

ピリジン型窒素が炭素触媒の活性点を形成する
～レアメタル白金に代わる燃料電池触媒開発への大きな発見～

研究成果のポイント

1. 窒素をドーブした炭素が白金を代替する燃料電池触媒として注目されています。これまで不明だった、窒素ドーブ炭素触媒の活性点を形成する窒素種(ピリジン型窒素)を特定することに成功しました。
2. ピリジン型窒素ドーブ炭素材料は酸素還元反応に対して高い触媒活性を示します。本研究によって、ピリジン型窒素を適宜導入するという触媒設計に対する指針が明確になりました。
3. 高価で希少な白金を代替する燃料電池触媒の開発が加速され、燃料電池の本格普及が早まるものと期待されます。

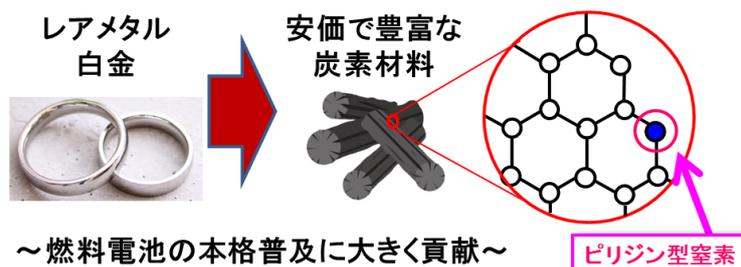
国立大学法人筑波大学数理物質系 中村潤児教授、近藤剛弘准教授、郭東輝(Donghui Guo)研究員らは、レアメタルの白金に代わる燃料電池炭素触媒の活性点を形成する窒素種を特定しました。

これまで窒素ドーブ炭素材料が、燃料電池のカソード電極反応である酸素還元反応^{※1}に対して高い触媒性能を示すことは広く知られていましたが、どの部位で触媒反応が起きているかという触媒活性点については様々な提案が出されており、明らかにはされていませんでした。本研究では特定の窒素種だけを持つモデル触媒を複数調製し、それらの触媒特性を比較・解析することにより、触媒活性点を形成する窒素種がピリジン型窒素と呼ばれる窒素種であることを特定しました。また、ピリジン型窒素が炭素材料に導入されると、ピリジン型窒素の隣の π 共役系^{※2}を形成している炭素原子に局在化した電子準位が形成され、これがルイス塩基^{※3}として機能するようになることが、二酸化炭素の吸着実験などから示されました。以上の結果より、窒素ドーブ炭素材料の酸素還元反応に対する触媒活性点は、ピリジン型窒素の隣のルイス塩基となっている炭素原子であると結論付けられました。

触媒特性をもたらす窒素種を特定したことで、安価で豊富なグラファイト系炭素材料を用いた燃料電池電極触媒の設計指針が明確になりました。これは、高価で希少な白金を代替する触媒開発の道筋が切り拓かれたことを意味しており、今後の燃料電池の本格普及に大きく貢献することが期待されます。

本研究成果は、2016年1月21日(日本時間22日午前4時)付「*Science*」誌で公開される予定です。

レアメタル白金に代わる燃料電池炭素触媒の
活性点を形成する窒素種を特定



研究の背景

燃料電池は水素と酸素から水を生成する際に生じるエネルギーを電気として取り出す発電装置であり、発電時に温室効果ガスの二酸化炭素や有毒ガスを排出せず、化石燃料を燃焼させる従来の発電システムに比べて高い発電効率を有するなどの優れた特徴をもっています。しかし、燃料電池の電極で化学反応を担う触媒材料として使用されている白金が高価で希少なレアメタルであることが、燃料電池の大規模な普及を妨げる要因の一つとなっています。そこで本研究グループは白金に代わる安価で豊富な材料として炭素材料に着目しました。既に、複数の研究グループによって炭素材料に窒素原子を導入すると白金に匹敵するカソード電極触媒性能や耐久性が出現することが報告されており、白金を代替する最も有力な燃料電池カソード電極触媒の候補材料の1つとして注目を浴びていました[1-3]。しかし、実働環境下(加圧をしない空気下で、高温且つ酸性雰囲気条件)での触媒特性は白金には及んでいないのが現状です。この原因の一つとして、触媒機能をもたらす部位(触媒活性点)が未解明であることが挙げられます。もし触媒活性点が特定できれば、特定した活性点の密度を増やすという強力な触媒設計指針ができあがり、実用に資する白金フリー触媒の開発を加速することができます。

