



Study of Functional Carbon Materials for Energy Applications

Zhong, Shan

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2020-03-25

(Date of Publication)

2022-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7775号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007775>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 ZHONG SHAN (鐘 珊)

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Study of Functional Carbon Materials for Energy Applications

機能性炭素材料の合成とエネルギー応用に関する研究

指導教員 徐 強

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

Abstract

As the fast development of global economy and industry, it is imperative to develop high performance and environmentally friendly devices to satisfy the demand for energy of human beings. In this doctor dissertation, we concern on the syntheses of functional carbon-based materials and their energy-related applications, including the electrode materials for supercapacitors and potential supports for metal nanoparticles (NPs) as heterogenous catalysts. In the introduction, we mainly described the merits of functional carbon materials used as 1) electrodes for electrochemical energy storage and 2) supports for NPs for hydrogen evolution from liquid chemical hydrides. We also introduced the concerning research progresses. In the first work, the hierarchically porous carbons with high ratios of meso-/macropore volume to micropore volume and high surface areas derived from metal-organic framework (MOF)/chitosan composites were prepared, displaying excellent capacitive behaviors. In our second work, boron-oxygen-functionalized carbon nanospheres successfully immobilized palladium (Pd) NPs towards efficient hydrogen generation from formic acid. In the third work, active Pd NPs immobilized on Fe₃C/Fe- and N-functionalized porous carbon were synthesized for fast hydrogen generation from formic acid. The related outcomes of this dissertation are concluded below.

(i) Hierarchically Porous Carbons Derived from Metal-Organic Framework/Chitosan Composites for High-Performance Supercapacitors

We present the synthesis of hierarchically porous carbons through the calcination of MOF/chitosan composites. The effects of chitosan (CS) additive on the pore structures of resultant carbons were discussed. The MOF/chitosan precursors could be converted into hierarchically porous carbons (NPC-*V*, *V* = 1, 2, 4, and 6) with much higher ratios of

Pd/Fe₃C-Fe@NC catalyst exhibits a superb activity for formic acid (FA) dehydrogenation, providing a rather high turnover frequency (TOF) of 7361 h⁻¹ at 323 K, attributed to the ultrafine Pd NPs and the effects from Fe₃C/Fe and N in the support.

In summary, this dissertation mainly concentrates on the preparation of functional carbon materials for energy-related applications, like supercapacitor electrodes and supports for NPs in hydrogen release from formic acid. We hope that the functionalization strategies of carbon materials described in this dissertation could encourage more researchers to explore more potential candidates in the practical applications of energy storage and catalysis.

meso-/macropore volume to micropore volume ($V_{\text{meso-macro}}/V_{\text{micro}}$). The derived carbon NPC-2 with the high ratio of $V_{\text{meso-macro}}/V_{\text{micro}} = 1.47$ demonstrates a high specific surface area of 2375 m² g⁻¹, and a high pore volume of 2.49 cm³ g⁻¹, as well as a high graphitization degree, comparison with its counterpart (NPC) without chitosan addition. These excellent features are favorable of rapid ion diffusion/transport, endowing NPC-2 with enhanced electrochemical behaviors as supercapacitor electrodes, corresponding to a high specific capacitance of 199.9 F g⁻¹ and good rate capability. The good cycling stability is also observed after 10 000 cycles.

(ii) Immobilizing Palladium Nanoparticles on Boron-Oxygen-Functionalized Carbon Nanospheres towards Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid

Carbon nanospheres (XC-72R) were functionalized by boron-oxygen (B-O) through coannealing with boric acid, to which highly dispersed Pd NPs (~ 1.7 nm) were immobilized by a wet chemical reduction for the first time. The Pd/OB-C catalyst exhibits significantly improved activity for the dehydrogenation from FA, compared to pristine XC-72R supported Pd NPs (Pd/C). Impressively, by adding melamine precursor, the B-O and nitrogen (N)-functionalized product OB-C-N displays an extremely high B content, ca. 34 times higher than OB-C. The Pd/OB-C-N catalyst with an ultrafine Pd particle size of ~ 1.4 nm shows a superb activity, with a turnover frequency (TOF) as high as 5354 h⁻¹ at 323 K, owing to the uniform ultrafine Pd NPs and the effect from B-O and N functionalities.

(iii) Immobilizing Ultrafine Palladium Nanoparticles on Fe₃C/Fe- and N-functionalized Porous Carbon towards Fast Hydrogen Generation from Formic Acid

A Fe₃C/Fe- and N-functionalized porous carbon with a micro-/mesoporous porosity was synthesized. This distinct carbon (Fe₃C-Fe@NC) was used as a support to immobilize palladium nanoparticles (Pd NPs) (~ 1.4 nm) using a wet chemical reduction method. The

