

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656422

研究課題名(和文) 曲面構造が 共役系炭素触媒に及ぼす影響：ドーパント効果の解明

研究課題名(英文) Influence of curved structure on catalytic activity of pi-conjugated carbon catalysis: clarification of dopant effect

研究代表者

下山 巖 (SHIMOYAMA, Iwao)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号：10425572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヘテロ原子ドーピングにより形成されるカーボンアロイの触媒活性とドーパントサイトの構造との相関関係を明らかにするため、共役系炭素材料のモデル物質であるグラファイトにB, N, Pなどをイオンビームによりドーピングし、ドーパントサイトの電子構造を吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)分光法により分析し、スペクトルをDV-X 分子軌道計算により解釈した。電気化学測定による触媒活性との相関関係から、Pドーピングに対しては曲面構造をとる場合に酸素還元反応の触媒活性が向上することを解明した。また、B, N共ドーピングで形成される材料に対してはB, C, N間の原子配置を決定する分極ルールを提案した。

研究成果の概要(英文)：We studied electronic structures at hetero atoms doped in graphite in order to clarify the relationship between catalytic activity of carbon alloy and local structures of hetero atoms. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy was devoted to analyze graphite surfaces doped with boron, nitrogen, and phosphorus. We interpreted NEXAFS using DV-X molecular orbital calculations and found that catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) is improved when phosphorus sites have curved structures based on the electrochemical measurements. With regard to B-C-N materials prepared by B and N co-doping, we propose new idea of polarization rule that determines atomic arrangements of boron, carbon, and nitrogen atoms based on the relationship between electronic structures and intensity of first π^* peak in NEXAFS spectra.

研究分野：放射光科学、材料科学

キーワード：カーボンアロイ 触媒活性 ヘテロ原子ドーピング NEXAFS 原子配置 曲面構造

1. 研究開始当初の背景

近年、酸素還元反応 (ORR) に対する触媒活性の向上が報告されたことにより、炭素材料へのヘテロ原子の置換型ドーピングが注目を集めている。幾つかの研究は炭素触媒がプラチナに匹敵する触媒活性と優れた化学的安定性を持つことを報告しており、燃料電池の Pt 代替触媒となることが期待されている。これまで炭素材料の置換型ドーパントとして B と N が最もよく用いられてきた。B、N 共ドーピングにより形成されるホウ素窒化炭素 (B-C-N) カーボンアロイはグラファイトに類似した結晶構造を持ち、絶縁体の六方晶窒化ホウ素 (*h*-BN) と半金属のグラファイトの中間的な組成に起因した様々な電子構造をとる。このため電子・光学材料への応用が期待されているほか、前述の触媒材料としても注目されている。しかしその合成には幾つかの課題が残されており、その一つに原子配置の問題がある。同組成でも金属もしくは半導体のように電子構造の異なる原子配置 (多型) が複数存在することが理論的に指摘されている。しかし実際に合成された材料のほとんどは B、C、N の 3 元系からなる様々な組成と多型が混在した複雑な構造をとっており、特定の多型の形成はおろか同定にも成功していないという状況が長く続いている。 π 共役系炭素マトリックス中のヘテロ原子の配置が触媒活性に影響を及ぼす可能性も指摘されており、原子配置の制御はカーボンアロイ触媒の設計指針を得る上で必要不可欠な要素であるものの、その前提となる原子配置の解析が大きなハードルとして材料開発を阻んでいる。

