

白金代替酸素還元触媒の プロセス及び材料の設計

Design for Materials and Synthesis Processes of
Platinum Alternative Catalyst in
Oxygen Reduction Reaction

2017 年

名古屋大学大学院 工学研究科

マテリアル理工学専攻 材料工学分野

極限構造材料工学講座 反応動力学研究グループ

博士課程後期課程

森下 哲典

目次

1 章 序論	1
1.1 エネルギー動向	2
1.2 固体高分子形燃料電池	3
1.2.1 燃料電池の効率	4
1.2.2 燃料電池の起電力損失	5
1.2.3 酸素還元反応触媒	7
白金系触媒	7
白金代替触媒	7
金属系ナノ粒子触媒	7
カーボン系触媒	8
各触媒の利点と課題点	10
1.2.4 白金代替に向けた酸素還元反応触媒の設計指針	10
1.3 理論計算	12
1.4 研究目的	12
参考文献	13
2 章 計算化学による非白金系酸素還元触媒に向けた材料設計	18
2.1 緒言	19
2.2 白金、金、銅ナノクラスターモデルによる酸素吸着の電子状態	19
2.2.1 緒言	19
2.2.2 計算方法	20
2.2.3 結果と考察	20
2.2.4 結言	30
参考文献	31
2.3 Core-single shell Nb-Zn クラスターの酸素吸着における電子状態	32
2.3.1 緒言	32
2.3.2 計算方法	33
2.3.3 結果と考察	35
2.3.4 結言	41
参考文献	41
2.4 章のまとめ	42

3 章 ソリューションプラズマによる非白金系ナノカーボン触媒の開発に向けたプロセス解析	43
3.1 緒言	44
参考文献	46
3.2 理論計算によるカーボン系触媒の可能性検討	50
3.2.1 緒言	50
3.2.2 計算方法	50
3.2.3 結果と考察	52
3.2.4 結言	54
3.3 カーボン系触媒の実現に向けて課題と解決策	55
3.3.1 有機溶媒中におけるソリューションプラズマによるナノカーボン合成機構	55
3.3.1.1 緒言	55
3.3.1.2 実験方法	56
3.3.1.3 結果と考察	58
3.3.1.4 結言	72
参考文献	73
3.3.2 有機溶媒中におけるソリューションプラズマによるナノカーボンの構造制御	74
3.3.2.1 緒言	74
3.3.2.2 実験方法	76
3.3.2.3 結果と考察	77
3.3.2.4 結言	86
参考文献	86
3.4 章のまとめ	88
4 章 研究総括	90
総括	91
研究業績	93
謝辞	96

第一章

序論

1.1 エネルギー動向

現在、発電用タービンや自動車、航空機、船のエンジンを動かすための一次エネルギーとして主に化石エネルギーが使われている。国内の一次エネルギー供給のうち、石油や石炭、天然ガス等の化石エネルギーは 90%以上を占めており、水力や新エネルギーの合計は 8%程度である^[1]。化石エネルギーの大量使用による枯渇や、自動車の排気ガスによる環境汚染が世界的に問題となっており、新しいエネルギーの開発や新しい社会システムの構築が求められている。新エネルギーには、太陽光や風力、地熱等が挙げられるが、これらを用いた発電設備を設置できる場所は限られ、天候や地形などに大きく左右される。また、現状では、これらのエネルギーは電気に変換して用いられている。しかし、電気を長期間保存することは難しく、電気の貯蓄に関しては電池性能の向上が求められている。

そこで、新しいエネルギーの形として、水素が注目を浴びている。水素は、持ち運び、保存できることが大きな特徴である。新エネルギーを電気として持ち運び利用するのではなく、水素に変換して利用する方法が提案されている。例えば、日照時間が長い地域で太陽光発電を行い、それを水素に変換して他の地域に持って行くことで効率よく自然エネルギーを利用することができる。また、海外の褐炭から水素を生成し、それを船で日本に運ぶ計画も進んでいる^[2]。その際発生する CO₂ は地中に埋める対策も考えられている。このようなシステムを構築することで、これまで利用できなかった資源を活用でき、新エネルギーを用いた発電設備がより普及するきっかけになる。

水素の製造にはいくつかの方法がある。化石燃料を触媒等で改質する方法、製鉄所や化学工場からの副産物として排出されるガスを精製する方法、自然エネルギーで発電した電気で水を電気分解する方法、バイオマスで発生したメタノールやメタンガスを触媒等で改質する方法が挙げられる。副生水素としては、苛性ソーダの製造過程で発生する高純度の水素や、石炭の乾留によってコークスを製造する過程で発生するガスに 5 割以上含まれる水素が、現在注目されている。水素を目的生産する方法では、水蒸気を用いて炭化水素から製造する水蒸気改質法や、水の電気分解が既に実用化されている。研究開発段階の方法としては、光触媒を用いて水から直接製造する方法等が挙げられる。

このように水素という形でエネルギーを運び、電気を使用する場所で水素から電気にエネルギーを変換する社会システムが提案されている。ここで重要なことは、電気エネルギーを使って水素エネルギーを作る方法も含まれているため、送電ロスや水素製造ロス、水素運搬のロス等も含め、効率が良い方を選択し、電気と水素を使い分ける必要がある、ということである。すべてを水素に移行するのではなく、電気と水素を併用し全体の効率を上

げることが求められている。

1.2 固体高分子形燃料電池

水素を利用する際に重要な役割を果たすものが、水素の持つエネルギーを電気に変える燃料電池(Fuel Cell)である。燃料電池は、水素と酸素の反応から発電し、最終的に水のみを排出する装置である^[3]。電解質の種類によって、固体高分子形(Polymer Electrolyte FC)、リン酸形(Phosphoric Acid FC)、熔融炭酸塩形(Molten Carbonate FC)、固体酸化物形(Solid Oxide FC)の4種類に分けられる。電解質の種類によってイオン伝導種が異なるが、最も大きな違いは作動温度である。

熔融炭酸塩形や固体酸化物形は、高温で作動し、発電効率が高いことから、大規模発電に向いている。現在最も効率が良い火力発電方法は、ガスタービンと蒸気タービンを複合した方法で、その熱効率は約 53%である。火力発電のさらなる効率の向上に向けて SOFC を組み合わせる方法が研究されており、その効率は最大 65%まで向上すると期待されている^[4]。

これに対し、固体高分子形は、作動温度が 70～90 °C と低いことに加え、起動時間が短い、多様な環境下で高い電流密度を示す、小型化や軽量化が可能である等の優位点から、家庭用コジェネレーションシステム^[5]や自動車の動力源^[6]に適している。家庭用燃料電池では、都市ガスや LP ガスを利用して発電し、さらに、燃料電池の廃熱を利用してお湯を沸かすことで総合効率が 86%と高い点が特徴である^[7]。燃料電池車の開発は 25 年以上前から行われており、一回の充電で 650km 走行できることや、水素充填に数分しかからないことが特徴である。電気自動車の場合では、現状では一回の充電で 200km 程度しか走行できず、さらに充電に時間がかかる。電池の小型化、高容量化が実現しても、充電時間を短縮する技術開発は難しいことが問題となっている。そのため、次世代環境車は、電気自動車と燃料電池車を移動距離に応じて使い分けることが考えられている。固体高分子形燃料電池は次世代の発電装置として期待されている一方、広く普及するためには解決する課題も多いため、さらなる研究開発が求められている。

1.2.1 燃料電池の効率

それぞれの電極での反応は、



である。ギブス自由エネルギー ΔG と起電力 E_0 との関係は

$$\Delta G = -nFE_0 \quad \text{式(1.3)}$$

である。ここで n は外部回路を流れた電子のモル数、 F はファラデー定数($=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$)であるから、



の反応の ΔG は、

$$\Delta G = -2 \times 9.6 \times 10^4 \times 1.229 = -237.2 \text{ kJ/mol}$$

となる。この反応の ΔH は -286.0 kJ/mol であるから、最大の電気効率は、

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.2}{286.0} = 0.83$$

より、83%である。

また、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であるため、燃料電池においては、 ΔH が負、 ΔS が負であるから、温度が高くなると、効率が悪くなる。一方でカルノーサイクルでは、 ΔH が正、 ΔS が正であるから、温度が高くなると効率が良くなる。図 1.2.1 に燃料電池とカルノーサイクルにおける作動温度と効率の関係をグラフで示す。 ΔS は実験値を使用した^[8]。図から分かるとおり、燃料電池は、低温領域における効率が極めて高いのが特徴である。

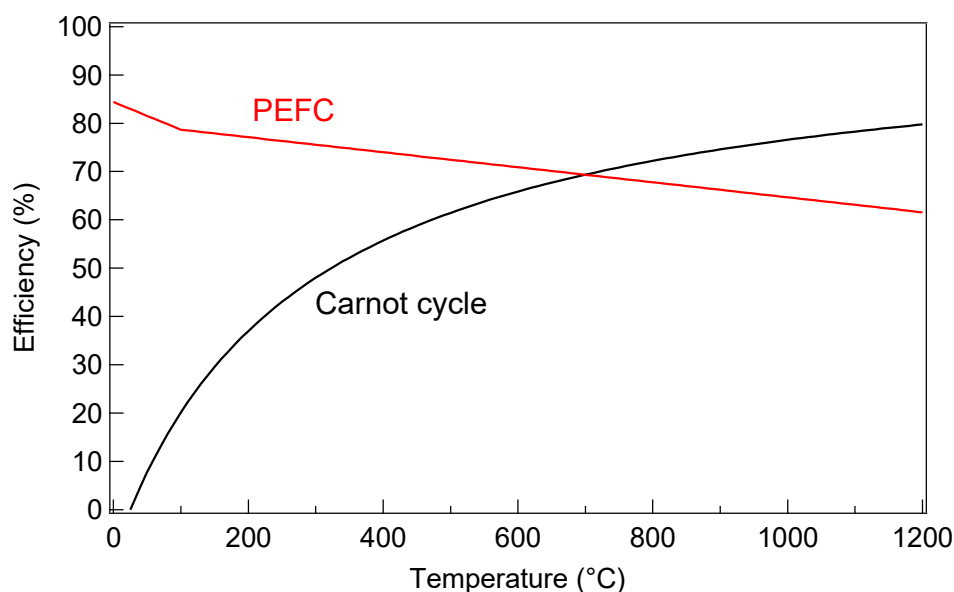


図 1.2.1 燃料電池とカルノーサイクルにおける作動温度と効率の関係

1.2.2 燃料電池の起電力損失

燃料電池のセル全体を見ると、様々な部位で電気化学的分極が存在し、それにより起電力が低下していく。起電力低下の原因には、(1)正極および負極反応の活性化分極、(2)電極、電解質、接点等の抵抗分極、(3)反応ガスの拡散分極、(4)燃料クロスオーバーによる分極、が挙げられる。分極の種類によって影響が大きい電圧領域や電流密度領域が存在する。それぞれの分極と電流密度、電圧の関係を図 1.2.2 に示す。(1)は電極反応における活性化エネルギーであるため、高電圧領域で影響が大きく、触媒性が向上することで改善される。(2)は電気抵抗であるためオームの法則がなりたち、電流密度と電圧に直線関係がある。(3)は、燃料ガスの消費による、触媒表面での燃料ガス濃度低下が原因であるため、高電流密度の領域で影響が大きい。(4)は水素ガスがメンブレンを通過してしまうことによる分極である。これらの分極の中で、起電力に大きく影響するのが正極の活性化分極である。固体高分子形燃料電池の正極反応である酸素還元反応は電池全体の性能に大きな影響を与えるが、この反応を促進させるためには触媒が不可欠である^[9]。これまで、稀少金属で高価な白金や白金系合金のみが、酸素還元反応に対する高い触媒性を示しているが^[10,11]、稀少金属で高価であることから、燃料電池の商業化における障害となっている。

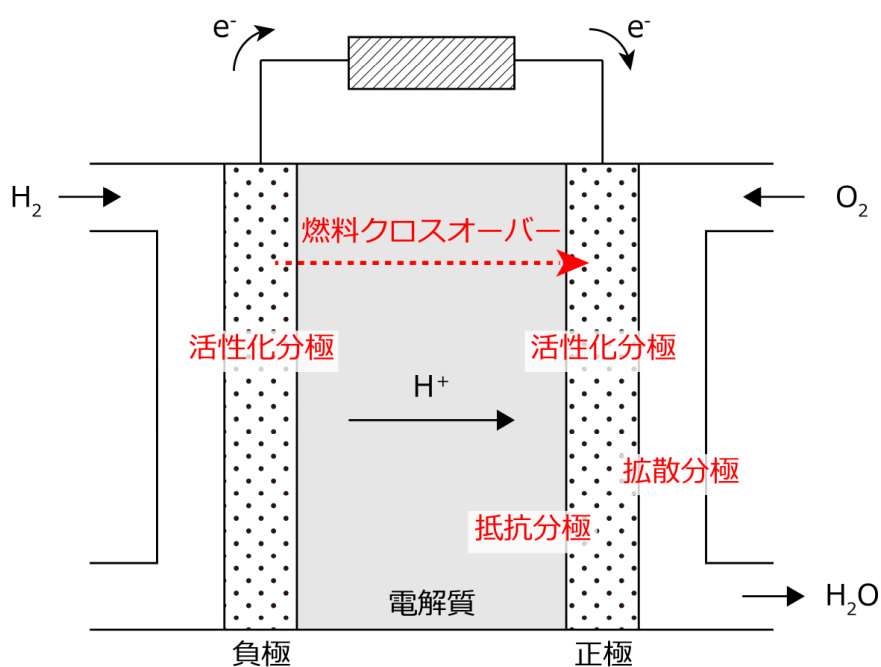
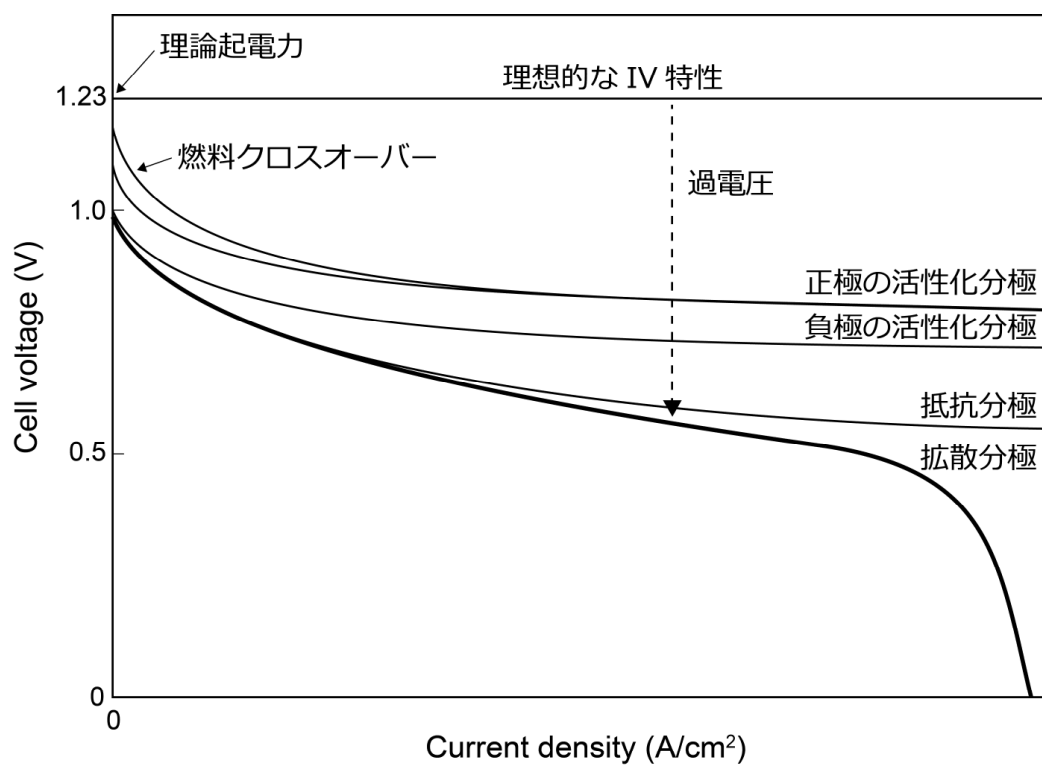


図 1.2.2 分極と電流密度、電圧の関係

1.2.3 白金代替酸素還元反応触媒

燃料電池がより実用的に使われるためには低白金系触媒や、非白金系触媒が必要である。そのため、白金と他の元素の合金化により白金の使用量低減を目的とした研究と^[12-14]、白金代替触媒の開発を目的とした研究が^[15,16]、実験と理論計算の両面から進められている。以下にこれらの触媒について示す。

白金系触媒

白金はそれ単体で触媒性を示すが、その触媒性をより高くすることは可能である。そのため、白金系触媒では、触媒性向上や耐久性向上、白金使用量の低減をめざして、他の金属との合金化や担持体を選択する研究が行われている。合金化では Co や Fe 等の遷移金属と合金化させることで触媒性が向上しており^[17]、触媒性が高い順に、Pt₃Co、Pt₃Fe、Pt₃Ni、Pt₃V、Pt₃Ti となることが報告されている^[18]。合金化による触媒性向上の原因として、Pt-Pt 距離の減少や^[19]、遷移金属の流出による表面粗さの低下^[20]、*d* 軌道空孔の増加^[18]等が挙げられている。燃料電池の使用環境は酸性であるため、表面の遷移金属は最終的には流出し、残った白金が表面に粗い層として存在すると考えられている。近年、遷移金属の中でも *d* 軌道の電子数が少ない Sc や Y、Gd 等を用いた触媒が提案されており、これらの触媒性は Pt₃Co よりさらに高いとの報告もある^[21,22]。これらの触媒性の起源についても、Pt-Pt 距離の減少や酸素の吸着エネルギーが変化することによる影響だと考えられている^[23]。

白金代替触媒

非白金系触媒は、金属を用いる触媒と、金属を用いないカーボン系触媒に分けられる。さらに細かく分類すると、非白金系金属の合金や炭化物^[16,24]、金属酸化物^[25-29]、遷移金属カルコゲナイド^[30-32]、遷移金属錯体、ヘテロ元素ドーパカーボン^[33,40]に分けられる。

金属系ナノ粒子触媒

合金触媒としては Ag-Co^[16] や Pd-Co^[24]、炭化物系の触媒としては Fe₃C^[41]や WC^[42]が提案されているが、触媒性はあまり高くない。

金属酸化物は酸性条件下でも安定で、触媒性があることが特徴である。太田らは、金属酸化物をスパッタして合成した、ZrO_{2-x}、Co₃O_{4-x}、TiO_{2-x}、SnO_{2-x}、Nb₂O_{5-x} が H₂SO₄ 中で触媒活性を示すと報告した^[43]。触媒性の発現は、O 空孔による欠陥が原因だと考えられている。また、Ti においては、ルチル形の TiO₂が増えることにより触媒性が向上するため、構

造も重要であると考えられている^[44]。さらに、杉本らは、 RuO_2 と IrO_2 にそれぞれ La と V を添加することで、 RuLaO_2 と IrVO_2 の触媒性が向上することを報告した^[45]。また、 TaO_x が触媒性を示すことも分かっている^[46,47]。しかし、金属酸化物触媒は、電気伝導性が低い点が問題となっている。

遷移金属カルコゲナイドでは、 Ru 、 Co 、 Rh 、 Pd の遷移金属と Se や Te のカルコゲン元素の組み合わせが用いられ、その中でも Ru 系カルコゲナイドが最も高い触媒性を示す。初期には、 Ru と Se を $1000\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ という高温かつ高圧で合成していたが、その後、 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と、 SeO_2 または Na_2SeO_3 を混ぜ NaBH_4 により低温 ($80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下) で還元する方法が提案された。単体の Se は半導体であるが、 Ru と結合し、カルコゲナイドになると金属の性質をもつ。 Se によって電子状態が変化した Ru が活性サイトとして働いているため、 Ru の触媒性は Se の比率を増加させることで向上していく。対照的に、 Se を増加させ過ぎると活性サイトである Ru の比率が減るため、触媒活性が低下し、volcano-type plot が得られる^[48,49]。しかし、 Ru も稀少金属であり、白金代替とはなりにくい点が課題である。

遷移金属錯体系触媒は、金属ポルフィリンを熱処理することによって合成した触媒である。金属として Co や Fe がよく用いられ、熱処理温度や時間、ポルフィリン中の金属濃度を変化させることで触媒性の最適化が行われている^[50]。金属錯体系における窒素元素の役割は2つある。1つ目は金属元素と強く吸着し耐久性を高める効果である^[51,52]。遷移金属の d 軌道と窒素の p 軌道が強い結合を形成し、金属が脱離するのを防ぐ。この場合には面内の N より、pyridinic N の方が、結合が強い^[53]。この担持体として効果は Pt 触媒の耐久性向上にも用いられている^[54]。2つ目は、窒素が金属の電子状態を変化させることで金属の触媒性を高める効果である^[55]。近年では、窒素のみならず硫黄を組み合わせた触媒も開発されている^[56]。また、金属錯体系触媒では、金属と窒素が相互作用しているサイトで触媒性があるため、同様の活性サイトを持つ $\text{Co-polypyrrole-carbon}$ 触媒も提案されている^[57]。

カーボン系触媒

ヘテロ元素ドープカーボンとは、窒素やホウ素、リン、硫黄等をカーボンナノチューブ (CNT) やフラーレン、グラフェンにドープした材料である。その中でも、周期表において炭素の隣に位置する窒素は、原子サイズは炭素とあまり変わらないが、異なる電子配置を持っている。したがって、格子不整合度を小さく抑えたまま電子状態を変化させることが可能である。N-doped CNT の合成方法としては、CNT を作る過程で N を入れる方法と、先に作った CNT に NH_3 等を用いて後から N をドープする方法がある。前者の方法では、 CH_4 と NH_3 プラズマを用いた CVD 法やアーク放電法、レーザー蒸着法、鉄フタロシアニンと

NH₃ ガスによる熱分解法が挙げられる。N-doped CNT では、N の量が増えるに従って酸素還元反応に対する触媒性が向上すると報告されている^[58,59]。さらに、近年ではN-doped graphene や、800℃ 以下ではN を多く含んだ状態でも安定であるため^[60]、gC₃N₄^[35]も触媒として研究されている。また、N のみならず B も同時にドーピングした BN ドーピングカーボンも研究されており、N ドーピングカーボンより高い触媒性を示している^[61-64]。

N ドーピングカーボンでは、N が炭素の六角構造のどこに位置するかで電子状態が異なるため、触媒性も N の位置によって変化する。N の位置は、pyridinic-N と pyrrolic-N、graphitic-N に分類される。どの位置の N が最も触媒性に重要であるかという意見は研究者によって異なるが、pyridinic-N が触媒性を発現するという意見が有力である^[65-68]。また、Lai らは、pyridinic-N は触媒性に影響を与え、graphitic-N は電流密度に影響を与えると報告している^[69]。一方で、pyridinic-N と pyrrolic-N は 2D だが、graphitic-N は 3D であるため、 π - π 共役系を分断し電気伝導性を低下させることも考えられる。また、pyridinic N や pyrrolic N は非共有電子対が存在し、面内への酸素吸着を阻害するため触媒性が低くなるという報告もある^[70]。N の安定性については、pyridinic-N と pyrrolic-N は 900 °C で不安定になるため、高温では pyrrolic-N と pyridinic-N は graphitic-N に変化し、低温の熱処理では pyrrolic-N は pyridinic-N に変化する^[71]。

N-doped CNT や N-doped graphene では、炭素と窒素の電気陰性度の違い(ポーリングの電気陰性度 C: 2.55, N: 3.04)から、C-N 結合が分極し、N 原子が負に、C 原子が正に帯電する。この正に帯電した C が酸素吸着を促進すると考えられている。さらに、N によって増加したフェルミエネルギー付近の状態密度が、吸着した酸素への電子移動を容易にし、酸素の解離エネルギーを減少させる^[72]。また、B-doped CNT では、ホウ素の電気陰性度が炭素より小さいため(電気陰性度 2.04)、B 原子が正に、C 原子が負に帯電する。その結果、B が酸素吸着サイトとして働き、酸素に電子を提供する。理論計算による反応解析では、N-doped graphene は N ドーピングによりスピン密度が大きくなったサイトが活性サイトとして働くと考えられている^[73]。

酸素還元反応の活性点については現時点では上記のように説明されており、ヘテロ元素ドーピングと触媒性の関係を明らかにする研究が現在も理論計算により進められているが、まだ明確な結論は出ていない。

以上のように様々な代替触媒が開発されているが、これらの触媒性はまだ白金に及ばない。そのため、新しい白金代替触媒の探索や開発が実験と計算の両面から続けられている。

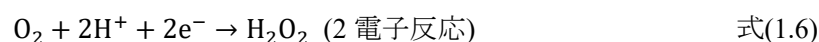
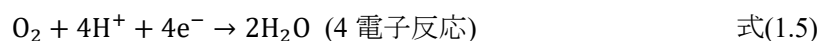
各触媒の利点と課題点

金属系の触媒は酸素と反応しやすいため、触媒性を示しやすい。しかし、貴金属でない限り、燃料電池内の酸性条件下では金属が溶出し、触媒性が低くなることや、耐久性が低くなることが問題となる。金属酸化物系は触媒性を維持したまま耐酸性を高める方法であるが、酸化物は電気伝導性が悪いことが課題である。つまり酸素還元反応触媒には、触媒性と耐酸性、電気伝導性の3つが求められる。

これらに対し、カーボン系は、酸性条件に強く、グラファイト構造は電気伝導性が高いことが特徴である。現状では触媒性は白金に及ばないが、理論上は白金等と同等の触媒性を示すことが明らかとなっており、ヘテロ元素のドーパサイトや構造を正確に制御することができれば触媒性が向上し、実用に耐える材料となることが期待されている。

1.2.4 白金代替に向けた酸素還元反応触媒の設計指針

酸素還元反応には4電子反応と2電子反応の2種類が存在する。それぞれの反応は以下の通りである。



酸素が触媒に吸着した後、酸素が解離し、それぞれの酸素原子が2つのプロトンと電子を受け取ることで4電子反応が進行し、水が生成する。一方、酸素が触媒に吸着した後に酸素が解離しない場合は、酸素分子が2つのプロトンと電子を受け取り過酸化水素が生成する。これらの反応の標準酸化還元電位に注目すると、4電子反応では1.229 Vであるのに対し、2電子反応では0.695 Vであるため、2電子反応では起電力が低くなってしまう。さらに、生成物の過酸化水素が電解質を分解してしまうため、4電子反応を選択的に促進する触媒が求められている。また、固体高分子形燃料電池の正極はプロトンが多く存在するため、酸性であり、酸性環境下でも安定な物質が触媒として好まれる。

これまで、酸素還元反応触媒の理論的開発は、主に酸素の吸着エネルギーと触媒性の関係を用いて行われてきた^[74]。酸素の吸着エネルギーが強いと酸素原子の脱離が起こらず、逆に酸素の吸着エネルギーが弱いと酸素分子が解離せず2電子反応となるため、酸素還元反応の触媒性が低くなる。そのため、適切な吸着エネルギーが必要と考えられている。また、分子軌道の重なる観点からは、白金族元素やその合金系ではd-バンドセンターと酸素の吸着エネルギーの関係により触媒性が説明されてきた。d-バンドセンターとは、金属の

占有軌道中の d 軌道のエネルギー準位の中央値である。この d -バンドセンターのエネルギー準位と酸素の吸着エネルギーには関係性があり^[75]、ある値で触媒性が最大となる volcano-type plot(図 1.2.3)が得られるため、 d -バンドセンターを指針として触媒開発が行われてきた^[18,76]。一方で、白金族元素以外の元素ではこの関係が成り立たない。非白金族系の触媒設計としては、エネルギーに注目した触媒設計指針は多数存在するが^[77-80]、反応に関与する軌道の観点から詳細に議論した研究はほとんど行われておらず、明確な触媒設計指針が存在しない。

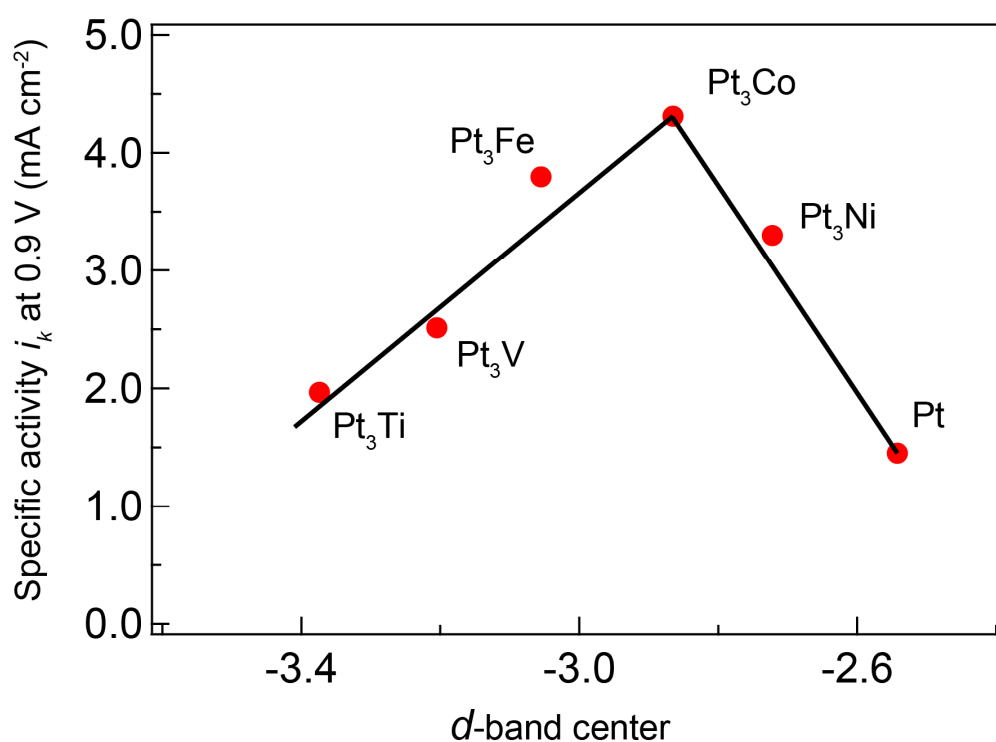


図 1.2.3 d バンドセンターと触媒性の関係^[76]

