

グラファイトにドーピングしたヘテロ原子の 電子構造とその触媒活性

Electronic structures and catalysis of hetero-atom doped graphite

下山巖¹、関口哲弘¹、馬場祐治¹、カヴィーンガ ラシカ コスワツタゲ^{1,2}
(1 原子力機構、2 神戸大人間環境)

炭素材料にヘテロ原子をドーピングすることによって物性を制御する試みは以前より知られていたが、近年燃料電池の正極表面上で生じる酸素還元反応に対する触媒活性が幾つかのグループにより報告され、ヘテロ原子をドーピングした新奇炭素触媒材料が注目を集めている。しかし、ドーパントと触媒活性との関係はまだ十分明らかになっていない。その原因のひとつにはドーパントが複数種類の化学結合状態をとるため、活性中心の同定がなされていないということがある。また、B, N 以外のヘテロ原子のドーピングについては殆ど研究が行われていないためヘテロ原子の機能についてもよくわかっていない。そこで我々は N 及びPをドーピングしたグラファイトのドーパントサイトの電子構造を吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)分光法を用いて調べると共に、電気化学特性との関連を調べた。NドーピングしたグラファイトのN K 端NEXAFSスペクトルはドーピング時の温度により大きな違いを示した。図1に示すように室温でドーピングを行った試料では3つのシャープなピークが観測されたが、高温(800°C)でドーピングを行った試料は非常に強い一つのピークのみを示した。このような異なる電子構造を持つ試料の触媒活性をボルタンメトリーにより調べたところ、高温ドーピングを行った試料は高い還元電位を示し、800°Cでポストアニリングを行った試料よりも高い触媒活性を持つことがわかった。さらに我々はこの電子構造をDVX α 分子軌道計算により解析し、高温ドーピングで観測される強いピークが歪んだ曲面構造を持つフラーレンライク(FL)構造に起因したものであることを提案する。当日はPドーピングした試料についても報告する予定である。

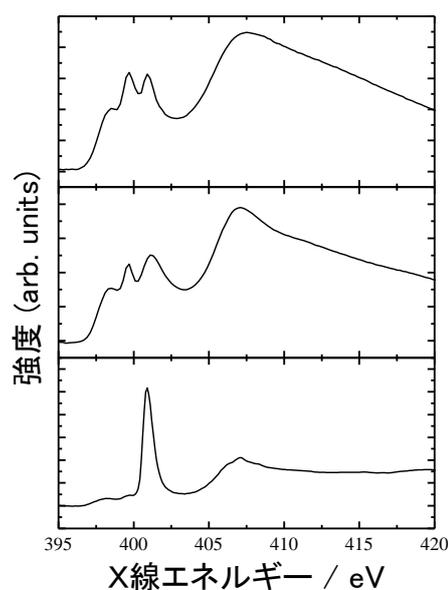


図1.(上から順に)室温ドーピング、室温ドーピング+840°Cアニール、800°CドーピングにおけるNドーピンググラファイトにおけるN K 端NEXAFSスペクトル。