

芳香族ポリイミドの炭素化による燃料電池用カソード触媒の作製

東工大院工¹・帝人(株)²

○豊開 真之^{1,2} 難波江 裕太¹ 黒木 重樹¹ 早川 晃鏡¹ 柿本 雅明¹ 宮田 清藏¹

Carbon-based catalysts, non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR), were prepared from polyimides (PI) with iron species. Small spheric PI with iron composite was used as starting materials. Small spheric carbon-based catalysts could be obtained by carbonization of the small spheric starting materials via multi step pyrolysis. Catalytic activity of the obtained catalysts were evaluated from voltammograms on rotating disc electrode (RDE) measurement. The small spheric catalyst showed higher ORR activity as compared to pulverized catalysts prepared from bulk sample due to improved diffusion of oxygen.

【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酸素還元触媒として、主として、窒素と鉄を含有する炭素材料からなる炭素触媒の開発が多数報告されている。[1-8] 炭素触媒は例えば、高分子等の有機化合物を窒素源として焼成して得ることができる。炭素触媒の酸素還元反応は固体表面での不均一反応であることから、高い特性を有する触媒の作製には微細化による触媒の形態の制御が有効な手段であると考えられる。そこで今回、重合反応により含窒素芳香族高分子であるポリイミドの微粒子を作製し、炭素化することで微粒子化炭素触媒を作製し、触媒の微細化による酸素還元活性の向上を検討した。

【実験】 含窒素芳香族高分子として **Figure 1** に示す芳香族ポリイミド poly(4,4'-oxydianilylene pyromellitic imide) (PI)を選定し、アセトン中で無水ピロメリット酸 (PMDA)、4,4'-オキシジアニリン (ODA)を反応させ PI の前駆体であるポリアミック酸(PAA)の微粒子 n-PAA を作製した[9]。得られた n-PAA に塩化鉄を担持し、300°C で熱処理することにより閉環反応が進行し、ポリイミドと鉄化合物の微粒子組成物 n-PI-Fe を得た。さらに、n-PI-Fe を 600°C 窒素中で熱処理し酸処理後 800°C アンモニア気流下熱処理を行い、最後に酸処理を再び施すことで炭素触媒 C-n-PI-Fe を得た。一方で、従来の Sroog らの報告による PAA 重合法[10]により得られた PAA のバルク状サンプル(b-PAA)を用い微粒子と同様の実験を行い熱処理過程で粉碎することで炭素触媒 C-b-PI-Fe を得た。得られた各炭素触媒 C-n-PI-Fe および C-b-PI-Fe のボルタモグラムの回転ディスク電極(RDE)で測定し、 $-2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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。

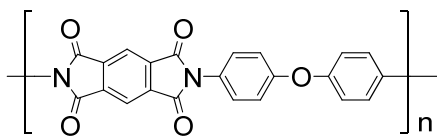


Figure 1. Chemical structure of poly(4,4'-oxydianilylene pyromellitic imide) (PI).

【結果と考察】

PI および PI-鉄組成物の作製

今回、Figure 2 のようにモノマーが可溶で重合体である PI の前駆体 PAA が不溶である溶媒であるアセトン中で重合反応を行うことで PAA の微粒子(n-PAA)の作製を検討した [9]。得られたポリマーの SEM 測定の結果、Figure 3 のように球状の微細な構造を有する n-PAA が得られたことを確認した。さらに n-PAA に FeCl_2 を担持し熱処理により閉環反応を行うことで PI に Fe が担持されたポリイミドと鉄化合物の微粒子組成物 n-PI-Fe を得た(Figure 4) [11]。

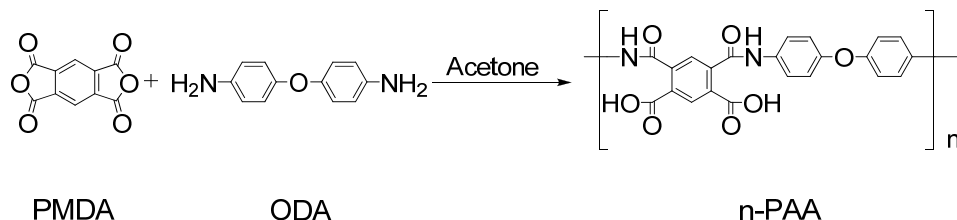


Figure 2. Preparation of n-PAA.

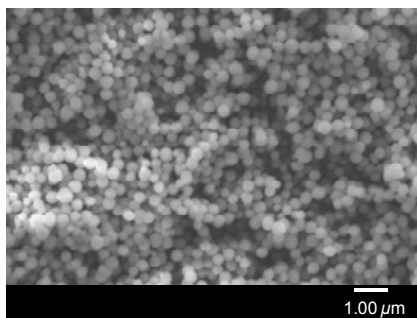


Figure 3. SEM image of n-PAA.

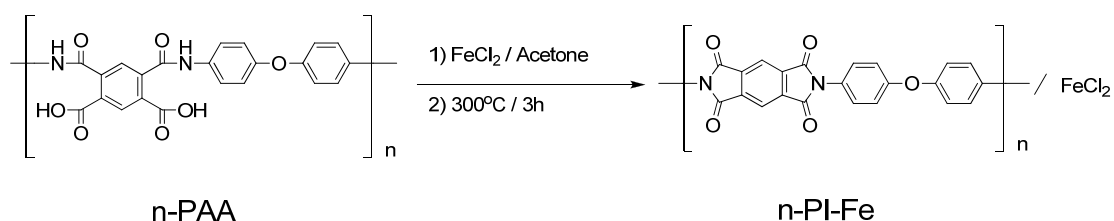


Figure 4. Preparation of n-PI-Fe.

