

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02833

研究課題名(和文) 重水素標識昇温脱離分析による炭素材料の電気化学的酸化メカニズム解明

研究課題名(英文) Insight into the Electrochemical Oxidation Mechanism of Carbon Materials by Deuterium-Labeled Temperature-Programmed Desorption

研究代表者

石井 孝文 (Ishii, Takafumi)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：50750155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では炭素材料の電気化学的酸化挙動をD-TPD分析により追跡した。電気化学的酸化によってフェノール性水酸基(Ph2)、エーテル、カルボニルが優先的に炭素表面に生成していることが分かった。一般的に、電気化学的酸化はエッジ面から進行すると考えられている。しかしながら、本研究の結果において、エッジ面の少ない炭素試料が電気化学的酸化に対して高い反応性を示した。この電気化学的酸化挙動を2つの仮説を立て、その理解を試みた。これらの仮説の妥当性を今後検証していくことで、電気化学的酸化メカニズムの解明につながると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素材料は電極材としてキャパシタ、燃料電池など多くの電気化学用途で利用されている。炭素材料は酸化反応に弱いという欠点があり、電気化学的酸化による炭素電極の劣化が問題視されている。本研究結果は、炭素エッジ面精密分析手法を用いて、水系電解液中での電気化学的酸化による炭素エッジ面の化学構造変化を追跡し、炭素材料の電気化学的酸化メカニズムを解明へ向けた知見を示すものである。この成果により、炭素材料の耐久性向上へ向けた材料設計指針を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, the electrochemical oxidation behavior of carbon materials was investigated by D-TPD analysis. It was found that phenolic hydroxyl groups (Ph2), ethers, and carbonyls were preferentially formed on the carbon surface by electrochemical oxidation. It is generally believed that electrochemical oxidation proceeds from the edge sites. However, in the results of this study, carbon samples with fewer edge sites showed higher reactivity to electrochemical oxidation. We attempted to understand this electrochemical oxidation behavior by proposing two hypotheses. Future investigation of the validity of these hypotheses will lead to a better understanding of the electrochemical oxidation mechanism.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：炭素材料 電気化学的酸化 表面分析 燃料電池 キャパシタ エネルギー貯蔵材料

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 ( 共通 )

### 1 . 研究開始当初の背景

炭素材料の電気化学的酸化は、炭素電極を利用するキャパシタや燃料電池の性能劣化を招く[1] . そのため、酸化に強い炭素材料の開発が待望されている . 炭素材料の耐酸化性を向上させるためには、電気化学的酸化メカニズムの理解が必要不可欠である . 炭素材料の電気化学的酸化に関しては、古くから現在に至るまで継続的な調査研究が試みられている . 炭素材料の電気化学的酸化は炭素エッジ面から進行すると考えられている[2] . Fig. 1 に示すように炭素エッジ面には化学的反応性の高い官能基群が存在しており、それら官能基が酸化反応によってCO<sub>2</sub>として分解し炭素材料の酸化が進行する . このように大まかな酸化反応メカニズムについては理解されているものの、その詳細はほとんど分かっていない .

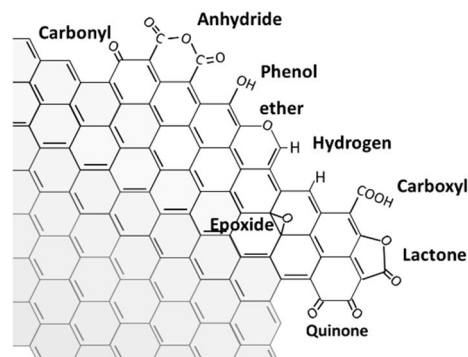


Fig. 1 炭素エッジ面に形成される官能基の種類 .