また、B、N 以外の元素に関してドーパント効果を調べた研究は比較的少なく、触媒活性との相関関係については不明な点が多い。その中でも興味深い元素として P がある。P は N と同様に 15 族の典型元素であり、 π 共役系炭素材料の P ドーピングによる触媒活性についても幾つかのグループにより指摘されている。半経験的分子軌道計算から N ドーピングよりも優れた電子ドナー特性と、P ドーピングによる触媒活性の可能性を指摘されている。実験的にも P ドープグラファイトのアルカリ溶液中での ORR 活性の向上の報告もある。また、P、N ドープあるいは P、B、N ドープ炭素のケースでは、酸溶液中で N ドープ炭素よりも高い ORR 触媒活性が得られたとの報告もある。しかし、現状では炭素材料中で P がとる化学結合状態について十分解明されておらず、P の局所構造と触媒活性との相関関係についても不明な点が多い。P は N と異なり -3 価から +5 価まで様々な原子価を取り得るため N とは異なる結合状態が形成される可能性がある。第一原理計算を用いた計算では、窒素ドーピング (CN_x) とリンドーピング (CP_x) の炭素クラスターの比較において CP_x の方が CN_x よりも曲面構造を形成しやすく、5 員環よりも 4 員環を形成しやす

いという違いも報告されている。実験的には X 線光電子分光法 (XPS) を用いた分析によって、C-P 結合成分が複数のグループによって確認されているが、炭素の配位数は考察されていない。また、炭素の蜂の巣構造に置換的にとりこまれた場合、P が sp^2 立体配置のような平面構造をとるのか、それとも立体構造をとるのかについても明らかではない。カーボンナノチューブへの P と窒素ドーピングの分子動力学計算によると窒素の場合はナノチューブ壁面内に取り込まれるのに対し、リンは浮き上がった構造をとることが予想されているが、我々の知る限りこのような違いを実験的に確認した報告はないという状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、

1) B、N 共ドーピングにより形成される B-C-N カーボンアロイの B、C、N 間の原子配置の分析

2) P ドープカーボンアロイの触媒活性と P サイトの立体配置との相関関係解明

の二つを主な目的とした。1) 2) どちらのテーマについても吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分光法によるアプローチを試みた。NEXAFS は偏光依存性によって軌道成分を分離観測できるという特徴を備えており、グラファイトのような 2 次元的異方性を持つ系の分析に有効である。1) のテーマに関しては密度汎関数理論計算を用いた NEXAFS の解析によって優先的に形成される多型を明らかにすることを主な狙いとした。2) のテーマについては P の局所的電子構造を放射光 X 線の偏光特性を用いた X 線吸収分光法により調べ、さらに電気化学測定を行うことで電子構造と触媒活性との関係を明らかにすることを主な狙いとした。

3. 研究の方法

1) B-C-N カーボンアロイの B、C、N 間の原子配置の分析

試料合成にはイオンビーム堆積法を用いた。高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上にボラジン ($B_3N_3H_6$) のイオン化により得られるフラグメントイオンを 3keV の加速エネルギーで照射を行った。ターゲットの HOPG を加熱しながらイオンビームを照射することで薄膜を形成した。 $10^{15} \sim 10^{17}$ ions/cm² の範囲でフルエンスを変えながら組成比の異なる B-C-N 薄膜について B 及び N K 端の NEXAFS スペクトル測定を行った。NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 (KEK-PF) の BL-11A ビームラインで行った。X 線の入射角を変えながら全電子収量スペクトルを測定し、偏光依存性解析を行った。ここで入射角 θ は表面法線ベクトルと X 線偏光ベクトルとのなす角により定義される。フルエンスの異なる試料に対しては魔法角 ($\theta=54.7^\circ$) での NEXAFS スペクトルを用いて

