

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651038

研究課題名（和文） 圧縮による炭素ミクロ孔径の可逆的变化とオングストロームオーダーの制御

研究課題名（英文） Reversible and angstrom-order size control of carbon micropores by mechanical compression

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

研究成果の概要（和文）：均一なサイズのミクロ孔（約 1.2 nm）を有し柔軟な分子構造をもつミクロポーラスカーボンであるゼオライト鋳型炭素（Zeolite Templated Carbon）を単に機械的に圧縮するだけでその細孔径を連続的かつ可逆的に変化させることができた。さらにミクロ孔サイズの変化によりガスの吸着能が実際に変化することを実験的に明らかにした。細孔径を「応力印加」という外部刺激に対しガス吸着量が応答する今回の原理は、センサーや分子ふるい等へ応用できる。

研究成果の概要（英文）：Simply by mechanical force, it is possible to successively and reversibly control the micropore size of zeolite templated carbon, which is an extraordinary flexible microporous material with a uniform micropore size of 1.2 nm. In addition, we have demonstrated that the change of the micropore size induces remarkable effects for gas adsorption capabilities by actual experiments. Such a principal as reversible and angstrom-order size control of carbon micropores by mechanical compression can be applied to the preparation of a new type of sensors and molecular sieves.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	450,000	3,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：細孔径制御・炭素ミクロ孔・分子ふるい・ゼオライト・一軸圧縮・ガス吸着

1. 研究開始当初の背景

活性炭、ゼオライトに代表されるミクロポーラス材料は高表面積と優れた吸着特性を有していることから、吸着分離材や触媒担体として広く利用されている。ミクロポーラス材料の吸着容量、吸着ポテンシャル、分子篩能といった吸着特性はその細孔の大きさに依存する。そのため、細孔径の変化に伴う吸着特性の変化を調べることは極めて

重要である。この目的を果たすためには細孔径を可逆的かつ連続的に制御できるミクロポーラス材料が必要となるが、そのような材料は報告されていなかった。

2. 研究の目的

我々の研究グループではゼオライトを鋳型に用いることで規則正しく配列した均一なサイズの細孔（約 1.2 nm）を有するミクロ

ポーラスカーボン（Zeolite Templated Carbon : ZTC, 図 1）の合成に成功している（*Chem. Commun.* 2365 (2000); *Chem. Mater.* **13**, 4413 (2001)）。ZTC はその分子構造からは応力印加によって弾性変形し、その細孔径が可逆的かつ連続的に変化することが期待される。このことから ZTC をモデル物質として用いれば、細孔径変化に伴う様々なガス種の吸着特性（吸着量、吸着熱など）の変化を調べることができることが期待される。そこで本研究では ZTC の細孔径を可逆的かつ連続的に制御し、その細孔径変化に伴うガス吸着特性の変化を実験的に測定することを目的とする。

3. 研究の方法

NaY ゼオライト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、これを 700 °C で加熱することで PFA を炭化した。さらに 700 °C でプロピレン 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。これをフッ酸処理することで図 1 のような構造をもつ ZTC (BET 比表面積 : 3600 m²/g) を得

