

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600020

研究課題名(和文) エッジ面のない閉じたグラフェン曲面からなる大表面積3次元炭素の合成

研究課題名(英文) Synthesis of three-dimensional and large-surface area carbon consisting of the curved surface with edgeless closed graphene

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、規則的でかつ複雑な曲面からなるY型ゼオライトの細孔内壁にグラフェン1層を均一に堆積させることで、エッジ面の無い閉じたグラフェン曲面からなる3次元炭素構造体を合成する。このためにはゼオライト1g当たり少なくとも0.7gの炭素をゼオライト細孔に導入する必要がある。そこで、Y型ゼオライトのナノ粒子(50nm程度)を調製し、これを鋳型として用いてアセチレンCVDにより炭素担持量の増大を図った。その結果、ゼオライト1g当たり0.7g以上もの炭素の導入に成功した。しかし、ゼオライト細孔内部に導入された炭素の他にゼオライト粒子の外表面に堆積した炭素もかなり存在することが判明した。

研究成果の概要(英文)：In this work, an attempt is made to synthesize a carbon material with a large surface area but without edge sites. For this purpose, we try to homogeneously cover the inner surface of ordered zeolite nanochannels with single and continuous graphene and remove the zeolite template to liberate the resulting carbon. In order to obtain such an edge-free carbon framework, at least 0.7 g of carbon must be introduced into the zeolite nanochannels in the case of zeolite Y. Then, we prepare nanocrystals (about 50 nm in size) of zeolite Y and use them as a template. Carbon deposition over the zeolite nanoparticles is carried out by means of acetylene CVD. As a result, we have actually achieved our first goal; more than 0.7 g of carbon is introduced into 1 g of Y zeolite. However, it is found that carbon deposition occurs not only in the zeolite nanochannels but also on the external surface of the zeolite nanoparticles and a considerable amount of carbon remains as the latter part.

研究分野：炭素材料

キーワード：ゼオライト 鋳型炭素 エッジ面 グラフェン 高表面積 炭素堆積

1. 研究開始当初の背景

(1) sp^2 炭素からなる一般の炭素材料の構造は開いたグラフェンから出来ており、必ずグラフェンの端部(エッジ面)が存在している。反応性の高いエッジ面の存在により、炭素本来が持つ化学的安定性が著しく損なわれ、電気化学キャパシタや燃料電池電極触媒などの電気化学的な応用では性能劣化の一番の原因となっている。これらの用途では大きな表面積をもちながらエッジ面が無い炭素材料が求められている。しかし、エッジ面が極めて少ない黒鉛では表面積がほぼゼロであり、反対に表面積の大きな活性炭はエッジ面が極めて多い。大きな表面積をもちながらエッジ面がない炭素材料を合成するために、活性炭などの多孔質炭素を高温処理する、あるいは触媒黒鉛化を促す Ni や Fe などの金属を添加し炭素化するなどの方法が今まで取られてきた。これらの方法は、表面積を犠牲にして黒鉛化を促進させることでエッジ面を減らすという、言わば妥協の産物である。つまり、一般の炭素材料においてはこの二つの要求は相矛盾する。

(2) エッジ面が無い閉じたグラフェンからなる炭素は、現在のところフラーレンとカーボンナノチューブだけである。しかし、これらのナノカーボンは 0 次元あるいは 1 次元の単純な構造にしかならず、高い表面積をもつ 3 次元の炭素構造体にはならない。また、2 次元物質である無限大のグラフェンは $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ と極めて大きい理論表面積をもつが、実際にはグラフェン同士が積層してしまい大きな表面積は望めない。さらに、開いたグラフェンではその端部に必ずエッジ面が存在している。

2. 研究の目的

本研究では、大きな表面積をもちながらエッジ面が無い炭素材料を実現する。そのため、規則的かつ複雑な曲面からなるゼオライト細孔の内壁にグラフェン 1 層を均一に堆積させることで、エッジ面が無い閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元炭素構造体を合成する。古くからの炭素材料に加えて、最近になって 0 次元(フラーレン)と 1 次元(カーボンナノチューブ)、2 次元(グラフェン)のナノカーボンが相次いで現れたことから、 sp^2 炭素の構造が如何に多様性に富んでいるかが理解できる。しかし、 sp^2 炭素からなる 3 次元ナノカーボンは未だに合成されていない。本研究で合成予定の閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元炭素はフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに次ぐ、新しい炭素の形態となり得る。また、本研究で合成される 3 次元炭素は大表面積でありながら反応性の高いエッジ面を全くもたないので電気化学的に非常に安定となり、高電圧下での使用が可能な電気化学キャパシタや耐酸化性が極めて高い燃料電池電極として画期的な材料となる。

