

炭素表面に析出するアクティブサイトの制御による ORR 活性点の生成・消滅機構の解明と新規 ORR 触媒の開発

Controlling generation and deactivation of carbon active sites on carbon edge sites for efficient ORR catalysts

研究代表者 久留米工業高等専門学校 生物応用化学科 准教授 我部 篤*

Atsushi Gabe

Edge plane carbons have been widely studied due to their importance for surface reactivity and electronic properties. Surface chemistry of the edge carbons and porous textures are relevant to a variety of reactions and carbon active sites are key topics for oxygen reduction reaction. Herein, four types of polyimide containing different amount of trifluoromethyl group are synthesized and heat treated in N_2 at different temperatures to obtain polyimide derived carbons as ORR electrocatalysts. Moreover, carbon blacks, SWCNTs, templated carbons and carbons derived from phenol formaldehyde resin were used as ORR model catalysts. The amount and locations of trifluoromethyl group on polyimide are key factors developing the porous textures of polyimide derived carbons. Temperature programmed desorption and temperature programmed reaction technics are performed in order to clarify the conditions for generation of carbon active sites. It is elucidated that CO are decomposed, H_2O are released by reduction reaction with atmospheric H_2 and CO_2 are evolved by secondary reactions from the CO-yielding functional groups during TPR. Atmospheric H_2 consumption during TPR are observed and its rate are also characterized. Amounts of carbon active sites are quantified by determining the amounts of H_2 chemisorbed on the carbon surfaces. Finally, we elucidated that the active sites are generated after the decomposition of CO and CO_2 caused by secondary reaction between ca. 700 K and 1100 K from the CO-yielding functional groups. After correlating the characterization results and ORR activities, it is identified that microporosity and heat treatment temperature are key factors for enhancing the ORR activities.

要旨

燃料電池の空気極では酸素が還元される酸素還元反応(ORR : Oxygen reduction reaction)が進行する。空気極にはカーボンブラックに白金が高分散されている触媒が使われ ORR が速やかに進行するようになっている。燃料電池の世界的な大量普及を見据え、触媒の低コスト化と高い耐久性能を実現するにあたり、白金の代替材料の研究開発が世界中で盛んに行われている。白金合金触媒や安価な遷移金属や異元素を、高い比表面積、耐薬品性、導電性を有する炭素に添加することで白金量を極力減らす試みが近年活発である。しかしながら、ORR の基本的なメカニズムや炭素表面に存在する ORR 活性点については不明な点が多く新規触媒開発の妨げとなっている。本研究では炭素の構造や表面化学が異なる炭素をモデル触媒とし、炭素表面の ORR 活性点の生成及び消滅機構を明らかにし、新規 ORR 触媒を開発することを目標に研究を行った。

※ 久留米工業高等専門学校 生物応用化学科 講師

1. まえがき

燃料電池は水素やメタノール等の燃料と、空気中に存在する酸素を利用した化学エネルギーを電気エネルギーに変換することで出力を得ることが出来る高効率発電デバイスである。携帯電話に使われるリチウムイオンバッテリー等とは異なり燃料と酸素を絶えず供給することが出来る限り、充電の工程が不必要であることがメリットとして挙げられる。加えて、水素が燃料として供給された場合、電気、熱及び水だけを排出するのみで、熱エンジンと比較して、高効率および環境への負荷が少ないことも特徴として挙げられる。以上の観点から近い将来、飛行機や自動車、電車を始めとする輸送システム、スマートフォンやパソコン等のポータブルプレーヤー、家庭用のコージェネレーションシステム等への実用化が世界中で期待されている。燃料電池の燃料極と空気極にはカーボンブラックに白金が高分散されている触媒が使われ、水素と酸素の反応が速やかに進行するようになっている。燃料極では水素が酸化されプロトン(H^+)と電子が発生する水素酸化反応(HOR : Hydrogen

oxidation reaction)が進行する. 一方で、発生したプロトンと電子はプロトン交換膜を通過し空気極において、そのプロトンは酸素が還元される酸素還元反応(ORR : Oxygen reduction reaction)で利用される. 結果的に燃料電池システムにおいてHOR と ORR を介し電気エネルギーを得ることが可能になる (図1) [1].

