

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289379

研究課題名(和文) 高機能性ポーラス炭素の創成とエネルギー貯蔵への応用に関する研究

研究課題名(英文) Study of high-performance porous carbon synthesis and application for energy storage

研究代表者

徐 強 (Xu, Qiang)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号：50357232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポーラス配位高分子を鋳型・前駆体として用いて、炭化処理により階層型ミクロ・メソ孔構造を有し、エネルギー貯蔵・変換において高い性能を有するポーラス炭素材料を開発した。配位高分子ナノ粒子の集合体を前駆体として用いて炭化処理により階層型ミクロ・メソポーラス炭素材料を合成し、これを担体として用いて、パラジウムナノ粒子触媒を合成し、メタノールの電極酸化反応に高い触媒活性と電気化学安定性を実現した。配位高分子のナノ細孔に窒素(N)源及び鉄(Fe)源を導入し、高温加熱処理により原子レベルでFe及びNがドーブされた階層型多孔質炭素材料を形成し、酸素還元反応(ORR)に高い触媒活性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we used MOFs as templates/precursors to prepare hierarchically porous carbon materials for energy storage and conversion. Hierarchically porous carbons with both micro- and mesopores synthesized by direct carbonization of assembled nanoparticles of ZIF-8 have been used as supports for highly active Pd electrocatalysts for methanol electrooxidation. Hierarchical graphitic porous carbon architectures with atomically dispersed Fe and N doping have been fabricated from a MOF composite by using a facile strategy, which show high specific surface areas, hierarchical pore structures with macro/meso/micro multimodal pore size distributions, abundant surface functionality with single-atom dispersed N and Fe doping, and improved hydrophilicity. Detailed analyses unambiguously disclosed the main active sites of doped N atoms and Fe_{Nx} species in the catalyst. The resultant catalyst affords high catalytic performance for oxygen reduction reaction.

研究分野：材料

キーワード：炭素 エネルギー

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化やエネルギー資源問題の解決は、科学技術に対する社会の強い要請であり、その有効な手段の一つに、高効率エネルギー貯蔵・変換システムの開発がある。エネルギー貯蔵・変換においては、イオン等物質の貯蔵と輸送（移動）がキー過程である。貯蔵と輸送ではそれぞれ異なる最適な空間（サイズ、構造や機能）を必要とするが、物質貯蔵と輸送の双方に適し、構造が精密に制御されたマイクロ・メソ空間を兼ね備えた材料の合成は困難で、貯蔵と輸送の両過程の効率を同時に最大化した階層的マイクロ・メソ空間の構築法の確立は高性能エネルギー貯蔵・変換材料開発において重要な課題である。

2. 研究の目的

エネルギー貯蔵・変換過程においては、イオン等物質の貯蔵と輸送（移動）のそれぞれに最適な空間を必要とするが、それぞれに適した空間を兼ね備えた階層型多孔質材料の合成は困難であった。本研究では、この問題を解決するため、マイクロ孔とメソ孔の階層的機能空間を有するポーラス炭素材料の創出と高効率エネルギー貯蔵・変換への応用を目的とする。

3. 研究の方法

ポーラス配位高分子(MOF)は、金属イオンが有機配位子と無限（バルクレベル）に連結されることによって形成される配位高分子であり、有機配位子がリンカーとして機能し、多方向に広がることにより多様な自由度を持つ構造が形成でき、配位子と金属イオンを適切に選択することで、「マイクロ孔」の空間環境（サイズ、形、相互作用点）を自在に制御できる。本研究では、ポーラスMOFを鋳型・前駆体として用いて、当グループで開発した「配位高分子からポーラス炭素への空間転写技術」を活用し、階層的マイクロ・メソ細孔構造を有するポーラス炭素材料を創出し、電気二重層キャパシタや燃料電池電極触媒などのエネルギー貯蔵・変換における貯蔵と輸送の能力・効率を最大化した材料の開発を目指す。

