

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289228

研究課題名(和文)規則性メソポーラスカーボンの構造および形態制御と高機能化

研究課題名(英文)Structural and morphological control and functionalization of ordered mesoporous carbon

研究代表者

西山 憲和(Nishiyama, Norikazu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：10283730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤が形成するミセルを鋳型として利用する有機鋳型法を用いた新規な細孔構造を有するメソポーラスカーボンの合成、および細孔径、形態の制御とその電極材料、吸着剤としての性能評価を行った。(1)有機複合体を基板に配列させることで粉末とは異なる細孔構造を持つカーボンの合成に成功した。得られたカーボンは優れた高速充放電性能を示した。(2)有機鋳型法と溶媒揮発法を組み合わせることで、粒子状カーボンが凝集したカーボンから3次元細孔構造へと変化することを見出した。(3)KOHの存在下で合成を行うことで、これまで合成が困難であった2nm程度の均一細孔を有するメソポーラスカーボンが合成できた。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to reveal the relationship among the mesoporous carbons with various pore structure and their performance for applications. (1) Ordered mesoporous carbon films prepared by a spin-coating technique have an 1m3m structure. Nitrogen-containing ordered mesoporous carbon films were also synthesized using self-assembly of m-aminophenol as a single carbon and nitrogen source and triblock copolymer Pluronic F127. (2) The structure of carbons was changed from the 3D-connected framework to the aggregate of carbon particles. The pore size could be largely changed from 6.8 nm (for the 3D-connected framework structure) to 56 nm (for the carbon particle aggregate structure). (3) New nanoporous carbons were prepared by a carbonization of resorcinol-formaldehyde-Pluronic F127 composite in the presence of KOH. The synthesized nanoporous carbon possess 2.4 nm pores, which could not be obtained by previous reported soft-templating method.

研究分野：化学工学、多孔体

キーワード：メソポーラスカーボン キャパシタ 吸着剤

1. 研究開始当初の背景

規則性メソポーラスカーボン(以下、OMC)は、規則的に配列した細孔を有するカーボンであり、メソ細孔構造に由来する高い比表面積を持っている。更に化学的安定性や高い導電性といった特徴を有しているため、新規な吸着剤や分離剤、電気二重層キャパシタ用電極材料としての応用が期待されている。

OMCは従来、メソポーラスシリカを鋳型とする無機鋳型法によって合成されてきた(R. Ryoo et al. J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 7744)。しかしこの手法は鋳型であるメソポーラスシリカの合成と除去、といった多段階のプロセスを必要とし、さらに原料コストもかかるといった問題点が挙げられる。

このような背景の下、我々のグループでは、カーボン源としてレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂(RF樹脂)、有機鋳型として両親媒性分子であるトリブロックコポリマー F127 を用いる有機鋳型法を世界で初めて開発した(S. Tanaka et al. Chem. Comm., 2005, 2125)。本手法はシリカ系鋳型を用いずに、有機-有機相互作用を利用して1段階でメソポーラスカーボンを合成する手法である。この手法の基本プロセスは、1)易分解性ポリマーと難分解性ポリマー(熱硬化性ポリマー)の複合体形成、2)有機-有機複合体の自己組織化、3)易分解性ポリマーの除去による規則的に配列した細孔の生成、の3段階から成っている。本手法は多段プロセスである無機鋳型法と異なり、合成プロセスがシンプルであり、かつ低コストである。これまで当研究室では、樹脂源である RF 樹脂と有機鋳型である F127 の質量比を変えることで、一次元 hexagonal 細孔構造を持つ COU-1 と三次元 wormhole-like 構造を持つ COU-2 を合成している(J. Jin et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2009, 118, 218)。今後、さらに多くの工業的な用途に対応するためには、さまざまな細孔構造、細孔径を持つカーボンを合成する必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、OMCの構造および形態制御により高機能化を行い、さらに、その新規な機能を利用した応用分野を開拓することである。以下に具体的な研究内容について詳述する。

