

グラフェンへの異種元素ドーピングによる 微細金属触媒の長寿命化

國貞雄治* 坂口紀史*

1. はじめに

水素エネルギー分野では、燃料電池電極⁽¹⁾⁽²⁾や水素製造⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、ギ酸などの有機分子を用いた水素貯蔵⁽⁶⁾などで貴金属触媒が広く利用されている。高い触媒活性を示す貴金属は埋蔵量が少ないことに加えて地球上で偏在しており、地政学的リスクも高い。また、二次電池⁽⁷⁾⁽⁸⁾など様々な分野でも貴金属の需要は増加しており、需給ひっ迫によるさらなる価格高騰も予想されている。そのため、貴金属触媒の使用量を削減することは、グリーントランスフォーメーション推進のための最も重要な目標の一つとなっている。

貴金属触媒の使用量を削減する有望な方法の一つが、サブnmオーダーのクラスターや単原子のような極めて小さなサイズまで金属触媒を微細化するものである。これらの微細化した触媒では、比表面積、すなわち単位重量当たりの活性サイト数がバルク触媒よりも飛躍的に増加する。また、量子サイズ効果によりバルク金属とは異なる原子構造や電子構造を示す⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。例えば、離散的なエネルギー準位、高い表面エネルギー、表面磁性、表面近傍の原子間の結合長の変化などは、触媒の活性や動的挙動において極めて重要である。様々な触媒反応において触媒活性と金属触媒の粒径の関係が調べられており、触媒反応や触媒金属種に依存して最適な粒径が異なることが報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。したがって、金属触媒の粒径の制御と維持が、微細金属触媒の活性向上と長寿命化に必要不可欠である。

不均一触媒分野において、ホスト材料の結晶格子内へ取り込まれた構造を有する単原子触媒が広く研究されている。例えば、金属フタロシアニンや金属ポルフィリンなどの分子系⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾やグラフェン⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾、MXeneなどのセラミックス

材料⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、単原子合金⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾などが注目を集めている。これらの単原子触媒は配位する原子と強固な結合を形成しているため表面拡散や凝集などを起こしづらいものが多いが、合金触媒においては雰囲気ガスや温度に依存して偏析を起こし、表面の組成が変化することが報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

担体材料へ微細金属触媒を担持する場合、結晶格子内へ取り込まれる場合と比較して多様な粒径や形状、合金化によるアンサンブル効果などを利用することができる。また、担体-触媒間の相互作用に起因する金属触媒の電子状態や磁性の変化(担体効果)も触媒の特性を決定する重要な要因である。金属触媒の粒径が大きい場合には、担体効果は金属触媒と担体材料との界面近傍領域に局在化し、触媒反応の活性サイトも界面近傍に偏在することが報告されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。一方、クラスター触媒や単原子触媒の場合には、触媒を構成する原子の大部分が担体材料と直接配位しているため、大きな担体効果が発現し触媒特性を大きく変化させることが可能である。一方、担持型の微細金属触媒は、結晶格子内に取り込まれたものと比較し、担体材料上での吸着エネルギーや拡散障壁が小さく、凝集やオストワルド成長を通じて粗大化を容易に引き起こす⁽³¹⁾。そのため、微細金属触媒の長寿命化のためには、触媒の脱落や拡散、粗大化を抑制することが必要不可欠である。

金属触媒の担体として、炭素材料が広く使用されている。特に二次元構造を有するグラフェンは軽量で比表面積が高く、化学的耐久性、機械的特性、電子伝導性、および熱伝導性に優れており、触媒担体として有望な物性を有している⁽³²⁾⁽³³⁾。しかし、グラフェンは非局在的な π 電子で覆われているため、金属触媒との相互作用が弱く、表面上の拡散障壁も小さい⁽³⁴⁾。そのため、グラフェン担体のさらなる普及には、グラフェン上、特にベール面における金属触媒の安

* 北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター；准教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) Heteroatom-doped Graphene to Extend the Life of Sub-nanometer-scale Metal Catalysts; Yuji Kunisada and Norihito Sakaguchi (Center for Advanced Research of Energy and Materials, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: single atom catalyst, metal cluster, graphene, hetero-atom doping, density functional theory, transmission electron microscopy
2023年10月19日受理[doi:10.2320/materia.63.227]

定性の向上や拡散の抑制の実現が求められている。

本稿では、微細金属触媒のアンカーサイトとなる異種元素をドーパしたグラフェンに着目する。まず、グラフェンへの異種元素ドーパの手法やドーパント近傍の原子構造に関する報告を簡単に紹介する。また、異種元素ドーパグラフェン上での微細化金属触媒の吸着・拡散特性についても、著者らの密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算を用いた単原子金属触媒に関する研究成果⁽³⁴⁾⁻⁽³⁸⁾を中心に紹介する。

2. グラフェンへの異種元素ドーパ

グラフェンへの異種元素ドーパは長年にわたり広く研究されている⁽³⁹⁾。異種元素ドーパには、炭素に加えてドーパント元素を含む原料ガスを用いた化学気相成長法(CVD)、ドーパント元素のイオンビームを用いた注入法、ドーパント元素を含む雰囲気ガス中で還元型酸化グラフェンを熱処理する方法などが用いられる。これまでに報告されている異種元素ドーパグラフェンの多くはホウ素や窒素、およびこれらを同時に置換したものである⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。これは、ホウ素原子や窒素原子が炭素原子と同程度の共有結合半径を持つため、ドーパにともない導入される格子歪みが小さいためである。図1に第一原理電子状態計算により得られたグラフェンへの軽元素の置換エネルギーを示す⁽³⁴⁾。ここで、グラフェン中へのドーパントXの置換エネルギー $E_{\text{sub}}^{\text{X}}$ は以下の式で計算される。

$$E_{\text{sub}}^{\text{X}} = (E_{\text{gra}}^{\text{X}} + \mu_{\text{C}}) - (E_{\text{gra}} + \mu_{\text{X}}). \quad (1)$$

