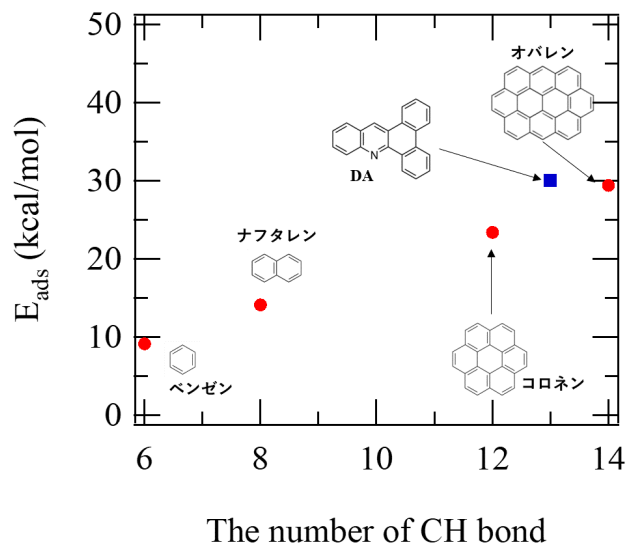


図 5.19 吸着エネルギーと CH 結合の数の相関

^{*8} π - π 相互作用がメインの相互作用であることも考えられる。しかしながら、ベンゼン環の数が 5 つの DA 分子の吸着エネルギーがベンゼン環の数が 7 つの coronene 分子のそれよりも高いことから、確かに π -CH 相互作用で吸着安定性が説明できると結論した。

5.6 結言

分子/HOPG モデル触媒を調製し、それぞれの機能評価と表面観察を行った結果、以下のことがわかった。

1. DA 分子は HOPG 表面上で自己組織化して吸着し、 $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$ の周期的な吸着構造を取ることもわかった。
2. DA 分子が有する比活性は、0.5 V vs. RHE において $0.08 \text{ (e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1})$ であり、窒素ドーピング炭素触媒の比活性に匹敵することがわかった。
3. HOPG 表面に吸着した DA 分子は室温から K まで安定して吸着していることがわかり、十分な熱的安定性を有していることがわかった。
4. DA 分子上で進行する ORR サイクルはフラビン酵素のそれに類似している可能性がある

5.7 appendix

5.7.1 XPS における深さ補正について

入射 X 線は物質表面数層まで侵入し、XPS で検出される光電子には表面深さ方向の情報が含まれている。最表面から数層分の原子から放出された光電子が、散乱されることなく検出される距離を非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path:IMFP) と呼ばれる。IMFP は光電子がもつ運動エネルギーによって決まることが知られている。従って、層状の HOPG の炭素の光電子スペクトルは、表面数層の情報を含んでいることは自明である。その一方で、触媒分子は最表面に吸着していることが期待される。そのため、吸着した分子の濃度算出時には、HOPG の C 1s スペクトルを 1 層分に変換する必要がある。次のようにして、検出される C 1s スペクトルに含まれるグラフェンシート層が何層分に相当するのかを算出した。本実験で用いた MgK α の X 線のエネルギーは 1253.6 eV であり、そのときの C 1s の光電子の運動エネルギーは約 1000 eV である。この運動エネルギーの IMFP(λ) は 1.50 nm である [37]。X 線が入射したときに光電子が距離 z を走行しても全く散乱しない確率は $\exp(-\frac{z}{\lambda})$ として描像される。グラファイトの層間距離 $d = 0.335$ (nm) であることと IMFP から HOPG n 層目の情報が XPS に含まれる確率は $\exp(-\frac{0.335 \times n}{1.5})$ として描像される。HOPG の 1nm² の範囲で XPS が検出する炭素原子の数は 38.2 個であるため、単位 nm² あたりどれだけの炭素原子が検出されているのかを深さ情報も含めて算出すると、

$$\sum_{n=0}^{\infty} 38.2 \times \exp\left(-\frac{0.335 \times n}{1.5}\right) = \frac{38.2}{1 - \exp\left(-\frac{0.335}{1.5}\right)} \simeq 191 \quad (5.5)$$

となる。1 層分の割合は、 $\frac{38.2}{191} \simeq 0.2$ (20 %) である。したがって、得られた N at. % を 5 倍することによって、最表面に存在する分子の窒素濃度を算出することができる。

5.7.2 STM 像の校正について

STM 像で観測される原子-原子間距離や層間距離は、本来測定されるべき数字とずれてしまうことがしばしばある。それは、ピエゾの動きに由来する誤差や、熱ドリフトといった現象に由来する測定値のズレである。本論文において、STM 像のキャリブレーションは次の手順で行った。

1. ユニットセルベクトルの内、一つの伸長方向の 20 個の炭素原子列の長さを測った
2. 1. で測った 20 個の炭素列とは別のユニットセルベクトル方向の 20 個の長さの列の長さを測った
3. 1.2. の長さがそれぞれに 4.92 nm^{*9}になるように STM 像の補正を行った

STM 像補正は RHK Technology 社の SPM Pro ソフトウェア上で行った。

図 5.20(a) に示したのは清浄 HOPG 表面の原子分解能像である。HOPG 基板の原子が輝点として明瞭に観測されていることがわかる。先に示した校正手順 1. の通り、図 5.20(a) 内で 20 個分の炭素原子列の長さを測った結果、方向 A に対しては 4.59 nm、方向 B に対して長さは 5.20 nm であることがわかった。しかしながら、方向 A および B の長さは 4.92 nm でなければならない。したがって、両列が 4.92 nm の長さを持ち、角度が 60° になるように画像補正を行った結果を図 5.20(b) に示す。画像補正として、元の

^{*9} グラファイトシートのユニットセルの格子間隔距離は 0.246 nm であることが知られている。ゆえに、20 (個) \times 0.246 (nm/個) = 4.92 (nm)

画像の X 方向を 1.109 倍、Y 方向を 0.953 倍、スキュー歪み^{*10}を -4.1° 操作すれば良いことがわかった。画像補正後どの列をとっても、概ね原子間距離が約 0.246 nm を示し、補正が成功したことがわかった。