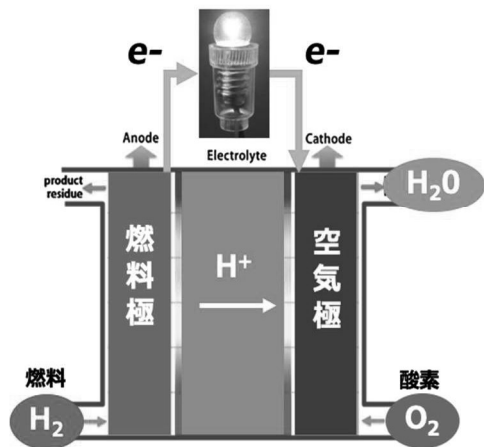


図1 Fuel cell system.

HOR の白金上の反応速度は非常に早いので、燃料極に使われる白金の量は 0.05 mg cm^{-2} まで減少させることが可能である. しかしながら空気極で進行する ORR は HOR と比較して反応が非常に遅く最低でも 0.4 mg cm^{-2} の白金量が必要であると考えられている. 白金は希少価値の高いレアメタルに分類され、白金の使用が燃料電池の実用化を阻害している原因の一つであると言われている. また、メタノール酸化や CO 被毒により白金を使用した触媒の耐久性が著しく低くなることも実用化の懸念材料となっている [2].

米国エネルギー省 (DOE) の報告によると燃料電池セルスタックのコストにかかる 56% が白金ベースの触媒の生産によるコストであるという報告がある [3]. 燃料電池の世界的な大量普及を見据え、触媒の低コスト化と高い耐久性能を実現するにあたり、白金の代替材料の研究開発が世界中で盛んに行われている. 解決策として、白金合金触媒や、より安価な遷移金属や異元素を、高い比表面積、耐薬品性、導電性を有する炭素に添加することで白金量を極力減らす試みが近年活発である.

ORR は 2 および 4 電子反応のパターンが存在し、2 電子反応では空気極の腐食に繋がる過酸化水素が生成し 4 電子反応では環境負荷が少ない水が生成する.

実用面では得られる電気エネルギーが高い 4 電子反応が求められている. しかしながら、ORR の 4 電子反応の基本的なメカニズムや、炭素表面に存在する ORR 活性点については不明な点が多く新規触媒開発の妨げとなっている. これらの背景から炭素表面上の ORR 活性点の解明研究が近年盛んに行われてきている.

これまでに実際に筆者が所属してきた研究グループにおいても、実使用に用いられる触媒の開発を目指し研究が行われてきた. 白金と比べてコストが約 1000 分の 1 の遷移金属であるコバルトを選択し、新規触媒の開発に取り組み、白金ベースの触媒と同等な活性及び耐久性を保持する ORR 触媒の開発に成功している. 様々な合成手段により、コバルトベースの触媒において ORR 活性を高める要因が解明されており、コバルトの粒径と酸化数が小さいこと、pyridinic と quaternary 型の窒素が添加されている時の組合せが、最も ORR 活性が高く、耐久性性能にも優れていることを見出した [4].

一方で触媒担体として炭素が利用される際に、表面化学と同様に重要なパラメーターに細孔構造があげられる. しかしながら、細孔構造が ORR 活性に及ぼす影響について明らかになっていないのが実情であった. 炭素の細孔構造、とりわけ細孔径が 2 nm 以下であるマイクロポアが ORR 活性に及ぼす影響について調査されており、実験で得られた結果からマイクロポア内の酸素及び過酸化水素の電荷移動反応及び、物質移動反応を考慮にいれた数理モデル式の構築がされている. 作成した数理モデル式は実際の ORR 電気化学特性を再現することに成功している. 得られた知見より、炭素の細孔構造、特に 0.7 nm 以下のマイクロポアが過酸化水素の還元反応に影響を及ぼすことが見出された (図2) [5].

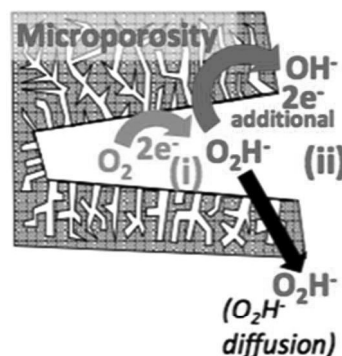


図2 炭素の細孔構造と ORR 反応及び、過酸化水素還元機構

他方で炭素の酸素などによるガス化反応は工業的に重要な反応であり、古くから広く研究が行われてきている。酸素は炭素のエッジ面に解離または非解離吸着をし、表面の炭素と反応し CO や CO₂ ガスとして脱離する。一方で L. R. Radovic によると、炭素と酸素の反応であるガス化反応性と ORR 反応の関係性については不明であるため、ORR のアクティブサイトへの理解が乏しくなっているという指摘がされている^[6]。先行研究においては様々な構造や細孔を保持しているメタル及び異元素フリー炭素材料について、それらのガス化反応性と ORR 活性を評価することで、ガス化アクティブサイトと ORR アクティブサイトとの関係性について明らかにした。カーボンナノチューブのような曲率の高い構造は、高いガス化反応性及び ORR 活性を示すことを発見した。更に、燃料電池の空気極に使われる代替材料の候補としてカーボンナノチューブの中でも、高い ASA (Active Surface Area) を保持していること、単層カーボンナノチューブのように、よりグラフェンの積層が少ない炭素材料が高い ORR 活性を得られることを明らかにした^[7]。