1.3 理論計算

本研究では、Gaussian09 プログラムを用いて、密度汎関数法による研究を行った。密度汎関数法は、電子密度とエネルギーの関係を示す Kohn-Sham 方程式を用いた方法であり、変数が少ないため計算負荷が小さく、精度も高いことから広く用いられている。さらに基底関数として、平面波基底と局在基底の二つがある。平面波基底は、系全体の電子状態を平面波により表すため、バルクの金属など周期構造を持つ系で多く用いられる。一方、局在基底は、各原子の分子軌道の重なりを計算するため分子の計算に適している。本研究では、各分子軌道を詳細に解析することが可能な局在基底を用いて計算を行った。

1.4 研究目的

本研究では、固体高分子形燃料電池の白金代替触媒の開発を目的とした。新たな白金代替触媒実現に向け、主として材料設計及び合成プロセス解析の二つの側面から研究を行った。まず、一つ目の材料設計では、金属ナノ粒子触媒に対し、理論に基づいた新たな代替触媒の探索をめざし、第一原理計算を用いて白金の触媒性の起源を明らかにし、触媒設計の指針を得て、新しいコアシェル系ナノ粒子の触媒性発現の可能性を検討した。過去の研究例では、反応前後のエネルギー差のみに注目しており、分子軌道の形や、軌道のエネルギー準位に注目した研究はほとんど行われていないため、本研究では、分子軌道に注目して研究を行った。また、この指針を用いて、新規触媒の提案を行った。次に二つ目の合成プロセス解析では、カーボン系触媒の開発に向けて、ソリューションプラズマによるカーボン合成反応の制御に資するカーボン合成反応機構の検討調査を行った。ソリューションプラズマはカーボン触媒、特にヘテロカーボン触媒を合成する有効な方法として注目されているが、未だカーボン生成機構の詳細は明らかになっていない。このため、ソリューションプラズマによるカーボン合成について実験研究及び計算科学研究の双方から解明を試みた。

参考文献

- [1] 経済産業省, エネルギー白書 2016.
- [2] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 水素エネルギー白書, 2015.
- [3] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang and J. Shen, *Journal of Power Sources*, 2007, **165**, 739–756.
- [4] 金子祥三, 前田正史, 岐路に立つ日本のエネルギー戦略, DNP アートコミュニケーションズ, 2014.
- [5] B. C. H. Steele and A. Heinzel, *Nature*, 2001, **414**, 345–352.
- [6] T. Yoshida and K. Kojima, *The Electrochemical Society Interface*, 2015, **24**, 45–49.
- [7] 中島良, 小川雅弘, 宮原秀夫, 東芝レビュー, 2009, 64, 46–49.
- [8] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z. S. Liu and S. Holdcroft, *Journal of Power Sources*, 2006, **160**, 872–891.
- [9] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet and R. Chenitz, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3594–3657.
- [10] N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo and Y. E. Sung, *Nano Today*, 2014, **9**, 433–456.
- [11] A. Kongkanand and M. F. Mathias, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**, 1127–1137.
- [12] A. Brouzgou, S. Q. Song and P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **127**, 371–388.
- [13] N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo and Y.-E. Sung, *Nano Today*, 2014, **9**, 433–456.
- [14] A. Kongkanand and M. F. Mathias, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**, 1127–1137.
- [15] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**, 9–35.
- [16] A. Holewinski, J. C. Idrobo and S. Linic, *Nat Chem*, 2014, **6**, 828–834.
- [17] M. Watanabe, D. A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano and H. Uchida, *Electrochimica Acta*, 2012, **84**, 187–201.
- [18] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic, *Nat Mater*, 2007, **6**, 241–247.
- [19] X. Wang, Y. Orikasa, Y. Takesue, H. Inoue, M. Nakamura, T. Minato, N. Hoshi and Y. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5938–5941.
- [20] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. van der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K. C. Chang, A. P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K. L. More, N. M. Markovic and V. R. Stamenkovic, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14396–14403.
- [21] J. Greeley, I. E. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff and J. K. Nørskov, *Nat Chem*, 2009, **1**, 552–556.
- [22] S. J. Hwang, S.-K. Kim, J.-G. Lee, S.-C. Lee, J. H. Jang, P. Kim, T.-H. Lim, Y.-E. Sung and S. J. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19508–19511.
- [23] P. Malacrida, M. Escudero-Escribano, A. Verdaguier-Casadevall, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 4234–4243.
- [24] Y. Sha, T. H. Yu, B. V. Merinov and W. A. Goddard, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 1189–1197.
- [25] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough and H. Y. Shao, *Nat Chem*, 2011, **3**, 546–550.
- [26] D. Chen, C. Chen, Z. Zhang, Z. M. Baiyee, F. Ciucci and Z. Shao, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 8562–8571.
- [27] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier and H. Dai, *Nat Mater*, 2011, **10**, 780–786.
- [28] Y. Takasu, K. Oohori, N. Yoshinaga and W. Sugimoto, *Catalysis Today*, 2009, **146**, 248–252.
- [29] J. Seo, D. Cha, K. Takanabe, J. Kubota and K. Domen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 895–898.
- [30] G. A. Tritsarlis, J. K. Nørskov and J. Rossmeisl, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 9783–9788.
- [31] E. Vayner, R. A. Sidik, A. B. Anderson and B. N. Popov, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 10508–10513.
- [32] K. Suárez-Alcántara and O. Solorza-Feria, *Journal of Power Sources*, 2009, **192**, 165–169.
- [33] T. Ikeda, M. Boero, S. F. Huang, K. Terakura, M. Oshima and J. Ozaki, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 14706–14709.
- [34] L. Qu, Y. Liu, J. B. Baek and L. Dai, *ACS Nano*, 2010, **4**, 1321–1326.
- [35] Y. Zheng, Y. Jiao, J. Chen, J. Liu, J. Liang, A. Du, W. Zhang, Z. Zhu, S. C. Smith, M. Jaroniec, G. Q. Lu and S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20116–20119.
- [36] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier and K. Müllen, *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**, 3634–3640.
- [37] Z. H. Sheng, H. L. Gao, W. J. Bao, F. B. Wang and X. H. Xia, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 390–395.
- [38] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian and Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1201–1204.
- [39] B. Li, L. Zhang, L. Chen, X. Cai, L. Lai, Z. Wang, Z. Shen and J. Lin, *Journal of Materials*

-
- Chemistry A*, 2016, **4**, 7148–7154.
- [40] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston and P. Zelenay, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 114–130.
- [41] Y. Hu, J. O. Jensen, W. Zhang, S. Martin, R. Chenitz, C. Pan, W. Xing, N. J. Bjerrum and Q. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 1752–1760.
- [42] A. R. Ko, Y.-W. Lee, J.-S. Moon, S.-B. Han, G. Cao and K.-W. Park, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **477**, 102–108.
- [43] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B664–B669.
- [44] J. H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 2492–2497.
- [45] Y. Takasu, K. Oohori, N. Yoshinaga and W. Sugimoto, *Catalysis Today*, 2009, **146**, 248–252.
- [46] J. Seo, D. Cha, K. Takanabe, J. Kubota and K. Domen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 895–898.
- [47] N. Uehara, A. Ishihara, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota, *Electrochimica Acta*, 2015, **179**, 146–153.
- [48] C. Delacote, A. Bonakdarpour, C. M. Johnston, P. Zelenay and A. Wieckowski, *Faraday Discussions*, 2009, **140**, 269–281.
- [49] L. Colmenares, Z. Jusys and R. J. Behm, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 1273–1283.
- [50] B. Wang, *Journal of Power Sources*, 2005, **152**, 1–15.
- [51] Y. Shang, J. X. Zhao, H. Wu, Q. H. Cai, X. G. Wang and X. Z. Wang, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2010, **127**, 727–733.
- [52] W. An and C. H. Turner, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 7069–7078.
- [53] S. H. Yang, W. H. Shin, J. W. Lee, H. S. Kim and J. K. Kang, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 013103.
- [54] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye and S. Knights, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 2071–2076.
- [55] H. Feng, J. Ma and Z. Hu, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 1702–1708.
- [56] Y. C. Wang, Y. J. Lai, L. Song, Z. Y. Zhou, J. G. Liu, Q. Wang, X. D. Yang, C. Chen, W. Shi, Y. P. Zheng, M. Rauf and S. G. Sun, *Angewandte Chemie*, 2015, **127**, 10045–10048.
- [57] R. Bashyam and P. Zelenay, *Nature*, 2006, **443**, 63–66.
-

- [58] J. D. Wiggins-Camacho and K. J. Stevenson, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 19082–19090.
- [59] J. Ozaki, K. Nozawa and A. Oya, *Chemistry Letters*, 1998, **27**, 573–574.
- [60] S. Zhang, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 1302–1306.
- [61] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura and A. Oya, *Carbon*, 2006, **44**, 3358–3361.
- [62] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara and A. Oya, *Carbon*, 2007, **45**, 1847–1853.
- [63] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, C. Ida, A. Oya, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin and M. Sakashita, *TANSO*, 2007, 153–157.
- [64] J. Ozaki and Y. Imashiro, *TANSO*, 2014, 204–212.
- [65] C. V. Rao, C. R. Cabrera and Y. Ishikawa, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**, 2622–2627.
- [66] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. V. Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann and M. Muhler, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 14302–14310.
- [67] H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang and J. Liu, *Carbon*, 2013, **54**, 249–257.
- [68] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo and J. Nakamura, *Science*, 2016, **351**, 361–365.
- [69] 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 & Environmental Science*, 2012, **5**, 7936–7942.
- [70] W. J. Lee, U. N. Maiti, J. M. Lee, J. Lim, T. H. Han and S. O. Kim, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 6818–6830.
- [71] K. Stańczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska and S. Witkowski, *Carbon*, 1995, **33**, 1383–1392.
- [72] S. Ni, Z. Li and J. Yang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1184–1189.
- [73] L. Zhang and Z. Xia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 11170–11176.
- [74] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jónsson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 17886–17892.
- [75] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Advances in Catalysis*, 2000, **45**, 71–129.
- [76] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Nørskov, *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2006, **45**, 2897–2901.
- [77] F. Studt, *Catalysis Letters*, 2013, **143**, 58–60.
- [78] M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu and Z. Xia, *Journal of Catalysis*, 2014, **314**, 66–72.

[79] X. Chen, S. Chen and J. Wang, *Applied Surface Science*, 2016, **379**, 291–295.

[80] G. Fazio, L. Ferrighi and C. Di Valentin, *Journal of Catalysis*, 2014, **318**, 203–210.

第二章

計算化学による 非白金系酸素還元触媒に向けた 材料設計

2.1 緒言

酸素還元反応の新規触媒開発における最も深刻な問題は、触媒開発のための指針が明確でないことである。そのため、研究方法が絨毯爆撃的になり、新規触媒の発見が困難になっている。触媒設計の指針を立てるためには、まず触媒に必要な条件を明らかにする必要がある。これまでに、白金上の酸素還元反応に関するエネルギー論的な研究は進められているが、明確な指針の構築には至っていない。また、分子軌道の観点から詳しく解析した研究はほぼ行われていない。そこで2章では、2.2節で分子軌道法計算を用いて分子軌道の観点から白金の触媒性の起源を明らかにし、触媒設計の指針を示し、2.3節でその指針を基に新たな触媒を提案することを目的とした。

2.2 白金、金、銅ナノクラスターモデルによる酸素吸着の電子状態

2.2.1 緒言

酸素還元反応において、酸素吸着は初期過程の反応であり、その後の酸素解離や酸素脱離に大きな影響を与える非常に重要な反応である。この酸素吸着に注目し、白金上の酸素吸着のみならず、他の金属ナノクラスター上への酸素吸着状態を詳しく解析することで、白金のみが持つ触媒性の起源を明らかにした。特に、電子が充填されている占有軌道のみならず、非占有軌道にも着目して、解析を行った。

2.2.2 計算方法

分子軌道法計算は Gaussian09 プログラムを用いて行った。相関交換汎関数として Wang と Perdew による汎関数である PW91^[1]を用いた。Pt と Cu、Au の基底関数は LanL2DZ^[2,3,4]を用い、O については 6-311+G(2df,2p)^[5]を用いた。構造最適化のしきい値は、デフォルト値を適用し、maximum force、RMS forces、maximum atomic displacement、RMS atomic displacements はそれぞれ 0.000450、0.000300、0.001800、0.00120 である。計算の信頼性を確認するために、計算により得られた原子間距離を実験値と比較した。酸素と 13 量体の白金、金、銅の原子間距離の計算値はそれぞれ、0.122 nm、0.274 nm、0.296 nm、0.259 nm であった。これらの実験値はそれぞれ、0.121 nm^[6]、0.277 nm^[7]、0.288 nm^[8]、0.256 nm^[9]である。結合距離の最大誤差は 2.8%であり、酸素がクラスター上に吸着した状態の電子状態を解析する上で精度は十分である。触媒のモデルとして、13 原子からなる Pt と Cu、Au の金属クラスターを適用した。まず、正二十面体や立方八面体のように対称性が高い構造の Pt、Au、Cu クラスターを計算した後、対称性の制約を外し、より安定な構造のクラスターを求めた。クラスターの安定性は、対称性の高い構造のクラスターのエネルギーを基準として算出した。酸素の吸着エネルギーは系全体のエネルギー変化であり、以下の式で示される。

$$\Delta E = E(\text{O}_2/\text{cluster}) - E(\text{O}_2) - E(\text{cluster}) \quad \text{式(2.1)}$$

状態密度は GaussSum 3.0^[10]プログラムにより計算し、状態密度の半値幅は 0.1 eV とした。酸素が吸着した系の分子軌道は、酸素の原子軌道と金属の原子軌道から形成されている。それぞれの軌道を metal-O π と metal-O π^* の結合に帰属する方法は、軌道に対する金属と酸素の寄与がそれぞれ 2 %以上ある軌道を抽出した後、軌道の方向性から判断することで行った。

2.2.3 結果と考察

立方八面体の Pt クラスターと、正二十面体の Cu クラスター、正二十面体の Au クラスターを初期構造として用いた。まず、これらのクラスターについて、対称性を維持したまま、スピン多重度を変化させて構造最適化を行った。Pt クラスターは正二十面体では収束しなかったため立方八面体を用いた。Au と Cu では、立方八面体より正二十面体の方が安定であったため正二十面体を用いた。Pt と Au の対称性が高い構造では、振動解析計算によって虚数モードが確認された。虚数モードが存在する場合、その状態は安定状態ではなく、虚

数の振動モードの方向により安定な状態が存在することを意味している。次に、対称性の制約を外し、安定構造を求めた。安定構造として複数の構造が求められたが(図 2.2.1)、その中で最も安定である構造を取り上げて議論を進める。対称性の制約を外した場合には、すべての元素と異性体で振動解析計算による虚数モードは確認されなかった。表 2.2.1 に、対称性の高い構造と、最も安定であった構造について、対称性が高い構造のエネルギーを 0 eV とした時の安定化エネルギーを示す。表 2.2.1 中の S^2 は、計算終了時におけるスピン角運動量 S の二乗の期待値であり、スピン多重度を n とした時、以下の式で求められる。

$$S^2 = \frac{n-1}{2} \left(\frac{n-1}{2} + 1 \right) \quad \text{式(2.2)}$$

これらの値が理論値に近いため、spin contamination がなく、計算の信頼性が高いことを意味している。すべての元素について、対称性が高い構造より、対称性が低い構造のクラスターが安定であった。対称性が低いクラスターについて見ると、Pt の場合では、1 重項と 5 重項が最も安定であるのに対し、Cu と Au の場合では、2 重項のクラスターが最も安定であった(0.436 eV for Cu and 1.869 eV for Au)。また、Pt ではスピン多重度の変化に対しエネルギーがほぼ変化しないのに対し、Cu と Au ではスピン多重度が大きくなるとエネルギーが高くなり、6 重項では収束しなくなる。スピン多重度の増加は不対電子の増加であり、Pt では不対電子が多い状態でも比較的安定であると言える。以上の結果から、最も安定な構造である、対称性が低い 1 重項の Pt クラスターと 2 重項の Cu と Au クラスターを本研究のモデル触媒として用い、酸素吸着時の電子状態の解析を行った。

また、これらの対称性が低い構造はアモルファス構造であった。つまり、13 量体のクラスターではアモルファス構造が対称性が高い構造より安定であることが分かった。この結果は、これまでに報告されている Pt^[11,12]と Au^[13,14]、Cu^[13]の構造安定性に関する結果と一致している。

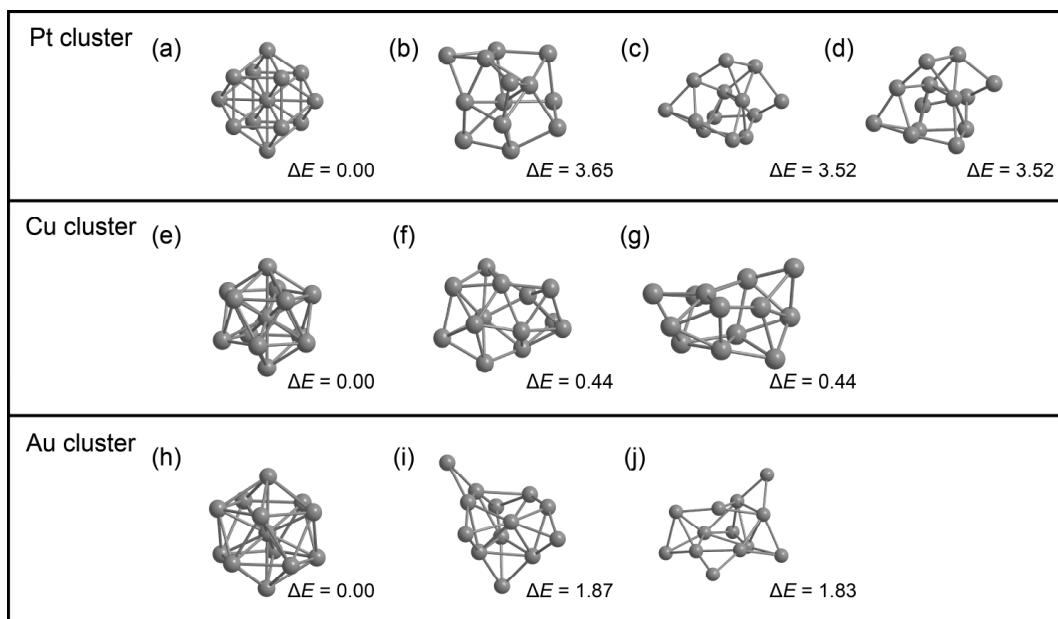


図 2.2.1 各クラスターの異性体。 ΔE は安定化エネルギーを示し、それぞれ対称性が高い構造((a)、(e)、(h))に対するエネルギー差である。

表 2.2.1 対称性が高い Pt、Cu、Au クラスターのエネルギーを基準とした時の、各種クラスターの安定化エネルギー

Element	Symmetry	Spin Multiplicity	S^2	ΔE (eV)
Pt	O_h	Singlet	0	0.000
		Triplet	-	Not converged
		Quintet	-	Not converged
	C_1	Singlet	0	3.646
		Triplet	2.09	3.378
		Quintet	6.03	3.654
		Septet	12.02	3.399
Cu	I_h	Doublet	2.76	-0.361
		Quartet	4.77	-0.239
		Sextet	8.77	0.000
	C_1	Doublet	0.75	0.436
		Quartet	3.76	0.186
		Sextet	8.77	Not converged
Au	I_h	Doublet	2.76	-0.090
		Quartet	4.75	0.000
		Sextet	-	Not converged
	C_1	Doublet	0.75	1.869
		Quartet	3.75	1.046
		Sextet	-	Not converged

クラスターに酸素が吸着した構造の電子状態を評価するために、アモルファスの Pt と Au、Cu クラスターに酸素を吸着させて構造最適化計算を行った。酸素吸着状態のクラスターの計算は、on top サイトや bridge サイトを含むいくつかのサイトに吸着させて計算を行った。その中で最も安定である構造を本研究で用いた。図 2.2.2(a), (b), (c) に構造最適化した構造 (O_2/Pt と O_2/Cu 、 O_2/Au) と安定化エネルギーをそれぞれ示す。また、酸素吸着前のクラスターの構造を図 2.2.2(d), (e), (f) にそれぞれ示す。 O_2/Pt のスピン多重度は 3 重項、 O_2/Cu と O_2/Au のスピン多重度は 2 重項として計算した。酸素分子単体のスピン多重度は 3 重項とした。Pt と Cu、Au クラスターに対する酸素の吸着エネルギーはそれぞれ、-146.3 kJ/mol、-159.8 kJ/mol、-29.4 kJ/mol であった。

対称性を維持した状態での分子吸着の計算では、安定化エネルギーは吸着種の構造変化による影響が大きい。しかしながら、本研究では対称性を固定していないため、アモルファスクラスターの構造も変化し、系全体として安定化するように構造最適化が進む。ここで、既に安定構造であるアモルファスクラスターを初期状態として用いているため、この場合では、対称性を固定して計算した場合に比べ、安定化エネルギーが小さくなっている^[15]。吸着のエネルギーは局所構造に強く依存するが、吸着種と、吸着サイトの原子の間の電子状態の関係はアモルファス構造を用いても十分に議論することが可能である。

酸素原子間距離(O-O の距離)を比較すると、Pt 上と Cu 上ではそれぞれ 1.38 Å と 1.48 Å であり、これらは、酸素分子における酸素原子間距離(1.22 Å)より長くなっている。一方で、Au 上の酸素原子間距離は 1.29 Å であり、酸素分子の場合とあまり変わらない。つまり、Au への酸素分子吸着はあまり安定でないということが分かる。これらの結果から、Pt と Cu への酸素吸着はそれぞれ、(Pt-O)-(Pt-O) と Cu-O の形成であるのに対し、Au への酸素吸着は Au-O₂ 状態である。酸素還元反応における酸素分子の解離の観点から見ると、Pt や Cu のように酸素原子間距離が大きい方が、酸素還元反応の触媒性が高くなると言える。

さらに、Pt と Cu、Au への酸素吸着における電子状態と構造変化についてより詳しい議論をするために、部分状態密度(Projected Density of States: PDOS)を計算した。その結果を図 2.2.3 に示す。図 2.2.3 中の x 軸は軌道のエネルギーを示しており、フェルミエネルギーをゼロとしている。負のエネルギー準位は占有軌道を表し、正のエネルギー準位は非占有軌道を示している。クラスターと酸素を合計した DOS は黒色の線で、酸素のみの PDOS は赤色の線で示した。酸素の PDOS は 5 倍に拡張して表示した。 O_2/Pt と O_2/Cu では、酸素の $2p\pi^*$ 軌道と金属の d 軌道から形成された、Metal-O π 軌道と Metal-O π^* 軌道が存在した。これらの軌道が存在する範囲を、それぞれ緑色と赤色で示した。また、軌道の形状を図 2.2.4 に示す。Metal-O π 軌道と Metal-O π^* 軌道は、Pt と Cu 共に観察される軌道であるが、これらの

新しく形成された軌道の特徴は、Pt と Cu で大きく異なる。まず、Pt の場合についてみると、Pt-O π^* 軌道 ($O_2\ 2p\pi^* + Pt\ 5d$ の反結合性軌道)がフェルミエネルギーより高いエネルギーに位置する (図 2.2.3(a))。特に、この Pt-O π^* 軌道がフェルミエネルギーより高いエネルギー準位に位置すると、金属の d 軌道から酸素の $2p\pi^*$ 軌道への電子移動が起こりうる。金属から酸素への電子の back-donation が容易に起こることによって、酸素間の結合が切れ、酸素還元反応が進行していく。もう一つの重要な要素は、Pt と酸素が相互作用しているが、酸素が完全に解離せず、(Pt-O)-(Pt-O)で示される中間体状態となっていることである。酸素は Pt に確実に吸着し、酸素原子間距離が少し大きくなっているが、酸素が完全には解離していない状態である。この状態の後、電極から Pt-O π^* 軌道に電子が移動することで Pt-O 結合が弱くなり、酸素の脱離につながる。よって、この中間体状態があることで、Pt 上では酸素分子の解離と脱離の両者が起こり酸素還元反応が進行しやすくなる。一方、 O_2/Cu の場合、Cu-O π^* 軌道($O_2\ 2p\pi^* + Cu\ 3d$ の反結合性軌道)は主にフェルミエネルギーより低いエネルギー準位に現れる (図 2.2.3(b))。これは、Cu-O 結合が完全に形成され、安定化しているため、電子移動がほとんど起こらないことを意味している。さらに、 O_2/Pt と O_2/Cu の電子状態の違いに注目すると、Cu-O の結合性軌道(Cu-O π)は Pt-O の結合性軌道(Pt-O π)に比べ、エネルギーが低い。また、Cu-O の反結合性軌道(Cu-O π^*)は電子に占有されているのに対し、Pt-O の反結合性軌道(Pt-O π^*)は空軌道になっている。これらの違いが、Pt と酸素が相互作用するのみで留まるか、Cu 上の酸素が解離するかの違いを生じさせている。こうして、Cu の場合、酸素吸着による電子の donation は、クラスター表面に完全な酸化銅を形成し、強い Cu-O 結合となる。この状態では、酸素分子の解離は起きるが、酸素の脱離は起こらない。以上の電子状態から、Cu 上の酸素は Cu-O と表すことができる。 O_2/Au の場合を見ると、酸素の $2p\pi^*$ 軌道は Au の d 軌道と相互作用しないため、酸素と Au から構成される結合性軌道と反結合性軌道は見られない(図 2.2.3(c))。 $O_2\ 2p\pi^*$ 軌道は酸素分子単体の時と同様の位置にそのまま存在している。よってこの状態は分子吸着であり、Au- O_2 と表せられる。この結果から、Au は酸素還元反応の触媒としては働かないことを示している。これらの議論は他の吸着サイトについても成り立つ。(図 2.2.5、図 2.2.6、図 2.2.7)

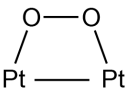
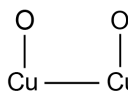
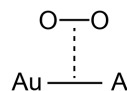
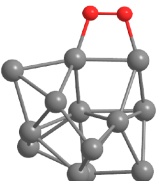
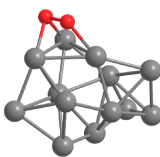
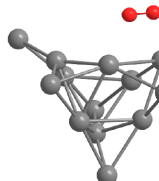
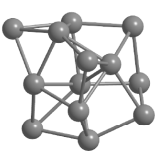
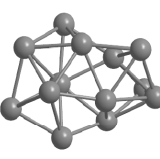
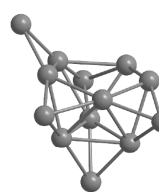
Adsorption type			
Stable O ₂ /Clusters	(a) O ₂ / Pt cluster 	(b) O ₂ / Cu cluster 	(c) O ₂ / Au cluster 
Stable Clusters	(d) Pt cluster 	(e) Cu cluster 	(f) Au cluster 
Adsorption Energy	-146.3 kJ/mol	-159.8 kJ/mol	-29.4 kJ/mol
The distance of O-O	1.38 Å	1.48 Å	1.29 Å

図 2.2.2 酸素吸着したクラスター((a) O₂/Pt、(b) O₂/Cu、(c) O₂/Au)と、クラスター単体((d) Pt、(e) Cu、(f) Au)の、構造最適化した構造。安定化エネルギーは、クラスターと酸素が相互作用していない状態に対するエネルギー差を示す。