### 2 . 研究の目的

炭素材料の酸化は炭素エッジ面から進行すると考えられているが、その反応メカニズムは未だによく分かってはいない . 反応メカニズムの理解が進まない要因の一つに、炭素エッジ面の分析が難しいということがあげられる . 炭素の酸化反応は、複雑な化学構造をもつ炭素エッジ面の化学反応であり、その反応メカニズムを明らかにするためには、炭素エッジ面の化学構造を精密に分析する必要がある . 申請者は、これまで重水素標識昇温脱離(TPD)分析によって、炭素エッジ面の化学構造を精密に分析できることを報告した[3] . 本研究では、この炭素エッジ面精密分析手法によって、水系電解液中での電気化学的酸化による炭素エッジ面の化学構造変化を追跡し、炭素材料の電気化学的酸化メカニズム解明に結びつける . これにより、電気化学的酸化に耐えうる新規炭素材料の設計指針を与えることが本研究の目的である .

### 3 . 研究の方法

研究を遂行するにあたり、評価対象とする炭素試料の選定は極めて重要である . 表面分析を主とする本研究では、表面積が高く、エッジ面の化学構造が異なる炭素試料を用意することが望ましい . このような観点から炭素試料として高比表面積カーボンブラックであるケッチェンブラック(KB)を本研究で使用した . 本研究では、3種類のKBを用意し比較検討に用いた . 一つ目は、何も処理を施していない未処理のKB . 二つ目は窒素雰囲気下 1000 °Cで熱処理をした試料(KB-1000) . 三つ目は水素雰囲気下 1000 °Cで熱処理した試料(KB-H)である . これら熱処理、化学的表面処理を施しエッジ面の化学構造を制御した試料を以下の酸化処理実験に供した .

電気化学的酸化による炭素試料の変化を追跡するために、酸化時間毎に試料を作製し、分析に用いた . 酸化時間は 1 , 3 , 5 , 10 , 30 , 60 min とした . 酸化条件は電位 1.5 V vs. RHE で固定し、窒素バブリングを十分に行った硫酸電解液で行った . 電気化学的酸化処理試料は D-TPD をはじめとした様々な分析に使用する . これらの分析を行うためには、酸化処理試料の重量が 100 mg 程度必要となる . そこで 100 mg 程度の炭素試料粉末を一度に電気化学的酸化をするため、専用の電気化学的酸化セルを設計した . Fig. 2 にセルの模式図を示す . このセルでは金メッシュで炭素試料粉末を挟み込むことで、パインダーレスで酸化処理が可能である . さらに、酸化処理中の

