

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05213

研究課題名(和文) 不規則複雑系多孔体に適用可能なナノ細孔“形状”評価手法の確立

研究課題名(英文) Development of evaluation method of nanopore "shape" for disordered complex porous materials

研究代表者

宮脇 仁 (Miyawaki, Jin)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：40505434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：その重要性にもかかわらずこれまで不備であった不規則かつ複雑な細孔構造を有する多孔体における細孔形状の評価手法として、分子マスキング法との併用や温度・圧力可変システムの組み込みにより多孔体細孔サイズ評価の一つとして用いられてきた¹²⁹Xe-NMR法を拡張し、不規則複雑系多孔体の細孔形状評価が可能であることを示した。

本手法により細孔形状情報に基づいた多孔体の機能特性解析が可能となり、高性能な多孔体材料開発へつながる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔体材料の機能特性が細孔サイズに加えて細孔形状によって大きく左右されることは広く認識されていたにも関わらず、その評価手法はこれまで限定的であった。特に、活性炭のような非規則的かつ複雑な細孔構造を有する多孔体に対する細孔形状評価法はこれまでなかった。

本課題によって不規則複雑系多孔体の細孔形状評価法として拡張¹²⁹Xe-NMR測定法の有効性が示されたことで、材料物性の一つである細孔形状情報に基づいた多孔体の機能特性の解析が可能となる。これにより、高性能な多孔体材料開発へとつながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In spite of the importance on functionalities of porous materials, the assessment procedures of "pore shape" have been quite limited especially for porous materials with disordered and complex pore structures, such as activated carbon. This study confirmed an effectiveness of the ¹²⁹Xe-NMR method by combinations with temperature/pressure control system and molecular masking technique for the pore shape assessment for various porous materials.

The functionality analysis based on the pore shape information is expected to be useful to develop high-performance porous materials.

研究分野：炭素材料科学

キーワード：細孔形状 多孔体 ¹²⁹Xe-NMR ナノ細孔 不規則複雑系 評価手法

1. 研究開始当初の背景

多孔体の優れた機能発現の基である細孔の構造に関して、比表面積や細孔サイズとその分布、細孔容量という因子についてはその正確な評価のための多様な分析・解析手法が開発されている。しかし、これらの因子と同様に多孔体の機能特性を大きく左右する細孔形状の評価手法は限定的である。特に、活性炭のような非規則的かつ複雑な細孔構造を有する多孔体に対する細孔形状評価法はなく、「こうなっているだろう」と細孔形状を仮定して機能特性との相関を議論することが常である。さらに、不規則複雑系多孔体の細孔サイズはガス吸着法や陽電子消滅寿命法による測定データに対して細孔形状を仮定して見積もられているため、細孔構造解析においても細孔形状の把握は重要である。

こうした中で研究代表者は、若手研究(B)(課題番号 22750014)ならびにその後の継続研究により、Xe を分子プローブとした ^{129}Xe -NMR 法が細孔形状についての情報を得ることができると可能性を見出していた。

2. 研究の目的

本研究では、 ^{129}Xe -NMR 法による不規則複雑系多孔体のナノ細孔“形状”評価手法の確立を主目的と定めた。 ^{129}Xe -NMR 法の細孔サイズの評価法としての報告^[1-4]は多数あるものの、細孔形状の評価手法としての適用検討例はこれまでなかった。この手法を確立することで、“仮定”細孔形状モデルに基づいたこれまでの細孔構造解析法や分子吸着現象の理解、そして多孔体設計指針の見直しに資すると考えた。

