

窒素ドーピングカーボン触媒の反応メカニズムを解明

クリーンなエネルギー源として水素燃料電池の利用が始まっています。しかし現行の技術では、高価で希少な白金が触媒として使用されており、今後、長期に渡って幅広く普及するには、白金を使用しない触媒の開発が欠かせません。近年、白金代替触媒として、炭素と窒素のみから構成される窒素ドーピングカーボン触媒が注目を集めていますが、実用条件である酸性環境下では、活性を著しく低下させてしまうことが重大な課題です。ところが、触媒反応のプロセスが複雑であることから、活性低下が生じるメカニズムは明らかになっていませんでした。

本研究チームは、均一な構造を持つモデル触媒を用いることにより、窒素ドーピングカーボン触媒の反応の初期過程および酸性環境下で活性が低下するメカニズムを明らかにしました。

窒素ドーピングカーボン触媒では、窒素原子に2つの炭素原子が結合したピリジン型窒素と呼ばれる部位が活性点となります。このピリジン型窒素は、酸性溶液中では、プロトンが吸着したピリジニウムとして存在しており、電圧をかけて反応を進行させると、熱反応である酸素分子の吸着と、電気化学反応であるピリジニウムの還元反応が同時に起こり、触媒反応が進行することを見いだしました。触媒活性を高めるためには、この反応をより高い電位で起こすことが必要です。そのためには活性点近傍の疎水性を高めることが有効であることも分かりました。

研究代表者

筑波大学数理物質系

中村 潤児 教授

武安 光太郎 助教

研究の背景

固体高分子型燃料電池^{注1)}は、低炭素化社会におけるエネルギー供給源として鍵となるデバイスです。しかし現行の固体高分子型燃料電池では、正極の触媒材料として白金が使用されており、高価（2020年現在約3800円/g）であることに加え、地球上の埋蔵量も限られていることから、燃料電池を広く普及し、持続的に利用するためには、白金を用いない触媒の開発が不可欠です。一方、窒素ドープカーボン触媒は、原料が豊富で耐久性も高い上、アルカリ性溶液中で白金触媒と同等以上の活性を示すことが分かり、白金に替わる触媒として注目を集めています。しかしながら、実用条件である酸性環境下では活性を著しく低下させてしまうという課題があります。この活性低下のメカニズムは、窒素ドープカーボン触媒の反応メカニズム自体が複雑であることから、明らかになっていませんでした。本研究チームは、2016年に、窒素ドープカーボン触媒の活性点がピリジン型窒素によって構成されることを明らかにしており、さらに今回の研究では、ピリジン型窒素が触媒反応において担う役割をつきとめ、酸性環境下で触媒活性を高める指針を示すことに成功しました。

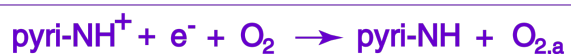
研究内容と成果

本研究チームは、窒素ドープカーボン触媒におけるピリジン型窒素（pyri-N）^{注2)}の役割を調べるために、pyri-Nを含有した分子を用いて、均一な活性点を持つモデル触媒を調製するアプローチをとりました。7種類のモデル触媒の活性を比較したところ、1,10-フェナントロリンという、二つのピリジン型窒素を有する分子からなる触媒の活性が最も高いことが分かりました。次に、この1,10-フェナントロリンからなる触媒に対し、硫酸水溶液中で電圧を加えた際の、二つのpyri-Nの電子状態を、X線光電子分光によって調べました。その結果、まず硫酸水溶液中では、両方のpyri-Nにプロトン（H⁺）が吸着して、ピリジニウム（pyri-NH⁺）と呼ばれる状態になっており、これに、反応物である酸素分子を供給しながら電圧を加えていくと、0.6 – 0.4 V vs. RHE^{注3)}印加したところで、pyri-NH⁺の電子状態に変化が観測されました。一方、酸素分子を供給せずに電圧を加えても、pyri-NH⁺の電子状態は変化しませんでした。これは、pyri-NH⁺の周辺に酸素分子が存在するときのみ、電子移動が介在する電気化学反応が進行することを意味します。第一原理計算を援用したところ、0.6 – 0.4 V vs RHEで観測された変化は、pyri-NH⁺が還元されてpyri-NHとなり、さらに隣接した炭素原子に酸素分子が吸着した状態に対応することが分かりました。つまり、非占有軌道であった π^* に電子が入ってpyri-NHとなる還元過程と、熱反応である酸素分子の吸着が同時に起こっている（酸素分子の吸着が、pyri-NHへの還元反応を促進している）こととなります。さらに、計算により、この反応過程は、活性点が疎水環境に起かれている際に促進されることも見いだされました。

