

研究報告書

「グラファイトの電子状態制御による新規触媒の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 近藤 剛弘

1. 研究のねらい

本研究ではグラファイトのフェルミ面近傍の電子状態を制御し、レアメタルである白金族金属の機能を凌駕する新たな触媒材料を創成します。既存の自動車排ガス浄化触媒に代表される白金族触媒は d バンドへの電子の占有率が機能を決定する要因とされています。具体的には電子が占有している白金族 d-バンドの重心を d-バンドセンターと呼び、この位置を触媒活性の指標としています。例えば、d-バンドセンターが金のようにフェルミエネルギーから離れると、化学的に安定となり触媒機能は生じませんが、フェルミエネルギーに近すぎても分子との結合が強くなりすぎ触媒機能を果たさなくなります。強すぎず弱すぎない結合で表面上に分子の反応舞台を用意し、反応生成物を早々に脱離させて次の反応舞台を再び用意するのが活性のある高機能触媒となります。本研究では白金族金属を凌駕する触媒活性点候補として、グラファイトのフェルミエネルギー近傍に存在するエッジ状態という電子状態に着目しました。この電子状態は筑波大学の故藤田光孝助教授が最初に理論計算で予測した炭素の p 軌道に由来する非結合性の軌道ですが、白金の d バンドとエネルギー位置の観点で類似性があります。これは、炭素の p 軌道由来のエッジ状態が白金族と同じように触媒機能を有する可能性があることを示唆しています。また、我々のこれまでの研究から、グラファイトと異種原子との結合や原子欠損の導入によってもエッジ状態と同等のラジカル種やルイス塩基点・ルイス酸点に相当する新たな電子準位が形成すること、グラファイトの共役系の乱れによって準位の出現が広範囲に及ぶこと、これらの準位が衝突気体分子のエネルギー散逸量を増加させることが明らかとなっています。

本研究では、この電子状態密度とエネルギー位置、すなわちグラファイト表面のフェルミ面近傍の電子状態を制御することで白金族の機能(選択性、活性度、耐久性)を凌駕する新しい触媒を創成することがねらいです。我が国の研究者が培ってきたグラファイト電子状態の知見を飛躍させ、既存の d-バンド理論を凌駕する新しい触媒機能分野を世界に先駆けて開拓します。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究により2つの新しい研究展開につながる研究成果が得られました。1つ目は炭素材料に常温常圧で CO_2 を吸着させる能力(塩基点)を付与する窒素種がどのような窒素種であるかを実験により解明した成果です。普通、炭素材料は常温常圧で CO_2 の吸着能が全くありませんが、窒素をドーピングすると CO_2 吸着能が生成することが知られています。しかしながら窒素をドーピングしたグラファイトにはピリジン型窒素(炭素と二配位で結合した窒素種)やグラファイト型窒素(炭素と三配位で結合した窒素種)などの様々な種類の窒素種が無数に含まれており、どのよ

うな窒素種が炭素材料に CO_2 吸着能を付与しているかは明らかになっておりませんでした。本研究では、特定の窒素種のみを有するモデルグラファイト試料を作成し、 CO_2 の昇温脱離実験を行うことで、炭素材料への CO_2 吸着サイト形成に必要な窒素種がピリジン型窒素であることを明らかにしました。 CO_2 は室温で初期吸着確率 0.01 程度で炭素表面に吸着し、約 100°C で脱離することも明らかにしました。これらの結果と、我々がこれまでに行ってきた走査トンネル分光を用いた解析との対応により、 CO_2 の吸着サイトはピリジン型窒素と結合している炭素であり、この炭素に形成しているフェルミエネルギー近傍(占有準位側)の局在化した電子準位がルイス塩基点として機能している可能性を見出しました。これは特異的な局在準位が形成するルイス塩基点であるため、混合ガスの中で CO_2 のみを選択的に吸着する特性が期待できます。すなわち新しい CO_2 分離材料としてピリジン型窒素を積極的に導入した窒素ドーピング炭素材料の開発への展開が期待できます。また、見出された塩基点が固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点と対応することも示され元素戦略への展開も進みました。本研究によるもう 1 つの研究成果は、当初の研究目的には無かったホウ素を主体とした新しい二次元物質の発見です。二硼化マグネシウム (MgB_2) とグラフェンの混合触媒の調製を行うために、 MgB_2 を水に入れた際に泡が出ていることを見出したことがきっかけとなり、 MgB_2 からホウ素の二次元シートを取り出す新しい技術を考案しました。二次元シート構造を有しているため、高表面積が有利となる触媒以外にも様々な用途への応用が期待される新物質の発見であり、今後の更なる研究展開へ大きな期待が持てる結果となりました。