本研究で注目しているアクティブサイトとは、炭素のエッジ面に存在する含酸素官能基 (OFGs) が熱分解した後形成される非常に反応性が高い反応場であり、多くの化学反応や新規ナノ炭素合成においても重要な因子になると考えられている。従って炭素を利用した新しい効率的な触媒を開発するためには、アクティブサイトの生成を制御することが重要である。しかしアクティブサイトの生成条件やその形状、および ORR 触媒活性との関連など、アクティブサイトに関して不明瞭な点が多い。

本研究の目的は炭素表面上のアクティブサイトの制御により ORR 活性点の生成・消滅機構を明らかにし、新規 ORR 触媒を開発することを目標に研究を行った。アクティブサイトの生成条件や形状、およびその活性度を解明することで、関与する触媒反応に応じた炭素の最適設計が可能になり、次世代のエネルギー材料の開発に繋げることが可能である。とりわけ本研究においては簡素な方法で ORR 活性を促進させると考えられるマイクロ孔が発達した炭素触媒の調製とアクティブサイトの析出が両立出来る触媒開発を念頭に研究を進めた。

2. 実験手法

2.1 異なる構造を有するサンプルの調製

本研究では無定形炭素と規則性構造を有する炭素試料を選択して実験を行った。無定形炭素としてはカーボンブラック、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、炭素源にフェノール樹脂またはポリイミドを活用し炭素化して得られた試料、規則性構造を有する炭素にはゼオライト鑄型炭素 (ZTC) を活用した。カーボンブラックには一次粒子径が 13 nm と小さく、かつストラクチャーの発達度も比較的低い旭カーボン社製産ブラック SB935 を用いた。SWCNTs は TUBALL 社製の平均直径が 2 nm 以下である曲率が大きい試料を使用した。

フェノール樹脂を窒素雰囲気下で熱処理することで触媒試料となる炭素を得た (以降こちらの試料を C と表記する)。他方で炭素前駆体であるポリイミドは芳香族テトラカルボン酸二無水物として 6FDA と 3,4-ODPA_DDE、芳香族ジアミンに HFA-mTB, FA-MDA, F-HAB と DDE を選択し合成を行うことで得られた。最初に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、非プロトン性のアミド系極性溶媒である NMP に入れ 24 時間攪拌を行った。攪拌後にイミド化剤として無水酢酸とピリジンを追加し再度 24 時間攪拌した。得られた溶液をメタノール沈澱させ、沈澱物を吸引濾過で採取し真空乾燥にてポリイミドを得た。トリフルオロメチル基を有しているポリイミドとして 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_FHAB, 更にトリフルオロメチル基を有していないポリイミドとして 3,4-ODPA_DDE を調製した (図 3)。

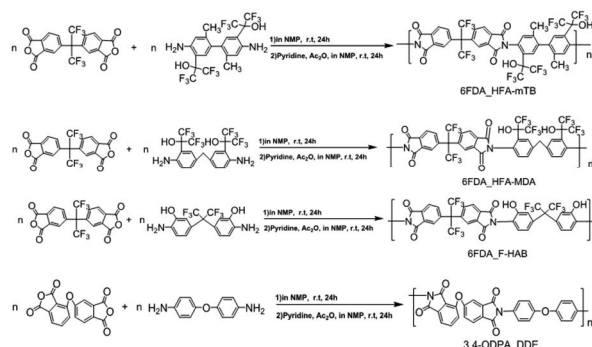


図3 Synthesis of 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_HAB and 3,4-ODPA_DDE.