3. 研究の方法

^{129}Xe -NMR 法では、Xe 分子の電子雲の歪み程度によって ^{129}Xe -NMR 化学シフト値が変化し、そこから Xe 分子を取り巻く周囲環境についての情報が得られる。細孔内に吸着した Xe 分子の場合は、Xe 分子と細孔壁との相互作用に加え、吸着 Xe 分子同士の相互作用と電場により ^{129}Xe -NMR 化学シフト値が変化する。電場による影響は、強い電荷を有さない多孔体サンプルを用いることで、その寄与を考慮せずに議論できるようにした。また、吸着 Xe 分子同士の相互作用による影響について検討するため、温度および圧力の制御が可能な ^{129}Xe -NMR 測定システムを構築し Xe 吸着量を変化させた測定を試みた。さらに、分子マスキング法^[5]を併用することで任意の細孔サイズの細孔を選択的にマスキングし、複雑で無秩序な細孔を有する多孔体への ^{129}Xe -NMR 細孔形状評価法の適用範囲拡大を図った。

4. 研究成果

まず始めに、室温において、細孔発達度が異なる多様な炭素系多孔体やシリカ系多孔体を用いて、細孔サイズと吸着 Xe 原子の ^{129}Xe -NMR 化学シフトの相関を評価した。図 1 に、測定結果を文献値と共に示す。スリット型細孔性炭素系多孔体()において、円筒型細孔性シリカ系多孔体()についての相関とは明らかに異なる相関が見られた。また、円筒型細孔を有する炭素系多孔体()の相関は、表面組成が異なる円筒型細孔性シリカ系多孔体()の相関曲線上にあった。これらのことは、吸着 Xe の電子雲を歪める主たる因子は表面組成ではなく細孔形状であることを示している。研究代表者は若手研究(B)(課題番号 22750014)において、表面組成を調整したスリット型細孔性炭素系多孔体を用いて検討し、表面官能基の種類や量が ^{129}Xe -NMR 化学シフトへ与える影響は小さいことを見出している。これらの結果から、 ^{129}Xe -NMR 法が多孔体の構成成分によらず、細孔形状分析法として有効であることが確認できた。

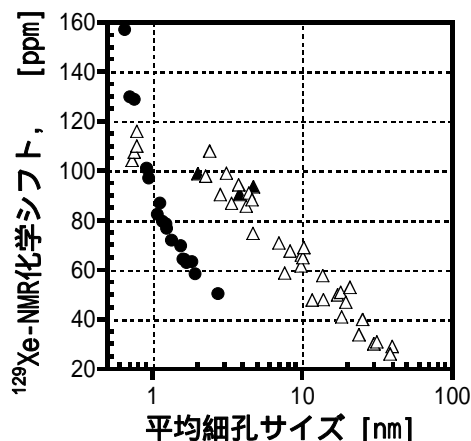


図 1. 多孔体の平均細孔サイズと細孔内吸着 Xe の ^{129}Xe -NMR 化学シフトの相関.

- : スリット型細孔性炭素系多孔体
- △ : 円筒型細孔性炭素系多孔体
- : 円筒型細孔性シリカ系多孔体^[3]

次に、温度可変 ^{129}Xe -NMR 測定を試みた。室温常圧で吸着させた場合、超臨界 Xe (臨界温度 $T_c = 16.6$) は細孔サイズが小さく相互作用が大きな細孔へ主に吸着し、多孔体に含まれる全てのサイズの細孔についての情報が得られないことが想像される。低温とすることでより大きな細孔まで Xe が吸着し、それらの細孔についても評価が可能となると考え、温度を変化させながら ^{129}Xe -NMR 測定を行った。原料が異なる炭素化合物に対し物理賦活(水蒸気賦活)および化学賦活(KOH 賦活)を施して異なる細孔発達度の活性炭を調製し、本検討に供した。いずれの