(2) 詳細

研究テーマ1「グラファイトに形成する塩基点の起源の解明」

炭素材料は常温常圧では CO_2 の吸着能が全くありませんが、窒素をドーピングすると CO_2 吸着能が生成することが知られています。しかしながら窒素をドーピングしたグラファイトには図 1 に示すように、様々な種類の窒素種が無限に含まれており、どのような窒素種が炭素材料に CO_2 吸着能を付与しているかは明らかになっておりませんでした。このうち、特にピリジン型窒素と(炭素と二配位で結合した窒素種)とグラファイト型窒素と(炭素と三配位で結合した窒素種)が多く含まれておりどちらが CO_2 吸着能を付与しているかがはっきりとしておりませんでした。そこで、本研究では、特定の窒素種のみを有するモデルグラファイト試料を新たに作成し、 CO_2 の吸着能をもたらす窒素種を新たに作成した昇温脱離 (TPD)・赤外分光計測装置を用いて調べました。図 2 はピリジン型窒素のみが存在する HOPG (高配向性熱分解グラファイト)、ゲ

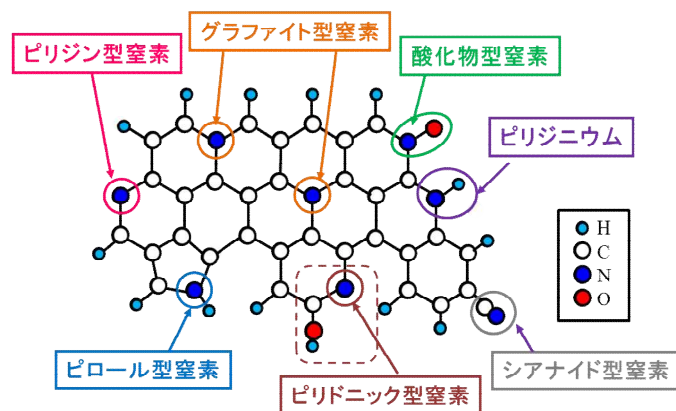


図 1 窒素ドーピンググラファイトに存在する様々な窒素種

ラファイト型窒素のみが存在する HOPG、グラファイトエッジが多数存在する HOPG、および清浄 HOPG で CO_2 の TPD 測定 (CO_2 を曝したのちに加熱して脱離を見る測定)を行った結果を示しています。ピリジン型窒素を導入した場合のみ CO_2 の脱離が認められ、その脱離温度が約 100°C であることがわかりました。これは、窒素ドーピンググラファイトにおいてピリジン型窒素種が CO_2 の吸着を可能とするルイス塩基点を表面に生成していることを示す結果です。また、TPD の被覆率依存計測より、 CO_2 は室温で初期吸着確率 0.01 程度で炭素表面に吸着し、約 100 kJ/mol の吸着エネルギーであることも明らかにしました。これらの結果と、我々がこれまでに行ってきた走査トンネル分光 (STS) を用いた解析 (図 3) との対応により、 CO_2 の吸着サイトはピリジン型窒素と結合している炭素であり、この炭素に形成しているフェ

ルミエネルギー近傍 (占有準位側) の局在化した電子準位がルイス塩基点として機能している可能性を見出しました。これは特異的な局在準位が形成するルイス塩基点であるため、混合ガスの中で CO_2 のみを選択的に吸着する特性が期待できます。すなわち新しい CO_2 分離材料としてピリジン型窒素を積極的に導入した窒素ドーピング炭素材料の開発への展開が期待できます。また、見出された塩基点が、我々がこれまで

