

ゼオライト鑄型炭素の合成の簡易化

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用学科)
[共同研究者] 大澤善美 (工学部応用学科)

研究成果の概要

ゼオライト鑄型炭素は、ゼオライトを鑄型に用いて合成した多孔質炭素である。ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩であり、均一な細孔と規則正しく配列した細孔構造を有する。ゼオライトには様々な細孔径や細孔構造を有するものが多数存在しており、鑄型として用いるゼオライトの種類を変えることで、異なる細孔構造を有するゼオライト鑄型炭素が得られる。ゼオライト鑄型炭素は、ゼオライトの細孔内に炭素を充填してからゼオライトを溶解除去して得られるため、ゼオライトの細孔と骨格は、ゼオライト鑄型炭素の骨格と細孔にそれぞれ転写される。しかしゼオライトの多くは、細孔内に炭素を充填するには細孔径が小さく、ゼオライト鑄型炭素の鑄型に用いることができるゼオライトの種類には限りがある。これまでに、Y型ゼオライトやβ型ゼオライト、X型ゼオライトを用いることで、ゼオライトの構造規則性がより正確に転写されたゼオライト鑄型炭素が得られることが分かっている。その中でも、Na⁺イオンを交換カチオンとして有するY型ゼオライトは触媒活性が高過ぎず、ゼオライト細孔内部への炭素の充填が選択的かつ容易に進行し、ゼオライト粒子表面の炭素の堆積を伴わない。その結果、高い構造規則性に基づく約4000 m²/gもの高表面積を有するゼオライト鑄型炭素が得られる。しかしながら、これほど高い表面積を有するゼオライト鑄型炭素の合成には、複数の合成ステップを経なければならず、1回の合成で得られるゼオライト鑄型炭素の量もわずか1g程度である。そこで本研究では、ゼオライト鑄型炭素の合成の簡易化を検討し、高い構造規則性と高表面積を有するゼオライト鑄型炭素の合成に取り組んだ。その結果、従来よりもはるかに簡単な手法により、高い構造規則性と高表面積を両立するゼオライト鑄型炭素が得られることを見出した。

研究分野：炭素材料、複合材料、エネルギー貯蔵材料

キーワード：多孔質炭素、化学気相蒸着法、ゼオライト、鑄型法、無溶媒合成

1. 研究開始当初の背景

ゼオライト鑄型炭素は、ゼオライト細孔内に炭素を充填してからゼオライトを溶解除去して得られる、多孔質の炭素材料である。したがってゼオライトの細孔と骨格は、ゼオライト鑄型炭素の骨格と細孔としてそれぞれ転写される。ゼオライト鑄型炭素の合成において、ゼオライトの細孔内部に十分な量の炭素を充填しなければ、ゼオライト鑄型炭素の骨格構造が弱く、ゼオライトの除去と共にゼオライト鑄型炭素の炭素骨格の一部あるいはほとんどが崩壊してしまう。一方で、炭素の充填条件が最適化されていない場合は、ゼオライト細孔内のみならず、ゼオライト粒子表面にも炭素が堆積してしまう。ゼオライト粒子表面に堆積

した炭素は、黒鉛のように非多孔性であるため、最終的にゼオライト鑄型炭素の粒子表面に殻として残る。この殻は黒鉛のように密度が高く、ゼオライト鑄型炭素の重量あたりの表面積を低下させる。この粒子外表面の炭素の生成を最小限に抑え、ゼオライトの細孔内部に最大限に炭素を充填することで、ゼオライト鑄型炭素にはゼオライトの規則構造が転写され、高い構造規則性が得られる。その結果、重量あたりの表面積は最大で4000 m²/gに達する。これまでに知られている最適な条件は、Na⁺カチオンを有するY型ゼオライトを鑄型として利用し、フルフリルアルコール (FA) とプロピレンを炭素源として用いる2段階の炭素充填法である。しかし炭素材料の合成に一般的に用いられ

る FA は本来は透明であるが、徐々に重合するために黄色を呈しており、生成したポリフルフリルアルコール (PFA) を除去しないとゼオライト粒子表面に強く吸着してしまう。この PFA は、最終的にゼオライト鑄型炭素に非多孔質の殻として残るため、FA の代わりとなる最適な炭素源の探索が必要不可欠である。

