

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286020

研究課題名(和文) イオン液体を用いた異元素含有ゼオライト鋳型炭素の合成と応用

研究課題名(英文) Synthesis of Zeolite-Templated Carbon from Ionic Liquids

研究代表者

西原 洋知 (Nishihara, Hiroto)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80400430

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)：イオン液体を原料の一部として利用することで、B,Nを豊富に含むゼオライト鋳型炭素の合成に成功した。得られた試料は窒素のみを含有するゼオライト鋳型炭素よりも高い酸素還元活性を示した。また、電気化学的手法により、大きな疑似容量を発現するキノン類官能基やフラン型と思われるエーテル類官能基を大量に導入することに成功した。得られた試料は有機電解液中で最大330 F/gの容量を示した。さらに、ゼオライト鋳型炭素にPtナノクラスターを高分散担持した試料においては、水素のスピルオーバー能が極めて高いことも見出した。

研究成果の概要(英文)：Zeolite-templated carbons enriched by B and N were successfully prepared by using ionic liquid as a partial carbon source. The resulting BN-doped carbon exhibited a better catalytic activity for oxygen-reduction reaction than that of N-doped zeolite-templated carbon. By an electrochemical method, zeolite-templated carbons could be functionalized by quinone-type and ether-type groups and they exhibited a large pseudocapacitance in an organic electrolyte to achieve 330 F/g of total capacitance. Zeolite-templated carbons could be decorated by sub-nanometer Pt clusters. The resulting sample exhibited a high activity for hydrogen spillover even at a room temperature.

研究分野：材料化学

キーワード：多孔質炭素 グラフェン ホウ素ドーブ 窒素ドーブ

1. 研究開始当初の背景

一般的に炭素材料は炭素 (C) を主成分として微量の水素 (H) と酸素 (O) を含有するが、さらに N, B などのヘテロ原子を導入すれば、触媒能や電極特性など様々な性能が向上することが知られている。特に、イオン液体を原料として異元素含有炭素を合成すれば、数%以上の高レベルで異元素を含有する炭素を調製することができる (*J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 6746; *Adv. Mater.*, **25** (2013) 75)。また、イオン液体を原料とし、メソポーラスシリカを鋳型とすれば、B, N を含有する規則性メソポーラス炭素 (図 1) の合成も可能である。この材料はメソポーラスシリカに由来する規則正しいメソ構造をもつが、炭素骨格は乱雑なグラフェンシートが積層・凝集したものであり、炭素の微細構造に関しては「鋳型無し」の材料と大差は無い。

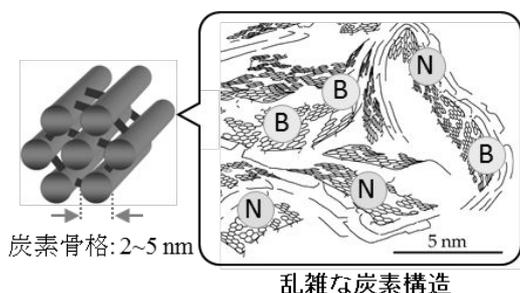


図 1. イオン液体を原料として調製した規則性メソポーラス炭素の模式図。

一方、本研究者はこれまでにユニークなナノカーボンである「ゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon, 以下 ZTC と表記)」の研究を行ってきた (*Adv. Mater.*, **24** (2012) 429)。ZTC は C, H, O から成るユニークなナノグラフェン骨格で構成され、独特な電子構造や磁性特性を示す。また ZTC の特徴として、超高表面積 (4000 m²/g)、細孔径が約 1.2 nm で均一、活性炭の約 10 倍もの大量のエッジ面 (グラフェンの端) をもち化学的に高活性、といったものがあり、吸着材、水素貯蔵、電気化学キャパシタ等への応用では活性炭やメソポーラスシリカ鋳型炭素より大幅に高い性能を示す。ナノグラフェン骨格をもつ ZTC は従来の炭素材料とは一線を画する優れた機能性材料である。もしイオン液体を原料として大量の異元素を含有した ZTC を合成できれば、新規機能材料として様々な応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の主たる目的は、大量の異元素を含有するナノグラフェン構造体「異元素含有 ZTC (図 2)」の合成である。ゼオライト鋳型炭素は元来、超高表面積 (~4000 m²/g)、1.2 nm の均一なナノ細孔、活性炭の約 10 倍もの大量で活性なエッジ面をもつが、ここに B, N などの異元素を大量に導入し、さらに機能性の強化を図る。目的の材料を合成するために、

B, N を豊富に含むイオン液体の原料としての利用をまず検討する。また、ZTC の化学修飾や異元素ナノ粒子・クラスターの担持といった別の手法を利用した異元素含有 ZTC の合成についても検討を行う。さらに、異元素が導入された ZTC の反応性や電気化学特性についても検討を行う。

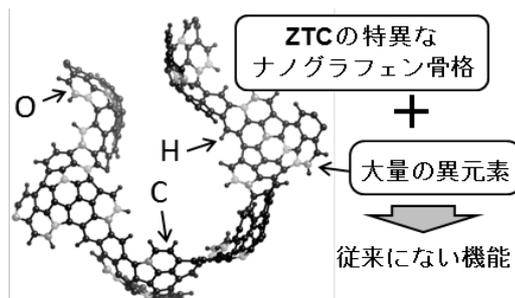


図 2. 本研究で目標とする材料の概念図。

3. 研究の方法

異元素含有 ZTC の前駆体としては、N, B を豊富に含有し、なおかつ比較的炭素化収率が高いイオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (EMIT) を選択した。EMIT は図 3 に示すように NaY ゼオライト細孔よりも分子サイズが小さく、細孔内部に導入可能である。まず、よく乾燥した NaY ゼオライトに EMIT を含浸させ、600~700 °C で炭素化した後に、900 °C で熱処理することでゼオライト細孔内に異元素含有炭素を充填した。EMIT のみでは炭素充填量が少ないため、アセチレンを第二炭素源として用いた化学気相蒸着 (CVD) を同時に行い炭素充填量を 25~35 wt% 程度に調整した。最後に、フッ化水素酸 (HF) によりゼオライトを溶解除去し、異元素含有 ZTC を得た。比較のために、予め合成した ZTC をアミン-ボラン錯体存在下で熱処理する方法による B, N のドーブも試みた。また、ZTC への電気化学的手法による異元素含有官能基の導入や、ZTC への金属および金属酸化物ナノクラスター・ナノ粒子の担持も行った。

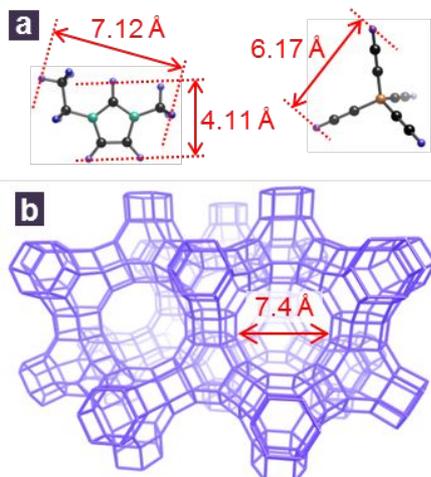


図 3. (a) EMIT の構造とサイズ. (b) NaY ゼオ

4. 研究成果

EMIT を含浸させた NaY ゼオライト (EMIT/NaY) EMIT/NaY にアセチレン CVD をして調製した異元素含有炭素/ゼオライト複合体 (BNC/NaY) HF 処理により取り出した B,N 含有 ZTC (BN-ZTC) の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを図 4 に示す。EMIT/NaY は N も B も豊富に含有しており、N 1s と B 1s の強いシグナルを示す。ここにアセチレン CVD を行い炭素化を行った BNC/NaY では N, B のピーク位置がシフトし、なおかつブロード化しており、N, B の化学状態が変化し、また様々な状態が存在することが示唆される。結合エネルギーの文献値から、ホウ素の存在状態は BN, BC₂N, BC₂O が主たるものであり、N の存在状態は BN, BC₂N, プリジン N が主たるものであることがわかった。化学種の形態から、B, N の多くはエッジ面では無く炭素のベール面に存在していることが示唆される。また、バルク元素分析の結果から B と N の含有量はそれぞれ 3.0 wt%, 6.3 wt% であり、大量の異元素をドーブできたことを確認した。

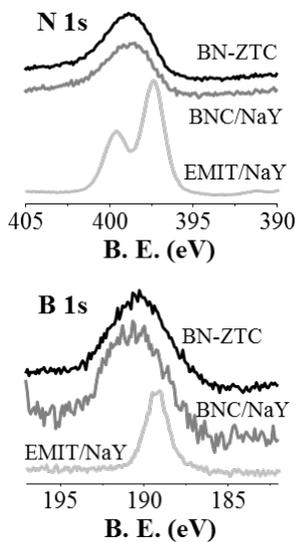


図 4. EMIT/NaY, BNC/NaY, BN-ZTC の N 1s および B 1s XPS スペクトル..

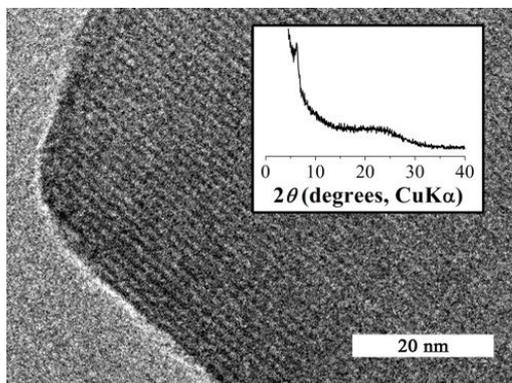


図 5. EMIT を原料として調製した B,N 含有 ZTC の TEM 写真と XRD パターン(挿入図)

図 5 に BN-ZTC の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と、X 線回折 (XRD) パターンを示す。TEM 像から、NaY ゼオライトの(111)面に由来する 1.4 nm の周期構造が確認できる。また、TEM 像で観察されている周期構造は XRD パターンにおいて $2\theta = 6.3^\circ$ のピークとして表れていることがわかる。XPS および元素分析の結果と合わせて、B,N を豊富に含有する ZTC の合成に成功したと言える。さらに、N₂ 吸脱着測定の結果から、BN-ZTC の比表面積は 1846 m²/g と十分に大きいことも確認した。

続いて、BN-ZTC の電気化学特性を ZTC および N のみをドーブした ZTC (N-ZTC) と比較した。BN-ZTC は 1 M Et₄NBF₄/propylene carbonate 電解液中にて疑似容量を発現し、ZTC より高い比容量 (F/m²) を示した。一方、N-ZTC は BN-ZTC より更に高い比容量 (F/m²) を示した。これまで、B,N 含有炭素の比容量が B 含有炭素および N 含有炭素よりも高いとの報告がしばしばなされていたが、今回の結果はそれを否定するものとなった。過去の研究例では、B,N のドーブ量が小さい、もしくは比表面積が小さいため B,N 種の正確な疑似容量が測定できていなかった可能性が考えられる。今回の結果は、B,N 含有炭素より N 含有炭素の方が有機電解液中で疑似容量が高いことを示すものとなった。

B 含有炭素における疑似容量発現のメカニズムに関する検討も行った。比較のために、ZTC をアミン-ボロン錯体存在下で熱処理して B を BCO₂ 種のみとしてエッジサイトにドーブした ZTC を調製したところ、この ZTC の比容量は ZTC とほぼ同じとなった。すなわち、BCO₂ 種は有機電解液中で疑似容量を発現しないことが明らかとなった。

一方、BN-ZTC は ZTC および N-ZTC に比べて酸素還元活性が高いことがわかった。今後、BN-ZTC の触媒等の分野への利用が期待される。

ZTC に有機 Pt 錯体を担持し、熱処理するという簡便な手法で ZTC に大量の Pt サブナノクラスターを担持できることも見出した。ZTC は比表面積が大きく、なおかつエッジサイトを豊富にもつため有機 Pt 錯体および熱分解して発生する微小な Pt サブナノクラスターを凝集させずに高分散な状態で維持する担体として優れている。Pt サブナノクラスターを担持した ZTC は室温において非常に大きな H₂ の化学吸着量を示し、またスプilloーバードした水素が ZTC 上に可逆的に貯蔵できることも見出した。このような Pt サブナノクラスター担持 ZTC は触媒や水素貯蔵の分野への利用が期待できる。

