

論文の内容の要旨

論文題目 Soft X-ray analyses of O₂ and CO₂ adsorption to active sites
in nitrogen-doped carbon-based catalysts
(軟X線分光を用いた窒素ドーパカーボン触媒のO₂、CO₂
吸着状態解析による活性点の評価)

氏 名 木内 久雄

1. General Introduction

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、環境負荷ガスを出さない効率の良いエネルギー変換装置として注目されている。PEFC が動作する温度領域では正極の酸素還元反応 (ORR) は反応速度が遅く、現在は高価な白金触媒が用いられている。そのため、PEFC 普及の課題の1つである低コスト化を目指して、現在は低白金化技術と非白金化技術の両面で新規触媒の開発が行われている。非白金化技術の中で、安価で高耐久性が期待される炭素系酸素還元触媒 (カーボンアロイ触媒: CAC) が比較的高い触媒活性を有することが近年数多く報告されている[1-6]。CAC とは炭素材料に微量の窒素、遷移金属などを加えて触媒機能を付加した触媒である。これまでの研究において、Metal-N_x 構造[1-3]や、炭素ナノ構造のエッジや欠陥[4]、窒素修飾された特異的な炭素サイト[5, 6]などが CAC の ORR 活性点として提案されている。この高い ORR 活性は炭素・窒素・鉄を含む前駆体構造から炭素構造が発達していく際に発現する (~600°C) が、焼成温度がより高くなると (700-1000°C) 窒素の脱離とともに ORR 活性が減少する。また、実用触媒に求められる高い耐久性に必須な高配向な炭素構造は高温焼成 (700-1000°C) により成長する。この温度領域では前駆体構造が壊れていることから、高耐久性且つ高い ORR 活性を持つ CAC の活性点には炭素-窒素構造が必要であると考えられる。

そこで本研究では、CAC 中の窒素サイトに着目して、CAC の ORR 活性に対して窒素種が果たす役割を明らかにすることを目的とした。まず、窒素を添加し金属を含まない CAC に対して O₂ 吸着による窒素種の電子状態変化を *in situ* 光電子分光 (XPS) を用いて観測し、O₂ 吸着サイトの特定および反応機構の考察を行った。次に CAC に存在する様々な窒素種及び活性に寄与するモフォロジー・表面積・結晶性などを制御するために、グラファイト (HOPG) 表面に対して低速で窒素イオンを照射することによりモデル触媒を作製し、制御された窒素種の配位環境、窒素ドーパメカニズムと ORR 活性を調べた。さらに、作製したモデル触媒に対して ORR 活性点の指標となりえる塩基点 (電子供与サイト) の存在を評価するために CO₂ 吸着特性を調べた。

2. Experimental methods

・ CAC の作製と評価

窒素を含むポリアミド (PA)、窒素を含まないフェノール樹脂 (PhRs) をそれぞれ前駆

体として、不活性ガス中で 600°C、5 時間熱焼成して CAC（以下 PA, PhRs）を合成した。ORR 活性は、O₂ ガス飽和した H₂SO₄ 環境下で回転リングディスク電極法（RRDE）により評価した。O₂ 吸着前後の *in situ* XPS を行うために、PA 及び PhRs の粉末試料に対して真空中、770 K で 1 時間加熱し表面清浄化を行った。次に室温で 1 atm の O₂ を吸着させ、吸着前後の窒素と酸素の内殻電子状態の変化を室温・超高真空中で Mg K α 線を用いて調べた。

・モデル触媒の作製と評価

モデル触媒を作製するため、本研究でイオン銃と加熱機構を伴ったチャンバーを製作した。HOPG 表面に対して窒素イオンを加速電圧 200 eV でそれぞれ 8×10^{13} 、 8×10^{14} 、 4×10^{16} ions cm⁻² (N = 0.4、2.3、8.4 at.%) で照射し、1000 K で 1 時間加熱することで窒素ドーピング HOPG（以下 N-HOPG）を作製した。ORR 活性は O₂ ガス飽和した H₂SO₄ を用いて静置環境下で評価した。CO₂ 吸着実験では、CO₂ 吸着量は昇温脱離法（TPD）を用いて評価した。元素ごとの非占有状態とその軌道の配向を調べるために XAS 測定を表面敏感な部分電子収量法（PEY）により行い、各元素の内殻電子状態を調べるために *in situ* XPS 測定を行った。XAS 測定は SPring-8 BL27SU 及び BL07LSU で、XPS 測定は SPring-8 BL27SU でそれぞれ室温・超高真空中で行った。