今後の展開

本研究によって、窒素ドープカーボン触媒では、pyri-Nがpyri-NH⁺を経由してpyri-NHへと還元されると同時に酸素吸着が起こることが分かりました。活性点近傍の疎水性が活性を大きく向上させることが示唆されたことを踏まえ、今後、疎水性を向上させた窒素ドープカーボン触媒の開発を進め、燃料電池の正極触媒として実用可能な触媒性能の実現を目指します。

参考図



酸素吸着が酸化還元電位を引き上げる

π^* 電子を介して酸素吸着と還元反応が同時に起きる

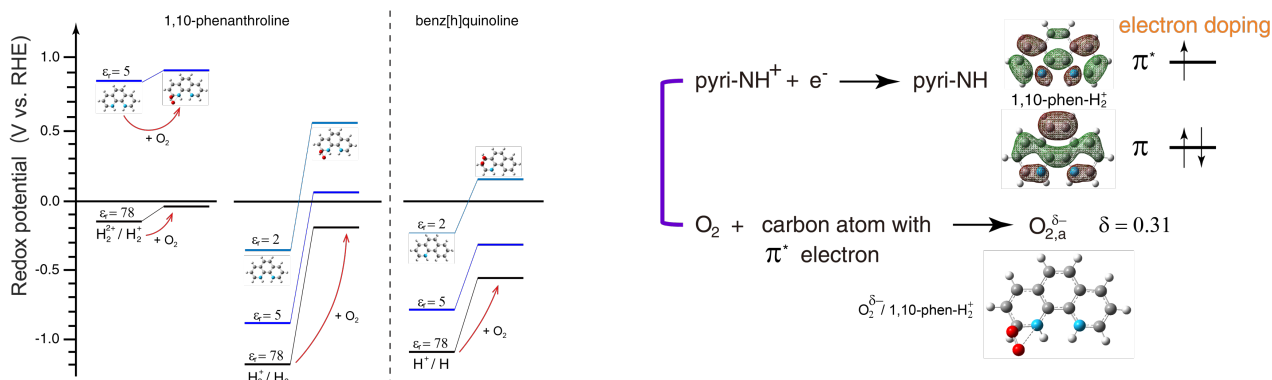


図 本研究で明らかになった窒素ドーブカーボン触媒の反応メカニズム

酸性溶液中では、ピリジン型窒素 (pyri-N) にプロトン (H⁺) が吸着して pyri-NH⁺となる。電位を印加していくと、酸素分子の吸着が pyri-NH⁺の還元電位を引き上げ、これによって、還元のための電子が π^* 軌道に入る還元反応と、酸素分子吸着による電子吸引が同時に生じる。

用語解説

注1) 固体高分子型燃料電池

負極で水素分子をプロトン化し、正極で酸素分子を水に転換することで、電流を発生させる電池。現状では負極と正極の間にプロトン移動を媒介する固体高分子膜を利用するため、酸性環境が必要になる。

注2) ピリジン型窒素

六員環が連なる炭素フレームのうち、端に位置する炭素原子が窒素原子と置き換わり、1個の窒素原子に対して2個の炭素原子が結合した構造になったもの。この窒素原子が窒素ドーブカーボン触媒の活性点となる。

注3) RHE (Reversible hydrogen electrode)

可逆水素電極。「V vs. RHE」は、 $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応の平衡電極電位を基準にとった電位を意味する。

研究資金

本研究は、科研費 (基盤研究 A および若手研究) の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Role of pyridinic nitrogen in the mechanism of the oxygen reduction reaction on carbon electrocatalysts.

(カーボン電極触媒の酸素還元反応機構におけるピリジン型窒素の役割)

【著者名】 K. Takeyasu, M. Furukawa, Y. Shimoyama, S. K. Singh, J. Nakamura

【掲載誌】 Angewandte Chemie International Edition

【掲載日】 2021年1月4日 (オンライン先行公開)

【DOI】 10.1002/anie.202014323

問合わせ先

【研究に関すること】

武安 光太郎 (たけやす こうたろう)

筑波大学数理物質系／筑波大学エネルギー物質科学研究センター 助教

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp