

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31日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750203

研究課題名（和文） 多孔性架橋高分子およびその炭化物の合成と応用

研究課題名（英文） Synthesis and application of porous crosslinked polymers and carbons

研究代表者

金森 主祥 (KANAMORI KAZUYOSHI)

京都大学大学院理学研究科・助教

研究者番号：60452265

研究成果の概要（和文）：制御・リビングラジカル重合を用いて得られるポリジビニルベンゼン多孔体を炭素化・賦活処理し、高比表面積を有するモノリス型活性炭電極を作製した。得られた電極は比較的高い静電容量を示し、サイクル特性およびレート特性も良好であった。さらに、窒素原子をドーブした多孔性炭素材料を得る方法として、細孔構造制御を行ったメラミン-ホルムアルデヒド多孔体の炭素化挙動を調べた。レゾルシノールを添加して前駆体試料を作製することで炭素化後も細孔構造を維持することができ、窒素原子をドーブした炭素材料が得られることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Monolithic activated carbon electrodes with high specific surface area have been prepared through carbonization and activation of poly(divinylbenzene), which were prepared by controlled/living radical polymerization. These electrodes show relatively high specific capacitance and good cycle and rate performances. In addition, carbonization of macroporous melamine-formaldehyde resins has been investigated for the purpose of obtaining nitrogen-doped porous carbons. By introducing resorcinol in the preparation of resins, it has been demonstrated that nitrogen-doped carbons with retained macroporous structure have been obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2500000	750000	3250000
2011年度	700000	210000	910000
総計	3200000	960000	4160000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：多孔体・架橋高分子・ゲル・炭素材料

1. 研究開始当初の背景

分離・精製用媒体や、触媒担体などとして利用されるモノリス型（一体型）多孔性架橋高分子（いわゆるポリマーモノリス）は、任意の割合で混合した単量体（複数の重合性官能基を持つ架橋剤を含む）を、ポロゲンと呼ばれる低分子溶媒中でラジカル重合させ、その後溶媒を蒸発除去することにより一般的に作製されている。この方法では、ラジカル重合由来の幅広い分子量分布、架橋点の偏つ

た空間分布により、局所的に重合度が增大した部分（マイクロゲル）が溶媒から核生成的に析出・沈殿する。そして析出した粒子状の重合体がランダムに凝集することによって粒子間に μm オーダーの「隙間」が偶発的に形成し、「カリフラワー型」の多孔体を得られる。このため、得られる多孔体の細孔径分布は広く、細孔径と細孔容積を独立に制御するなどその特性のきめ細かい設計は難しい。

また、レゾルシノール-ホルムアルデヒド

(RF)系など、いわゆる付加・縮合系においても多孔体合成の試みは多くなされており、 μm オーダーのマクロ孔はもとより、界面活性剤ミセルの集合状態を利用したメソ孔制御も行われている。さらに、高気孔率の多孔体であるエアロゲルの研究も古くから行われており、幅広い多孔構造制御が可能となっている。

我々のこれまでの研究により、ポリジビニルベンゼン (PDVB) を炭素化・賦活処理して得られたモノリス型活性炭は RF 系などから得られる活性炭よりも比表面積が高く、電気化学デバイスとしての応用が期待されていた。一方で、窒素などのヘテロ原子を含むカーボン多孔体は擬似キャパシタとして高い静電容量が得られることが報告されており、このようなカーボン多孔体の作製方法の開発も期待されていた。

2. 研究の目的

(1) そこで本研究では、制御・リビングラジカル重合を用いてポリジビニルベンゼンから得られるポリマーモノリスを炭素化・賦活処理することによりモノリス型電極を作製し、その基礎的な電気化学的挙動を探ることを目的とした。

(2) さらに、別の炭素源ポリマーモノリスとして MF 系を検討し、得られる多孔構造を PDVB 系と比較した。特に、輸送特性に寄与するマクロ孔の状態や、炭素化後における元素組成比、特に電気化学特性に大きく寄与する窒素含有量を調べることを主な目的とした。