芳香族ポリイミドは窒素雰囲気下において 550 °C

および 1000 °Cにて 1 h 熱処理を行うことで炭素化した。

2.2 調製した炭素への酸化処理による OFGs の導入

炭素への OFGs の導入は液相, 気相, オゾン酸化の 3 パターンを行った。液相酸化は硝酸を使い, 空気酸化は縦型電気炉にて高流量で空気を流通させ試料を流動層に保った状態で高温処理を行った。室温で 1 vol.% のオゾンを試料と接触させることでオゾン酸化は行った。表 1 に各酸化処理の特徴をまとめた。オゾン酸化を採用することで細孔および結晶構造を維持しつつ OFGs の導入を可能にする。更にオゾン酸化は試料の極表面において OFGs が優先的に導入されるため, 処理時間により試料の深さ方向に対する OFGs の分布を最適化出来る^[8]。対照的に液相酸化と空気酸化は炭素の構造を崩壊しながら試料内部にまで OFGs が導入される。空気酸化は高温での処理であり液相酸化と比較し導入される OFGs の種類に違いが生じ, 構造崩壊も顕著になる。OFGs の導入は液相, 気相, オゾン酸化をベースに処理時間と温度および酸化剤の濃度を変え OFGs の深さ方向に対する分布や種類と量が異なる試料を準備した。

表 1 Features of carbons by different oxidation methods

	液相酸化	空気酸化	オゾン酸化
OFGs の導入量	大	中	小
OFGs の種類	カルボキシル フェノール カルボニル	フェノール カルボニル	カルボキシル フェノール
OFGs の導入に伴う構造変化	構造を崩壊しながら試料内部に導入	構造を崩壊しながら試料内部に導入、構造の崩壊が顕著	構造の崩壊が無く、極表面から段階的に導入

2.3 調製した炭素のキャラクタリゼーション

調製した炭素試料の評価は-196 °Cでの窒素吸脱着測定により細孔特性の評価、炭素化に伴う細孔構造の発達は X 線回折 (XRD) とラマン分光法にて評価した。本研究では試料を昇温脱離法 (TPD 測定) と昇温還元法 (TPR 測定) により評価した。TPD 測定とは不

活性ガス雰囲気下で試料を熱処理し脱離したガスを定量することで試料の表面化学を解析出来る。一方で TPR 測定では雰囲気ガスに水素を混ぜることで試料表面の OFGs と水素との反応に伴うガスを評価することで雰囲気水素の試料への化学吸着量を評価出来る。TPR 測定により炭素表面に析出したアクティブサイトを評価した。本研究では OFGs の種類と量の評価、加えて滴定により表面の酸性の OFGs の定性と定量を行った。試料の OFGs の種類と量は滴定により算出した。塩基性の強さが異なる NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ 水溶液 (0.004 N) にて, 3 日間攪拌含浸を行った。含浸した上澄み液を採取した後, HCl にて滴定を行い, イオン交換した Na⁺の量を算出することで導入された OFGs の種類と量を算出した。

2.4 調製した炭素の電気化学特性評価。CV 測定および LSV 測定による ORR 活性の評価

得られた炭素の静電容量は 3 極式電気化学装置 (BAS 社製:バイポテンシオスタット モデル 2325) にて評価した。乳鉢ですり潰した炭素粉末試料 1.5 mg に蒸留水 1200 μL, イソプロピルアルコール 300 μL とナフイオン 6.4 μL を混合させた後に 5 分間超音波攪拌することでインクを調製した。得られたインク 10 μL を作用電極であるグラッシーカーボン上 (BAS 社製) にデポジットして風乾させ, 0.5 M の H₂SO₄ または 0.1 M の KOH を電解液として不活性ガス雰囲気下でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。1 つの試料につきスキャン速度が 50 mV/sec, 20 mV/sec, 10 mV/sec の条件にて測定を行った。比表面積が既知の活性炭 MSC30 (3000 m²/g) と Shirasagi (1000 m²/g), 及び炭化処理をしていないポリイミドもリファレンスとして CV 測定を行った。試料の ORR 活性は酸素を電解液中でバブリングしながら作用電極を回転させ, 対流ボルタンメトリー (RRDE) 法を回転式電極装置 (BAS 社製) にて LSV 測定を行うことで評価した。