ここで $E_{\text{gra}}^{\text{X}}$ と E_{gra} はXドーパグラフェンと清浄グラフェンの全エネルギー、 μ_{X} と μ_{C} はドーパントXと炭素原子の化学ポテンシャルである。図1より、第3周期の元素の置換エネルギーはホウ素や窒素と比較し大きく、ドーパが難しいことがわかる。炭素原子と共有結合半径が近いホウ素、窒素、および酸素はドーパ後も sp^2 混成軌道による平面構造を有する。一方、第3周期の元素は共有結合半径が大きいため、内部応力を緩和するためグラフェン面からドーパントが突き出た立体的な構造を形成する。このような三配位の立体構造において、ドーパントは sp^3 混成軌道を形成し、グラフェン面に垂直な方向にダングリングボンドを有する。このダングリングボンドの形成も置換エネルギーの増加の要因の一つである。酸素原子は炭素原子と同じ第2周期の元素であ

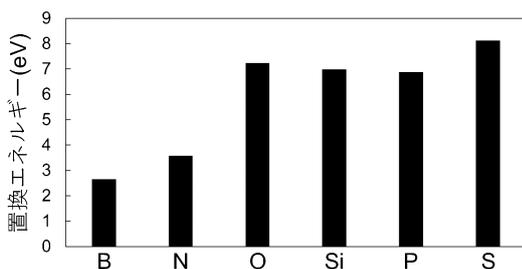


図1 グラフェンの異種元素置換エネルギー⁽³⁴⁾。

るが大きな置換エネルギーを示す。これは、酸素原子が6個の価電子を有するため、 p_z 軌道と sp^2 混成軌道の1つが満たされており、酸素酸素原子に配位している3個の炭素原子のうち2個と共有結合を形成する。一方、残りの炭素原子1個には不安定なダングリングボンドが形成されるためである。また、図2に示すように、ドーパントは格子歪みに加え、隣接する炭素原子との電子移動を引き起こす⁽³⁴⁾。このような不均一な電子が感じるポテンシャルは、平面構造を有するグラフェンにおいても π 軌道から局在 p_z 軌道への遷移を促進する。

Zhangらは、X線吸収端近傍構造(XANES)およびX線光電子分光法(XPS)を用いて、グラフェン中の窒素ドーパサイトが試料作製時の熱処理温度に依存して変化することを明らかにした⁽⁴²⁾。グラフェン中の窒素ドーパサイトを図3に

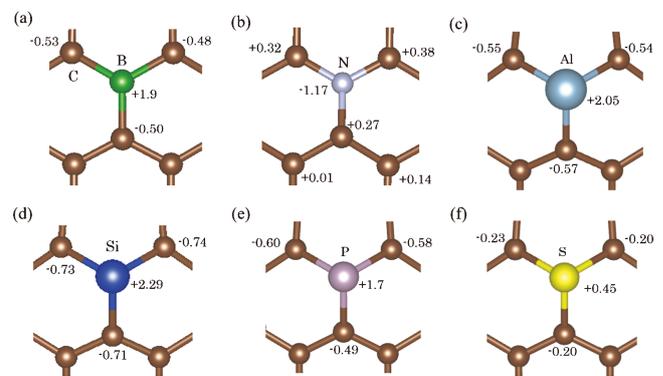


図2 異種元素ドーパグラフェン中のドーパント近傍の各原子の価数。(a)ホウ素、(b)窒素、(c)アルミニウム、(d)ケイ素、(e)リン、および(f)硫黄ドーパグラフェン。文献(34)より許可を得て転載。Copyright (2017) American Chemical Society. (オンラインカラー)

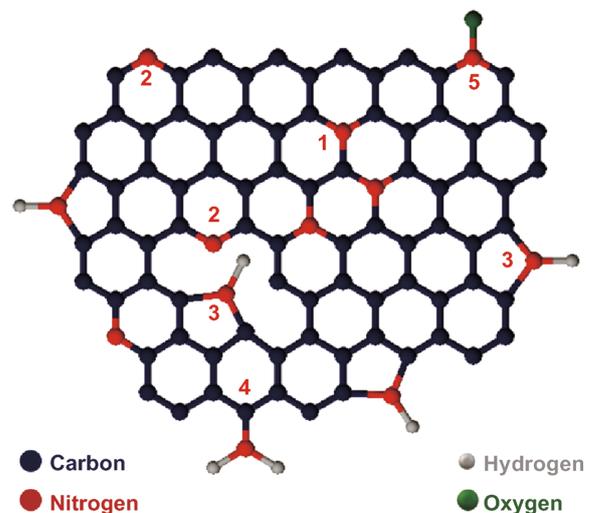


図3 グラフェン中の窒素ドーパサイト。(1)グラファイト型、(2)ピリジン型、(3)ピロール型、(4)アミノ型、および(5)酸化物型窒素。文献(43)より転載。Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (オンラインカラー)

示す⁽⁴³⁾。NH₃フロー中で酸化グラフェンを300°Cで熱処理した場合、アミノ型窒素(8.13%)がピリジン型窒素(2.06%)とグラファイト型窒素(0.74%)よりも多く形成された。熱処理温度を上げると、ピリジン型窒素とグラファイト型窒素量が増加する。これは、ピリジン型窒素およびグラファイト型窒素を形成するためには複数の炭素-炭素結合を切断する必要がある、より高温の熱処理が必要なためである。ピリジン型窒素の場合には2本の炭素-炭素結合を、グラファイト型窒素の場合には3本の炭素-炭素結合を切断する必要があるため、ピリジン型窒素と比較しグラファイト型窒素の存在量は少ない。さらに熱処理温度を上げると、炭素-窒素結合を1本しか持たないアミノ型窒素は脱離して減少した。これらの結果より、炭素-窒素結合を3本有するグラファイト型窒素は、炭素-炭素結合を3本切断しないといけないため最も形成しづらいが、一度形成すると安定であることが明らかとなった。また、酸化グラフェンの還元を利用する合成手法だけでなく、水熱合成法により作製された窒素ドーピンググラフェンでも、エッジサイトに窒素原子が多く存在することが報告されている⁽⁴⁴⁾。グラフェンのエッジ近傍ではベール面よりも格子緩和を起しやすいため、ドーパント元素の共有結合半径が増大するとエッジへのドーパントの偏在が顕著になると考えられる。

幅広い担体効果を実現するためには、ドーパント元素の選択肢の増加が求められる。近年、炭素原子よりも共有結合半径の大きなアルミニウム⁽⁴⁵⁾、ケイ素⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁴⁸⁾、リン⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵⁰⁾、硫黄⁽⁵¹⁾、およびゲルマニウム⁽⁵¹⁾をドーピングしたグラフェンが作製されている。これらのドーパントは炭素と原子番号が大きく異なるため、原子番号に敏感な高角散乱や中角散乱を検出する原子分解能環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM, MAADF-STEM)を用いてドーパント近傍の原子構造を詳細に解析することができる。図4から図6に低エネルギーイオンビーム照射を用いてケイ素⁽⁴⁶⁾、リン⁽⁴⁹⁾、ゲルマ

