

平成21年 5月 25日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19860074  
 研究課題名（和文） 新規メソポーラスカーボンのメソ空間を分離場とした膜分離システムの開発  
 研究課題名（英文） Development of separation membrane system using ordered mesoporous carbons prepared direct triblock copolymer templating method  
 研究代表者  
 田中 俊輔（TANAKA SHUNSUKE）  
 関西大学・環境都市工学部・助教  
 研究者番号：20454598

## 研究成果の概要：

フェノール樹脂と熱分解性高分子の有機-有機相互作用を利用して規則性ナノ構造ポリマーを調製し、それを炭化することによってメソポーラスカーボンを調製した。管型多孔質アルミナ支持体および陽極酸化アルミナ基材を用いて形態の制御に取り組んだ。また、前駆溶液のエタノール濃度を調整することにより、周期性および細孔径の制御を行った。得られたメソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一な細孔構造を有し、グラフェンの高い化学的安定性を有することからシリカ膜では適応できない分離への応用が期待できる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：メソポーラスカーボン、薄膜化、フェノール樹脂、ブロック共重合体、熱可塑性樹脂、熱分解性高分子、有機-有機相互作用、アルミナ支持体

## 1. 研究開始当初の背景

多孔性のシリカやカーボンは、分離、吸着、触媒、エネルギー貯蔵、キャパシターなどの電子部品として、近年注目を集めている。均一な細孔が周期的に配列したシリカは、界面活性剤分子集合体を鋳型（ソフトテンプレート法）とすることによって、モービルの研究者らによって初めて報告された（Kresge ら, Nature 359 (1992) 710）。メソポーラスシリカの細孔径は、分子長の異なる界面活性剤あるいはブロックポリマーを使用すること

によって1.5～10nm程度まで制御できる。これに対して、メソポーラスカーボンは、界面活性剤を鋳型として合成されたメソポーラスシリカを鋳型（ハードテンプレート法）（Ryoo ら, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7743）に、細孔内に炭素源を充填するように有機化合物を炭化することによって、元のシリカの細孔配列と周期性を反映した構造をもって得られる。しかし、シリカ細孔内での炭素化には、ショ糖などの炭素源を濃硫酸で脱水、炭化を繰り返し行う必要、並びにシリカの鋳型

をフッ化水素酸で除去する必要がある、合成が多段階にわたりコストと時間がかかる。また、シリカを鋳型に用いるハードテンプレート法では、最終的に得るカーボンの形態制御は困難であり、多孔質支持体上に膜として合成することができない。申請者はメソポーラスシリカの合成に倣って、ソフトテンプレート法でメソポーラスカーボンを直接合成し、国内外で最初に報告した (Tanaka ら, Chem. Commun. (2005) 2125)。

## 2. 研究の目的

化学、食品、医薬品などの産業分野、大気、水質等の環境保全分野において多孔性材料からなる膜を用いた分離技術は、分離操作の簡単化、装置の小型化、省エネルギー化などの時代的要求のため重要な研究開発分野となっている。なかでも、逆浸透膜と限外ろ過膜の中間の大きさの細孔を有するナノろ過膜は、その細孔径の大きさから、農薬類の除去や VOC 類の除去など水処理や空気浄化に期待されている。現在、ナノろ過膜として、ポリイミド系樹脂が一般的に研究されているが、耐熱性が低いことや、有機溶媒耐性が乏しいことから使用可能な分離操作が限定されてしまう。この問題点に対して、耐熱性、耐溶剤性に優れた無機 (シリカ、ジルコニア、チタニア) 膜の研究があるが、粒子間空隙を細孔として利用しているため、細孔径の緻密制御や均一細孔を得ることは困難である。これに対して、界面活性剤を鋳型として 2nm 程度の均一かつ周期的に配列したメソ孔シリカ膜を多孔質支持体上へ合成し、ナノろ過膜、浸透気化膜への応用を検討した研究報告があるが、その数は極めて少ない。また、本研究で着目したカーボンを素材としたナノろ過膜に対応するメソ孔分離膜の研究は報告例がない。

本研究では、細孔径や細孔構造が制御可能な「周期的均一メソ細孔を有するカーボン」に着目し、その薄膜化を行い、新規な分離プロセスを構築することを目的とした。

## 3. 研究の方法

フェノール樹脂モノマーであるレゾルシノールおよびフロログルシノールを水、エタノールに加えて溶解させた後、5 M 塩酸を添加し 15 分間攪拌した。この溶液に Pluronic F127 を加えて溶解した後、37wt%ホルムアルデヒド溶液を添加し、前駆溶液を調製した。前駆溶液のモル比は 3 Resorcinol : 1 Phloroglucinol : 0.02 Pluronic F127 : 0.1 HCl : 9 Formaldehyde : 40 water : 20-100 Ethanol とした。前駆溶液を基板上にディップコーティングし、薄膜を得た。陽極酸化アルミナを用いた場合には、吸引ろ過により前駆溶液をアルミナ細孔内に導入した。また、

