

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17日現在

機関番号：17102
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22750014
 研究課題名（和文） 超偏極 ^{129}Xe -NMRを用いた細孔構造の発達メカニズムの解明
 研究課題名（英文） Elucidation of development mechanism of pore structure by using hyperpolarized ^{129}Xe -NMR
 研究代表者
 宮脇 仁（MIYAWAKI JIN）
 九州大学・先導物質化学研究所・助教
 研究者番号：40505434

研究成果の概要（和文）：

炭素系材料では多様な因子がピーク位置に影響を及ぼすため適用が困難であった ^{129}Xe -固体NMR法について、細孔径・表面官能基・表面構造などの個々の因子のNMRピークへの影響を個別に見積もることで、 ^{129}Xe -固体NMR法の細孔評価法としての特性を明らかにした。これにより、従来の77K窒素吸着測定のみでは不十分であった細孔構造およびその発達メカニズムの多角的検討に適用できる可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Influence of various factors, such as pore size, surface functional groups, and surface structure, on ^{129}Xe NMR spectra was quantitatively elucidated. The findings would enable to investigate pore structure and its development mechanism of carbonaceous porous materials, which have been difficult only by nitrogen adsorption measurements at 77 K.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面、細孔、吸着、 ^{129}Xe -NMR

1. 研究開始当初の背景

活性炭は、気体や液体の乾燥・精製・分離・貯蔵などに古来より広く用いられている。活性炭の高機能性・多機能性発現はその高い吸着性能に起因し、賦活による高表面積化および細孔径・表面特性制御が性能向上の鍵となる。よって、炭素材料の吸着性能の向上には細孔の構造およびその発達に関する知見が不可欠であり、また学術的にも大きな興味が

寄せられるにも係わらず、これまでこれらを直接的に示した研究は見られなかった。

表面から奥に行くにしたがって細孔径が階層的に小さくなるという従来の炭素材の細孔構造モデルに対し、本研究者らは走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いた研究結果を基に、活性炭素繊維は直径数 nm の構成単位（マイクロドメイン）からなることを見出し、細孔構造の発達メカニズムに関する新規モ

デルを提唱した。この新規な細孔構造発達モデルを実験的に証明することで、実際の賦活過程を認識することができ高機能・高性能な多孔性炭素材料の開発が可能となるため、その解明が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、炭素材料の細孔構造およびその発達過程を、 ^{129}Xe が受ける相互作用の強さが NMR 化学シフトに鋭敏に現れる超偏極 ^{129}Xe をプローブとした固体 NMR を用いて評価し、マイクロドメイン細孔構造モデルの妥当性を実験的に検証することを目的とした。

3. 研究の方法

^{129}Xe をプローブとした固体 NMR 法では、表面と ^{129}Xe 分子との相互作用の強さと NMR 化学シフトの相関性から、直接的に細孔径分布に関する情報が得られる。しかし、炭素材料では後者の相互作用を決定する因子が細孔径や表面官能基の種類・量など複雑多様であるため、測定方法の確立及び夫々の因子が化学シフトに与える影響についての検討を行った。

本研究においては、次の3種類のモデル物質を用いた。

- (1) 表面構造・特性が異なる炭素ナノ繊維
- (2) 賦活度・酸素含有表面官能基量が異なる活性炭素繊維シリーズ
- (3) 前駆体が異なる活性炭素繊維シリーズ

具体的には、(1)においては、炭素ナノ繊維 (CNF) の表面構造制御法[1]により黒鉛エッジ面およびベール面を選択的に露出した黒鉛化 CNF を用いた。ここで用いた黒鉛化 CNF は、黒鉛化処理により残留触媒金属が完全に除去されている。また、硝酸処理によりエッジ面を露出した試料や、硝酸処理の際に導入される酸素官能基を水素中 600°C 加熱処理にて除去した試料も用いた。(2)については、本研究者らによりデータの蓄積がある、比較的均一な細孔径を有するピッチ系活性炭素繊維シリーズ (OG シリーズ、大阪ガス株式会社製) および OG シリーズの熱処理試料を用いた。また、(3)については、前駆体がポリアクリロニトリル (PAN) の活性炭素繊維シリーズ (FE シリーズ、東邦テナックス株式会社製) および FE シリーズの熱処理試料を用いた。