(1)メソポーラスカーボンの構造および形態制御

これまで本研究室で合成されている COU-1 や COU-2 とは構造が異なるメソポーラスカーボンを合成することを目的とした。具体的には、F127とは異なる構造を持つ界面活性剤を鋳型として用いる。その際、界面活性剤におけるパッキングパラメータの理論をこの系にも応用する。細孔構造・細孔径分布に

よって電気二重層キャパシタ性能がどのように変化するか評価する。

(2)異種元素含有メソポーラスカーボンの合成と応用

カーボン中に窒素など異種元素を含有させたメソポーラスカーボンの合成を行うことを目的とした。カーボン前駆体中に窒素を含有したポリマーを用いることでヘテロ原子を導入し、かつ、異種元素を高密度に分散させることで、キャパシタ性能を向上させる。また、異種元素を導入することによる新しい触媒機能の発現を目指した。

3. 研究の方法

(1) OMCの構造制御に関しては、有機鋳型剤として F127 とは異なる構造を持つポリマーを使用し、新規な構造を持つメソポーラスカーボンを合成した。有機鋳型剤として、F127の約4倍の分子量を持つスルホン酸基含有トリブロックコポリマーを用いた。得られたカーボンの電気二重層キャパシタ性能の評価を行った。

(2) 異種元素含有カーボンに関しては、炭素源として窒素含有ポリマーを用いることで、ヘテロ原子含有メソポーラスカーボンを合成した。得られたカーボンの電気二重層キャパシタ性能の評価を行った。

4. 研究成果

4.1 規則性メソポーラスカーボンの形態制御

4.1.1 規則性メソポーラスカーボン薄膜の合成と電極性能評価

本研究では、炭素源としてレゾルシノール-ホルムアルデヒド、有機鋳型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127 (poly-(ethylene oxide)₁₀₆-poly(propylene oxide)₇₀-poly(ethylene oxide)₁₀₆, PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆)、酸触媒として塩酸を用い、スピンコート法を用いて規則性メソポーラスカーボン薄膜の合成を行った。FE-SEM 画像から、表面及び断面、双方に細孔が観察された。また、TEM 画像から2種類の周期を持つ構造であることが確認できた。このカーボンの構造は、同様の前駆溶液を用いて合成したカーボン粉末とは異なる体心立方構造(1m3m)であった。カーボン粉末の合成では、有機鋳型剤と炭素源からなる複合体が自己集合体を形成し、続いて炭素源が重合することで規則性構造が得られる。一方、本研究では XRD 測定の結果から炭化前の段階で既に規則性構造を有していることが確認できた。基板に塗布することで有機複合体が基板に配列したと考えている。この際に溶媒が一瞬で揮発し、重合も進行したため、溶液からゆっくりと自己集合体が形成する従来法とは異なる細孔構造となったと考えられる。

本合成手法で得られたカーボン薄膜に対して電気二重層キャパシタ性能評価を行った。電気二重層キャパシタは、電解液と電極材料の界面に形成される電気二重層を利用して蓄電するデバイスであり、化学反応を伴わないため高速充放電が可能、電解液や電極材の劣化がない、といった特徴を有している。規則性メソポーラスカーボンは、均一な細孔径を持つため電解質イオンの拡散抵抗が小さく、電極材料として有用であると考えられている。事実、最も初期に規則性メソポーラスカーボンの合成を報告したグループは、電気二重層キャパシタ性能を評価している。しかし、粉末状カーボンを電極材料として用いる場合、セル作成時にバインダーや導電助剤の添加が必要となるが、これらを用いても粒子間の接触抵抗の影響は避けられない。一方で、今回合成したカーボン薄膜はその形態から粒子間の接触抵抗やカーボンと白金集電体との接触抵抗がなく、優れた高速充放電性能を示すことが明らかになった。