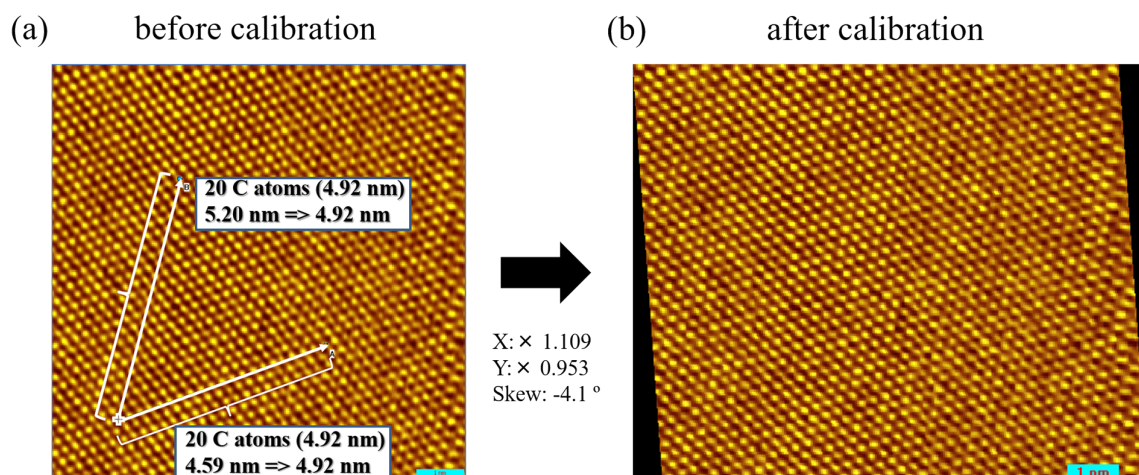


図 5.20 HOPG 表面の STM キャリブレーション (a) 校正前 (b) 校正後

5.7.3 DA/HOPG STM 像の校正について

DA/HOPG の場合、基準となる基板原子が吸着分子の影響を受けて STM 像の見え方が変わったため、図 5.20 内に示されている同じ値の補正係数を採用することで STM 画像の補正をおこなった。その補正前後の結果を図 5.21 に示す。図 5.21(a) に示したのは補正前の DA/HOPG STM 像である。図 5.21(a) に清浄 HOPG の場合とほぼおなじ補正係数进行けることによって、図 5.21(b) を得た。その結果、STM 像内における DA 分子 1 個あたりのサイズが化学構造式から導かれる分子サイズとよい一致を示したことから、補正の妥当性に問題ないと判断した。本論文中における、その他のサイズの DA/HOPG の STM 像はユニットセルベクトルの長さと角度 ($1.36 \text{ nm} \times 1.81 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ$) によって補正することとした。

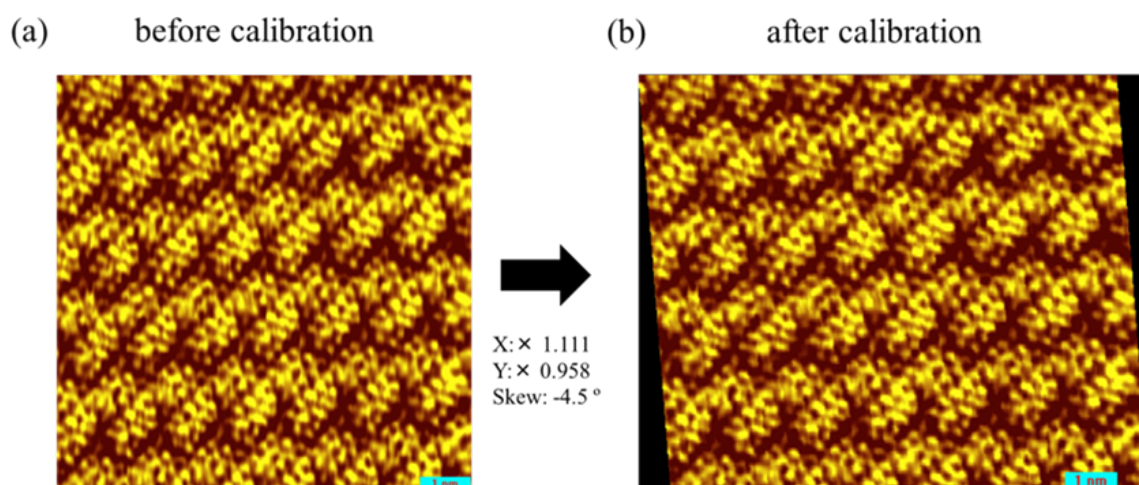


図 5.21 HOPG 表面の STM キャリブレーション (a) 校正前 (b) 校正後

^{*10} 歪み度。正方形を平行四辺形へと近づけるように歪ませる操作。

5.7.4 その他の分子の ORR 測定結果について

本章で既に記載した、DA 分子以外の触媒分子の XPS 結果、および ORR 結果を図 5.22 に示す。触媒分子には、アクリジン、アザカリックス [3] ピリジン、1-10 フェナントロリン分子それぞれを HOPG に吸着させ、吸着状態と活性評価を行なった。図 5.22(a) はそれぞれの XPS 結果である。DA を除くいずれの分子も、ピリジン型窒素を分子内に含んでいるにもかかわらず、400.4 eV にピーク位置を有していることがわかった。既に議論したように、このピーク位置のシフトはチャージアップに由来していると考えられる。そのチャージアップの原因として、グラファイトの π 電子雲と分子の π 電子雲がスタックしている π - π スタック構造を取っていないことが考えられる。実際、 π スタックしてグラファイト表面と強く相互作用している DA 分子は 398.5 eV のピーク位置を示している。

触媒分子それぞれの ORR 結果を図 5.22 に示す。DA を除くいずれの触媒分子も clean HOPG よりも良い活性を示している一方で、DA 分子を担持させた場合よりも ORR 活性は劣っていることがわかった。したがって、アクリジン、1-10 フェナントロリン、アザカリックス [3] ピリジンでは高活性な触媒を調製することは難しい可能性があることがわかった。