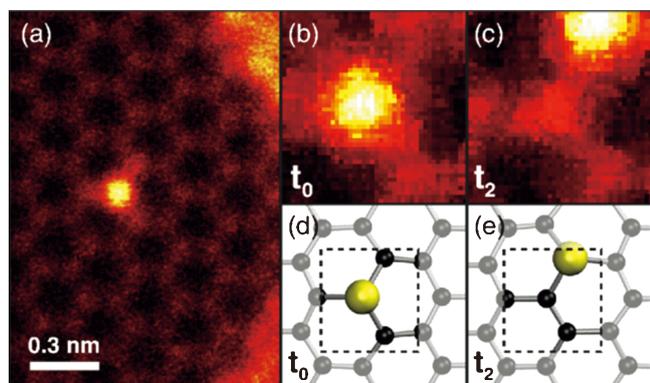


図4 (a) ケイ素ドーピンググラフェンのHAADF-STEM像。(b) ある時刻におけるMAADF-STEM像。(c) (b)と同じ領域で、1フレーム(0.5秒)後の時刻におけるMAADF-STEM像。(d), (e) 原子構造モデル。文献(46)より転載。Licensed under CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (オンラインカラー)

ニウム⁽⁵²⁾をドーピングしたグラフェンのADF像を示す。これらの結果より、いずれのドーパント元素においてもグラファイト型構造が実現していることが明らかになった。これらの立体的なグラファイト型構造は、グラフェン面垂直方向にsp³混成軌道に起因するダングリングボンドを形成するため、高い触媒のアンカー効果を発揮すると期待できる。

グラフェンの高い比表面積を活用するためには、ベール面への異種元素のドーピング量を増やす必要がある。ベール面へのドーピング量を増やす有望な方法の一つは、前処理によりベール面に単原子空孔を多量に形成し、その空孔サイトへ異種元素を添加する方法である。図7に示すように、単原子空孔を有するグラフェンへのドーパント添加エネルギーは負の値を示す⁽³⁴⁾。グラフェンへイオンビームや原子ビームを照射することにより、様々な構造欠陥が導入される⁽⁵³⁾⁻⁽⁵⁵⁾。Liuらは反応力場を用いた古典分子動力学(MD)シミュレーションにより、イオンビームの照射条件とグラフェン中へ形成される構造欠陥の関係を明らかにした⁽⁵⁴⁾。照射する原子や入射エネルギーを適切に選択することにより、単原子空孔の形成も可能であることを示した。これらの結果

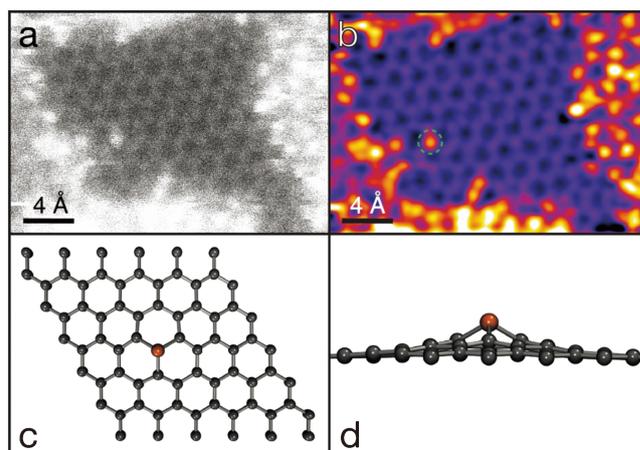


図5 リンドープグラフェンの(a) 未処理と(b) ガウシアンフィルターを用いて処理したMAADF-STEM像。(c), (d) 第一原理電子状態計算から得られた原子構造モデル。文献(49)より転載。Licensed under CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (オンラインカラー)

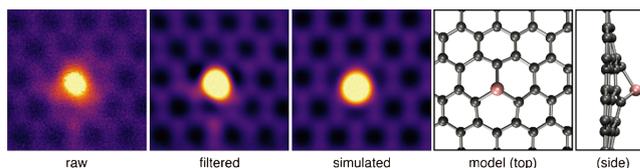


図6 ゲルマニウムドーピンググラフェンの未処理とガウシアンフィルターを用いて処理したMAADF-STEM像、STEMシミュレーション像、および第一原理状態計算から得られた原子構造モデル。図示された領域はおよそ1×1 nm²である。文献(52)より許可を得て転載。Copyright (2018) American Chemical Society. (オンラインカラー)

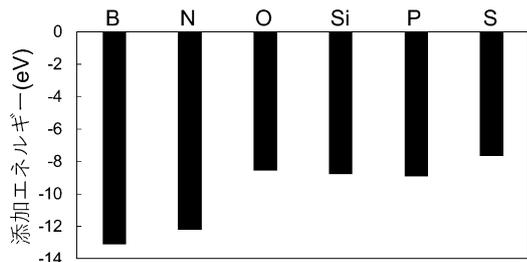


図7 単原子空孔を有するグラフェンへの異種元素添加エネルギー⁽³⁴⁾.

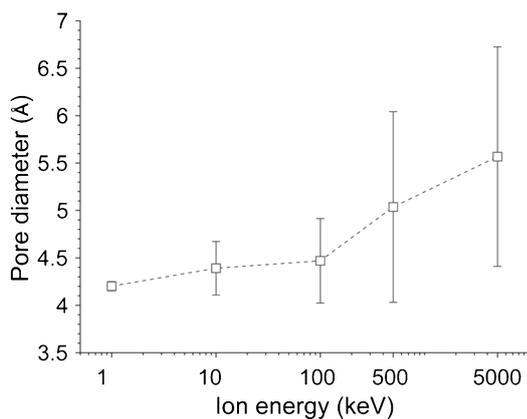


図8 照射する原子や入射エネルギーと形成される構造欠陥の関係. 文献(56)から許可を得て転載. Copyright (2021) American Chemical Society.

