

原著論文

ソリューションプラズマによるフッ素含有炭素の合成と 酸素還元反応に対する触媒性能評価

金子陽太¹, 千葉 聡¹, Gasidit PANOMSUWAN¹, 石崎貴裕^{2,3,*}

¹ 芝浦工業大学大学院理工学研究科, 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

² 芝浦工業大学工学部材料工学科, 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

³ JST-CREST, 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Fluorine-Doped Carbon Materials Synthesized by Solution Plasma

Yota KANEKO¹, Satoshi CHIBA¹, Gasidit PANOMSUWAN¹, Takahiro ISHIZAKI^{2,3,*}

¹ Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

³ JST-CREST, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

Received December 12, 2014; E-mail: ishizaki@shibaura-it.ac.jp

Fluorine-doped carbon materials were successfully synthesized from a mixed solvent of benzene (BZ) and hexafluorobenzene (HFB) using a solution plasma process. SEM observation showed the aggregate of uniform nano-sized carbon particles. XRD and Raman spectroscopy measurements revealed that the carbon samples had the (002) characteristic plane of the turbostratic carbon phase and structural defect sites. The fluorine doping contents increased from 0.26 at% for BZ+HFB 10 mM to 0.37 at% for BZ+HFB 50 mM. The electrocatalytic activity of the synthesized carbon samples for oxygen reduction reaction (ORR) was investigated electrochemically in an alkaline medium by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The current density of the carbon samples for the ORR was found to be in the order of: BZ+HFB 50 mM > BZ+HFB 10 mM > BZ+HFB 30 mM > BZ. The results obtained in this study have demonstrated that the solution plasma process has great potential for the synthesis of metal-free fluorine-doped carbon electrocatalysts for the ORR.

Key Words: *Solution Plasma, Carbon, Halogen, Catalyst*

1. 緒言

金属空気電池は、高エネルギー密度を実現できる次世代の電池として注目されている。金属空気電池は正極に空気中の酸素、負極には金属を使用している。正極では酸素還元反応 (ORR) を利用するが、その反応効率が低いと新しい正極触媒の開発が望まれている [1]。ORR には二電子反応経路と四電子反応経路がある。正極反応として ORR を考える場合、より貴な電位を与えることが可能な四電子反応経路のほうが望ましい。また、二電子反応経路で形成される過酸化水素は強力な酸化剤であり、カーボンの腐食や電解質膜の劣化などをもたらす。そのため、正極反応では四電子経路による酸素還元反応を生じさせることが望まれている。白金系触媒は ORR のための最も効果的な正極触媒として利用されているが、白金はレアメタルであり、非常に高コストなため、その消費量を低減させる必要がある。また、白金系触媒の一酸化炭素被毒およびメタノールクロスオーバーによる耐久性の低下が燃料電池の普及発展を妨げている。そのため、白金系触媒に匹敵する高い触媒能を有し、かつ低コストの触媒材料を開発することが強く望まれている [2,3]。白金の代替触媒として、カーボンナノチューブやグラフェンのような π 電子を有

する sp^2 結合を持つカーボンが注目されている。カーボン材料は高い導電性、物理的および化学的安定性、高い比表面積が利点として報告されている。この発見は金属を含まない酸素還元反応を必要とする電池の正極触媒の研究において重要な突破口を提示した。それ以来、様々な合成法でカーボン材料の研究が盛んに行われてきた。最近ではカーボンの構造や電子状態を制御することにより、ナノカーボン材料の特性を向上させる試みが多くなされている [4,5]。近年、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I) を含有したカーボンが ORR に対して優れた触媒性能を示すことが見いだされた [6]。中でもフッ素含有カーボン材料はヘテロ原子を含有しないカーボンや窒素を含有したカーボンに比べ、酸素吸着量が多く、吸着した酸素の結合の長さが長いと優れた触媒性を示すことが報告されている [7]。また、カーボンの合成過程において、有機溶媒を重合させる際に、生成物内に水素が残存することが示唆されている。そのため、合成の際にハロゲン化合物を添加することで水素の引き抜き反応を促進させ、水素残存量の低い炭素材料を合成できると考えられる。