4.1.2 蒸気浸透法による窒素含有規則性メソポーラスカーボン薄膜の合成

規則性構造の形成と重合反応の制御が有機鋳型法を用いたカーボンの合成には重要な要素である。また、規則性メソポーラスカーボンの多機能化の手段として、異種元素を含有する手法が注目されている。特に、窒素含有カーボンに関する研究が広く行われている。しかし、炭素源となる樹脂の熱安定性の問題から、有機鋳型法を用いた窒素含有カーボンの合成は未だ困難である。本研究では、単一の炭素源として *m*-アミノフェノールを用いて窒素含有メソポーラスカーボンの合成を行った。*m*-アミノフェノールはホルムアルデヒドとの反応速度が大きすぎるため、溶液中で混合するとミセル形成の前に重合してしまい規則性構造は形成されない。規則性構造の形成のためには、重合速度と自己集合体の形成(ミセル形成)の制御が不可欠である。そこで、本研究では *m*-アミノフェノールと Pluronic F127 を基板に塗布し、この基板にホルムアルデヒド蒸気を供給する手法を開発した。XRD 測定の結果、ホルムアルデヒド蒸気の供給前に規則性構造が形成しており、供給後もその構造を保持していることが確認できた。この規則性構造は 800°C での炭化後も保持されていた。加えて TEM 観察の結果からも、短周期的ではあるが規則性構造の存在が確認できた。規則性構造の形成と重合を分けて行うことで、これまで合成が困難であった炭素源を用いて規則性細孔構造の形成に成功した。更に、炭素源として窒素を含有する *m*-アミノフェノールを用いているため、得られたカーボンは 2.6 at% の窒素を含有していた。また、得られた窒素含有カーボン薄膜は、優れた高速充放電性能を示し、更に、表面に存在する窒素と電解液の反応に由来する擬似容量を示した。

4.2. 細孔径増大手法の開発

4.2.1 溶媒揮発法を用いた細孔径制御

規則性メソポーラスカーボンの細孔径、細孔構造の制御は重要な研究課題の一つである。本研究では、溶媒揮発法を用いることで、自己集合体の形成速度を制御し、新規な細孔構造を持つメソポーラスカーボンの合成を行った。炭素源と鋳型剤の比、溶媒揮発前の攪拌時間及び溶媒の組成(水/エタノール比)を変更し合成を行った。その結果 56 nm の細孔を持つカーボンが得られた。TEM 観察の結果から、粒子の集合体であることが分かった。細孔構造は、粒子間の空隙に由来するものである。一方で、鋳型剤量を一定とし、溶媒の水/エタノール比を増加させた場合、カーボンの細孔構造は、粒子の集合体から 3 次元 wormhole-like 細孔構造へと変化した。構造変化に伴い、細孔径が 18.3 nm から 6.8 nm へと段階的に変化した。

有機鋳型法では、まず界面活性剤と炭素源が水素結合により複合体を形成し、続いて自己集合体を形成する。従来の溶液から複合体を析出させる手法では、有機複合体がミセルを形成し続いて炭素源が重合することで 3 次元 wormhole-like 細孔構造を形成する。結果、得られるカーボンの構造は炭素が連結した構造となる。本研究では、溶媒揮発法を用いることで、逆ミセルへの相変化が起こったと考えられる。結果、カーボン粒子の集合体を得られ、空隙が連続的に存在する構造となったと考えられる。水/エタノール比が大きい場合、溶媒の揮発速度が遅いためミセル構造を保ったまま重合が進行し、3 次元 wormhole-like 構造となったと考えられる。

4.3 5 nm 以下の細孔を持つカーボンの合成

4.3.1 高表面積ナノポーラスカーボンの合成

メソポーラスカーボンの細孔径制御として細孔径の増大に成功している。他の手法として、疎水性溶媒や疎水部と同様の構造を持つポリマーを添加することで細孔径を増大できることが報告されている。一方で、より小さな細孔径を持ったカーボンの合成、特に 3 nm 以下の均一細孔を持ったカーボンの合成は困難であった。本研究では、従来の酸触媒の元の反応ではなく、KOH の存在下でレゾルシノール-ホルムアルデヒド-F127 の有機複合体を合成した。この複合体を炭化することで、2 nm 程度の細孔径を持つ高表面積カーボンの合成に成功した。