偏向依存性をキャンセルアウトした比較を行った。放射光単色軟X線によるXPS測定によりB, C, N組成比を求めた。

NEXAFSの理論計算にあたっては図1に示した原子配置の異なるBC₂Nの5つの多型とh-BNのモデルクラスターを用いた。

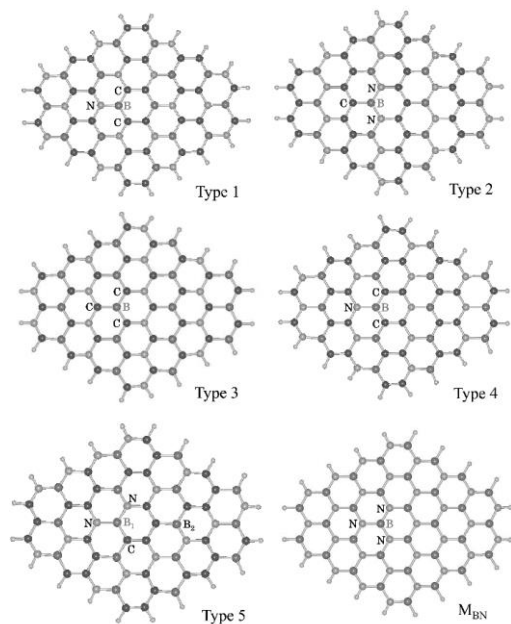


図1. BC₂Nとh-BNのモデルクラスター。黒、灰色、濃灰色の球はそれぞれC, B, N原子を示す。全てのクラスターは水素終端されている。

これらのモデルクラスターに対してB及びNサイトの電子構造をdiscrete variational X α (DV-X α)分子軌道法により計算した。NEXAFSでは内殻励起状態での電子状態が観測されるため、スレーター遷移状態を仮定し、その結果から光吸収断面積(PACS)スペクトルを求めた。

2) Pドープカーボンアロイの触媒活性とPサイトの立体配置との相関関係解明

三塩化リン(PCl₃)もしくはトリメチルホスフィン(TMP)ガスを用いたイオンビームドーピングによってHOPG表面上に試料作製した。試料A, B, CについてはPCl₃、試料D, EについてはTMPを用いたドーピングを行った。試料A, EについてはYAGレーザーで700及び800°Cに加熱しながらイオン照射を行い、試料B, C, Dについては室温での照射を行った。試料A, B, Cの照射イオンのフルエンスはそれぞれ3.5×10¹⁶, 2.0×10¹⁶, 2.6×10¹⁵[ions/cm²]であり、試料D, Eの照射イオンのフルエンスはそれぞれ1.0×10¹⁷, 2.1×10¹⁶[ions/cm²]であった。試料A, B, Cはそれぞれ照射後YAGレーザーで800°Cでのアニーリングを行った。試料D, Eについても照射後YAGレーザーで800°Cでのアニーリングを行った。イオンビームによる照射損傷が及ぼす影響を比較するために室温で3keVのAr⁺照射した試料Fも作製した。Ar⁺イオンのフルエンスは6.3×10¹⁶[ions/cm²]であった。

これらの試料に対してXPSとNEXAFSスペクトルを測定した。実験はKEK-PFのBL27Aビームラインにおいて行った。光源としてMgK α 線と放射光の3keVの単色軟X線を用いた。PK端NEXAFSスペクトル測定には全電子収量法を用いた。さらに、これらの試料に対して電気化学測定を行った。電気化学測定は回転ディスク電極を装備したシステムを用い、0.5Mの硫酸水溶液中で測定を行った。Pドープ試料はRDE上に作用極として設置され、酸素もしくは窒素飽和水溶液中でのサイクリックボルタングラム(CV)をそれぞれの試料に対して測定した。参照極及び対極にはそれぞれKCl飽和水溶液中のAg/AgCl電極とPt電極を用いた。

4. 研究成果

1) B-C-NカーボンアロイのB, C, N間の原子配置の分析

図2にNEXAFSスペクトルの一例を示す。B及びNK端のスペクトルはどちらも低エネルギー領域の成分が斜入射で強められ、斜入射で強度が小さくなる偏光依存性を示した。これらの傾向はグラファイトの偏光依存性に類似しており、低エネルギー領域の成分はグラファイト構造B-C-Nの1s→ π^* 遷移に帰属される。