ソリューションプラズマ (SP) は液相中の非平衡プラズマを用いたプロセスであり、溶媒中の活性種を有効に活用するこ

とができるため、新しい材料創製プロセスとして注目されている。SPにより、ベンゼンを原料としたナノグラファイトが合成できることが報告されている。カーボン材料の合成プロセスに、プラズマによる有機化合物の分解がある。このプロセスは印加電圧、周波数、パルス幅などのプラズマ発生条件を調整することにより液相における化学反応を制御できる。ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族の前駆体を使用した炭素材料の合成が多く行われている[8,9]。したがって、適切な前駆体を選択することでヘテロ原子を含有したカーボンをSPにより合成できることが期待できる。

本研究では、フッ素原子を含有させたカーボン材料をSPにより合成した。また、合成したカーボン材料の物理化学的特性とORRに対する電極触媒活性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試薬

ベンゼン(C₆H₆, 純度 99.5%), エタノール(C₂H₅OH, 純度 99.5%), 0.1 M 水酸化カリウム(KOH)は関東化学株式会社から購入したものを使用した。ヘキサフルオロベンゼン(C₆F₆, 純度 99.0%)は東京化成工業株式会社のものを使用した。ナフィオン(5%)はSigma-Aldrichのものを使用した。超純水(18.2 MΩ·cm)はRFU424NTA超純水製造装置から得た。すべての試薬は精製せずに使用した。

2.2 フッ素含有カーボンの合成

ヘキサフルオロベンゼンとベンゼンをフッ素含有カーボン合成のための原料として使用した。フッ素含有量を制御するために、10 mM, 30 mM, 50 mMのヘキサフルオロベンゼン(HFB)をベンゼン(BZ) 100 mlにそれぞれ加えた。この混合溶液のモル比はBZ:HFB=1:9, 1:27, 1:45である。今後、BZとHFBの混合溶液から合成したカーボンはそれぞれBZ, BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, BZ+HFB 50 mMと表記する。直径1 mmのタングステンワイヤー(純度 99.5%)を絶縁セラミックスで被覆させたものを電極として使用した。この電極を溶液中で対向させ、電極間距離1 mmで配置した。この電極をバイポーラパルス電源(MPP-HV04 栗田製作所株式会社)に接続した。プラズマ発生条件は電圧を1600 V, 周波数を20 kHz, パルス幅を0.8 μs, 放電時間を10分間とした。放電後の溶液を濾過することでカーボンの粉末を得た。合成したカーボンに付着したコンタミネーションを除去するために、エタノールで洗浄し再び濾過をおこなった。

2.3 フッ素含有カーボンの特性評価

合成したカーボン材料の表面形状は走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL JSM-6010LA)を使用し、加速電圧20 kVで観察した。構造解析はX線回折(XRD; Rigaku Ultima IV)を用いて同定した。線源にはCu Kα線(40 kV, 40 mA)を用い、1分間に4°の走査速度で行った。ラマンスペクトルは励起波長が532.1 nmの光源を使用し、JASCO NSR-5100により測定した。C, Hの元素分析は有機微量元素分析装置(EA; パーキンエルマージャパン 2400II シリーズ CHNS/O アナライザ)で行った。化学結合状態はX線光電子分光法(XPS; JEOL-JPS9010MC)により分析した。直径3.0 mmのグラッシーカーボン(GC)電極を作用電極として使用した。GC電極は1.0 μmのダイヤモンドペーストと0.05 μmのアルミナペーストで研磨した。カーボン5 mg, エタノール900 μl, ナフィオン100 μlを混合し、40分間の超音波洗浄を行った。その後、カーボンを分散させた溶液を研磨した電極上に滴下し、乾燥させた。サイクリックボルタンメトリー(CV), リニアスイープボルタンメトリー