窒素を導入した炭素材料には図1に示すような様々な種類の窒素種が混在しており、どの窒素種が触媒活性をもたらすか、どの部位が触媒活性点であるかについては様々な提案が出されており、明らかにはされていませんでした。特に、炭素との結合を2つ持つピリジン型窒素と呼ばれる窒素種と、炭素との結合を3つ持つグラファイト型窒素と呼ばれる窒素種のどちらが活性をもたらすかで論争となっていました[4-13]。そこで、本研究では特定の窒素種だけを持ついくつかのモデル触媒を調製し、触媒特性を比較・解析することにより、触媒活性点の特定を試みました。

研究内容と成果

本研究ではまず、ピリジン型窒素とグラファイト型窒素のどちらが触媒活性点を形成しているかを特定するために、ピリジン型窒素のみを導入したグラファイト、グラファイト型窒素のみを導入したグラファイト、エッジ構造を持ち窒素を導入しないグラファイト、および純粋なグラファイトの4種類のモデル触媒を調製しました。このうち、ピリジン型窒素は一般的に炭素のエッジ部位に導入される特徴を持つため、図2A~Dに示すような深さ1マイクロメートル程度の溝を数千個作成してエッジ構造をグラファイトに導入し、その後、窒素をエッジにドーピングすることで調製しました。図2Eは調製したそれぞれのモデル触媒のX線光電子分光(XPS)^{注4}による窒素1s軌道のコアレベルスペクトルの測定結果です。導入した窒素の種類によって結合エネルギーが異なり、それぞれの試料で異なる種類の窒素種が含まれていないことがわかります。図2Fはこれらのモデル触媒試料で行った、酸素還元反応活性試験の結果です。ピリジン型窒素を導入したモデル触媒では、他の触媒に比べて非常に小さい過電圧(高いポテンシャル値)^{注5}で電流が流れ始めており、触媒活性が高いことがわかりました。図3はピリジン型窒素の量を増やした場合の酸素還元反応活性試験の結果です。図3Bに示すように0.2~0.4(V vs RHE)^{注6}のどのポテンシャル値で見ても、ピリジン型窒素の導入量に比例して電流密度の大きさが増加していることがわかります。このような、ピリジン型窒素の量と電流密度の大きさとの間に見られる相関関係は、窒素をドーピングしたグラフェン粉末触媒でも得られました(図4)。これは、モデル触媒で明確に得られた知見が実際の粉末触媒と対応していることを意味しています。実際、モデル触媒で得られたピリジン型窒素あたりの活性度と、グラフェン粉末触媒で得られるピリジン型窒素あたりの活性度とが一致することもわかりました。以上の結果より、グラファイトやグラフェンなどの炭素材料に触媒活性点を形成している窒素種がピリジン型窒素であることが特定されました。

我々はさらに、ピリジン型窒素の導入によって炭素材料のどの部位に活性点が形成したのかを調べました。我々のこれまでの研究により、ピリジン型窒素が炭素材料に導入されると、ピリジン型窒素の隣の π 共役系を形成している炭素原子に局在化した電子準位が形成され、これがルイス塩基として機能することが示唆されていました[14]。このような部位に、酸素還元反応の最初の段階である酸素吸着が起こる可能性があります。そこで本研究ではまず、図1に示したモデル触媒を用いて、実際にピリジン型窒素の導入によってルイス塩基点が形成するかどうかを、ルイス酸である二酸化炭素の吸着特性を調べることで検証しました。この結果、ピリジン型窒素を導入したグラファイトにのみ二酸化炭素が吸着することが昇温脱離計測(TPD)^{注7}から示されました(図5C)。次に、酸素還元反応試験の

