

## 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 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656181

研究課題名（和文）イオン交換樹脂を原料とした新規機能性ナノ炭素材料  
「カーボンナノスフィア」の合成研究課題名（英文）Synthesis of novel nano-structured carbon material, "Carbon  
Nanosphere," from ion-exchange resin loaded with metal ion

研究代表者

三浦 孝一 (MIURA KOUICHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111942

研究成果の概要（和文）：

本研究では、固体であるイオン交換樹脂を原料とし、触媒金属イオンをイオン交換で高濃度・高分散担持させてから熱処理することによって、直径 3～5 nm の一様な球形かつ中空状の構造を有する新規なナノ構造炭素「カーボンナノスフィア」を合成することに成功した。カーボンナノスフィアの BET 表面積は 1000 m<sup>2</sup>/g 前後に達し、電気二重層キャパシタの電極材料として使用したところ、作成した電極は高速充放電特性に優れることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

The authors have succeeded in synthesizing a novel and unique nano-structured carbon, "Carbon Nanosphere," which has a hollow spherical shape of 3–5 nm in diameter. The carbon can be produced through a simple procedure: loading metal ions such as Ni<sup>2+</sup> on a commercial ion-exchange resin and subsequent rapid pyrolysis of the resin. The carbons prepared had BET surface areas of as large as around 1000 m<sup>2</sup>/g-carbon. The performance of an electric double-layer capacitor prepared using the Carbon Nanosphere was examined, and it was found that the capacitor showed a high capacitance characteristic especially in a rapid charge-discharge region.

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	0	2,000,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：反応工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ナノカーボン、イオン交換樹脂、金属ナノ粒子、カーボンナノスフィア、高表面積、迅速昇温

## 1. 研究開始当初の背景

炭素は、化学的に不活性で、導電性や耐熱性に優れる材料であり、古くから様々な分野で利用されてきたが、様々な形態を取るこ

ができることから、カーボンナノチューブやフラーレンなど、今なお新しい機能を持つ材料が開発されている。特異なナノ構造を有するカーボンナノチューブやフラーレンなど

のナノ炭素材料は、一般的に気相合成法（アーク放電や CVD）によって製造される。本研究では、触媒を用いて固体炭素材から新規なナノ構造炭素を合成することを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体であるイオン交換樹脂を原料とし、触媒金属イオンをイオン交換で高濃度・高分散担持させてから熱処理することによって新規なナノ構造炭素を合成することを目的とした。得られたナノ構造炭素の詳細なキャラクタリゼーションを行うとともに、応用例として電気二重層キャパシタ電極への適用の可能性を検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン交換および迅速熱分解によるナノ構造炭素材料製造

スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂 (RCP160M (架橋度 25%, 以下 SK25 とする) および PK208 (架橋度 4%, 以下 SK04) ; 三菱化学), カルボキシル基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂 (WK11; 三菱化学) に  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  をそれぞれイオン交換した。ここで、架橋度は原料モノマー中に占めるジビニルベンゼンの割合として定義され、架橋度が高いほど樹脂の強度は高くなる。

イオン交換後、75~150  $\mu\text{m}$  に粉碎した樹脂を Fig. 1 に示す気流層型熱分解装置 (I. D. 27 mm, Length 1000 mm) により熱分解した。窒素気流下 (150  $\text{cm}^3/\text{min}$ ), 反応管上部より反応管中央部 (1100 $^{\circ}\text{C}$ ) に約 0.1 g/min で試料を落下させ、迅速に昇温 (約 800 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) することにより熱分解し、ナノ構造炭素を製造した。

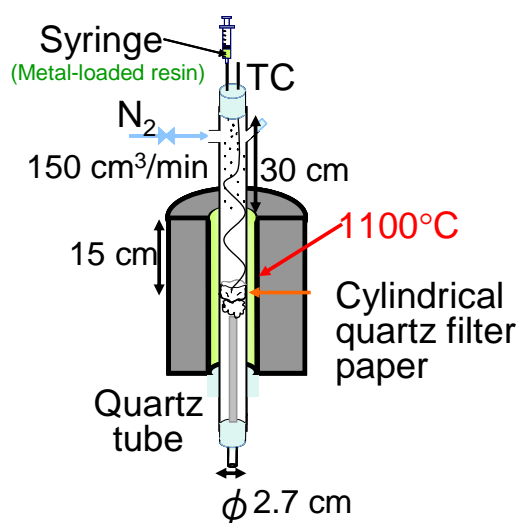


Fig. 1: Pyrolyzer used for preparing carbons.

