

窒素ドーパカーボン燃料電池触媒の活性サイト

筑波大学数理物質系 近藤剛弘 中村潤児

Active Sites of Nitrogen-doped Carbon Catalysts for Fuel Cells Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba Takahiro KONDO, Junji NAKAMURA

燃料電池カソードの酸素還元 (ORR) 用白金代替触媒として、窒素ドーパカーボン材料が近年非常に活発に研究されている。引用回数 1000 回を越える論文 (2009 年以降に発表) が 4 報に登っていることもその証左である。炭素、窒素、遷移金属などを含む前駆体を、不活性ガスやアンモニアなどの雰囲気中で 1000~1300 K の熱処理をすることによって、比較的容易に触媒を調製することができる。窒素ドーパカーボン触媒の活性はアルカリ電解質で特に高いことが知られているが、最近では、より実用燃料電池作動条件に近い酸性電解質に対しても、高活性の触媒が調製され、また耐久性も改善されたという論文も発表されてきている。活性および耐久性とも未だ白金触媒には及ばないが、現在の白熱した触媒開発競争によって、高性能な触媒が出現するものと期待される。

窒素ドーパカーボン触媒の開発において触媒設計指針が求められるが、特に触媒活性点の情報が不可欠である。しかし、ORR 活性に寄与するドーパ窒素種が不明であった。グラファイト系炭素の 6 員環構造に組み込まれた窒素の内、主な窒素種には、炭素原子 2 個と結合するピリジニック窒素と、炭素原子 3 個に結合するグラフィティック窒素がある (図 1)。論争となっていたのは、どちらの窒素種が ORR 活性点を形成するかである。最近、我々は、その 2 種の窒素種を作り分けた高配向性熱分解グラファイト (HOPG) モデル触媒を用いて ORR 活性に寄与する窒素種を決定した¹⁾。

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およびグラファイト型窒素のみを導入したグラファイトを作製した。前者は、窒素イオンを加速エネルギー、フラックス量、焼成温度などを制御して作製し、後者は細線パターンの Ni マスクを HOPG にかぶせ Ar イオンスパッタリングによって溝パターンを形成させ、その結果生じた多数のエッジ部位にアンモニアを用いてピリジン型窒素をドーパした。このモデル触媒の精密な表面分析および電気化学測定によってピリジン型窒素が ORR 活性点を形成することを明確に示した¹⁾。

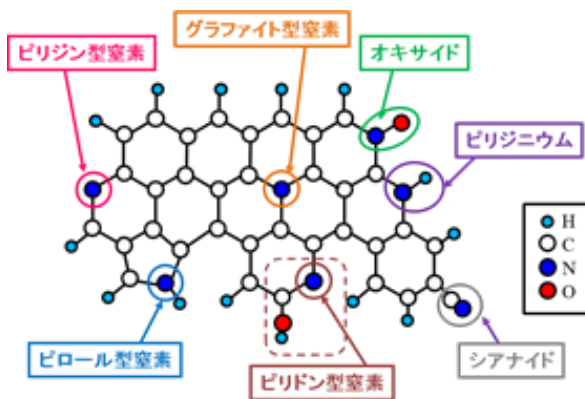


図 1 : 窒素ドーパグラファイトに含まれる様々な種類の窒素種

1) D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science* **351**, 361-365 (2016).