4. 研究成果

マイクロ孔を有する配位高分子 ZIF-8 のナノ粒子の集合体は、配位高分子の固有のマイクロ孔に加え、ナノ粒子間の空隙によって、メソ孔を形成し、マイクロ孔とメソ孔の両方をもつ階層的空間を形成する。アルゴン雰囲気下で炭化処理を行うことにより、マイクロ孔とメソ孔を合わせもち、構造と機能が精密に制御された階層型マイクロ・メソポーラス炭素材料を合成した。このマイクロ・メソポーラス炭素材料を担体として用いて、パラジウムナノ粒子触媒を合成し、メタノール燃料電池の電極触媒として用いることにより、高い触媒活性と電気化学安定性を実現した。1000℃における

炭化で得られたポーラス炭素材料はマイクロ孔とメソ孔を合わせもち階層型多孔質構造を有し、高い比表面積(1105 m² g⁻¹)と細孔容積(0.95 cm³ g⁻¹)を持つ(図1)。この炭素材料を担体としてもつパラジウムナノ粒子触媒は、一般的に用いられている市販の炭素材料 XC-72R を担体としてもつパラジウムナノ粒子触媒と比べ、メタノール電気酸化反応において5倍も高い触媒活性を示すことを明らかにした(図2)。

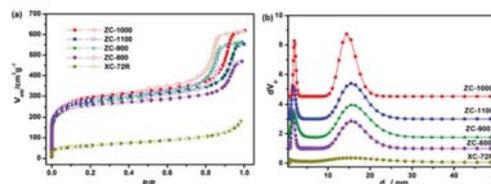


図1. ZIF-8 のナノ粒子集合体を前駆体として用いて合成した炭素(ZC)及びXC-72Rの(a)窒素吸着等温線(77 K)及び(b)孔径分布曲線。(Chem. Commun., Vol. 51, No. 54, pp. 10827-10830 (2015))

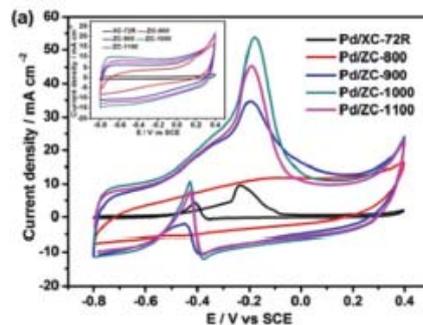


図2. 1 M CH₃OH を含む 1 M KOH 水溶液中における Pd/ZC 及び Pd/XC-72R の CV 測定結果(50 mV s⁻¹、室温)。(Chem. Commun., Vol. 51, No. 54, pp. 10827-10830 (2015))

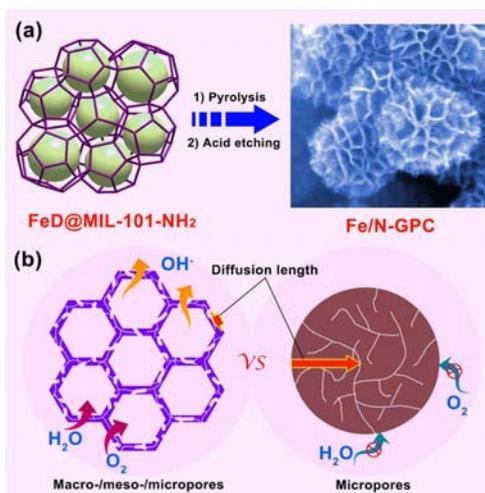


図3. Fe 及び N がドーピングされたマイクロ孔、メソ孔とマクロ孔を持つ階層型多孔質炭素材料(Fe/N-GPC)の合成。(ACS Energy Lett., Vol. 2, No. 2, pp. 504-511 (2017))

二溶媒法を用いて、配位高分子 MIL-101-NH₂ のナノ細孔に窒素 (N) 源として dicyandiamide を、鉄 (Fe) 源として FeCl₃ を導入した。不活性雰囲気下において高温で加熱処理を行い、原子レベルで Fe 及び N がドーピングされたミクロ孔、メソ孔とマクロ孔を持つ階層型多孔質炭素材料を形成した (図 3)。