サンプルにおいても、測定温度を室温から 0, -25, -50, -75, -100 と下げるにつれて ^{129}Xe -NMR ピークは低磁場側（化学シフト値が正に大きくなる側）にシフトした。これは、低温になるにつれて Xe 吸着量が増加し、吸着 Xe 分子同士の相互作用による電子雲の歪みが大きくなったためと考えられる。別途測定した Xe 吸着等温線においても、低温になるにつれて同じ圧力においても吸着量の増大が確認された。無孔性カーボンブラックを賦活して得たサンプルの室温 ^{129}Xe -NMR スペクトルは、賦活方法によらず単峰ピークを示した。 ^{129}Xe -NMR 測定温度を下げると、KOH 賦活炭では単峰ピークが低磁場シフトするのみであったが、水蒸気賦活により得たサンプルではピークが 2 つに分離した。水蒸気賦活カーボンブラックの中でも、細孔発達度が高いサンプルにおいてより明瞭なピーク分離が見られた。同様の結果は、ピッチ系炭素繊維を賦活して得たサンプルにおいても観察された。これらの結果から、KOH 賦活は細孔発達度（賦活度）に関わらず 1 種類の細孔のみを導入するのに対し水蒸気賦活は 2 種類の細孔を導入しうること、2 種類目の細孔は細孔発達度が高くなった場合に形成されること、この細孔発達様式は炭素材原料やバルク形状によらないこと、が明らかになった。この知見は、常温 ^{129}Xe -NMR 測定のみでは確認できず、低温 ^{129}Xe -NMR 測定によって初めて明らかになったものである。なお、今回得られた結果は、研究代表者らが提案しているマイクロドメイン構造モデルに基づく活性炭の細孔発達メカニズム^[6, 7]に合致している。

また、分子マスキング法の併用による不規則複雑系多孔体における細孔形状評価法の確立を試みた。マスキング分子には報告例^[5]があり、また研究代表者が先行研究^[8, 9]にて任意の細孔サイズの細孔を選択的にマスキングできるスキルを獲得している n -ノナンを用いた。サンプル前処理・Xe ガス導入装置に n -ノナン蒸気の導入装置を追加することで、任意量の n -ノナンによる分子マスキングが可能となった。任意の細孔を分子マスキングすることで、マスキングされていない細孔のみへ Xe を導入し選択的な評価が可能となる。実際に、ミクロ孔とメソ孔を併せ持つ炭素系多孔体に本手法を適用したところ、分子マスキングなしの場合はスリット型細孔・円筒型細孔のいずれの相関曲線からも大きく外れた結果を与えたのに対し、ミクロ孔を n -ノナンで分子マスキングした場合、 ^{129}Xe -NMR 化学シフトは円筒型細孔について得られた相関曲線上へと移動した。この検討に用いたサンプルのメソ孔は、その製造法から円筒型細孔であると推察されている。分子マスキングなしの場合は、共存するミクロ孔に吸着した Xe 分子による ^{129}Xe -NMR ピークが強調されたのに対し、分子マスキングによって円筒型メソ孔に吸着した Xe 分子のピークが検出されるようになり正確な評価が可能となったと考えられる。つまり、分子マスキング法との併用が ^{129}Xe -NMR 法による細孔形状評価の適用範囲拡大に有効であることを確認できた。

温度可変 ^{129}Xe -NMR 測定システムにガス導入制御システムを組み込むことで、in-situ 温度・圧力可変 NMR システムへと拡張した。この拡張 ^{129}Xe -NMR システムを用い、さらに分子マスキング法も併用して、原料や細孔発達度が異なる多様な炭素系多孔体の評価を行った。その結果、サンプルによっては n -ノナンによる分子マスキングを施すことで ^{129}Xe -NMR ピークが低磁場へと移動することが分かった。これまで n -ノナンによる分子マスキングは狭い細孔に優先的に行われ、また細孔充填的になされると考えられてきた。つまり分子マスキングを施したサンプルは、高磁場側に ^{129}Xe -NMR ピークを与えると予想されたが、今回得られた結果は逆であった。吸着分子と多孔体の相互作用の強弱から、狭い細孔優先的に分子マスキングが進むことは間違いない。つまり、 n -ノナンが細孔充填的ではなく表面被覆的な吸着様式をとり、それにより実効的な細孔サイズが小さくなったため吸着 Xe の NMR ピークが低磁場にシフトした可能性が考えられる。現時点で未解明な事象であり、今後、異なるマスキング分子を用いた検討を予定している。なお、分子マスキングしたサンプルにおいても、低温になるにつれて ^{129}Xe -NMR ピークが低磁場側にシフトしたことから、この場合も Xe 吸着量の増大による吸着 Xe 分子間相互作用の影響が大きく現れることが分かった。また、分子マスキング後に真空加熱処理を施し、マスキング程度を制御して検討した。室温 ^{129}Xe -NMR 測定では、マスキング程度が低下するにつれて ^{129}Xe -NMR ピークの位置が徐々に高磁場側に移動し 250–300 で真空加熱処理を行うことで分子マスキングなしの場合と同一の ^{129}Xe -NMR スペクトルが得られた。この結果から、可逆的な分子マスキングが可能であること、250–300 の真空加熱処理で完全に n -ノナンを除去できること、が確認できた。一方、低温 ^{129}Xe -NMR 測定では、完全に n -ノナンを除去しない場合でもマスキングなしの場合と同じ化学シフトに ^{129}Xe -NMR ピークが観察された。このことは、ある程度以上の Xe 吸着密度の場合、多孔体からの相互作用よりも吸着 Xe 分子間の相互作用が支配的であることを示唆している。加えて、モデル多孔体の混合物に対して分子マスキング+温度可変 ^{129}Xe -NMR 法を適用し、それぞれの多孔体由来の細孔を個別に評価できることを確認した。