3. 結果と考察

3.1 調製した試料のキャラクタリゼーション結果

本項ではフェノール樹脂由来の活性炭 C および C を硝酸処理した試料 (HNO₃_C) とポリイミドを前駆体

として得られた炭素試料の結果に関して報告する。図4に6FDA_FHABを窒素雰囲気下で1000℃にて炭素化した試料6FDA_FHAB_1000℃、CおよびHNO₃_Cの窒素吸着等温線を示す。窒素単層吸着は、低相対圧($p/p_0 < 0.1$)でマイクロポア内にて起こり、吸着等温線は鋭い傾きを示す。その後、マイクロポアが吸着物で満たされると等温線に平坦な領域が出現する。図4の吸着等温線は低相対圧域での傾きが非常に大きく、その後、吸着量がほぼ一定になることから、6FDA_FHAB_1000℃は細孔径が均一で極めてマイクロポアな炭素であることが明らかになった。算出したBET比表面積は987.4 m²/gであり等温線の概形によるIUPACの分類では典型的なI型に分類される。フェノール樹脂由来のCおよびHNO₃_Cと比較して定圧側の等温線の立ち上がりが顕著である。トリフルオロメチル基を有するポリイミドから得られる炭素は細孔構造の発達が良好であるため^[9]、トリフルオロメチル基を有している6FDA_FHABから得られた炭素はORR活性を促進するマイクロ孔の発達が顕著であると考えられる。

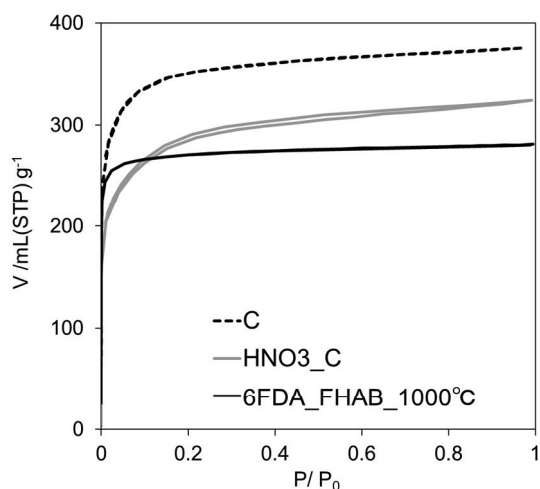


図4 N₂ adsorption/desorption isotherm at -196 °C for C, HNO₃_C, and 6FDA_FHAB_1000 °C.

図5に調製したポリイミド由来の炭素試料のボルタモグラムを示す。また表2に得られたボルタモグラムから算出した静電容量の値をまとめた。6FDA_HFA-mTBと6FDA_HFA-MDA及び6FDA_FHABについては炭化温度が上がるごとに静電容量も大きくなっており、炭化温度が1000℃において3試料とも60 F/g以上と非常に高い静電容量を示した。6FDA_HFA-

MDA_1000℃に関してはMSC30と匹敵する静電容量を示している。一方、3',4'-ODPA_DDE_1000℃については8 F/gと非常に小さい値である。炭素化していない6FDA_HFA-mTBについては導電性や多孔質な構造を有していないため、得られた静電容量は0 F/gとなったと考えられる。

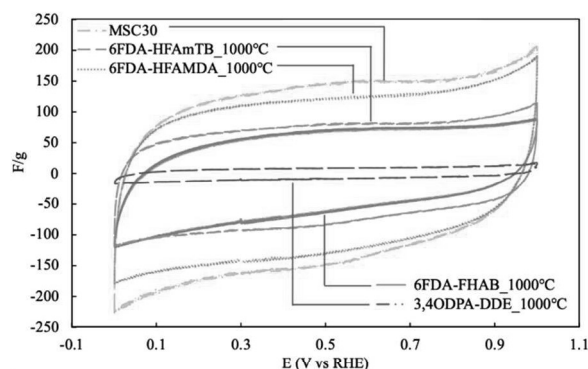


図5 Steady state cyclic voltammograms for 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_F-HAB, 3,4-ODPA_DDE and MSC30 in deoxygenated 0.5 M H₂SO₄ solution.

表2 Double layer capacitance values of the prepared carbons, MSC 30 and shirasagi.

Sample	Temperature(°C)	Cg(F/g)			
		not HT	550°C	800°C	1000°C
6FDA_HFA-mTB		0	32.4	45.2	74.2
6FDA_HFA-MDA		nd	48.6	56.2	112.7
6FDA_F-HAB		nd	9.9	61.3	62.6
3,4-ODPA_DDE		nd	nd	nd	8.0
MSC30		131	nd	nd	nd
shirasagi		58.6	nd	nd	nd

XRD回折およびRaman分光解析より炭化試料の結晶、欠陥構造には大きな違いは観察されなかった。静電容量は比表面積をはじめとした細孔特性によって大きく変化するため、これらの結果はトリフルオロメチル基が細孔の発達に関わっていることを示唆している。6FDA_HFA-mTBと6FDA_HFA-MDAは6FDA_FHABに比べて有しているトリフルオロメチル基も多く静電容量も大きい値を示した。更に6FDA_HFA-mTBと6FDA_HFA-MDAは有しているトリフルオロメチル基の数は同じであるが静電容量には大きな違いがあったことから、トリフルオロメチル基の結合位置の違いも炭素の細孔構造の発達に影響を与えていることを発見した。