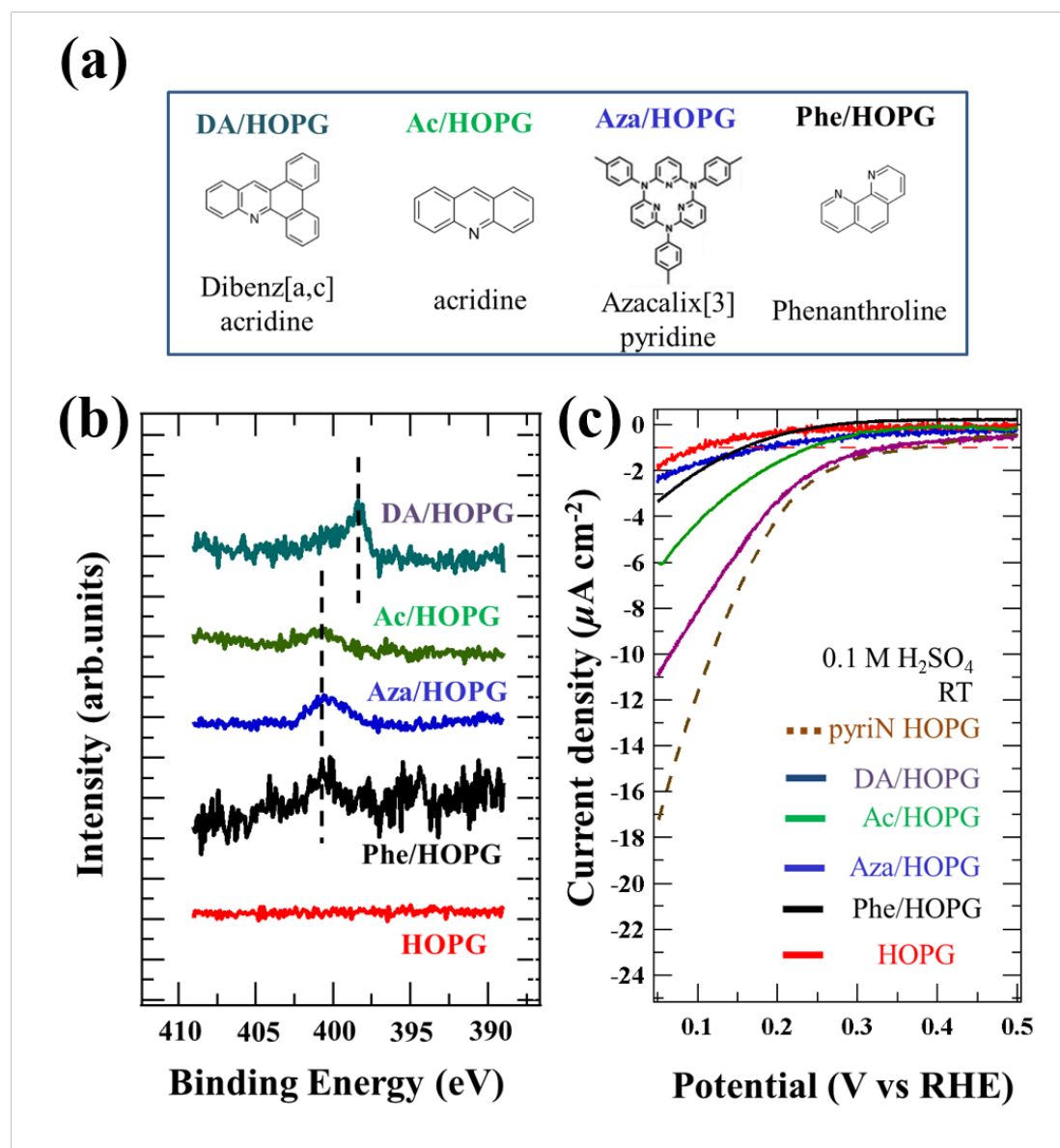


図 5.22 (a) DA 分子、アクリジン分子、1-10 フェナントロリン分子、アザカリックス [3] ピリジン分子の化学構造式 (b) 分子/HOPG の N 1s XPS 測定結果 (c) 分子/HOPG の ORR 測定結果

5.7.5 その他の分子の ORR 測定結果について (2)

ごく最近であるが、ORR 活性な分子を発見したことをここに記載する。論文としてまとめるにはデータや議論が足りてはいないため appendix としてこれまで得られたデータを以下に記す。

触媒分子として、HATN 分子と呼ばれる分子を調製した。その化学構造式を図 5.23(a) に示す。また、HATN 分子は NIMS 有賀克彦教授及び Jonathan Hill 博士の協力の下、合成した。溶液調製として、1 mg の HATN 分子と 2 mL のクロロホルムを混合することによって触媒溶液を調製し、20 μL の触媒溶液を HOPG 表面に滴下させることによって触媒を調製した。HATN/HOPG 表面の N 1s XPS 測定結果を図 5.23 (a) に示す。398.9 eV にピークを持つ光電子スペクトルが観測され、分子内のピリジン型窒素であることが考えられる。HATN/HOPG の CV, ORR 試験結果を図 5.23(b) と (c) にそれぞれ示す。比較としてプロットした *pyri*-HOPG や DA/HOPG よりも遥かに優れた ORR 活性が観測された。触

媒それぞれの活性をまとめた表を表 5.5 に示す。0.1 V vs. RHE で流れる電流密度で比較すると、DA 分子での 0.1 V vs. RHE における電流密度に比べて同じ電位での HATN 分子触媒は 35 倍の電流密度が流れていることがわかった。3 章で測定された、ピリジン型窒素占有モデル HOPG 触媒 (pyri-HOPG i) ~ iii)) と HATN/HOPG の ORR 活性を比較した結果を図 5.24 に示す。その結果、HATN 分子が持つ ORR 活性を電流密度の観点で比較すると、表面に 6.5 at. % のピリジン型窒素が導入されている pyri-HOPG iii) に匹敵することがわかった。また、0.3 V vs. RHE での比活性を計算した結果、どの触媒よりも HATN/HOPG が最も高い比活性を有していることがわかった。これらのことから、分子を使うことで窒素ドーパド炭素触媒よりも高い活性を有する複合体触媒を調製できる可能性が示唆された。

表 5.5 HATN 分子とこれまで得られたモデル触媒の活性比較

分子	pyri N at. %	電流密度@0.1 V vs. RHE (μA)	比活性@0.3 V vs. RHE ($\text{e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1}$)
DA/HOPG	1.5	8	0.16
HATN/HOPG	7.0	280	1.13
pyri-HOPG	0.6	12	0.40
pyri-HOPG i)	2.2	27	0.43
pyri-HOPG ii)	3.1	102	0.90
pyri-HOPG iii)	6.5	174	1.00

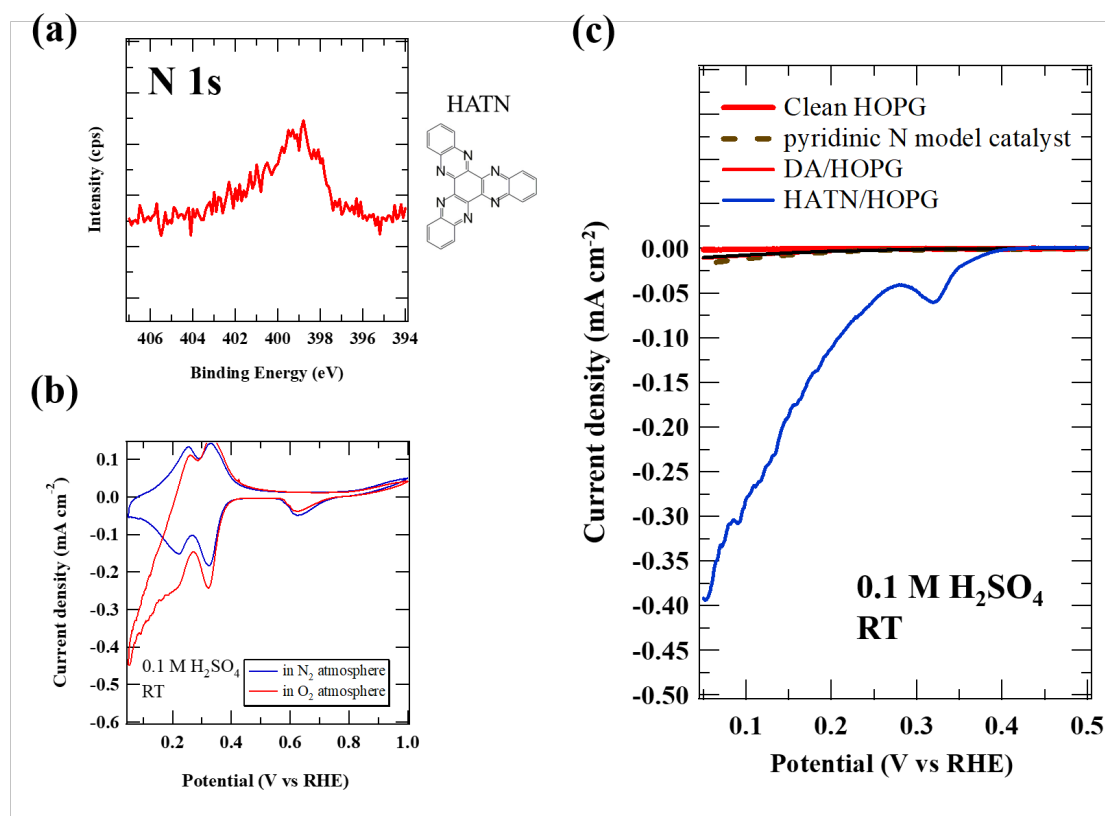


図 5.23 (a) N 1s XPS 測定結果と HATN の化学構造式 (b) CV 結果 ((青線)N₂ 雰囲気下 (赤線)O₂ 雰囲気下) (c) HATN 分子の ORR 活性 (青実線)