本研究課題全体における成果として、

- 1) 分子マスキング法との併用や温度・圧力可変システムの導入による、多孔体細孔評価の一つとして用いられてきた ^{129}Xe -NMR 法の適用性向上
 - 2) これによる不規則複雑系多孔体の細孔形状評価法の提供
- が挙げられる。

多孔体材料の機能特性が細孔サイズに加えて細孔形状によって大きく左右されることが広く認識されていたにも関わらず、その評価手法はこれまで限定的であった。本課題によって不規則複雑系多孔体の細孔形状評価法として拡張 ^{129}Xe -NMR 測定法の有効性が示されたことで、材料物性の一つである細孔形状情報に基づいた多孔体の機能特性の解析が可能となる。これにより、高性能な多孔体材料開発へとつながるものと期待される。

参考文献

- [1] J. Demarqury, J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **136(3–4)**, 314–318 (1987).
- [2] J.-L. Bonardet, *et al.*, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **41(2)**, 115–225 (1999).
- [3] V. V. Terskikh, *et al.*, *Langmuir*, **18(15)**, 5653–5656 (2002).
- [4] K. V. Romanenko, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110(7)**, 3055–3060 (2006).
- [5] P. J. M. Carrott, *et al.*, *Carbon*, **45**, 1310–1313 (2005).
- [6] N. Shiratori, *et al.*, *Langmuir*, **25(13)**, 7631–7637 (2008).
- [7] D. W. Kim, *et al.*, *Carbon*, **114**, 98–105 (2017).
- [8] 宮脇 仁ら, 特開 2019-209278.
- [9] Y. Yu, *et al.*, *Carbon*, **170**, 380–383 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 黒田 航平、中林 康治、尹 聖昊、宮脇 仁 |
| 2. 発表標題 129Xe-NMR法による活性炭の細孔発達機構の解明 |
| 3. 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kohei Kuroda, Tatsuya Tomoda, Keiko Ideta, Koji Nakabayashi, Seong-Ho Yoon, Jin Miyawaki |
| 2. 発表標題 Pore structure analysis of activated carbon prepared by different activation methods using temperature variable 129Xe-NMR technique |
| 3. 学会等名 The 17th Japan-China-Korea Joint Symposium on Carbon Saves the Earth: Traditional Carbon Materials for High-efficiency Energy Utilization and Environmental Protection (CSE2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kohei Kuroda, Tatsuya Tomoda, Keiko Ideta, Koji Nakabayashi, Seong-Ho Yoon, Jin Miyawaki |
| 2. 発表標題 Investigation of pore structure of activated carbon prepared by different activation methods using temperature variable 129Xe-NMR technique |
| 3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 黒田 航平、友田 達也、出田 圭子、中林 康治、尹 聖昊、宮脇 仁 |
| 2. 発表標題 温度可変129Xe-NMR法による活性炭の細孔発達機構の解明 |
| 3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|