前後で試料の窒素の状態がどのように変わるかを XPS によって測定しました。この結果、酸素還元反応の中間体と考えられる OH 基がピリジン型窒素の隣の炭素に存在していることが示されました(図 5A-B)。以上の結果より、窒素ドープ炭素材料の酸素還元反応に対する触媒活性点は、ピリジン型窒素の隣のルイス塩基となっている炭素原子であると結論付けられました。最後に、窒素ドープ炭素材料で起こっていると考えられる酸素還元反応の触媒サイクルを図 6 に模式的に示します。ピリジン型窒素の隣のルイス塩基となっている炭素に酸素分子が吸着し、逐次的に還元されて過酸化水素になる 2 電子過程と、水になる 4 電子過程の両方のサイクルが起こっていることが考えられます。

今後の展開

触媒特性をもたらす窒素種を特定したことで、安価で豊富なグラファイト系炭素材料を用いた燃料電池電極触媒の設計指針が明確になりました。これは、高価で希少な白金を代替する触媒開発の道筋が切り拓かれたことを意味しています。本研究の成果が今後の燃料電池の本格普及に大きく貢献することが期待されます。

参考図

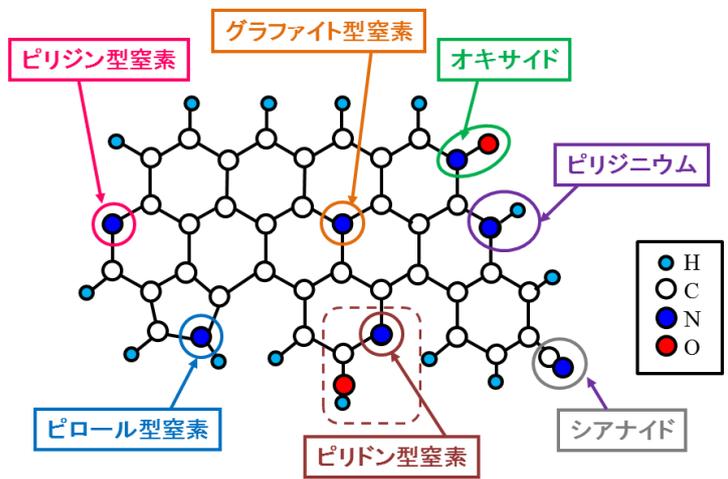


図1 窒素ドープグラファイトに含まれる様々な種類の窒素種.