^{129}Xe をプローブとした固体 NMR 法では、吸着した ^{129}Xe 同士及び ^{129}Xe と吸着材との相互作用が化学シフトに影響を及ぼす。そこで、化学シフトに影響を与える吸着 ^{129}Xe 密度が一定となるように、予め測定した 77 K 窒素吸着等温線から求めた比表面積と 300 K Xe 吸着等温線を元に導入 ^{129}Xe 量を制御して ^{129}Xe 固体 NMR 測定を行い、 ^{129}Xe と炭素系吸着材との相互作用の影響のみを評価できるよ

うに工夫した。

4. 研究成果

(1) 超偏極状態の ^{129}Xe は熱平衡状態の ^{129}Xe に比べ、約 10000 倍程度の高い NMR 感度を与え、短時間での測定が可能である。しかし、超偏極状態にある Xe 分子数は自然緩和やラジオ波の照射などによる緩和のため減少し、得られるスペクトルの信号強度が安定しない。そこで、気相に存在する Xe ガスの量を内部標準とし、これを規格化に用いることで吸着 Xe の定量ができないかどうかを、サンプル管を二重構造として検討した。

図 1 に、超偏極 ^{129}Xe または熱平衡 ^{129}Xe を平衡圧 100 kPa で吸着させた OG シリーズ活性炭素繊維 OG5A の ^{129}Xe -NMR スペクトルを、ガス導入時からの経過時間毎に示す。ピーク形状の経時変化から、導入した Xe ガスが吸着平衡に達するまでには 30 分以上かかることが分かった。また、NMR ピークの変化を測定時間毎に確認したところ、0 ppm 付近に現れる気相ピークは時間が経つにつれ超偏極状態が緩和しピーク面積が減少したが、140 ppm 付近の低磁場側に現れる吸着ピークは常に同程度のピーク面積となった。さらに、吸着ピークは超偏極 Xe と熱平衡 Xe の何れにおいてもほぼ同じピーク面積を示すことを確認した。これらのことから、炭素材表面に吸着した Xe は気相 Xe に比べて遥かに速く超偏極状態から熱平衡状態へ緩和していることが明らかとなった。つまり、細孔構造解析には超偏極 Xe ガスよりも熱平衡 Xe ガスが適していることが分かった。よって、今後の研究には熱平衡 Xe ガスを用いることとした。なお、熱平衡状態にある Xe ガスは、超偏極状態にある Xe ガスに比べ測定時の感度が劣るため積算回数を増やし十分な S/N 比を稼ぐ必要があるものの、時間経過による超偏極状態の緩和が無い場合測定に時間を要してもスペクトルの強度に変化は与えない。

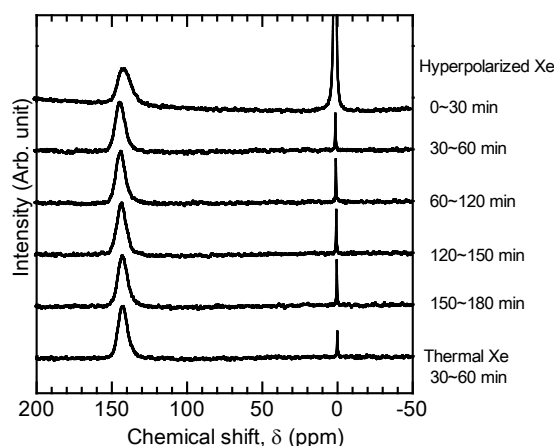


図 1. 超偏極および熱平衡 ^{129}Xe の気相および吸着 NMR ピークの時間変化

(2) 表面構造の異なる炭素ナノ繊維 (CNF) を作製し、黒鉛エッジ面やベーサル面が吸着 Xe スペクトルへ与える影響について検討した。既報[1]に従い、金属触媒を用いてプレートレット型炭素ナノ繊維 (PCNF) を調製し、Ar 雰囲気下 2800°C で 10 分の熱処理を行うことで、残存する金属触媒を完全に除去すると共にベーサル面のみが選択的に露出した試料 (GPCNF) を調製した。さらに、GPCNF を 10%硝酸溶液中で 24 時間攪拌することで、エッジ面を露出した試料 (NA-GPCNF)、および NA-GPCNF を H₂/Ar (40:160 mL/min) 流通下で 600°C、24 時間加熱処理を施し表面官能基を除去した試料 (H-NA-GPCNF) を調製した。夫々の試料について吸着した Xe の面密度が一定 (1.0 μmol/m²) となるようにガスを導入することで、エッジ面やベーサル面が Xe-NMR に与える影響について調べた。図 2 に示す通り、何れの試料においても -1 ppm 付近のシャープなピークと 20 ppm 付近のブロードなピークが観察された。シャープなピークは気相 Xe および外表面に吸着した Xe 由来、低磁場のブロードなピークは繊維間細孔に吸着した Xe 由来と考えられる。