3.2 調製した試料の表面化学分析

調製した試料のTPDおよびTPR測定結果を図6に示す。図6(a)(b)は未処理の炭素であるC、図6(c)(d)

は硝酸酸化した炭素 HN03_C のガス発生プロファイルである。

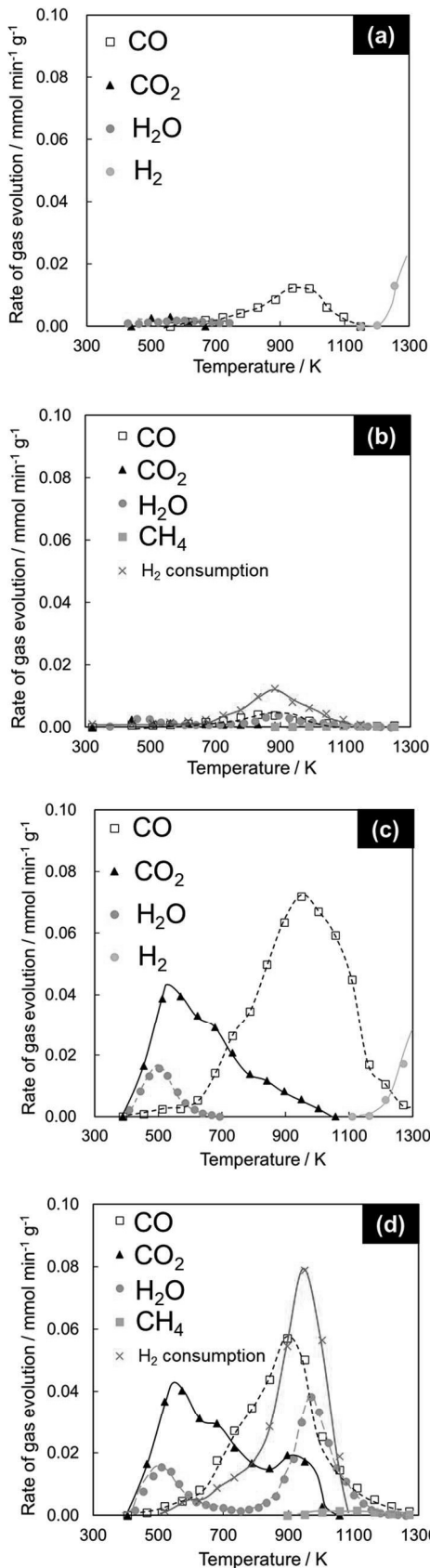
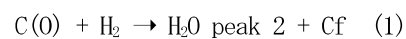


図6 Rate of gas evolution during TPD (a, c) and TPR (b, d). C (a) (b) and HN03_C (c) (d).

発生したガスの種類としてはTPD測定においてCO, CO₂, H₂O, H₂が観察され, TPR 測定ではTPD 測定で検出されたガス種類に加えて CH₄ ガスの発生が確認された。CO₂ガスは比較的低温で、CO ガスは比較的高温の範囲で脱離する傾向が見られる。H₂O は700 K 付近まで脱離が発生しているが、試料はTPD 測定前に乾燥を行っているため、これらのH₂O 脱離プロファイルは水素が炭素表面の OFGs と水素による水素結合を介した官能基の熱分解であると考えられる。

先行研究の結果から、CO₂ ガス発生プロファイルのピークトップ位置が 520 K, 660 K はカルボキシル基, 830 K ではラクトン基が熱分解することがわかっている。同様に酸無水物はCO₂およびCO ガス発生プロファイルのピークトップ位置が710 K にて熱分解する OFGs である。更にフェノール/エーテル基はCO ガスとしてピークトップ位置が823 K, 936 K, 1023 K で脱離する。カルボニル基は比較的溫度域が高い1173 K 付近でCO ガスとして熱分解する^[10]。

TPD 測定と TPR 測定のガス発生プロファイルの比較を行うと、TPR 測定においてCO ガスの高温領域から発生速度の急激な減少が観察された一方で、TPD 測定において観察されなかった高温側でのH₂O の脱離が確認された。またCO₂ガス発生速度が900 K 付近で上昇していることが観察された。雰囲気中に水素が存在することで炭素表面上にて以下に示す反応 (1) (2) が進行していると考えられる。