3. 研究の方法

(1) ジビニルベンゼンおよび相分離誘起剤であるポリジメチルシロキサン (PDMS)、ラジカル開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを 1,3,5-トリメチルベンゼン溶媒中で混合した。溶液を窒素置換した後、有機テル化合物を用いるリビングラジカル重合の促進剤であるエチル-2-メチル-2-ブチルテラニルプロピオネート (BTEE) を加え、 120°C で 48 時間反応させ、ゲルを得た。得られたゲルは THF で洗浄し、 60°C にて乾燥させた。その後、炭化中の収縮・ひび割れを抑え、収率を増大させるために濃硫酸中 150°C にて 24 時間スルホン化を行った。その後蒸留水および 2-プロパノールで洗浄し、乾燥させた試料について窒素気流中で 1000°C にて炭素化を行った。さらに、10% 二酸化炭素を含む窒素気流中 1000°C にて賦活処理を行い、活性炭試料を得た。細孔特性評価や種々の電気化学測定を行った。

(2) MF 系は炭素化中に顕著な発泡が起り、細孔構造を維持するのが難しいことが分かったため、レゾルシノールを含む MRF 系

を検討することとした。前駆体であるメラミン、レゾルシノール、ホルムアルデヒド、付加反応触媒として炭酸ナトリウムを蒸留水中に溶解し、 80°C 還流条件にて反応させた。その後相分離誘起剤であるポリエチレンオキシド (PEO) およびエタノールを加え、重縮合触媒として塩酸を加え 60°C にて 24 時間ゲル化を行った。洗浄・乾燥後、窒素気流中 250°C で 2 時間保持した後、 $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ の各温度にて炭素化を行った。

4. 研究成果

(1) 我々の過去の研究により、制御・リビングラジカル重合により、ビニルモノマーの重合反応中にスピノーダル分解が誘起され、整ったマクロ孔を持つ架橋高分子が得られることが明らかとなっている。また、得られた架橋高分子のうち、PDVBモノリスを不活性雰囲気下で炭素化、賦活処理することで高比表面積の活性炭とすることができることも明らかとなっていた。本研究では、このような賦活した活性炭試料 (密度 0.22 g cm^{-3} 、比表面積 $2420\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) を板状 (約 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 300\text{ }\mu\text{m}$) に成型し、モノリス型分極性電極として静電容量などの電気化学特性を測定した。三極式セルを用い、電解液としては 2 M 硫酸水溶液を使用した。 5 mV s^{-1} の掃引速度におけるサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定から 175 F g^{-1} 、 0.5 A g^{-1} の電流密度における定電流充放電測定から 206 F g^{-1} といった、比較的高い静電容量が得られた (図 1)。導電性高分子バインダーやカーボンブラックなどの導電助剤を用い、ペレット型や集電極上に直接塗布して作製される一般的な分極性電極とは異なり、全体が活物質である活性炭のみで形成されているため電解液の拡散・浸透性が高く、かつ連続的な内部構造を有するモノリス体自身の導電性も比較的高い。さらに、このようなモノリス型電極は機械的・化学的にも安定であるため、再現性や耐劣化特性 (サイクル特性) およびレート特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極として応用可能であると期待される。

(2) MF 系は炭素化中に顕著な発泡が起り、細孔構造を維持するのが難しいことが分かったため、レゾルシノールを含む MRF 系

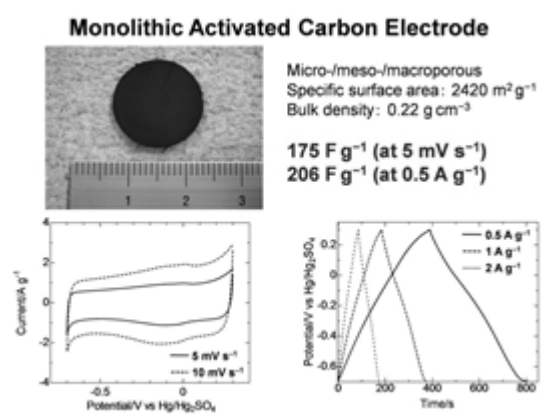


図 1 得られたモノリス型活性炭電極を用い

て測定した CV および充放電曲線。

(2) MRF 系では、様々な出発組成において相分離構造に基づくマクロ孔を有するモノリス状多孔体を得ることができた。相分離誘起剤である PEO の量を増大することで得られる多孔構造が粗大化し、サブミクロンから数ミクロン程度の細孔が得られた。窒素吸着測定からは、すべての試料において顕著なミクロ孔はみられず、[R]/[M]比が増大するにつれて乾燥時の収縮が抑えられるためマクロ孔骨格内のメソ孔が増大することが分かった。