(LSV)は0.1 M KOH溶液中で電気化学測定装置(BAS株式会社)を使用し測定した。参照電極にはAg/AgCl, カウンター電極には白金を使用した。測定の前に溶存酸素を除去するために、窒素ガスを20分間電解液にバブリングした。その後、ORRに対する電極触媒活性を測定するために、酸素ガスを20分間電解液中にバブリングした。

3. 結果と考察

3.1 表面形状

Fig.1に(a) BZ, (b) BZ+HFB 10 mM, (c) BZ+HFB 30 mM, (d) BZ+HFB 50 mMのSEM像を示す。合成した物質はナノサイズ粒子の集合体であることがわかる。また、平均粒径サイズは50 nm程度であり、粒径サイズに及ぼすHFB濃度の依存性は認められなかった。

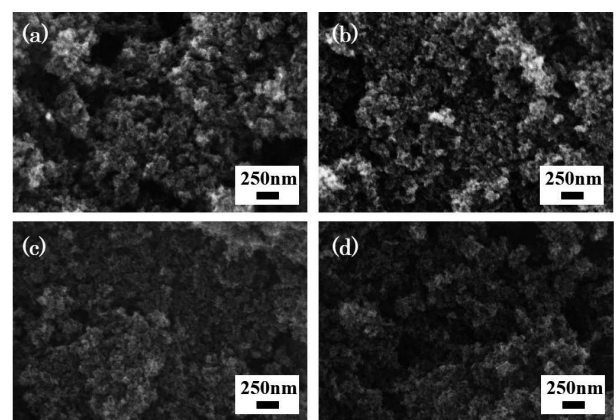


Fig.1 SEM images of nanocarbon samples synthesized from (a) BZ, (b) BZ+HFB 10 mM, (c) BZ+HFB 30 mM, (d) BZ+HFB 50 mM.

3.2 構造特性

Fig.2(a)に合成したカーボンのXRDパターンを示す。カーボンの乱層構造に由来する特徴的なピークが $2\theta = 22^\circ$ に存在するが、そのピークはブロードであり、微細な結晶子で構成されていることがわかる[10]。また、そのピークの半値幅は全てのサンプルで同程度であった。Fig.2(b)に合成したカーボンのラマンスペクトルを示す。全ての試料で特徴的な2つのピークが観察された。1350 cm⁻¹付近に存在するピーク(D-バンド)は欠陥構造に起因するピークである。D-バンドの存

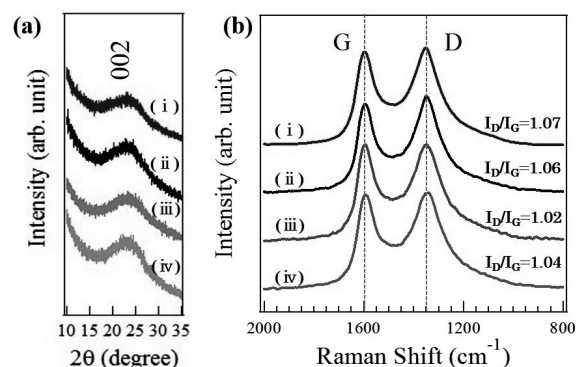


Fig.2 (a) XRD patterns of (i) BZ, (ii) BZ+HFB 10 mM, (iii) BZ+HFB 30 mM, and (iv) BZ+HFB 50 mM. (b) Raman spectra of (i) BZ, (ii) BZ+HFB 10 mM, (iii) BZ+HFB 30 mM, and (iv) BZ+HFB 50 mM.