前駆溶液を 24 時間静置することにより沈殿物を得た。上記の方法で得られた生成物を空気雰囲気下で乾燥した後、炭化処理を行った。炭化処理は窒素雰囲気下 400-800 °C で 3 時間行った。

構造の周期性および配列についての知見を低角度 XRD 測定から得た。また、広高 XRD 測定によって、生成物の炭化度について調べた。膜表面および断面の SEM 観察により表面状態と膜厚を評価した。また、FESEM、TEM 観察によりメソポーラスカーボンの周期細孔構造を確認した。細孔径は、窒素吸着測定により行った。

膜の構造、耐熱性は、カーボン壁の厚さ、炭化度、表面シラノール基の濃度と密接に関係がある。そのため、合成温度や前駆体ゾルの組成を変えることにより、構造安定性の向上を試みた。

## 4. 研究成果

平滑なシリコン基板や多孔性のアルミナ基板上にディップコーティングした生成物の XRD パターンには回折ピークが得られ、周期構造が形成されていることがわかった。フェノール樹脂モノマー/Pluronic F127 のモル比を 200 として得られた薄膜はケージ状の細孔構造を有していた (Fig. 1a)。これに対して、フェノール樹脂モノマー/Pluronic F127 のモル比を 160 とした場合には、チャンネル状の細孔構造が得られた (Fig. 1b)。

一方、エタノール/水のモル比が低い (0.5 ~ 1.25) 前駆溶液を静置して得られた粒子状生成物の XRD パターンには回折ピークを確認することができなかったことから、明確な規則性を有していないことがわかった。しかし、TEM 観察から wormhole-like 細孔構造を有することがわかった。エタノール/水のモル比を 2.5 とした前駆溶液から得られた粒子状生成物は規則的に配列したチャンネル状の細孔構造を有していることがわかった。また、エタノール/水のモル比の増加は、メソポーラスカーボンの構造周期性を向上させるとともに、細孔径も増大させることがわかった。これは、エタノールが界面活性剤ミセルを膨潤させる働きをしているものと考えられる。溶媒のエタノール/水のモル比を調整することにより簡単に生成物の細孔径を制御することがわかった (Fig. 2)。また、細孔径は炭化温度の増加とともに小さくなることがわかった。メソ細孔は収縮するのに対して、高温での炭化処理でマイクロ細孔容積が増加することを確認した。窒素吸脱着測定から 800 °C で炭化した生成物の細孔径はおよそ 5nm であり、BET 比表面積は 500 m<sup>2</sup>/g 以上であった。

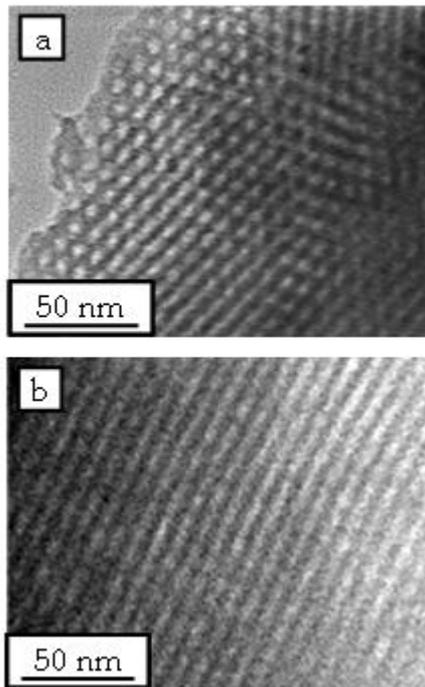


Fig. 1 TEM images of the mesoporous carbon films on the silicon substrate. Carbonization was performed at 400 °C.