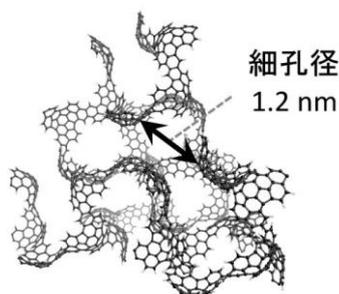


図 1. ZTC の分子構造

た。得られた ZTC を図 2a に示す超鋼製のジグに充填し、最大到達圧力を 150 MPa として

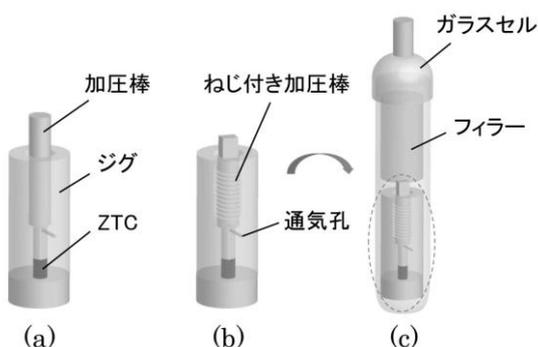


図 2. 実験に用いた器具の概略図 (a) 応力-歪み曲線測定用の超鋼製のジグ、(b) ガス吸着測定用のジグ、(c) ガラスセルに(b)を入れた状態のもの

一軸圧縮した際の応力-歪み曲線を測定した。その後、図 2b のように加圧棒をねじ付きの加圧棒に取り替え、ねじを締めることによって ZTC の体積圧縮歪みが 0%、10%、20%、30%になる圧力で固定した。それぞれの状態において ZTC の細孔径は 1.2 nm、1.1 nm、0.96 nm、0.84 nm と見積もられる。その後、ZTC が充填されたジグを図 2c 示すガラスセルに入れ、0 °C における二酸化炭素吸着測定、0 °C におけるメタン吸着測定、0 °C における水素吸着測定を行った。メタン吸着測定は 25 °C でも行い、2 つの温度での吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式を用いて吸着熱を算出した。なおジグには通気孔が設けてあり、応力を印加した状態でも ZTC にガスを導入することができる。

4. 研究成果

図 3 に細孔径が 1.2 nm、0.96 nm、0.84 nm の状態にある ZTC の 0 °C での二酸化炭素吸着測定の結果を示す。細孔径が縮小するに伴って、二酸化炭素吸着量が増加してい

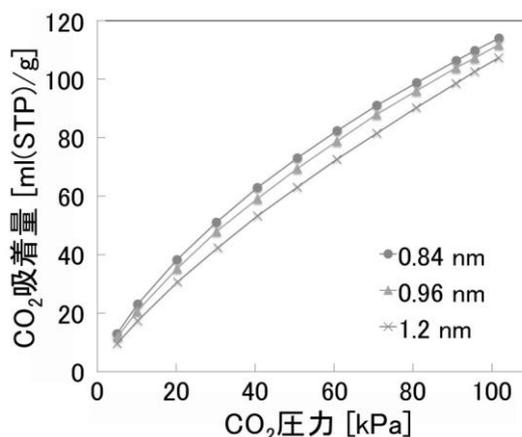


図 3. 各細孔径における二酸化炭素吸着等温線 (0 °C)

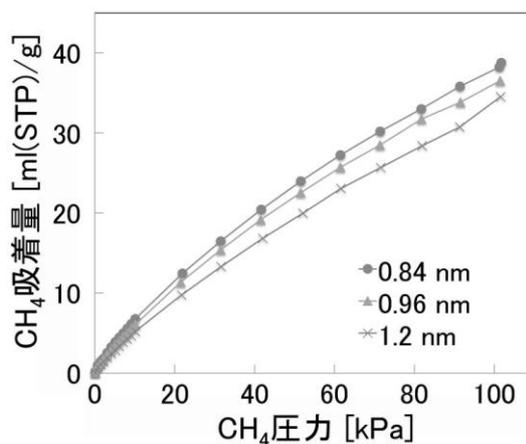


図 4. 各細孔径におけるメタン吸着等温線 (0 °C)

ることがわかる。これは ZTC の細孔径が縮小することによって、二酸化炭素の細孔内での物理吸着ポテンシャルが深くなったためだと考えられる。図 3 の各等温線に対し Dubinin-Radushkevich 法を用いてマイクロ孔容積を算出したところ、細孔径が 1.2 nm、0.96 nm、0.84 nm の状態のマイクロ孔容積はそれぞれ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ となった。マイクロ孔容積が減少しているにもかかわらず吸着量が増加していることから、マイクロ孔容積よりも物理吸着ポテンシャルの方が吸着量に与える影響が大きいと考えられる。

図 4 に細孔径が 1.2 nm、0.96 nm、0.84 nm の状態にある ZTC の 0°C でのメタン吸着測定の結果を示す。細孔径が縮小するのに伴って、メタン吸着量が増加していることがわかる。これは二酸化炭素の場合と同様に ZTC の細孔径が縮小することによって、メタンの細孔内での物理吸着ポテンシャルが深くなったためだと考えられる。 25°C におけるメタン吸着測定においても 0°C での測定と同じように細孔径の縮小に伴い、メタン吸着量が増加した。 0°C と 25°C のメタン吸着等温線を用いて、それぞれの細孔径に

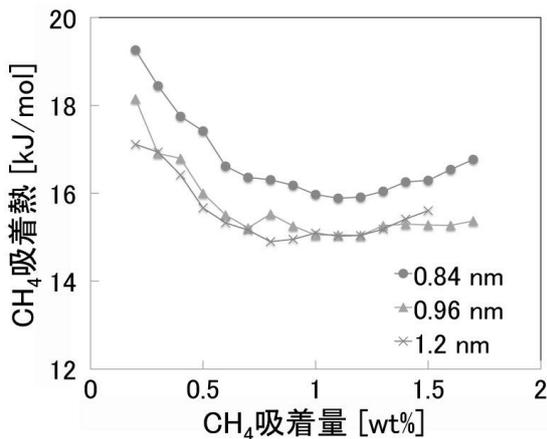


図 5. 各細孔径におけるメタン吸着熱の吸着量による変化 (0°C)