在は化学的に合成したカーボンナノ材料の典型的な特徴である。1590~1600 cm^{-1} 付近に存在するピーク(G-バンド)はグラファイト構造に起因するピークである。合成したカーボンの欠陥構造の程度を G-バンド、D-バンドの強度比(I_D/I_G)を用いることで推定できる。 I_D / I_G 値が増加するほどカーボン中の欠陥サイト数が増加することが報告されている[11]。BZ, BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, BZ+HFB 50 mM から合成したカーボンの I_D / I_G 値はそれぞれ 1.07, 1.06, 1.02, 1.04 であり、その値はほとんど同じであった。XRD とラマン分光測定の結果から、HFB の混合比は合成したカーボンの結晶性に影響を与えないことがわかる。

3.3 化学結合状態と原子組成

原子組成は元素分析装置(EA)により調査した。Table 1 に炭素と水素の原子組成を示す。HFB 添加量が増加するにつれて、合成した炭素中の水素原子が減少していることがわかる。これは SP による合成の際に、HFB の分解により生成したフッ素原子に水素原子が吸着し、フッ化水素ガスが発生したことで炭素中の水素が脱離したためと推察される。我々の過去の研究から、高い電子密度を有する SP 反応場では六員環構造が分解されることが発光分光分析により明らかになっている[5]。このため、SP により HFB の六員環構造が分解し、フッ素原子が生成したことが推察される。

Table 1 Bulk and surface elemental composition of BZ, BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, and BZ+HFB 50 mM obtained from the EA and XPS measurements, respectively.

Material	EA (wt %)		XPS (at %)		
	C	H	C	O	F
BZ	91.46	1.28	95.79	4.21	-
BZ+HFB 10 mM	93.06	1.00	87.91	11.84	0.26
BZ+HFB 30 mM	93.07	0.98	88.13	11.52	0.35
BZ+HFB 50 mM	93.41	0.92	86.64	13.00	0.37

さらに、合成したカーボンの化学結合状態を調べるために、XPS 測定を行った。全ての試料の原子組成を Table 1 に示す。炭素中のフッ素含有量は前駆体である HFB 量の増加に伴い 0.26 at% から 0.37 at% に増加した。全ての試料の C1s スペクトルで 284.5 eV 付近に顕著なピークが存在した [12]。これは、合成したカーボン中にグラファイト構造に起因する sp^2 結合が形成されていることを示す。また、BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, BZ+HFB 50 mM から合成したカーボンには F1s スペクトルが観察された [Fig.3(a)]。F1s スペクトルから

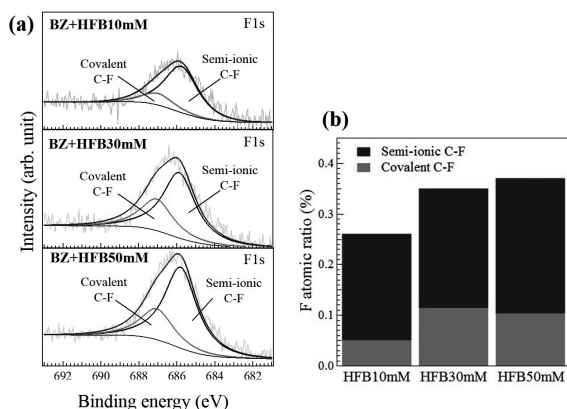


Fig.3 (a) XPS F1s spectrum of BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, and BZ+HFB 50 mM. All the spectra can be deconvoluted into two components. b) The relative atomic percentage of each fluorine-bonding configuration of BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, and BZ+HFB 50 mM.

Semi-ionic C-F (685.7 eV) と Covalent C-F (687.2 eV) の 2 つの波形が確認できる[13]。C-F 結合にはイオン結合性(ionic C-F)のものと同結合性(Covalent C-F)のものがあり、Semi-ionic C-F とはこの中間の結合状態を意味する[14]。Fig.3 (b) にフッ素含有量と BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, BZ+HFB 50 mM の各フッ素の結合の相対量を示す。Covalent C-F は比較的少なく、Semi-ionic C-F が主要な結合となっていることがわかる。

3.4 電極触媒活性

合成した試料の ORR に対する電極触媒活性を調査するために、酸素を飽和させた 0.1M KOH 溶液中にて、100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の走査速度で 0.2 から -1.0V vs. Ag/AgCl の電位範囲にてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。Fig.4 に合成したカーボンの CV 測定結果を示す。すべての試料で、約 -0.35 V 付近で ORR に起因する還元ピークが観察された。このことから合成したカーボンが触媒活性を示すことがわかる。ORR のピーク電流密度の値はフッ素含有量の増加につれて、増加する傾向がみられる。このため、カーボン中のフッ素が触媒性能に影響を与えていると考えられる。Fig.5(a) に回転速度 2000 rpm でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)の測定結果を示す。フッ素の含有量に関わらず、すべての試料の ORR 開始電位は変化しないことが確認できる。これらの結果から、フッ素は ORR のピーク電流密度には影響を与えるが、ORR 開始電位には作用しないことがわかる。また、フッ素の含有量の増加に伴いカーボン中の水素量が減少した。この水素量の減少と電流密度の増加には相関性が見られた。ORR 開始電位はフッ素の含有量と相関性がないことから、Covalent C-F と Semi-ionic C-F の 2 つの結合は触媒能には寄与しないと推測できる。C-F 結合には Ionic C-F が存在するが、SP で合成したフッ素含有カーボン中には存在しなかった。フッ素含有カーボンに対する ORR の触媒活性に対して、次の活性序列が報告されている: ionic C-F > semi-ionic C-F > covalent C-F [7]。このため、ORR 開始電位の向上にはこの Ionic C-F が重要であると推察される。合成したカーボンに対する ORR の反応経路を調べるために、酸素を飽和させた 0.1 M KOH 溶液中で、走査速度 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、電位の掃引範囲 0.0 ~ -1.2 V、回転速度 500~2500 rpm の条件で LSV 測定を行った。すべての試料の限界電流密度は、回転速度の上昇にとも

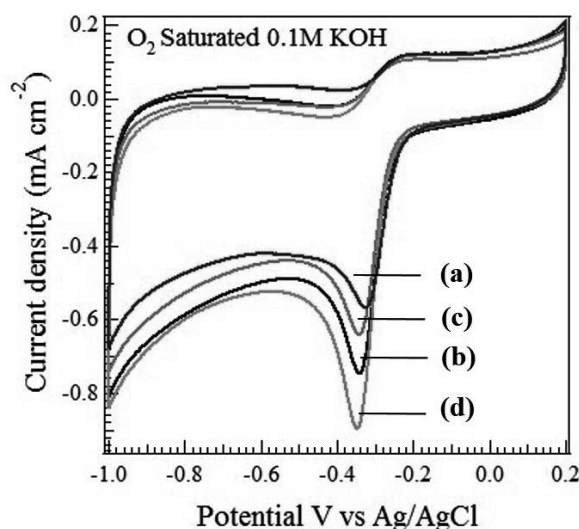


Fig.4 CV curves of the ORR for (a) BZ, (b) BZ+HFB 10 mM, (c) BZ+HFB 30 mM, (d) BZ+HFB 50 mM in an O_2 -saturated 0.1 M KOH solution at a scan rate of rate 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

ない増加した。LSV 測定結果から Koutechy-Levich (K-L) の式を用いて反応電子数を計算できる。

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_D} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFD_o^{2/3}\nu^{-1/6}C_o \quad (2)$$

J は電流密度, J_K は活性化支配電流, J_D は拡散電流密度, ω は角速度 ($2\pi N$, N は rps による回転速度) である。また, F はファラデー定数 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), D_o は酸素の拡散係数 ($1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C_o は酸素の溶解度 ($1.21 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$), ν は動粘度 ($0.01 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) である [16]。Fig.5 (b) に BZ+HFB 50 mM の -0.4 から -0.8 V の電位での K-L プロットを示す。すべての電位で K-L ラインの傾きはほぼ平行である。K-L ラインの傾きを知ることによって, (1) の式から反応電子数 n の値を計算できる。