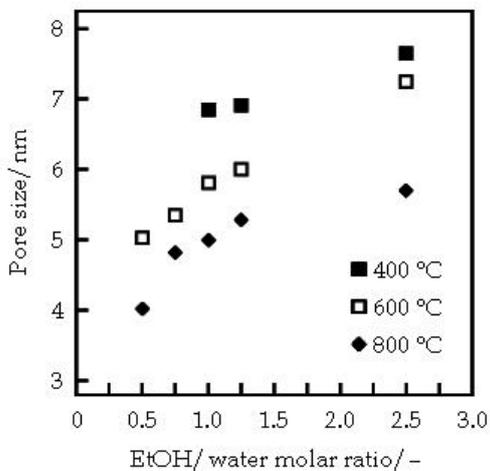


Fig. 2 Variation in the pore size as a function of EtOH/water molar ratio.

陽極酸化アルミナの細孔を用いて、メソポーラスカーボンをファイバー状に形態制御することを試みた。アルミナ基材の細孔内表面近傍では規則的な細孔構造を確認することができた (Fig. 3)。一方、細孔表面から遠ざかるに連れて構造の周期性は低下した。このことから、各種基板表面を用いることにより、メソポーラスカーボンの細孔構造の規則性が向上するものと考えられる。

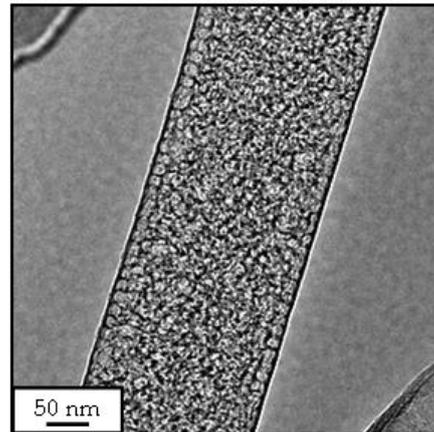


Fig. 3 TEM image of mesoporous carbon nanofibers after dissolving AAO scaffolds. The sample was prepared at EtOH/water molar ratio of 1.25 and then carbonized at 800 °C.

メソポーラスカーボンの耐水熱性および耐アルカリ性を評価するために、生成物を 5 M NaOH 水溶液に浸漬し、100 °C で 24 時間放置した。400 °C で炭化処理を行った生成物の周期構造はアルカリ処理後には確認することができなかった。このことから、炭化温度 400 °C の生成物は炭化度が低く、ポリマーで形成されているために耐アルカリ性が低かったと考えられる。一方、600 °C 以上で炭化処理を行った生成物の周期構造はアルカリ処理後も確認することができた。600 °C 以上の炭化処理により、生成物の骨格がグラファイト化したために耐熱水性、耐アルカリ性が向上したのと考えられる。

$\gamma$ -アルミナ支持体上へのメソポーラスカーボン分離膜の製膜を試みた。平均細孔径が 60 および 4nm の二種類の  $\gamma$ -アルミナ支持体を用いた。平均細孔径 60nm の支持体を用いた場合には、支持体表面上にカーボン膜を製膜するには至らなかった。ガス透過試験等の結果から、支持体細孔内にメソポーラスカーボンが充填されたものと考えられる。平均細孔径が 4nm の支持体を用いた場合には、支持体表面上に均一なカーボン膜を製膜することができた。また、膜の構造はフェノール系樹脂と界面活性剤 Pluronic F127 のモル比を変えることにより制御することができた。このモル比により変化する構造は非多孔質シリコン基材を用いた場合に得られる構造と傾向が同じであった。

多孔質アルミナ基材の表面あるいは細孔内に調製したメソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一な細孔構造を有し、グラフェンの高い化学的安定性を有することからシリカ膜では適応できない分離への応用が期待できる。

## 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 2 件)

①田中俊輔、土井杏奈、中谷宣仁、片山悠吾、三宅義和、Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Films, Powders, and Fibers by Direct Triblock-Copolymer-Templating Method using an Ethanol/Water System、Carbon、in press (2009)、査読有

②田中俊輔、片山悠吾、中谷宣仁、Tate MP、Hillhouse HW、三宅義和、Synthesis of ordered mesoporous carbons in film morphology using organic-organic interaction approach、174、657-660、(2008) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

①田中俊輔、土井杏奈、中谷宣仁、フェノール樹脂とブロック共重合体を用いたメソポーラス炭素材料の調製、化学工学会 第 74 年会、2009 年 3 月 20 日、横浜

②田中俊輔、片山悠吾、中谷宣仁、Tate MP、Hillhouse HW、三宅義和、Synthesis of ordered mesoporous carbons in film morphology using organic-organic interaction approach、4th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA)、2008 年 9 月 3 日、フランス・パリ

[その他]

ホームページ

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Bunri/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 俊輔 (TANAKA SHUNSUKE)

関西大学・環境都市工学部・助教

研究者番号：20454598