

X線吸収分光による窒素ドーピンググラファイトの窒素の電子状態観測

(東大院工¹, 筑波大院数理物質², 東大物性研³, 東大放射光機構⁴) ○木内久雄¹,
近藤剛弘², 櫻井雅崇², 中村潤児², 丹羽秀治³, 宮脇淳^{3,4}, 原田慈久^{3,4}, 尾嶋正治⁴

X-ray absorption study on the electronic structure of nitrogen in nitrogen doped graphite

(University of Tokyo¹, University of Tsukuba², ISSP, University of Tokyo³,
SRRO, University of Tokyo⁴) ○Hisao Kiuchi¹, Takahiro Kondo², Masataka Sakurai²,
Junji Nakamura², Hideharu Niwa³, Jun Miyawaki^{3,4}, Yoshihisa Harada^{3,4}, Masaharu Oshima⁴

【序】

固体高分子形燃料電池の正極に用いられる白金触媒の代替材料として、炭素材料に窒素や鉄などをドーピングしたカーボンアロイ触媒(CAC: Carbon Alloy Catalysts)が注目されている。CAC中の酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)活性サイトとして、 sp^2 炭素構造のエッジ面やドーピング窒素隣接サイト、Metal-N₄構造などが提案されている[1-3]が、CACのORR活性発現メカニズムは未だ特定されていない。

そこで本研究では、ドーピング窒素のORRに対する役割を調べるためのモデル触媒としてグラファイトへの低速窒素イオン照射により種々の窒素ドーピンググラファイトを作製し、ドーピングした窒素の状態をX線吸収分光、X線光電子分光により評価した。

【実験】

表面を剥離したグラファイト(HOPG)を 2×10^{-6} Paの超高真空チャンバー内で1000 K、30分アニール処理を行った。その後、加速電圧200 eVで窒素イオンをそれぞれ照射量 4×10^{13} 、 40×10^{13} 、 2000×10^{13} ions cm⁻²(グラファイト表面の炭素原子数に対して、それぞれ1%、10%、500%の窒素イオン数に相当)で照射した。さらに、再び1000 K、1時間アニール処理を行い窒素ドーピンググラファイトを作製した(1%N、10%N、500%N)。

作製した試料に対して、X線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定及びN 1s X線吸収分光(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)測定を行った。N 1s XASはPEY (Partial Electron Yield)法を用い、入射角依存性の測定を行うことによって窒素種の配向に関する情報を得た。測定はそれぞれ、SPring-8 BL07LSU (XAS) およびBL27SU (XAS, XPS) において行った。

【結果と考察】

図1に10%Nと500%NのN 1s XASスペクトルの入射角依存性を示す。赤が試料表面に垂直に入射した場合を表す。 π^* 領域に現れる3つのピークは、低エネルギー側からそれぞれA:ピリジン型窒素、B:シアノ型窒素、C:グラファイト置換型窒素に帰属される[2]。窒素イオン照射量が少ない10%NではピークAとピークCが直入射時にほ

ぼ消滅するが、窒素イオン照射量が多い500%Nでは残っている。平面に配向したグラファイトのC 1s XASでは、直入射時に炭素の π^* 軌道が大きく減少する[4]。窒素に対しても同様に、窒素イオン照射量が少ない10%Nではピリジン型窒素とグラファイト置換型窒素がグラファイト面内に配向しており、500%Nではこの配向が崩れていることがわかる。

次に、低濃度窒素ドープ時における窒素種の違いを調べるために、10%Nと1%Nの比較を行った。図2にN 1s XPSスペクトルを示す。スペクトルは面積で規格化した。XPSの検出深さ(~3 nm)における10%N、1%Nの窒素濃度(N/C比)は、それぞれ2.65、0.38 at.%であった。10%N、1%Nともに、398 eV付近のピリジン型窒素由来のピークに比べて、401 eV付近のグラファイト置換型窒素由来のピークが大きく、構造を選択した窒素ドープを実現していることがわかる。さらに1%Nでは、10%Nに比べてグラファイト置換型窒素のピーク位置が0.7 eVほど高エネルギー側にシフトしている。Casanovasらの計算によると[5]、エッジ部に取り込まれた窒素は面内に取り込まれた窒素に比べてN 1s内殻準位が1 eV高エネルギー側にシフトする。このことから、窒素イオン照射量が少ない時は、エッジ部が面内よりも先に窒素イオンと反応して選択的に窒素を取り込んでいる可能性がある。

以上をまとめると、グラファイトに対する低速窒素イオン照射の条件を制御することによって、窒素種の配向性とドープサイトを選んだモデル触媒を作製できることがわかった。今後はスペクトル評価の方法を確立し、窒素種の選択性と配向性をさらに向上する照射条件を探す予定である。

【参考文献】

[1] M. Lefèvre *et al.*, *Science* **324** (2009) 71. [2] H. Niwa *et al.*, *J. Power Sources* **187** (2009) 93. [3] T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14706. [4] F. Atammy *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 4522. [5] J. Casanovas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8071.

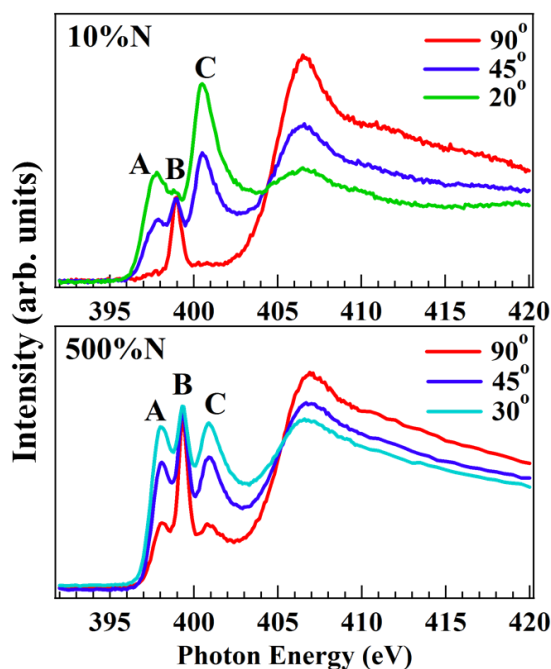


図1. 10%Nと500%Nの入射角依存N 1s XASスペクトル。

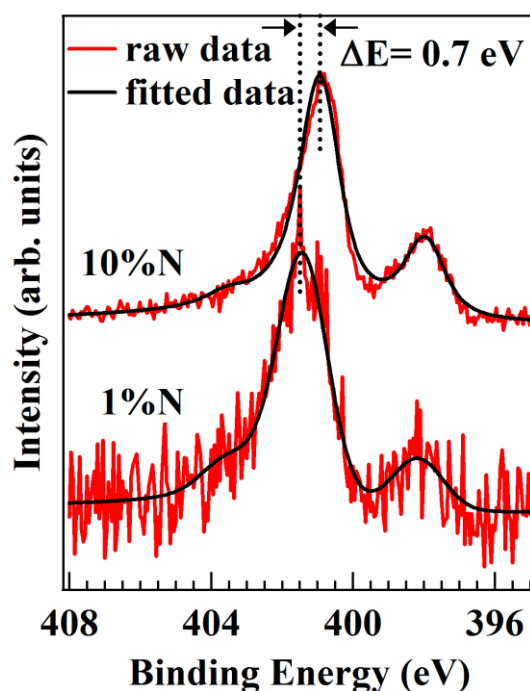


図2. 1%Nと10%NのN 1s XPSスペクトル。