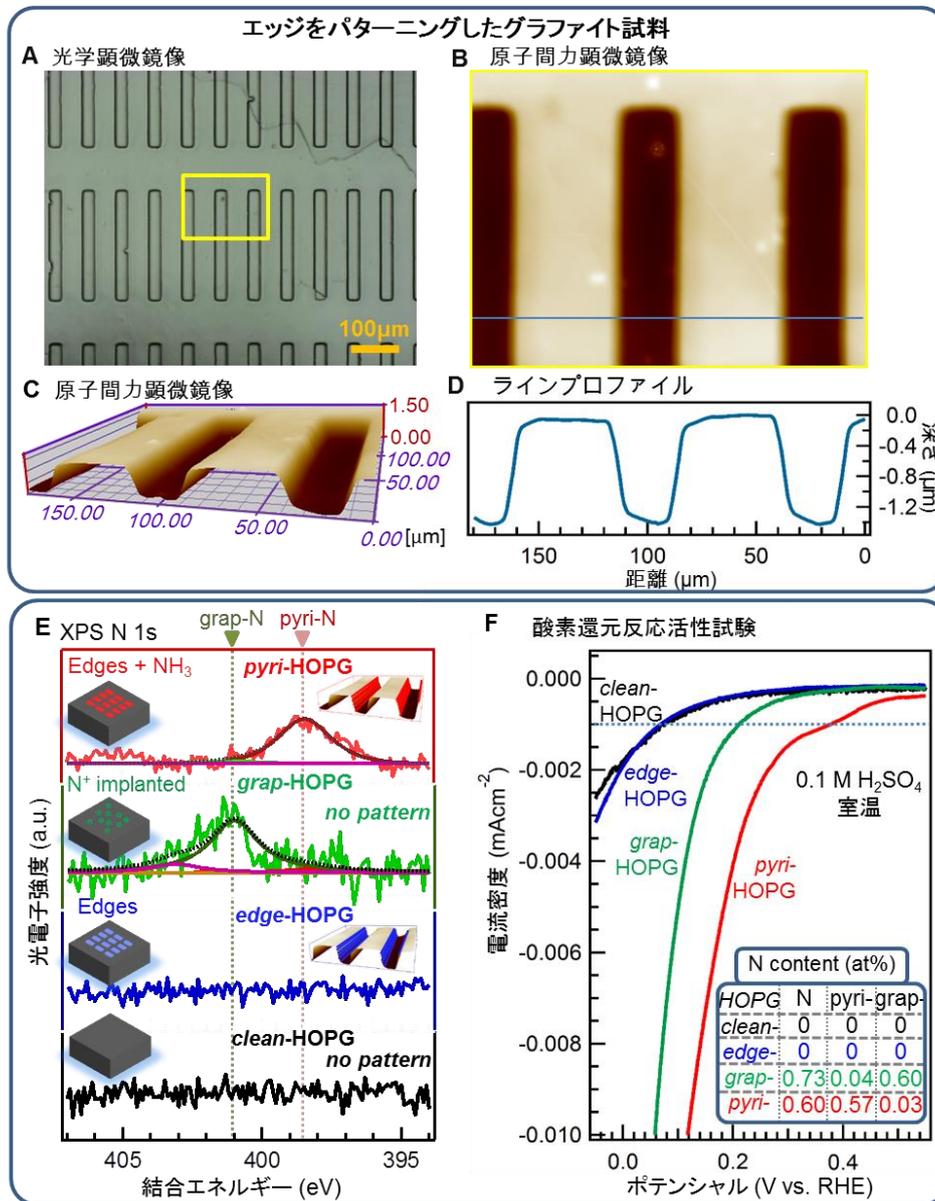


図 2 窒素ドーピンググラファイトモデル触媒の構造と電子状態および酸素還元反応特性. A エッジパターンをしたグラファイトモデル触媒の光学電子顕微鏡. B 図 A で示した試料の原子間力顕微鏡像. C 図 B で示した像を 3D 表示させた図. D 図 B の青線部分のラインプロファイル(断面形状). E 各モデル触媒試料の X 線光電子分光の N 1s コアレベルスペクトル pyri-HOPG:ピリジン型窒素をエッジにドーピングしたグラファイト、grap-HOPG:グラファイト型窒素をドーピングしたグラファイト、edge-HOPG:エッジだけを導入したグラファイト、clean-HOPG:清浄なグラファイト. F 酸素還元反応試験結果(測定試料は図 E の XPS 結果で示した試料と対応、図中の表は窒素含有量(at%)を示す).

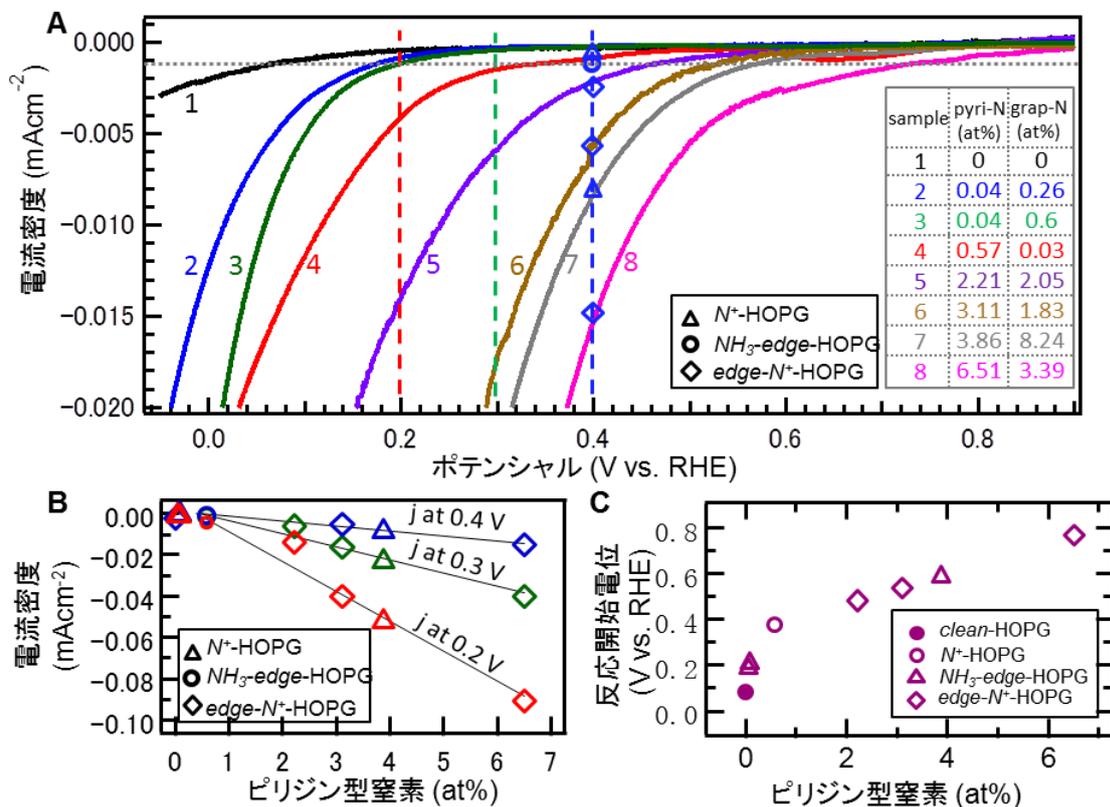


図 3 モデル触媒の酸素還元反応試験。 A 窒素含有量の異なるモデル触媒で行った酸素還元反応試験結果。 B 図 A で測定した各触媒の 0.2、0.3、0.4 V vs RHE での電流密度とピリジン型窒素量の相関関係。 C 図 A で測定した各触媒で $1 \mu \text{Acm}^{-2}$ の電流密度が得られるときの酸素還元反応開始電位とピリジン型窒素量の相関関係。