3. 研究の方法

本研究では鑄型炭素化法を用いて 3 次元炭素を合成する。ゼオライトの空洞に炭素原子を詰め込み、その後ゼオライトをフッ酸で溶解させて炭素を取り出す。このプロセス自体はすでに本研究代表者が開発し確立したものであるが、エッジ面が無い閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元炭素構造体を Y 型ゼオライトの細孔内で合成するためにはゼオライト 1 g 当たり少なくとも 0.7 g の炭素原子をゼオライト細孔に導入する必要がある。そこで本研究ではこの炭素担持量の達成を最大の目標とした。そのため、粒径が約 50 nm のゼオライトナノ結晶を鑄型に用いることを試みた。従来の合成法では粒径約 200-400 nm のゼオライトを用いていたが、化学気相蒸着(CVD)による炭素充填の際、炭素が析出して狭くなった細孔へさらに大量の炭素を充填するには、かなりの長時間を要する。そこで、鑄型となるゼオライトの粒径をなるべく小さくして CVD の際の炭素源ガスの拡散距離を短くする。そのため、ゼオライトナノ結晶の調製法の確立を目指す。その後ゼオライトナノ結晶に CVD 法にて炭素の充填を行い、通常のプロセスで 3 次元炭素を合成する。

4. 研究成果

ゼオライトナノ結晶を合成するために超純水に Al と Si の有機アルコキシドと構造規定剤を混ぜ、水熱反応で Y 型ゼオライトの合成を行った。当初は目的とする Y 型ゼオライト以外の種類のゼオライトもかなり副生したが、混合物の割合、水熱条件を最適化することで、粒径が 25-60 nm の Y 型ゼオライト粒子が大部分の試料を合成することができた。図 1 に合成したゼオライトの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。また、この試料の X 線回折(XRD)分析を行ったところ、合成したゼオライトは A 型ゼオライトを僅かに含む

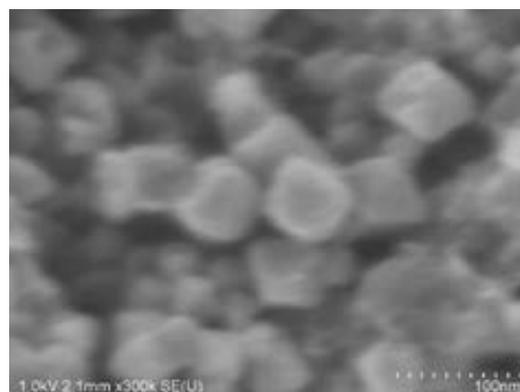


図 1. 合成した Y 型ゼオライトのナノ粒子の SEM 像

が大部分は Y 型ゼオライトであることが分かった。とくに A 型ゼオライトは 200-400 nm の比較的大きな粒子で存在しており、Y 型ゼオライトは 25-60 nm のナノ粒子として

存在していることが明らかとなった。

次に合成した Y 型ゼオライトのナノ粒子に CVD を施し炭素の充填を試みた。まず、ゼオライトナノ粒子に 600 °C でアセチレンを 4 時間流通させた。その後で窒素流中 850 °C で熱処理を行い、生成した炭素/ゼオライト複合体を 48 % のフッ酸で洗浄することでゼオライトを溶解させ内部の炭素を取り出した。合成したゼオライト鋳型炭素 (Zeolite-Templated Carbon: ZTC) の SEM 写真を図 2 に示す。この写真からゼオライトナノ