鋳型剤の効果調べるため F127 の有無による細孔構造の変化を観察した。窒素吸着の結果、F127 を添加することで、細孔径が 1.9 nm から 2.4 nm へ、メソ孔容積が $0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ から $1.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ へと大きく増加していた。メソ細孔構造の形成のためには、F127 の添加が必須の要素であることが分かった。TEM 観察、XRD 測定およびラマン測定から、得られ

たカーボンはアモルファス構造であることが確認できた。このアモルファス構造に起因する均一細孔は従来の規則性メソポーラスカーボン(COU-2)やメソポーラスカーボンに対してKOHによる後賦活処理を通して得られるカーボン(K-COU-2)とは異なる細孔構造であった。炭素をKOH賦活するのではなく、有機複合体形成の段階でKOHと混合し炭化することで、ナノポーラス構造を持つカーボンとなった。また、得られたナノポーラスカーボンは、これまで報告されている炭素材料を上回る非常に優れた二酸化炭素吸着性能を示した。

4.3.2 直接賦活法を用いた薄膜状高表面積ナノポーラスカーボンの合成と水酸化カリウム量の効果

レゾルシノール(R)-ホルムアルデヒド(F)-F127 からなる有機複合体に対して、KOH処理を行い炭化することでナノポーラスカーボンの合成を行った。RF-F127 有機複合体に対するKOH量の変更と細孔径や細孔径分布の関係について考察を行った。

有機複合体に対するKOH量を変更して合成したカーボンの細孔径分布を示している。炭素源に対するKOH量が少ない条件で合成したカーボンについては、細孔径分布から2 nm程度の細孔は有していないことが分かった。一方で、KOH量を増加させることで、1.9-2.5 nmの細孔を持つカーボンの合成に成功した。更に、400°Cで炭化したカーボンは2 nm程度の細孔を持たないことから、一定量以上のKOHの添加が必須であることが確認できた。

本研究で炭素源として用いているレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂は、塩基性条件下ではメチロール基を多数有する低分子量の樹脂となる。従来は、酸触媒の元で強固な樹脂を合成し炭化前に細孔構造を形成させていた。本研究では塩基性条件のもとで合成したため、低分子量の樹脂となり、炭化時に構造形成が起こったと考えている。一方で、KOHは加熱することで熱分解による水を生成する。炭化時に複合体に対して水が供給されたため、高温下でのミクロ相分離が起きたと考えている。また賦活時に形成するカリウムによってシート状構造となっていることが分かった。ナノポーラスカーボンの合成には、低分子量の樹脂の合成と、一定量以上の水の供給の両立が必要であることを明らかにした。

得られたカーボンは、アセトン/1-ブタノール/エタノールから成る溶液から1-ブタノールを選択的に、かつ高容量で吸着することを明らかにした。これは極性の違いによるものと考えられる。また、吸着した1-ブタノールに対して優れた脱離性能、及び再利用性を示し、ナノポーラスカーボンが吸着剤として有用な材料であることが示された。

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 5件)

Takahito Mitome, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, "Porous structure and pore size control of mesoporous carbons using a combination of a soft-templating method and a solvent evaporation technique", *Colloids Surf. A*, 494, 180-185 (2016).

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, "Facile Synthesis of Nanoporous Carbons with High Surface Area and Their CO₂ Adsorption Properties," *Chem. Lett.*, 44, 1004-1006 (2015).

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, "Vapor infiltration synthesis of nitrogen-containing ordered mesoporous carbon films and the electrochemical properties", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 48, 245-251 (2015).