(Cf : free site)

本研究では炭素の酸化条件を変更することで導入した OFGs の種類と量の調整を行っている。今回調製した炭素試料において1273 K までに脱離した酸素原子総量は TPD および TPR 測定において同一であることが確認できている。TPR 測定では雰囲気H₂ガスの試料前後におけるH₂濃度を厳密に分析することでH₂ガスの消費量を算出することに成功している。TPR 測定ではCH₄と高温領域でH₂Oの脱離が発生していることから、上記の消費量を用いて以下の式 (Eqn 1) から炭素表面に化学吸着したH₂の量を評価することに成

功した.

$$[\text{H}_2 \text{ chemisorbed}] = [\text{H}_2] \text{ consumed} - [\text{H}_2\text{O peak 2}] - 2 \times [\text{CH}_4] \quad (\text{Eqn 1})$$

化学吸着したH₂のプロファイルと熱分解したCOガスプロファイルを図7に示す。図7は空気酸化した試料(Air_C)の結果も示している。得られたプロファイルからCOとして熱分解するOFGsに加えて反応式(2)に示すように2次反応を介して生成されたCO₂(CO₂^{2nd})も、水素の化学吸着に関与していると推察し厳密な評価を行った。その結果COガスだけではなく2次反応を介して生成されたCO₂も炭素表面にアクティブサイトを析出しているパラメーターであることを発見した。

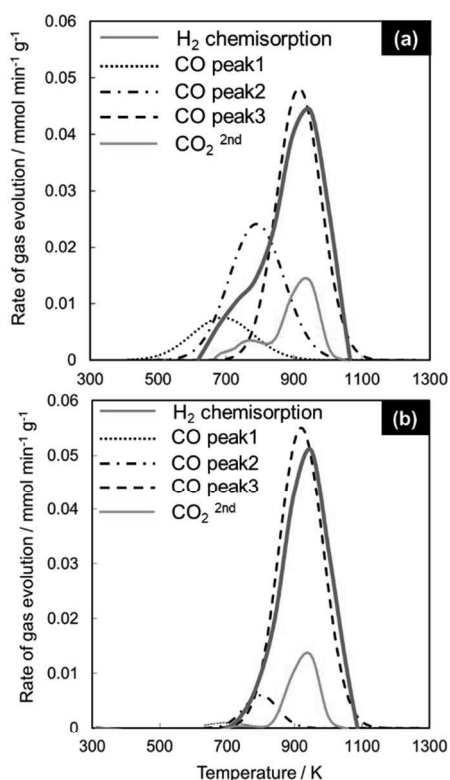


図7 Rate of gas evolution and H₂ chemisorption and CO gas desorption profiles from (a) HNO₃_C and (b) Air_C during TPR.

図7の結果からアクティブサイトが多量に析出する温度は約1000 K付近であると判断し、この温度域をORR触媒の設計指標として活用した。

4. ORR 活性評価

ポリイミドから得られた炭素のORR活性結果を図8(a)に示す。図8(a)のORRの活性結果から炭素前駆体にトリフルオロメチル基を有する試料(6FDA_FHAB_1000 °C)は、前駆体にリフルオロメチル基を有していない試料(3,4-ODPA_DDE_1000 °C)に比べてオンセットポテンシャルおよび還元電流値は高い結果を示した。炭素化のみの簡素な方法から高いORR活性を示す触媒開発に成功した。1000 Kまでに試料を熱処理し炭素表面上に導入されたOFGsを熱分解させアクティブサイトを析出させたフェノール樹脂由来の試料(C_1000)と熱処理無し試料(C)のORR活性結果を図8(b)に示す。熱処理することで還元電流が高くなったことからOFGsの熱分解によりアクティブサイトが析出しエッジサイトにおいて新たにORR活性点が析出されたと示唆された。