2. 研究の目的

Y 型ゼオライトを鑄型として合成されるゼオライト鑄型炭素は、均一なサイズを有する細孔が三次元的に規則正しく配列して互いに連結しており、細孔内部のガス分子やイオンの拡散が極めて容易に行われる。しかもゼオライト鑄型炭素は、他の炭素材料と同様に高い機械的・熱的安定性を備えているうえに、広大な表面積を有する。したがって水素貯蔵材料や電気エネルギー貯蔵デバイス、その他の電子材料としての工業的な利用が期待できる。しかしながら、ゼオライト鑄型炭素の合成は多段階の合成ステップを必要とし、操作が煩雑であるうえに、1 回の合成で得られる量もわずか 1 g 程度である。そこで本研究では、FA の代わりにジビニルベンゼン (DVB) を使用し、DVB のゼオライトへの吸着や重合操作を簡略化することで、高い構造規則性と高表面積を両立したゼオライト鑄型炭素の合成の簡易化に取り組んだ。

3. 研究の方法

Na⁺カチオンを有する Y 型ゼオライトを事前に 150 °C で減圧加熱乾燥し、ゼオライトの乾燥重量を測定した。このゼオライトに量り取った DVB を直接加え、2000 rpm で 1 min 攪拌した。このとき、ゼオライトの全細孔容積 (0.32 cm³/g) に相当する量の DVB を 1.0 倍量と定義し、DVB の量を 0~1.8 倍量まで検討した。続いてゼオライト細孔内に均一に DVB が吸着するよう、40 °C で一定時間保持した。更にゼオライト細孔内部で DVB を重合させるため、150 °C で加熱した。得られたゼオライト/ポリジビニルベンゼン複合体を電気炉に入れ、窒素雰囲気下で 10 °C/min で 700 °C まで加熱し、この温度でプロピレンガス (4 vol% in N₂) を 2 h 流通して化学気相蒸着を行った。その後、プロピレンガスを止めて 5 °C/min で 900 °C まで昇温して 3 h 保持し、蒸着した炭素の黒鉛化を行った。最後にフッ化水素酸を用いてゼオライトを溶解除去し、150 °C で 6 h 減圧

加熱乾燥してゼオライト鑄型炭素を得た。DVB の量と吸着・重合時間を検討し、ゼオライト鑄型炭素の構造規則性と表面積が最大となる条件の検討を行った。ゼオライト鑄型炭素の構造規則性は、X 線回折測定により評価した。表面積と細孔容積の測定は、-196 °C における窒素吸脱着測定により行った。

4. 研究成果

始めに、DVB の量を 1.0 倍量に固定し、DVB の吸着と重合時間を検討した。その結果、それぞれに必要な時間は 1 h に短縮できることが分かり、このときのゼオライト鑄型炭素の表面積は 3860 m²/g に達した。続いて DVB の量を検討するため、1.0 倍量を超える DVB でも完全に重合できるよう、重合時間は 3 h に固定して合成を行った。その結果、DVB の使用量が 1.0 倍量までは、DVB の量に伴ってゼオライト鑄型炭素の構造規則性と表面積が増加した。しかし 1.0 倍量を超えると、構造規則性は低下しないものの、DVB の使用量に伴ってゼオライト鑄型炭素の表面積が減少することが分かった。一方で、ゼオライト 1 g あたりに蒸着する炭素の量は、DVB の使用量に伴って増大することを熱重量測定により確認した。

ゼオライト鑄型炭素の形成は、ゼオライト細孔内で形成した DVB 由来のナノグラフェンの延長と連結によって形成されると考えられる。ナノグラフェンの形成は、プロピレンを用いずに 1.0 倍量の DVB のみで合成した試料のラマン分光分析から裏付けられている。つまり、ゼオライト細孔内で重合したポリジビニルベンゼンから、化学気相蒸着を行う 700 °C よりも低い温度でナノグラフェンが得られることになる。続いて、ナノグラフェンのエッジ部分の触媒作用によってプロピレンが分解・蒸着し、ナノグラフェンの延長と連結が進行することで、ゼオライト鑄型炭素の三次元構造が形成されると結論付けられる。Y 型ゼオライトは、0.74 nm の細孔が三次元的に連結し、連結部分には *supercage* と呼ばれる 1.3 nm の空洞を有する。この空間的な制約により、ゼオライト細孔内ではグラフェンシートは積層することなく、グラフェンシートの幅も 0.74~1.3 nm に制限される。したがってゼオライト鑄型炭素は、積層構造のないナノグラフェンの連結体であることが、ラマン分光分析と X 線回折測定結果をはじめとする分析結果によって証明されている (*Carbon*, **129**, 854, 2018)。DVB の