Takahito Mitome, Yosuke Iwai, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Mikiya Matsuura, Kazuhiko Maekawa, Norikazu Nishiyama, "Synthesis of mesoporous carbons using triblock copolymer containing sulfonic acid group and their capacitance property," *J. Mater. Chem. A*, 2, 10104-10108 (2014).

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Norikazu Nishiyama, "Synthesis of ordered mesoporous carbon films with a 3D pore structure and the electrochemical performance of electrochemical double layer capacitors", *Colloids and Surfaces A*, 449, 51-56 (2014)

[学会発表](計 11件)

吉田奈央, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和
無溶媒法によるナノポーラスカーボンの合成
第19回化学工学会学生発表会(豊中大会)
2017年3月4日
大阪大学(大阪府)

三留敬人, 藤原央之, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和
化学工学会 第81年会
規則性メソポーラスカーボンの無溶媒合成手法の開発
2016年3月15日
関西大学(大阪府)

三留敬人, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和
第42回炭素材料学会年会
直接賦活法を用いた高表面積ナノポーラスカーボンの合成と細孔構造制御

2015年12月29日
関西大学(大阪府)

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama

International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015
Simple Synthesis of Nanoporous Carbons with a High Surface Area and Their Electrochemical DoubleLayer Capacitance
2015年6月29日
Sapporo Convention Center(北海道)

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama

9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015
Vapor Infiltration Synthesis of Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon Film and the Capacitance Property
2015年5月27日
Shizuoka Granship(静岡県)

三留敬人, 内田幸明, 西山憲和
第41回炭素材料学会年会
高比表面積マイクロポラスカーボンの一段階合成とその電気化学特性
2014年12月8日
12/08-10(2014)
大野城まどかぴあ(福岡県)

三留敬人, 内田幸明, 西山憲和
第30回ゼオライト研究発表会
有機鋳型法を用いた高表面積マイクロポラスカーボンの合成
2014年11月28日
タワーホール船堀,(東京都)

Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama

10th International Conference on Separation Science and Technology
Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons for Adsorbents and Electrodes
2014年11月1日
奈良県新公会堂(奈良県)

三留敬人, 内田幸明, 林和行, 西浦昭雄, 西山憲和
化学工学会第46回秋季大会
アルカリ賦活メソポラスカーボンを用いたインドールの吸着分離
2014年9月18日
九州大学(福岡県)

Takahito Mitome, Yosuke Iwai, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, Mikiya Matsuura, Kazuhiko Maekawa, Norikazu Nishiyama
International Symposium Nanoporous Materials-7

Synthesis of mesoporous carbons using triblock copolymer functionalized with acid group and their capacitance property 6/22-26 (2014)
2014年6月22日
Niagara Falls, Canada

三留敬人, 内田幸明, 江頭靖幸, 西山憲和
化学工学会第79年会
有機鋳型法を用いた窒素含有メソポラスカーボン薄膜の合成とキャパシタ特性
2014年3月18日
岐阜大学(岐阜県)

〔図書〕(計 1件)

田中俊輔, 西山憲和: 「ナノ空間材料ハンドブック」有賀克彦監修, 第1章 メソ多孔体類, 12節 有機鋳型法によるメソポラスカーボンの合成(エヌ・ティー・エス 2016年2月).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 多孔質炭素の製造方法
発明者: 西山憲和 三留敬人
権利者: 国立大学法人大阪大学
種類: 通常出願
番号: 特願 2016-086591
出願年月日: 2016年4月23日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
西山 憲和(NISHIYAMA, Norikazu)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 10283730

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者

内田 幸明(UCHIDA, Yoshiaki)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

廣田 雄一郎(HIROTA, Yuichiro)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

三留 敬人(MITOME, Takahito)

(H23-H25 大阪大学大学院基礎工学研究科
博士後期課程学生)

吉田 奈央 (YOSHIDA, Nao)
(H26 大阪大学基礎工学部学部生)