は、適切な照射条件の選択によるグラフェン中の構造欠陥制御の可能性を示している。しかし、図8に示すように、イオンビームや原子ビーム照射はノックオン損傷が大きく、容易にナノポアが形成されてしまう⁽⁵⁶⁾。そのため、より精密な損傷量の制御が可能な手法が求められている。電子線照射を用いた場合、原子空孔の導入と試料観察の同時実施や、照射位置や電流密度の調整も容易である。YamamotoらはMDシミュレーションを用い、電子照射下のグラフェンにおける構造欠陥の形成過程や動的挙動を調査し、照射開始から0.5 ns後でもナノポアは形成されず単原子空孔が存在することを明らかにした⁽⁵⁷⁾。ここから、適切な電子線照射条件を設定することにより、異種元素ドーピングに適した単原子空孔の形成が実現することが期待できる。

3. 異種元素ドーピンググラフェン上の金属触媒の動的挙動

異種元素ドーピンググラフェン上への金属単原子やサブ nm オーダーのクラスターの担持は、原子層堆積法(ALD)⁽⁴⁾やプラズマパターニング⁽⁵⁸⁾により実現している。グラフェン上に担持された微細金属触媒は、グラフェンのエッジやグラフェン上のコンタミネーションにトラップされている⁽⁵⁹⁾。また、金属触媒のアンカーサイトとなるドーパントはグラフ

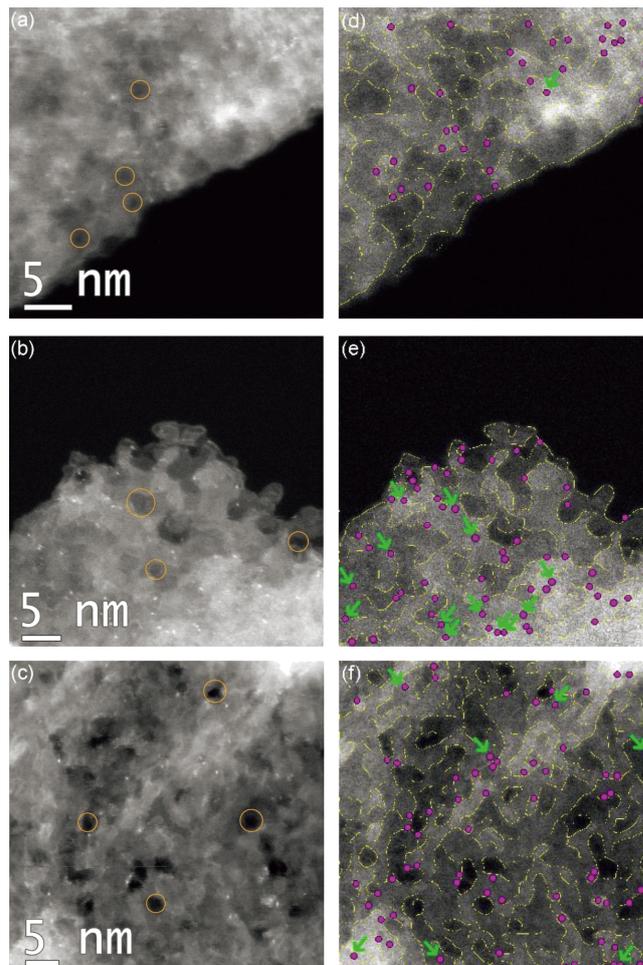


図9 ALDサイクルを(a, d) 50回, (b, e) 100回, (c, f) 150回繰り返して白金を担持した窒素ドーピンググラフェンの(左)未処理と(右)ガウシアンぼかし処理を行ったHAADF-STEM像. グラフェンのエッジを黄線で、白金を桃点で示している. 緑矢印はグラフェンのエッジ近傍以外に位置している白金を示している. 文献(60)から許可を得て転載. Copyright (2014) American Chemical Society. (オンラインカラー)

フェンのエッジに偏在している。そのため、窒素ドーピンググラフェンに担持した白金単原子や白金クラスターもグラフェンのエッジ近傍に偏在している。Stambulaらは様々な白金の担持量における窒素ドーピンググラフェン上の白金触媒の吸着位置を調査した⁽⁶⁰⁾。得られた白金担持窒素ドーピンググラフェンのHAADF-STEM像を図9に示す。ALDサイクルを150回まで繰り返し白金の担持量を増やしてもナノ粒子は形成されなかったため、ドーピングされた窒素が触媒のアンカーサイトとして機能していることがわかる。担持した白金の多くはグラフェンのエッジ近傍に存在するが、ベール面においてもわずかに白金が観察された。これは、ベール面に存在する原子空孔やドーパントに白金がトラップされていると考えられる。Yinらは炭素担体上での白金ナノクラスターの粗大化における硫黄ドーピングの影響を調査した⁽⁶¹⁾。図10に700°Cで10時間の熱処理を行った前後の炭素担体上の白金クラスターの

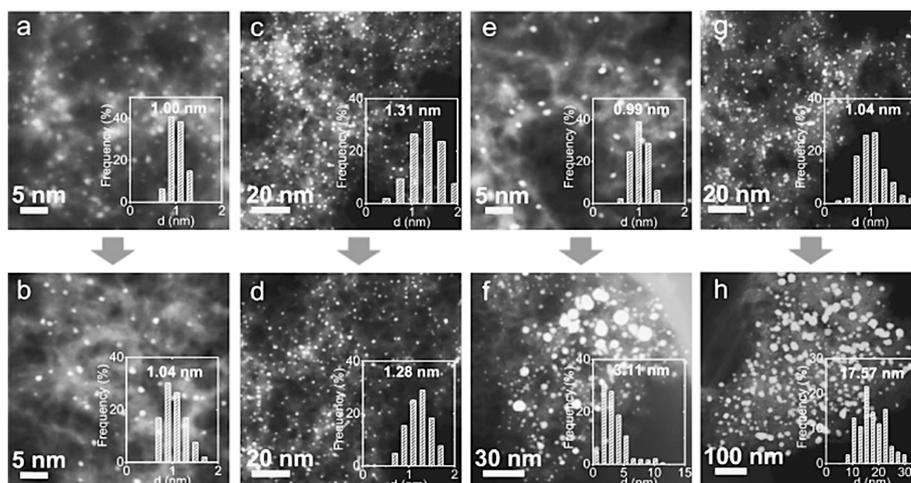


図10 (a, c, e, g)熱処理前と(b, d, f, h)熱処理後の白金触媒のHADDF-STEM像。(a, b)mass%白金担持硫黄ドーブ炭素担体, (c, d)5 mass%白金担持硫黄ドーブ炭素担体, (e, f)1%白金担持脱硫炭素担体, および(g, h)市販の白金担持炭素担体. 熱処理条件は5% H_2/Ar , 700°C, 10時間である. 文献(61)から転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