研究してきた固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点と対応する可能性も示され、元素戦略への展開も進みました。これらの研究成果をまとめて論文として投稿し、査読の結果 *Science* 誌に掲載されることが最近決定いたしました。

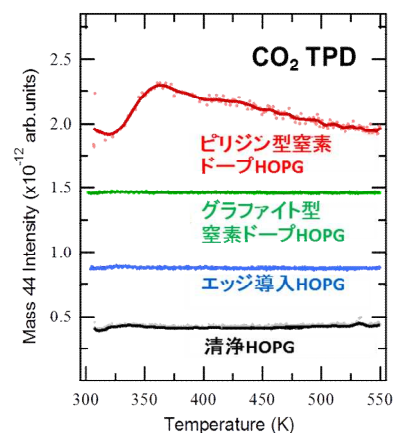


図 2 種々のモデル触媒で行った CO_2 の TPD 結果 (D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura et al., *Science* (in press).)

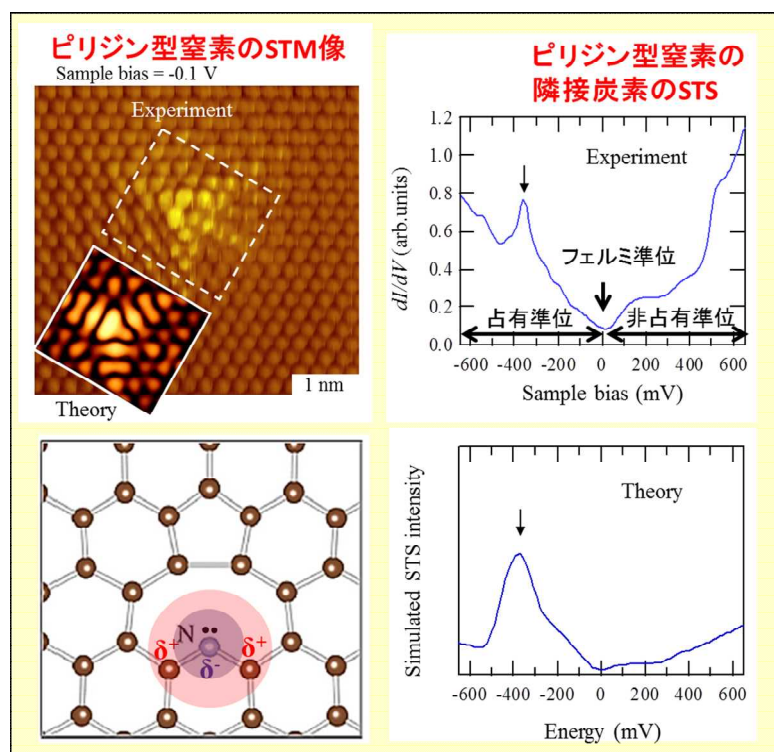


図 3 窒素ドーピンググラファイトのピリジン型窒素近傍における走査トンネル顕微鏡 (STM) 像と走査トンネル分光 (STS) 結果 (T.Kondo et al., *Phys. Rev. B* 86 (2012).)

研究テーマ2「ホウ素で形成される新規二次元シート物質の発見」

二硼化マグネシウム (MgB_2) とグラフェンの混合触媒の調製を行うために、 MgB_2 を水に入れた際に泡が出ていることを見出したことがきっかけとなり、 MgB_2 からホウ素の二次元シートを取り出す新しい技術を考案しました。図4は MgB_2 を水に約300時間つけたのちに得られたホウ素が主体の二次元シート構造を有する物質の二次電子顕微鏡 (SEM) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) 像です。未発表の為ここでは詳細は書きませんが、特定の処理を施すことでホウ素の占有率が増加することを明らかにしました。このシート構造の存在自身は残念なことにインドの研究者によって先に2015年6月に論文として報告をされてしまいましたが (S. K. Das et al., *Sci. Rep.* **5**, 10522 (2015))、2015年3月に彼らの論文よりも先に特許に出願することはできました (特願2015-67282)。見出したホウ素の2次元シートは、高表面積が有利となる触媒以外にも様々な用途への応用が期待される新物質であり、今後の更なる研究展開へ大きな期待が持てる結果となりました。