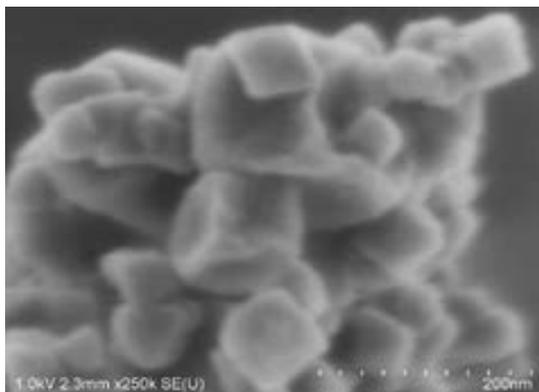


図 2.ゼオライトナノ粒子より合成した鋳型炭素の SEM 写真

粒子の結晶 (図 1) と同様の形とサイズの炭素が合成されたことが分かる。さらにこの炭素の透過型電子顕微鏡観察を行うと炭素内部に格子模様が観察された。これは Y 型ゼオライトの(111)面の規則性がそのまま生成した炭素に転写されたものである。このようにゼオライトナノ粒子を用いても鋳型炭素化が問題なく進行することを確認できた。

次にゼオライトナノ粒子に堆積した炭素の量を空気流通下の熱重量分析によって調べた結果、43.7 wt%であることが判明した。この量はゼオライト 1 g 当たり炭素が 0.78 g 堆積したことに相当する。次に生成した炭素を空气中で昇温酸化した際の重量変化およ

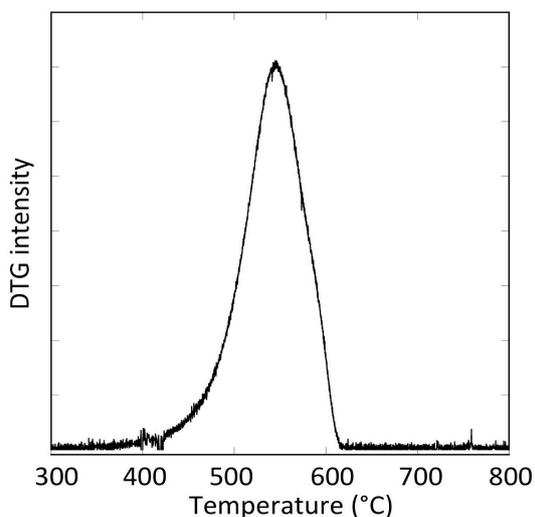


図 3.ゼオライトナノ粒子から合成したゼオライト鋳型炭素の DTG パターン

び微分重量変化 (DTG) を図 3 に示す。炭素は 450 °C 程度から酸化消耗が始まり、そのピークは DTG 曲線から 530 °C 程度であることが分かる。これらの結果と比較的大きな粒子の Y 型ゼオライト (図 4) を使用していた我々の過去の研究例の結果とを比較する。我々は既に図 4 にあるような 200–300 nm 程度の Y 型ゼオライトの細孔内でポリフルフルアルコールを炭素化させ、さらにプロピレンを炭素前駆体ガスとして CVD を 700 °C で 2 時間行くと 4000 m²/g もの超高比表面積の炭素が得られることを報告している (文献 2)。この時の炭素充填量はゼオライト 1 g 当たり 0.29 g と非常に小さい。そこで、我々は CVD 条件を変え、アセチレンを用いたパルス CVD を 700 °C で 7 時間も行った。炭素堆積量も当然増加して、ゼオライト 1 g 当たり 0.89 g もの大きな値となった (文献 3)。この炭素/ゼオライト複合体から取り出した炭素の昇温

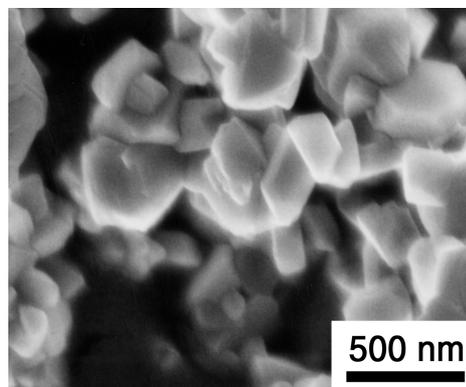


図 4.従来の研究で使用した比較的大きな粒子の Y 型ゼオライトの SEM 写真 (文献 1)