次に図1のモデルクラスターに対してB及びNの電子構造をDV-X α 法で計算すると、分極型と非分極型の2種類に分類される。分極型の場合は正の有効電荷を持つB, C原子と負の有効電荷を持つC, N原子に分かれるが、非分極型の場合はB, C, N原子の有効電荷はほぼ0となる。

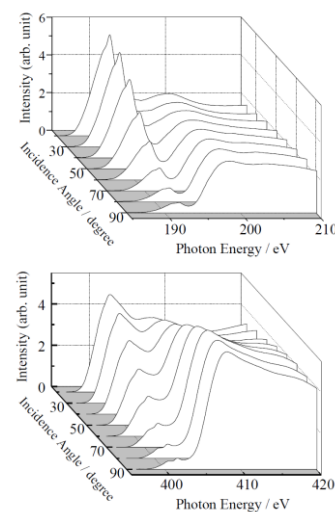


図2.HOPG基板上に作製されたB-C-N薄膜のB(上)及びN(下)K端NEXAFSスペクトルの偏光依存性。

図3に示すようにBK端における第1 π^* 準位への遷移強度(白縦棒)を比較すると、非分極型(タイプ1, 3)は小さいのに対し分極型(タイプ2, 4, 5)は大きい。一方NK端ではその逆の傾向が見いだされた。

NEXAFSの理論スペクトルをこれらの多型について比較すると、最低非占有分子軌道(LUMO)付近の空準位を形成する第1 π^* 準位への遷移強度はこの分極構造に依存して2つのタイプに分類されることがわかった。図3

この理由は次のように説明できる。B サイトが正に分極するほど LUMO 付近の部分状態

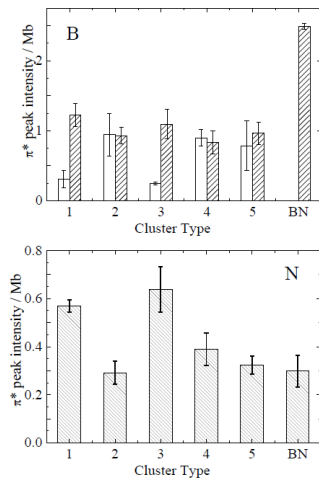


図 3. BC₂N 多型と h-BN モデルクラスタの第 1 π^* ピークの遷移強度比較。上下は B 及び N K 端の結果を示す。B K 端では白縦棒は BC₂N の第 1 π^* ピーク強度、斜線縦棒は h-BN の π^* ピークと一致する BC₂N の π^* ピーク強度に対応する。

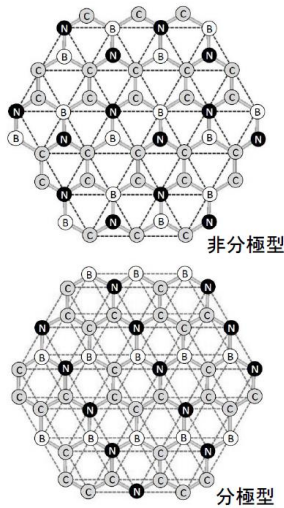


図 4. BC₂N の組成における非分極構造 (タイプ 1) と分極構造 (タイプ 5) を持つ多型の原子配置モデル。

整合性を持つことを明らかにした。

さらに分極・非分極構造の特徴を明らかにするため各多型の比較を行った。図 4 の上下に非分極型 (タイプ 1) と分極型 (タイプ 5) の原子配置を示す。非分極型の場合、B 原子を互いに繋げた線上には B 原子だけでなく N 原子が存在し、同一線上で同じ極性に分極することを妨げている。一方、分極型では B 原子が形成する 6 回回転対称の線上に N 原子は配置されていない。このためこの線上に配置された B 及び C 原子は正に分極する。逆に N 原子が形成する 6 回回転対称の線上に B 原子は存在せず、この線上における負に分極を阻