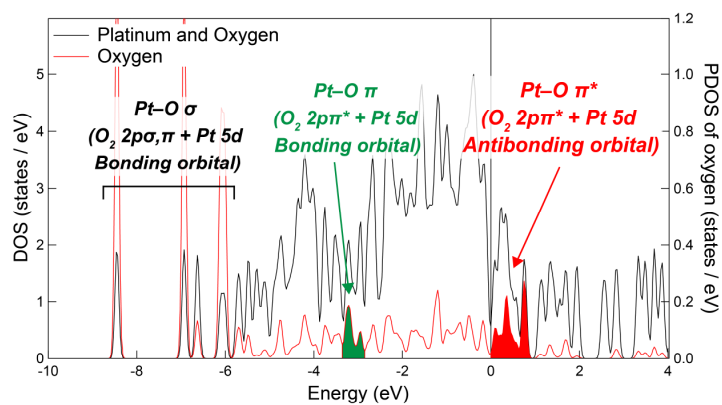
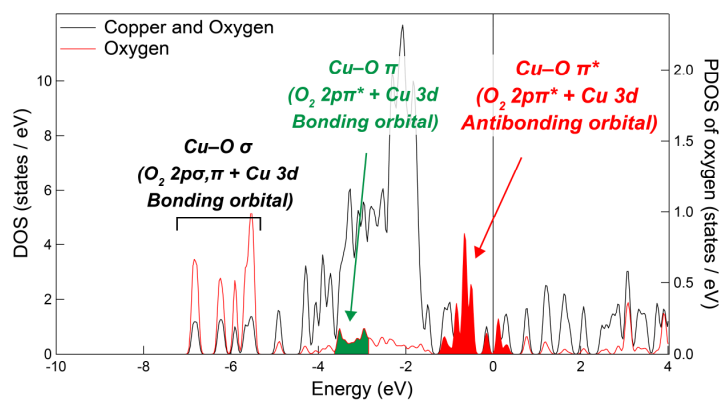
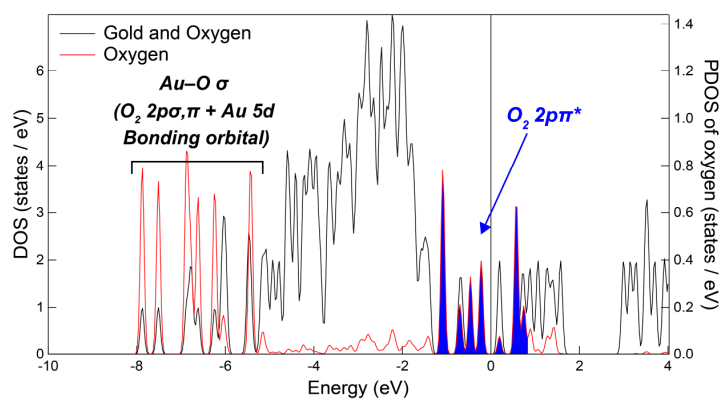
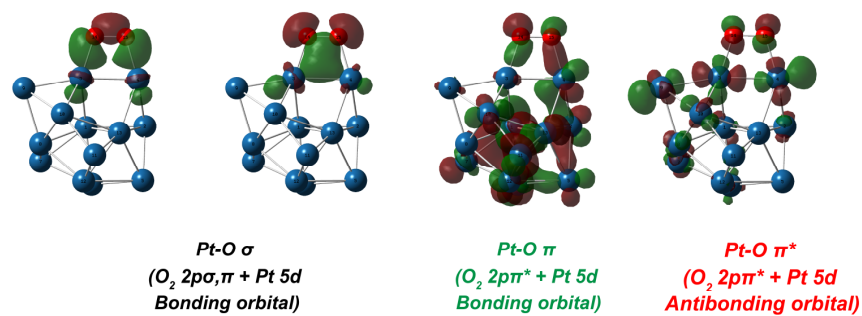
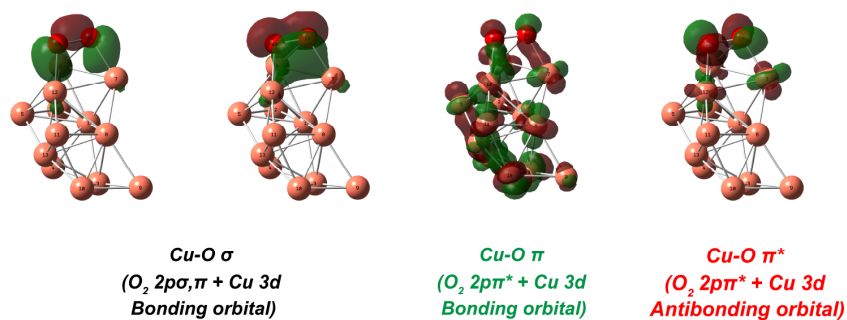
(a) O_2 / Pt Cluster(b) O_2 / Cu Cluster(c) O_2 / Au Cluster

図 2.2.3 (a) O_2 /Pt、(b) O_2 /Cu、(c) O_2 /Au クラスターにおける、状態密度(DOS)と酸素の部分状態密度(PDOS)。

(a) O₂ / Pt Cluster



(b) O₂ / Cu Cluster



(c) O₂ / Au Cluster

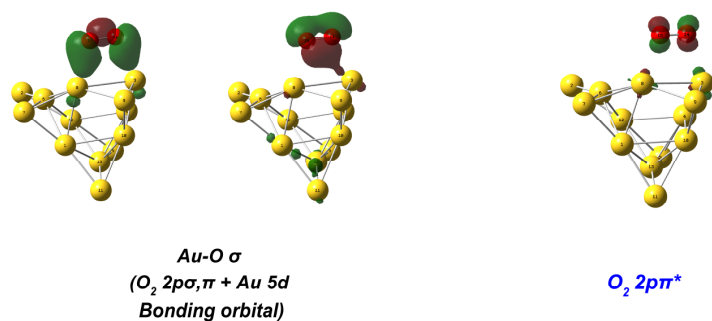
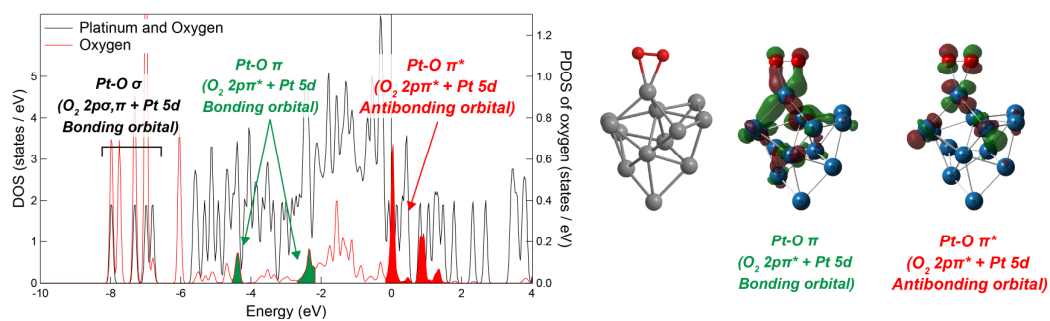


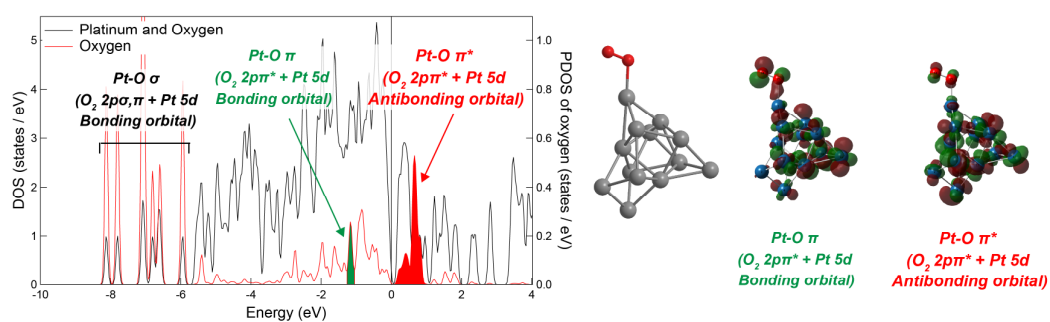
図 2.2.4 図 2.2.3 中の各軌道の形状

O₂ / Pt Cluster

(a)



(b)



(c)

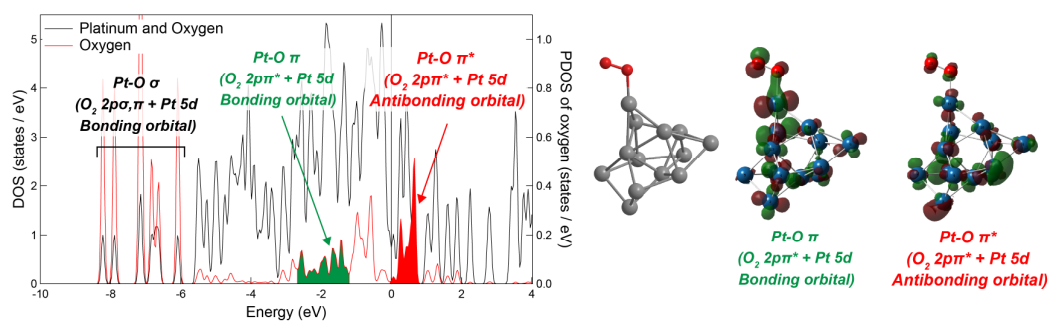
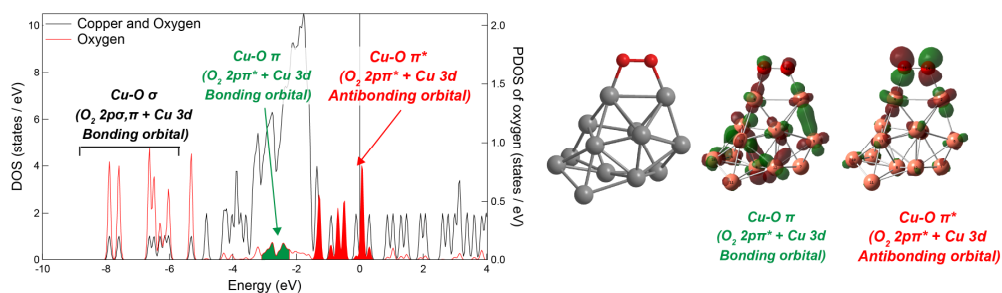


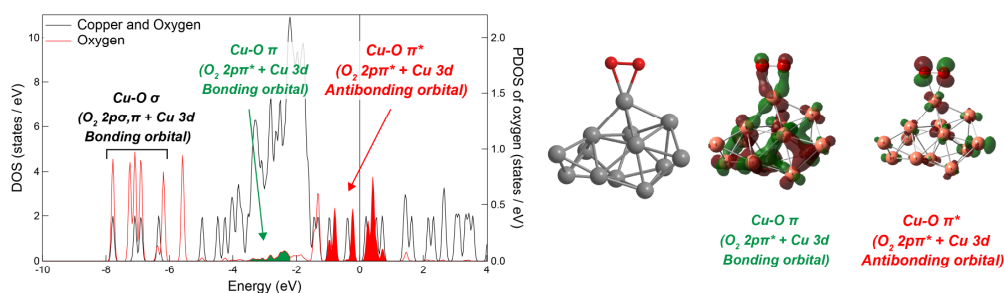
図 2.2.5 Pt 上の他の酸素吸着サイトにおける PDOS と分子軌道

O₂ / Cu Cluster

(a)



(b)



(c)

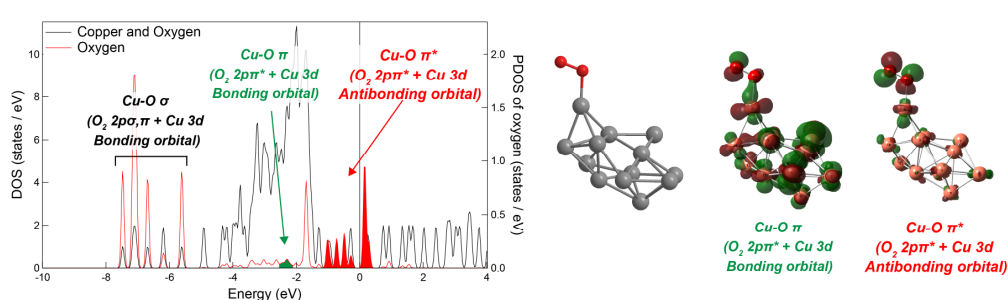


図 2.2.6 Cu 上の他の酸素吸着サイトにおける PDOS と分子軌道

O₂ / Au Cluster

(a)

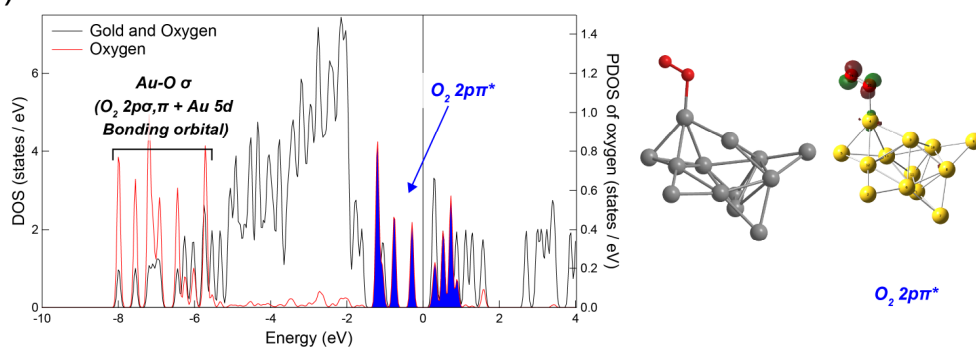


図 2.2.7 Au 上の他の酸素吸着サイトにおける PDOS と分子軌道

2.2.4 結言

13 量体の Pt と Cu、Au クラスタへの酸素吸着について、第一原理計算を用いて電子状態や中間体の構造を解析した。Pt と Cu では酸素分子が解離性の吸着を示したが、Au の場合では分子吸着となった。O₂/Pt と O₂/Cu、O₂/Au の DOS と PDOS を解析した結果、O₂/Pt ではフェルミエネルギーより高いエネルギー準位に Pt-O π^* 軌道が観察された。この状態は (Pt-O)-(Pt-O)と表せ、電極から Pt への電子移動を可能にすることで、酸素の解離と脱離過程を促進する。これにより Pt は酸素還元反応の触媒として機能する。O₂/Cu の場合、Cu-O π^* 軌道はフェルミエネルギーより低いエネルギー準位に存在する。電子の donation により表面に酸化銅が形成されるため、その中間体は Cu-O と表せられる。また、Au の場合では、Au-O₂となり、Au クラスタが酸素還元反応触媒として働かないことを示している。クラスタを構成する元素の違いにより酸素の吸着状態が異なり、Pt 上の酸素の電子状態が明らかになったことは、酸素還元反応の触媒設計において重要であり、触媒として機能するための一つの必要条件になると考える。

参考文献

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- [2] P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 270–283.
- [3] W. R. Wadt and P. J. Hay, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 284–298.
- [4] P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 299–310.
- [5] M. J. Frisch, J. A. Pople and J. S. Binkley, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, **80**, 3265–3269.
- [6] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [7] S. N. Tripathi and M. S. Chandrasekharaiah, *Journal of the Less Common Metals*, 1983, **91**, 251–260.
- [8] M. Ellner, K. Kolatschek and B. Predel, *Journal of the Less Common Metals*, 1991, **170**, 171–184.
- [9] R. P. Van Ingen, R. H. J. Fastenau and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**, 1871–1883.
- [10] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner, *Journal of Computational Chemistry*, 2008, **29**, 839–845.
- [11] M. Zhang and R. Fournier, *Phys. Rev. A*, 2009, **79**, 043203.
- [12] L. L. Wang and D. Johnson, *Physical Review B*, 2007, **75**, 235405.
- [13] J. Oviedo and R. E. Palmer, *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**, 9548–9551.
- [14] B. Fresch, E. Hanozin, F. Dufour and F. Remacle, *The European Physical Journal D*, 2012, **66**, 326.
- [15] G. Mills, M. S. Gordon and H. Metiu, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 4198–4205.

2.3 Core-single shell Nb-Zn クラスターの酸素吸着における電子状態

2.3.1 緒言

電子移動や結合形成の観点から見ると、酸素が触媒に吸着する時、1層目の原子のみならず2層目の原子も酸素吸着や脱離に大きな影響を与え、酸素還元反応にも影響が及ぶ。これまでの研究では、一酸化炭素の吸着に2層目の原子は関与しないという報告^[1]がある一方で、グラフェンナノリボンの末端に1層のPtワイヤーが存在する系では、Ptの背後のグラフェンが酸素吸着に影響を与えるという報告もある^[2]。このように、1層目と2層目の元素の組み合わせが異なると、分子吸着に対する2層目の影響が変化する。本節では、core-single shell Nb-Zn 粒子について、2層目の原子が酸素吸着に与える影響に注目し、第一原理計算により電子状態の解析を行った。Nbは、フェルミエネルギー付近にPtの5d軌道と形状が似た4d軌道を持つためshellとして選択した。Znは、安定な3d軌道を低エネルギー準位に持ち、4s軌道がフェルミエネルギー付近に存在するためcoreとして選択した。Ptの電子配置は $5d^9 6s^1$ であり、フェルミエネルギー付近に閉殻していないd軌道が存在し、それらのエネルギーは6s軌道に近い。この電子状態の特徴を他の原子の組み合わせで実現することが必要であり、NbとZnの組み合わせに可能性があると考えた。Nbはフェルミエネルギー付近に閉殻していないd軌道を提供し、Znはフェルミエネルギー付近にs軌道を与える。この組み合わせによりPtに似た触媒機構が発現すると期待される。本節では、比較のためにPt単体とNb単体についても同様に解析を行った。

2.3.2 計算方法

密度汎関数計算は Gaussian09 プログラムを用いて行った。相関交換汎関数として Wang と Perdew による汎関数である PW91 を用いた。Pt と Nb、Zn の基底関数は LanL2MB を用い、O については 6-31G を用いた。クラスターモデルとして、55 量体の Pt₅₅ と Nb₅₅、Nb₄₂Zn₁₃ を用いた。金属クラスター単体の構造最適化を行った後、クラスターに酸素を吸着させて、再度構造最適化を行った。構造最適化計算のしきい値は 2.1 節と同様の条件を使用した。酸素の吸着エネルギーは、系全体のエネルギー変化量であり、2.1 節と同様に以下の式で示される。

$$\Delta E = E(\text{O}_2/\text{cluster}) - E(\text{O}_2) - E(\text{cluster}) \quad \text{式(2.3)}$$

Pt(111)面は高い触媒性を示すため^[3,4]、この面への酸素吸着を解析に用いた。Nb₅₅ と Nb₄₂Zn₁₃ についても、Pt₅₅ と比較するために同じ(111)面への酸素吸着を用いた。確認のために、他のサイトへの酸素吸着も計算したが、軌道のエネルギー準位に関する傾向は(111)面の結果と大きくは変わらなかった。この結果は、面という巨視的な性質は、クラスターモデルにおいては重要でないことを意味している。そのため、本節では、(111)面への酸素吸着を取り上げて議論を行う。状態密度は GaussSum 3.0 プログラムにより計算し、状態密度の半値幅は 0.1 eV とした。各軌道の metal-O π 軌道と metal-O π^* 軌道、O₂ 2p σ^* 軌道への帰属は、2.1 節と同様に、酸素と金属の軌道への寄与が 2 %以上の軌道の中から、軌道の方向性を解析し決定した。

また、酸素吸着した系について、Mulliken 電子密度解析^[5,6,7,8]を用いて原子間に存在する電子の比較、解析を行った。Mulliken 電子密度解析は、波動関数の絶対値の二乗で表される電子密度を、各原子や原子間に分割する方法であり、最もよく利用される方法である^[9]。Gaussian09 では、結合を解析する方法として他に Natural population analysis も準備されているが、金属結合である本系では解析が困難であった。Mulliken 電子密度解析では、分子軌道を基底関数で展開した時の分子軌道係数と、原子軌道の重なりから電子密度を分割している。最終的にそれぞれの原子の各軌道に電子を割り当てた Full Mulliken population analysis が得られる。例として H₂O を B3LYP/STO-3G で計算した時の Full Mulliken population analysis の結果を図 2.3.1 に示す。上段には Gaussian で出力された結果を、下段にはそれを各領域に分類したものを示す。図 2.3.1 では完全な行列で示したが、実際には下三角行列で出力される。Full Mulliken population analysis には電子数がそれぞれ示されており、これらすべての要素を足し合わせると、H₂O の全電子数 10 となる。つまり、①～⑨の和は 10 である。ここで①の領域の電子数の和は、O 原子のみに割り当てられた電子数である。同様に②の領域は

2 番の H 原子に割り当てられた電子数、③の領域は 3 番の H 原子に割り当てられた電子数である。さらに、④の領域の和または⑥の領域の和は、1 番の O と 2 番の H の両方に割り当てられた電子である。つまり、1 番の O と 2 番の H の間の電子を意味する。同様に⑤と⑦は 1 番の O と 3 番の H の間の電子、⑧と⑨は 2 番の H と 3 番の H の間の電子を意味する。ここで、⑧と⑨の電子数はマイナスとなっており、2 つの水素間から電子が減少し核間反発が大きくなっていることを示している。また、Mulliken population analysis では各原子の電荷が出力されるが、その値は次のように計算される。まず、O に帰属される電子数は、

$$\text{①の領域の和}(7.833167) + \text{④の領域の和}(0.232514) + \text{⑤の領域の和}(0.232514) = 8.298195 \quad \text{式(2.4)}$$

であり、O の原子核の電荷からこれを引くと、

$$\text{酸素の原子核の電荷}(8) - \text{O に帰属された電子数}(8.298195) = -0.268195 \quad \text{式(2.5)}$$

となるため、酸素が負に帯電していることが分かる。

本研究では、この Mulliken 電子密度解析により原子間の電子数を算出し、結合状態の議論に用いた。

Full Mulliken population analysis									
			1	2	3	4	5	6	7
			1					2	3
			O					H	H
			1S	2S	2PX	2PY	2PZ	1S	1S
1	1 O	1S	2.11068	-0.11170	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00055	-0.00055
2		2S	-0.11170	2.09050	0.00000	0.00000	0.00000	-0.04416	-0.04416
3		2PX	0.00000	0.00000	2.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.76824	0.00000	0.15419	0.15419
5		2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.08715	0.12304	0.12304
6	2 H	1S	-0.00055	-0.04416	0.00000	0.15419	0.12304	0.65603	-0.03764
7	3 H	1S	-0.00055	-0.04416	0.00000	0.15419	0.12304	-0.03764	0.65603

			1	2	3	4	5	6	7
			1					2	3
			O					H	H
			1S	2S	2PX	2PY	2PZ	1S	1S
1	1 O	1S	①					④	⑤
2		2S							
3		2PX							
4		2PY							
5		2PZ						②	⑧
6	2 H	1S	⑥						
7	3 H	1S	⑦					⑨	③

図 2.3.1 B3LYP/STO-3G で計算した H₂O 時の Full Mulliken population analysis の出力

2.3.3 結果と考察

正二十面体の Pt_{55} と立方八面体の Nb_{55} 、立方八面体の $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ を触媒のクラスターモデルとして用い、構造最適化を行った。 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ は core-single shell Nb-Zn であり、13 原子の Zn コアの周りを 42 原子の Nb シェルが覆っている構造をしている。クラスターの直径を、クラスター中心を通り最も長い径とすると、 Pt_{55} 、 Nb_{55} 、 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ の直径はそれぞれ 1.07 nm、1.11 nm、1.09 nm であった。図 2.3.2 にそれぞれのクラスターの(111)面に酸素を吸着させ、最適化した構造と、酸素原子間の距離を示す。Pt 原子と Nb 原子、Zn 原子、O 原子はそれぞれ黒色、青色、オレンジ色、赤色で示した。 Pt_{55} 上の酸素原子間距離は 1.46 Å であり、 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ 上の酸素原子間距離(1.47 Å)とほぼ同じである。一方、 Nb_{55} 上の酸素原子間距離は 1.59 Å であり、 Pt_{55} と $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ に比べ大きい。 Pt_{55} 、 Nb_{55} 、 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ 上の酸素の吸着エネルギーは、それぞれ -146.5 kJ/mol、-296.2 kJ/mol、-284.3 kJ/mol である。 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ への吸着エネルギーは Nb_{55} に比べ小さいが、 Pt_{55} と比べると依然大きい。

図 2.3.3 に、各クラスターに酸素が吸着した系の DOS と、酸素の PDOS を示す。フェルミエネルギーを x 軸のゼロとし、DOS は黒色で、酸素の PDOS は赤色の線で示した。クラスターに対する酸素の原子数が少ないため、違いを見やすくするために PDOS は 20 倍に拡大して示した。酸素吸着は酸素の $2p\pi^*$ 不対電子と金属の d 軌道が相互作用することによって引き起こされる。その結果、metal-O π 軌道 ($\text{O}_2 2p\pi^* + \text{metal } d$ の結合性軌道) と metal-O π^* 軌道 ($\text{O}_2 2p\pi^* + \text{metal } d$ 反結合性軌道) が新しく形成される。metal-O π 軌道と metal-O π^* 軌道、酸素の $2p\sigma^*$ 軌道は、それぞれ緑色と赤色、青色の領域で示されている。 Pt_{55} の場合、Pt-O π 軌道が占有軌道に存在し、Pt-O π^* 軌道はフェルミエネルギーより高いエネルギー準位、つまり非占有軌道に位置していることが分かる。これは 2.1 節の 13 量体における解析結果と一致している。さらに、非占有軌道中の、より高いエネルギー準位に酸素の $2p\sigma^*$ バンドが存在する。一方、 Nb_{55} では、Nb-O π 軌道は Pt_{55} と同様に占有軌道に位置するが、酸素の $2p\sigma^*$ バンドがフェルミエネルギー付近に存在し、Nb-O π^* 軌道はそれより高いエネルギー準位に存在する点が異なる。これは Nb-O π 結合性軌道の安定性が高いことに起因しており、図 2.3.2 中で示した酸素原子間距離が大きくなる原因である。

非占有軌道の電子状態は酸素の解離と脱離にとって非常に重要である。酸性条件下での酸素還元反応の電極触媒反応では、酸素は触媒に吸着した後、4 つの電子を受け取り、水を形成する ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)。この過程では、触媒に吸着している酸素分子は解離し、触媒表面から脱離する。実際には、電極の電位が高くなった時に、電極から酸素が吸着した状態の触媒へ 4 つの電子が移動する。この時、非占有軌道中の最もエネルギーが低い軌

道が電極からの電子を受け取る。 Pt_{55} の場合、フェルミエネルギーの直上に存在する $\text{Pt-O } \pi^*$ 軌道($\text{O}_2 2p\pi^* + \text{Pt } 5d$ の反結合性軌道)が電子を受け取り、 O-O 結合と Pt-O 結合の両方の結合が切れるため、電子移動により酸素還元反応が進む。一方、 Nb_{55} の場合、フェルミエネルギーの直上に存在する軌道は酸素の $2p\sigma^*$ 軌道である。この $2p\sigma^*$ 軌道に電極からの電子が流入するが、この場合には O-O 結合のみが切れて Nb-O 結合はそのまま残るため、酸素は Nb から脱離しない。以上の理論から、 $\text{metal-O } \pi^*$ 軌道($\text{O}_2 2p\pi^* + \text{metal } d$ 反結合性軌道)と酸素の $2p\sigma^*$ 軌道のエネルギー準位は酸素還元反応の触媒として極めて重要である。

図 2.3.3 の $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ の PDOS を見ると $\text{Nb-O } \pi^*$ 軌道が酸素の $2p\sigma^*$ 軌道より低くなっていることが分かる。この電子状態は Pt_{55} の電子状態と同じであるが、 Nb_{55} とは異なる。さらに、 $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ の $\text{Nb-O } \pi^*$ 軌道のエネルギー準位は、 Nb_{55} の $\text{Nb-O } \pi^*$ 軌道より低くなっている。酸素の吸着エネルギーの比較では、 Nb_{55} と $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ でほとんどエネルギーは変わらないが、分子軌道の状態は大きく異なっていることが分かった。 $\text{O}_2/\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ の分子軌道は $\text{O}_2/\text{Pt}_{55}$ に類似しているが、 $\text{O}_2/\text{Nb}_{55}$ の分子軌道は $\text{O}_2/\text{Pt}_{55}$ と異なる。これらの軌道の位置について図 2.3.4 に簡単にまとめた。以上の結果から、 $\text{core-single shell Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ に対する酸素吸着状態は、 Pt_{55} に対する酸素吸着状態と類似しており、酸素分子の解離と脱離を引き起こしやすくなると考えられる。

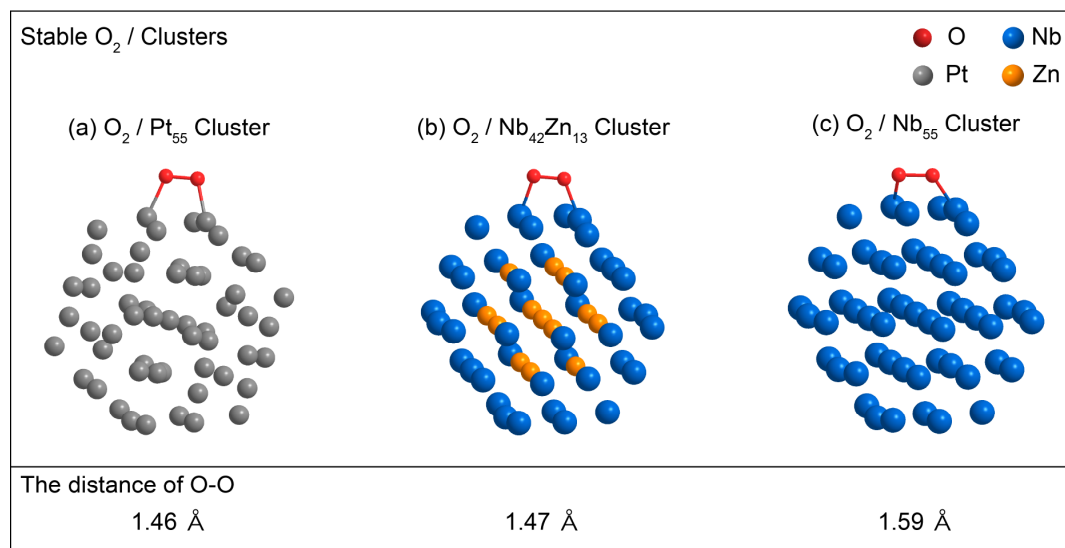


図 2.3.2 (111)面に酸素吸着したクラスターの構造と酸素原子間結合距離

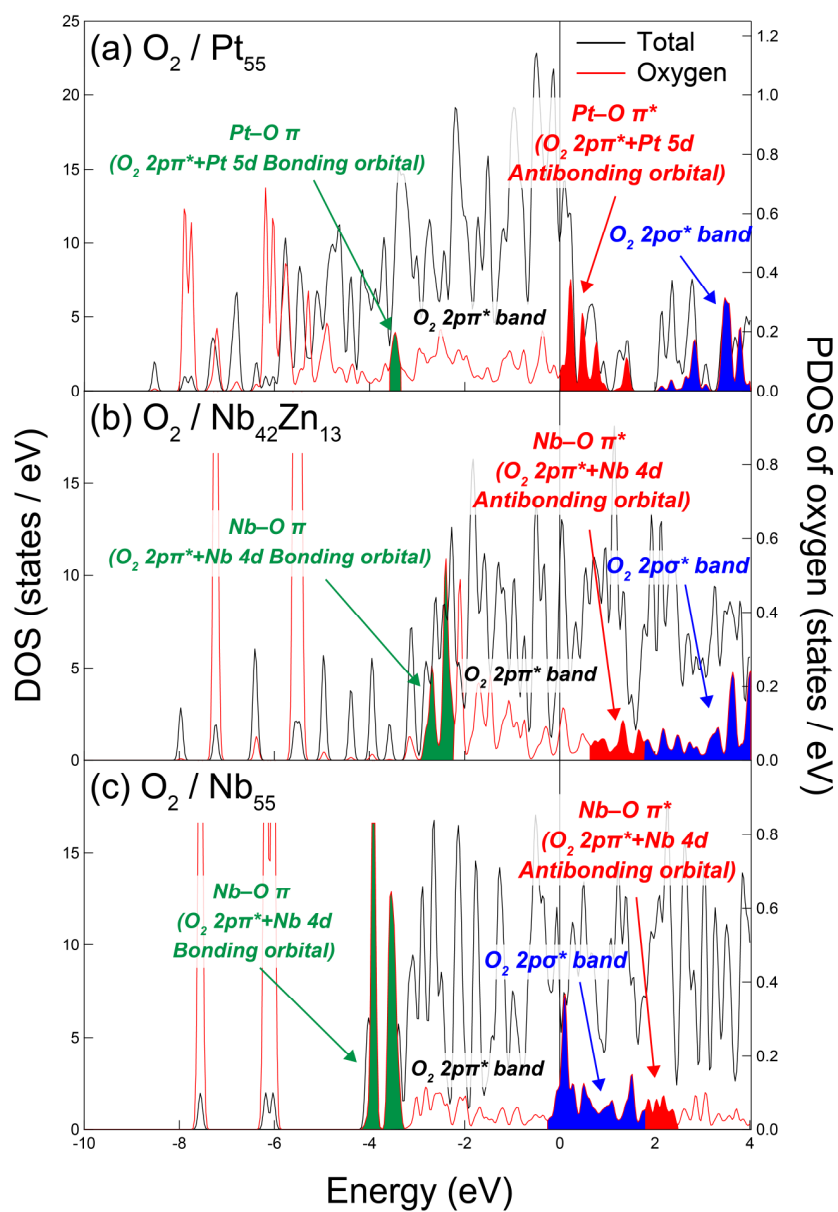


図 2.3.3 $\text{O}_2/\text{Pt}_{55}$ 、 $\text{O}_2/\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ 、 $\text{O}_2/\text{Nb}_{55}$ の DOS と酸素の PDOS

