

カプセル状多孔性配位高分子を合成、レアメタルフリー電極触媒の開発が進む

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）エネルギー化学材料オープンイノベーションラボラトリ【ラボ長 徐 強】（以下「ChEM-OIL」という）のWei Yong-Sheng 研究員と徐 強 ラボ長らは、穴の開いたカプセル状の多孔性配位高分子（Metal-organic framework, MOF）と、安価な鉄とニッケルを固定しカーボンナノチューブで連結したカプセル状金属高分散炭素触媒を開発した。

これまで物質移動を容易にする目的で、中空かつ出入り口を有する構造の MOF が求められてきた。今回、母体となる MOF を合成し、新たな有機分子とともに再加熱して、穴の開いたカプセル状の MOF（オープンカプセル MOF）を初めて合成した。このオープンカプセル MOF と新たな炭素源を特殊な条件下で焼成し、その過程で形成されるカーボンナノチューブ（CNT）によって連結されたカプセル状金属高分散炭素触媒を合成した。この CNT で連結されたカプセル状金属高分散炭素触媒は電極触媒として貴金属触媒に匹敵する高性能を示すことが分かった。この触媒は水電解や亜鉛-空気電池の電極に利用でき、水素エネルギー社会や次世代電池に貢献できると期待される。

なお、この技術の詳細は、2019年5月1日にアメリカ化学会の学術誌 Journal of American Chemical Society (DOI:10.1021/jacs.9b02417) に掲載された。

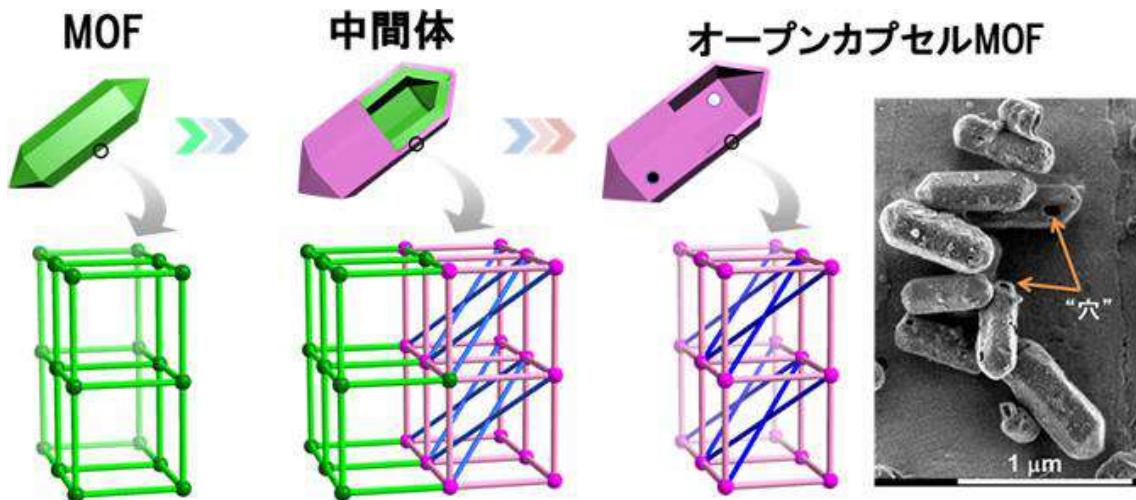


図 二段階合成によるオープンカプセル MOF の合成と電子顕微鏡画像

図 1 に、今回開発したオープンカプセル MOF の合成法を示す。まず、安価な鉄イオンとニッケルイオンを有機分子とともに溶媒中で加熱反応させて内部が詰まった MOF を合成する。それを、溶媒中で再び別の有機分子と反応させると、MOF の周りを新たな骨格構造が囲みな

がら同時に MOF の内部が溶出し中間体が形成される。その後、内部の MOF を完全に溶出させると、壁面だけに骨格構造を持つカプセル状の MOF が合成できる。このカプセル状 MOF には穴（オープン）が開いており、外部から内部への物質移動が容易になると考えられる。実際に、通常の MOF に硫黄やヨウ素を吸着させると MOF 1 g に対して硫黄 0.72 g、ヨウ素 1.38 g を貯蔵できるが、今回開発したオープンカプセル MOF では硫黄 2 g、ヨウ素 2.57 g を貯蔵できることが分かった。これらの量は、これまで知られている貯蔵量の 2 倍以上であり、オープンカプセル MOF はポストリチウム電池や次世代電池として有望視されるリチウム - 硫黄電池やリチウム - ヨウ素電池に応用できる可能性がある。



図 1 CNT 連結カプセル状金属高分散炭素触媒の合成

今回開発したオープンカプセル MOF と新たな有機分子を特殊な条件で高温焼成すると、MOF の炭素化と同時にその表面から CNT が形成し、それによって連結されたカプセル状金属高分散炭素触媒が生成した。図 2 に示すように、このカプセルは炭素を母体として鉄やニッケルがほぼ均一に分散しており、焼成時のこれら金属の触媒作用により炭素のグラファイト化が進み、さらに、導電性の高い CNT が形成され、それによってカプセル同士が連結し、触媒が高い導電性を有する。

