

含窒素剛直高分子からのカーボンアロイ触媒の作製の検討

東工大院工¹・帝人(株)²・日清紡ホールディングス(株)³・群馬大学⁴・NEDO⁵
 ○豊開 真之^{1,2} 谷口 真崇¹ 守屋 彰悟^{1,3} 松林 克征^{1,3} 信田 剛¹ 難波江 裕太¹ 黒木 重樹¹
 早川 晃鏡¹ 柿本 雅明¹ 尾崎 純一^{1,4} 宮田 清蔵^{1,5}

【緒言】高効率、無公害の燃料電池自動車(FCV)や定置用電熱併供システム(CG-FC)に用いられる固体高分子形燃料電池の実用化は、地球温暖化および環境汚染問題に対する重要な解決策の一つとして注目されている。しかし、燃料電池においては、そのカソードで起こる酸素還元反応を促進するために、資源量が少なく高価な白金を多量に使用する必要があり、このことが燃料電池の実用化の大きな障壁になっている。そこで白金等の高価な貴金属を必要としない、燃料電池用電極触媒の開発が大きな注目を集め、精力的にその研究開発が行われている。[1-7] 近年尾崎らは白金を用いず高い酸素還元活性(ORR)を示す燃料電池用カソード触媒「カーボンアロイ触媒」を開発した。[8, 9] カーボンアロイ触媒は高分子を窒素源として焼成して得られる窒素含有炭素化合物であり、構成するグラフェンのジグザグエッジにあるグラファイト型窒素に隣接する炭素が高い活性を有することが報告されている。[10, 11] このことからより高い特性を有する触媒の作成には原料である高分子の構造と窒素源のオーダーメードな分子設計による最適化が必要である。そこで今回、分子鎖中に窒素を含有する芳香族剛直高分子化合物を種々作成し、得られた焼成体に含まれる窒素量、窒素原子の結合状態の観察と触媒特性の評価を行った。

【実験】含窒素剛直高分子として芳香族ポリイミド(PI1~PI9)、芳香族ポリアミド(PA1~2)、芳香族ポリアゾール(Az1~5)を合成し(Figure 1)、それらを不活性ガス中 900°C で 1 時間焼成し炭素化合物を得た。炭素化合物のボルタモグラムを回転リングディスク電極(RRDE)でボルタモグラムを測定し、 $-2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を与える電位を酸素還元開始電位(onset potential)とし、0.5V における電流密度と共に触媒特性の指標とした。

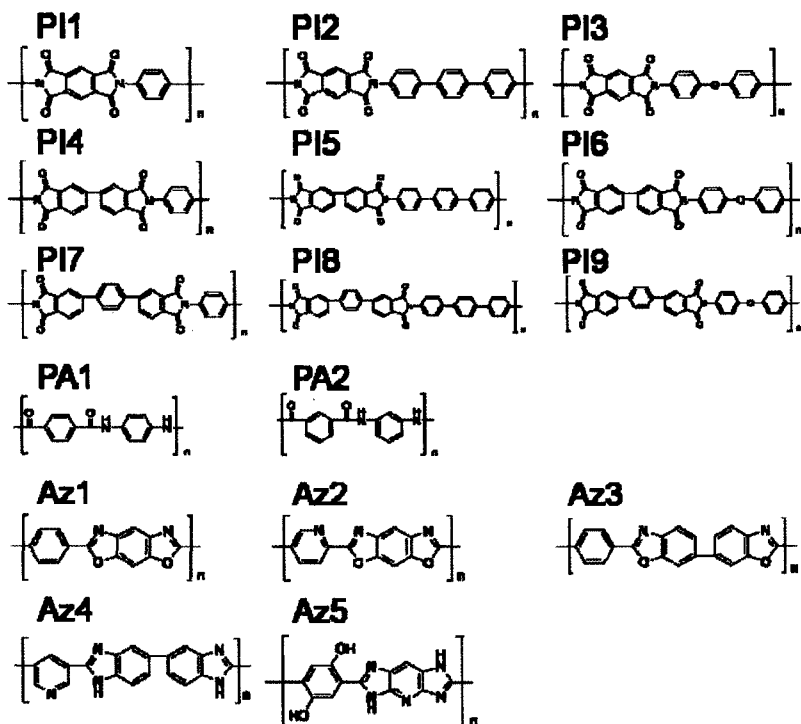


Figure 1. Prepared PI, PA and Az samples.