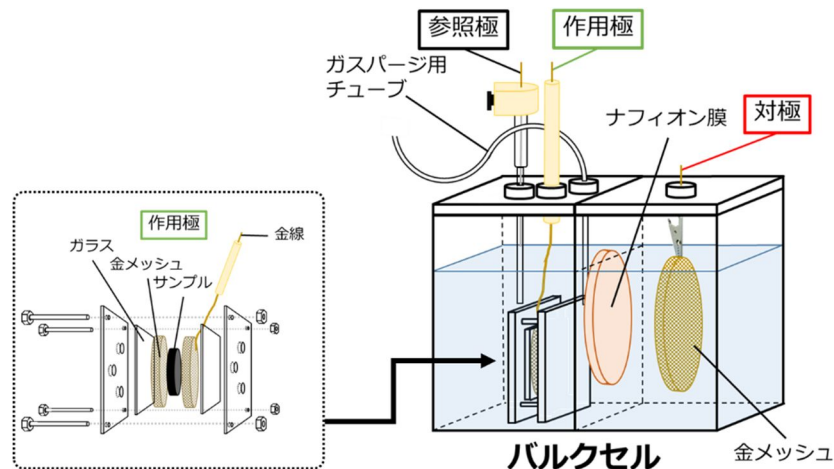


Fig. 2 電気化学的酸化セルの模式図

酸化電流値も測定することができ、酸化処理と同時に酸化反応に関する情報を取得できる。

以上の手順で得られた各酸化処理試料について D-TPD 分析を行い、炭素試料のエッジ面化学構造が電気化学的酸化によってどのように変化するか追跡した。

#### 4. 研究成果

炭素材料の電気化学的酸化は炭素表面、エッジ面の官能基などが大きく関係している。また、既往の研究により電気化学的酸化は導電経路を持つ炭素エッジ面から進行すると報告されていることから、炭素表面、エッジ面での酸化反応、メカニズムを知ることは必要不可欠であるといえる。調製試料の表面を分析するため、D-TPD にて表面官能基の定量、定性を試みた。D-TPD による表面官能基の解析については既往報告と同様の方法により実施した[4]。各炭素試料の炭素エッジ面化学構造定量結果を Fig. 3 に示す。D-TPD 測定結果から、電気化学的酸化によるエッジ面化学構造変化において、各試料の共通する点として、Carbonyl と Ph2 が生成する点があげられる。また、KB1000 にのみ Ether の大幅な増加と Edge 水素の著しい減少が確認されており、KB1000 では酸化の様式が他の試料とは異なることが分かる。