使用量が 1.0 倍量では、ゼオライト細孔内全体にわたってナノグラフェンが形成し、化学気相蒸着によってこれらのナノグラフェンが連結して高い構造規則性が得られる。この試料のゼオライト鋳型炭素の透過型電子顕微鏡写真を図 1a に示す。このゼオライト鋳型炭素はゼオライトと全く同じ形状をしており、粒子外表面の非多孔質の炭素殻は全く確認できない。しかし DVB の使用量が 1.0 倍量を超えると、ゼオライト細孔内に DVB が全て吸着されないため、未吸着の DVB がゼオライト粒子表面で非多孔質の殻となって表面積の低下を招く。この炭素殻の生成を確認した透過型電子顕微鏡写真を、図 1b に示す。図 1b では、ゼオライト鋳型炭素の全ての粒子表面に炭素殻が形成されるわけではないが、多くの粒子で非多孔質の炭素殻の形成を確認した。しかしゼオライト細孔内に注目すると、炭素が十分に充填されていることを X 線回折測定から確認している。その結果、1.0 倍量を超える DVB を用いて得られるゼオライト鋳型炭素は、高い構造規則性を維持しながらも粒子外表面の炭素の析出によって炭素蒸着量が増加し、表面積の低下を招くことになる。

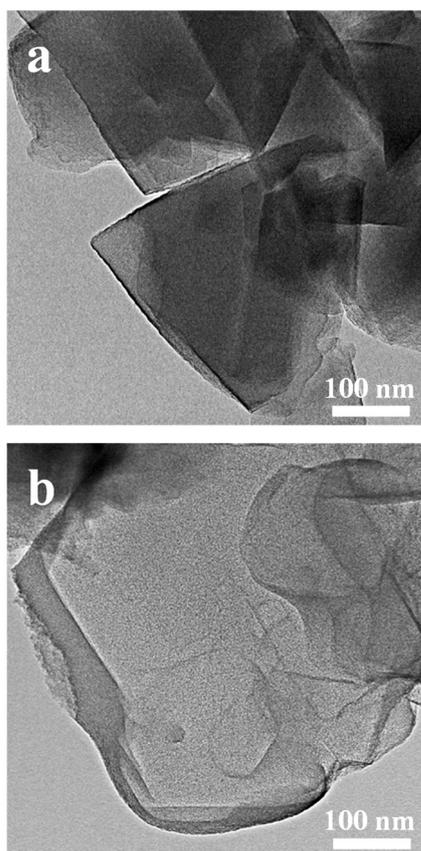


図 1. 1.0 倍量 (a) と 1.8 倍量 (b) の DVB から合成したゼオライト鋳型炭素の透過型電子顕微鏡写真

以上の結果から、従来よりもはるかに簡単な手法により、高表面積と高い構造規則性を両立したゼオライト鋳型炭素の合成手法を確立することができた。これまでに用いられてきた FA は、炭化収率が高い優れた炭素前駆体であるが、親水性が高く粘度も高いため、ゼオライト粒子表面に強く吸着しやすい。PFA では更にその傾向が強く、FA や PFA の除去には、ゼオライトの細孔サイズよりも大きな分子サイズを有する多量の有機溶媒を用いる洗浄操作を伴う。しかし本研究手法では、有機溶媒が一切不要である上に、DVB の吸着と重合をワンポットで行うことができる。これは DVB の疎水性とゼオライトの有する強い吸着力に基づくものであり、1.0 倍量の DVB を用いることで、ゼオライト細孔内のみを選択的に DVB を重合できるからである。したがって本手法は、ゼオライト鋳型炭素の工業的な合成手法として用いることができ、エネルギー貯蔵デバイスから様々な電子デバイスへのゼオライト鋳型炭素の応用が期待できる。

5. 本研究に関する発表

【投稿】

(1) Hiroyuki Itoi, Yoshimi Ohzawa, et al., “Facile synthesis of high surface area zeolite-templated carbons using divinylbenzene and propylene as carbon sources”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **326**, 111378, 2021.

【口頭発表】

(1) 平出 陸人, 松岡 知佳, 糸井 弘行, 大澤 善美, “ジビニルベンゼンとプロピレンを用いた高表面積を有するゼオライト鋳型炭素の無溶媒合成の検討と構造評価”, 第 48 回 炭素材料学会年会, 12 月 1 日, オンライン開催, 2021 年.

(2) 松岡 知佳, 糸井 弘行, 大澤 善美, “無溶媒法により合成した高表面積を有するヘテロ原子をドーブしたゼオライト鋳型炭素の特性評価”, 第 48 回 炭素材料学会年会, 12 月 2 日, オンライン開催, 2021 年.