酸化 DTG パターンを図 5 に示す。この図から明らかに昇温酸化は 560 °C と 650 °C の二段階で起こっており、それぞれゼオライト細孔内とゼオライト粒子の外側に堆積した炭素に相当する。つまり、この DTG パターンを図 5 のように波形分離することでゼオライト細孔内に充填された炭素量を計算することができ、その量はゼオライト 1 g 当たり 0.54 g であった。同様の手法で図 3 の DTG パターンからゼオライトナノ粒子に堆積した炭素の量のうちゼオライト細孔内に充填された量を計算するとゼオライト 1 g 当たり 0.75 g となった。この値は当初の目標値である 0.7 g をクリアしており、量的には目標を達成することができた。つまり、ゼオライトに炭素を充填する際にはゼオライト粒子の微小化は非常に効果的であることを実証することができた。

しかし、TEM から、格子模様の炭素組織の周囲に緻密な炭素層が数 nm の厚さで存在していた。前者はゼオライト細孔内部で生成した炭素であり、後者はゼオライトナノ粒子の外表面に堆積した炭素層に相当する。このことはゼオライトナノ粒子の外表面には相当

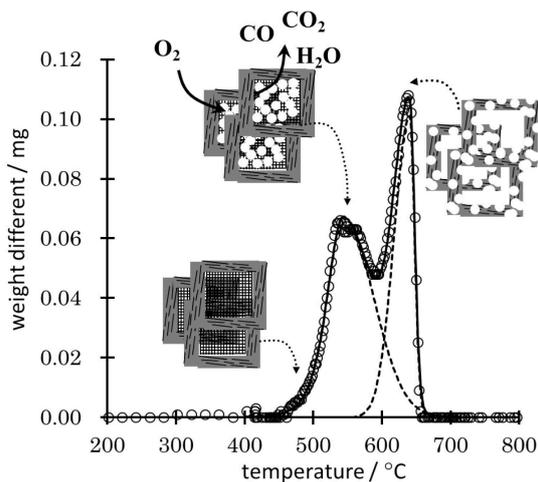


図 5.従来の Y 型ゼオライトを用いパルス CVD をすることで合成した鑄型炭素の DTG パターン (文献 3)

量の炭素が存在していることを意味しており、図 3 の DTG パターンを波形分離する方法ではゼオライト細孔内の炭素量を推定できないことを示している。つまり、炭素充填量の観点からは目標を達成したが、本研究の最終目標である閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元炭素の合成には至っていない。現在、炭素堆積のための CVD 条件 (温度、時間、アセチレン濃度など) の最適化を行っており、研究を継続中である。

<引用文献>

- (1). Z.-X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, Synthesis Methods for Preparing Microporous Carbons with a Structural Regularity of Zeolite Y, *Carbon*, **40**, 2367-2374 (2002).
- (2). Koichi Matsuoka, Yasushi Yamagishi, Toshiaki Yamazaki, Norihiko Setoyama, Akira Tomita, Takashi Kyotani, Extremely High Microporosity and Sharp Pore Size Distribution of a Large Surface Area Carbon Prepared in the Nanochannels of Zeolite Y *Carbon*, **43**, 876-879 (2005).
- (3). Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Katsuaki Imai, Hiroyuki Itoi, Takafumi Ishii, Manabu Kiguchi, Yohei Sato, Masami Terauchi, Takashi Kyotani, Formation of Crosslinked-Fullerene-Like Framework as Negative Replica of Zeolite Y, *Carbon*, **62**, 455-464 (2013).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- (1). Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Synthesis of Novel Carbon Materials by Using Porous Inorganic Templates (招待), ICPMAT 2015 (10th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials), 2015.11.18, Chiang Mai (Thailand)
- (2). Takashi Kyotani, Template Synthesis of Graphene-Based Carbons and their Electrochemical Applications (招待), 2015 CRL (Chemical Resources Laboratory) Forum International, 2015.10.20, 東京工業大学 (東京)
- (3). 京谷 隆, 西原洋知, 干川康人, Alberto Castro-Muniz, 京谷研における新規炭素材料の開発とその応用展開, 2015 PHyM シンポジウム, 2015.6.17, 東北大学 (仙台)
- (4). 吉武裕登, Khanin Nueangnoraj, 西原洋知, 京谷 隆, 閉じたグラフェンから成るナノネットワーク構造体の合成, 第 52 回炭素材料夏季セミナー, 2014.8.25, 秋保温泉岩沼屋コンベンションホール (仙台)

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

干川 康人 (HOSHIKAWA, Yasuto)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90527839