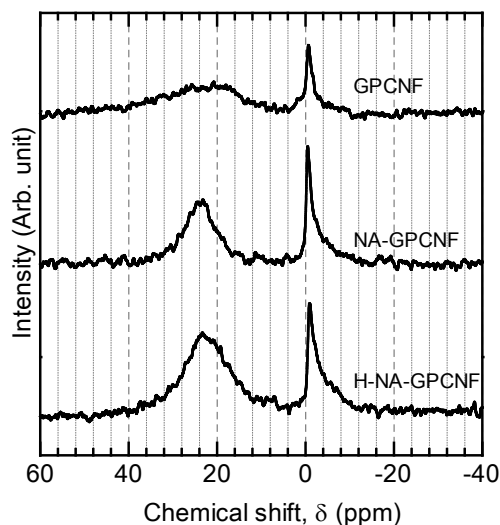


図 2. 表面構造が異なる CNF の ¹²⁹Xe-固体 NMR スペクトル

Romanenko らの報告によると、エッジ面へ吸着した ¹²⁹Xe の NMR ピークはベーサル面に吸着したものより低磁場シフトしている [2]。しかしながら、彼らを用いた繊維状炭素材には、①繊維径がまちまちであるため繊維間細孔の細孔径分布がブロードになる、②異なる量で異なる組成の常磁性金属触媒による影響が無視できないほど大きい、という問題点がある。本研究で用いた CNF は繊維径が同一であり、よって繊維間細孔の細孔径が同じであることを 77 K 窒素吸着等温線より確認しており、また、2800°C の熱処理により金属触

媒も完全に除去されているため、炭素表面構造自体の ¹²⁹Xe-NMR スペクトルへの影響を見積もることが可能である。繊維間細孔に吸着した Xe ピークは、特にベーサル面を有する GPCNF でブロードであり表面構造による化学シフトへの影響は見積もることが困難であった。一方、-1 ppm 付近のピークについて注目してみると、シャープなピークと比較的ブロードなピークが重なり合っているのがわかった。この内、比較的ブロードなピークが外表面に吸着した Xe によるものと考えられる。このピークは、GPCNF に比べ、エッジ面が露出した NA-GPCNF や H-NA-GPCNF において数 ppm 程度高磁場シフトしており、Romanenko らの報告とは逆の結果が得られた。

(3) 比較的均一な細孔径を有するピッチ系活性炭繊維シリーズ (OGXA, X = 7, 10 または 15) を還元雰囲気 (H₂/Ar) 中 600°C で 2 時間熱処理を施し、表面官能基を除去したシリーズ (H-OGXA) を調製した。H-OGXA シリーズの元素分析結果および 77 K 窒素吸着等温線の α_s 解析から求めた平均細孔径および比表面積を表 1 に示す。

表 1. H-OGXA シリーズの細孔パラメーターと元素組成

試料名	細孔径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	元素分析 (%)			
			C	H	N	O (diff.)
H-OG7A	0.65	902.5	94.07	0.78	0.70	4.4
H-OG10A	0.73	1379.2	95.3	0.65	0.52	2.9
H-OG15A	0.80	1409.5	96.56	0.38	0.42	2.5