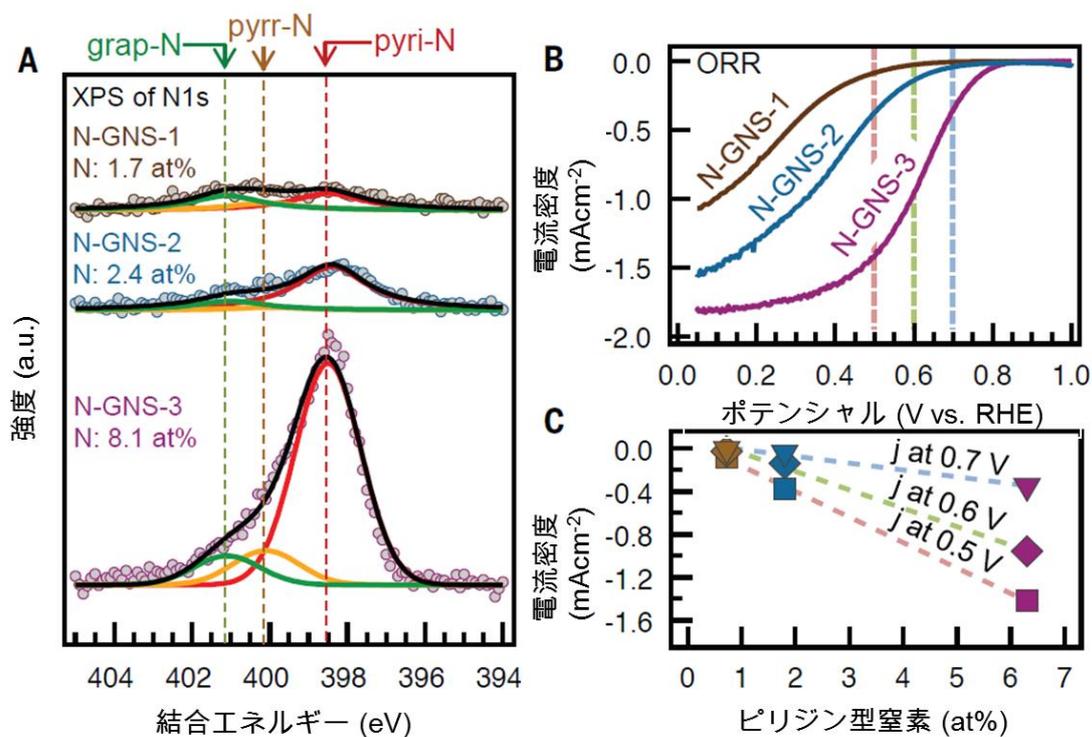


図 4 窒素ドーピンググラフェン(N-GNS)触媒の XPS と酸素還元反応活性試験。 A N-GNS の XPS 窒素 1s 軌道のコアレベルスペクトル。 B 図 A に対応する各 N-GNS 触媒の酸素還元反応活性試験。 C 図 B で測定した各触媒の 0.5、0.6、0.7 V vs RHE での電流密度とピリジン型窒素量の相関関係。