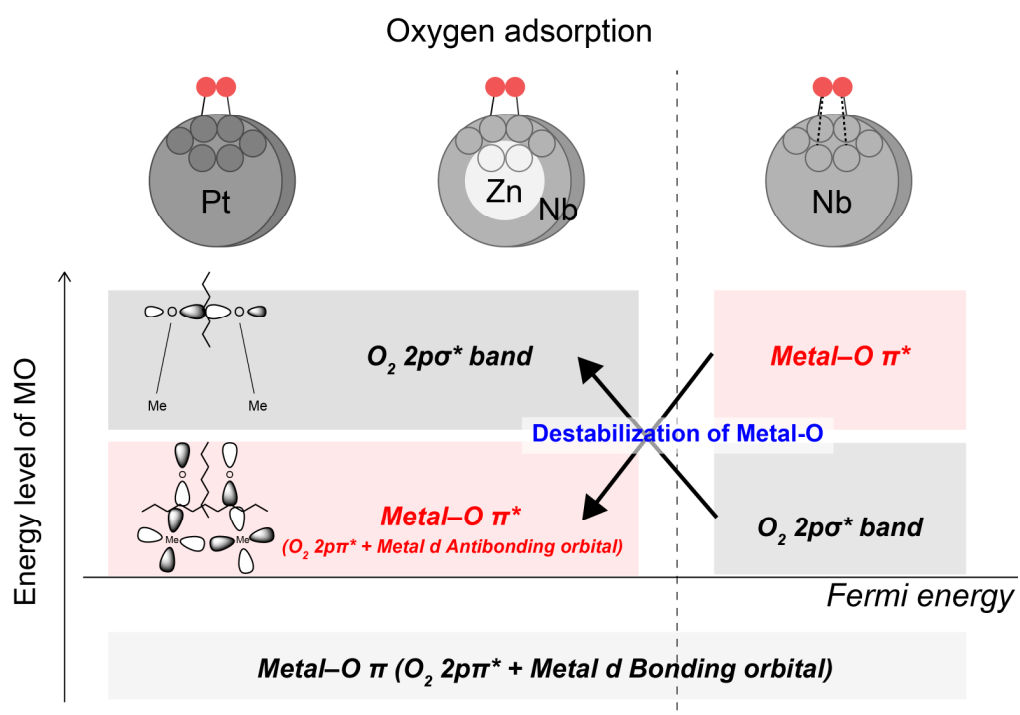


図 2.3.4 O_2/Pt_{55} 、 $O_2/Nb_{42}Zn_{13}$ 、 O_2/Nb_{55} の各軌道のエネルギー準位の簡略図

これらの分子軌道の差違が何に起因しているかを明らかにするために、酸素–金属間の電子数を Mulliken 電子密度解析により解析した。その結果を図 2.3.5 に示す。酸素がクラスターに吸着した構造の上部 2 層を切り取り、上から見た様子を図 2.3.5(a)–(c)に、横から見た様子を図 2.3.5(d)–(f)に示す。酸素原子と 1 層目の Nb 原子、2 層目の Nb 原子、2 層目の Zn 原子、1 層目の Pt 原子はそれぞれ赤、青、黒、オレンジ、灰色で示した。図 2.3.5(g)–(i)には、酸素が関与している結合とその結合に割り当てられた電子数を示す。これらの原子は図 2.3.5(a)–(c)中の四角で囲った中の原子である。電子数は Mulliken 電子密度解析により各結合に割り当てられた値である。したがって、大きい数字は電子が多く存在する強い結合の形成を意味しており、小さい数字は弱い結合や核間反発が大きいことを意味している。電子数の結果から、Nb₅₅ の場合、酸素は 1 層目の Nb のみならず、2 層目の Nb とも相互作用していることが分かる。これらの結合は、酸素の 2*p* 軌道–1 層目 Nb の 4*d* 軌道と、酸素の 2*s* 軌道–2 層目 Nb の 5*p* 軌道である。Nb–Nb 結合は *s*–*s* と *d*–*d* 結合で形成されている。また、酸素分子の位置に注目すると、Nb₅₅ 上の酸素原子はわずかに 2 層目の Nb 原子が存在する方向に移動しており、これは 2 層目の Nb 原子と相互作用している結果であると考えられる。これに対し、core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ の場合 O–Zn 間の電子数は負の値を示しており、結合を形成していない。つまり、酸素は 1 層目の Nb とのみ結合を形成している。また、Nb–Zn 結合は Nb の *s*, *p* 軌道–Zn の *s*, *p* 軌道で形成されている。

比較のために、Pt₅₅ について見ると、酸素は表面の Pt 原子のみと結合を作る。つまり core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ の場合と同様に、2 層目の原子は酸素吸着に直接は関与しない。また、Pt–Pt 結合は主に *s* 軌道からなる σ 結合で形成されており、*d* 軌道はそれぞれの原子に残されている。これらの状態については、Wang ら^[10]も同様の報告をしている。

以上に述べた酸素吸着に関する Nb₅₅ と Nb₄₂Zn₁₃ の違いは、2 層目の原子の電子状態の違いに起因している。Nb 原子は閉殻していない 4*d* 軌道と 5*s* 軌道、5*p* 軌道をフェルミエネルギー付近に持っている。一方、Zn 原子は、3*d* 軌道が閉殻しエネルギーが低くなるため、閉殻した 4*s* 軌道と占有されていない 4*p* 軌道がフェルミエネルギー付近に存在する。Nb 原子が 2 層目に位置するときには、非占有の 5*p* 軌道が酸素の 2*s* 軌道と相互作用することができる。これに対し、Zn 原子は、4*s* 軌道と 4*p* 軌道が 1 層目の Nb との結合に寄与しているため、酸素との結合を作ることができない。そのため、Nb₄₂Zn₁₃ に酸素が吸着したとき、O–Nb 結合のエネルギー準位が高くなり、結果として、反結合性軌道のエネルギーが低くなったと考えられる。言い換えると、2 層目の Zn は Nb–O 結合を弱めていると言える。他方で、Nb–O π^* 軌道(O₂ 2*p* π^* + Nb *d* 反結合性軌道)のエネルギー準位の高さは、Nb の *d* 軌道のエネルギー準位の高さに起因している。そのため、*d* 軌道のエネルギー準位が低い元素を 1 層のシェ

ルとして適用し、core-single shell 構造を形成させれば、metal-O π^* 軌道のエネルギー準位がより低下し、さらに Pt に近づく可能性がある。

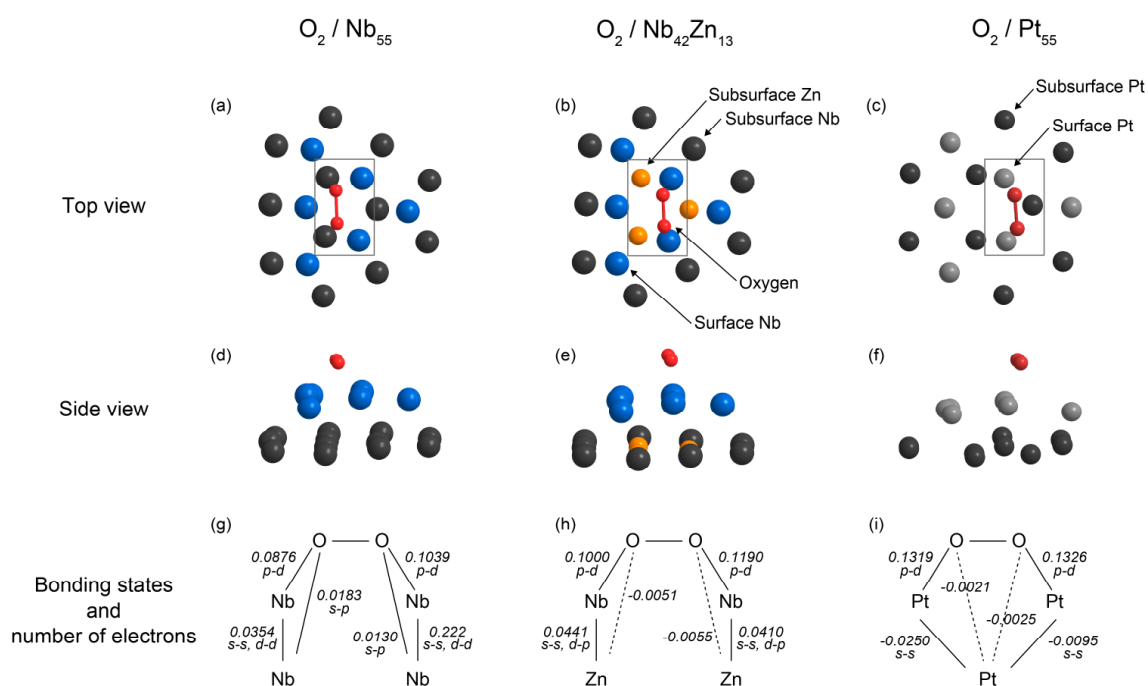


図 2.3.5 O_2/Pt_{55} 、 $O_2/Nb_{42}Zn_{13}$ 、 O_2/Nb_{55} の上部 2 層の、(a)–(c)上から見た構造と、(d)–(f)横から見た構造、(g)–(i)各結合の電子数。

2.3.4 結言

Pt₅₅ と Nb₅₅, core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ に対する酸素吸着について、第一原理計算により電子状態の解析を行った。その結果、core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ に対する酸素吸着は Pt₅₅ に対する酸素吸着と類似していることが分かった。Nb₅₅ の場合では、2 層目の Nb 原子が酸素と結合を作ることによって、Pt₅₅ や core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ と比べ Nb–O 結合が強くなっていた。これに対し、core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ の場合、metal–O π^* (O₂ 2 $p\pi^*$ + metal d 反結合性軌道) のエネルギー準位がフェルミエネルギー近辺に位置し、Pt₅₅ の場合と近い状態になっていた。2 層目の Zn 原子の存在が、1 層目の Nb と酸素間の結合形成を抑制し、結果として酸素分子の解離と脱離を引き起こしやすくしている。この計算結果は、core–single shell Nb₄₂Zn₁₃ 粒子は白金と似た酸素吸着状態を実現し、白金と同じメカニズムで触媒性を発現する可能性があることを示している。さらには、2 層目に d 軌道が閉殻した原子を配置した core–single shell 構造が、固体高分子形燃料電池において触媒性とコストの両面で満足する非白金系代替触媒の設計指針の 1 つになったと言える。

参考文献

- [1] P. Tereshchuk, R. L. H. Freire and J. L. F. Da Silva, *RSC Advances*, 2014, **4**, 9247–9254.
- [2] B. B. Xiao, X. Y. Lang and Q. Jiang, *RSC Advances*, 2014, **4**, 28400–28408.
- [3] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković and P. N. Ross, *Fuel Cells*, 2001, **1**, 105–116.
- [4] M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero and J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **564**, 141–150.
- [5] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 1833–1840.
- [6] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 1841–1846.
- [7] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 2338–2342.
- [8] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 2343–2346.
- [9] 和佐田祐子, 和佐田裕昭, 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, 2008, **7**, No1.
- [10] H. Wang and E. A. Carter, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 1197–1204.

2.4 章のまとめ

2.2 節では、13 量体の白金と金、銅の金属ナノクラスター上への酸素吸着の電子状態を分子軌道に着目して解析した。特に非占有軌道に着目して解析した結果、金属 d 軌道と酸素 $2p\pi$ 軌道で形成する反結合性軌道(Metal-O π^* 軌道)のエネルギー準位が、金属によって異なることが分かった。白金の場合では Pt-O π^* 軌道が非占有軌道のフェルミエネルギー近くに存在していることが明らかになった。また、2.3 節の 55 量体のクラスターを用いた解析でも同様の傾向が観察されたことから、軌道のエネルギー準位の違いは、元素によるものであると言える。さらに、この Pt-O π^* 軌道が非占有軌道のフェルミエネルギー近くに存在することで、酸素吸着後に酸素が解離、脱離することが可能になり、触媒性を発現すると考えられる。

2.3 節では、触媒性を判断する基準として、この Metal-O π^* 軌道に注目し、core-single shell Nb₄₂Zn₁₃ 粒子を新規触媒として提案した。Nb₅₅ では Nb-O π^* 軌道のエネルギー準位が非常に高いのに対し、2 層目に Zn が配置された core-single shell Nb₄₂Zn₁₃ では、この軌道のエネルギー準位が低下しフェルミエネルギーに近づくことが分かった。これは、Nb₅₅ では、酸素が 2 層目の Nb と結合を形成している一方、core-single shell Nb₄₂Zn₁₃ では表面の Nb とのみ結合を形成しており、Nb-O 結合が弱まったことが原因であると考えられる。この結果は、 d 軌道が半充填している遷移金属の背後となる 2 層目に、 d 軌道が満たされた元素を配置することで触媒性を発現する可能性があることを示している。

以上の結果より、2 章では、Pt-O π^* 軌道が非占有軌道のフェルミエネルギー近くに存在することが、酸素還元反応に対して金属ナノ粒子が触媒性を発現するための 1 つの要素であることが分かり、この軌道に注目することで、新規触媒の設計指針を構築した。これまで金属系触媒の開発方針として、遷移金属の酸化物やカルコゲナイトが主に提案されてきたが、本章で示したような、 d 軌道が閉殻した元素と遷移金属とのコアシェル合金材料も 1 つの候補なると考える。

第三章

ソリューションプラズマによる 非白金系ナノカーボン触媒の開発に向けた プロセス解析

3.1 緒言

非白金系酸素還元反応触媒の開発では、序論で述べたように様々な種類の触媒が提案されている、これらを大きく二つに分けると、金属ナノ粒子系と、カーボン系に分けられる。金属ナノ粒子系の方が高い触媒性能を示しやすいが、燃料電池正極の酸性条件下では、金属が溶解してしまうため、触媒性の低下が問題となっている。これに対し、カーボン系は酸性条件に強いことが特徴であり、近年注目を集めている。そこで、3.2 節では、カーボン系材料が持つ触媒の可能性について、第一原理計算を用いて検討を行った。

カーボン系触媒を合成する一つのプロセスとしてソリューシオンプラズマが注目されている。しかし、現状では、ソリューシオンプラズマを用いて合成したカーボン材料は、触媒性が白金代替となるレベルまで達していない。理論的にはカーボン系材料が高い触媒性を示すことが報告されているが、実際にその構造を実験により実現できていないことが原因であると考えられる。高い触媒性を示す材料を合成するためには、微細な構造まで制御する必要があるが、現状のソリューシオンプラズマによるカーボン材料合成では、生成物を精密に制御することができていない。この原因は、カーボン合成の反応機構が明らかになっていないことであり、材料合成時の指針を明確に立てられないことにつながっている。そこで、3.3.1 項では、ソリューシオンプラズマによるカーボン材料合成の反応機構を明らかにすること、3.3.2 項では触媒の活性を高めるために必要な比表面積を向上させることを目的として研究を行った。

ソリューシオンプラズマ

液相プラズマ^[1-5]はプラズマ科学分野の研究者に注目されており、材料合成や水処理^[6-10]への応用が期待されている。液相プラズマは大気圧プラズマの一種であるにもかかわらず、大気圧プラズマとは異なる性質を持つ。ストリーマやスパーク、アーク、グロー放電など、様々な液相プラズマが報告されているが^[11-14]、水中でのスパーク-グロー遷移によるプラズマの生成も実現しており、還元剤を使用しない金ナノ粒子の合成^[15-24]が報告されている。このプラズマはソリューシオンプラズマと呼ばれている。ソリューシオンプラズマは、溶液中の非平衡プラズマであり、プラズマと溶液の性質は電子とイオンという要素で互いに影響しあっている。

ソリューシオンプラズマはナノ材料の合成に広く用いられている。一般的には、非平衡プラズマでは、電子温度はイオン温度より高い^[25]。しかし、ソリューシオンプラズマの場合

合、室温でプラズマを生成したとしても、プラズマの中心部分の温度は依然高く、4000 K 程度^[26,27]となっている。このように、プラズマの中心と、プラズマ-溶液界面との間に温度勾配が存在する。プラズマが液体に覆われているため、この温度勾配は非常に大きくなっており、この領域では、イオンや電子、ラジカル、フォトン等の活性種の消滅や不活性化が起きている。そして、これらの活性種は、化学変化を引き起こす十分なエネルギーを持っているため、室温でのソリューションプラズマでは、特殊な反応がプラズマ-溶液界面で起きている。これまでに、Au ナノ粒子合成のみならず、Pt^[28]や AuPt^[29]、Pd^[30]、PdAu^[31]、Ag^[32]、Au 合金^[33,34]、金属酸化物ナノ粒子^[35-38]、ナノシート^[39-40]の合成が報告されている。さらに、カーボン材料の単分散に向けた表面修飾^[41]や、カーボン材料表面への金属ナノ粒子合成^[42-45]、ゼラチンの架橋^[46]、その他の応用^[47-58]にも用いられている。

ソリューションプラズマによるカーボン合成

近年、ソリューションプラズマの有機溶媒への適用が行われている。従来型のプラズマはランダムな分解反応を引き起こすが、この系では、プラズマ-溶液界面で、C-H アクティベーションのような特殊な反応が起きている。これまで、ベンゼンやトルエン、ピリジン、ピラジン等の溶媒にソリューションプラズマを適用することで、グラフェンやヘテログラフェン、ナノカーボンシート、ナノカーボンボールの合成を行ってきた^[59-71]。さらに、これらの反応速度は、化学蒸着法や熱分解による合成に比べ早い。しかしながら、ソリューションプラズマは比較的新しい手法であり、プロセスや生成物を制御、設計するための知見が不十分である。

参考文献

- [1] P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 053001.
- [2] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf. K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, **45**, 253001.
- [3] B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J. S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 882–905.
- [4] R. P. Joshi, J. F. Kolb, S. Xiao and K. H. Schoenbach, *Plasma Process. Polym.*, 2009, **6**, 763–777.
- [5] S. Andrey, Y. Yong, I. C. Young and F. Alexander, *Plasma Sources Science and Technology*, 2011, **20**, 024003.
- [6] S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Maehara and M. Kuramoto, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 211503.
- [7] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky and P. Sunka, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2008, **36**, 1146–1147.
- [8] S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, Y. Takahashi, T. Maehara, A. Kawashima and H. Yamashita, *Appl. Phys. Exp.*, 2008, **1**, 046002.
- [9] T. Maehara, I. Miyamoto, K. Kurokawa, Y. Hashimoto, A. Iwamae, M. Kuramoto, H. Yamashita, S. Mukasa, H. Toyata, S. Nomura and A. Kwashima, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2008, **28**, 467–482.
- [10] T. Ishijima, H. Sugiura, R. Saito, H. Toyoda and H. Sugai, *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, **19**, 015010.
- [11] C. Qiang, L. Junshuai and L. Yongfeng, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, **48**, 424005.
- [12] H. Wang, J. Li and X. Quan, *J. Electrostat.*, 2006, **64**, 416–421.
- [13] A. T. Sugiarto, T. Ohshima and M. Sato, *Thin Solid Films*, 2002, **407**, 174–178.
- [14] J. S. Chang, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2001, **2**, 571–576.
- [15] N. Saito, J. Hieda and O. Takai, *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 912–917.
- [16] T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S. P. Cho, N. Saito and O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52**, 126202.
- [17] Y. K. Heo, M. A. Bratescu, T. Ueno and N. Saito, *J. Appl. Phys.*, 2014, **116**, 024302.
- [18] Y. K. Heo, M. A. Bratescu, D. Aburaya and N. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**, 111902.
- [19] A. Watthanaphanit, G. Panomsuwan and N. Saito, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 1622–1629.

- [20] X. L. Hu, O. Takai and N. Saito, *JPCS*, 2013, **417**, 012030.
- [21] M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai and N. Saito, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 24569–24576.
- [22] X. L. Hu, S. P. Cho, O. Takai and N. Saito, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 119–123.
- [23] J. Hieda, N. Saito and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, **26**, 854–856.
- [24] T. Sudare, T. Ueno, A. Watthanaphanit and N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 30255–30259.
- [25] K. Tachibana, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 2006, **1**, 145–155.
- [26] M. Banno, K. Kanno and H. Yui, *RSC Advances*, 2016, **6**, 16030–16036.
- [27] M. Banno, K. Kanno, Y. Someya and H. Yui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, **54**, 066101.
- [28] X. Hu, O. Takai and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52**, 01AN05.
- [29] X. Hu, X. Shen, O. Takai and N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **552**, 351–355.
- [30] J. Shi, X. Hu, J. Zhang, W. Tang, H. Li, X. Shen and N. Saito, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, **24**, 593–598.
- [31] X. Hu, J. Shi, J. Zhang, W. Tang, H. Zhu, X. Shen and N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **619**, 452–457.
- [32] P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Materials Letters*, 2011, **65**, 1037–1040.
- [33] M. A. Bratescu, O. Takai and N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **562**, 74–83.
- [34] M. A. Bratescu and N. Saito, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 26804–26810.
- [35] G. Panomsuwan, A. Watthanaphanit, T. Ishizaki and N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 13794–13799.
- [36] X. Hu, X. Zhang, X. Shen, O. L. Li, O. Takai and N. Saito, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2014, **34**, 1129–1139.
- [37] H. M. Kim, A. Watthanaphanit and N. Saito, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 2826–2834.
- [38] J. Zhang, X. Hu, J. Shi, P. Lu, X. Shen, P. Xu and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 01AE17.
- [39] H. Lee, M. A. Bratescu, T. Ueno and N. Saito, *RSC Advances*, 2014, **4**, 51758–51765.
- [40] K. Hyun, T. Ueno, O. L. Li and N. Saito, *RSC Advances*, 2016, **6**, 6990–6996.
- [41] T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, A. Tsuchimoto, K. Nojima and Y. Okabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52**, 125101.
- [42] C. Terashima, Y. Iwai, S. P. Cho, N. Zettsu, N. Saito and O. Takai, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **8**, 5407–5420.
- [43] J. Kang, O. L. Li, and N. Saito, *Nanoscale*, 2013, **5**, 6874–6882.

- [44] J. Kang, H. M. Kim, N. Saito and M. H. Lee, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2016, **17**, 37–44.
- [45] W. Yaowarat, O. L. Li and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 01AE23.
- [46] I. Prasertsung, S. Damrongsakkul and N. Saito, *Plasma Processes and Polymers*, 2013, **10**, 792–797.
- [47] W. Yaowarat, O. L. Li and N. Saito, *RSC Advances*, 2015, **5**, 44258–44262.
- [48] A. Watthanaphanit, Y. K. Heo and N. Saito, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2014, **45**, 3099–3103.
- [49] O. Pornsunthorntawee, C. Katepetch, C. Vanichvattanadecha, N. Saito and R. Rujiravanit, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **102**, 504–512.
- [50] I. Prasertsung, S. Damrongsakkul and N. Saito, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2013, **98**, 2089–2093.
- [51] A. Watthanaphanit and N. Saito, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2013, **98**, 1072–1080.
- [52] T. Shirafuji, Y. Himeno, N. Saito and O. Takai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2013, **26**, 507–511.
- [53] N. Andreeva, T. Ishizaki, P. Baroch and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, **51**, 126201.
- [54] P. Pootawang, N. Saito, O. Takai and S. Y. Lee, *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**, 2726–2729.
- [55] I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, C. Terashima, N. Saito and O. Takai, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2745–2749.
- [56] P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 7030–7035.
- [57] P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, **49**, 126202.
- [58] N. Janpetch, N. Saito and R. Rujiravanit, *Carbohydrate Polymers*, 2016, **148**, 335–344.
- [59] J. Kang, O. L. Li and N. Saito, *Carbon*, 2013, **60**, 292–298.
- [60] D. W. Kim, O. L. Li and N. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 14905–14911.
- [61] D. W. Kim, O. L. Li, P. Pootawang and N. Saito, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16813–16819.
- [62] D. W. Kim, O. L. Li and N. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 407–413.
- [63] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *J Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 9972–9981.
- [64] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 6227–6232.
- [65] G. Panomsuwan, S. Chiba, Y. Kaneko, N. Saito and T. Ishizaki, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 18677–18686.
- [66] O. L. Li, H. Hayashi, T. Ishizaki and N. Saito, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 51864–51870.
- [67] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *Electrochem. Commun.*, 2015, **59**, 81–85.
- [68] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *Carbon*, 2016, **98**, 411–420.
- [69] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 6962–6971.
- [70] K. Y. Hyun, T. Ueno and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 01AE18.

[71] J. Senthilnathan, C. C. Weng, J. D. Liao and M. Yoshimura, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2414.