【結果と考察】

含窒素芳香族高分子の焼成及び特性評価

芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリベンゾアゾールの酸素還元開始電位を Figure 2 に示す。また PI, PA, Az それぞれ代表的な酸素還元開始電位および 0.5V における電流密度を Table 1 にまとめる。いずれの値も炭素化後の含窒素量が多いものほど、各特性が向上する傾向が見られた。前駆体のポリマーとしては耐熱性が高くポリマーユニットあたりの含窒素量の多い芳香族ポリベンゾアゾールが焼成後の炭素化物の含窒素量が多くなり電圧、電流ともに高い値を与える結果となった。

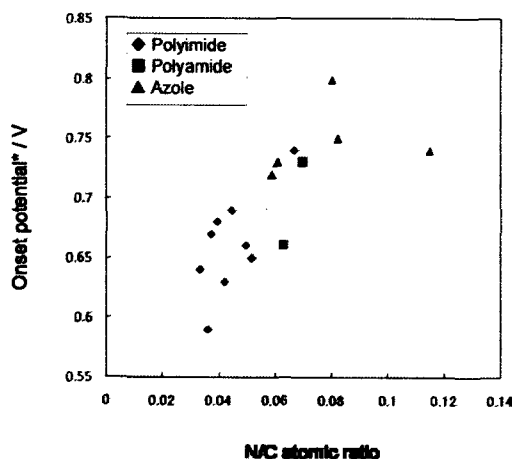


Table 1. Contents of nitrogen and catalytic activities of carbonized samples.

	N/C atomic ratio	Onset potential* (V)	Current density** ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
PI3	0.05	0.65	-24
PA1	0.07	0.73	-41
Az5	0.08	0.80	-120

*) Potential measured at $-2 \mu\text{Acm}^{-2}$

**) Current density measured at 0.5 V

*) Potential measured at $-2 \mu\text{Acm}^{-2}$

Figure 2. Onset potential of carbonized samples with different nitrogen contents.

含窒素芳香族高分子化合物への Fe の添加

これまでにフェノール樹脂に樹脂に含窒素金属策体である鉄フタロシアンを鉄基準で 3wt% 加えた組成物の炭素化体(PhRs-FePc-3)が高い酸素還元特性を示す報告されている。[8]さらなる触媒特性の向上のためにはベースポリマーに窒素を導入することが重要であると考えられる。また、先に含窒素量の多い芳香族ポリベンゾアゾールが高い触媒活性を有することを報告した。今回、前駆体が有機溶媒に可溶で加工性に優れる芳香族ポリベンゾアゾール Az3 前駆体のポリマー溶液に鉄フタロシアン(FePc)を加え炭素化処理を行った。Az3 に FePc を鉄基準で 1wt%、3wt% 加え炭素化したサンプル(Az3-FePc-1, Az3-FePc-3)のボルタモグラムを Figure 3 に示す。鉄の添加量の増加に従い

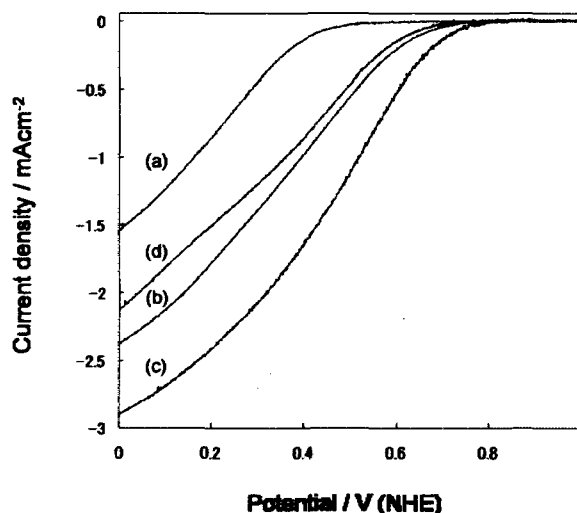


Figure 3. Voltammogram of carbonized samples.