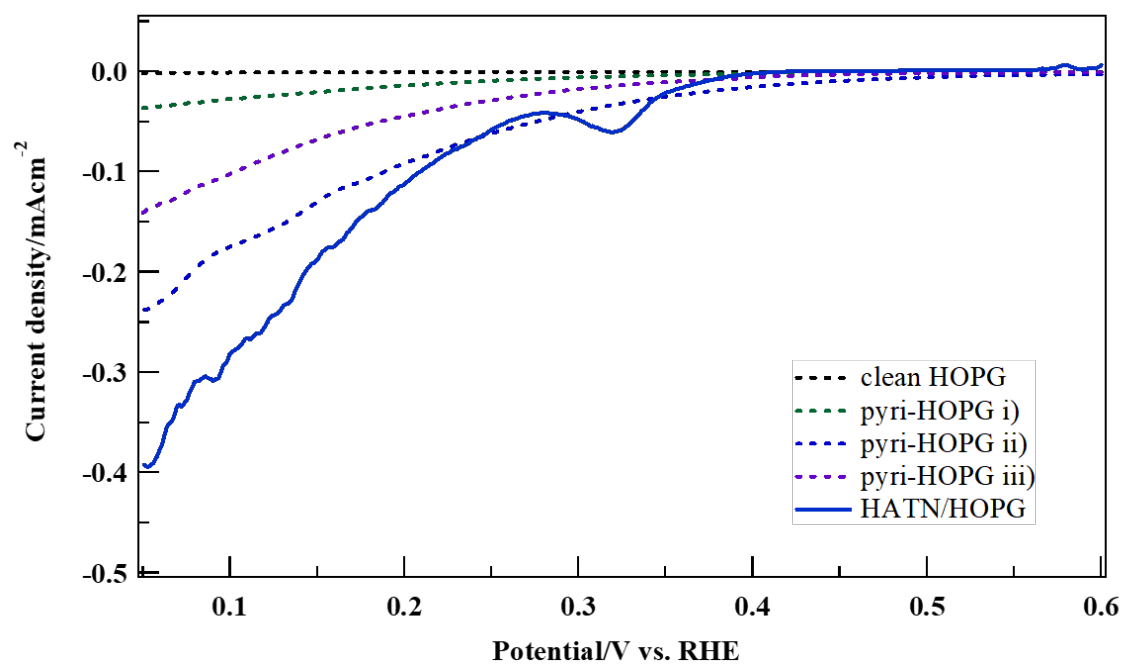


図 5.24 HATN 分子の ORR 活性とピリジニック窒素モデル HOPG 触媒の ORR 活性との比較 (HATN/HOPG : 青実線 HOPG 触媒 : 点線)

参考文献

- [1] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, Nano Lett., **9**, 30-35 (2009).
- [2] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen and K. Wu, Nano Lett., **12**, 3507-3511 (2012).
- [3] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li and T.-W. Lin, Adv. Mater., **24**, 2320-2325 (2012).
- [4] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, J. Mater. Chem., **21**, 8038-8044 (2011).
- [5] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek and L. Dai, ACS Nano, **4**, 1321-1326 (2010).
- [6] Y. Nabae, Y. Kuang, M. Chokai, T. Ichihara, A. Isoda, T. Hayakawa and T. Aoki, J. Mater. Chem. A, **2**, 11561-11564 (2014).
- [7] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, and J.R. Gong, Nano Lett., **10**, 4975-4980 (2010).
- [8] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, Science, **324**, 768-771 (2009).
- [9] D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, Energy Environ. Sci. **4**, 760-764 (2011).
- [10] Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, J. Mater. Chem., **20**, 7491-7496 (2010).
- [11] R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, J. Mater. Chem., **20**, 7114-7117 (2010).
- [12] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, ACS Catal., **2**, 781-794 (2012).
- [13] T. Tanabe, Y. Yamada, J. Kim, M. Koinuma, S. Kubo, N. Shimano and S. Sato, Carbon, **109**, 208-220 (2016).
- [14] 斎藤慶彦, 筑波大学大学院修士論文, 2012 年
- [15] 渋谷陸, 筑波大学大学院修士論文, 2015 年
- [16] K. Walzer, M. Sternberg, and M. Hietschold, Surf. Sci., **415**, 376-384 (1998).
- [17] J. Yang, F. Toshimitsu, Z. Yang, T. Fujigaya, and N. Nakashima, J. Mater. Chem. A., **5**, 1184-1191 (2017).
- [18] R. Cao, R. Thapa, H. Kim, X. Xu, M.G. Kim, Q. Li, N. Park, M. Liu, and J. Cho, Nat. Commun. **4**, 1-7 (2013).
- [19] R. Jasinski, Nature, **201**, 1212-1213 (1964).
- [20] C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi and H. Y. Liu, J. Am. Chem. Soc., **106**, 2725-2726 (1984).

- [21] C. J. Chang, Z. H. Loh, C. Shi, F. C. Anson and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10013-10020 (2004).
- [22] Q. Li, B. W. Noffke, Y. Liu, and L. S. Li, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **20**, 346-353 (2015).
- [23] R. Liu, C. Von Malotki, L. Arnold, N. Koshino, H. Higashimura, M. Baumgarten and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10372-10375 (2011).
- [24] D. Grumelli, B. Wurster, S. Stepanow and K. Kern, *Nat. Commun.*, **4**, 1-6 (2013).
- [25] A. Cros, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **59**, 1-14 (1992).
- [26] D. M. Eigler, P.S. Weiss, E.K. Schweizer, and N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1189-1192 (1991).
- [27] J.S. Stevens, S. J. Byard, C. A. Muryn, S. L. M. Schroeder, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13961-13969 (2010).
- [28] J. S. Stevens, L.K. Newton, C. Jaye, C.A. Muryn, D.A. Fischer, and S.L.M. Schroeder, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 1776-1783 (2015).
- [29] Q. Li, B. W. Noffke, Y. Wang, B. Menezes, D. G. Peters, K. Raghavachari, and L.-S. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3358-3361 (2014).
- [30] R. Miura, *Chem. Rec.*, **1**, 183-194 (2001).
- [31] S. Ghisla, and V. Massey, *Eur. J. Biochem.*, **181**, 1-17 (1989).
- [32] T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 256-262 (1980).
- [33] F. Muller, *Top. Curr. Chem.*, **108**, 71-107 (1983).
- [34] V. Massey, *J. Biol. Chem.*, **269**, 22459-22462 (1994).
- [35] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3746-3753 (2000).
- [36] H. Ulbricht, R. Zacharia, N. Cindir and T. Hertel, *Carbon*, **44**, 2931-2942 (2006).
- [37] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 77-89 (1993).