ZTC は活性炭の約 10 倍もの活性なエッジサイトを有する。この性質を利用し、電気化学的手法による異元素含有官能基のエッジサイトへの導入についても検討した。B, N を含む電解液として 1 M Et₄NBF₄/propylene

carbonate を用い、様々な電圧を印加して官能基の変化を調べたところ、B, N ではなく酸素を含有する官能基が大量に導入されることを見出した。酸素は溶媒の propylene carbonate に由来することも確認している。導入された含酸素官能基は、有機電解液中で大きな疑似容量を示した。活性炭等の従来の炭素材料においても、含酸素官能基が有機電解液中で僅かに疑似容量を示すことが知られていたが、官能基量が少なく有意な疑似容量が得られないため今まではあまり注目されてこなかった。ZTC においては活性炭よりも大量の官能基を導入可能であるため疑似容量の効果が大きく、容量は最大 330 F/g に達した。さらに、疑似容量に關与している官能基について検討を行い、キノン型の官能基が -0.6 V (vs. Ag/AgClO₄) 付近、フラン型と思われるエーテル類官能基が $+0.4$ V (vs. Ag/AgClO₄) 付近で可逆的に酸化還元反応していることがわかった。特に貴な電位での酸化還元反応は、二次電池やハイブリッドキャパシタの正極への応用が期待できる。

以上まとめると、様々な手法により異元素を豊富に含有する新しい ZTC の調製に成功した。B, N 含有 ZTC は N のみを含有する ZTC に比べ、疑似容量発現効果は劣るものの、酸素還元活性に対しては優位性を示した。ZTC は Pt サブナノクラスターの担体として機能し、得られた複合体は水素化触媒や水素貯蔵に利用できる可能性が示された。さらに、電気化学的手法により、ZTC のエッジサイトに選択的に大量の含酸素官能基を導入することができ、有機電解液中でも大きい疑似容量を発現することも明らかにした。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara, Syunsuke Kobayashi, Somlak Ittisanronnachai, Takafumi Ishii, Raúl Berenguer, Masashi Ito, Daiju Matsumura, Takashi Kyotani, "Fine dispersion of Pt₄₋₅ subnanoclusters and Pt single atoms over porous carbon supports and their structural analyses with X-ray absorption spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 7892-7902, 2017, 査読有り, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00422J.
2. Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Effect of heteroatoms in ordered microporous carbons on their electrochemical capacitance", *Langmuir*, **32**, 11997-12004, 2016, 査読有り, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02667.
3. Alexander M Panich, Vladimir Yu Osipov, Hiromoto Nishihara, Takashi Kyotani, "Nuclear magnetic resonance study of zeolite-templated carbon", *Synthetic Metals*, **221**, 149-152, 2016, 査読有り, DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.08.021.
4. Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishi, Norihisa Yamamoto, Hiroyuki Itoi, Raul Berenguer, Ramiro Ruiz-Rosas, Diego Cazorla-Amoros, Emilia Morallon, Masashi Ito, Takashi Kyotani, "Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon in organic electrolytes", *Energy Storage Materials*, **1**, 35-41, 2015, 査読有り, DOI: 10.1016/j.ensm.2015.08.003.
5. Sarai Leyua-Garcia, Khanin Nueangnoraj, Dolores Lozano-Castello, Hiromoto Nishihara, Takashi Kyotani, Emilia Morallon, Diego Cazorla-Amoros, "Characterization of a zeolite-templated carbon by electrochemical quartz crystal microbalance and in situ raman spectroscopy", *Carbon*, **89**, 63-73, 2015, 査読有り, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.016.
6. Hiromoto Nishihara, Hiroyuki Itoi, Khanin Nueangnoraj, Raul Berenguer, Angel Berenguer-Murcia, Ramiro Ruiz-Rosas, Diego Cazorla-Amoros, Emilia Morallon, Takashi Kyotani, "Study on electrochemical capacitance using templated carbons", *Boletin del Grupo Espanol del Carbon*, **37**, 6-8, 2015, 査読無し.
7. Chuan-Xia Jiang, Kenji Hara, Kotaro Namba, Hirokazu Kobayashi, Somlak Ittisanronnachai, Hiromoto Nishihara, Takashi Kyotani, Atsushi Fukuoka, "Preparation of highly dispersed Pt nanoparticles supported on zeolite-templated carbon and catalytic application in hydrogenation reaction", *Chemistry Letters*, **43**, 1794-1796, 2014, 査読有り, DOI: 10.1246/cl.140699.
8. Waleeporn Donphai, Takashi Kamegawa, Metta Chareonpanich, Khanin Nueangnoraj, Hiromoto Nishihara, Takashi Kyotani, Hiromi Yamashita, "Photocatalytic performance of TiO₂-zeolite templated carbon composites in organic contaminant degradation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 25004-25007, 2014, 査読有り, DOI: 10.1039/C4CP03897E.