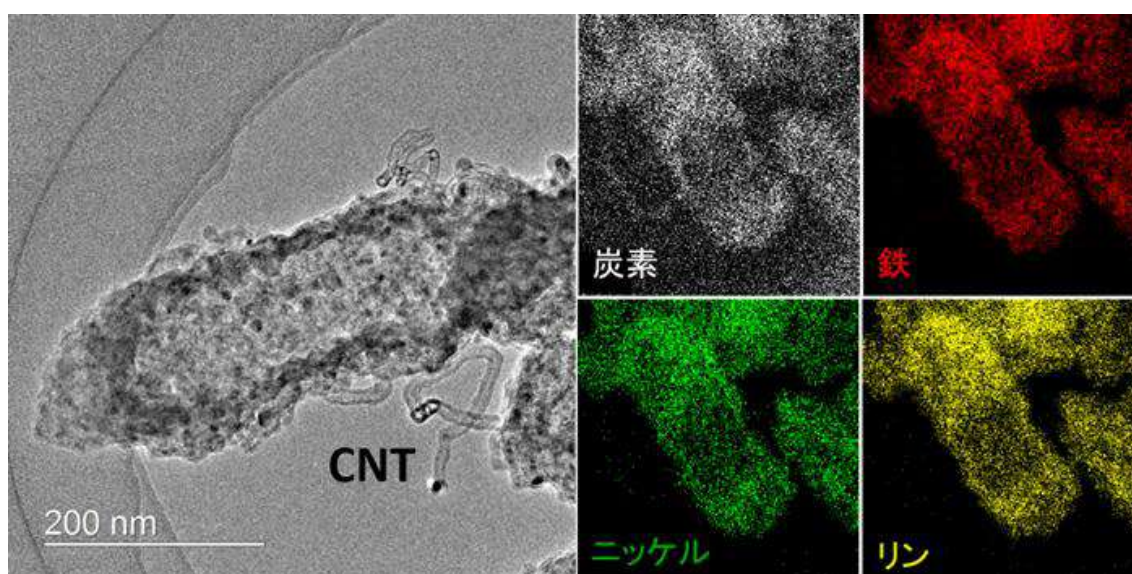


図2 レアメタルフリーCNT 連結カプセル金属高分散炭素触媒の電子顕微鏡画像（左）と元素マッピング（右）

今回開発した CNT 連結カプセル金属高分散炭素触媒を酸素発生電極として用いると過電圧は 0.25 V となり、これまで報告されている電極触媒の中で最も小さいものの一つである。実際に水電解を行うと 1.59 V の電圧で 10 mA/cm² の電流値と高い耐久性を示した。また、この金属高分散炭素触媒を亜鉛-空気電池の空気極として使用すると、市販の白金/炭素触媒をしのぐ活性と寿命を示した。

空気極に CNT 連結カプセル金属高分散炭素触媒を用いた亜鉛-空気電池を電源として、水素生成極と酸素生成極に CNT 連結カプセル金属高分散炭素触媒を用いた水電解システムを駆動させると、水から水素 (H₂) と酸素 (O₂) が発生する (図 3)。今回開発した金属高分散炭素触媒は、レアメタルフリーで貴金属に匹敵する高性能を有し、水素エネルギーや次世代電池を支える電極触媒としての応用が期待される。

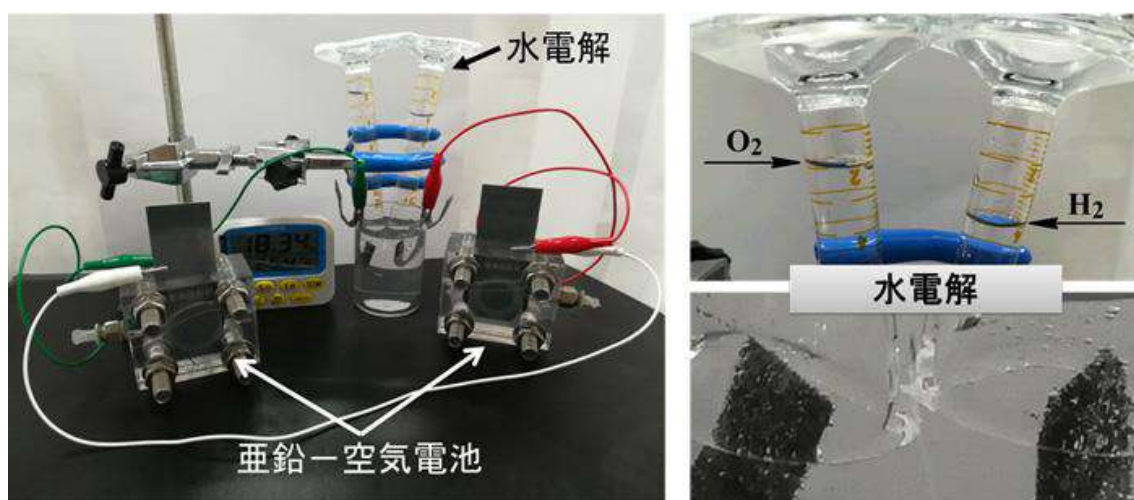


図3 CNT 連結カプセル状金属高分散炭素触媒を電極として用いた亜鉛-空気電池を電源にした水電解の例

(日 文 新 聞 発 布 全 文
https://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2019/nr20190801/nr20190801.html)

文：JST 客观日本编辑部翻译整理