図 3 に H-OGXA シリーズの ¹²⁹Xe-固体 NMR スペクトルを示す。吸着 Xe の面密度は 2.0 μmol/m² とした。0 ppm 付近に気相 Xe 由来のシャープなピークが、80~120 ppm 付近に細孔内吸着 Xe 由来のブロードなピークが観察された。活性炭繊維は外表面積が細孔内表面積に比べて遥かに小さいため、外表面積へ吸着した Xe 由来のピークは確認できなかった。細孔内吸着 Xe ピークは平均細孔径が大きくなるにつれて高磁場シフトし、平均細孔径が 0.15 nm 異なる H-OG7A と H-OG15A では、吸着 Xe ピークの化学シフトは約 18 ppm 異なっていた。また、H-OG10A は、H-OG7A や H-OG15A と比べてブロードな吸着ピークを示しており、また、低磁場側にピークの裾が広がっていた。このことは、H-OG10A の賦活状態では、H-OG7A に存在していた 0.65 nm 程度のウルトラマイクロ孔の細孔径が平均的に広がるとともに比較的大きな細孔が一部不均一に形成され始め、これによって細孔径分布が広がったことを示唆している。より賦活が進んだ H-OG15A では、H-OG7A に存在していた 0.65 nm 程度のウルトラマイクロ孔はなくなり、比較的

均一な (約 0.8 nm の) ミクロ孔が形成されたと推察される。

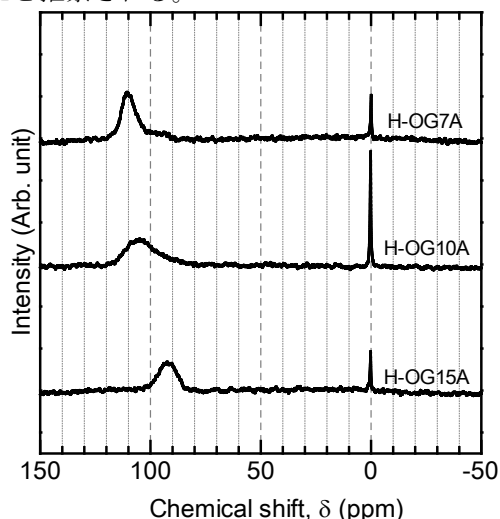


図 3. H-OGXA シリーズの ^{129}Xe -固体 NMR スペクトル
(吸着 Xe 密度 = $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)

(4)表 2 に示す通り、還元熱処理なしの OG シリーズは平均細孔径や比表面積は H-OG シリーズとほぼ同じであるものの、酸素含有量が多い。この OG シリーズについて(3)の結果と比較することで、酸素含有表面官能基の ^{129}Xe -NMR スペクトルに与える影響を検討した。

表 2. OGXA シリーズの細孔パラメーターと元素組成

試料名	細孔径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	元素分析 (%)			
			C	H	N	O (diff.)
OG7A	0.68	887.2	92.32	0.61	0.82	6.1
OG10A	0.72	1334.9	92.43	0.53	0.82	6.4
OG15A	0.78	1376.1	93.81	0.16	0.57	5.2

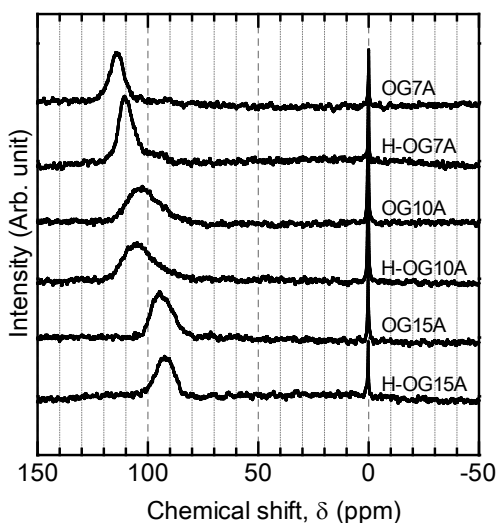


図 4. OGXA および H-OGXA シリーズの ^{129}Xe -

固体 NMR スペクトル
(吸着 Xe 密度 = $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)

酸素含有表面官能基が多い OG シリーズにおいても、H-OG シリーズと同様に細孔径が大きくなるにつれ細孔内吸着 Xe 由来の NMR ピークは高磁場シフトした (図 4)。還元熱処理の有無での違いを見てみると、OG10A および H-OG10A においては不明瞭であったが、酸素含有表面官能基を多く有している OG シリーズのほうが H-OG シリーズに比べ低磁場側に細孔内吸着 Xe ピークが現れる傾向が確認できた。なお、そのシフト程度は、5 ppm 以下であった。

(5)前駆体が PAN である FE シリーズは表 3 に示す通り、高い酸素含有量 (10 wt.%以上) とともに窒素も 5 wt.%以上含まれている。また、FE シリーズを H_2/Ar 雰囲気中 600°C で 2 時間熱処理することで、窒素含有量や平均細孔径はそのままに、酸素含有量のみを減少させた H-FE シリーズを調製できた。