における吸着熱を算出した。その結果を図 5 に示す。細孔径が 1.2 nm の状態に比べて 0.84 nm に縮小した状態では吸着熱が増加していることがわかる。この結果から細孔径の縮小により、メタンの細孔内での物理吸着ポテンシャルが深くなっていることが確認された。

図 6 に細孔径が 1.2 nm、1.1 nm、0.96 nm の状態にある ZTC の 0°C での水素吸着測定の結果を示す。水素の場合、二酸化炭素やメタンと異なり、細孔径が縮小しても水素吸着量に変化がないことがわかる。これは水素の場合、ファンデルワールス力が二酸化炭素やメタンのものに比べて小さいため

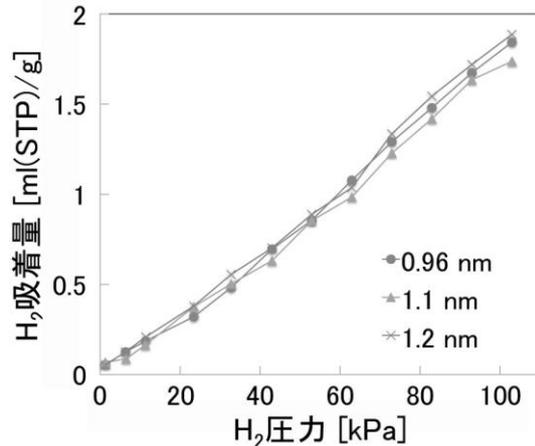


図 6. 各細孔径における水素吸着等温線 (0°C)

に、物理吸着ポテンシャルの増強効果あまり得られなかったためだと考えられる。

以上、ZTC の細孔径変化に伴う二酸化炭素、メタン、水素の吸着量の変化及びメタンの吸着熱の変化を実験的に測定することができた。本研究では大気圧までの圧力領域において 3 種のガスの吸着測定を行った。しかしながら、実用的にはマイクロポーラス材料へのこれらのガスの吸着はより高い圧力領域で利用される。そのため、今後は高圧領域において細孔径変化が吸着特性に与える影響を検討する必要がある。

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)

[学会発表] (計 7 件)

- 山本 健太郎, 西原洋知, Somlak Ittisanronnachai, 伊藤 仁, 内山 誠, 京谷 隆, ゼオライト鑄型炭素の細孔径可逆制御に伴う分子吸着量の変化、第 38 回炭素材料学会年会、2011 年 11 月 30 日、名古屋
- 真木 晶, 田中秀樹, 西原洋知, 山本健太郎, 京谷 隆, 宮原 稔、ゼオライト鑄型炭素の分子モデリングと構造変形に伴う分子吸着挙動、第 25 回日本吸着学会研究発表会、2011 年 11 月 11 日、沖縄
- 田中秀樹, 真木 晶, 西原洋知, 山本健太郎, 京谷 隆, 宮原 稔、ゼオライト鑄型炭素の分子モデリングおよび吸着挙動シミュレーション、化学工学会第 43 回秋季大会、2011 年 9 月 14 日、名古屋
- Hiroto Nishihara, Kentaro Yamamoto, Masashi Ito, Makoto Uchiyama, Hideki Tanaka, Akira Maki, Minoru Miyahara, Takashi Kyotani, Reversible size control of carbon

nanopores by mechanical force 、
CARBON2011、2011 年 7 月 28 日、
Shanghai , China

5. 山本健太郎, 西原洋知, 伊藤 仁, 内山誠, 京谷 隆、ゼオライト鑄型炭素の細孔径可逆制御とそれに伴うガス吸着特性変化、第 37 回炭素材料学会、2010 年 12 月 1 日、姫路
6. 西原洋知, 山本健太郎, 伊藤 仁, 内山誠, 京谷 隆、鑄型法により合成した規則性マイクロポーラスカーボンの 弾性変形による細孔径可逆制御、第 24 回日本吸着学会研究発表会、2010 年 11 月 6 日、石巻
7. 山本健太郎, 西原洋知, 京谷 隆、機械的圧縮によるマイクロポーラスカーボンの細孔径可逆制御、平成 22 年度化学系学協会東北大会、2010 年 9 月 25 日、盛岡

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

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

(3) 連携研究者

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