また、CAC・N-HOPG 共にラマン分光測定による炭素構造の欠陥量評価を行った。

3. O₂ adsorption property on nitrogen-doped metal-free carbon-based catalysts [発表論文 1]

図 1 に RRDE 測定による ORR 活性、H₂O₂ 生成比率、反応電子数を示す。窒素を含む PA では窒素を含まない PhRs に比べて高い ORR 活性を示し、また Pt に比べて 2 電子 ORR の選択性が高いことが分かった。炭素欠陥量の指標であるラマン分光の I_D/I_G 比は PA : PhRs = 1.06 : 0.93 であり、PA の炭素欠陥量は PhRs よりも多かった。O₂ 吸着前後の O 1s XPS により、PA では吸着した酸素のおよそ 60%が C=O 成分として吸着していることが分かった。一方、図 2 に示す N 1s XPS から、PA では O₂ 吸着によって 3 配位の graphitic N (NP3) が減少し、2 配位の pyridinic N (NP1) が増大した。以上の結果から、(1) 欠陥付近に存在する graphitic N が O₂ 吸着を促進し、(2) O₂ が吸着する際に C-N 結合を切断し graphitic N が pyridinic N に構造変化することが示唆される。O₂ 吸着により生成した C=O 成分はキノン基を生成し、2 電子 ORR 活性サイトを形成することが考えられる。

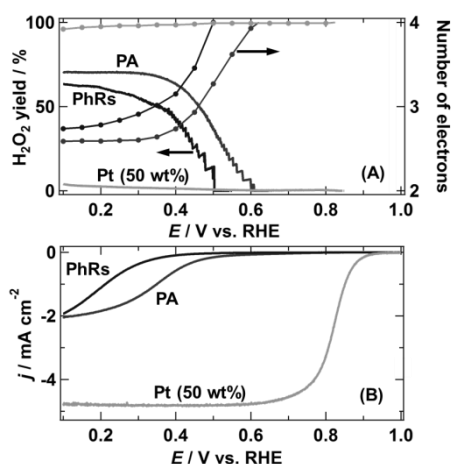


図 1. (A) H₂O₂ 生成率と反応電子数、(B) 電流電圧特性 (ORR 活性)。

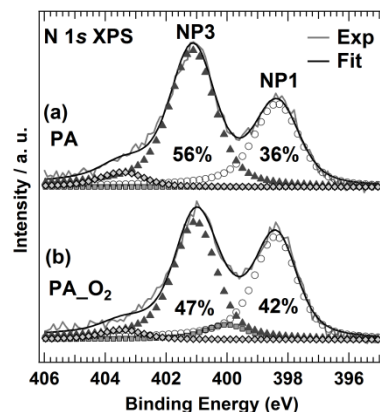


図 2. O₂ 吸着前後の N 1s XPS. (a) PA が O₂ 吸着前、(b) PA が O₂ 吸着後。

4. Characterization of nitrogen-doped graphite using low energy nitrogen ion sputtering [発表論文 2]

図 3 に N = 0.4、2.3 at.% の N 1s XPS 測定の結果を示す。N = 0.4、2.3 at.% とともに 400.9 eV

の graphitic N のピーク A の比率が大きく、さらに N = 0.4 at.% では 401.9 eV のピーク B の比率が大きい。ピーク B はジグザグエッジや欠陥に存在する graphitic N (以下 valley N) であることが計算により示唆されており [7]、ORR 活性点の候補として挙げられている [6]。窒素ドーピング初期は graphitic N と valley N が優先的に生成し、窒素ドーピング量が増えるとともに graphitic N が選択的に生成し、イオン照射量に応じた欠陥量の増加に伴い pyridinic N も増加する。次に、図 4 に各窒素種の非占有軌道の面内軌道成分と面直軌道成分を分離した N 1s XAS 測定の結果を示す。N = 0.4、2.3 at.% の pyridinic N (a) と graphitic N (c) は強い偏光依存性を示し、グラファイト面内に配向した窒素構造を形成していることが分かった。一方、窒素ドーピング量が多い N = 8.4 at.% ではすべての窒素種の偏光依存性が減少したことから、窒素イオン照射により炭素構造が大きく乱れアモルファス炭素構造が成長していることが考えられる。ORR 活性は N = 0.4 at.% の時に $E_{O_2} = 0.36$ V (@ $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$) と最も高く、窒素ドーピング量が増えるにつ