第 6 章

結言および将来の展望/今後の課題

6.1 結言

モデル触媒、実触媒を用いた窒素ドーピング炭素触媒表面の ORR 活性点と化学反応性について調べた結果、次のようなことが明らかとなった。

- ピリジン型窒素はその周辺の炭素原子に CO_2 が吸着する Lewis 塩基点を形成し、その炭素原子が ORR 活性点となること
- Lewis 塩基性の起源は、電子が詰まった非結合性 p_z 軌道が起源であること
- 0.5 V vs. RHE におけるピリジン型窒素一個あたりの比活性は、どのような炭素材料においても $0.07 \sim 0.14 \text{ (e sec}^{-1} \text{ pyriN}^{-1})$ 程度であること

上記した研究結果の意義を強調すると、“ORR 活性な窒素ドーピング炭素触媒の調製に対して明快な設計指針を与えることに成功したこと”及び“炭素表面の局所的な反応性を原子レベルで解明できたこと”となる。前者は工学的に意義のある結果であり、後者は理学的に意義のある結果である。

また、速度論といった CO_2 吸着特性について調べた結果、次のようなことがわかった。

- CO_2 の初期吸着確率は 0.01 (モデル表面)、 4.4×10^{-13} (実触媒表面) であること
- CO_2 の吸着エネルギーは 101 kJ mol^{-1} (モデル表面)、 113 kJ mol^{-1} (実触媒表面) であること
- 窒素ドーピンググラフェン表面に吸着した CO_2 の O 1s エネルギー 531.5 eV を示し、表面の Lewis 塩基点と相互作用して $\text{CO}_2^{\delta-}$ になっていること

最後に、分子を使った新規 ORR 触媒の調製と機能評価を行った結果、次のようなことがわかった。

- DA 分子が窒素ドーピング炭素触媒に匹敵する比活性を有すること
- DA 分子は HOPG 表面で $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$ の周期構造を有していること
- DA 分子は HOPG 表面との π -CH 相互作用によって安定に吸着し、固体高分子形燃料電池の動作温度にも耐えうること

上記した研究結果の意義は、“分子を使った高活性な実触媒を調製できる可能性”と“窒素の構造が制御されたモデル触媒の発見”である。

6.2 今後の展望と課題

本研究における課題と展望については“ORR 炭素触媒の発展に関する課題と展望”と“炭素表面化学の発展に関する課題と展望”とに大別できるため、それぞれを述べることにした。

6.3 ORR 炭素触媒の発展に関する課題と展望

6.3.1 窒素ドーピング炭素触媒について

- 燃料電池セルを用いた、*in situ* 測定による ORR メカニズムの解明

3 章及び 5 章で ORR メカニズムの考察を行ったが、ORR サイクルの初期過程が酸素分子吸着によって進行するのか、それともピリジン型窒素のプロトネーションから進行するのかは明らかになっていない。現在、その詳細を明らかにするため、燃料電池セルを使った *in situ* 測定を慶応大近藤寛グループとの共同研究で進行中である。詳細は、本論文の付録にまとめた。現状としては、試行錯誤を重ねながら、測定までは出来たという状況である。ORR サイクルを明らかにすることによって、触媒設計の指針がより明瞭となり、窒素ドーピング炭素触媒の研究と実用化を加速させることが期待される。

6.3.2 ボトムアップ型 ORR 触媒に関して

- 比活性の高い局所構造を有する分子の発見

実用に耐えうる ORR 炭素触媒を実現するために、比活性が更に高い分子を見つけ出すことが求められる。3 章で示した通り、ORR 活性はピリジン型窒素の絶対数とその比活性で決まっている。したがって、比活性の高い分子を高比表面積を有する炭素担体に自己組織化させることによって高活性な触媒を調製できる可能性が本研究により開けた。比活性を高める具体的な要素として、次の 3 つが含まれていることが予想される。

1. π 共役系のサイズ
2. 一つの π 共役系における窒素の密度
3. 窒素の配置位置 (zigzag edge/armchair)

以上の 3 つを要素として、様々な分子/HOPG モデル触媒の ORR 活性をテストすることによって活性構造が最適化された分子を発見できる出来る可能性がある。第五章の付録で示したが、ごく最近 HATN と呼ばれる分子が非常に ORR 活性が高いことがわかった。比活性を比較しても、窒素ドーピング HOPG 触媒を上回っていることがわかった。今後、更に良い触媒活性を有する窒素含有芳香族分子が発見されることが大いに期待される。

- 自己組織化構造の制御

本研究で示した通り、自己組織化現象を利用して分子を HOPG 表面に分散して固定化させることが出来る。分子が HOPG 表面で密な吸着構造を取るかどうかは重要であり、組織化構造は ORR 活性点を高密度で均一に固定化できることを意味する。分子が密な吸着構造を担体表面で取るためには、分子-分子間の引力相互作用をより強くする必要がある。具体的には、非共有化学結合相互作用 (non-covalent interaction) として水素結合や金属-配位子相互作用、双極子-双極子相

相互作用を利用することがあげられる [1,2]。実際に、Ag(111) 表面に吸着したカルボキシリックアクリジンは分子内にあるカルボン酸とアクリジンにあるピリジン型窒素と水素結合を作ることによって自己組織化することが報告されている [1]。また、ポルフィリンに $\text{-C}\equiv\text{N}$ を導入することによって、N と H との水素結合がポルフィリン分子間に形成され、自己組織化構造を制御できる報告もある [2]。したがって、触媒分子内に官能基を導入することによって、吸着構造を厳密に制御できる可能性が期待される。

- 疎水性/親水性の検討

ORR において、触媒表面の疎水性/親水性をコントロールすることも非常に重要である。Pt 表面においては、Pt 表面に水分子が存在しないことによって ORR 活性が向上することが理論的/実験的に報告されている [3-5]。炭素触媒においても、DFT 計算によって、局所な疎水性/親水性の状況によって反応電子数が変わることが報告されている [6]。アルカリ中においては、炭素触媒表面の ORR 活性サイトが局所な疎水性であるほど、2 電子反応が熱力学的に不安定となり 4 電子反応だけが進行するということが報告されている。酸性中においては、炭素触媒表面の ORR 活性サイト周辺が疎水性な状況である場合、2 電子反応が速度論的に進行しやすいという計算結果が得られている一方で、親水性の状況についての ORR 反応の反応経路についてはまだ明らかになっていない。実験的に最適化するために、ORR 反応を担う分子に疎水性/親水性を付加できる官能基を末端させることが期待される。疎水性を付与するためにはアルキル基 ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)、親水性を付与するためにはケトン基 ($-\text{C}=\text{O}$) やカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を分子内、特にピリジン型窒素近傍の炭素原子に結合させることによって ORR 活性に最適な親水性/疎水性を調節できることが期待される。