これらの試料を炭素化したところ、前述の通り R を含まない MF 試料は重合体の顕著な熱分解により発泡が見られ、多孔構造を維持できないことが分かった。これは M 中の C-N および C=N 結合が熱分解を受けやすいためだと考えられる。[R]/[M]比が増大するにつれて多孔構造がより完全な状態で維持できた。熱分析からも、[R]/[M]比を増大させるにしたがい、熱分解による重量減少が少なくなることも分かった。得られたカーボン多孔体の SEM 写真を図 2 に示す。

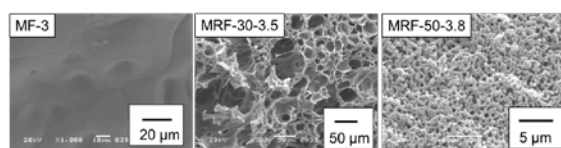


図 2 様々な[R]/[M]より得られた前駆多孔体を炭素化した試料の SEM 写真。R 比の高い試料（右）ほど細孔構造が保持されていることが分かる。

X 線光電子分光 (XPS) 測定より表面元素組成比を測定したところ、得られたカーボンには炭素、酸素、窒素からなり、R の添加量が増えるにしたがい酸素の割合は増加した。これは、M が酸素原子を含まないのに対し、R が 1 つのモノマーあたり 2 個の酸素原子を含んでいるためだと考えられる。また、R の添加量を増やしても窒素の割合はあまり変化しなかった。R は窒素原子を含まないことから、R の添加量を増やしていくと前駆体の窒素原子の量は炭素原子に対して減少する。しかしながら、R の添加量を増加させても窒素原子の量があまり変化しないので、R を添加することで N 原子のドーピング量が変わらずに前駆体の共連続構造を保つカーボン多孔体が作製できたといえる。

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)

[雑誌論文] (計 10 件)

以下全て査読有

1. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, "Preparation of macroporous graphitized carbon monoliths from iron-containing resorcinol-formaldehyde gels" *Mater. Lett.* **76**, 1-4 (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.02.069
2. George HASEGAWA, Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, "Pore properties of hierarchically porous carbon monoliths with high surface area obtained from bridged polysilsesquioxanes" *Microporous Mesoporous Mater.* **155**, 265-273 (2012). DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.02.001
3. George HASEGAWA, Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, Shigeru YAMAGO, "Fabrication of highly crosslinked methacrylate-based polymer monoliths with well-defined macropores via living radical polymerization" *Polymer* **52**, 4644-4647 (2011). DOI: 10.1016/j.polymer.2011.08.028
4. George HASEGAWA*, Yuya ISHIHARA, Kazuyoshi KANAMORI, Kohei MIYAZAKI, Yuki YAMADA, Kazuki NAKANISHI, Takeshi ABE, "Facile preparation of monolithic LiFePO₄/carbon composites with well-defined macropores for Li-ion battery" *Chem. Mater.* **23**, 5208-5216 (2011). DOI: 10.1021/cm2021438
5. Kazuyoshi KANAMORI*, Yasunori KODERA, Gen HAYASE, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Transition from transparent aerogels to hierarchically porous monoliths in polymethylsilsesquioxane sol-gel system" *J. Colloid Interface Sci.* **357**, 336-344 (2011). DOI: 10.1016/j.jcis.2011.02.027
6. George HASEGAWA, Mami AOKI, Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, Kiyoharu TADANAGA, "Monolithic electrode for electric double-layer capacitors based on macro/meso/microporous S-containing activated carbon with high surface area" *J. Mater. Chem.* **21**, 2060-2063 (2011). DOI: 10.1039/C0JM03793A
7. Kazuyoshi KANAMORI*, "Organic-inorganic hybrid aerogels with high mechanical properties via organotrialkoxysilane-derived sol-gel process" *J. Ceram. Soc. Jpn.* **119**, 16-22 (2011). DOI: 10.2109/jcersj2.119.16
8. Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI*, "Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: from aerogels to hierarchically porous monoliths" *Chem. Soc. Rev.* **40**, 754-770 (2011). DOI: 10.1039/C0CS00068J
9. George HASEGAWA*, Mami