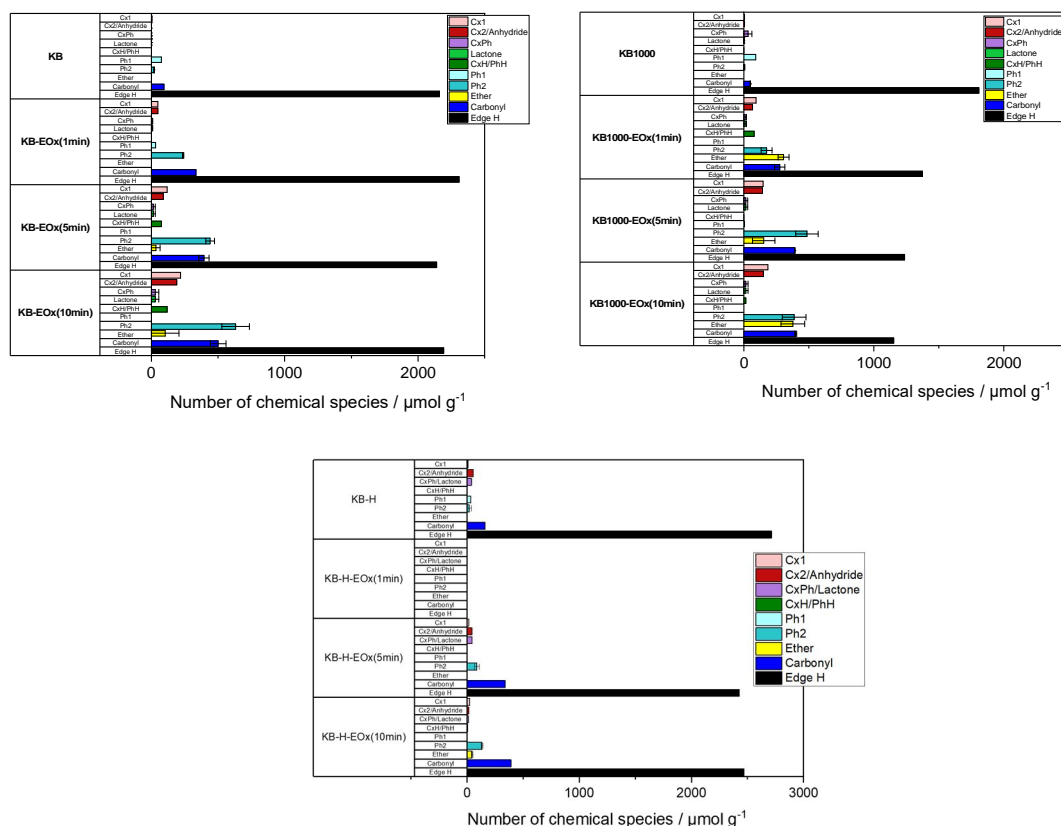


Fig. 3 各試料の炭素エッジ面化学構造定量結果

前述の D-TPD 測定結果から明らかになったエッジ面化学構造の変化をもとに考えると、KB よりも KB-1000 の方が電気化学的に酸化されやすい試料と判断することができる。また、D-TPD 分析より全官能基量は KB が  $2.3 \times 10^3 \mu\text{mol/g}$ 、KB-1000 が  $2.0 \times 10^3 \mu\text{mol/g}$  であり、熱処理によりエッジ面の減少が確認できる。エッジ面の組成も KB、KB-1000 共に大きな違いはなく、そのほとんどはエッジ水素であることが確認できる。電気化学的酸化がエッジ面から進行すると考えると、KB-1000 よりも KB の方がエッジ面が多いため、電気化学的酸化に対する反応性が高いと予想できる。しかし、これまでの結果では KB-1000 が最も電気化学的酸化に対する反応性が高いという結果となっている。この結果を説明する仮説として、Fig. 4 に示す 2 つ説が考えられる。一つは導電性のあるエッジ面が KB1000 は他の試料よりも多く、この導電性を持つエッジ面で電気化学的酸化反応が進行しているという仮説である。KB には導電性の取れていない部分があり、熱処理により導電性が無いエッジ面が修復され、導通がとれるようになる。また、水素雰囲気下で熱処理を行った KB-H ではエッジが水素で修飾されているため、熱処理による修復が阻害される。2 つ目の仮説は水の触媒的酸化反応が開始反応であるという考え方である。炭素試料は熱処理によって炭素六角網面に面内欠陥が形成されることが報告されている[7]。この面内欠陥部位が水の酸化反応を触媒すると仮定すれば、KB1000 の大きな酸化電流値を説明できる。またこの仮説の場合、炭素の酸化反応は水の酸化により生じた  $\cdot\text{OH}$  等の酸素ラジカル種が炭素試料を酸

化することで進行し、酸化電流のほとんどは水の酸化反応に利用されていると考える必要がある。以上2点の仮説を検証するためには、電気化学的酸化反応の際に生成する酸素ラジカル種の分析が必要不可欠であり、今後、回転リングディスク電極法と電子スピン共鳴法による酸素ラジカル種の分析を実施する予定である。

本研究ではエッジ化学構造の異なる試料を調製し、その電気化学的酸化挙動をD-TPDにより追跡し、電気化学的酸化メカニズムの解明を試みた。エッジ化学構造の違いによって電気化学的酸化に対する反応性が異なるという結果が得られ、以下の2つの仮説をたて現象の理解を試みた。一つは、熱処理によって炭素網面が修復し、電気的に導通のとれたエッジ面が増加し、この電気的に活性なエッジ面が酸化反応サイトとして機能するという仮説。もう一方は電解液中の水の酸化が炭素試料の電気化学的酸化を助長させている仮説である。これら2つの仮説の妥当性を今後検証していくことで、電気化学的酸化メカニズムの解明につながると考えられる。