- モデル触媒研究の促進

分子/HOPG のボトムアップ型モデル触媒は、新しい実触媒系の探索のみならず、分子自体を触媒活性点として利用しているため窒素の構造位置を完全に把握できるモデル触媒としてみなすことができる。例えば、本研究で示した通り、post-ORR 実験と XPS 測定を組み合わせることによって、活性点や ORR メカニズムを議論することができる。上述した、燃料電池セルを使った *in situ* での窒素の化学状態の変化の議論も可能となる。以上のことから、原子レベルでの ORR メカニズムを考察することが出来、これは研究の促進につながることを期待される。

6.4 炭素表面化学の発展に関する課題と展望

- STM/STS を使った、Lewis 塩基点に吸着した CO_2 の直接観測

ピリジン型窒素近傍の炭素原子に吸着した CO_2 を XPS/TPD によって測定することは出来た。STM を使い原子レベルで吸着している CO_2 とその周辺の炭素原子の電子状態を STS で測定することで、確かに非結合性 p_z 軌道が化学反応性を担っていることを実験的に明らかにすることで、我々が提案する“非結合性 p_z 軌道による局所的な反応性”についてをより確かにすることが出来る。4 章の付録でまとめたとおり、N doped HOPG 表面に吸着した CO_2 実験を行ったが、十分なデータを得られていない。今後の展望として、HOPG 表面にドーパされたピリジン型窒素や Lewis 塩基点の同定を簡便にするために、例えば窒素ドーパグラフェンナノリボンを基板に合成させ、そこでの CO_2 吸着を追跡することによって、Å スケールでの Lewis 塩基点を特定することが出来る。

- ホウ素ドーピングモデル触媒の ORR 触媒評価

本研究では窒素に着目したが、炭素より一つ原子番号が小さいホウ素にも注目することは興味深い。一般に、ホウ素は 13 族元素であるため、置換ドーピングされると正孔が形成されることは半導体分野においてよく知られている。このように出来た正孔は、触媒表面から酸素分子に電子を授与する ORR には全く寄与しないことが考えられる。ところが、ホウ素単体もしくは窒素と共ドーピングされることによって ORR 活性が向上することが報告されている [7–10]。窒素がドーピングされた場合と同様に、ホウ素の結合状態 (特に配位数) と周辺炭素の電子状態に与える影響には相関がある可能性がある。ホウ素の結合と量が制御されたモデル HOPG 表面を STM/STS で調べることも興味深い。しかしながら、同研究室の朱が修士論文としてまとめているとおり、*ex situ* で調製したホウ素ドーピング HOPG ではホウ素や表面の酸化が大気圧下で起こってしまい、STM 測定までは到達できなかった。技術的な問題であるが、STM チェンバー内でホウ素ドーピング HOPG の調製やホウ素ドーピンググラフェンナノリボンを調製することによって、表面酸化の問題を解決できることが期待される。また、窒素が共ドーピングされた時の電子状態の影響を考察することによって、より良い触媒設計指針の提示につながる可能性がある。

- 非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置と反応性の詳細

本論文では、非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置によって欠陥近傍の炭素原子に反応性が決まることを提案してきた。更なる理解を深めるために、非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置を厳密に制御し、表面の局所の反応性をコントロールできれば、基礎的知見から ORR 活性の最大化を図ることができる。何度か述べてきたように、気体分子のフロンティア軌道と固体表面の E_F 近傍の電子準位のエネルギー差が結合の強さを担っている。したがって、次の 2 つによって、反応性を変えることができることが期待される。

1. 非結合性 p_z 軌道のエネルギー位置を、炭素の静電ポテンシャルを調節することで変化させる
2. 表面の仕事関数を調節することによって、 E_F 準位の位置を変える

前者の場合、例えばピリジン型窒素近傍の炭素原子に電子供与基であるメチル基といった官能基で修飾し、非結合性 p_z 軌道が持つ炭素原子の荷電状態を調節できる可能性がある。非結合性軌道のエネルギー位置は発生する炭素原子の荷電状態によって決まるため、数十～数百 meV エネルギー位置を変え、反応性が変わることが期待できる。このような厳密な構造制御は HOPG や GNS 試料では難しいため、ボトムアップ型モデル触媒やグラフェンナノリボンといった試料で精査できることが期待される。後者の場合、例えば K といったアルカリ金属をグラファイトにドーピングすることによって仕事関数を減らし、 E_F 準位の位置をコントロールできる。 E_F の位置が変われば、真空準位からみた非結合 p_z 軌道のエネルギー位置も変わり、気体分子との化学結合の強さが変わることが期待される。実際に、炭素触媒の仕事関数が低いほど ORR 活性が高くなる傾向が報告されている [11]

参考文献

- [1] B. Xu, B. Varughese, D. Evans and J. Reutt-Robey, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1271-1276 (2006).
- [2] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Nature*, **413**, 619-621 (2001).
- [3] H. S. Casalongue, S. Kaya, V. Viswanathan, D. J. Miller, D. Friebe, H. A. Hansen, J. K. Nørskov, A. Nilsson and H. Ogasawara, *Nat. Commun.*, **4**, 2817 (2013).
- [4] D. Grumelli, B. Wurster, S. Stepanow and K. Kern, *Nat. Commun.*, **4**, 1-6 (2013).
- [5] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Van Der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic and N. M. Marković, *Nat. Chem.*, **1**, 466-472 (2009).
- [6] B. W. Noffke, Q. Li, K. Raghavachari and L. S. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13923 - 13929 (2016).
- [7] Z. -H. Sheng, H. -L. Gao, W. -J. Bao, F. -B. Wang, and X. -H. Xia, *J. Mater. Chem.*, **22**, 390-395 (2012).
- [8] Y. Xue, D. Yu, L. Dai, R. Wang, D. Li, A. Roy, F. Lu, H. Chen, Y. Liu, and J. Qu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 12220-12226 (2013).
- [9] S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D.W. Chang, J.B. Baek, and L. Dai, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **51**, 4209-4212 (2012).
- [10] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, and Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1201-1204 (2013).
- [11] J. Y. Cheon, J. H. Kim, J. H. Kim, K. C. Goddeti, J. Y. Park and S. H. Joo, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8875-8878 (2014).