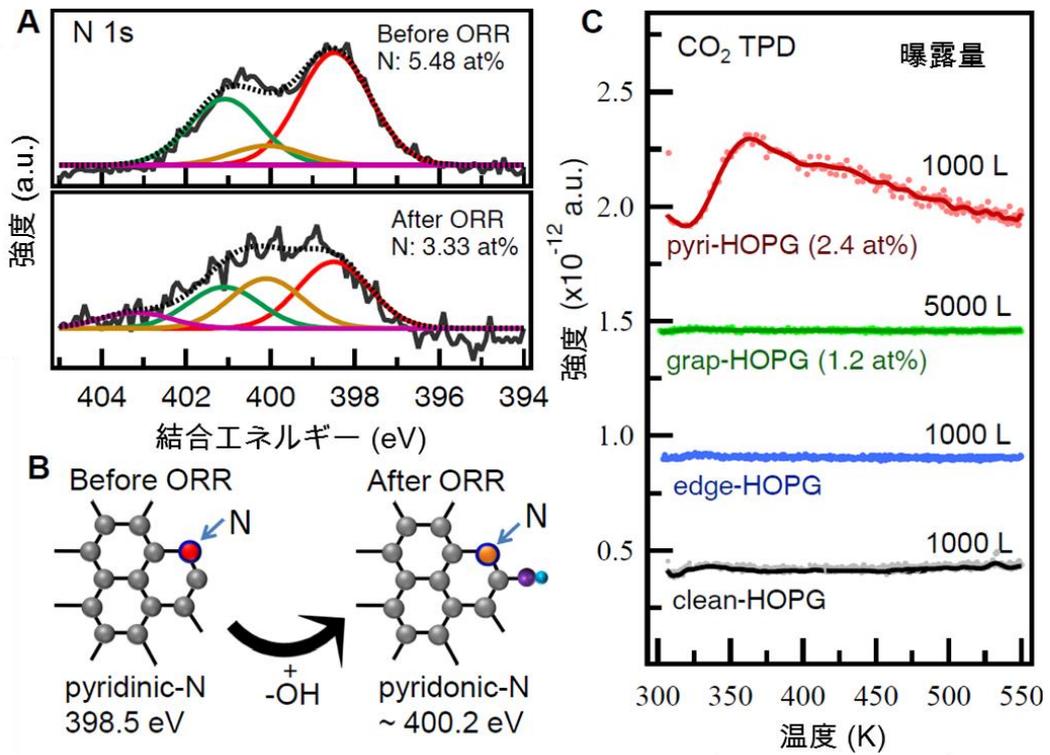


図 5 A, B 酸素還元反応前後での触媒表面の XPS 窒素 1s 軌道のコアレベルスペクトルと構造変化の模式図。
 C. 各モデル触媒で行った二酸化炭素の TPD,

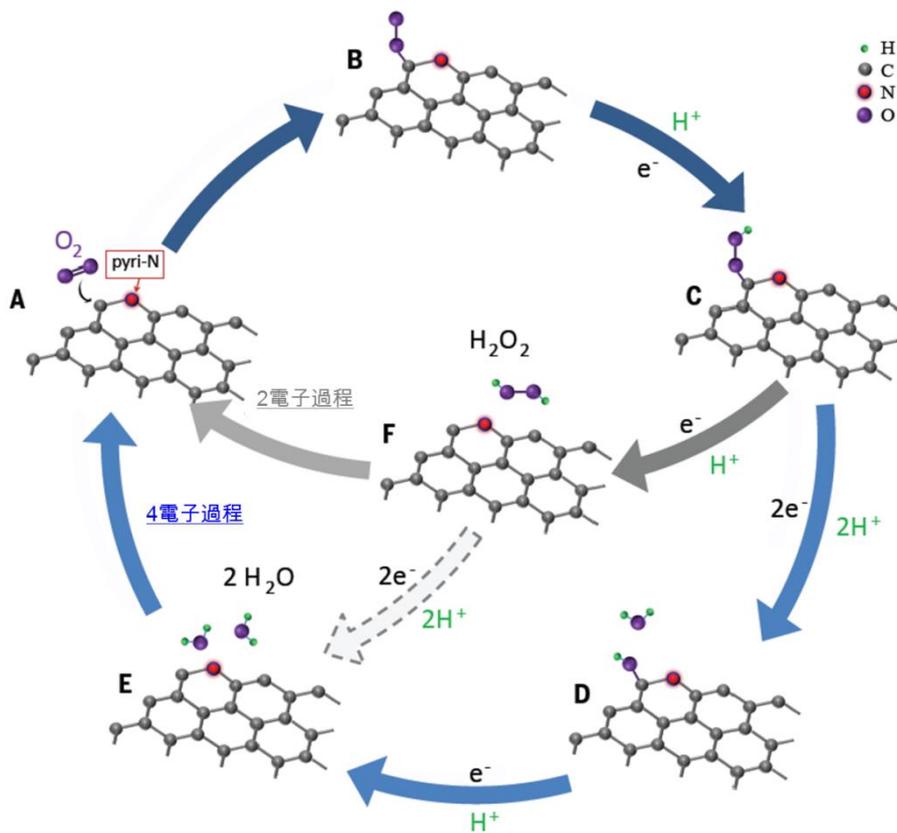


図 6 窒素ドーピング炭素材料で起こっている酸素還元反応の触媒サイクルの模式図。

用語解説

注1) 酸素還元反応

酸素分子とプロトンイオン(水素イオン)および電子が化学反応をすることで、水または過酸化水素を生成する酸素の還元反応。燃料電池で発電をする際に電極触媒表面で起こる化学反応であり、現在一般的に市販されている燃料電池では、白金が酸素還元反応を担う触媒材料として用いられている。