### (2) キャラクタリゼーション

生成試料の TEM による観察, X 線回折パターンの測定, 窒素吸着等温線の測定, 元素分析を行った。

### (3) キャパシタ電極作製と静電容量測定

酸洗した試料, カーボンブラック, PTFE を重量比 8 : 1 : 1 で混合し, 直径 13 mm の電極を作製し, 電解液に  $\text{EMIBF}_4/\text{propylene carbonate}$  を用い, 各電流における静電容量を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 迅速熱分解後の生成炭素のナノ構造

各試料の原料のイオン交換率, 生成試料の炭素収率, BET 表面積を Table 1 に, 各生成炭素の TEM 写真を Fig. 2 に示す。試料 A は,  $\text{Ni}^{2+}$  を担持した WK11 より生成したカーボンナ

Table 1: Properties of raw materials and prepared carbons

Sample	Resin	Metal ion	Ion-exchange rate [%]	Carbon yield [g-C / g-C]	BET surface area [m <sup>2</sup> / g-C]
A	WK11	$\text{Ni}^{2+}$	71	0.04	490
B	SK25 (25%)	$\text{Co}^{2+}$	100	0.17	1055
C		$\text{Cu}^{2+}$	103	0.40	1037
D		$\text{Ni}^{2+}$	82	0.34	855
E		$\text{Fe}^{2+}$	97	0.38	1016
F	SK04 (4%)	$\text{Ni}^{2+}$	93	0.31	960
G		$\text{Fe}^{2+}$	106	0.14	1285

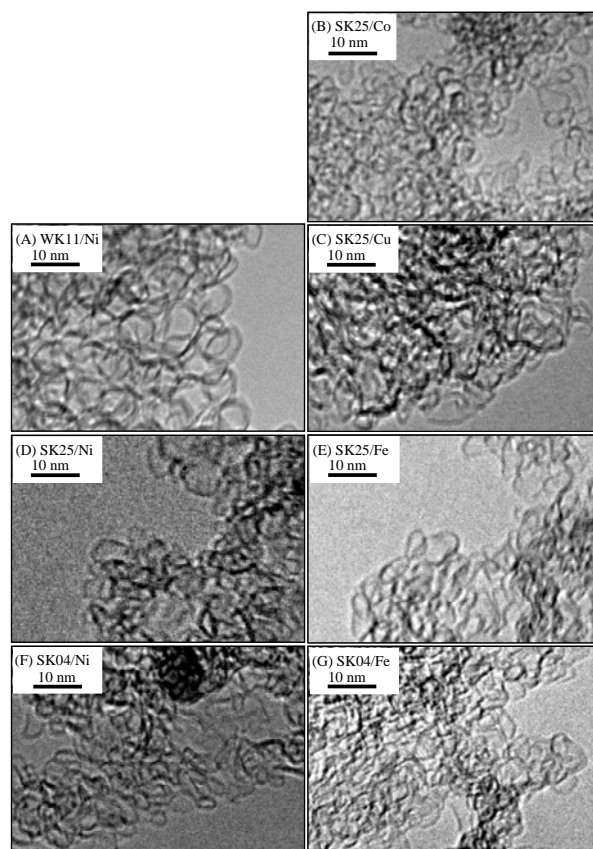


Fig. 2: TEM images of the prepared carbons.

ノスフィアであり、直径3~5 nmの様な球形かつ中空状の特徴的なナノ構造炭素が確認された。TEM 観察より、ナノスフィアの層厚みは約1.1 nmと測定され、X線回折パターンより見積もられた炭素結晶の結晶子厚み1.1 nmと良好に一致した。一方、WK11に $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ をイオン交換担持し熱分解を行った場合、直径が50~100 nmほどのカーボンブラックが生成し、特異なナノ構造を有する炭素材料は生成しないことが分かった。

強酸性陽イオン交換樹脂SK25に $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ を担持した試料B、D、Eではそれぞれ、中空状のナノ構造を有する炭素材料が確認され、 $\text{Cu}^{2+}$ を担持した試料では不定形の炭素が確認された。また、SK25に比べ架橋度の低いSK04に $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ を担持した試料F、Gでは、架橋度の高いSK25を原料とした場合の試料D、Eと類似の炭素構造が確認されたが、SK04を原料とした際には形状や大きさに多少のばらつきが見られた。

このように、カルボキシル基を有する樹脂を原料とした場合には $\text{Ni}^{2+}$ を担持した場合にのみ均一なナノ構造を有する炭素材料が生成した。一方、スルホン酸基を有する樹脂を原料とした場合には、不均一なナノ構造を有する試料も含まれたが、いずれのカチオンでもナノ構造炭素が生成することが分かった。

## (2) 迅速熱分解法における生成試料に対するイオン交換樹脂種およびカチオン種の影響

Fig. 3に各試料の窒素吸着等温線を示す。スルホン酸基を有する樹脂(SK25およびSK04)を原料とした試料B~Gでは、吸着等温線の低圧域での立ち上がりがカルボキシル基を有する樹脂(WK11)を原料とした試料Aに比べ鋭く、表面積も $855\sim 1285\text{ m}^2/\text{g-C}$ と試料Aの表面積 $490\text{ m}^2/\text{g-C}$ の約1.7~2.6倍となった。また、試料Aの細孔径分布は約3~4 nmにピークを有し、試料B~Gではマイクロ孔(2 nm以下の細孔)が特に発達していることが分かった。