謝辞

本博士論文の執筆にあたりまして、研究面、そして人間的な面の指導を頂いた中村潤児教授に深い感謝を申し上げます。中村先生には“炭素の反応性を原子レベルで明らかにする”という大変興味深い研究テーマをいただき、活発で有意義な価値のある研究活動を行う様々な環境を与えて頂きましたことを重ねて深く感謝いたします。中村先生の深い思考や物事の捉え方には、いつも感心しておりました。先生がいつもおっしゃられている、“相手に乗り移った如く、徹底的に相手の立場を考えて物事を発信する”という考えに出会えたことは本研究室で過ごしたことによって得られた財産の一つだと思っております。

近藤剛弘准教授には実験の進め方、実験結果の解釈、作図や解析、文章の書き方、発表の仕方それぞれの基本からわかりやすく丁寧に教えていただきました。先生の論理的な思考による優れた助言によって、何度も本研究を助けて頂く場面が有りました。何につけても微に細に至らぬ、未熟な私に対して辛抱強く教えていただき誠にありがとうございました。

卒業後、先生方と近い表面科学の分野で私は働くこととなりますが、先生方から頂きました御恩を1日でも早く返せるよう精進していく次第でございます。

本論文の作成にあたり、筑波大学数理物質系 岡田晋教授、神原貴樹教授、鍋島達弥教授に副査を担当していただきました。貴重なご指導と議論をしていただき誠にありがとうございました。

中村・近藤研究室の秘書の亀岡美幸様には、学内の諸々の手続き等に関しまして大変お世話になりました。いつも中村・近藤研究室の皆を支えていただきまして誠にありがとうございました。

本研究を共に遂行しました、中村・近藤研究室のOB 含めメンバーの秋光上歩氏、古川萌子氏、下山雄人氏、朱博氏、諸星翔平氏、小川哲也氏、郭東輝氏には深い感謝を申し上げます。皆様のご協力の下、本研究を遂行することが出来ました。

また、中村・近藤研究室OB 含めメンバー全員に深い感謝を申し上げます。素晴らしい先輩、同期、後輩に恵まれ表面化学のみならず触媒化学分野、2次元物質に関する多くの知識に触れることやディスカッションの機会をいただくことが出来ました。

張曉瑞氏、野木広光氏、技官の松山英治氏、伊藤伸一氏には本研究のサポートをしていただきました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究で行われた分子触媒の研究に関しまして、物質材料研究機構（NIMS）の有賀 克彦 教授と Jonathan Hill 博士のご協力の下、試料の提供をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究で行われた PF BL-13 B での実験に関しまして、慶應義塾大学近藤寛グループの実験装置を使用させていただきました。実験サポートおよび議論をしていただいた近藤寛教授、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 間瀬一彦准教授、伊勢川和久氏、金埜賢氏には深く感謝申し上げます。また、燃料電池セルの調製に関しまして、NIMS の森利之上席研究員グループからのご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究で行われました SPring-8 SACLA BL27 での実験に関しまして、東京大学物性研究所原田慈久グループの実験装置を使用させて頂きました。実験サポートおよび議論をしていただいた原田グループの原田慈久准教授、丹羽秀治氏（現筑波大学助教授）、木内久雄氏（現京都大学特定助教授）、SPring-8 技術職員 室氏には深く感謝申し上げます。

研究遂行にあたり筑波大学大学院数理物質科学研究科のティーチング・アシスタント制度およびリサーチ・アシスタントの支援を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、いつも暖かく見守ってくださりました私の家族に御礼申し上げます。

2018 年 2 月

筑波大学 数理物質科学研究科
ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻
渋谷 陸

研究業績

受賞歴

1. Surface & Interface Spectroscopy Students Prize (SISSP),
第5回伊藤国際研究センター会議 (IIRC 5) “Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction”

発表論文リスト

1. H. Kiuchi, R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima, and Y. Harada, “*Lewis Basicity of Nitrogen-Doped Graphite Observed by CO₂ Chemisorption*”, *Nanoscale Res. Lett.* 0 (2016).
2. D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, and J. Nakamura, “*Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts*”, *Science*, **351**, 361-365 (2016).
3. R. Shibuya, T. Kondo, and J. Nakamura, “*Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction*”, *accepted in ChemCatChem* DOI: 10.1002/cctc.201701928
4. R. Shibuya, et al., “*CO₂ chemisorption on nitrogen doped carbon*”, *in preparation*

学会発表リスト（国際会議）

1. Riku Shbiuya, Donghui Guo, Shunsuke Saji, Chisato Akiba, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura “*Bottom-up design of N-containing carbon catalyst for oxygen reduction reaction*”, 5th Ito International Research Conference (IIRC5), Tokyo, Japan, 2017 (**Oral**) .
2. Riku Shbiuya, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura, “*Oxygen Reduction Reaction of Graphite Decorated by the Pyridinic-Nitrogen Contained Molecules with High Density*”, The American Vacuum Society (AVS) 64th International Symposium & Exhibition(AVS64), Tampa, United States of America, 2017 (**Oral**).
3. Riku Shibuya, Yuto Shimoyama, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura “*Graphite decorated by aromatic molecules adlayer works as electrochemical catalyst for oxygen reduction reaction*”, The 8 th International Surface Science Symposium (ISSS-8), Ibaraki, Japan, 2017 (**Oral**).
4. Riku Shibuya, Donghui Guo, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura, “*Lewis Basic Sites Created on Nitrogen-doped Graphite Surfaces*”, Carbon 2016, Pennsylvania, The United States of America, 2016 (**Oral**).

5. Riku Shibuya, Donghui Guo, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura, “*Identification of Lewis basic sites on nitrogen doped graphite model catalyst*”, The 7th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR 2015), Monte Lorne, Australia, 2015 (**Oral**).

付録

本章では、論文としては時間およびデータの都合でまとめることが出来なかった実験データを記載する。

燃料電池セルによる窒素ドーピング炭素触媒の *in situ* 測定

設計した燃料電池セルの模式図を図 6.1 に示す。カソード側に窒素ドーピンググラフェン、アノード側に Pt/C 触媒、両電極の間に電解質としてのナフィオンを混ぜた MEA 膜をサンプルとしてセットし、発電試験をしながらカソード極の X 線吸収分光法が測定できる構造となっている。また、加湿としてはアノード/カソード極へのガスラインの途中にセットされた水の気化によって行っている。実験の狙いとしては、カソード極に電位を与えたときに窒素の化学状態がどのように変化しているのかを測定する。具体的にはプロトン化が起きているのかどうか、起きるとしたらどの電位で起こるのかについて明らかにすることである。また、酸素ガスを流し、発電時の窒素の状態や吸着酸素の化学状態を測定することによって、ORR メカニズムの詳細を明らかにすることを目的としている。

本実験は、XPS 測定を除き、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー内のビームライン BL13-B のエンドステーションで行われた。XAS 測定時の真空度は 1.0×10^{-10} Pa である。XAS の測定には、ビームラインとチェンバーをつなぐ SiN 膜に金メッシュを接着させ、そこで起こる吸収スペクトルをバックグラウンド (I_0) とした。試料表面からの吸収スペクトルは光電子収量法で測定した。具体的には、カソード極から数ミリ隔てたところに金メッシュを設置し、そこに数 V ほどの電位を与え、吸収に伴う光電子が集光されるように設計した。サイクリックボルタモグラム (CV) は、アノード極とカソード極をポテンショスタットにつなぐことで測定した。