れて減少した。この ORR 活性の減少は、アモルファス炭素の増加に伴う電気伝導性の低下など、活性点の種類とは別の要因によるものと考えられる。そのため、高配向な炭素構造を持つ N-HOPG の ORR 活性点として、X = 0.4 at.% のときに相対比率が高い valley N、または従来の活性点候補である pyridinic N の可能性が考えられる。

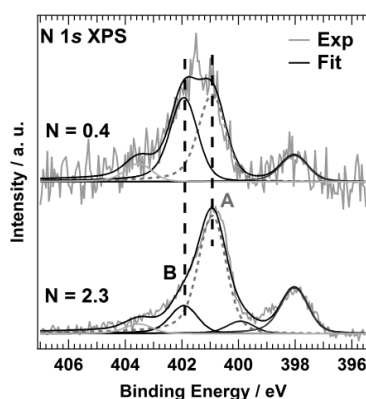


図 3. N-HOPG の N 1s XPS (N = 0.4、2.3 at.%).

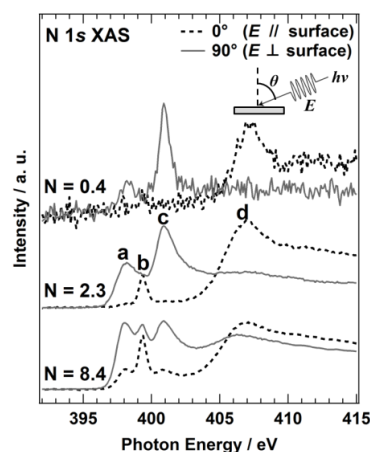


図 4. N-HOPG の偏光依存 N 1s XAS (N = 0.4、2.3、8.4 at.%).

5. Lewis basicity of nitrogen-doped graphite observed by CO₂ adsorption [発表論文 3]

CO₂ 分子は固体触媒で Lewis 塩基点評価のために使われるため、電子供与により反応が進行する ORR 活性点を評価できると考えられる。また、金属を含まない窒素ドーピンググラフェン粉末触媒では CO₂ 吸着量と ORR 活性が相関することが報告されている [8]。そこで、N-HOPG に対して CO₂ 分子を用いて ORR 活性点の指標となりうる Lewis 塩基点 (電子供与サイト) の存在を評価した。

室温で CO₂ 吸着を行った N-HOPG (N = 0.4 at.%) に対する TPD 測定から、CO₂ 飽和吸着量が 10000 L 程度であると分かった。その TPD 曲線は 1 次の脱離ピークを示し、Redhead の式から脱離の活性化エネルギーが 90-100 kJ mol⁻¹ 程度であった。HOPG 上では CO₂ は 20-25 kJ mol⁻¹ で物理吸着のみする [9] ため、窒素ドーピングにより室温で CO₂ 分子が化学吸着することが分かった。次に、室温で 10000 L の CO₂ 吸着を行い、その前後で XPS、XAS 測定を行った。O 1s XPS から、吸着した CO₂ は基板からの電荷移動により安定し、物理吸着 CO₂ 分子より約 2 eV 低