(a) Az3 (b) Az3-Fe-1 (c) Az3-Fe-3

(d) PhRs-Fe-3

電圧値、電流値ともに飛躍的な向上が観察された。フェノール樹脂に窒素金属策体である鉄フタロシアニン（PhRs-FePc-3）を鉄基準で 3wt% 加えた組成物の炭素化体（PhRs-FePc-3）対比で高い触媒特性を示すことが明らかとなった。

Az3 および FePc 組成物の炭素化体について粉末 X 線の測定による (002) 回折パターンを Figure 4 に示す。鉄を加えないポリマーの炭素化体はアモルファス炭素由来の broad なピーク D_A が観察されるのに対し、鉄を添加することで広角側に乱層構造のグラファイト由来の鋭いピーク D_T が現れる。Az3 および FePc を鉄基準で 1wt%、3wt% 加え熱処理して得られた炭素化物の XRD 測定結果およびピークフィッティングにより得られた。乱層構造のグラファイトの存在割合の指標である f_T の値と Figure 3 のボルタモグラムから得られた酸素還元電位、電流密度を Table 2 にまとめる。鉄フタロシアニンの添加量が増大することで d_{002} における f_T が増加するとともに、酸素還元電位、電流密度が向上する結果となった。

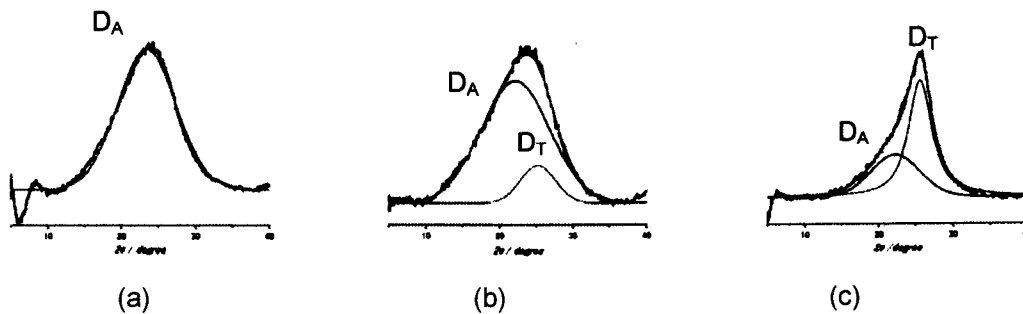


Figure 4 . d_{002} of carbonized Az3 samples.

(a) Az3 (b) Az3-Fe-1 (c) Az3- Fe-3

Table 3. f_T and catalytic activities of carbonized samples

Fe species	Fe content (wt%)	d_{002} (nm)	f_T^*	Onset potential** (V)	Current density*** (mA cm^{-2})
-	0	0.360	0.00	0.72	-0.0358
Az3 FePc	1	0.371	0.14	0.84	-0.564
FePc	3	0.341	0.64	0.89	-1.127

* $f_T = A_T / (A_T + A_A)$

where A_T and A_A are the area of the diffractogram of D_T and D_A in d_{002} .

** Potential measured at $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$

*** Current density measured at 0.5 V

【まとめ】今回、含窒素芳香族高分子化合物である芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリベンゾアゾールを種々作成し、炭素化させたところ、芳香族ポリベンゾアゾールを始めとした窒素含有量の多い芳香族高分子化合物からは窒素を多く含むカーボンアロイ触媒が得られその触媒特性も向上することが明らかとなった。また鉄化合物を添加し炭素化させることで、乱層構造のグラファイト

トが成長し、より高い触媒特性を有するカーボンアロイ触媒が得られた。今後はより窒素の含有量の多い芳香族高分子化合物の分子設計と金属化合物との複合化や炭素化条件の最適化により、さらに高い触媒特性を有するカーボンアロイ触媒の作成を検討してゆく。

【謝辞】本研究はNEDO産業技術研究助成事業により実施された。

【参考文献】

1. R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1964) 526.
2. S. Maldonado, and K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 11375-11383.
3. A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B400.
4. R. Ohnishi, Y. Takahashi, A. Takagaki, J. Kubota, and K. Domen, *Chem. Lett.*, **37** (2008) 838.
5. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, *Science*, **323** (2009) 760.
6. M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, *Science* **324** (2009) 71.
7. R. Bashyam and P. Zelenay, *Nature*, **443** (2006) 63.
8. Y. Nabaie, M. Malon, S. M. Lyth, S. Moriya, K. Matsubayashi, N. M. Islam, S. Kuroki, M. Kakimoto, J. Ozaki, and S. Miyata, *ECS Trans.*, **25** (2009) 463.
9. J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, and K. Yabutsuka, *Electrochimica Acta.*, **55** (2010) 1864.
10. T. Ikeda, M. Boero, S. Fe. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 14706.
11. H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, and S. Miyata, *J. Power Sources*, **187** (2009) 93.