3.2 理論計算によるカーボン系触媒の可能性検討

3.2.1 緒言

カーボン系材料の触媒性に関する研究は、実験的にも理論的にも多く行われており、N や B 等のヘテロ元素を導入することによって高い触媒性が得られることが示されている。また、ヘテロ元素を導入する場所によって触媒性が異なることが報告されている。本節では、ヘテロ元素の一つで O を含む、ヒドロキシ基導入系に対する触媒性の変化について、第一原理計算により検討を行った。

3.2.2 計算方法

分子軌道法計算は Gaussian09 プログラムを用いて行った。すべての構造最適化とエネルギー計算において、相関交換汎関数は B3LYP を、基底関数は 6-31G(d,p) を使用した。また、振動計算を行い、安定状態であることを確認した。エネルギーは振動計算によって得られる温度 298.15 K、圧力 1.0 atom における値を用いた。graphene のモデルとして $C_{48}H_{18}$ の構造を用い、末端 H が OH に置換されることによる触媒性への影響を調査した。計算に用いたモデルの構造を図 3.2.1 に示す。末端がすべて H の graphene(図 3.2.1 a))と、1 か所 OH で置換された graphene(図 3.2.1 b)–f))、2 か所 OH で置換された graphene(図 3.2.1 g)–i))、3 か所 OH で置換された graphene(図 3.2.1 j))を用意し、OH 基の隣の C 元素に酸素を吸着させて計算を行った。酸素を吸着させたサイトは図 3.2.1 中に青い円で示した。触媒性評価の方法として、Norskov らが提唱した電極のモデルを用いた^[1]。このモデルでは、4 電子反応 ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) を仮定し、以下の 5 つの状態のエネルギーを計算し、ダイアグラムを作成する。 $(H^+ + e^-)$ のエネルギーは H_2 のエネルギーの 2 分の 1 として算出するが、このとき、 $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ のエネルギー差が 1.23 V であることから、以下に示す状態(1)と状態(5)のエネルギー差が 4×1.23 となるように $H^+ + e^-$ のエネルギーを補正した。



そして、図 3.2.2 に示すようなエネルギーダイアグラムを作成した。黒色の線が計算によって得られるダイアグラムであり、青い線は電極電位を 1.23 V にした場合に相当する。このダイアグラムは、それぞれの状態において、 $(\text{H}^+ + \text{e}^-)$ の数 $\times 1.23 \text{ eV}$ 分のエネルギーを下げることで得られる。また、電位を変化させたときに、すべての過程においてエネルギーが下がる最大の電位を U_{max} とし、そのときのダイアグラムを赤線で示す。ここでの過程とは、ある状態から次の状態への反応の進行であり、すべての状態間でエネルギーが低下する場合に反応が進行すると考える。 U_{max} が 1.23 V に近いほど触媒性が高いと言え、 U_{max} においてエネルギーが等しくなる過程が律速段階となる。

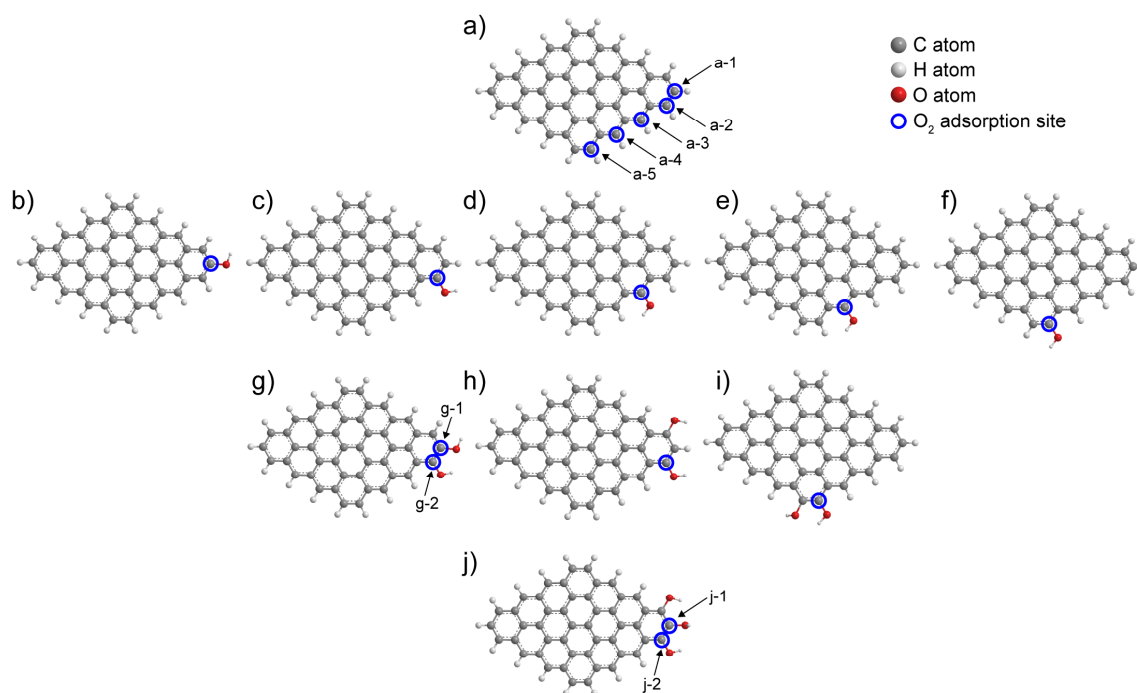


図 3.2.1 graphene モデル

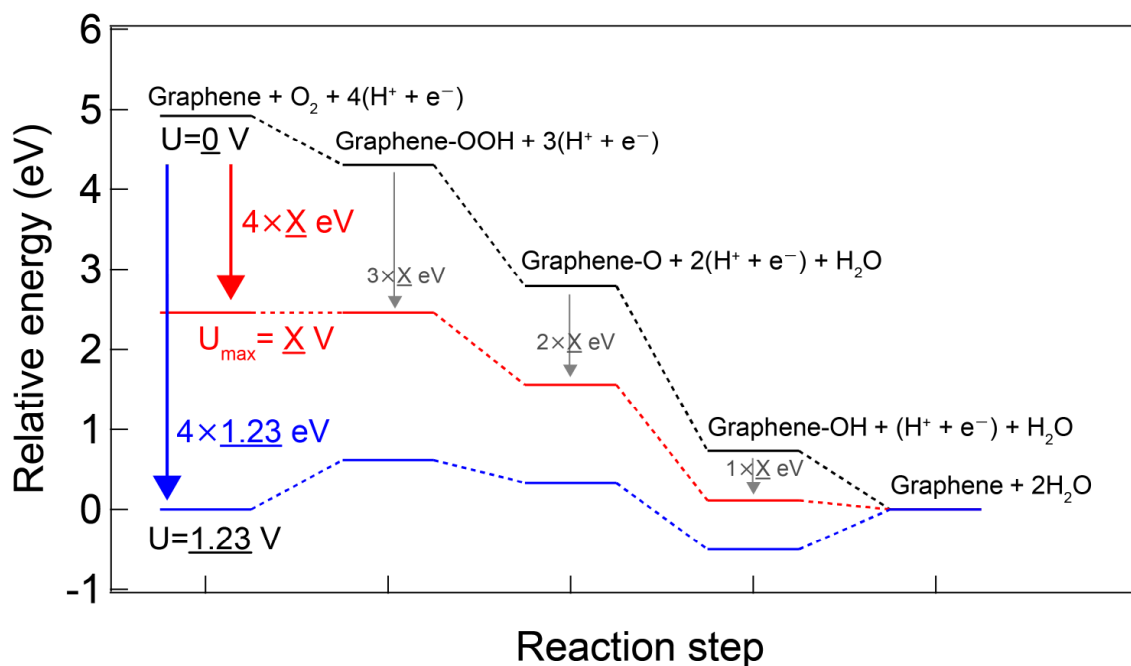


図 3.2.2 電極モデルのエネルギーダイアグラム

3.2.3 結果と考察

図 3.2.1 中の青色で示したサイトに酸素を吸着させるために、炭素原子から 1.5 Å 離れた位置に酸素を配置し、構造最適化を行った。その結果、いくつかのサイトでは酸素が吸着せず、炭素との距離が大きくなり物理吸着の位置で収束した。その他のサイトでは、物理吸着ではなく、化学吸着した。化学吸着したサイトのエネルギーダイアグラムを図 3.2.3 に示す。図中のハイフン(-)は graphene に吸着していることを意味している。U_{max} の値を比較すると、e)のサイトを除いて 0.5–0.6 V の間に存在することが分かる。OH 基の数に注目すると、OH 基の数が増えるにつれて U_{max} の値も大きくなっている。このことから、graphene の末端が H から OH になると触媒性が高くなることが分かった。律速段階を見ると、すべての反応において、OOH が吸着する反応が律速段階であることが分かる。つまり、OOH が吸着した状態が安定であるほど U_{max} の値が大きくなり触媒性が向上する。次に、Mulliken 電子密度解析により graphene と OH-graphene の各原子の電荷を算出した結果を図 3.2.4 に示す。graphene の末端が OH の場合、O の電気陰性度が大きいため、隣接する C の電荷が正になる。これにより吸着した酸素と OOH が、graphene の場合より安定化し、U_{max} が大きくなったと考えられる。この効果は N を導入した場合と同じであると考えられる。

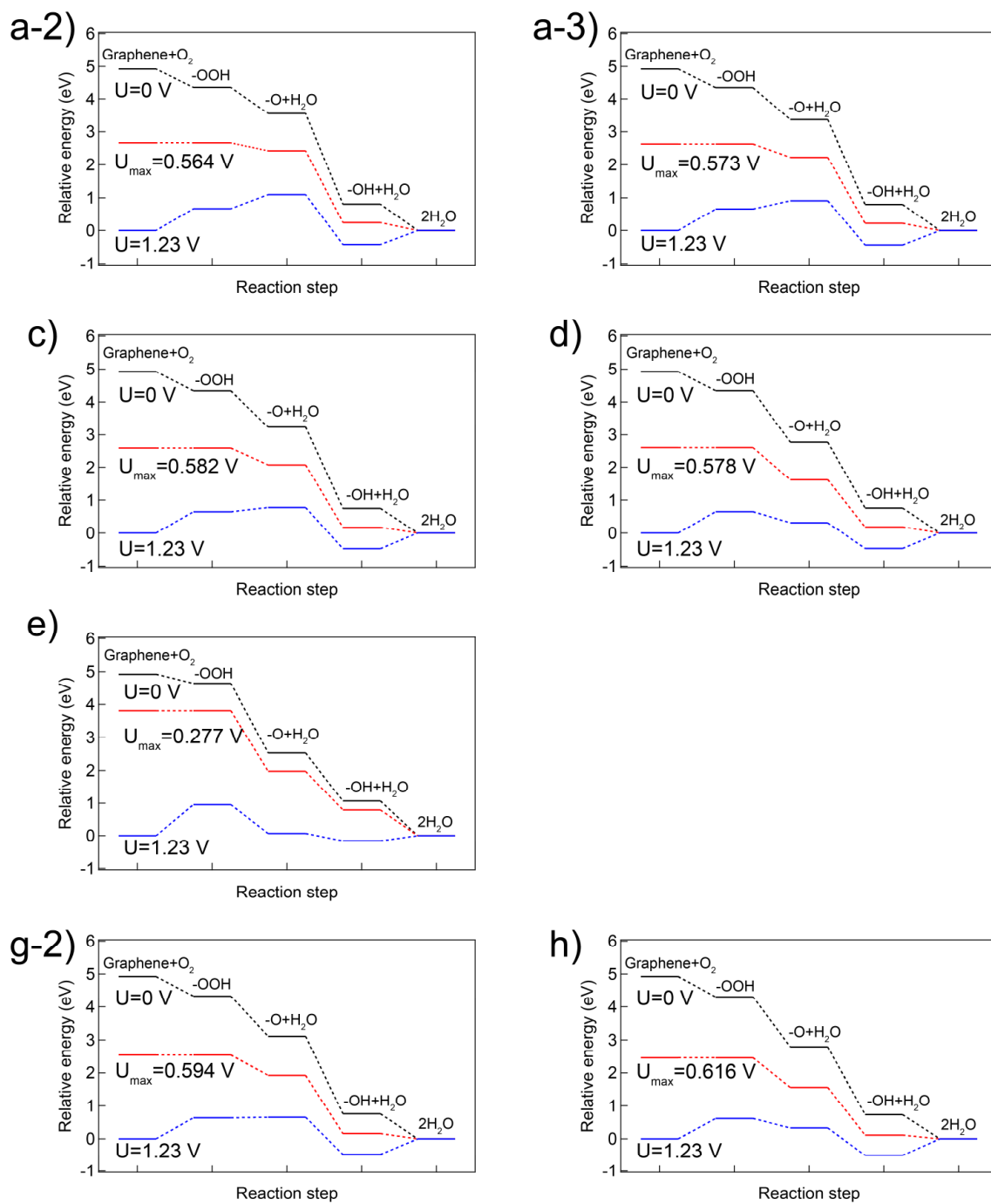


図 3.2.3 各吸着サイトのエネルギーダイアグラム

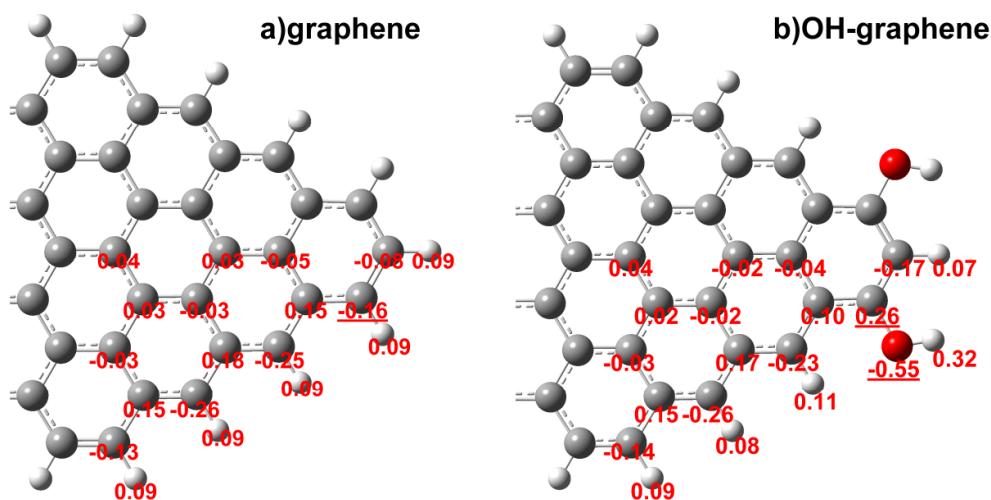


図 3.2.4 graphene と OH-graphene の各原子の電荷

3.2.4 結言

3.2 節ではヒドロキシ基を graphene 末端に導入することによる、触媒性への影響について調査した。4 電子反応において系のエネルギーが常になるときの最大の電位を比較すると、graphene にヒドロキシ基を導入することによって電位が高くなることが分かった。つまり、ヒドロキシ基を導入することで酸素還元電位が貴な方向に移動し、触媒性が向上することが分かった。窒素やホウ素のみならず酸素についても、graphene に組み込むことができれば、触媒性が向上することが明らかとなった。

参考文献

- [1] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jónsson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 17886-17892.

3.3 カーボン系触媒の実現に向けて課題と解決策

3.3.1 有機溶媒中におけるソリューシヨンプラズマによるナノカーボン合成機構

3.3.1.1 緒言

カーボン系触媒では、graphene にヘテロ元素をドーピングすることによって触媒性を発現すると考えられているが、触媒性を発現する構造を精密に合成することは難しい。ソリューシヨンプラズマによるカーボン合成は化学蒸着法や熱分解法に比べ合成速度が速いことが特徴である。さらに、生成物の構造を制御することが可能になれば、カーボン触媒合成において有力な合成方法となる。しかし、現時点ではカーボンの構造を精密に制御できていない点が課題である。その原因として、ソリューシヨンプラズマによるカーボン合成機構が明らかになっていないことが挙げられる。構造を精密に制御するためには、カーボン合成の反応機構を明らかにする必要があるため、3.3.1 項ではソリューシヨンプラズマによるカーボン合成機構の解明を目的に研究を行った。

溶液の原料からカーボン材料になる反応経路は二種類ある。一つ目は、気化した溶液と、溶液の分解物から構成されているプラズマ部分を通り生成される経路で、ガスの温度は 4000 K に達する。二つ目はプラズマ-溶液界面を通る経路であり、イオン温度は室温程度であるが、電子温度は有機溶媒を活性化するには十分な温度を維持していると考えられる。ソリューシヨンプラズマで合成したナノカーボンの構造と組成は、原料物質の構造を残しているため、ナノカーボンは、プラズマ-溶液界面で合成されていると考えられる。もし、プラズマ中心での反応が主な反応経路だとすると、生成物の構造や組成はよりランダムで複雑になると予想される。しかし、これらのナノカーボンの反応機構の詳細は明らかになっていない。

3.3.1 項では、ソリューシヨンプラズマによるナノカーボン合成の反応経路について研究を行った。反応経路を明らかにするために、原料物質として直鎖状分子と環状分子を用いた。生成物はガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)と X 線回折(XRD)法、ラマン分光分析により解析し、第一原理計算も適用して反応経路を解析した。そして、原料物質からナノカーボンが合成される時の中間物質を推定し、考察した。

3.3.1.2 実験方法

カーボン材料はソリューションプラズマにより合成した。図 3.3.1 にプラズマ装置の概略図を示す。バイポーラパルス電源(栗田製作所, MPP-HV04 4kV)を用いプラズマを生成した。電極は直径 1 mm のタングステン棒を用い、側面をセラミックの絶縁体で覆った。繰り返し周波数は 15 kHz、パルス幅は 0.4 μ s、電極間距離は 0.5 mm とした。プラズマの状態は発光分光分析(Ocean Optics Co. Ltd., USB2000+) により評価した。原料物質として、ヘキサン(>96.0 %; 関東化学)、n-ヘキサデカン(>98.0 %; 関東化学)、シクロヘキサン(>99.5 %; 関東化学)、ベンゼン(>99.5 %; 関東化学)を使用した。一度の合成で 250 mL の原料物質を用い、20 分間放電した。ソリューションプラズマによりカーボン材料を合成した後、ポアサイズ 0.1 μ m の親水性 PTFE フィルター(Merck Millipore Co. Ltd., Omnipore JVWP04700)を用いた吸引ろ過により溶媒を除去し、カーボン粉末を得た。その後、100 $^{\circ}$ C の大気雰囲気恒温槽(ADVANTEC, DRA330DA)でカーボン粉末を完全に乾燥させた。カーボン粉末の質量は、電子天秤(AND, HR-200)により測定した。

XRD パターンは、Cu K α 線($\lambda=0.15406$ nm)を用いた X 線回折装置(Rigaku Co. Ltd., Smartlab)を用い、45 kV、200 mA の条件で得た。ラマン分光分析(JASCO Co. Ltd., NRS-1000)は 532 nm のレーザーにより行った。

カーボン合成における中間体物質は、GC/MS 装置(JEOL JMS-Q1050GC)により確認した。カラムに 30 m HP-5 (Agilent Technologies, 19091J-413)を用い、キャリアガスはヘリウムガス 1.4 mL/min とした。サンプル 0.2 μ L をスプリットレスでシリンジにより注入し、注入口温度は 350 $^{\circ}$ C とした。カラム温度は 40 $^{\circ}$ C から 300 $^{\circ}$ C まで 5 $^{\circ}$ C/min で昇温した。質量分析計は 20 から 600 の質量数を測定した。ベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサンのサンプルは、ソリューションプラズマ処理した後の溶液を 85 $^{\circ}$ C の大気雰囲気恒温槽で 10 倍に濃縮したものを測定した。また、原料物質の反応性を解析するために、Gaussian09 を用いて密度汎関数法による計算を行った。相関交換汎関数は B3LYP を使用し、C と H の基底関数は 6-31G(d)を用いた。

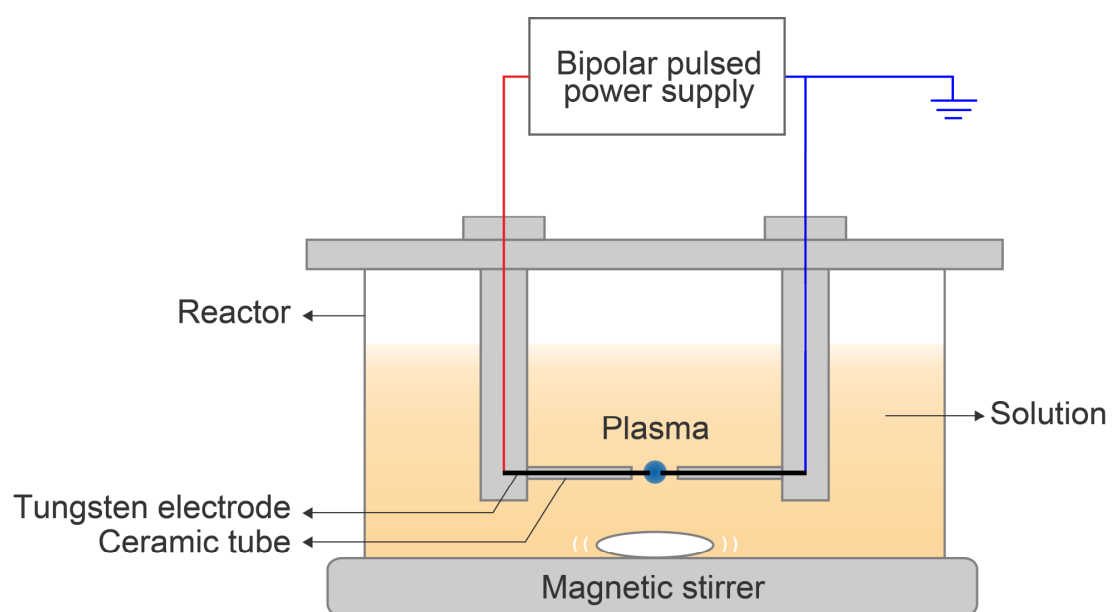


図 3.3.1 プラズマ装置の概略図

3.3.1.3 結果と考察

ヘキサンとヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼンを用いて、ソリューションプラズマによりナノカーบอนを合成した。図 3.3.2 に、20 分放電後のナノカーบอนの質量から算出した、ナノカーบอนの合成速度を示す。ヘキサンとヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼンからのナノカーบอนの合成速度はそれぞれ、 1.6×10^{-4} g/min、 3.7×10^{-4} g/min、 3.1×10^{-4} g/min、 98.6×10^{-4} g/min であった。環状分子から合成したナノカーบอนの合成速度は、直鎖状分子からの合成速度に比べ大きかった。特にベンゼンの場合には他の 3 つの分子に比べ極端に大きいことが分かる。この結果は、ソリューションプラズマでは、環状分子の π 結合がナノカーボン合成を促進していることを意味している。

次に、直鎖状分子と環状分子から合成したナノカーบอนの結晶性を評価するために、XRD とラマン分光による測定を行った。その結果を図 3.3.3 と図 3.3.4 にそれぞれ示す。図 3.3.3 を見ると、すべての XRD パターンで $2\theta = 24^\circ$ 付近にグラファイト(002)面のブロードなピークが観測された。これらのピークの角度は分子によって異なるため、(002)面の面間隔を計算すると、ヘキサンとヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼンから合成したナノカーบอนの面間隔はそれぞれ、0.357 nm、0.371 nm、0.365 nm、0.386 nm であった。ヘキサンから合成したナノカーบอนの面間隔は高配向性熱分解グラファイトのもの(0.3354 nm)に近いことが分かった。これは、ベンゼンから合成したナノカーボンより、ヘキサンから合成したナノカーボンの方が、結晶性が高いことを示している。図 3.3.4 のラマンスペクトルを見ると、D バンドと G バンドのピークがそれぞれ 1350 cm^{-1} 付近と 1590 cm^{-1} 付近に存在することが分かる。D バンドは面内への sp^3 結合の混入や欠陥による対称性の乱れにより現れるピークであり、G バンドはグラファイトの六員環における面内伸縮振動によるピークである。この D バンドと G バンドのピーク比である $I(\text{D})/I(\text{G})$ は結晶性の指標となっており、 $I(\text{D})/I(\text{G}) = 0$ は単結晶のグラファイトを示す。ヘキサンとヘキサデカンから合成したナノカーบอนの $I(\text{D})/I(\text{G})$ 比は、それぞれ 0.933 と 0.894 であった。一方、シクロヘキサンとベンゼンから合成したナノカーบอนの $I(\text{D})/I(\text{G})$ 比は、それぞれ 0.978 と 0.984 であった。つまり、 π 結合を持つ環状分子におけるカーบอนの生成速度が直鎖状分子に比べ早い、環状分子から合成したナノカーボンより、直鎖状分子から合成したナノカーบอนの結晶性が高いことが明らかとなった。

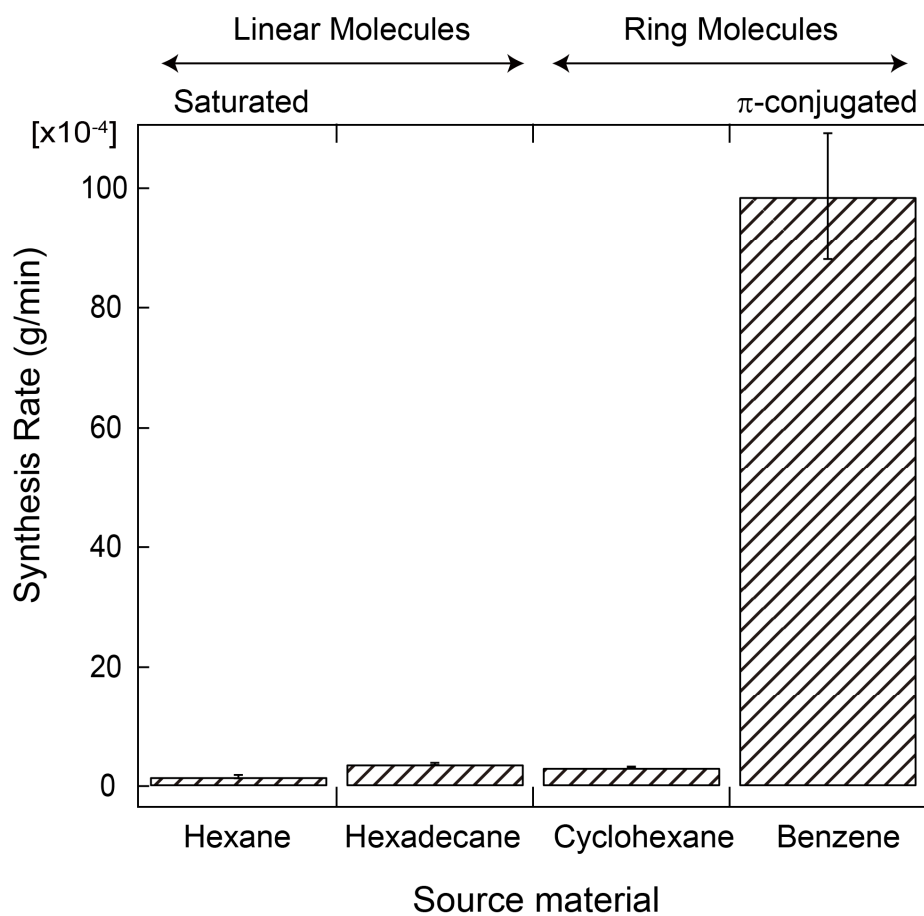


図 3.3.2 原料物質とナノカーボンの合成速度の関係

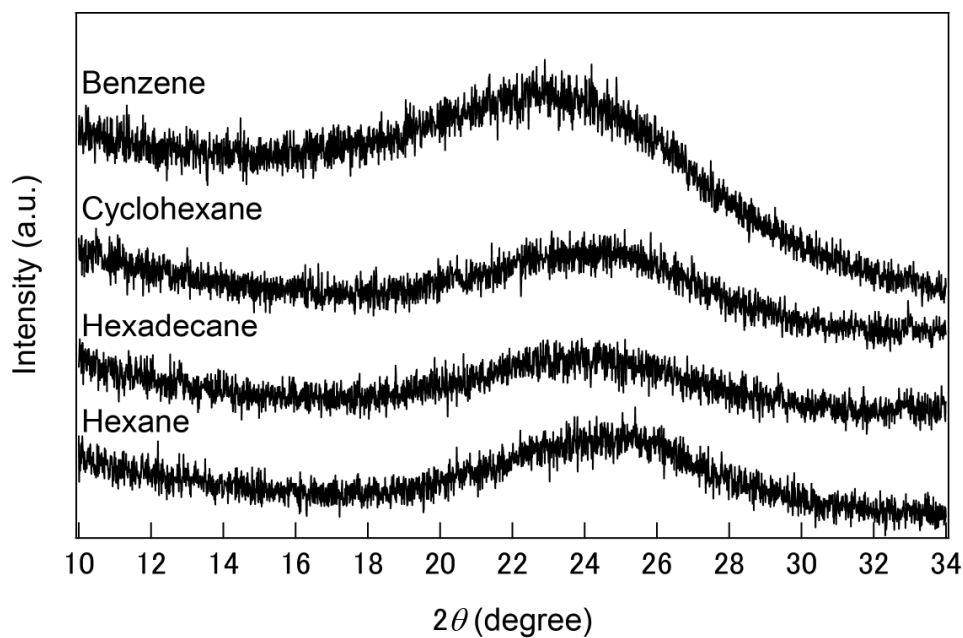


図 3.3.3 各ナノカーボンの XRD パターン

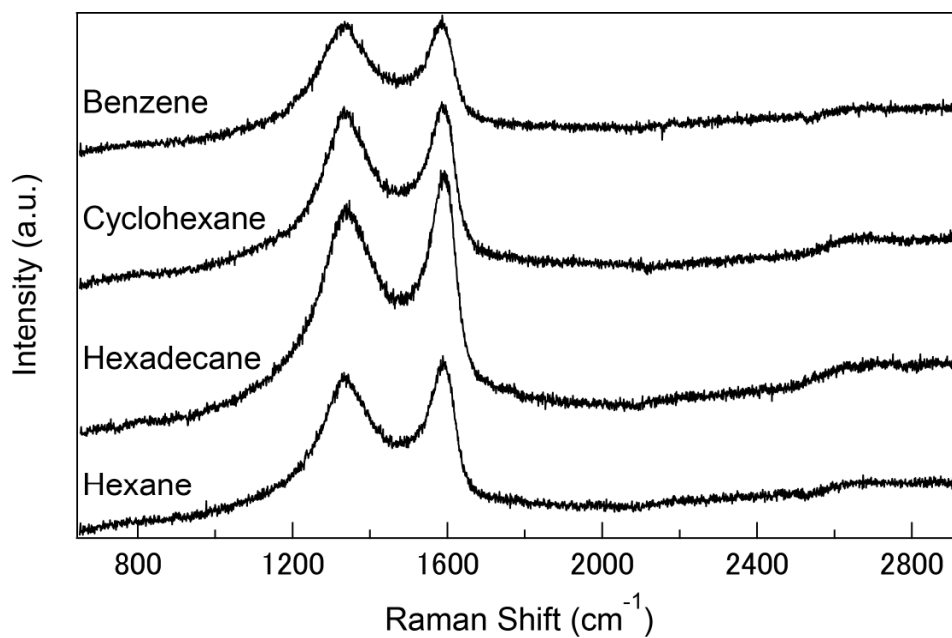


図 3.3.4 各ナノカーボンのラマンスペクトル

図 3.3.5 に、GC/MS によるソリューションプラズマ処理後の溶液の分析結果を示す。また、表 3.3.1 と表 3.3.2 に、GC/MS スペクトル中の番号と対応する直鎖状構造の分子 (L1)–(L15) と、環状構造の分子 (R1)–(R34) をそれぞれ示す。ヘキサンから生成した分子は、(R1)、(R2)、(R6)、(R8)–(R13)、(R16)、(R17) であった。ヘキサデカンから生成した分子は、(L1)–(L15) であった。シクロヘキサンから生成した分子は、(R3)–(R14) と (R16)–(R19) であった。最後に、ベンゼンから生成した分子は、(R3)、(R4)、(R6)、(R9)–(R13)、(R15)–(R34) であった。直鎖状分子(ヘキサンとヘキサデカン)から生成した分子は、小さな直鎖状分子と、環が 1 つか 2 つ連なった分子であった。特にヘキサンの場合、ナフタレンやビフェニレン等の環状物質が観察され、ヘキサンがこれらの π 結合を持った分子に変換されたことを示している。一方、ヘキサデカンの場合、短いオレフィン分子が観察され、その強度は長いオレフィン分子より大きい。これらの分子はプラズマによりヘキサデカンが分解された結果であると考えられる。対照的に、環状分子(シクロヘキサンとベンゼン)の場合、最大で環が 6 つ連なった分子が観察された。ピーク強度の比較から、これらはオレフィン分子を介して生成されたのではなく、ベンゼンやシクロヘキサンから直接生成されたと考えられる。恒温槽での濃縮の影響を確かめるために、純粋なベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサンを恒温槽で同様に濃縮して分析したが、新たな生成物は確認されなかった。

次に、プラズマの状態とプラズマによる生成物との関係を考察するために、プラズマの発光分光分析を行った。その結果を図 3.3.6 に示す。すべてのスペクトルにおいて、 H_α と H_β 、 C_2 に起因するピークが観察された。これらのピークの強度比はすべての原料物質で同じであった。さらにバックグラウンドの形もほぼ同じであった。つまり、プラズマ中心におけるプラズマ温度と活性種は原料物質によらず、ほぼ一定であると言える。黒体輻射に関するウィーンの変位則^[1]より、プラズマ中心の温度は 4000–5000 K であると近似された。この温度は、有機分子からグラファイトを十分に形成できる温度である。