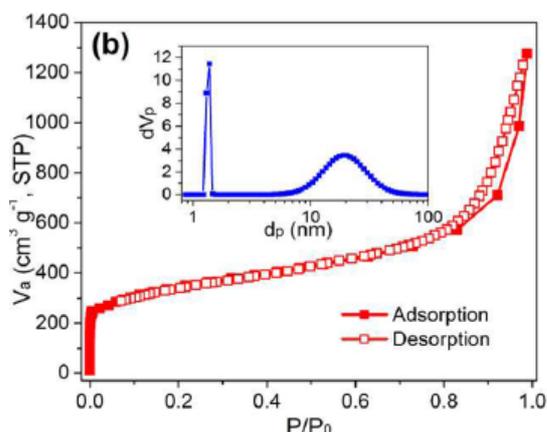


図 4. 階層型多孔質炭素材料 Fe/N-GPC の 77 K における窒素吸着等温線と孔径分布曲線。(ACS Energy Lett., Vol. 2. No. 2, pp. 504-511 (2017))

本階層型多孔質炭素材料では、厚さ約 10 nm の炭素シートが相互連結することによって、平均孔径が 50 ± 20 nm のマクロ孔が形成され、さらに、メソ孔やミクロ孔も形成されていることが分かった (図 4)。高分解能電子顕微鏡による元素分布分析により、Fe 原子は均一に分布されていることが分かった。XANES や EXAFS 解析によって、FeNx 化学種の存在が明らかになった (図 5)。

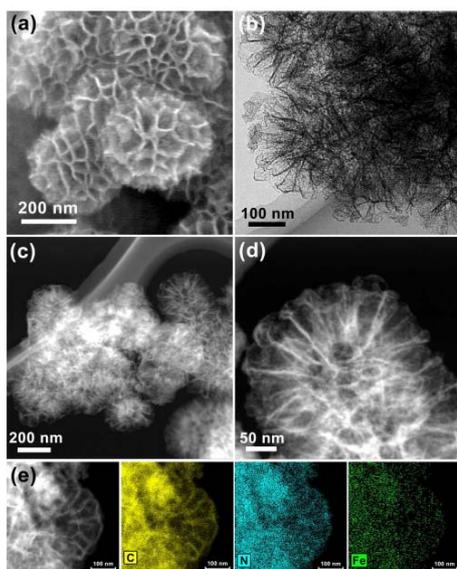


図 5. 階層型多孔質炭素材料 Fe/N-GPC の (a) SEM, (b) TEM, (c, d) HADDF-STEM 像及び元素マッピング。(ACS Energy Lett., Vol. 2. No. 2, pp. 504-511 (2017))

本炭素材料は燃料電池や金属・空気電池のカソード反応として重要な酸素還元反応 (ORR) に高い触媒活性を有し、アルカリ性環境では白金 (Pt) 触媒よりも高い触媒性能を示した (図 6)。詳細な解析の結果、ドーピングされた窒素原子 (N) や FeNx 化学種が主な活性サイトであることが明らかになった。階層型多孔質炭素材料に存在するマクロ孔やメソ孔は電解質のバッファ貯蓄域の役割を果たすことによって電解質の拡散距離を短縮し、さらにメソ孔やミクロ孔の表面に原子レベルで均一に分布された高活性な触媒種に酸素 (O₂) は容易に接近・相互作用できるため、本材料は高い酸素還元触媒活性を有した。形成された炭素材料は高いグラファイト化度と電気伝導性を有し、ORR 反応に必要な高い電子輸送性能を提供した。今回開発された貴金属を含まない高活性な酸素還元触媒は、燃料電池や金属・空気電池などのエネルギー変換・貯蔵デバイスの電極材料として高い可能性を示した。