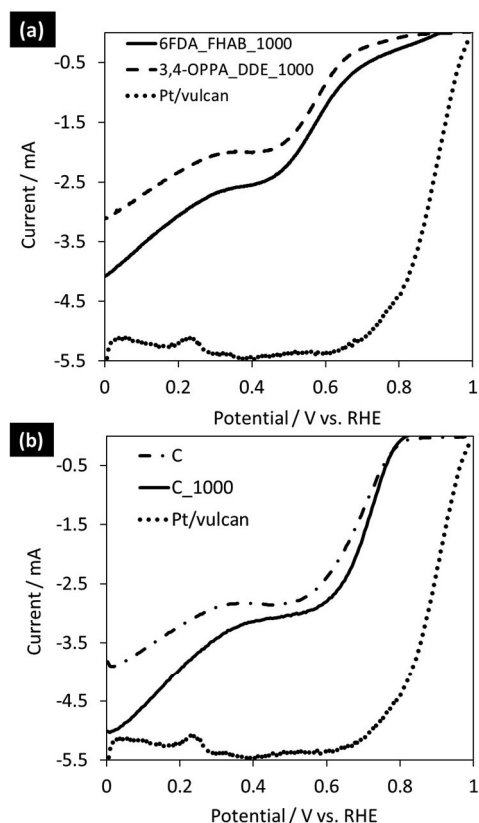


図8 LSV curves in O₂ saturated 0.1 M KOH at 1600 rpm with a sweep rate of 10 mV s⁻¹ over carbons derived from (a) polyimide and (b) phenol formaldehyde resin.

マイクロ孔が極端に発達し ORR 活性を促進させる簡素な触媒調製方法を見出した。更に炭素の OFGs を導入した後、適切な温度処理により炭素表面上にアクティブサイト導入を試み ORR 活性の促進を示唆する結果が得られた。

4. まとめ

トリフルオロメチル基の含有量及び結合位置が異なるポリイミドである 6FDA_HFA-mTB, 6FDA_HFA-MDA, 6FDA_FHAB の合成に成功し、不活性ガス雰囲気下で熱処理することで ORR の炭素触媒を得ることに成功した。トリフルオロメチル基を有するポリイミドはマイクロ孔が顕著に発達しており非常に高い静電容量を示した。静電容量は比表面積をはじめとした細孔特性によって大きく変化するため、炭素前駆体であるポリイミドに含有しているトリフルオロメチル基の量と結合位置が炭素の細孔発達に大きく関与していることを見出した。マイクロ孔が極端に発達した炭素の ORR 活性は発達していない炭素に比べてオンセットポテンシャルおよび電流値も高い結果を示したことより、ORR の活性を上昇させる細孔特性を有する炭素の簡素な調製方法を見出すことが出来た。また CO ガスだけでなく 2 次反応を介して CO₂ として脱離した後も炭素表面にアクティブサイトが析出することが明らかになり、OFGs を特定の温度域で熱分解させることで ORR 活性が促進されることを見出した。

発表論文

- [1] 宮崎大季, 片山修嘉, 津田祐輔, 我部篤, トリフルオロメチル基を有するポリイミドを炭素の原料とした新規電極材料の開発 ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2022 年, 2022 年 9 月 37-40.

口頭発表、受賞等

- [1] 宮崎大季, 津田祐輔, 我部篤, ポリイミドを炭素の原料とした新規電極材料の開発, ポリイミド会議 2022 年、茨城

参考文献

- (1) C. Lamy, Carbons Electrochem. Energy Storage Convers. Syst., CRC Press, 2010, pp. 377-410
(2) M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Chem. Rev. 116 (2016) 3594-3657
(3) B. James and J. Kalinoski, DOE-EERE Fuel Cell Technologies Program-2009

- (4) Gabe, A., García-Aguilar, J., Berenguer-Murcia, Á., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Key factors improving oxygen reduction reaction activity in cobalt nanoparticles modified carbon nanotubes. Appl. Catal. B Environ. 217, 303-312 (2017).
(5) Gabe, A., Ruiz-Rosas, R., González-Gaitán, C., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Modeling of oxygen reduction reaction in porous carbon materials in alkaline medium. Effect of microporosity. J. Power Sources 412, 451-464 (2019).
(6) L.R. Radovic, Surface Chemical and Electrochemical Properties of Carbons, CRC Press, 2010
(7) Gabe, A., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Understanding of oxygen reduction reaction by examining carbon-oxygen gasification reaction and carbon active sites on metal and heteroatoms free carbon materials of different porosities and structures. Carbon. 148, 430-440 (2019).
(8) Gabe, A. et al. In-Depth Analysis of Key Factors Affecting the Catalysis of Oxidized Carbon Blacks for Cellulose Hydrolysis. ACS Catal. 892-905 (2021) doi:10.1021/acscatal.1c04054
(9) Ohta, N., Nishi, Y., Morishita, T., Tojo, T. & Inagaki, M. Preparation of microporous carbon films from fluorinated aromatic polyimides. Carbon. 46, 1350-1357 (2008).
(10) Ishii, T. et al. A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons. Carbon. 80, 135-145 (2014).