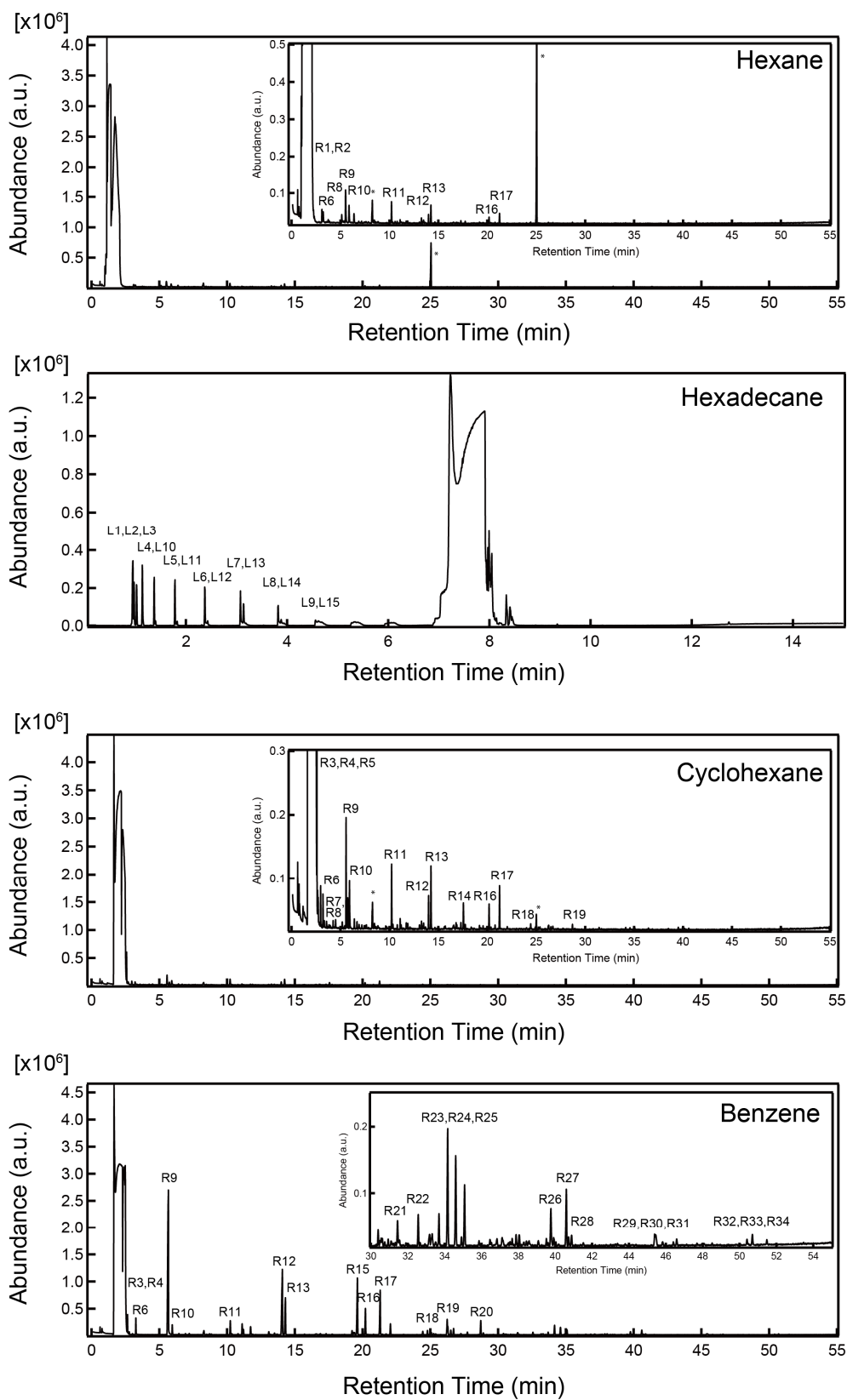


図 3.3.5 GC/MS スペクトル

表 3.3.1 GC/MS スペクトル中の直鎖状構造の分子

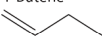
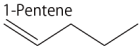
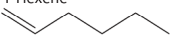
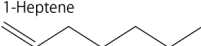
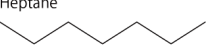
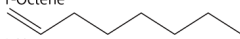
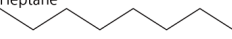
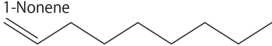
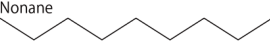
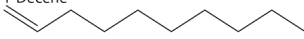
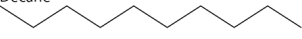
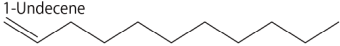
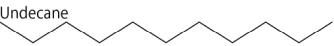
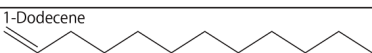
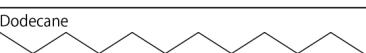











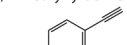





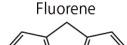
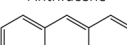
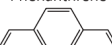
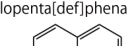
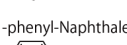
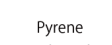
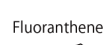

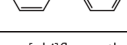
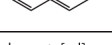

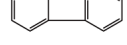
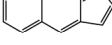

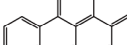
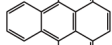
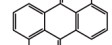
C numbers		Strucutres with Symbolic Numbers for Liniar Molecules	
C4	L1)	1-Butene 	
C5	L2)	1-Pentene 	
C6	L3)	1-Hexene 	
C7	L4)	1-Heptene 	L10) Heptane 
C8	L5)	1-Octene 	L11) Heptane 
C9	L6)	1-Nonene 	L12) Nonane 
C10	L7)	1-Decene 	L13) Decane 
C11	L8)	1-Undecene 	L14) Undecane 
C12	L9)	1-Dodecene 	L15) Dodecane 

表 3.3.2 GC/MS スペクトル中の環状構造の分子

C numbers		Structures with Symbolic Numbers for Ring Molecules			
C6	R1)	Methylcyclopentane 	R2)	Cyclohexane 	
C7	R3)	Methylcyclohexane 	R4)	Ethylcyclohexane 	R5) Norbornane 
					R6) Toluene 
C8	R7)	Ethylcyclohexane 	R8)	Ethylbenzene 	R9) Phenylethyne 
					R10) Styrene 
C9	R11)	Indene 			
C10	R12)	1,4-Diethynylbenzene 	R13)	Naphthalene 	
C12	R14)	1,1'-Bicyclohexyl 	R15)	Biphenyl 	R16) Biphenylene 
					R17) Acenaphthylene 
C13	R18)	Fluorene 			
C14	R19)	Anthracene 	R20)	Phenanthrene 	
C15	R21)	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene 			
C16	R22)	1-phenyl-Naphthalene, 	R23)	Pyrene 	R24) Fluoranthene 
					R25) 1,1'-(1,3-butadiyne-1,4-diyl) bis-Benzene 
C18	R26)	Benzo[ghi]fluoranthene 	R27)	Cyclopenta[cd]pyrene 	R28) Triphenylene 
C20	R29)	Benzo[a]pyrene 	R30)	Benzo[e]pyrene 	R31) Perylene 
C22	R32)	Benzo[ghi]perylene 	R33)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene 	R34) Dibenzo[def,mno]chrysene 

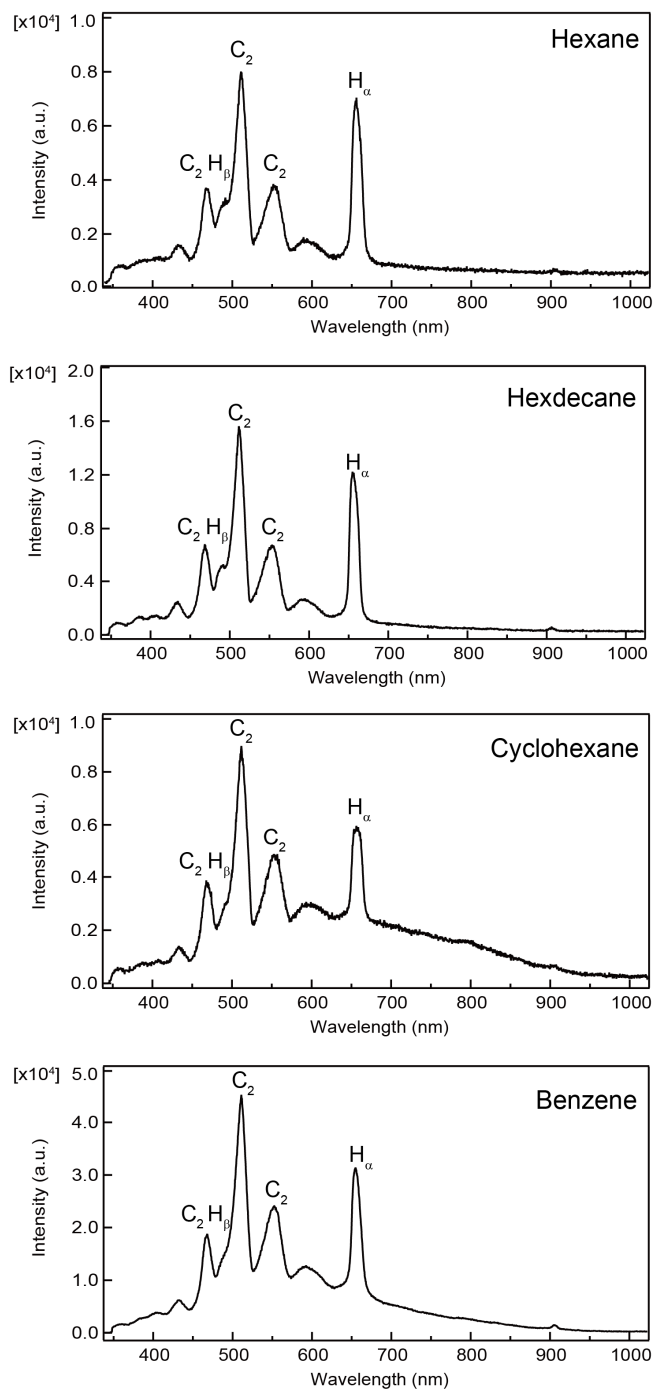


図 3.3.6 発光分光スペクトル

図 3.3.7 に、モノマーからグラフェンを含む多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)への 2 つの反応経路を示す。1 つ目の反応経路(Reaction path 1)はプラズマ中心から合成される経路である。溶液は電極間の強い電場により気化し、電極間に気相の場を形成する。そして、その気相は、絶縁破壊の後、プラズマになる。プラズマ中では、熱分解による合成法と同様に、ほとんどの有機分子は完全に分解される。OES による分光結果が、H 原子と C₂ 分子がプラズマ中の主な生成物であることを示している。C₂ 分子は、4000–5000 K という高温下で結合反応を起こしナノカーボンを形成していく。最終的には、グラファイトやグラフェン、六員環が連なった構造^[2]となる。また、C₂ 分子はプラズマ–溶液界面にも存在する。界面の温度は溶液の温度に近いので、C₂ 分子が水素化し C₂H₂ や C₂H₄ となる。これらはガスとしてプラズマから脱離するのみならず、ヘキサンやヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼン等の溶液分子とも反応し、重合する。2 つ目の反応経路(Reaction path 2)は温度の低い、プラズマ–溶液界面を通る経路である。ソリューションプラズマのような溶液中の非平衡プラズマでは、プラズマ状態を維持するために、プラズマに電子を供給する二次電子が必要である。一般的には、二次電子は金属の電極から供給されるが、ソリューションプラズマの場合、溶液も電極の役割を果たす^[3,4]。これにより、プラズマは溶液や溶液中の分子からも二次電子を得られるようになる。そして、二次電子の放出により、カチオンラジカルがプラズマ–溶液界面に生成する。溶液中のプラズマの体積は小さいため、カチオンラジカルの生成が優先的に起こり、この反応経路(Reaction path 2)が Reaction path 1 より有利であると考えられる。Reaction path 2 では、有機分子やモノマーは Reaction path 1 のように分解することなく合成していく。

直鎖状分子を原料物質として用いたとき、ナノカーボンの合成速度は環状分子を用いたときと比べて小さく、生成物の結晶性は環状分子を用いたときより高かった。この結果は、直鎖状分子の場合、ナノカーボンはプラズマ中心で合成されていることを示している。一方で、環状分子の中でも、ベンゼンを原料物質として用いたとき、ナノカーボンの合成速度が非常に大きかった。これは、ベンゼンは π 結合を持っており、ベンゼンラジカルカチオンが容易に生成されたからだと考えられる。このベンゼンラジカルカチオンは多環芳香族炭化水素の重要な中間体として知られている^[5–15]。一般には生成に触媒が必要なベンゼンラジカルカチオンを、ソリューションプラズマでは生成できると考えられる。

カチオンラジカルの生成について議論するために、ヘキサンとヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼンを第一原理計算により計算した。各分子の状態密度を図 3.3.8 に、最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)を図 3.3.9 に示す。

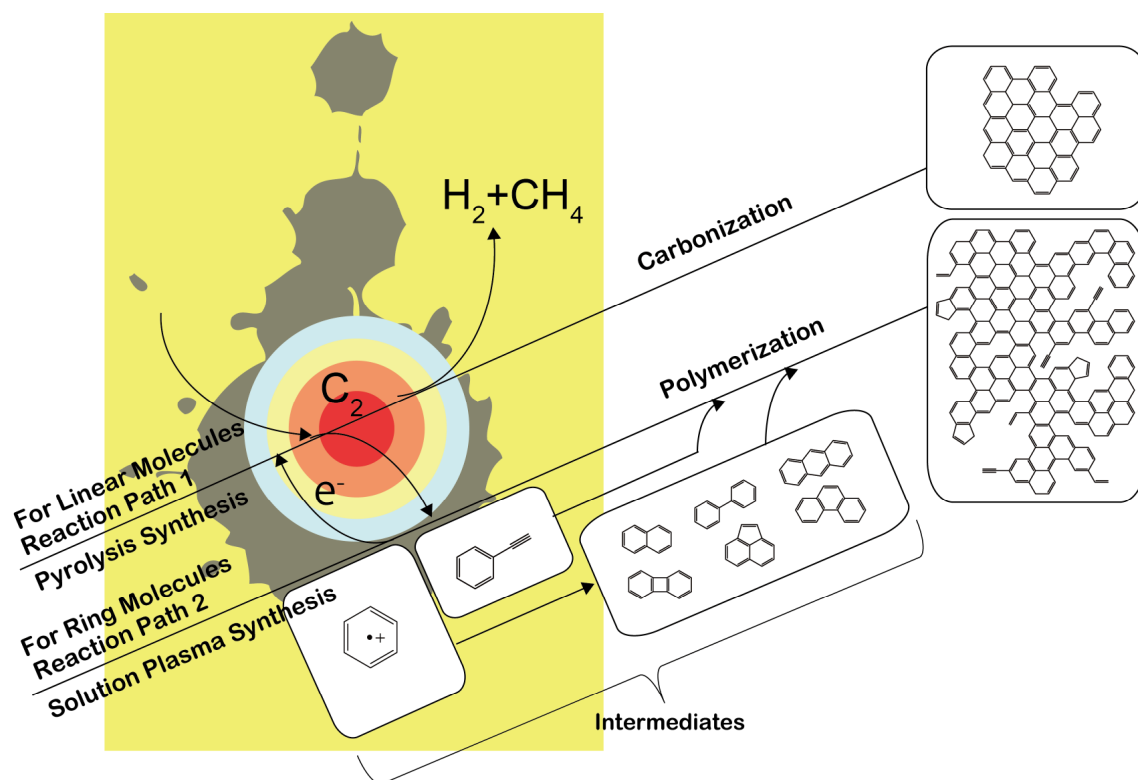


図 3.3.7 ナノカーボン合成の反応経路図

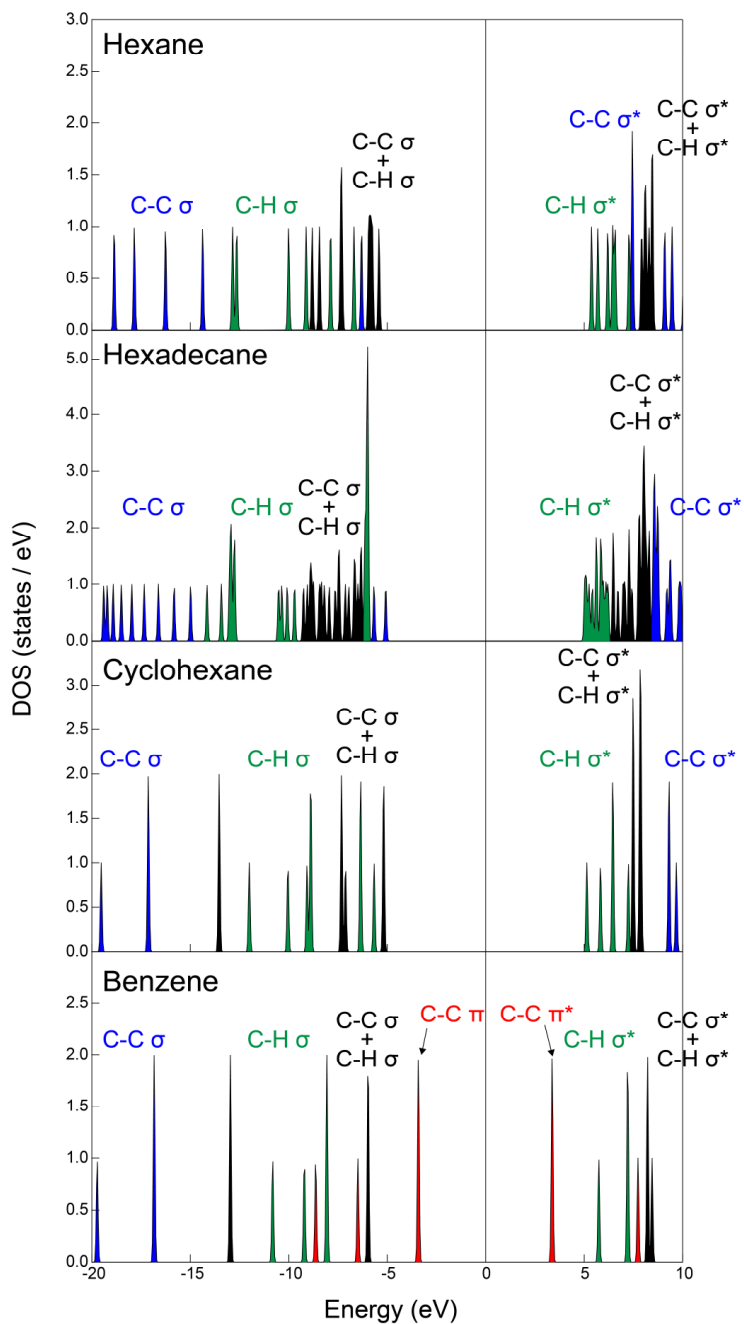


図 3.3.8 各分子の状態密度

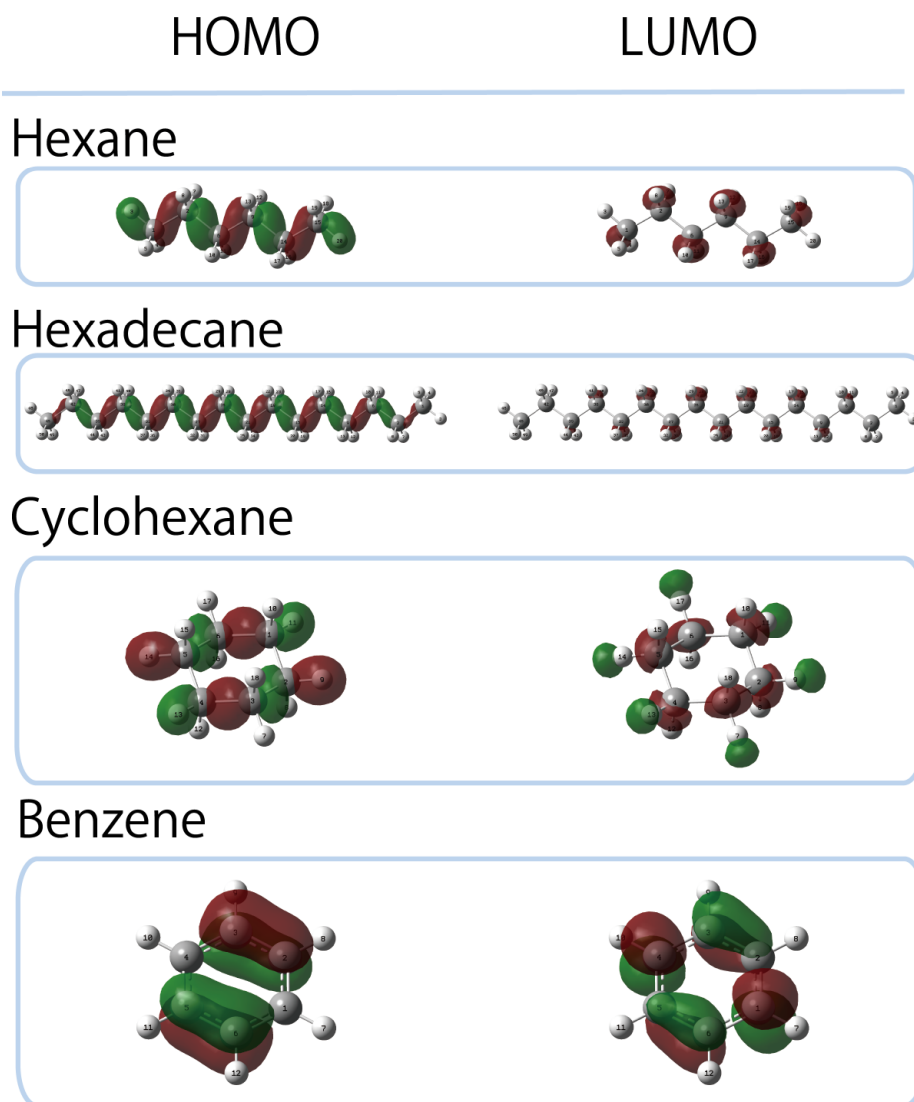


図 3.3.9 各分子の HOMO・LUMO の軌道

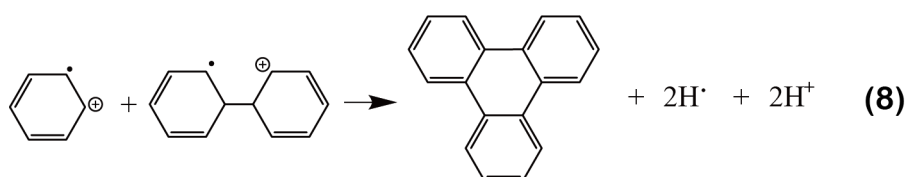
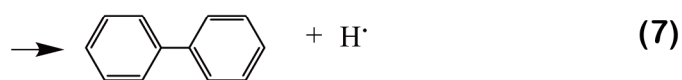
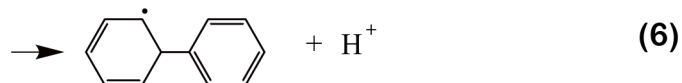
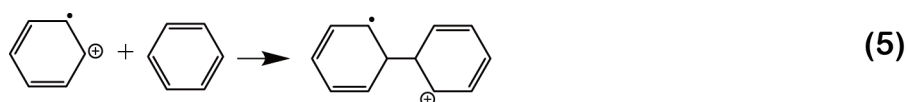
図 3.3.8 では、電子状態密度を C-C の π 結合性軌道と π 反結合性軌道(赤)、C-C の σ 結合性軌道と σ 反結合性軌道(青)、C-H の σ 結合性軌道と σ 反結合性軌道(緑)に分類して、色分けして示した。C-C の σ 結合と C-H の σ 結合が混在している軌道は黒色で示した。計算の結果より、直鎖状分子の場合、プラズマ中で C-C 結合と C-H 結合が切れることが分かる。これらの結合は安定であるため、この分解が起きるのはプラズマ-溶液界面ではなくプラズマ中である。さらに、図 3.3.9 のヘキサンとヘキサデカンの HOMO と LUMO を見ると、電子は一様に分布しているため、これらの分子は熱反応を通じてランダムに分解していくと考えられる。その結果、図 3.3.5 のヘキサデカンの GC/MS の結果を見ると様々なオレフィン分子が存在している。これらのオレフィン分子や CH_2 分子は、長時間の放電によって、最終的には C_2H_2 や C_2H_4 となり、シクロヘキサンやベンゼンを形成する。(reactions (1)–(3))



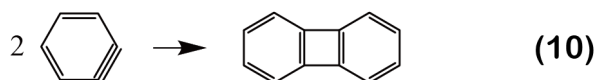
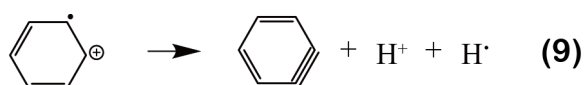
シクロヘキサンの場合、C-H の脱離が優先的に起こり、ベンゼンのような π 結合を持った分子が形成される。ソリューションプラズマの系では、合成されたカーボンが活性炭触媒として働き、脱水素化の反応を促進したと考えられる^[6]。(reactions (4))



対照的に、ベンゼンの場合、 π 結合の結合性軌道と反結合性軌道がフェルミエネルギーに近いいため、ベンゼンの反応性はとても高い。電気化学における電気二重層と同じプラズマシースの電位によって、 π 軌道の電子は、 π^* 軌道へ容易に励起される。さらに、プラズマ-溶液界面で、イオンや電子等の粒子と衝突することによって励起した電子が放出される。このように、プラズマ-溶液界面における電子の励起と放出によって、ベンゼンラジカルカチオンが生成される。ベンゼンラジカルカチオンは多環芳香族炭化水素の重要な中間体であり、ビフェニルやトリフェニレンが合成される。(reactions (5)–(8))



一般的には、ベンゼンラジカルカチオンによる重合反応は早く、ベンゼンラジカルカチオンは、プラズマシースにより、プラズマ-溶液界面で連続的に生成される。また、*o*-ベンゼンやビフェニレンも合成される。(reactions (9), (10))



以上のように、プラズマ中と、プラズマ-溶液界面という2つの反応場によって、ベンゼンを原料物質としたときの高いナノカーボン合成速度を説明することができる。

3.3.1.4 結言

3.3.1 項では、ソリューションプラズマを用いた、ヘキサンとヘキサデカン、シクロヘキサン、ベンゼンからのナノカーボン合成経路について調査した。反応経路を明らかにするために、原料物質を直鎖状分子と環状分子に分類した。GC/MS 分析により、直鎖状分子は短いオレフィンに分解されるのに対し、環状分子は主に重合反応が進行することが分かった。環状 π 共役分子では、ベンゼンラジカルカチオンを通して重合が進み、ベンゼン環が 2 つや 3 つ連なった分子が合成されていた。また、環状分子から合成したナノカーボンに比べ、直鎖状分子から合成したナノカーボンの結晶性が高かった。この結晶性の違いは反応経路が異なることに起因している。直鎖状分子から生成したナノカーボンは、温度の高いプラズマ中央で発生した C_2 分子のような小さい分子から合成されており、これは熱分解による合成法と似ている。一方、環状分子から生成したナノカーボンは、プラズマ-溶液界面で形成されたベンゼンラジカルカチオンを中間体として合成されており、重合反応と類似している。これらの反応経路の違いが結晶性に影響を及ぼしている。上記の反応経路を確かめるために、原料物質の反応性を第一原理計算により評価した。直鎖状分子の場合、C-C 結合や C-H 結合の分解が優勢であるのに対し、環状分子の場合、 π 電子の励起が主反応であった。分子からの電子放出が二次反応として起こった結果、カチオンラジカルが形成しナノカーボン合成の中間体として機能したと考えられる。

参考文献

- [1] P. Atkins, J. D. Paula, アトキンス物理化学(上) 第8版, 東京化学同人, 2009.
- [2] S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 343–349.
- [3] K. Baba, T. Kaneko and R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 201501.
- [4] T. Kaneko, Q. Chen, T. Harada and R. Hatakeyama, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, **20**, 034014.
- [5] M. Sevilla and A. B. Fuertes, *Carbon*, 2009, **47**, 2281–2289.
- [6] D. K. Bohme, S. Wlodek, J. A. Zimmerman and J. R. Eyler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1991, **109**, 31–47.
- [7] P. O. Momoh, S. A. Abrash, R. Mabrouki and M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12408–12409.
- [8] A. R. Soliman, A. M. Hamid, I. Attah, P. Momoh and M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 155–166.
- [9] R. W. Holman, M. D. Rozeboom, M. L. Gross and C. D. Warner, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 6235–6244.
- [10] R. W. Holman, C. D. Warner, R. N. Hayes and M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3362–3368.
- [11] H. Mohan and J. P. Mittal, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 379–383.
- [12] A. Matsuura, T. Nishinaga and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10007–10016.
- [13] R. Delaunay, M. Gatchell, P. Rousseau, A. Domaracka, S. Maclot, Y. Wang, M. H. Stockett, T. Chen, L. Adoui, M. Alcamí, F. Martin, H. Zettergren, H. Cederquist and B. A. Huber, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 1536–1542.
- [14] H. Richter and J. B. Howard, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 2000, **26**, 565–608.
- [15] D. S. N. Parker, F. Zhang, Y. S. Kim, R. I. Kaiser, A. Landera, V. V. Kislov, A. M. Mebel and A. G. G. M. Tielens, *P. Natl. Acad. Sci.*, 2012, **109**, 53–58.
- [16] O. Yasukazu, Y. Yoshishige and O. Tetsuo, *J. Japan Petrol. Inst.*, 1979, **22**, 164–169.