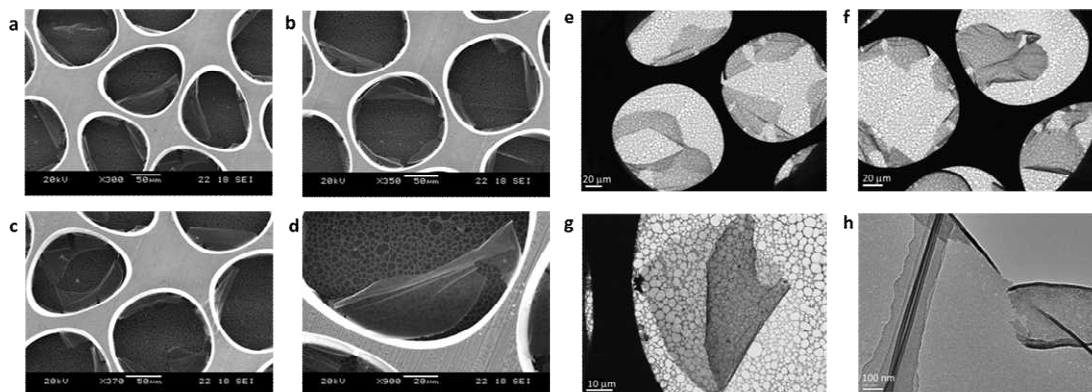


図4 MgB_2 と水の混合物を約300時間放置した後に上澄み液を乾燥させた物質のSEM (a-d) とTEM像 (e-h)

3. 今後の展開

本さがけ研究において見出した1つ目の点(塩基点を形成する窒素種についての成果)に関しては、窒素ドーピンググラファイトに塩基点を作るピリジン型窒素に着目した新しい研究提案「窒素ドーピンググラフェン粉末を用いた新規 CO_2 分離吸着材料の開発」が「公益信託 ENEOS 水素基金」2015年度に採択され新しい研究展開が生まれました。また、これまで我々がやってきた固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する活性点である可能性も見出されたため、元素戦略として白金代替の燃料電池触媒の開発や、別の新しい触媒としての利用の発展も期待されます。さらに、本研究で培ったアプローチを継続することで、炭素材料の原子レベルでの化学的理解の発展が大いに期待されます。

一方、本さがけ研究において見出した2つ目の点(ホウ素の2次元シート)に関しては、既に総括の細野先生、アドバイザーの真島先生、さがけ1期生の梅澤研究者、2期生の山本研究者、3期生の藤田研究者および宮内研究者との共同・連携研究が進み新しい研究展開が進んでいます。新しい物質はこれまで研究されていないため、調べることで新しく様々な可能性を秘めています。特に今回のホウ素の2次元シートはその構造や組成

を調製する余地が見えており、新しい分野の発展としての展開が期待されます。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