表 3. FE および H-FE シリーズの細孔パラメーターと元素組成

試料名	細孔径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	元素分析 (%)			
			C	H	N	O (diff.)
FE200	0.67	1093.7	81.29	0.68	5.94	12.09
FE300	0.72	929.9	83.11	0.4	5.90	10.59
H-FE200	0.69	1093.5	85.34	0.85	6.01	7.80
H-FE300	0.73	1034.7	87.38	0.61	5.29	6.72

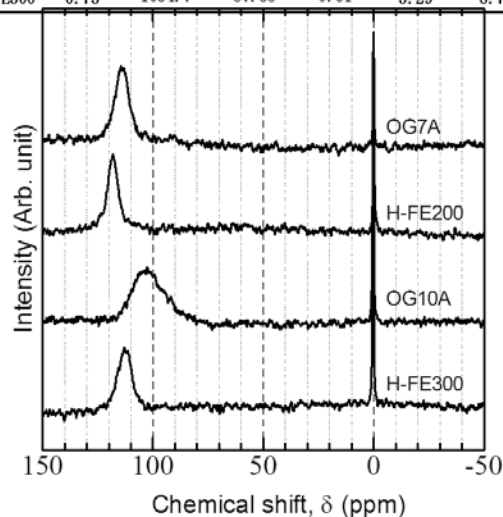


図 5. OG7A、H-FE200、OG10A および H-FE300 の ^{129}Xe -固体 NMR スペクトル
(吸着 Xe 密度 = $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)

H-FE200 と H-FE300 は、窒素含有量は大きく異なるものの、平均細孔径と酸素含有量が夫々 OG7A と OG10A に非常に似通っており、これらを比較することで窒素含有表面官能基

による吸着 Xe-NMR スペクトルに与える影響についての情報を抜き出して得ることができる。図 5 に示した通り、窒素含有表面官能基が多い H-FE200 または H-FE300 では、夫々 OG7A または OG10A よりも低磁場側に吸着 Xe ピークが見られ、そのシフトは 10 ppm 以下であった。

一方、FE200 と H-FE200、FE300 と H-FE300 を夫々比較することで、窒素含有量が多い場合における Xe-NMR スペクトルに与える酸素含有表面官能基の影響について検討した。図 4 に示した結果と異なり、窒素含有表面官能基が存在する場合は酸素含有表面官能基の吸着 Xe-NMR ピーク化学シフトに与える影響は小さいことが分かった (図 6)。

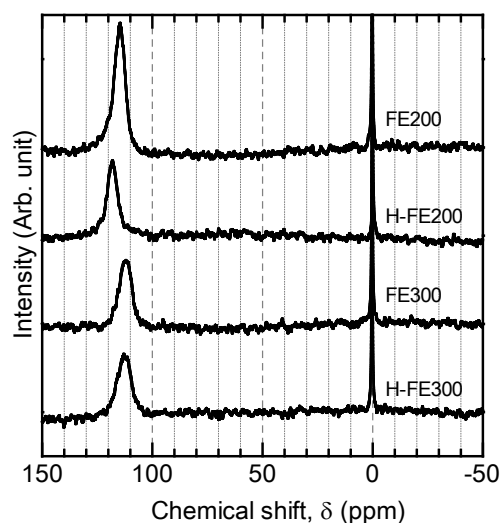


図 6. FE シリーズおよび H-FE シリーズの ^{129}Xe -固体 NMR スペクトル (吸着 Xe 密度 = $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)

(6)OG シリーズ、H-OG シリーズ、FE シリーズ、および H-FE シリーズを用いて行った ^{129}Xe -固体 NMR 測定から得られた細孔内吸着 Xe の NMR ピークの化学シフトと平均細孔径の関係を、既報のシリカ系細孔性材料についての結果 [3] と合わせて図 7 に示す。明らかに炭素系細孔性炭素材料はシリカ系とは異なる相関曲線を示した。同じ細孔径で比較した場合、炭素系細孔性材料に吸着した Xe はより高磁場に NMR ピークを示すことが明らかになった。このことは、吸着 Xe 分子と炭素表面の相互作用がシリカ表面とのそれよりも小さい可能性を示唆している。しかしながら、シリカ系細孔性材料の細孔形状が主として円筒型であるのに対し、今回用いた炭素系細孔性材料の細孔はスリット型を有していると考えられるため、細孔形状の影響によることも否めない。今後、円筒形細孔を有する炭素系材料について同一条件で評価することで、シリカ系と炭素系の細孔性材料の差異をより明確にできると期待される。また、図 7 から、