3.3.2 有機溶媒中におけるソリューシヨンプラズマによるナノカーボンの構造制御

3.3.2.1 緒言

触媒において重要な要素は触媒性と活性サイトの数である。触媒性は酸素還元反応の過電圧をどれだけ小さくできるかであり、燃料電池の起電力に影響を与える。触媒性を向上させるためには酸素還元反応を容易に引き起こすことができるサイトを形成させることが重要である。一方で、活性サイトの数は電流密度に影響を与える。触媒性が高い材料でもその活性サイトが少ないと燃料電池から取り出せる電流密度が小さくなり、触媒として用いることができない。活性サイトを多くするためには比表面積を大きくするか、活性サイトの密度を高くする必要がある。カーボン系触媒では、ヘテロ原子の位置や密度が触媒性に影響を与えるため、活性サイトの密度を高くしようとすると、その触媒性も変化する可能性がある。したがって、比表面積を大きくする方向で研究を進める方が適切である。

比表面積を増加させるためには、粒子径、細孔径等の形状に関するパラメータ制御が重要であることが知られている。拡散律速下での大電流で電池を使用する場合には、特にこの形状が重要である。様々な過去の研究より、細孔径が数十ナノメートルで、比表面積が可能な限り大きいカーボンが電極材料として良いとされている。表 3.3.3 に、既販あるいは既存のカーボン材料の比表面積と細孔径の関係を示す。一般的に、細孔径が小さくなるに従い、比表面積は増加する。しかし、バルカン XC-72 とケッチェンブラックを比べると、ケッチェンブラックの方が粒径も比表面積も大きい。これは、ケッチェンブラックの多孔度が高いことに起因しており¹⁾、三次元構造を制御することでも比表面積が増加することを示している。つまり、細孔径の減少と三次元構造の形成の双方が比表面積の増大に向け重要となる。このため、近年では、ナノ鑄型炭素化法が検討されるようになってきた。この方法は、ナノサイズの鑄型により制御された空間内において有機物の炭素化を行った後、ナノ鑄型を除去し、カーボンを得る方法であり²⁻⁵⁾、使用する鑄型の種類や構造を変化させることにより、カーボン構造のナノメートルレベルでの空間制御が可能となる。メソポーラスシリカを鑄型とする手法は無機鑄型炭素化法と呼ばれているが、シリカ細孔内で、ショ糖などのカーボン源を濃硫酸で脱水、炭素化を繰り返し行うのみならず、シリカの鑄型をフッ化水素酸で除去する必要がある、プロセスが煩雑である。また、有機鑄型を用いる方法では、有機鑄型が熱に弱いことカーボン源の選択性が著しく低いという欠点がある。ソリューシヨンプラズマは、溶液中の非平衡プラズマであり、溶液と溶媒の組み合わせに

より、様々な材料合成が可能な新しい材料合成場である。これまでに、溶液の温度上昇を防ぎ、溶液中にプラズマを生成することに成功しており^{8,9)}、その化学反応場を利用した材料合成に関する研究が進められてきた。現在までに、金ナノ粒子¹⁰⁻¹²⁾や銀ナノ粒子¹³⁾、金ナノ粒子複合材料¹⁴⁾の合成、カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボン材料の表面処理¹⁵⁾、糖類の分解¹⁶⁾、メソポーラスシリカの合成¹⁷⁾、ナノカーボン材料の合成¹⁸⁾、グラファイトのスパッタによるグラフェンの合成¹⁹⁾、ヘテロカーボン材料の合成^{20, 21)}等が報告されている。このソリューションプラズマでは、細孔径をプラズマ形成条件及び溶液条件を変化させることにより、制御できることが分かっている¹⁸⁾。

3.3.2 項では、ソリューションプラズマを用いてナノカーボン材料を合成し、そのナノカーボン材料の細孔径と比表面積の制御をめざす研究を行った。具体的には、溶液内に逆ミセルを形成させたエマルジョン溶液からナノカーボンの合成を行った。ソリューションプラズマを用いた金ナノ粒子の合成では、ミセルを用いて、金ナノ粒子の粒径の制御に成功している¹¹⁾。このため、本研究では、水の周りをベンゼンが覆う構造の逆ミセルを溶液中に形成させ、逆ミセルの鋳型を維持したままナノカーボンを合成することで比表面積を制御することを目指した。

表 3.3.3 ナノカーボンの比表面積と平均細孔径

Types of nanocarbons	Specific surface area (m ² /g)	Pore diameter (nm)
Vulcan XC-72 ⁶⁾	252	10.7
Ketjen Black ¹⁾	1270	34
Mesoporous Silica Templated Carbon ²⁾	1380	3
Resorcinol-formaldehyde Templated Carbon ⁵⁾	1354	5.9
Zeolite templated carbon ⁷⁾	3600	1.3

3.3.2.2 実験方法

ソリューションプラズマの形成には、水中プラズマ用パルス電源（栗田製作所製 MPS-R06K01C-WP1-6CH）を用いた。図 3.3.10 に、ソリューションプラズマ装置の概略図を示す。電極には直径 1 mm のタングステン棒を用いた。電極間距離を 0.5 mm とし、端子間印加電圧 1700 V、繰り返し周波数 15 kHz、パルス幅を 1.0 μ s で、ソリューションプラズマの形成を行った。ベンゼン-水系溶液の作製は、ベンゼン 100 mL に対して水 50 mL を混合した。次に、ベンゼン-水-SDS（Sodium Dodecyl Sulfate）系溶液の場合は、上記溶液に所定量の SDS を混合した。この SDS の添加により、溶液中に逆ミセルが形成される。さらに、逆ミセルの粒径や構造を変化させるために、混合溶媒中の SDS の濃度を、臨界ミセル濃度 (2 mmol/L) 以下である 0 mmol/L、0.3 mmol/L と、臨界ミセル濃度以上の 2.7 mmol/L、17.0 mmol/L にした溶液をそれぞれ作製した。また、ベンゼン-（水-エタノール）-SDS 系溶液では、SDS 濃度を 2.7 mmol/L、ベンゼンの体積を 100 mL、水とエタノール混合溶液の体積を 50 mL とした。この際、水に対するエタノールの体積百分率を 0% から 100% まで変化させた。上記溶液中において、ソリューションプラズマを 10 分間形成させ、生成したナノカーボンを回収した。生成したナノカーボンは窒素ガス吸着測定装置（マイクロトラック・ベル BELSORP mini）を用いて、BET 理論 (Brunauer-Emmett-Teller 理論)²²⁾ により比表面積と平均細孔径の評価を行った。BET 理論へのフィッティングは、最小二乗法により行った。まず初めに相対圧 0.05-0.30 の間でフィッティングを行った後、相関係数が 1 でない場合には、相対圧の上限のプロットを一つずつ下げていき、相関係数がより 1 に近くなるように上限を定め、直線を求めた。平均細孔径については、まず吸着データを直線補間し、相対圧 0.990 における吸着量から全細孔容積を求め、吸着質の分子量と密度を用いることで算出した。生成したカーボンの構造評価を X 線回折 (Rigaku Smartlab) を用いて行い、表面モルフォロジーの観察と元素分析を電界放射型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ S-4800）を用いて行った。X 線回折の条件は、Cu K α 線を用いて 45 kV、200 mA とした。FE-SEM 観察条件は、印可電圧 15 kV、10 μ A とし、元素分析は SEM-EDS により行った。

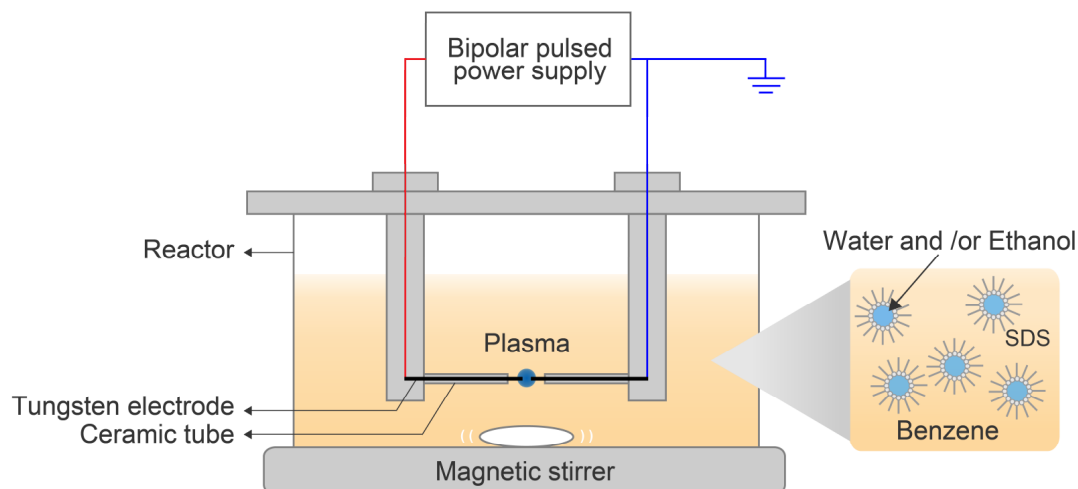


図 3.3.10 ソリューションプラズマ装置の概略図

3.3.2.3 結果と考察

ベンゼン-水-SDS 系溶液からの比表面積と細孔径

はじめに、ベンゼン溶媒 100 mL に対して水 50 mL を混合し、所定濃度に SDS を調製した溶液より、ナノカーボン材料を合成した。図 3.3.11 に FE-SEM による表面観察結果を示す。ベンゼン-水-SDS 系溶液から合成したカーボンは、ボール状のカーボンが凝集した構造であるが、SDS の濃度変化によるマイクロメートルサイズでの構造変化は見られなかった。また、X 線回折の結果より、すべての条件において、 24° 付近にグラファイトの(002)面のピークが存在し、得られたカーボンはグラファイト構造をとることが分かった(図 3.3.12)。また、元素分析の結果を表 3.3.4 上段に示す。SDS 由来のナトリウムは観察されず、硫黄の割合も低いことが分かった。酸素についてはすべてのサンプルでほぼ一定の割合で存在した。

次に、各 SDS 濃度に調製したベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの、窒素ガス吸着測定で得た吸脱着等温線を図 3.3.13 に示す。図 3.3.13 より、全ての濃度で IV 型のヒステリシスを有するため²³⁾、生成したナノカーボンの細孔は、窒素と表面で相互作用を有さないメソ孔であることがわかった。この吸脱着等温線より BET 理論により比表面積と平均細孔径を算出した。SDS 濃度に対する比表面積と平均細孔径の関係を図 3.3.14 に

示す。図 3.3.14 より、ベンゼン-水-SDS 系溶液では、生成されるナノカーボンの SDS 濃度と比表面積及び平均細孔径に明瞭な相関は見られなかった。比表面積の最大値としては、SDS 濃度 17.0 mmol/L において 243 m²/g を示した。この比表面積は、バルカン XC-72 と同程度であるが、ケッチェンブラックと比較すると、依然としてかなり小さい。また、本実験で用いた溶液が乳白色となることから、ミセルの大きさは 1 µm～10 µm 程度であることがわかる²⁴⁾。このため、ミセルの大きさがナノカーボンの比表面積に影響を及ぼさなかった原因として、生成したナノカーボンの粒径あるいは細孔径と比べ、ミセルのサイズが大きすぎたと推察した。ソリューションプラズマで合成したナノカーボンはナノメートルオーダーの粒子が凝集した構造であるため、ベンゼン-水-SDS 系溶液のミセルはナノカーボン合成時に鋳型として機能しなかったと考えられる。そこで、次項では、エタノールを追加することにより、ミセルの大きさをより小さくし、メソスケールのミセルを有するマイクロエマルションからのナノカーボン合成を検討した。

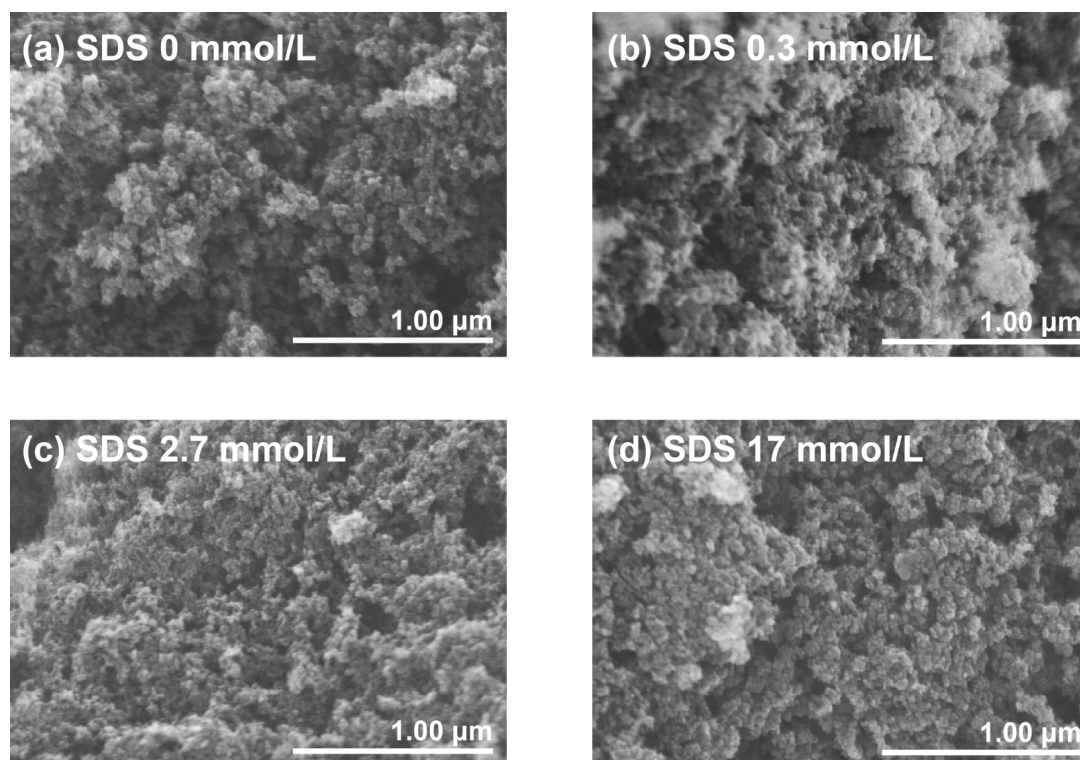


図 3.3.11 ベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボン表面の FE-SEM 像

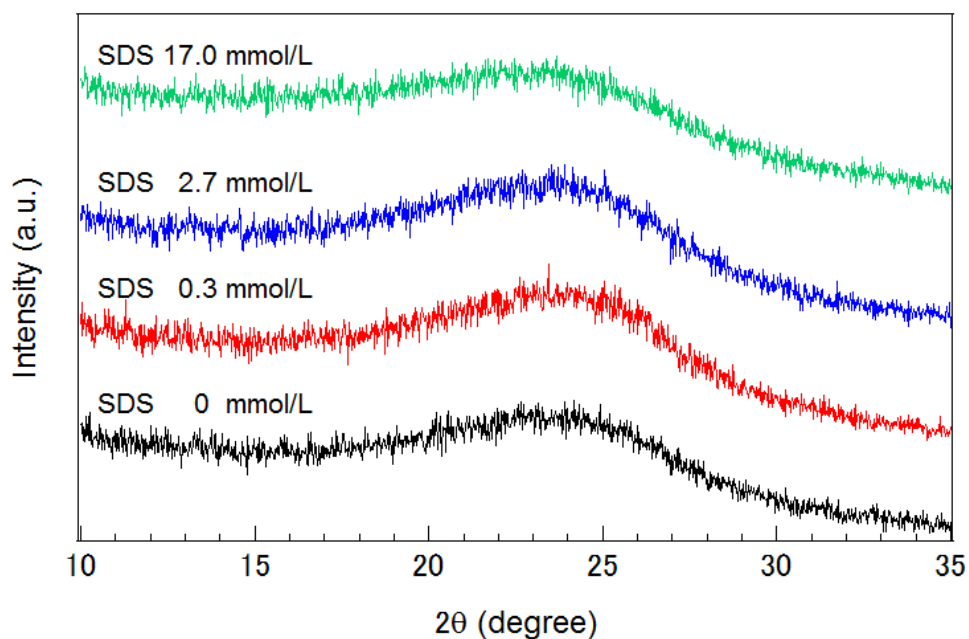


図 3.3.12 ベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの XRD パターン

表 3.3.4 ベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの SEM-EDS による元素比

Nanocarbon		C	N	O	Na	S
Benzene-Water-SDS	SDS 0 mmol/L	91.30	0.45	8.24	0.00	0.02
	SDS 0.3 mmol/L	88.68	0.25	11.03	0.00	0.04
	SDS 2.7 mmol/L	92.78	0.78	6.35	0.00	0.09
	SDS 17.0 mmol/L	91.15	0.36	8.42	0.00	0.08
Benzene-(Water-Ethanol)- SDS 2.7 mmol/L	Ethanol 0 vol%	92.78	0.78	6.35	0.00	0.09
	Ethanol 15 vol%	92.61	0.85	6.53	0.00	0.02
	Ethanol 20 vol%	94.64	0.00	5.26	0.00	0.10
	Ethanol 50 vol%	92.67	0.24	6.97	0.00	0.12
	Ethanol 75 vol%	94.07	0.87	5.00	0.00	0.07
	Ethanol 85 vol%	92.27	0.10	7.58	0.00	0.06
	Ethanol 100 vol%	92.98	1.38	5.56	0.00	0.07

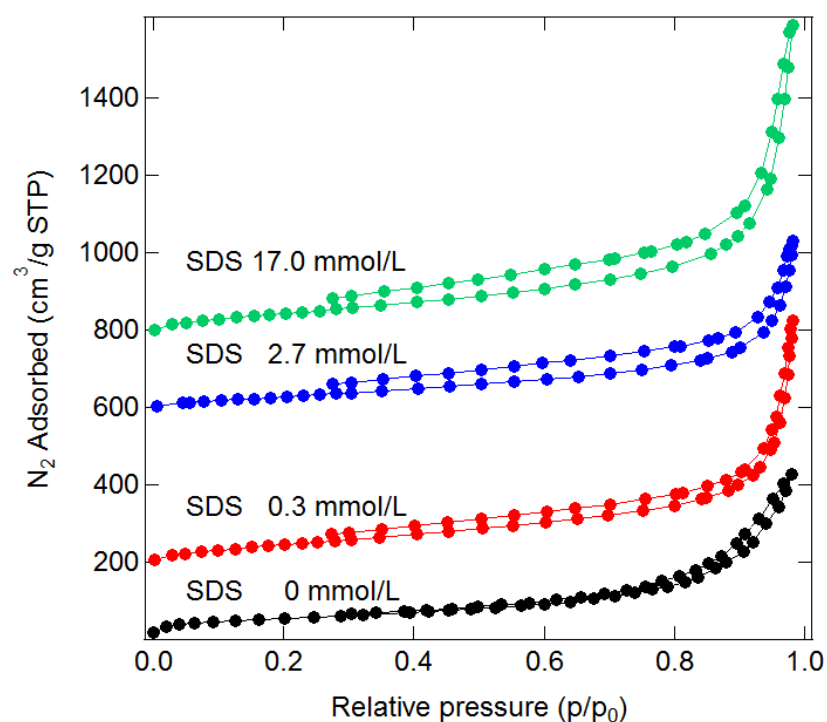


図 3.3.13 ベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの吸脱着等温線

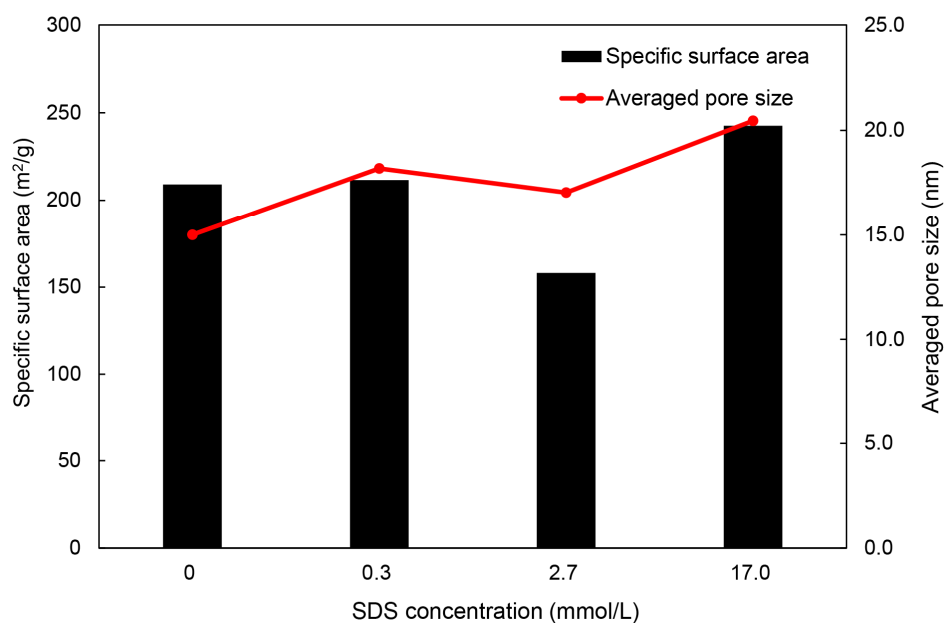


図 3.3.14 ベンゼン-水-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの吸脱着等温線

ベンゼン－（水－エタノール）－SDS 系溶液からの比表面積と細孔径

はじめに、ベンゼン溶媒 100 mL に対して水エタノール溶液 50 mL を混合し、SDS を 2.7 mmol/L となるよう調製した。SDS 濃度は臨界ミセル濃度以上でかつ SDS が過剰でない 2.7 mmol/L とした。水とエタノールの体積濃度を、水に対するエタノールの体積百分率で、0 vol%、15 vol%、20 vol%、50 vol%、75 vol%、85 vol%、100 vol%と変化させた。図 3.3.15 に、各濃度のエマルジョン溶液の光学写真を示す。写真から、0 vol%から 50 vol%までは乳白色の溶液となり、ミセル径が 1 μm から 10 μm 程度、50 vol%～85 vol%では半透明の溶液であり、ミセル径が 50 nm から 100 nm 程度、100 vol%では、透明の溶液であり、ミセル径が 10 nm から 50 nm 程度であることがわかった²⁴⁾。

上述の溶液より、ソリューションプラズマを用いてナノカーボン材料を合成した。図 3.3.16 に FE-SEM による表面観察結果を示す。ベンゼン－（水－エタノール）－SDS 系溶液から合成したカーボンも、ボール状のカーボンが凝集した構造であった。若干の粒径変化や空隙の密度の違いが見られるものの、マイクロメートルサイズでは大きな構造の変化はないと言える。また、X 線回折の結果より、ベンゼン－水－SDS 系溶液の場合と同様に 24° 付近にグラファイトの(002)面のピークが確認され、生成したカーボンがグラファイト構造を有することがわかった(図 3.3.17)。表 3.3.4 下段に示す元素分析の結果についても、ベンゼン－水－SDS 系溶液の場合と同様に、SDS 由来のナトリウムは観察されず、酸素も一定の割合で存在することが分かった。また、エタノール体積濃度が 20 wt%と 50wt%の際は、硫黄の割合がわずかに高いが、絶対的な値が小さいため、比表面積に影響を与えないと考えられる。

各 SDS 濃度に調製したベンゼン－（水－エタノール）－SDS 系溶液から生成したナノカーボンの、窒素ガス吸着測定で得た吸脱着等温線を図 3.3.18 に示す。図 3.3.18 より、エタノール添加条件下においても、全ての濃度で IV 型のヒステリシスを有し²⁴⁾、生成したナノカーボンの細孔は、窒素と表面で相互作用を有さないメソ孔であることがわかった。さらに、この吸脱着等温線を用いて、BET 理論を適用することにより比表面積と平均細孔径を算出した。エタノール体積濃度に対する比表面積と平均細孔径の関係を図 3.3.19 に示す。エタノールの体積濃度が 0 vol%から 50 vol%にかけて比表面積の増加が見られ、エタノールの体積濃度が 50 vol%の際に、比表面積は最大値 387 m²/g を示した。また、エタノールの体積濃度とカーボンの平均細孔径の関係では、体積濃度が 15 vol%から 50 vol%にかけて合成カーボンの平均細孔径は減少し、エタノールの体積濃度が 50 vol%の際に、平均細孔径は 13.5 nm を示し、細孔が最も小さくなった。50 vol%以上のエタノール添加は、比表面積の減少及び平均細孔径の増加をもたらした。以上より、50 vol%エタノール添加時において、平均細

孔径が小さくなり、さらに、生成カーボンの二次構造が発展することで、比表面積が増大したと考えられる。50 vol%エタノール添加時では、ミセルの大きさは 50 nm から 100 nm 程度であり、このミセルサイズがソリューションプラズマで生成するカーボンの細孔径に大きく影響を及ぼすことがわかった。図 3.3.20 にミセルの大きさとプラズマの関係と、合成されたナノカーボンの構造の概念図を示す。ソリューションプラズマの場合、気液界面でナノカーボンの合成が進行する。ミセルの大きさが 50 nm から 100 nm 程度の場合では、ソリューションプラズマによるナノカーボン合成の際、近傍にあるミセルを取り込むようナノカーボンが合成され、ミセル間がナノカーボンで互いに結び付き二次構造が形成されたと推測される。ミセルの大きさがマイクロオーダーの場合や、小さすぎる場合にはこの二次構造が形成されにくかったと思われる。ベンゼン単体から合成されたナノカーボンの細孔に加え、二次構造の増加により比表面積が大きくなったと考えられるが、さらなる解析が必要である。本実験より得られた比表面積の最大値 $387 \text{ m}^2/\text{g}$ は、バルカン XC-72 と比較すればかなり改善されているが、ケッチェンブラックと比較すると、依然としてかなり小さいため、界面活性剤の種類や、ベンゼンと水の比率等のパラメータの制御によるさらなる最適化が必要である。界面活性剤は、種類によって親水基と親油基のバランスが異なるため、界面活性剤を変更することでエマルションの型が変化する²⁵⁾。さらにベンゼンと水の比率を変えることで、プラズマの温度等の状態が変化し、比表面積に影響を与えると考えられる。

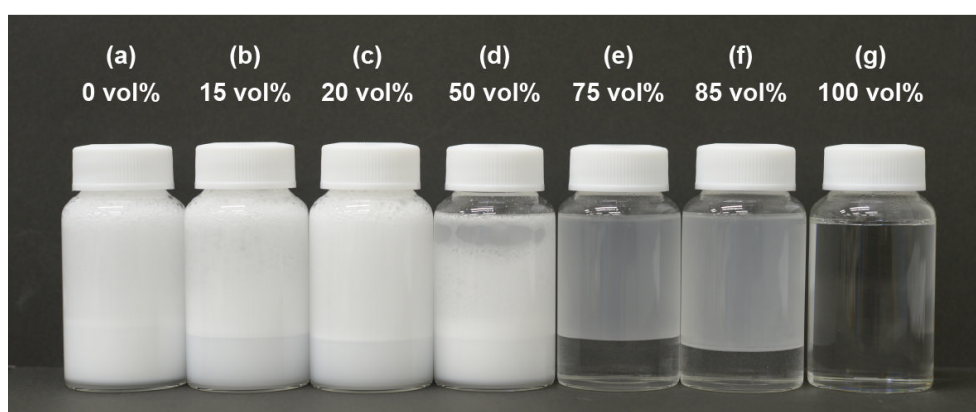


図 3.3.15 各濃度のエマルション溶液の光学写真

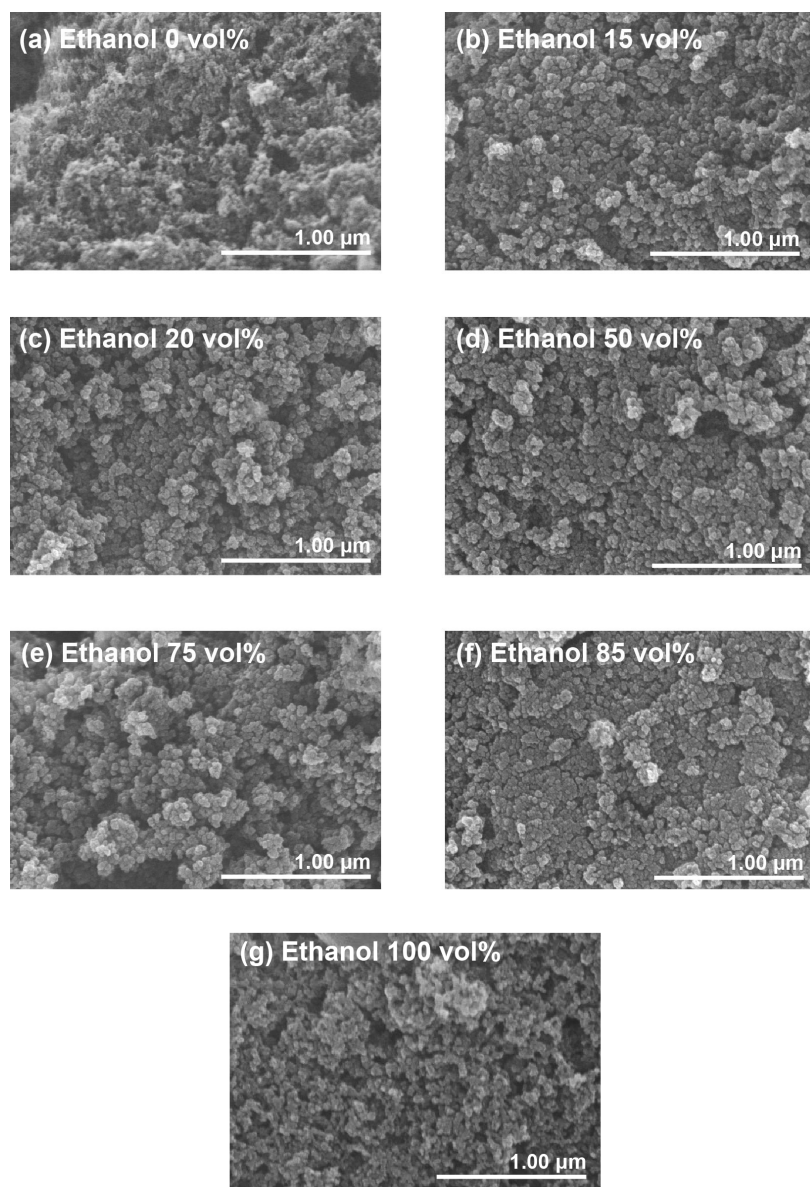


図 3.3.16 ベンゼン－（水－エタノール）－SDS 系溶液から生成したナノカーボン表面の
FE-SEM 像

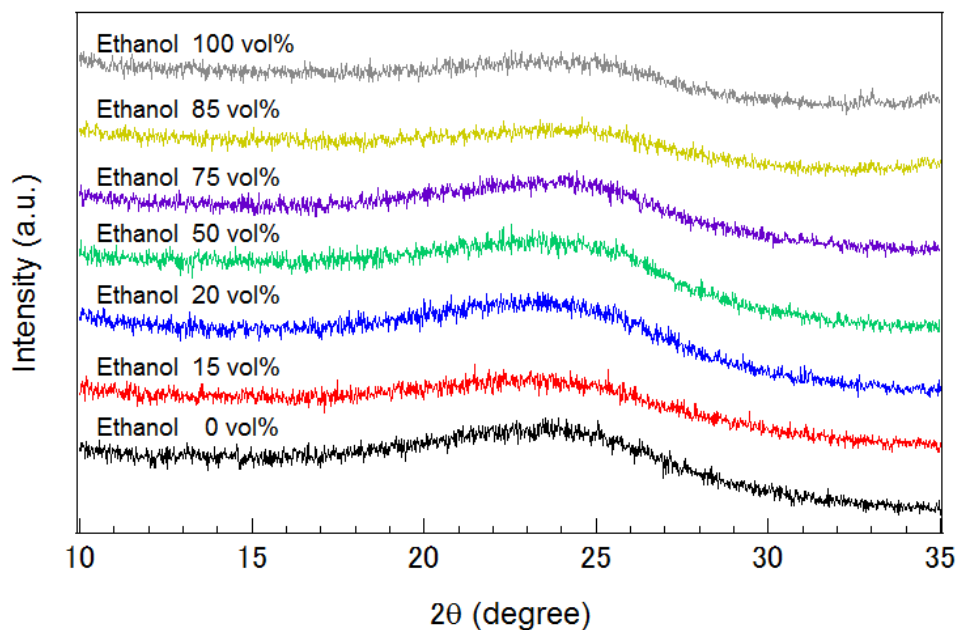


図 3.3.17 ベンゼン-（水-エタノール）-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの
XRD パターン