注2) π 共役系

単結合および多重結合を交互に持つ化合物において、非局在化した p 軌道の連なりによって形成される系を指す。二つの原子の p 軌道の間で直接的に電子が共有されると π 結合が形成される。この π 結合を作っている電子(π 電子)が、全ての隣接し整列した p 軌道に渡って共有されている系を π 共役系と呼び、全ての π 電子が非局在化された系を指す。

注3) ルイス塩基

ルイスによる塩基の定義であり、電子対を供与する物質を指す。それに対して、酸は電子対を受け取る物質と定義される。すなわち、ルイス塩基は電子対供与体、ルイス酸は電子対受容体である。

注4) X 線光電子分光(XPS)

試料表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析する計測。

注5) 過電圧

電気化学反応において、熱力学的に求められる反応の理論電位(平衡電極電位)と、実際に反応が進行するときの電極の電位との差のこと。燃料電池のカソード電極で起こる酸素の還元反応は、水と酸素の酸化還元反応の電極の電位が+1.23(V vs. RHE)^{注6}となるところで平衡となるため、電極の電位が+1.23V より低ければ進行するはずである。実際には、反応を十分な速さで進行させてある程度の電流を得るために平衡電位よりも余剰な電圧(過電圧)が必要になる。

注6) 可逆水素電極 RHE

測定対象の電極が入っている溶液の pH と同じ pH の電解質溶液を用いた水素電極のこと。可逆水素電極を基準にして測定された電位を(V vs. RHE)と表す。

注7) 昇温脱離計測(TPD)

試料表面にガスを曝したのちに試料を加熱し、表面に吸着したガスが試料表面から脱離してくる量と脱離する温度を測定する。これにより、ガスの吸着エネルギーや脱離速度、吸着確率、脱離のメカニズムなどを解析することができる。

参考文献

- [1] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science*. **323**, 760–764 (2009).
- [2] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, *Chem. Rev.* **115**, 4823–4892 (2015).
- [3] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, *Sci. Adv.* **1**, e1400129 (2015).
- [4] H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **5**, 4973 (2014).
- [5] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano*. **4**, 1321–1326 (2010).
- [6] C. V. Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2622–2627 (2010).
- [7] T. Xing *et al.*, *ACS Nano*. **8**, 6856–6862 (2014).
- [8] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **122**, 2619–2623 (2010).
- [9] H. Niwa *et al.*, *J. Power Sources*. **187**, 93–97 (2009).
- [10] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17505–17510 (2011).
- [11] N. P. Subramanian *et al.*, *J. Power Sources*. **188**, 38–44 (2009).
- [12] L. Lai *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 7936–7942 (2012).

[13] W. Ding *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11755–11759 (2013).

[14] T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M. I. Trioni, G. F. Tantardini, J. Nakamura, *Phys. Rev. B* **86**, 035436 (2012).

掲載論文

【題名】 Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts

(モデル触媒を用いて明らかにした酸素還元反応に対する窒素ドーブ炭素材料の活性サイト)

【著者名】 Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo, Junji Nakamura

【掲載誌】 Science, (2016) DOI: 10.1126/science.aad0832

謝辞

本研究成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)/固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/カーボンアロイ触媒/"カーボンアロイ触媒の最適活性点形成に関する研究"、および(独)科学技術推進機構(JST)/戦略的創造研究推進事業さきがけ/新物質科学と元素戦略/"グラファイトの電子状態制御による新規触媒の創成"の委託事業のもとで行われました。

問い合わせ先

中村 潤児(なかむら じゅんじ)

筑波大学 数理物質系 教授

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

筑波大学 数理物質系 物質工学域

学際物質科学研究センター(TIMs)

数理物質融合科学センター (CiRfSE)

HP: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/