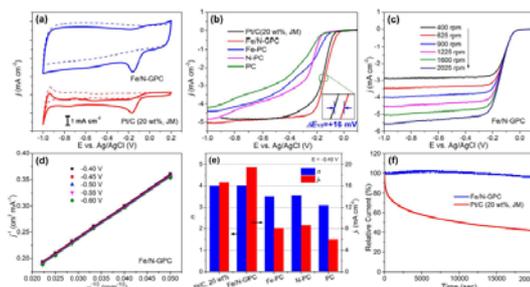


図 6. 階層型多孔質炭素材料 Fe/N-GPC の酸素還元反応 (ORR) における触媒活性。(ACS Energy Lett., Vol. 2. No. 2, pp. 504-511 (2017))

本研究では、ポーラス MOF を鋳型・前駆体として用いて、当グループで開発した「配位高分子からポーラス炭素への空間転写技術」を活用し、階層的ミクロ・メソ空間を有するポーラス炭素材料を開発し、エネルギー貯蔵・変換において高い性能を実現した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Qi-Long Zhu, Wei Xia, Li-Rong Zheng, Ruqing Zou, Zheng Liu, Qiang Xu, “Atomically Dispersed Fe/N-Doped Hierarchical Carbon Architectures Derived from a Metal-Organic Framework Composite for Extremely Efficient Electrocatalysis”, ACS Energy Lett., Vol. 2. No. 2, pp. 504-511 (2017), 査読有.
DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00686

- ② Hailong Wang, Qi-Long Zhu, Ruqiang Zou, Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks for Energy Applications”, *Chem*, Vol. 2, No. 1, pp. 52-80 (2017), 査読有.
DOI: 10.1016/j.chempr.2016.12.002
- ③ Pradip Pachfule, Dhanraj Shinde, Mainak Majumder, Qiang Xu, “Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework”, *Nat. Chem.*, Vol. 8, No. 7, pp. 718-724 (2016), 査読有.
DOI: 10.1038/NCHEM.2515
- ④ Jun Li, Qi-Long Zhu, Qiang Xu, “Pd nanoparticles supported on hierarchically porous carbons derived from assembled nanoparticles of a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) for methanol electrooxidation”, *Chem. Commun.*, Vol. 51, No. 54, pp. 10827-10830 (2015), 査読有.
DOI: 10.1039/c5cc03008k

[学会発表] (計 10 件)

- ① Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks as a Platform for Energy Conversion and Storage”, The 2nd International Symposium on Renewable Energy Technologies, Sydney, Australia, December 2, 2016 (Keynote lecture).
- ② Qiang Xu, “Nanostructured Materials for Energy Storage and Conversion”, 8th Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2016), Sapporo, Japan, October 11, 2016 (Invited lecture).
- ③ Qiang Xu, “Metal Nanoparticle@Metal-Organic Framework Composites for Catalysis”, The 5th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2016), Long Beach, California, USA, September 13, 2016 (Invited lecture).
- ④ Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks as a Platform for Energy Conversion and Storage”, 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, September 9, 2016 (Invited lecture).
- ⑤ Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks as a Platform for Energy Conversion and Storage”, Energy Conversion and Storage Forum 2016, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing, China, June 29, 2016 (Invited lecture).
- ⑥ Qiang Xu, “Metal nanoparticle@metal-organic framework composites as high-performance catalysts”, 250th ACS National Meeting & Exposition, Boston, MA, USA, August 16, 2015 (Invited Lecture).
- ⑦ Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks as Platforms for Energy Applications”, 2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei, Taiwan, June 24, 2015 (Keynote Lecture).
- ⑧ Qiang Xu, “Applications of functional metal-organic frameworks”, The 1st International Conference on Microstructure and Property of Materials, Hangzhou, China, May 28, 2015 (Invited Lecture).
- ⑨ Qiang Xu, “Metal-Organic Frameworks as Platforms for Energy Applications”, The 2nd SYSU International Symposium on MOF and Related Open Framework Materials, Guangzhou, China, May 25, 2015 (Invited Lecture).
- ⑩ Qiang Xu, “Towards the application of metal-organic frameworks”, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2014), Kobe, Japan, October 1, 2014 (Keynote Lecture).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徐 強 (XU, Qiang)

産業技術総合研究所・電池技術研究部門・
上級主任研究員

研究者番号：50357232