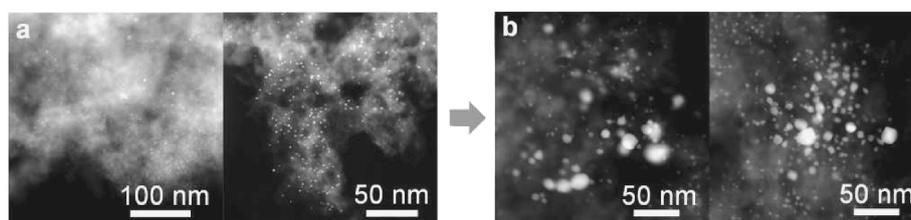


図11 (a)熱処理前と(b)熱処理後の白金担持窒素ドーブ炭素担体のHADDF-STEM像. 熱処理条件は5% H_2/Ar , 700°C, 10時間である. 文献(61)から転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

HADDF-STEM像を示す. 市販の炭素担体上に担持した白金クラスターは熱処理前の粒径はおよそ1 nmであったが, 熱処理後には17 nm程度のナノ粒子へと粗大化していた. また, その粒径分布も広がっている. 一方, 14 mass%程度の硫黄をドーブした炭素担体上では, 熱処理後も粗大化は見られなかった. この粗大化の抑制は, 白金の担持量を5 mass%まで増加させても維持された. この結果は, 硫黄ドーブにより高温条件下においても白金触媒の拡散や粗大化が抑制されることを示している. また, 同様の結果はロジウムやイリジウムなどでも得られており, 硫黄ドーブによる微細金属触媒の長寿命化は様々な金属種へ応用することが可能である. このような拡散や粗大化の抑制には, ドーパントだけでなく構造欠陥も寄与している. 硫黄ドーブの寄与を明らかにするため, 脱硫処理を行った炭素担体で同様の実験を行ったところ, 白金の粒径は3 nm程度まで増加した. ここから, 構造欠陥だけでなく硫黄ドーブが白金触媒の拡散や粗大化の抑制に重要であることが明らかとなった. また, 図11に示すように, 窒素ドーブ炭素担体を用いた場合には, 熱処理中に窒素が脱離し白金が粗大化した⁽⁶¹⁾. そのため, ドーパントの安定性も微細化触媒の長寿命化の実現において重要な要素である.

第一原理電子状態計算によってもグラフェン中のドーパント

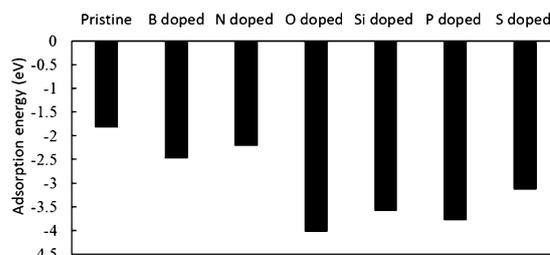


図12 異種元素ドーブグラフェン上での白金単原子の吸着エネルギー. 文献(37)より許可を得て転載. Copyright (2019) American Chemical Society.

トのアンカー効果が示されている⁽³⁷⁾. ここで, ドーパントXをドーブしたグラフェン上の白金単原子の吸着エネルギー E_{ad}^X は以下の式で計算される.

$$E_{ad}^X = E^X(Pt/gra) - [E^X(gra) + E(Pt)]. \quad (2)$$

ここで, $E^X(Pt/gra)$, $E^X(gra)$, $E(Pt)$ はそれぞれ, Pt/Xドーブグラフェン, Xドーブグラフェン, および真空中に孤立した白金現原子の全エネルギーである. 図12から, グラフェン中への異種元素ドーブによって白金単原子の吸着エネルギーが負に大きくなり, 吸着が強固になることがわかる. 特に, ダングリングボンドを有する酸素, ケイ素, リン, お

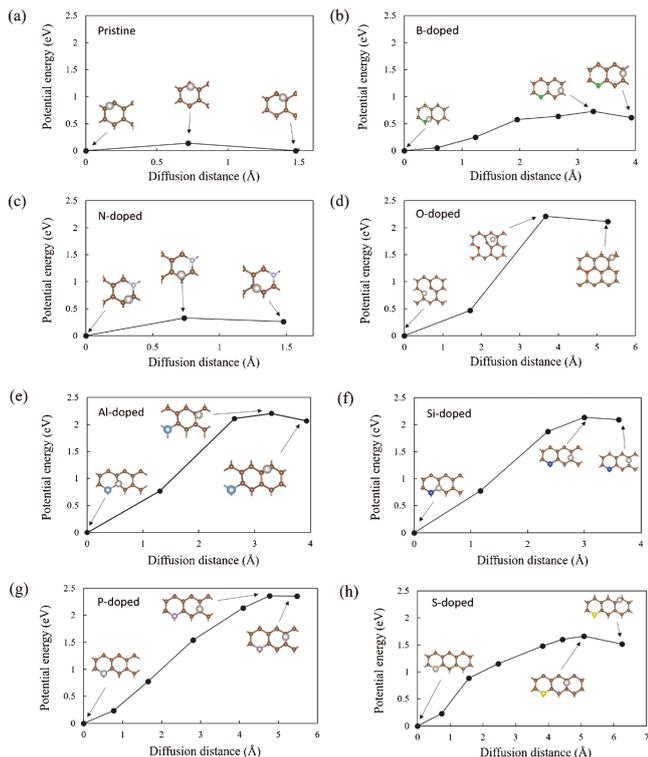


図13 (a) 清浄, (b) ホウ素, (c) 窒素, (d) 酸素, (e) アルミニウム, (f) ケイ素, (g) リン, および (h) 硫黄ドーピンググラフェン上での白金単原子の拡散障壁. ポテンシャルエネルギーの原点は, 各グラフェン上の最安定白金単原子吸着サイトである. 文献(34)より許可を得て転載. Copyright (2017) American Chemical Society. (オンラインカラー)

および硫黄をドーピングしたグラフェンにおいて, 白金単原子の吸着が大きく安定化している. また, ファン・デル・ワールス (vdW) 相互作用の一つである分散力の重要性も明らかになった. 清浄グラフェン上への白金単原子の吸着エネルギーにおいて, 分散相互作用によっておよそ 0.3 eV 吸着エネルギーが負に大きくなる. これは清浄グラフェン上の白金単原子の吸着エネルギーの15%程度に相当する.