〔学会発表〕(計 39 件)

1. Hiroto Nishihara “Elastic carbon nanosponges”, *CBNM5*, Sinshu University(長野県長野市), Japan, 2017 年 2 月 22 日, Invited lecture
2. 西原洋知, “グラフェン多孔体による高耐電圧キャパシタ”, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016 年 11 月 16 日, 招待講演
3. 西原洋知, “炭素材料の構造と電気化学的劣化との相関”, 電気化学セミナー4 「研究・開発のための電気化学測定法」 エネルギーデバイスの解析・評価技術, 東京理科大学神楽坂キャンパス(東京都新宿区), 2016 年 11 月 15 日, 招待講演
4. 西原洋知, “カーボン系材料のナノ空間制御とエネルギー貯蔵への応用”, 第 30 回日本吸着学会研究発表会, 長崎大学(長崎県長崎市), 2016 年 11 月 10 日, 招待講演
5. Hiroto Nishihara “Nanoporous materials with single-layer graphene walls”, *KU-GCG Forum 2016 - Green Innovation for Future*, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, 2016 年 9 月 9 日, Invited lecture
6. 西原洋知, “グラフェン系多孔体電極”, 第 12 回スキルアップセミナー, 日本教育会館(東京都千代田区), 2016 年 9 月 2 日, 招待講演
7. 西原洋知, “グラフェン多孔体電極”, 博士課程教育リーディングプログラム名古屋大学グリーン自然科学国際教育研究プログラム IGER シンポジウム, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2016 年 8 月 18 日, 招待講演
8. Alberto Castro-Muñiz, Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Mao Ohwada, Li Li-Xiang, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Takashi Kyotani, “Preparation of a high surface area ordered microporous carbon co-doped with nitrogen and boron”, *CWRU-TU 3rd Joint workshop*, 東北大学(宮城県仙台市), Japan, 2016 年 8 月 10 日
9. Hiroto Nishihara “Oxidation-resistant and elastic mesoporous carbon with single-layer graphene walls”, *CWRU-TU 3rd Joint workshop*, 東北大学(宮城県仙台市), Japan, 2016 年 8 月 10 日, Invited lecture
10. Alberto Castro-Muñiz, Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Mao Ohwada, Li-Xiang Li, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Takashi Kyotani, “Nitrogen and boron co-doping in ordered microporous carbon by using hard template method”, *Carbon2016*, Pennsylvania, USA, 2016 年 7 月 12 日
11. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “raphene-based porous frameworks for supercapacitors”, *5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (IC4N2016)*, Porto Heli, Greece, 2016 年 6 月 29 日, Invited lecture
12. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Graphene-based 3D frameworks for energy storage”, *The International Conference on Small Science (ICSS 2016)*, Purague, Czech Republic, 2016 年 6 月 26 日, Invited lecture
13. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Graphene-based 3D frameworks for electrochemical capacitors”, *2016 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2016)*, びわ湖大津プリンスホテル(滋賀県大津市), Japan, 2016 年 5 月 24 日, Invited lecture
14. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Preparation of carbon-based fusion materials and their applications”, *Pacificchem2015*, Honolulu, USA, 2015 年 12 月 19 日, Invited lecture
15. Arberto Castro-Muñiz, Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Mao Ohwada, Li Li-Xiang, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Takashi Kyotani, “Preparation of a nitrogen and boron co-doped ordered microporous carbon with high surface area”, 第 42 回炭素材料学会年会, 関西大学(大阪府吹田市), 2015 年 12 月 2 日
16. Hiroto Nishihara “Zeolite-templated carbons for supercapacitors”, *GRAPHCHINA2015*, Qingdao, China, 2015 年 10 月 28 日, Invited lecture
17. 西原洋知、干川康人、Castro-Muniz Alberto、京谷隆, “鑄型法で合成した炭素材料のエネルギー貯蔵材としての応用”, 第 64 回高分子討論会, 東北大学(宮城県仙台市), 2015 年 9 月 17 日
18. Hiroto Nishihara “Nanocarbons and composite materials for energy storage”, *Special Seminar at University of Chile*, Santiago, Chile, 2015 年 8 月 28 日, Invited lecture
19. Hiroto Nishihara “Nanocarbons and composite materials for energy storage”, *Special Seminar at University of Concepcion*, Concepcion, Chile, 2015 年 8 月 25 日, Invited lecture
20. 田口海志、西原洋知、京谷隆、石井孝文、村松康司、Diego Cazorla-Amoros, “高

