

レゾルシノール半導体樹脂を前駆体とする酸素還元電極触媒

(阪大院基礎工) ○木下 佳亮・白石 康浩・平井 隆之

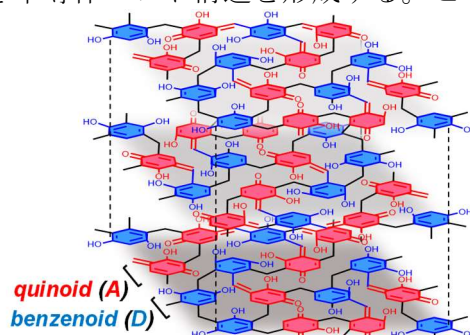
Preparation of electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on resorcinol-formaldehyde semiconducting resins (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)

○Keisuke Kinoshita, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

The key to realizing the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) involves the development of an electrocatalyst that efficiently promotes the oxygen reduction reaction (ORR). Currently, Pt-based catalysts are mainly used; therefore, it is necessary to develop inexpensive and active catalysts to replace Pt-based catalysts. Carbon-based electrocatalysts are promising candidates, and several precursors, such as resorcinol-formaldehyde (RF) resins, have been used for the preparation of carbon-based electrocatalysts. We have previously found that RF resins, which are usually insulators, become semiconductors when prepared under the high-temperature hydrothermal conditions. This synthesis produces the resins comprised of quinoid (acceptor) form of resorcinol, which are π -stacked and π -conjugated with inherent benzenoid (donor) form of resorcinol. These D-A interactions create semiconducting band active for photocatalysis. The electrocatalyst, when prepared by calcination of the semiconducting RF resin, exhibits ORR activity higher than that prepared by calcination of insulator RF resin. The obtained electrocatalyst has a narrowed carbon spacing that originates from the strong D-A interactions, thus resulting in enhanced electron conductivity.

Keywords : Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Metal-free, Resin

固体高分子形燃料電池 (PEFC) による電気エネルギー製造の実現に対しては、酸素還元反応 (ORR) を効率よく進めるための電極触媒の開発が鍵を握る。現時点では、白金系触媒が主に使用されているが、コスト面や希少性の観点から、白金系触媒に代わる安価かつ高効率な触媒の開発が必要である。炭素系触媒は、その代替として期待されており、レゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂をはじめ、多くの前駆物質が触媒合成に用いられている。我々はこれまで、絶縁体として知られる RF 樹脂を高温水熱合成することにより、光触媒活性を有する半導体となることを明らかにしている¹⁾。本方法で合成した RF 樹脂は、下図に示すように、レゾルシノール由来のベンゼノイド体 (ドナー) とキノイド体 (アクセプター) が π 共役および π スタッキングしたドナー-アクセプター相互作用に基づき半導体バンド構造を形成する。この RF 半導体樹脂を前駆体として炭化処理することにより調製した電極は、絶縁性 RF 樹脂を焼成することにより調製した電極に比べ、高い ORR 活性を示すことを見出した。本触媒は、半導体樹脂由来の強い π スタッキングにもとづき、狭い炭素網間隔を有する。そのため、導電性の高い高活性炭素電極が生成すると考えられる。



1) Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater.*, **2019**, *18*, 985-993.