AOKI, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, Kiyoharu TADANAGA, "Macroporous carbon monoliths with high surface area for electric double-layer capacitor" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1304**, mrsf10-1304-z04-07 (2011). DOI: 10.1557/opl.2011.604

10. George HASEGAWA, Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Hierarchically porous carbon monoliths with high surface area from bridged polysilsesquioxanes without thermal activation process" *Chem. Commun.* **46**, 8037-8039 (2010). DOI: 10.1039/C0CC02974B

[学会発表] (計 27 件)

1. Hisataka TAGAMI*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, "Synthesis and Physical Properties of Melamine-Formaldehyde Aerogels" The 16th International Sol-Gel Conference, Sol-Gel 2011 (Hangzhou, China), Aug. 28, 2011.

2. George HASEGAWA*, Yuya ISHIHARA, Kazuyoshi KANAMORI, Kohei MIYAZAKI, Takeshi ABE, Kazuki NAKANISHI, "Facile Preparation of Macroporous LiFePO₄/Carbon Composites for Lithium-Ion Battery" The 16th International Sol-Gel Conference, Sol-Gel 2011 (Hangzhou, China), Aug. 28, 2011.

3. (Invited) Kazuyoshi KANAMORI*, "Porous Materials Based on Organic-Inorganic Hybrids, Organic Crosslinked Polymers, and Carbons" The 16th International Sol-Gel Conference, Sol-Gel 2011 (Hangzhou, China), Aug. 28, 2011.

4. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, "Monolithic Electrode Based on Hierarchically Porous Carbon for Supercapacitor" EUROMAT 2011 (Montpellier, France), Sep. 12, 2011.

5. George HASEGAWA*, Yuki YAMADA, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Takeshi ABE, "Fabrication of macroporous LiFePO₄/carbon composites for lithium-ion battery" Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Strasbourg, France), Mar.9, 2011.

6. Kazuyoshi KANAMORI*, Yasunori KODERA, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Porous polymethylsilsesquioxane monoliths: from aerogels to macroporous gels" Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Strasbourg, France), Mar. 7, 2011.