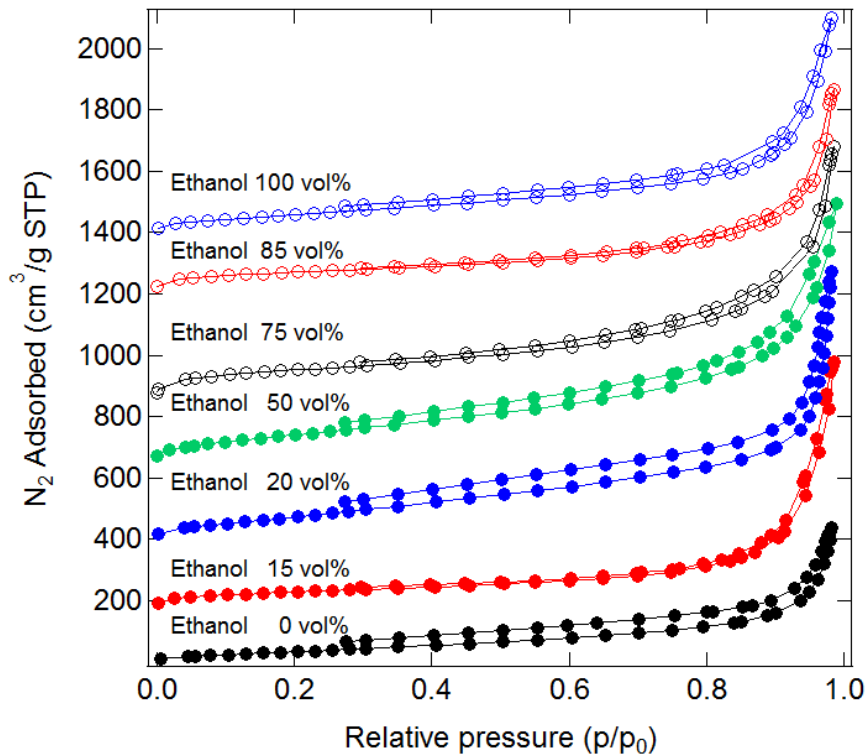


図 3.3.18 ベンゼン-（水-エタノール）-SDS 系溶液から生成したナノカーボンの
吸脱着等温線

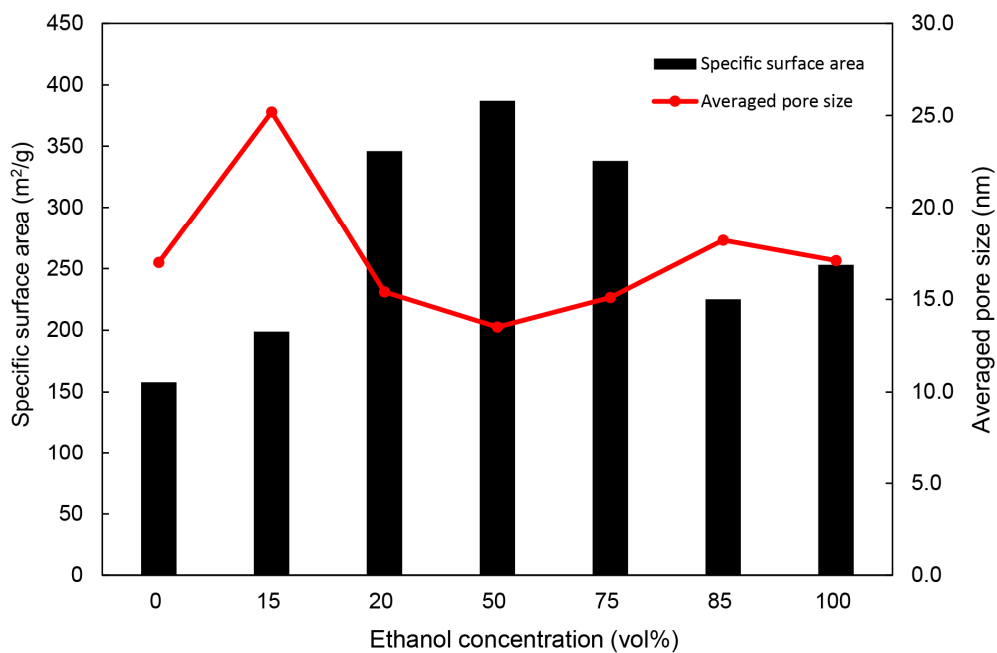


図 3.3.19 ベンゼン－（水－エタノール）－SDS 系溶液から生成したナノカーボンの
吸脱着等温線

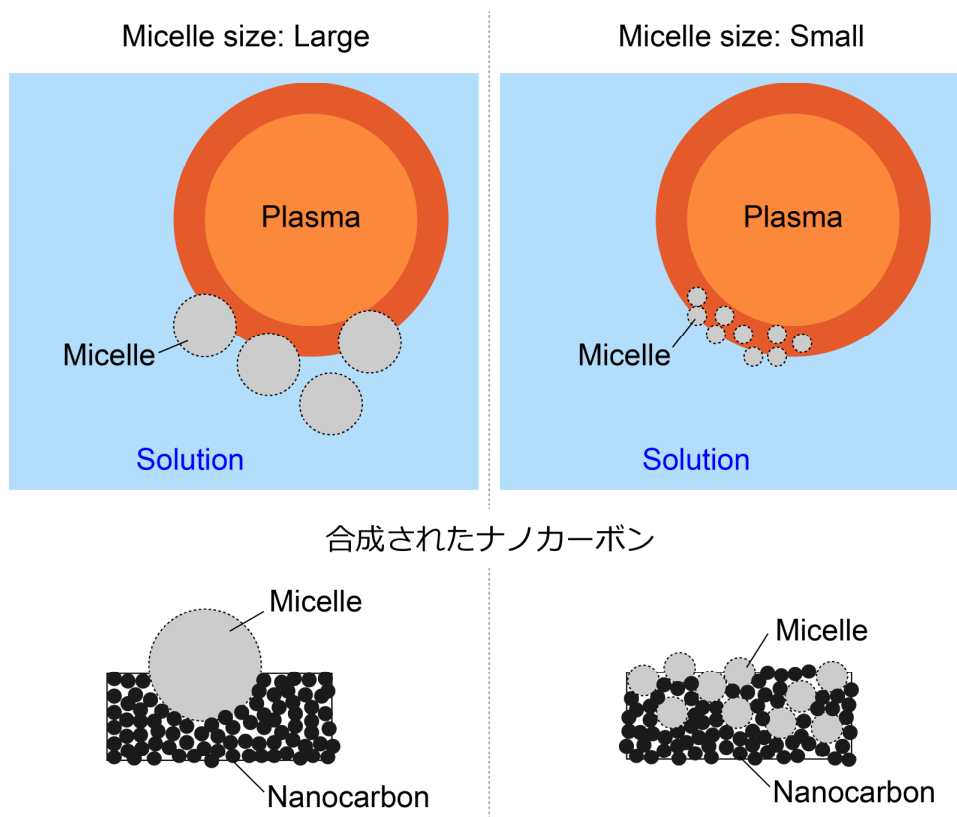


図 3.3.19 ミセルの大きさとプラズマの関係

3.3.2.4 結言

ベンゼン-水-SDS 及びベンゼン-（水-エタノール）-SDS 系溶液より、エマルションを調製し、ソリューションプラズマを用いてナノカーボンの合成を行い、その比表面積と平均細孔径の関係を検討した。はじめに、ベンゼン-水-SDS 系溶液は乳白色を示し、そのミセル径が $1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ であることがわかった。その溶液から合成したナノカーボンの比表面積は、SDS 濃度 17.0 mmol/dm^3 の際、比表面積 $243\text{ m}^2/\text{g}$ を示した。この比表面積のさらなる改善をめざし、エマルションのミセル径をナノメートルレベルにすべく、ベンゼン-（水-エタノール）-SDS 系の検討を行った。水に対するエタノールの体積濃度が $50\text{ vol}\%$ ～ $85\text{ vol}\%$ で、ミセル径が 50 nm から 100 nm 程度、 $100\text{ vol}\%$ では、ミセル径が 10 nm から 50 nm 程度となった。その溶液から合成した結果、エタノール濃度が $50\text{ vol}\%$ の際、比表面積の最大値 $387\text{ m}^2/\text{g}$ を得た。溶液のエマルションのミセル径を制御することにより、生成物の比表面積を制御することができた。しかし、比表面積の最大値 $387\text{ m}^2/\text{g}$ は、バルカン XC-72 と比較すればかなり改善されているが、ケッチェンブラックと比較すると、依然としてかなり小さい。このため界面活性剤の種類や、ベンゼンと水の比率等の他のパラメータの制御によるさらなる最適化が必要である。

参考文献

- [1] S. Maeno, *Tanso*, 2006, **222**, 140–146.
- [2] R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743–7746.
- [3] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Chem Commun.*, 1999, **21**, 2177–2178.
- [4] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5785–5789.
- [5] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2005, **16**, 2125–2127.
- [6] R. Padmavathi, A. S. Devi, N. Saranya, P. Gnanasundaram and D. Sangeetha, *J Porous Mater.*, 2015, **22**, 647–658.
- [7] Z. Ma, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4413–4415.
- [8] O. Takai, N. Saito, N. Sano, K. Imasaka and J. Suehiro, *J. Plasma Fusion Res.*, 2008, **84**, 674–678.

- [9] T. Takeda, J. S. Chang, T. Ishizaki, N. Saito and O. Takai, *IEEE T. Plasma Sci.*, 2008, **36**, 1158–1159.
- [10] J. Hieda, N. Saito and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2008, **26**, 854–856.
- [11] N. Saito, Junko Hieda and O. Takai, *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 912–917.
- [12] X. Hu, X. Shen, O. Takai and N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **552**, 351–355.
- [13] P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Materials Letters*, 2011, **65**, 1037–1040.
- [14] J. Kang, O. L. Li and N. Saito, *Nanoscale*, 2013, **5**, 6874–6882.
- [15] J. Hieda, T. Shirafuji, Y. Noguchi, N. Saito and O. Takai, *J. Japan Inst. Metals*, 2009, **73**, 938–942.
- [16] A. Watthanaphanit and N. Saito, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**, 1072–1080.
- [17] P. Pootawang, N. Saito and O. Takai, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 7030–7035.
- [18] J. Kang, O. L. Li and N. Saito, *Carbon*, 2013, **60**, 292–298.
- [19] H. S. Lee, M. A. Bratescu, T. Ueno and N. Saito, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 51758–51765.
- [20] K.Y. Hyun, T. Ueno and N. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 01AE18.
- [21] D. W. Kim, O. L. Li and N. Saito, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, **17**, 407–413.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- [23] K. S. W. Sing, *Pure appl. Chem.*, 1985, **57**, 603–619.
- [24] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang and S. M. Graves, *J. Phys: Condens. Matter*, 2006, **18**, R635–R666.
- [25] M. Abe, H. Sakai and K. Nishiyama, *Material Technology*, 2002, **20**, 311–316.

3.4 章のまとめ

本章では、ソリューシオンプラズマによるカーボン系触媒の合成に向けて、カーボン系触媒の可能性の検討と、ナノカーボン合成機構の解明、ナノカーボンの構造制御を行った。3.2節でヒドロキシ基を **graphene** 末端に導入した場合の触媒性の変化について調査した結果、窒素やホウ素のみならず、酸素をドーピングすることでも触媒性が向上することが分かった。3.3節ではまず、ソリューシオンプラズマによる有機溶媒を用いたナノカーボン合成の反応機構を明らかにした。ヘキサンやヘキサデカン、シクロヘキサン等の π 結合を持たない分子は、プラズマ中央で分解され、それらが集まってナノカーボンが形成されているのに対し、 π 結合を持ち環状分子であるベンゼンでは、プラズマ-溶液界面でベンゼンラジカルカチオンが生成しナノカーボンに成長するため、ナノカーボンの合成速度が非常に高いことが分かった。さらに、ベンゼンからナノカーボンを合成する際に、界面活性剤と水-エタノール混合溶媒を混ぜることで、50 nm から 100 nm 程度の逆ミセル構造を形成することができ、この逆ミセル構造周囲で二次構造が発達するためナノカーボンの比表面積が増加することが明らかとなった。

カーボン合成の反応機構が明らかとなったことで、ナノカーボンの構造を制御するための方針を立てることが可能となる。ベンゼンを代表とする環状 π 共役分子からのナノカーボンの合成では、原料物質の構造が保たれると考えられるため、原料物質が環状 π 共役分子で、かつ窒素やホウ素、酸素が含まれる分子を用いることで、これらのヘテロ元素をドーピングしたナノカーボンの合成が可能になる。実際に、Gasidit ら^[1]は、窒素が環状構造内に位置していない **Benzonitrile** と、窒素が環状構造内に位置する **2-Cyanopyridine** と **Cyanopyrazine** をそれぞれ用いて(図 3.4.1)、ソリューシオンプラズマにより窒素ドーピングナノカーボンを合成し、材料中の窒素含有量と酸素還元反応の触媒性を比較している。その結果、**Benzonitrile** に比べ、**2-Cyanopyridine** と **Cyanopyrazine** では合成した材料中の窒素含有量が非常に増加し、触媒性も高くなっている。この結果は、環状 π 共役構造内にヘテロ原子が位置する分子を用いれば、ナノカーボン中にヘテロ原子を導入できることを意味している。そして理論的に触媒性を持つと考えられている構造を実現することで触媒性が向上している。今後、合成時の溶液中に適度な大きさの逆ミセルを形成させることで比表面積も増大し、触媒活性がさらに向上すると期待される。

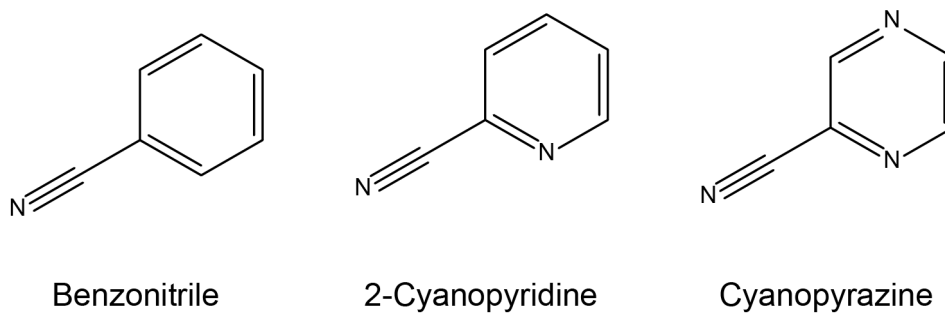


図 3.4.1 N を含む分子

参考文献

- [1] G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *Carbon*, 2016, **98**, 411-420.

第四章

研究総括

総括

本博士論文では、酸素還元反応に対する白金代替触媒の開発をめざして、理論計算による金属ナノ粒子触媒の提案と、ソリューションプラズマを用いたナノカーボン触媒合成のプロセス開発を行った。

第一章では、今後の社会における燃料電池の位置づけや意義、そして広く普及するために求められる技術的課題について述べた。特に、現在燃料電池正極で用いられている白金触媒の代替に関して、これまで行われてきた数多くの研究を分類し、本研究の目的を明確にした。

第二章では、理論に基づいた金属ナノ粒子触媒の探索をめざして、Pt のみが持ち、触媒性の起源となる軌道を理論計算により解析したあと、その軌道を指針として新規触媒を提案した。まず、13 量体の金属ナノクラスターへ酸素が吸着した状態の分子軌道を詳しく解析した。触媒性がある Pt の場合と、触媒性がない Au と Cu の場合を比較した結果、金属の d 軌道と酸素の $2p\pi$ 軌道で形成する Metal-O π^* 軌道が非占有軌道中のフェルミエネルギー付近に存在することが触媒性に重要であると分かった。この軌道がフェルミエネルギー付近に存在することで、電極から触媒への電子流入が引き金となり、酸素の解離と脱離の両方が進行していくと考えられる。さらに、シェルに Nb を、コアに Zn を配置した core-single shell $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ では、 Nb_{55} に比べ、この Metal-O π^* 軌道のエネルギー準位が低下し、フェルミエネルギーに近づくことが明らかになった。 Nb_{55} の場合には、表面の Nb のみならず 2 層目の Nb も酸素と結合を形成するため、酸素の吸着が強いのに対し、二層目に Zn が位置している $\text{Nb}_{42}\text{Zn}_{13}$ では表面の Nb のみが酸素と相互作用していることが原因であると考えられる。これはつまり、 d 軌道が閉殻した元素を遷移金属の下層に配置することで酸素の吸着状態が変化し、触媒性を発現する可能性があるということである。これらの元素の組み合わせによる触媒はこれまで提案されておらず、Metal-O π^* 軌道に注目することで導かれた新規触媒である。

第三章では、カーボン系触媒の触媒性検討と、ソリューションプラズマによるナノカーボン触媒の合成反応機構の調査を行った。窒素やホウ素等のヘテロ元素ドーパカーボンの理論計算による触媒性評価は多く行われており、本章でも graphene にヒドロキシ基をドーピングすることで触媒性が向上することが明らかとなった。触媒性発現が期待されているヘテロ元素ドーパナノカーボン触媒を合成する方法としてソリューションプラズマプロセスが期待されているが、有機溶媒中でのカーボン合成反応機構は明らかになっていなかった。そこで、分子構造が異なる有機分子を用いて反応機構の調査を行った結果、合成されるカ

一ボンの量や構造が、分子の構造によって異なることが分かった。直鎖状分子(ヘキサン、ヘキサデカン)や、環状の単結合分子(シクロヘキサン)では、カーボン生成速度が遅く、結晶性が高いのに対し、環状 π 共役分子(ベンゼン)では、カーボン生成速度が速く、結晶性が低いことが明らかとなった。これらと、ソリューションプラズマ後の溶液中に存在する分子の解析結果から、直鎖状分子や環状単結合分子の場合、プラズマ中で分子が完全に分解され、分解物が集まることでカーボンが生成するのに対し、環状 π 共役分子の場合では分子の構造を維持したカチオンラジカルが生成し、これらが反応することでナノカーボンに発展することが明らかになった。これは、ヘテロ原子を環状構造内に含む、環状 π 共役分子を原料物質として用いることで、ヘテロ原子を構造内に埋め込んだカーボン材料を合成できることを意味している。次に、ソリューションプラズマプロセスにおいて、ベンゼン溶液の形態がカーボン材料に与える影響を調査した。ベンゼンを用いたナノカーボン合成の際に、水とエタノール、SDS を用いて、10 nm–10 μ m までの異なるサイズの逆ミセル構造を溶液中に形成させ、合成したカーボンの比表面積を比較した。その結果、50–100 nm サイズの場合に比表面積が最大となった。このサイズの逆ミセルが溶液中に存在すると、ナノカーボンがミセル周辺で二次構造を形成するため、比表面積が増加したと考えられる。この結果から、溶液中の分子の形態を制御することで、合成後のカーボン材料の形態も変化させられることが分かった。

各章で得られた知見より、非白金系酸素還元反応触媒の実現に向けて、白金単体で示している触媒性を代替するためには、複数元素を戦略的に組み合わせ、酸素還元反応に対して白金と同様の働きをする電子状態を示す材料を設計、合成する必要があることが得られた。そのためには、金属ナノ粒子触媒においても、非金属ナノカーボン系触媒においても、原子レベルの細かな構造に狙いを定め、プロセスを制御し、求める構造をくみ上げていく必要がある。理論計算により白金の持つ触媒性の起源を追求することで、新たな種類の触媒を提案することが可能である。さらに、ソリューションプラズマにおいては、原料物質や溶液の状態を変化させることで反応を変化させ、構造を変化させることが可能でもある。また、金属系と非金属系の触媒を比べると、金属ナノ粒子触媒では、触媒性が出やすい一方で、耐酸性が課題である。ナノカーボン系触媒では耐酸性や電気伝導性は得やすいが、触媒性の向上や活性サイトを増加させることが難しい。このため、今後はこれらを組み合わせることで触媒を開発することが望まれる。ヘテロ元素ドーパカーボンは金属ナノ粒子の担持体としても活用できるため、それぞれの最適な構造に加え、金属ナノ粒子とヘテロ元素ドーパカーボンの組み合わせによる触媒性への影響の検討が不可欠である。

研究業績

(1) 原著論文

1. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno, Gasidit Panomsuwan, Junko Hieda, Maria Antoaneta Bratescu and Nagahiro Saito, “Differences in intermediate structures and electronic states associated with oxygen adsorption onto Pt, Cu, and Au clusters as oxygen reduction catalysts”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, **49**, 415305.
2. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno, Gasidit Panomsuwan, Junko Hieda, Maria Antoaneta Bratescu and Nagahiro Saito, “DFT calculation of oxygen adsorption on a core-single shell ZnNb catalyst”, *RSC advances*, 2016, **6**, 98091–98095.
3. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno, Gasidit Panomsuwan, Junko Hieda, Akihito Yoshida, Maria Antoaneta Bratescu and Nagahiro Saito, “Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes”, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 36880.
4. 森下哲典, 上野智永, 吉田彰仁, 稗田純子, 齋藤永宏, “逆ミセル構造を利用するソリューションプラズマ合成ナノカーボン比表面積制御”, 表面技術, 2017, **68**, No.3, 印刷中.

(2) 国際会議における発表

・口頭発表

1. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “A DFT Calculation of Oxygen Behavior on Metal Nanocluster”, The IUMRS International Conference in Asia 2014, A11-O29-009, Fukuoka University, Japan, August 2014.
2. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “A Computational Investigation of Metal Nanocluster Structure and Electronic Property”, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, C2-O-02, Nagoya University, Japan, March 2015.
3. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “The Specificity of Platinum Electric States as Oxygen Reduction Catalyst in Fuel Cells”, The Third International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, MN10, Chulalongkorn University, Thailand, May 2015.

・ポスター発表

4. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “Ab-initio MO Calculation for Oxygen Reduction on Metal Nanocluster”, The IUMRS International Conference in Asia 2012, TuP634, Busan, Korea, August 2012.
5. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “Oxygen Reduction Analysis on Metal Nanocluster by First-principle Calculation”, 2013 International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, P4121C-LN, Nagoya, Japan, January 2013.
6. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “First Principle Calculation of Oxygen Reduction Reaction on Metal Nanoclusters”, 2013 Material Research Society Spring Meeting, N3.11, San Francisco, U.S., April 2013.
7. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “A DFT study on Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Metal Nanocluster”, International Conference on Surface Engineering 2013, PI-105, Busan, Korea, November 2013.
8. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “Oxygen Reduction Mechanism Analysis by DFT Calculation”, IUMRS-Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, G1-P06, Haikou, China, October 2014.
9. Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno and Nagahiro Saito, “Non-Platinum Catalyst Design for Fuel Cell Cathode Based on the Computational Analysis”, 2015 Material Research Society Fall Meeting, QQ9.25, Boston, U.S., November 2015.

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表

・口頭発表

1. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “分子軌道法を用いた金属ナノクラスター表面での酸素還元反応の解析”, 一般社団法人表面技術協会第126回講演大会, 27D_24, 室蘭工業大学, 2012年9月.
2. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “分子軌道法計算による金属ナノクラスターの構造安定性と反応性に関する解析”, 公益社団法人日本金属学会 2013年秋期講演大会, 284, 金沢大学, 2013年9月.
3. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “密度汎関数法による金属ナノクラスター表面上酸素還元反応機構の解析”, 一般社団法人表面技術協会第129回講演大会, 24C-09, 福岡工業大

学, 2013 年 9 月.

4. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “第一原理計算を用いた酸素還元反応に対する白金の触媒性起源解明”, 平成 27 年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会, 5, 名古屋市工業研究所, 2015 年 12 月.

・ポスター発表

5. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “分子軌道法による金属ナノクラスター上酸素還元過程解析”, 公益社団法人日本金属学会 2012 年秋期講演大会, P-86, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
6. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “Theoretical reaction analysis for oxygen reduction on metal nanocluster”, 第 22 回日本 MRS 年次大会, B-P14-M, 横浜ワールドポーターズ, 2012 年 9 月.
7. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “密度汎関数法による金属ナノクラスター表面上酸素還元反応機構の解析”, 公益社団法人日本金属学会 2014 年秋期講演大会, P-102, 名古屋大学, 2014 年 9 月.
8. 森下哲典, 上野智永, 齋藤永宏, “The Proposal of Novel Oxygen Reduction Reaction Catalyst Supported by First-Principles Calculation”, 第 25 回日本 MRS 年次大会, C4-P8-004, 横浜情報文化センター, 2015 年 12 月.
9. 森下哲典, 吉田彰仁, 上野智永, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマによる芳香族系炭化水素からのカーボン合成反応機構の解析”, 一般社団法人表面技術協会第 133 回講演大会, P-76, 早稲田大学, 2016 年 3 月.

(4) 受賞歴

1. 森下哲典, 奨励賞, 第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム. 2012 年 10 月 5 日.
2. 森下哲典, 平成 24 年度若手研究奨励賞, 名古屋大学材料バックキャストテクノロジー研究センター. 2013 年 2 月 4 日.
3. Tetsunori Morishita, Oral Presentation Award, The Third International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology. 2015 年 5 月 8 日.
4. 森下哲典, 若手奨励賞, 平成 27 年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会. 2015 年 12 月 7 日.
5. 森下哲典, 第 22 回学術奨励講演賞, 一般社団法人表面技術協会. 2016 年 3 月 23 日.

謝辞

本研究の遂行にあたり齋藤永宏教授(名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻)には、ご指導およびご鞭撻を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。齋藤研究室へ配属となった学部4年生から6年間にわたり、どんなときも親身にご指導いただき、大変感謝しております。研究のみならず、研究室運営や、物事の考え方や取り組み方に関しても多くのことを教えていただきました、また、タイ王国へ留学する機会も与えていただきました。齋藤研究室で研究活動をできたことを幸せに思っております。これらの経験は、今後の人生で大きな財産となることを確信しております。

本博士論文の副査をお願い致しました市野良一教授(名古屋大学 未来社会創造機構)、竹岡敬和准教授(名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御工学専攻)、稗田純子准教授(名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻)には、お忙しい中お時間を割いていただき、ご指導いただきましたことを心より御礼申し上げます。また、研究の相談をした際には親身になってアドバイスをして下さった中村淳教授(電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻)に厚く御礼申し上げます。

研究の進め方や学会発表、論文の書き方、生活面など多方面にわたり細かくご指導下さりました上野智永助教(名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻)に厚く御礼申し上げます。論文作成の際に英語の添削や構成に関してお世話になりました、Maria Antoaneta Bratescu 特任教授(名古屋大学 未来社会創造機構)、Gasidit Panomsuwan 研究員(NU-PPC Plasma Chemical Technology Laboratory, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University)に心から感謝申し上げます。タイ王国への留学でご指導してくださいました Mali Hunsom 教授(Fuels Research Center, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University)と Ratana Rujiravanit 准教授(The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University)、留学をサポートして下さいました上谷優佳研究員(名古屋大学 未来社会創造機構)に御礼申し上げます。研究室でご指導いただいた Anyarat Watthanaphanit 講師(Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University)、Oi Lun Li Helena 研究員(芝浦工業大学 理工学研究科)に感謝申し上げます。

そして、研究室生活を常に支えて下さった近藤絵里子秘書、どんな時もお互い助け合い切磋琢磨してきた根本心平君に心から感謝申し上げます。学部学生時から博士課程前期過程、後期過程まで、多くのご助言やご協力をいただきました、マテリアル理工学専攻材料工学分野齋藤永宏研究室の皆様にご心より御礼申し上げます。また、本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費に支えていただきました。

最後に、博士課程まで長きにわたる学生生活を常に支えてくれました両親に感謝の意を表します。