図13は, 第一原理電子状態計算とクライミングイメージ・ナッジド・エラスティック・バンド (CI-NEB) 法を用いて得られた異種元素ドーピンググラフェン上の白金単原子の拡散障壁を示している⁽³⁴⁾. 清浄グラフェン上での白金単原子の拡散障壁は 0.15 eV 程度で, 100°Cでの拡散係数が 10^{-9} m²/s のオーダーとなる. そのため, 清浄グラフェン上の白金単原子は室温から100°C程度の条件においても容易に拡散し凝集や粗大化してしまう. 一方, 異種元素ドーピングにより拡散障壁が増加する. 特に酸素, アルミニウム, ケイ素, リン, 硫黄をドーピングしたグラフェン上での拡散障壁は清浄グラフェン上の場合よりも 1 eV 以上増加している. これは拡散係数が20桁以上減少することに相当し, 強力なアンカー効果が実現している. このようなアンカー効果の起源は, 表面拡散の鞍点サイトにおけるエネルギーが増加しているのではなく, ドーパント近傍の吸着ポテンシャルが深くなっていることに起因す

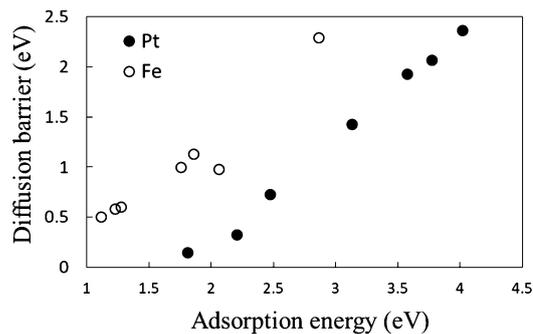


図14 異種元素ドーピンググラフェン上における白金および鉄単原子の吸着エネルギーと拡散障壁の関係. 文献(36)より転載. Licensed under CC BY-NC 2.1 JP <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.1/jp/>

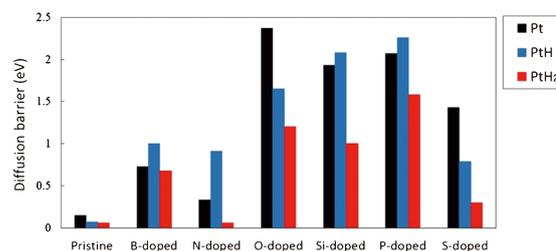


図15 異種元素ドーピンググラフェン上の白金単原子の拡散障壁. 文献(37)より許可を得て転載. Copyright (2019) American Chemical Society. (オンラインカラー)

る. そのため, 図14に示すように各ドーピンググラフェン上での白金単原子の吸着エネルギーと拡散障壁は線形関係を示す⁽³⁶⁾. これは, 清浄グラフェン上と着目するドーピンググラフェン上での白金単原子の吸着エネルギーの差から近似的に異種元素ドーピンググラフェン上での拡散障壁を評価することが可能であることを示している. 同様の傾向は鉄単原子の吸着においても見られた⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

4. 金属触媒の動的挙動における雰囲気ガスや温度の影響

雰囲気ガスも金属触媒の動的挙動を決定する重要な要因である. 水素雰囲気下での白金触媒の動的挙動を明らかにするため, 水素原子や水素分子の吸着がグラフェン上の白金単原子の拡散特性に与える影響を第一原理電子状態計算を用いて調査した⁽³⁷⁾. 図15に示す拡散障壁から, いくつかの系を除き水素雰囲気は白金の拡散を促進することが明らかとなった. また, 水素雰囲気は白金-グラフェン間の相互作用を弱体化し脱落も促進する. 図10や図11で観察された白金触媒の粗大化も水素雰囲気により促進されたと考えられる.

雰囲気ガスや温度が微細金属触媒の動的挙動に与える影響は拡散特性に留まらない. Liu らは, ゼオライト結晶に担持した白金クラスターの動的挙動に及ぼす雰囲気ガスや温度の影響を *in situ* TEM を用いて系統的に調査した⁽⁶²⁾. 図16は, 様々な反応条件下での白金触媒の粒径変化をまとめたも

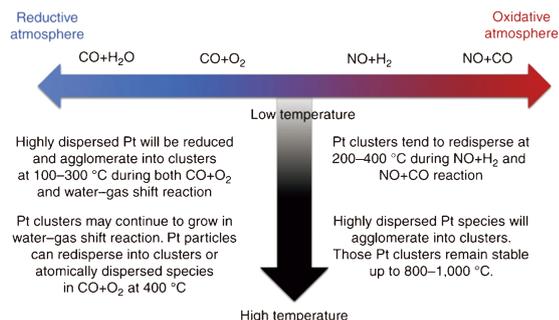


図16 様々な反応条件下での白金触媒の粒径変化. 文献(62)より転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (オンラインカラー)

のである. ここから, 白金触媒の粒径の雰囲気ガスと温度依存性は複雑であり, 粗大化だけでなく微細化も起こることを明らかにした. 還元雰囲気下($\text{CO} + \text{O}_2$ や $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)では, $100 \sim 300^\circ\text{C}$ では白金単原子が凝集し白金クラスターへと粗大化する. その後, 400°C まで昇温すると $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 中では粗大化が継続するが, $\text{CO} + \text{O}_2$ 中では白金単原子へと再分散する. 酸化雰囲気下($\text{NO} + \text{H}_2$ や $\text{NO} + \text{CO}$)では, $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で白金クラスターが白金単原子へ微細化する. その後, $600 \sim 800^\circ\text{C}$ へ昇温すると, クラスターや微粒子へ粗大化する. これらの結果から, 雰囲気ガスや温度が微細金属触媒の動的挙動に与える複雑な影響を理解し, 触媒反応中の微細金属触媒の粒径の維持を実現するためには, 速度論と平衡論の双方の観点から触媒を設計する必要がある.

