

# ヘテロ原子をドーブしたゼオライト鋳型炭素の合成

(東北大・多元研) ○糸井弘行・西原洋知・侯鵬翔・李莉香・京谷隆

Doping of nitrogen and boron into zeolite-templated carbon / Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara, Peng-Xiang Hou, Li-Xiang Li, Takashi Kyotani / Doping of heteroatoms into microporous carbons is generally anticipated to increase their performance in energy storage and catalyst applications. In this study, heteroatom-doped zeolite-templated carbons were synthesized with keeping structural regularity and high surface area.

## 1. 緒言

炭素材料へのヘテロ原子のドーブは炭素表面の性質を大きく変化させる。特に高表面積を有するマイクロポラスカーボンにヘテロ原子をドーブできれば高容量な水蒸気吸着媒体、電気二重層キャパシタ電極や水素貯蔵材になると期待できる。ゼオライトを鋳型として合成されるゼオライト鋳型炭素 (zeolite templated carbon, ZTC) は規則正しく配列した均一なサイズの細孔を有し、極めて大きな比表面積 (約4000 m<sup>2</sup>/g) とマイクロ孔容積を有する構造規則性マイクロポラスカーボンである。このZTCは電気二重層キャパシタ電極や水素貯蔵材として非常に高い性能を示すため[1, 2]、ヘテロ原子をドーブすることで更なる性能の向上が期待できる。さらにヘテロ原子をドーブしても細孔構造に変化がなければ、これらを性能評価することでドーブの効果のみを考察することができる。本研究では同一の細孔構造を有し、かつ窒素とホウ素をドーブしたZTCを調製して評価を行ったので報告する。

## 2. 実験

ZTCと窒素をドーブしたZTC、ホウ素をドーブしたZTCは以下に示す方法で合成した。

(1) ZTC : NaYゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5.6) の細孔内でフルフリルアルコール (FA) を重合させ、ポリフルフリルアルコール (PFA) /ゼオライト複合体を調製した。これを700 °Cまで加熱することでPFAをゼオライト細孔内で炭化させ、さらに700 °Cでプロピレンを原料とするCVDを2 h行った後に900 °Cで3 h熱処理することで炭素/ゼオライト複合体を得た。これをフッ酸処理してゼオライトを溶解除去し、炭素を取り出した。

(2) 窒素をドーブしたZTC : (1) で調製したPFA/ゼオライト複合体を850 °Cまで加熱してPFAを炭化させ、さらに850 °Cでアセトニトリルを原料とするCVDを2 h行った後に900 °Cで1 h熱処理を行った[3]。これをフッ酸処理によりゼオライトを溶解除去して窒素をドーブしたZTCを取り出した。こうして合成した窒素ドーブZTCをZTC-Nとする。

(3) ホウ素をドーブしたZTC : (1) で調製したZTCの細孔内に、ジメチルアミン-ボラン複合体 (DMAB) を*o*-ジクロロベンゼンに5wt%溶解させた溶液を含浸させ、これを120 °Cで6 h、続いて400 °Cで2 h加熱して調製した。こうして合成したホウ素ドーブZTCをZTC-Bとする。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 の XRD パターンが示すように、ZTC、ZTC-N、ZTC-B はすべて 6.3 °付近にシャープなピークを示しており、また炭素 (002) や (10) のピークはほとんど見られない。これはいずれの試料においても鋳型であるゼオライトの構造規則性が転写されていることを示している。試料の窒素吸脱着等温線は全て I 型であり、Table 1 が示すように調製した試料は全て高表面積を有するマイクロポラスカーボンであることが分かる。ZTC-N の N 1s と ZTC-B の B 1s の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す。ZTC-N における N 1s と C 1s の XPS スペクトルの面積比から、窒素と炭素の元素比 N/C は 0.062 であった。また Fig. 2a から、ドーブされた窒素は主に 4 級窒素であることが分かる。一方、ZTC-B における B 1s と C 1s の XPS スペクトルの面積比から、ホウ素と炭素の元素比 B/C は 0.020 であり、構造規則性と高表面積を維持した状態でホウ素をドーブすることができた。Fig. 2b から、ドーブされたホウ素はほぼ BCO<sub>2</sub> の形で存在していることが分かる。ZTC へのホウ素のドーブは、ZTC の細孔内に充填された DMAB を熱処理することで遊離する反応性の高いボランが ZTC のエッジサイトと反応して起こったと推測され、この方法は ZTC 以外の多孔質炭素へも応用可能である。

これらの試料を様々な応用用途において性能評価することで、ヘテロ原子の及ぼす効果を詳細に考察することができる。本発表では水蒸気吸着特性と EDLC 特性の評価結果について報告する。

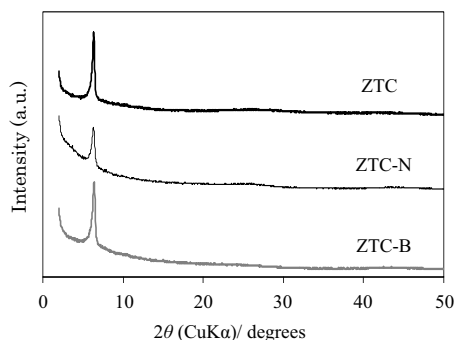


Fig. 1 XRD patterns of ZTC, N-doped ZTC (ZTC-N) and B-doped ZTC (ZTC-B).

Table 1 Surface area and pore volume of samples

sample	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{total}}^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{micro}}^c$ (cm <sup>3</sup> /g)
ZTC	3680	1.68	1.57
ZTC-N	2780	1.31	1.13
ZTC-B	3280	1.50	1.32

<sup>a</sup>BET surface area calculated at  $P/P_0 = 0.01-0.05$ .

<sup>b</sup>Micropore volume calculated by the Dubinin-Radushkevich equation.

<sup>c</sup>Total pore volume estimated from the adsorption of N<sub>2</sub> at  $p/p_0 = 0.96$ .

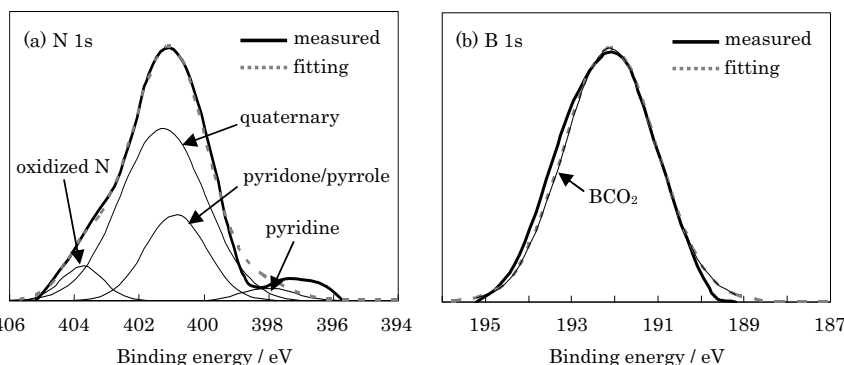


Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of (a) N 1s in ZTC-N and (b) B 1s in ZTC-B. Bold black line indicates a spectrum obtained by XPS, and gray dashed line indicates a sum of the devided peaks.

## 参考文献

- [1] H. Nishihara, et al., *Chem. Eur. J.*, **15**(2009) 5355-5363.  
 [2] H. Nishihara, et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009) 3189-3196.  
 [3] Peng-Xiang Hou, et al., *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5187-5193.