害しない。

以上の考察から、我々はグラファイト構造 B-C-N において優先的に形成される原子配置は以下の法則に従っていると提案した。「B 及び N 原子は h-BN の原子配置をベースにした 6 回回転対称性の線上にそれぞれ配置されることで B-N 間の分極を大きくし、構造を安定化させる。C 原子は正負どちらの有効電荷もとりにうするため B, N どちらのサイトにも代用される形で配置される。」この分極ルールは金属的な電子構造を持つ多型が形成される可能性が低いことを予測しており、合成される B-C-N 材料の殆どが半導体となることに合理的な説明を与えることができた。

2) P ドープカーボンアロイの触媒活性と P サイトの立体配置との相関関係解明

図 5 の上から順に試料 A~E の P K 端 NEXAFS スペクトルの偏光依存性の結果を示す。試料 A は明瞭な偏光依存性を示し、

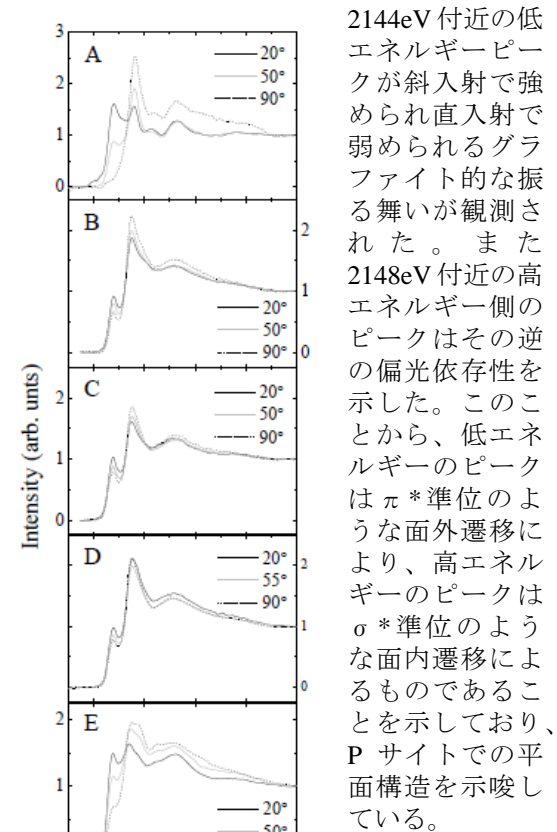


図 5. P ドープグラファイトの P K 端 NEXAFS スペクトルの偏光依存性

一方試料 B ではわずかに偏光依存性は観測されたものの、あまり大きな変化は示さなかった。我々は 3keV のイオンビームをもちいてドーピングを行ったため、試料 B における偏光依存性の低下は HOPG 基板の 2 次元的な異方性が照射損傷により崩れたことによって引き起こされたと考える人がいるかもしれない。しかし、試料 B よりも約一桁多いフルエンスのイオンを照射した試料 C でも NEXAFS の偏光依存性の

大きさはほとんど変化しなかった。もしこの偏光依存性の低下が照射損傷によって引き起こされたのであれば、試料 C の偏光依存性の方が試料 B よりも小さくなるはずだ。従ってこの結果は偏光依存性の低下が基板の結晶構造の乱れによって引き起こされたのではなく、P サイトの局所的な化学結合の違いによるものであることを示唆している。このような違いは TMP をもちいて作製した試料 D, E においても観測された。従って、これらの結果は高温ドーピングと室温ドーピングで作製した試料では同じ温度でのポストアニーリングによる処理を施しても P サイトにおいて異なる結合状態が形成されることを意味している。このように、ドーパントサイトの立体配置の違いを NEXAFS の偏光依存性により観測した点は本研究の特色の一つである。