酸素や窒素などのヘテロ元素を含有した表面官能基の吸着 Xe-NMR ピーク位置に与える影響は、細孔径が与えるそれよりも小さいことがはっきりと分かった。

以上の通り、炭素系細孔性材料における多様な因子について個別に ^{129}Xe -NMR スペクトルに与える影響を詳細に検討した結果、個々の因子の NMR ピークに与える影響を定量的に見積もることができた。表面構造や表面官能基の影響は比較的小さく、逆に細孔径によって鋭敏に吸着 Xe ピークの化学シフトが変化することから、 ^{129}Xe -固体 NMR 法が細孔評価法として有用であることが本研究の結果で明らかになった。これにより、従来の 77 K 窒素吸着測定のみでは不十分であった細孔構造モデルおよびその発達メカニズムについてより詳細に検討できるようになったことは学術的に重要な成果と考えられる。

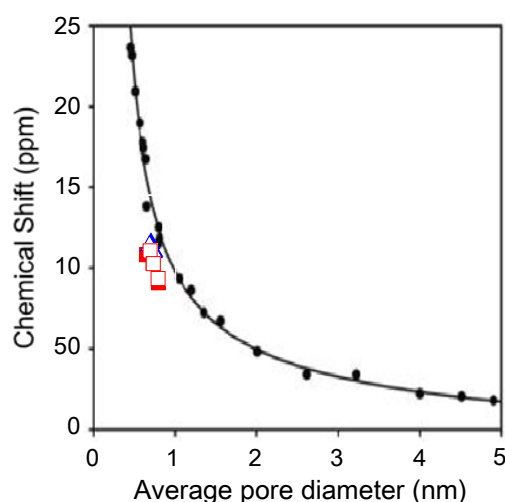


図 7. 平均細孔径と細孔内吸着 ^{129}Xe の固体 NMR ピークの化学シフトの相関曲線 (●: シリカ系細孔性材料[3]、□: OG シリーズ、■: H-OG シリーズ、△: FE シリーズ、▲: H-FE シリーズ)

参考文献

- [1] "Surface modification of carbon nanofiber with high degree of graphitization" Lim, S.; Yoon, S.-H.; Mochida, I.; Chi, J.-H. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1533-1536 (2004).
- [2] " ^{129}Xe NMR investigation of catalytic filamentous carbon" Romanenko, K. V.; Caillerie, J.-B. d'Espinoise de la; Fraissard, J.; Reshetenko, T. V.; Lapina, O. B. *Microp. Mesop. Mater.* **81**, 41-48 (2005).
- [3] "Pore structure analysis of activated carbon fiber by microdomain-based model" Shiratori, N.; Lee, K. J.; Miyawaki, J.;

Hong, S.-H.; Mochida, I.; An, B.; Yokogawa, K.; Jang, J.; Yoon, S.-H. *Langmuir* **25**, 7631-7637 (2009).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計1件)

① Jin Miyawaki, Gang-Ho Lee, Joonyoung Yeh, Nanako Shiratori, Takaaki Shimohara, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon、Development of carbon-supported hybrid catalyst for clean removal of formaldehyde indoors、Catalysis Today、査読有、Vol.185、No.1、2012、pp.278-283

〔学会発表〕 (計2件)

① 秦 弘一郎、出田 圭子、宮脇 仁、持田 勲、尹 聖昊、炭素材料の細孔解析に関する超偏極 ^{129}Xe -NMR 法とガス吸着法の比較、第38回炭素材料学会年会、2011.11.30、名古屋大学

② Jin Miyawaki, Gang-Ho Lee, Joonyoung Yeh, Nanako Shiratori, Takaaki Shimohara, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon、Development of carbon-supported hybrid catalyst for effective formaldehyde removal indoors、The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis、2011.5.24、Jeju, Korea

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮脇 仁 (MIYAWAKI JIN)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号： 4 0 5 0 5 4 3 4