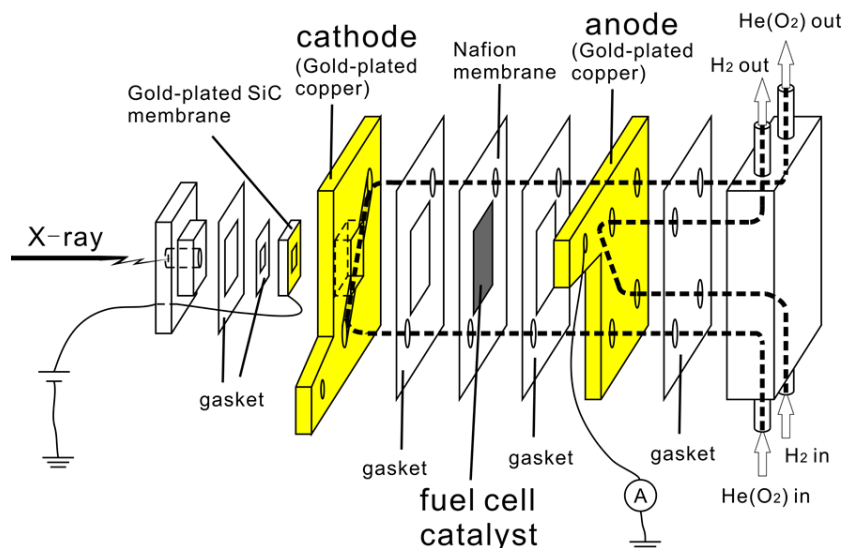
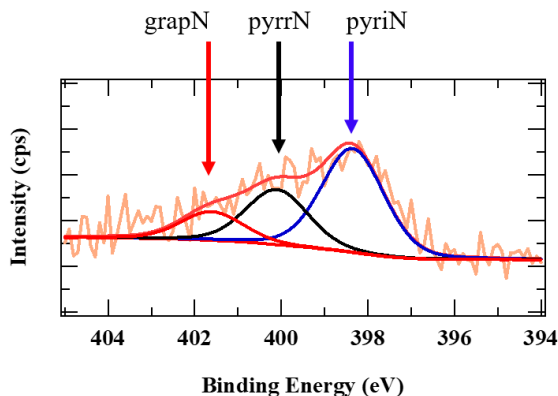


図 6.1 放射光施設実験用の燃料電池セル

カソード極に使用した窒素ドーブグラフェンの N 1s XPS 測定結果を図 6.2 に示す。商用グラフェン試料を、 NH_3 雰囲気下で 650°C で 2 時間加熱することによって窒素ドーブを施した。ピリジン型窒素の 398.4 eV のピークが約 60 % 存在することがピーク分解より分かった。その他 40 % の成分はピロール型窒素とグラファイト型窒素である。

図 6.2 NH_3 処理した c-GNS の N 1s XPS 測定結果

実際に図 6.1 のセルを組み立て、CV 及び XAS を測定した結果を図 6.3 に示す。図 6.3 は CV 結果であり、カソード極には He ガス、アノード極には水素ガスが吹き込まれている。 0.7 V 付近に還元ピークが観測されており、これはプロトンの還元である可能性がある ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$)。光電子収量法によって測定した X 線吸収スペクトルのサンプルからのシグナルを図 6.3 に示す。 401.1 eV に鋭い吸収ピークが観測されている。図 6.3(a) のシグナルを I_0 で割ることによって、X 線吸収スペクトルとしてプロットした結果を図 6.3(b) に示す。なお、サンプルの吸収スペクトルは暗電流を含んでいるため、バックグラウンドを差し引くことによって XAS スペクトルをプロットした。図 6.3(a) の場合と同様に、XAS スペクトルにおいても 401.1 eV の吸収ピークが観測される。XPS 測定と合わせると、試料表面に支配的に存在しているピリジン型窒素の可能性が考えられる。しかしながら、ピリジン型窒素の吸収端ピークは、

398.5 eV であることが報告されている [1]。本測定においては、入射光のエネルギーのキャリブレーションを行っていないため、図 6.3 の吸収位置は不確かである。したがって、図 6.3 (c) の吸収スペクトルはピリジン型窒素に由来している可能性がある。その一方で、本測定で使用したセルは気密性が十分ではなかったため、 N_2 分子の吸収スペクトルの可能性もある。文献によると、 N_2 分子の N K 端の吸収エネルギーは 400.7 eV であることが報告されている。図 6.3 (c) の吸収ピークは N_2 分子の可能性も考えられる。ピリジン型窒素に由来する確かな吸収ピークを得るためには、

1. 更に高濃度にピリジン型窒素がドーパされたグラフェン触媒試料をカソード極に担持すること
2. 燃料電池セルからのリークを少なくし、真空度がより良い状況下で測定を実施すること

を満たす必要がある。

目的とする電極电位毎のピリジン型窒素の化学状態の変化については、図 6.3 (c) で示してあるとおり、カソード極电位によって吸収ピークの大きな変化は観測できなかった。既に述べてあるとおり、吸収スペクトルにおいて、ピリジン型窒素が確実に測定できることが担保されてから議論する必要性がある。

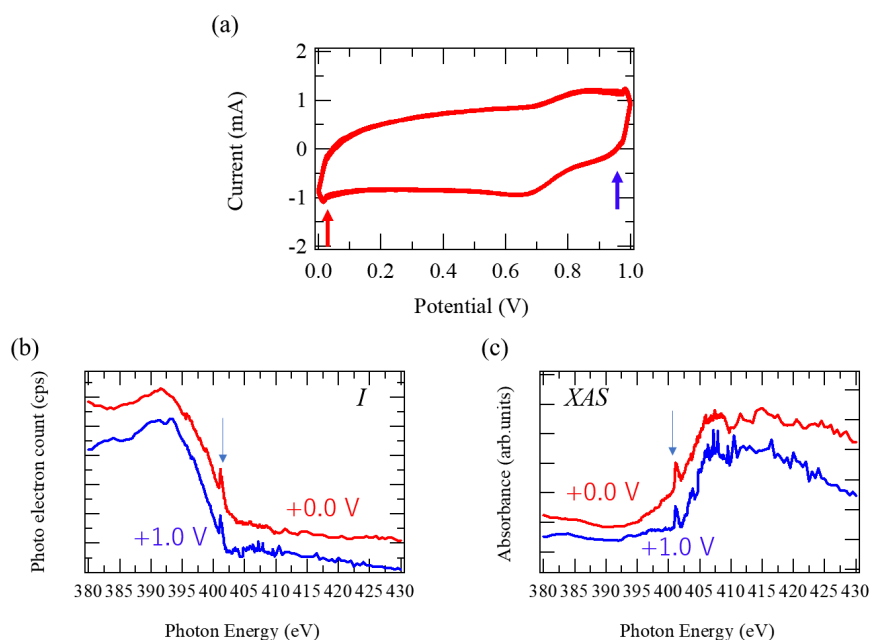


図 6.3 (a) 電子収量法で測定した試料からのシグナル (b) 試料からの X 線吸収に由来する電子収量法の測定結果 (青線：カソード極に +1.0 V 印加時、赤線：カソード極に 0.0 V 印加時) (c) XAS 測定結果 (青線：カソード極に +1.0 V 印加時、赤線：カソード極に 0.0 V 印加時)

参考文献

1. N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. S  the, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H.   gren and J. E. Sundgren, Thin Solid Films, **471**, 1934 (2005).
2. L. G. Bulusheva, E. O. Fedorovskaya, A. G. Kurennya, and A. V. Okotrub, Phys. Status Solidi Basic Res., **250**, 2586-2591 (2013).