5. おわりに

本稿では, 微細金属触媒の長寿命化を目指し, ドーパントによるアンカー効果に焦点を当てながら, グラフェン担体への異種元素ドーピングと異種元素ドーピンググラフェン上での微細金属触媒の動的挙動に関する研究を概観した. XANES や XPS やなどを用いた窒素ドーピンググラフェンの詳細な構造解析から, ドーパントはグラフェンのエッジに偏在しており, ベーサル面内のグラファイト型構造はあまり観察されなかった. 一方, イオンビーム照射を用いることで, ゲルマニウムのような原子半径の大きなドーパントもグラフェンベーサル面にグラファイト型構造でドーピングできることが HAADF-STEM 法および MAADF-STEM 法により明らかになった. グラフェンの高い比表面積を活用するためには, ベーサル面内のドーパント量を増加させることが必要不可欠である. 第一原理電子状態から, 原子空孔の存在によりドーピング過程が吸熱過程から発熱過程へ変化することを示した. そのため, 適切な条件で電子線やイオンビームを照射し構造欠陥を形成することで, ベーサル面内へのドーピング量の増加が期待できる.

窒素ドーピンググラフェンに担持した白金単原子や白金クラスターは, ドーパントが偏在しているグラフェンのエッジサイ

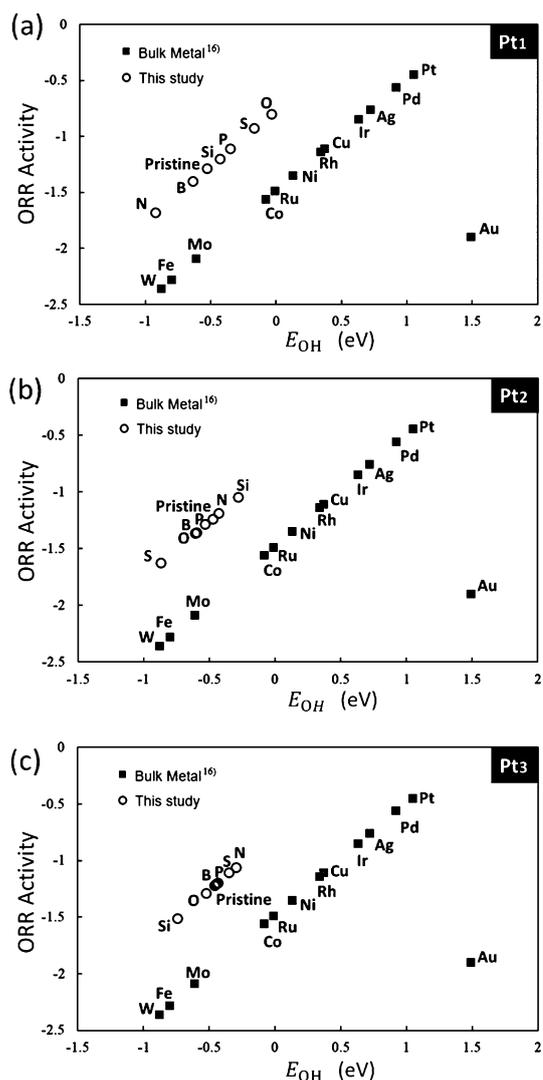


図17 (a) Pt₁, (b) Pt₂, (c) Pt₃ 担持異種元素ドーピンググラフェンとバルク金属触媒におけるヒドロキシ基の吸着エネルギーと酸素還元反応活性の関係. 文献(38)より転載. Licensed under CC BY-NC 2.1 JP <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.1/jp/>

トにトラップされることが HAADF-STEM 法により明らかになった. また, 硫黄ドーピング炭素担体が白金触媒の粗大化を抑制することも明らかとなった. 脱硫処理を行った炭素担体上では白金触媒が粗大化したため, 原子空孔に加えてドーパントも重要な寄与を果たしていることが明らかとなった. 第一原理電子状態から, グラフェン中のドーパントのアンカー効果により, 清浄グラフェンと比較し異種元素ドーピンググラフェン上では白金単原子の吸着の安定化と拡散障壁の増加が起こる.

雰囲気ガスや温度により, 白金触媒の動的挙動が複雑に変化することを紹介した. 今後は, 金属触媒の脱離や拡散だけでなく, 雰囲気ガスが吸着した金属触媒の安定性における粒径依存性などの観点を含んだ触媒設計が求められる.

本稿では微細金属触媒の動的挙動に焦点を当てたが, 触媒活性における微細化や担体効果の理解も触媒設計に重要であ

る。第一原理電子状態計算で得られた白金担持異種元素ドーピンググラフェン触媒とバルク金属触媒の酸素還元反応における火山プロットを図17に示す⁽³⁸⁾。ここから、白金担持異種元素ドーピンググラフェン触媒は、バルク触媒とは異なる火山形状を示すことが明らかになった。また、Katoらは窒素ドーピング炭素触媒へ担持したナノフレーム構造を有する白金ニッケル触媒が、従来の白金担持炭素触媒を超える活性を示すことを明らかにした⁽⁶³⁾。このように微細化やナノ構造化により従来の金属触媒と異なる触媒特性が発現することから、適切な担体効果や触媒のナノ構造を組み合わせることで長寿命かつ高い活性を示す触媒が実現することが期待できる。