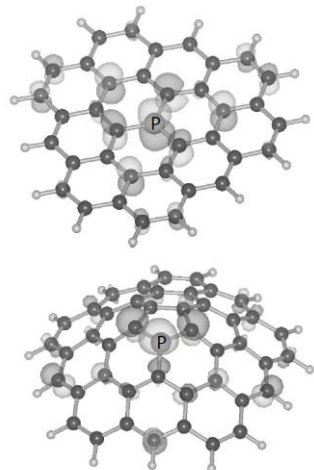


図 6. グラファイト構造 (上) とフラーレンライク構造 (下) の P サイトのモデルクラスターとそれぞれの面外遷移準位の波動関数。

得られた NEXAFS スペクトルは P サイトの電子構造を反映するため、幾つかの配位数の異なる平面構造と 5 員環を含むフラーレン的な曲面構造の P サイトの電子構造を比較した。DV-X α 法で電子構造を計算し、NEXAFS の理論スペクトルを各モデル構造について求めたところ、試料 A の NEXAFS スペクトルは平面構造を形成する 3 配位の P サイト (図 5 上) によって説明できることがわかった。また、試料 B, C の NEXAFS スペクトルについては、曲面構造のモデルクラスター (図 5 下) により説明できることがわかった。図 2 には面外遷移準位における波動関数が示されているが、曲面構造では平面構造に比べて軌道ベクトルが揃わないため、NEXAFS スペクトルにおける偏光依存性の低下が説明できる。従って我々は高温ドーピングで平面構造を持つ 3 配位の P サイトが優先的に形成され、室温ドーピングでは曲面構造を持つ 3 配位の P サイトが形成されやすくなると結論した。

NEXAFS の結果からドーピング時の温度条件により P サイトの立体配置が異なることが明らかになったが、これらの違いが触媒活性にどのように影響するか調べるため、CV 測定を行った。図 6 に還元部分の CV の結果を示す。実線と点線はそれぞれ酸素と窒素飽和水溶液中での結果に対応する。Ar⁺照射によ

て意図的に照射損傷を引き起こした試料 F に対しては酸素飽和と窒素飽和水溶液中で CV にほとんど差は見いだせなかった。この結果は酸素が関与する還元反応において触媒活性がほとんどなかったことを示しており、グラファイトに空孔やダングリングボンドなどの欠陥を導入しただけでは ORR 触媒活性が得られないことを意味している。

次に PCl₃ を用いてドーピングを行った試料 A~C について比較した。試料 A の酸素飽和水溶液と窒素飽和水溶液の CV に大きな差は観測されなかったが、試料 B, C では明瞭な差が観測され、酸素飽和水溶液中の CV の方においてより大きな還元電流が得られた。実線と点線の差が生じ始めるオンセット電位は試料 B で約 0.3V、試料 C で約 0.1V であった。試料 A の P 濃度は試料 B, C よりも多いため、試料 B, C において観測された触媒活性の違いは P 濃度で説明できない。そこで我々はこの活性の違いが P サイトの立体配置の違いに起因すると考えた。NEXAFS の結果に基づいて我々は試料 A では平面構造の P サイトが優先的に形成されているが、試料 B, C では曲面構造をもつ P サイトが優先的に形成されていることを見いだした。従って P 濃度は試料 A よりも少ないにもかかわらず曲面構造の P サイトを多く含む試料 B, C の方が触媒活性を示したと考えられる。TMP で P ドーピングを行った試料 D, E においても NEXAFS の偏光依存性と触媒活性の間に同様の相関関係が確認された。これらの結果は触媒活性が P サイトの立体配置に依存することを示している。以上の結果から我々は P サイトの局所的な立体配置が触媒活性に影響することを示しており、高い触媒機能を持つ炭素材料の設計指針として曲面構造の導入が重要であることを明らかにした。