氏名	ZHONG SHAN (鍾 珊)		
論文 題目	Study of Functional Carbon Materials for Energy Applications (機能性炭素材料の合成とエネルギー応用に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	徐 強
	副 査	教 授	水畑 穰
	副 査	教 授	西山 覚
	副 査	准教授	五百蔵 勉
	副 査	准教授	松井 雅樹
要 旨			
<p>炭素(C)材料は、多様な構造やそれに関連した物性を有し、広範に利用されている。炭素材料の機能化は、触媒担体や電極材料等のエネルギー応用に重要である。本研究では、配位高分子を前駆体・鑄型として利用して、構造が精密に制御された階層型多孔質炭素材料を合成し、キャパシターの電極材料として高い機能性を有することを明らかにした。さらに、炭素ナノ粒子のホウ素-酸素(B-O)による機能化や、配位高分子を前駆体・鑄型として利用して合成した多孔性炭素の鉄化学種/窒素(Fe₃C-Fe/N)による機能化によって、パラジウムナノ(Pd)粒子触媒の担体として優れた性能を発揮し、化学水素貯蔵材料であるギ酸からの水素発生反応に高い触媒性能を有することを明らかにした。以下、各章について述べる。</p> <p>第一章では、序論として、本研究に関連する研究背景や現在の状況をまとめ、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第二章では、配位高分子(MOF)を前駆体・鑄型として利用した階層型多孔質炭素の合成、構造解析及び電極材料としてのキャパシターへの応用について述べている。</p> <p>配位高分子 MOF-5 の細孔にキトサンを導入し、MOF-5/キトサン複合体を前駆体として用いて、アルゴン (Ar) 雰囲気下での熱処理によって、ミクロ孔及びメソ孔・マクロ孔の両方をもつ階層型多孔質炭素を合成した。NPC-2 材料では、キトサンの添加によって、マクロ孔・メソ孔とミクロ孔の容積比($V_{\text{meso-macro}}/V_{\text{micro}}$)は 1.47 に達し、比表面積は 2375 m² g⁻¹ に達した。それを電極材料として用いて、1 M H₂SO₄ 水溶液電解質中での電気二重層キャパシター特性を測定すると、キャパシタンスは 199.9 F g⁻¹ に達し、10000 回のサイクルテストにおいても高い安定性を示した。</p> <p>第三章では、炭素ナノ粒子(XC-72R)とホウ酸との熱処理による、炭素ナノ粒子のホウ素-酸素(B-O)による機能化、それを担体として用いた高分散超微細パラジウム(Pd)ナノ粒子の固定化、構造解析及び触媒としてのギ酸分解・水素発生反応への応用について述べている。</p>			

氏名	ZHONG SHAN (鍾 珊)
<p>ホウ酸の共存下で炭素ナノ粒子(XC-72R)をアルゴン (Ar) 雰囲気下、800°Cで熱処理することにより、ホウ素-酸素(B-O)修飾された炭素ナノ粒子を合成した。それを担体として用いて、粒径~1.7 nm の高分散超微細パラジウム(Pd)ナノ粒子を固定化した。修飾されていない XC-72R と比べて、ホウ素-酸素(B-O) 修飾された炭素ナノ粒子に担持された Pd ナノ粒子触媒(Pd/OB-C)は、ギ酸分解反応において極めて高い触媒活性を示した。ホウ酸の他に、さらにメラミン共存させて炭素ナノ粒子(XC-72R)をアルゴン (Ar) 雰囲気下、800°Cで熱処理すると、得られたホウ素-酸素(B-O)及び窒素(N) 修飾された炭素ナノ粒子(OB-C-N)では、ホウ素含有量は極めて高く、その値は OB-C と比べ 34 倍に達した。Pd/OB-C-N 触媒では、パラジウム(Pd)ナノ粒子の粒子径は~1.4 nm と小さく、ギ酸分解反応において極めて高い速度で水素を放出させることができ、ターンオーバー頻度(TOF)は、50 °Cでは 5354 h⁻¹ に達した。生成した水素からは、燃料電池の電極触媒の劣化原因となる一酸化炭素が検出されなかった。この触媒は、サイクル試験において安定な触媒活性を維持し、高い耐久性を示した。</p> <p>第四章では、配位高分子(MOF)を前駆体として利用した窒素ドーブ多孔質炭素の合成、鉄前駆体添加による鉄化学種修飾、それへのパラジウム(Pd)ナノ粒子の固定化、構造解析及び触媒としてのギ酸分解・水素発生反応への応用について述べている。</p> <p>窒素含有配位高分子 ZIF-8 を前駆体として用いて、アルゴン (Ar) 雰囲気下での熱処理によって、窒素をドーブした多孔質炭素(NC)を合成した。エチレンジアミン四酢酸-ナトリウム鉄(III)(EDTA-Na-Fe(III))の共存下で ZIF-8 をアルゴン (Ar) 雰囲気下で熱処理すると、鉄化学種及び窒素修飾された多孔質炭素 (Fe₃C-Fe@NC) を合成した。Fe₃C-Fe@NC を担体として用いて、超微細パラジウム(Pd)ナノ粒子触媒(~1.4 nm)を固定化した。ギ酸分解反応において、Pd/Fe₃C-Fe@NC 触媒は極めて高い速度で水素を放出させることができ、触媒活性の指標であるターンオーバー頻度(TOF)は、50 °Cでは 7361 h⁻¹ に達した。また、生成した水素からは、燃料電池の電極触媒の劣化原因となる一酸化炭素が検出されなかった。さらに、この触媒は、サイクル試験において安定な触媒活性を維持し、高い耐久性を示した。</p> <p>第五章では、以上の結果を総括した。配位高分子を前駆体・鑄型として利用して、構造が精密に制御された階層型多孔質炭素材料を合成し、キャパシターの電極材料として高い機能性を示した。炭素ナノ粒子のホウ素-酸素(B-O)による機能化や、配位高分子を前駆体・鑄型として利用して合成した多孔性炭素の鉄炭化物-鉄/窒素(Fe₃C-Fe/N)による機能化によって、パラジウムナノ(Pd)粒子触媒の担体として優れた性能を発揮し、ギ酸からの水素発生反応に高い触媒性能を示した。</p> <p>本研究は、階層型多孔質炭素の合成とエネルギー貯蔵への応用、各種炭素担体の機能化及び担体としての超微細な金属ナノ粒子の固定化、構造解析及び触媒としての化学水素貯蔵材料からの水素発生反応への応用について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の ZHONG SHAN (鍾 珊) は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	