炭素材料に塩基点を形成する窒素種を明らかにするうえで、モデル触媒を調製して昇温脱離測定で明らかにするという直接的な方法で挑み、実際、新たに昇温脱離装置を立ち上げてピリジン型窒素と呼ばれる窒素種が塩基点を形成していることを実験から明らかにしました。これにより、炭素材料を用いた二酸化炭素吸蔵材料の開発の足掛かりができたほか、白金代替材料として期待されている固体高分子形燃料電池の窒素ドーピンググラファイト系炭素材料の開発へも大きな指針が与えられる結果となったことは評価できると考えています。一方、実際に商用化に資するようなグラファイトの触媒を新しく開発し、且つ白金族の触媒概念や d-バンド理論を覆すような炭素による触媒の分野の開拓には至っておらず、目標が達成できたとは到底言えない状況です。しかしながら、本研究の手法は意味のあるものであり、今後、より加速と効率化をさせて継続し、さらに発展していくことで当初の目標を成し遂げることができるという手ごたえはつかめた点は評価できる内容と自分では考えています。また、研究の途中で見出したホウ素の 2 次元シートについては、全く新しい物質科学の分野を開拓できる可能性を示しており、さきがけ研究で出会うことのできた非常に貴重で有意義な新しい独自の研究テーマであると認識しております。社会的にもインパクトのある物質となる可能性を秘めているため、今後、私の中心的研究内容として精力的に取り組んでいきたいと思っています。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究はグラファイトのフェルミ面近傍の電子状態を制御し、レアメタルである白金族金属の機能を凌駕する新たな触媒材料の創成を目指したものである。このシナリオに沿った成果としては、常温・常圧で CO₂ を吸着する N ドーピンググラファイトの活性サイトを明らかにしたことが挙げられる。すなわち、多くの可能な窒素サイトの可能性を検討し、作製したモデルグラファイトを用いた TDS によって、ピリジン型窒素(炭素と 2 配位)を含む試料の吸着能が高いことを見出し、次いで STM 観測によってピリジン型窒素と結合した炭素の軌道がフェルミレベルの真下に局在性の高い準位を形成し、これがルイス塩基として働くことを明らかにした。また、このサイトは固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点に対応することも示されており、

応用展開も期待できる。

本研究者が後半に集中した「ホウ素の 2 次元シート物質の発見」は独自のアプローチで見出したものであるが、2015 年 6 月にインドの研究者によって報告されてしまった。これ自体は残念であるが、いろいろな側面から精力的に実験を行ったことから、今後の展開が期待できる内容となっている。先端の研究では、このようなタッチの差という場面は、往々にして生じるものであり、今後に向けた教訓にして頂きたい。幸い、本件の場合、特許出願は 2015 年 3 月に行っているため、こ

れからの応用展開を図るベースは確保できている。ホウ素の 2 次元シートの物質科学としての展開だけでなく、ここで用いた 2D シートの調製法は他の系に応用が可能であり、これから本格的な研究が始まる段階に至ったといえる。これからは是非とも新分野に開拓に繋げて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo*, Junji Nakamura*, (*corresponding authors) Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 2015 年 12 月 8 日に掲載受理, in press (印刷中)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 近藤剛弘、山本洋平、中村潤児、細野秀雄

発明の名称: 二次元ホウ素含有シートおよびその製造方法

出 願 人: 筑波大学

出 願 日: 2015/3/27

出 願 番 号: 特願 2015-67282、特願 2015-218914 (特願 2015-67282 への優先権主張)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 1) 近藤剛弘: カリウムや窒素のドーピングにより発現するグラファイトの特異な電子状態と触媒特性, 日本磁気学会専門研究会第 46 回化合物新磁性材料研究会「インターカレーション化合物の最近の進展」, 筑波大学(つくば), 2013.3.15 (招待講演)
- 2) 近藤剛弘: グラファイトへのドーピングで出現する特異な電子状態と物性, グラフェンコンソーシアム第 3 回 研究講演会, フクラシア東京ステーション(東京), 2013.12.20 (招待講演)
- 3) 近藤剛弘: ドーピングをしたグラファイトに出現する特異な電子状態と物性, 岡山大学異分野融合研究育成事業シンポジウム, 岡山大学(岡山), 2014.8.19 (招待講演)
- 4) T. Kondo, R. Shibuya, S. Morohoshi, D. Guo and J. Nakamura: Lewis Base Sites on the Nitrogen-Doped Graphite Surfaces Probed by CO₂ Adsorption, American Vacuum Society, AVS 61th International Symposium, Baltimore Convention Center, Maryland (USA), 2014.11.14 (口頭発表)
- 5) 近藤剛弘, 第 10 回(2016 年)日本物理学会若手奨励賞, 2016 年 3 月