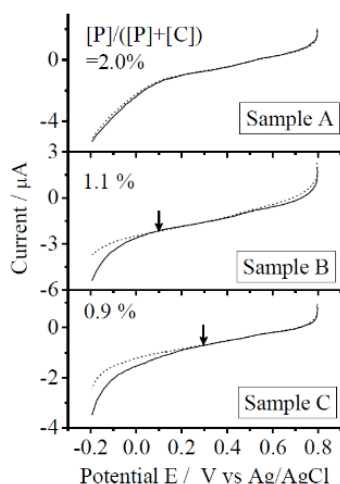


図 7. 試料 A, B, C の硫酸水溶液中での CV の還元反応部分。実線と破線は酸素飽和溶液と窒素飽和溶液の結果を示す。各試料の P 濃度を各グラフの左肩に示す。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① I. Shimoyama, T. Hakoda, A. Shimada, and

- Y. Baba, Carbon 査読有 81, 260-271 (2015).
DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.057
- ② I. Shimoyama, and Y. Baba, PF Activity Report 2013, 査読無 31, Part B, 511-512 (2014).
- ③ 下山 巖、馬場祐治、関口哲宏、DV-X α 研究協会会報 査読無 27, 34-44 (2014).
- ④ I. Shimoyama, Y. Baba, T. Sekiguchi, Carbon 査読有 71, 1-10 (2014).
DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.066
- ⑤ 下山 巖、馬場祐治、関口哲宏、DV-X α 研究協会会報 査読無 26, 84-89 (2013).

[学会発表] (計 10 件)

- ① 下山 巖、馬場祐治、関口哲弘、第 27 回 DV-X α 研究会, Oral-01, 2014 年 8 月 6-8 日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市) .
- ② 下山巖、馬場祐治、関口哲弘、岡山大グラフェン研究会～グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来 (招待講演) 2014 年 3 月 14-15 日、岡山大 (岡山市) .
- ③ 下山 巖、大阪電気通信大学大学院ゼミナール (招待講演) 2014 年 1 月 21 日、大阪電気通信大学 (大阪府・大阪市) .
- ④ 下山 巖、箱田照幸、馬場祐治、関口哲弘、第 33 回表面科学講演大会, 28Da11, 2013 年 11 月 26-28 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市) .
- ⑤ 下山 巖、箱田照幸、関口哲弘、馬場祐治、第 7 回 CROSSroads～機能する界面、反応する界面 (招待講演) 2013 年 8 月 20-21 日, いばらき量子ビーム研究センター (茨城県・東海村) .
- ⑥ 下山 巖、馬場祐治、関口哲弘、第 26 回 DV-X α 研究会, Oral-06, 2013 年 8 月 6-8 日、龍谷大学 (京都府・京都市) .
- ⑦ I. Shimoyama T. Hakoda, Y. Baba, T. Sekiguchi, Carbon 2013, 745, 2013 年 7 月 14-19 日, Rio de Janeiro, Brazil.
- ⑧ 下山 巖、馬場祐治、関口哲弘、平尾法恵、第 26 回放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, 4A003, 2013 年 1 月 12-14 日、名古屋大学 (愛知県・名古屋市) .
- ⑨ 下山 巖、箱田照幸、馬場祐治、関口哲弘、Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012 年 12 月 7-8 日、兵庫県立先端科学技術センター (兵庫県・赤穂郡) .
- ⑩ 下山 巖、箱田照幸、馬場祐治、関口哲弘 第 32 回表面科学講演大会, 20Dp16, 2012 年 11 月 20-22 日、東北大学片平キャンパス (宮城県・仙台市) .

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下山 巖 (SHIMOYAMA, Iwao)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究副主幹
研究者番号 : 1 0 4 2 5 5 7 2

(2) 研究分担者

吉越章隆 (YOSHIGOE, Akitaka)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号 : 0 0 2 8 3 4 9 0

(3) 研究分担者

寺岡有殿 (TERAOKA, Yuden)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号 : 1 0 3 4 3 9 2 2

(4) 研究分担者

関口哲弘 (SEKIGUCHI, Tetsuhiro)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号 : 2 0 3 7 3 2 3 5

(5) 研究分担者

馬場祐治 (BABA, Yuji)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島事業管理部・嘱託
研究者番号 : 9 0 3 6 0 4 0 3