Fig.5 (c) に -0.4 から -0.8 V の電位でのすべてのカーボンの反応電子数 n の比較を示す。合成したカーボンの n 値は 2 から 3 であった。これは, 2 電子と 4 電子反応の酸素還元反応が共存しているが, 2 電子反応が支配的であることを示す。 n 値が 4 に近づく程, 酸素の 4 電子還元反応が支配的になるた

め, その還元電位をより貴な方向にシフトさせることができ, 電池として使用した際により大きな電位を取り出すことが可能である。SP で合成したフッ素含有カーボン材料では, HFB 含有量が 50 mM の場合に, ORR の反応電子数が増加したため, このサンプルが最も優れた触媒性能を示すといえる。

4. まとめ

ソリューションプラズマによりフッ素を含有したカーボンを合成した。SEM 像から合成したカーボンはナノサイズ粒子の集合体であった。XRD およびラマン分光法から, 合成したカーボンは乱層構造を持つが微細な結晶子で構成されていることがわかった。XPS 測定結果から, HFB の混合比の増加とともにカーボン中のフッ素含有量が増加した。また, フッ素の結合は Semi-ionic C-F が主要な結合であった。電気化学測定結果から, すべての試料で ORR に起因するピーク電流が観察された。フッ素含有量の増加に伴い, ORR のピーク電流値は増加する傾向にあり, BZ+HFB 50 mM の試料が最も高い還元電流密度を示した。一方, ORR 開始電位についてはフッ素の含有量に関わらず, すべての試料で一定の値を示した。このことから, フッ素は触媒能には影響を与えず, 触媒活性にのみ作用することを明らかにした。