Table 1より、試料B~Eの炭素収率は試料Aの収率に比べ約3.5~10倍に増加しており、スルホン酸基を有する樹脂を原料として用いることにより、炭素収率を大幅に改善できることが明らかとなった。また、 $\text{Ni}^{2+}$ および $\text{Fe}^{2+}$ を担持した架橋度が低い樹脂(SK04)を原料とした試料F、Gおよび、架橋度の高い樹脂(SK25)から製造された試料D、Eをそれぞれ比べると、共に架橋度の高い樹脂(SK25)を原料とした試料の炭素収率が大きくなっていることが分かった。これは、原料樹脂の架橋度が大きくなるに従い、熱分解による揮発分の生成量が少なくなること起因していると考えられる。

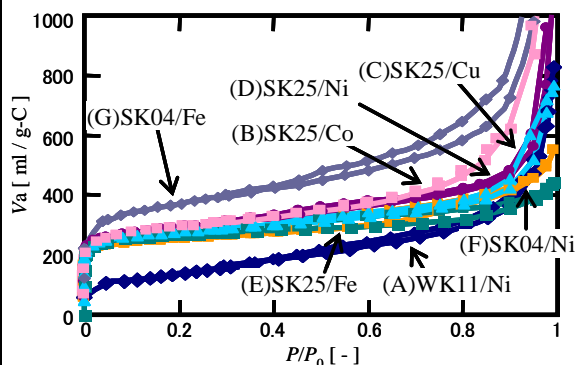


Fig. 3: Nitrogen adsorption isotherms of prepared carbons. (77 K)

## (3) 電気二重層キャパシタ電極材料としての可能性の検討

試料Aのカーボンナノスフィアを用いて作製した電極の静電容量をFig. 4に示す。試料Aおよびアルカリ賦活活性炭( $S_{\text{BET}} 2877\text{ m}^2/\text{g}$ )から作製した電極を比較すると、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ における静電容量はそれぞれ $5.1\text{ F}/\text{cm}^3$ および $17.5\text{ F}/\text{cm}^3$ であったが、大電流領域での静電容量の減少率は、 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ において $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ における静電容量に対しそれぞれ15%、70%であった。表面積は活性炭の方が大きいですが、活性炭の細孔は主にマイクロ孔であり、高速なイオンの拡散に必要なメソ孔がほとんど発達していない。一方、試料Aのカーボンナノスフィアはマイクロ孔だけでなく、メソ孔も発達しており、イオンの拡散に有利であるため、高速充放電特性に優れていると考えられる。

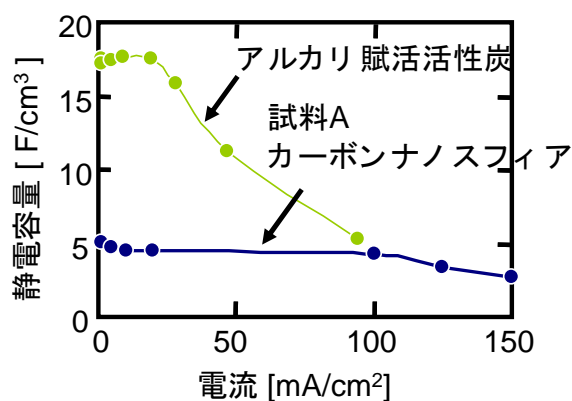


Fig. 4: Capacitance of the electrode prepared using the Carbon Nanosphere.

## 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0件)

〔学会発表〕（計4件）

- ① Naoto Nakamura, Shota Kawashima, Ryuichi Ashida and Kouichi Miura, Synthesis of novel nano-structured carbon materials from ion-exchange resin loaded with metal ion, The 23rd International Symposium on Chemical Engineering, 2010年12月5日, 九州産業大学（福岡市）
- ② Naoto Nakamura, Shota Kawashima, Ryuichi Ashida and Kouichi Miura, Effect of kinds of ion-exchange resin and metal ion on synthesis of carbon nanosphere, The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010), 2010年11月22日, Queen Sirikit National Convention Center (Bangkok)
- ③ 中村 尚登, 川嶋 祥太, 蘆田 隆一, 三浦 孝一, イオン交換樹脂構造およびカチオン種がカーボンナノスフィア生成に及ぼす影響, 第3回化学工学3支部合同徳島大会, 2010年10月23日, 徳島大学（徳島市）
- ④ 中村 尚登, 川嶋 祥太, 蘆田 隆一, 三浦 孝一, カーボンナノスフィア生成に及ぼすイオン交換樹脂構造およびカチオン種の影響, 第42回化学工学会秋季大会, 2010年9月7日, 同志社大学（京都市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三浦 孝一 (MIURA KOUICHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40111942

### (2) 研究分担者

河瀬 元明 (KAWASE MOTOAKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60231271

蘆田 隆一 (ASHIDA RYUICHI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80402965

### (3) 連携研究者