本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 20K15165, 23K04577の支援を受けて実施した。また、本稿で紹介した研究の一部は、東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターを利用して得られた。研究の遂行にあたり、北海道大学大学院生の長谷川瞬氏にご協力いただいた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) A. F. Ghenciu: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**(2002), 389–399.
- (2) J. F. Huang and H. W. Yang: *Anal. Chem.*, **88**(2016), 6403–6409.
- (3) N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M. N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T. K. Sham, L.-M. Liu, G. A. Botton and X. Sun: *Nat. Commun.*, **7**(2016), 13638.
- (4) Z. Wang, J. Yang, J. Gan, W. Chen, F. Zhou, X. Zhou, Z. Yu, J. Zhu, X. Duan and Y. Wu: *J. Mater. Chem. A*, **8**(2020) 10755–10760.
- (5) C. Wan, L. Zhou, S. Xu, B. Jin, X. Ge, X. Qian, L. Xu, F. Chen, X. Zhan, Y. Yang and D.-G. Cheng: *Chem. Eng. J.*, **429**(2022), 132388.
- (6) P. Verma, S. Zhang, S. Song, K. Mori, Y. Kuwahara, M. Wen, H. Yamashita, T. An: *J. CO₂ Util.*, **54**(2021), 101765.
- (7) M. Li, J. Lu, Z. Chen and K. Amine: *Adv. Mater.*, **30**(2018), e1800561.
- (8) S. Qi, D. Wu, Y. Dong, J. Liao, C. W. Foster, C. O'Dwyer, Y. Feng, C. Liu and J. Ma: *Chem. Eng. J.*, **370**(2019), 185–207.
- (9) W. P. Halperin: *Rev. Mod. Phys.*, **58**(1986), 533–606.
- (10) M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman: *Science*, **281**(1998), 1647–1650.
- (11) M. Haruta: *Catal. Today*, **36**(1997), 153–166.
- (12) M. Haruta and M. Daté: *Appl. Catal. A*, **222**(2001), 427–437.
- (13) T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W.-J. Chun, M. Takahashi and K. Yamamoto: *Nat. Commun.*, **8**(2017), 688.
- (14) T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi and M. Haruta: *Chem. Rev.*, **120**(2020), 464–525.
- (15) J. Y. Gu, Z. F. Cai, D. Wang and L. J. Wan: *ACS Nano*, **10**(2016), 8746–8750.
- (16) A. R. Ramuglia, V. Budhija, K. H. Ly, M. Marquardt, M. Schwalbe and I. M. Weidinger: *ChemCatChem*, **13**(2021), 3934–3944.
- (17) H. Y. Zhuo, X. Yu, Q. Yu, H. Xiao, X. Zhang and J. Li: *Sci. China Mater.*, **63**(2020), 1741–1749.
- (18) Q. Li, H. Yang, J. Ouyang, M. Solovyev, N. Lahanas, C. Flach, R. Mendelsohn, E. Garfunkel, M. Pavanello, J.V. Lockard and H. He: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(2020), 8266–8275.
- (19) H. Cao, G. J. Xia, J. W. Chen, H. M. Yan, Z. Huang and Y. G. Wang: *J. Phys. Chem. C*, **124**(2020), 7287–7294.
- (20) Y. Meng, K. Li, D. Xiao, Y. Yuan, Y. Wang and Z. Wu: *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(2020), 14311–14319.
- (21) J. Zhang, Y. Zhao, X. Guo, C. Chen, C. L. Dong, R. S. Liu, C. P. Han, Y. Li, Y. Gogotsi and G. Wang: *Nat. Catal.*, **1**(2018), 985–992.
- (22) Y. Gao, Y. Cao, Y. Gu, H. Zhuo, G. Zhuang, S. Deng, X. Zhong, Z. Wei, J. Chen, X. Pan and J. G. Wang: *Appl. Surf. Sci.*, **465**(2019), 911–918.
- (23) L. Li, B. Li, H. Guo, Y. Li, X. Sun, Z. Tian and L. Chen: *Nanoscale*, **12**(2020), 15880–15887.
- (24) M. T. Greiner, T. E. Jones, S. Beeg, L. Zwiener, M. Scherzer, F. Girsdsies, S. Piccinin, M. Armbrüster, A. Knop-Gericke and R. Schlögl: *Nat. Chem.*, **10**(2018), 1008–1015.
- (25) M. D. Marcinkowski, M. T. Darby, J. Liu, J. M. Wimple, F. R. Lucci, S. Lee, A. Michaelides, M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Stamatakis and E. C. H. Sykes: *Nat. Chem.*, **10**(2018), 325–332.
- (26) R. T. Hannagan, G. Giannakakis, M. Flytzani-Stephanopoulos and E. C. H. Sykes: *Chem. Rev.*, **120**(2020), 12044–12088.
- (27) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *Appl. Surf. Sci.*, **463**(2019), 1161–1167.
- (28) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, A. Yoshigoe, T. Tokunaga, K. Mukai, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *Appl. Surf. Sci.*, **480**(2019), 419–426.
- (29) I. X. Green, W. Tang, M. Neurock and J. T. Yates: *Science*, **333**(2011), 736–739.
- (30) H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda: *Science*, **335**(2012), 317–319.
- (31) J. E. Mondloch, E. Bayram and R. G. Finke: *J. Mol. Catal. A Chem.*, **355**(2012), 1–38.
- (32) H. Yan, H. Cheng, H. Yi, Y. Lin, T. Yao, C. Wang, J. Li, S. Wei and J. Lu: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(2015), 10484–10487.
- (33) H. Li, H. X. Zhang, X. L. Yan, B. S. Xu and J. J. Guo: *New Carbon Mater.*, **33**(2018), 1–11.
- (34) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *J. Phys. Chem. C*, **121**(2017), 17787–17795.
- (35) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **16**(2018), 193–200.
- (36) 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史: *表面と真空*, **62**(2019), 344–349.
- (37) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *ACS Omega*, **4**(2019), 6573–6584.
- (38) 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史: *表面と真空*, **63**(2020), 413–418.
- (39) H. Huang, H. Shi, P. Das, J. Qin, Y. Li, X. Wang, F. Su, P. Wen, S. Li, P. Lu, F. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Z. S. Wu and H. M. Cheng: *Adv. Funct. Mater.*, **30**(2020), 1909035.
- (40) L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare and C. N. R. Rao: *Adv. Mater.*, **21**(2009), 4726–4730.
- (41) Z. S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng and K. Müllen: *Adv. Mater.*, **24**(2012), 5130–5135.
- (42) L. S. Zhang, X. Q. Liang, W. G. Song and Z. Y. Wu: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010), 12055–12059.
- (43) N. M. Santhosh, G. Filipič, E. Kovacevic, A. Jagodar, J. Berndt, T. Strunskus, H. Kondo, M. Hori, E. Tatarova and U. Cvelbar: *Nano-Micro Lett.*, **12**(2020), 53.
- (44) I. Matanovic, K. Artyushkova, M. B. Strand, M. J. Dzara, S. Pylypenko and P. Atanassov: *J. Phys. Chem. C*, **120**(2016), 29225–29232.
- (45) Y. Qin, H. H. Wu, L. A. Zhang, X. Zhou, Y. Bu, W. Zhang, F. Chu, Y. Li, Y. Kong, Q. Zhang, D. Ding, Y. Tao, Y. Li, M. Liu and X. C. Zeng: *ACS Catal.*, **9**(2019), 610–619.
- (46) T. Susi, J. Kotakoski, D. Kepaptsoglou, C. Mangler, T. C. Lovejoy, O. L. Krivanek, R. Zan, U. Bangert, P. Ayala, J. C. Meyer and Q. Ramasse: *Phys. Rev. Lett.*, **113**(2014), 115501.