PI 鉄組成物の炭素化

PI と鉄化合物との各組成物は、600°C で熱処理後酸処理を行い、800°C でアンモニア中熱処理することで炭素触媒を作製した。Figure 5-(a)に示すとおり、微粒子組成物 n-PI-Fe から得られた炭素触媒 C-n-PI-Fe、出発原料であるポリアミック酸 n-PAA と同様の微細な球状構造を有しており、出発原料の微細な形態を保持した微細な構造を有する炭素触媒が得られたことを確認した [11]。

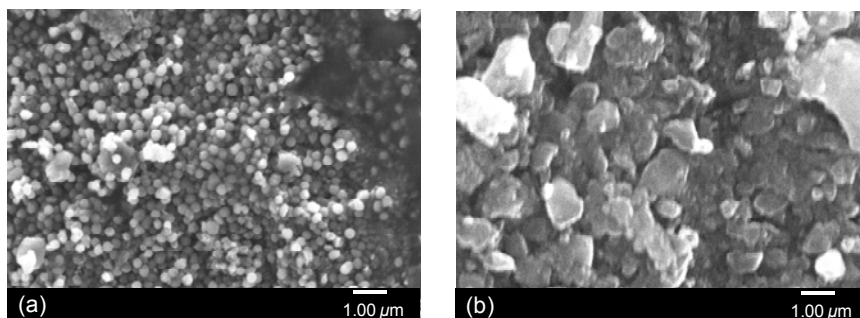


Figure 5. SEM image of carbon-based catalysts from PI-Fe composite
(a) C-n-PI-Fe

炭素触媒の酸素還元活性

Figure 6 に得られた C-n-PI-Fe および粉碎により得られた触媒 C-b-PI-Fe の RRDE 測定により得られた酸素還元活性のボルタモグラムを示すとともに、酸素還元開始電位、0.5V における電流密度を Table 1 にまとめる。

電荷移動が電極反応の律速度段階である高電位においては、大きな特性の差は見られなかったものの、ナノサイズに微細化された触媒 C-n-PI-Fe、C-n-PI-FeCl₂ は低電位において高い電流密度を示した[11]。これは、触媒の微細化により、酸素の拡散、触媒表面への供給が向上し、電極反応において活物質の拡散が律速となる低電位領域で、高い特性を示したと考えられる。

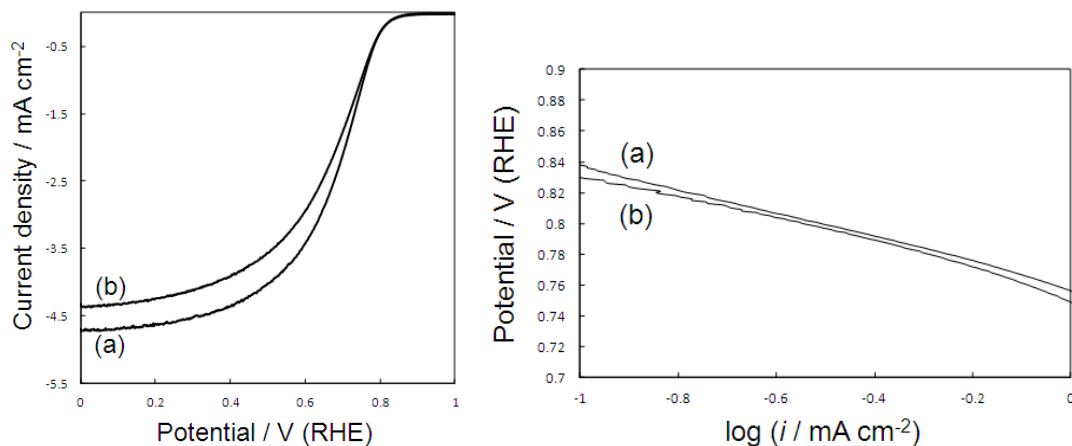


Figure 6. Voltammograms and Tafel plots of carbon-based catalysts on RDE measurement. (a) C-n-PI-Fe (b) C-b-PI-Fe

Table 1. ORR activities of carbon-based catalysts.

	Onset potential (V)	Current density at 0.5V (mA cm ⁻²)
C-n-PI-Fe	0.93	-4.03
C-b-PI-Fe	0.92	-3.56

【まとめ】今回、炭素触媒の高性能化のため、微細なポリイミドと鉄化合物の組成物出発原料を作製し、炭素化を行うことで炭素触媒の微細化を行い、得られた触媒の高性能化を検討した。重合反応により微細な球状ポリイミドと鉄化合物の組成物を作製し、炭素化を行うことで前駆体の形状を保持した球状の微細な構造を有する炭素触媒を作製した。微細な構造を有する含窒素高分子化合物を用いることで熱処理過程において均一な炭素化が進行し、得られた微細な構造を有する炭素触媒は酸素の拡散に優れるため、粉碎により作製した炭素触媒と比べ高い酸素還元活性を示した。

【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. J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, and K. Yabutsuka, *Electrochimica Acta.*, **55** (2010) 1864.
9. K. Asao, H. Saito. JPA 1999-140181
10. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, and K. L. Olivier, *J. Polym. Sci. A* **3** (1965) 1373.
11. M. Chokai, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M. Kakimoto and S. Miyata, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **24** (2011) 241.