- 比表面積キャパシタ電極炭素のエッジ構造”, 第53回炭素材料夏季セミナー, 東京ソラマチ(東京都墨田区), 2015年8月10日, ポスター賞受賞
21. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Zeolite-Templated Carbons and Their Applications”, *International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2015 (ZMPC2015)*, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市), 2015年7月2日, Keynote lecture
 22. 西原洋知, “グラフェンから成る多孔体とその酸化特性”, 第4回酸化グラフェン研究会, 熊本大学(熊本県熊本市), 2015年6月26日, 招待講演
 23. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Nanocarbons and composite materials for energy storage”, *Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON2015)*, Bangkok, Thailand, 2015年1月21日, Invited lecture
 24. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Templated Carbons and Carbon Composite Materials with Their Remarkable Potential in Energy Storage”, *Special Seminar at Kasetsart University*, Bangkok, Thailand, 2015年1月20日, Invited lecture
 25. 西原洋知, 田口海志, Khanin Nueangnoraj, 石井孝文, 京谷隆, “有機電解液におけるゼオライト鑄型炭素の疑似容量”, 第3回酸化グラフェンシンポジウム, 田町センタービル ピアタ(東京都港区), 2014年12月18日
 26. Khanin Nueangnoraj, Takaaki Tomai, Ramiro Ruiz-Rosas, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Itaru Honma, “Quinone-functionalized zeolite templated-carbon for high energy density capacitors”, 第55回電池討論会, 国立京都国際会館(京都市), 2014年11月19日
 27. Hiroto Nishihara “Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon in organic electrolytes”, *2nd Spain-Japan Joint Symposium for Advanced Supercapacitors*, Malaga, Spain, 2014年9月18日, Invited lecture
 28. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani “Nanocarbons and composite materials for energy applications”, *XXIII International Materials Research Congress 2014*, Cancún, Mexico, 2014年8月19日, Invited lecture
 29. Hiroto Nishihara “Nanocarbons and composite materials for energy applications”, *Special Seminar at*

UNIST, Ulsan, Korea, 2014年7月4日, Invited lecture

30. Hiroto Nishihara, Khanin Nueangnoraj, Norihisa Yamamoto, Raúl Berenguer, Hiroyuki Itoi, Masashi Ito, Takashi Kyotani, “Unique Redox Behavior of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolytes”, *Carbon2014*, Jeju, Korea, 2014年7月1日
31. 西原洋知, 京谷隆, “エッジにキノンをドーブしたゼオライト鑄型炭素の疑似容量”, 第2回酸化グラフェンシンポジウム, 熊本大学(熊本県熊本市), 2014年6月24日

〔図書〕(計1件)

1. 西原洋知, 京谷隆, “ゼオライト鑄型炭素の合成, 特長, 応用” pp. 296-310, ナノ空間材料ハンドブック, NTS 出版, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kyotani/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 80400430

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

京谷 隆 (KYOTANI TAKASHI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 90153238

津田 哲哉 (TSUDA TETSUYA)

大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 90527235

田中 秀樹 (HIDEKI TANAKA)

京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 80376368

(4) 研究協力者

なし