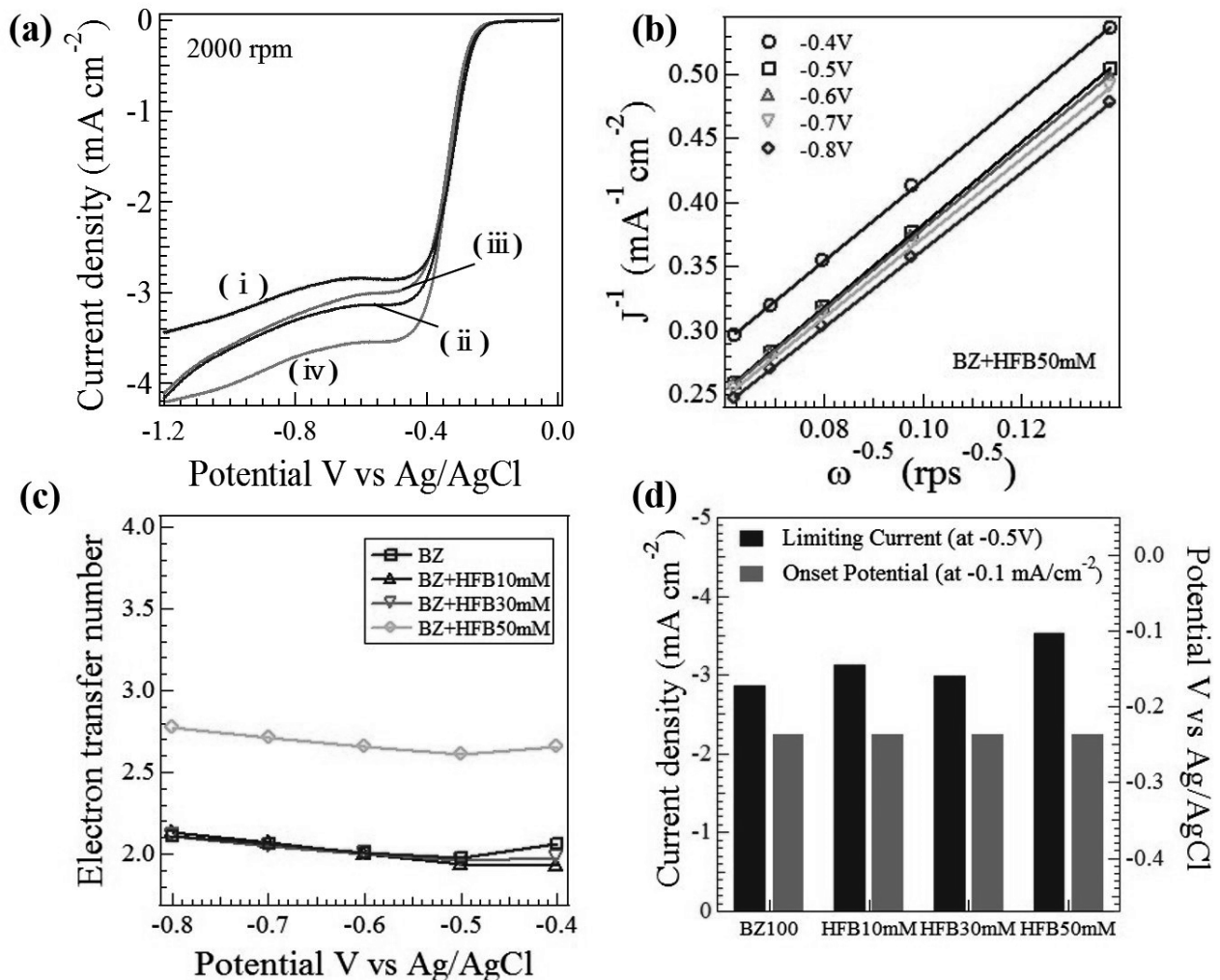


Fig.5 (a) LSV curves of all samples in an O_2 -saturated 0.1 M KOH solution at a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and a rotation speed of 2000 rpm. (b) Corresponding K-L plot of nanocarbon sample synthesized from BZ+HFB 50 mM. (c) Calculated n values of different electrodes (BZ, BZ+HFB 10 mM, BZ+HFB 30 mM, BZ+HFB 50 mM). (d) Comparison of the onset potential and limiting current density of each catalyst with the electron transfer number n based on the Koutechy–Levich equation determined by LSV. The onset potential was measured at $-0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the limiting current was measured at -0.5 V .

References

- 1) B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Science*, **2008**, *321*, 671.
- 2) Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1201.
- 3) D. Yu, E. Nagelli, F. Du, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2165.
- 4) T. Ishizaki, S. Chiba, Y. Kaneko, G. Panomsuwan, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 10589.
- 5) G. Panomsuwan, S. Chiba, Y. Kaneko, N. Saito, T. Ishizaki, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 18677.
- 6) I.-Y. Jeon, et al., *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 1810.
- 7) X. Sun, P. Song, Y. Zhang, C. Liu, W. Xu, W. Xing, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2505.
- 8) D. Kim, O. Li, N. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 14905.
- 9) J. Senthilnathan, K. Rao, M. Yoshimura, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 3332.
- 10) D. Bhattachariya, H.-Y. Park, M.-S. Kim, H.-S. Choi, S. N. Inamdar, J.-S. Yu, *Langmuir*, **2014**, *30*, 318.
- 11) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 14095.
- 12) R. W. Paynter, *Surf. Interface Anal.*, **1998**, *26*, 674.
- 13) A. Tressaud, S. Flandrois, M. Chambon, C. Guimon, G. Nanse, E. Papirer, A. Gupta, O. P. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, *57*, 745.
- 14) M. Endo, S. Iijima, *Nanocarbon Handbook*, NTS, **2007**.
- 15) T. Lee, E. K. Jeon, B-Su Kim, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 6167.