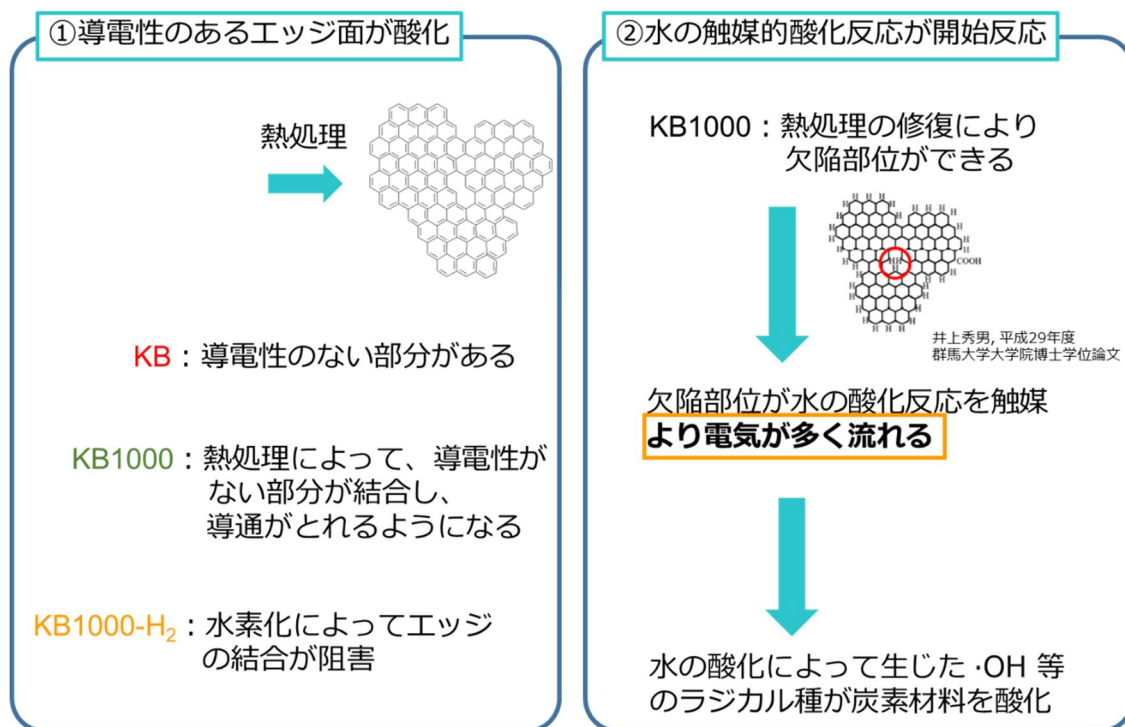


Fig. 4 電気化学的酸化メカニズムの仮説概略図

【引用文献】

1. Z. Yu et al., *Energy Environ. Sci.* 8, 702 (2015).
2. Y. Yi et al., *Catal. Today*, 295, 32 (2017).
3. T. Ishii et al., Keynote lecture, *Carbon 2019*, Kentucky, USA (2019).
4. T. Ishii et al., *Carbon*, 161, 343 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishii Takafumi, Mori Mikaru, Hisayasu Shiguma, Tamura Ryusuke, Ikuta Yuki, Fujishiro Fumito, Ozaki Jun-ichi, Itabashi Hideyuki, Mori Masanobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct conversion of lignin to high-quality graphene-based materials <i>via</i> catalytic carbonization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 18702 ~ 18707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA02491D	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishii Takafumi, Kitamura Yuki, Hasegawa Seiya, Sasaki Chiaki, Ozaki Jun-ichi	4. 巻 119
2. 論文標題 Benzene hydrogenation activities of Ni catalyst supported on N- and B-doped carbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108550 ~ 108550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108550	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Desa Susilo Sudarman, Ishii Takafumi, Nueangnoraj Khanin	4. 巻 6
2. 論文標題 Sulfur-Doped Carbons from Durian Peels, Their Surface Characteristics, and Electrochemical Behaviors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 24902 ~ 24909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c03760	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ono Kiminori, Tomai Takaaki, Ishii Takafumi, Kurushima Kosuke, Inamoto Shin, Rutz Benjamin H., Tanaka Fumihiko	4. 巻 5
2. 論文標題 Direct evidence for highly developed graphene in PAN-based carbon fibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon Trends	6. 最初と最後の頁 100136 ~ 100136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cartre.2021.100136	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gabe Atsushi, Takatsuki Akira, Hiratani Masahiko, Kaneeda Masato, Kurihara Yoshiaki, Aoki Takayuki, Mashima Hiroki, Ishii Takafumi, Ozaki Jun-ichi, Nishihara Hiroto, Kyotani Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 In-Depth Analysis of Key Factors Affecting the Catalysis of Oxidized Carbon Blacks for Cellulose Hydrolysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 892 ~ 905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04054	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Takafumi, Philavanh Malisa, Negishi Junpei, Inukai Eiji, Ozaki Jun-ichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Preparation of Chemically Structure-Controlled BN-Doped Carbons for the Molecular Understanding of Their Surface Active Sites for Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1288 ~ 1297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04806	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 石井孝文
2. 発表標題 昇温脱離法による炭素材料表面の精密分析と炭素構造解析
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木大地, 石井孝文, 尾崎純一
2. 発表標題 カーボンブラックの水系電解液中における電気化学的酸化挙動の追跡
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------