7. (招待講演) 金森主祥* 「液相における重合反応に基づく新規モノリス状多孔体の開発」日本セラミックス協会 2012 年 年会

- (京都、京都大学)、2012 年 3 月 19 日
8. 田上尚敬*、長谷川丈二、金森主祥、中西和樹 「スチレン-ジビニルベンゼン系多孔性架橋高分子の炭素化過程におけるマイクロ孔解析」第 38 回炭素材料学会年会(愛知、名古屋大学)、2011 年 11 月 29 日
9. 長谷川丈二*、金森主祥、中西和樹 「階層的多孔構造および高比表面積を有するカーボンモノリスの新規作製法」第 38 回炭素材料学会年会 (愛知、名古屋大学)、2011 年 11 月 29 日
10. (招待講演) 金森主祥*、早瀬元、中西和樹 「有機トリアルコキシシランを用いたゾルーゲル法による新規エアロゲルの開発」粉体粉末冶金協会 平成 23 年度秋季大会(第 108 回講演大会) (大阪、大阪大学)、2011 年 10 月 26 日
11. (招待講演) 金森主祥* 「液相における重合反応に基づく新規多孔体の開発」日本セラミックス協会関西支部若手フォーラム (奈良、関西大学飛鳥文化研究所)、2011 年 10 月 7 日
12. (依頼講演) 金森主祥*、長谷川丈二、中西和樹、山子茂 「制御・リビングラジカル重合による多孔性架橋高分子とその炭化物の作製」第 60 回高分子討論会 (岡山、岡山大学)、2011 年 9 月 28 日
13. 長谷川丈二*、金森主祥、中西和樹 「シリカー炭素複合体から作製した多孔性カーボンモノリスの細孔特性評価」日本ゾルーゲル学会第 9 回討論会 (大阪、関西大学)、2011 年 7 月 28 日
14. 田上尚敬*、金森主祥、中西和樹 「メラミン-ホルムアルデヒド系におけるエアロゲルの合成」日本ゾルーゲル学会第 9 回討論会 (大阪、関西大学)、2011 年 7 月 28 日
15. (招待講演) 金森主祥* 「有機アルコキシシランを用いた多孔体の開発」日本ゾルーゲル学会第 9 回討論会 (大阪、関西大学)、2011 年 7 月 28 日
16. (招待講演) 金森主祥* 「液相における重合反応に基づく新規多孔体の開発」日本セラミックス協会関西支部 協会賞受賞記念講演会 (大阪、大阪大学)、2011 年 4 月 20 日
17. Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA "Aerogels and Related Porous Materials Prepared in Methylsilsesquioxane Sol-Gel Systems" MRS 2010 Fall Meeting (Boston, USA) Dec. 1, 2010.
18. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Macroporous Carbon Monoliths with Large Surface Area for Electric Double-layer Capacitor" MRS 2010 Fall Meeting (Boston, USA) Nov. 29, 2010.

19. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, "An Activation-free Method for Preparing Macroporous Carbon Monoliths with Large Surface Area from Bridged Polysilsesquioxanes" 3rd International Congress on Ceramics (Osaka, Japan), Nov. 15, 2010.

20. Kazuyoshi KANAMORI*, Yasunori KODERA, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Porous Materials Prepared in Methylsilsesquioxane Sol-Gel Systems" 3rd International Congress on Ceramics (Osaka, Japan), Nov. 15, 2010.

21. Hisataka TAGAMI*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Synthesis and Characterization of Macroporous Cross-linked Polymer Gels in a Copolymer System of Styrene and Divinylbenzene" 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology (Osaka, Japan), Jun. 28, 2010.

22. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Fabrication of Macroporous SiC Monoliths from Bridged Polysilsesquioxanes through Carbothermal Reduction" 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology (Osaka, Japan), Jun. 28, 2010.

23. George HASEGAWA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI, Teiichi HANADA, "Facile preparation of hierarchically porous TiO₂ monoliths" MRS 2010 Spring Meeting (San Francisco, USA), Apr. 6, 2010.

24. 長谷川丈二*、森里恵、金森主祥、中西和樹、花田禎一「階層的多孔構造を持つチタニアモノリスの作製法の開発とHPLC分離媒体への応用」第8回日本ゾルーゲル学会討論会（愛知、名古屋大学）、2010年7月29日

25. 田上尚敬*、金森主祥、中西和樹、花田禎一「スチレンージビニルベンゼン共重合系におけるマクロ多孔体架橋高分子の合成と細孔解析」第8回日本ゾルーゲル学会討論会（愛知、名古屋大学）、2010年7月29日

26. 長谷川丈二*、森里恵、金森主祥、中西和樹、花田禎一「階層的多孔構造を持つチタニアモノリスの作製法の開発とHPLC分離媒体への応用」第5回日本セラミックス協会関西支部学術講演会（滋賀、滋賀県立大学）、2010年7月16日

27. 田上尚敬*、金森主祥、中西和樹、花田禎一「スチレンージビニルベンゼン共重合系におけるマクロ多孔体架橋高分子の合成と細孔解析」第5回日本セラミックス協会

関西支部学術講演会（滋賀、滋賀県立大学）、2010年7月16日

〔その他〕

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mukibutsu/kanamori/>にて随時研究成果を公表している。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金森 主祥 (KANAMORI KAZUYOSHI)

京都大学大学院理学研究科・助教

研究者番号：60452265