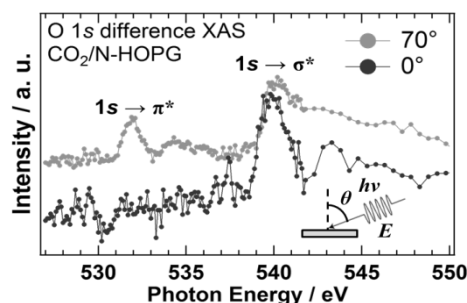


図 5. CO₂ 吸着前後の O 1s XAS 差分スペクトル。

結合エネルギー側の 533 eV にピークを持つことが分かった。図 5 に示す CO₂ 吸着前後の O 1s XAS 差分スペクトルでは、1s → π* と 1s → σ* に対応するピークはそれぞれ斜入射 (70°)、直入射 (0°) の時に相対強度が大きくなることから、N-HOPG 表面に対して CO₂ 分子軸を平行にして吸着することが示唆される。このとき、CO₂ 吸着前後で N 1s XAS の変化はほとんど観測されなかったことから、グラファイト面内に配向した pyridinic N 及び graphitic N の周辺炭素が Lewis 塩基点を形成することが明らかになった。3.2 の ORR 測定の結果と合わせると、N-HOPG では valley N と pyridinic N が ORR 活性に寄与することが示唆される。

6. Summary and future prospects

O₂、CO₂ 吸着を用いて窒素を添加し金属を含まない CAC 及び N-HOPG モデル触媒の電子状態解析を行うことで、金属を含まない CAC 中の ORR 活性サイトに対して窒素種が果たす役割を調べた。CAC の O₂ 吸着実験から、欠陥付近の graphitic N が O₂ 吸着を促進し、生成した C=O 成分は 2 電子 ORR 活性サイトを形成することが考えられる。ドーピングされた窒素種を制御するために N-HOPG モデル触媒の合成を行い、200 eV の低速窒素イオン照射を低濃度 (~8 × 10¹³ ions cm⁻²) で行うことで、ジグザグエッジや欠陥に存在する valley N が生成しやすく、高配向な炭素構造を保ったまま窒素ドーピングを行うことができ、ORR 活性を有することを明らかにした。さらに、その N-HOPG に対して触媒の塩基点プローブである CO₂ 分子を 10000 L 曝露することで、CO₂ 分子が N-HOPG 表面に対して平行に寝て化学吸着することを明らかにした。CO₂ 分子配向と窒素配向の関係及び CO₂ 吸着前後で窒素種が変化しないことから、valley N または pyridinic N の周辺炭素が塩基点を形成し ORR 活性に寄与することが示唆された。本研究の結果から、高耐久に必須な高配向な炭素構造にドーピングした窒素が ORR 活性を持つことを見出し、窒素原子ではなくその隣接または周辺の炭素原子の電子状態変化が ORR 活性に寄与することが示唆された。今後の展望として、第一原理計算を用いて XPS・XAS のピーク位置から吸着構造を明らかにして塩基点の強さを評価し、その Lewis 塩基性を制御することで ORR 活性向上を目指す。

Reference

- | | |
|--|---|
| [1] A. Zitolo <i>et al.</i> , Nat. Mater. 14 , 937 (2015). | [6] T. Ikeda <i>et al.</i> , J. Phys. Chem. C 112 , 14706 (2008). |
| [2] G. Wu <i>et al.</i> , Science 332 , 443 (2011). | [7] J. Casanovas <i>et al.</i> , J. Am. Chem. Soc. 118 , 8071 (1996). |
| [3] M. Lefèvre <i>et al.</i> , Science 324 , 71 (2009). | [8] S. Moroboshi <i>et al.</i> , CSJ The 95 th annual meeting 2E6-46 (2014). |
| [4] K. Waki <i>et al.</i> , Energy Environ. Sci. 7 , 1950 (2014). | [9] H. Ulbricht <i>et al.</i> , Carbon 44 , 2931 (2006). |
| [5] Y. Nabaie <i>et al.</i> , J. Mater. Chem. A 2 , 11561 (2014). | |

発表論文

1. [H. Kiuchi](#), H. Niwa, M. Kobayashi, Y. Harada, M. Oshima, M. Chokai, Y. Nabaie, S. Kuroki, M. Kakimoto, T. Ikeda, K. Terakura, S. Miyata, Electrochim. Acta **82**, 291, (2012).
2. [H. Kiuchi](#), T. Kondo, M. Sakurai, D. Guo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima, Y. Harada, Phys. Chem. Chem. Phys. in press DOI: 10.1039/C5CP02305J.
3. [H. Kiuchi](#), R. Shibuya, T. Kondo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima, Y. Harada, Nanoscale Research Letters *accepted*.