

平成 22年 5月 1日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19710093

研究課題名(和文) 有機鋳型を用いた周期的ナノ構造カーボンの創製

研究課題名(英文) Synthesis of ordered nano-structured carbons by a organic template

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・准教授

研究者番号：10283730

研究成果の概要(和文)：有機鋳型法を用いたポーラスカーボン材料の合成に取り組んだ。合成条件の最適化を行い、かつ、細孔構造、細孔径、壁厚を制御する手法を見出した。賦活処理したカーボンが優れたキャパシタンス性能を有することを見出した。カーボン源としてナフタレン環をもつジヒドロキシナフタレンを用いて、得られたカーボンは、高い耐熱性を有することが分かった。また、カーボン源としてベンジルアルコール蒸気を用いる蒸気合成法を開発した。得られた膜は、15 nm と極めて薄く、メソ細孔が1層並んだものが得られた。

研究成果の概要(英文)：Ordered mesoporous carbons were synthesized by an organic-organic self-assembly method using resorcinol/ formaldehyde and two kinds of triblock copolymers (Pluronic F127 and P123). The pore size and pore structure of the mesostructured polymers and carbons were affected by the composition of the triblock copolymers which act as soft templates. The mesoporous carbon activated with KOH showed superior capacitances. Ordered mesoporous carbon films prepared using 1,5-dihydroxynaphthalene shows higher thermal stability than the previous carbons prepared using resorcinol. Ultrathin carbon films with a monolayer of uniform mesopores were synthesized on a silicon substrate by contacting triblock copolymer films with benzyl alcohol vapor followed by carbonization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	660,000	3,860,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボン、ナノ細孔、キャパシタ

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ細孔を有する炭素材料は、触媒担体、吸着剤、ナノデバイスなど、その用途開発の進展が著しく、多機能、高性能がますます追求されるようになってきている。高性能化のための製造技術で特に重要なのが細孔径と細孔構造の制御であり、用途ごとに最適な孔径もった細孔を製造する技術、細孔構造を制御する技術の開発が求められている。

近年見出された規則性メソポーラスカーボンには、周期的に配列した均一なナノ細孔を有しており、新規な吸着剤、分離剤、触媒担体、電気二重層キャパシタとして注目されている。

メソポーラスカーボンの合成法としてメソポーラスシリカをハードテンプレートとして用いる手法が報告されている。メソポーラスシリカの細孔内に炭素を充填するように有機化合物を炭化すると、もとのシリカの細孔配列と周期性を反映した構造を有するメソポーラスカーボンが合成される。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、並びにシリカの鑄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原料コストがかかるため、工業化に適さない。

一方、我々は、シリカ系無機鑄型を用いずに、有機-有機相互作用を利用して1段階で規則性メソポーラスカーボンを合成する手法（有機鑄型法あるいはソフトテンプレート法）を見出している。本手法は、易分解性高分子を鑄型として用い、難分解性（熱硬化性）の有機構成成分との複合体形成をさせ、その後、易分解性鑄型の除去によって規則的メソ孔を生成させるものであり、合成プロセスがシンプルであり低コストである。

### 2. 研究の目的

新規な電極材料、分離膜、触媒担体、吸着剤など、多機能、高性能炭素材料の開発を目指し、有機鑄型法を用いたポーラスカーボン材料の合成に取り組む。合成条件を最適化し、細孔構造・細孔径の制御手法を開発する。細孔構造・細孔径とキャパシタ特性の関係を明らかにし、理想的なキャパシタ電極材料の設計指針を打ち出す。また、炭素源蒸気を用いた新規な薄膜合成法を開発を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) メソポーラスカーボンの合成

メソポーラスカーボンの細孔制御、細孔構造制御を目的として、前駆溶液の組成や有機鑄型剤の種類を変えた。実験手法を以下に示す。

まず、有機鑄型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127 と P123、炭素源としてレゾルシノール(R)-ホルムアルデヒド(F)を用い、前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成はモル比で 0.0027-0.012 F127: 0-0.0034 P123: 15 EtOH: 5.6 H<sub>2</sub>O: 1.0 R: 0.9-1.2 F: 0.05 HCl とした。沈殿物を 90°C で 24 h 程度乾燥した後、炭化処理を行った。炭化処理は窒素雰囲気下 300°C、400°C および 800°C で行った。

#### (2) 蒸気合成

界面活性剤 トリブロックコポリマー Pluronic F127 を用い、前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成はモル比で 0.008 F127: 100 H<sub>2</sub>O: 33 EtOH: 0.62 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とした。スピニングによりシリコン基板上に界面活性剤薄膜を作製した。管型反応器を用いた連続流通法により、ベンジルアルコールを N<sub>2</sub> ガスと共に供給し、300°C で 1 h 蒸気合成を行った。これらの薄膜を窒素 800°C にて炭化し、界面活性剤を除去してメソポーラスカーボン薄膜を得た。

### 4. 研究成果

#### (1) 細孔構造・細孔径制御

メソポーラスカーボンの細孔制御、細孔構造制御を目的として、前駆溶液の組成や有機鑄型剤の種類を変えた。サンプル名および組成を Table 1 に示す。

300°C 以上の熱処理においてメソ構造に起因する XRD 回折ピークが観察されたことから、300°C で周期構造の形成が始まるものと考えられる。Fig. 1 に示す TEM 像から規則的細孔構造が確認でき、RF-F127 (1)、RF-F127 (2)、RF-F127/P123 はヘキサゴナル構造、RF-F127 (3)は wormhole-like 細孔構造を有することが分かった。

ヘキサゴナル構造のメソポーラスカーボンを COU-1、wormhole-like 細孔構造のものを COU-2 と名付ける。

Table 1 Synthetic conditions, structures and pore sizes

Sample name	Molar ratios	Structure	Pore size
RF-F127(1)	F127/R = 0.0027	H	4.7 nm
RF-F127(2)	F127/R = 0.0054	H	5.8 nm
RF-F127(3)	F127/R = 0.0081	W	4.8 nm
RF-F127/P123	F127/R = 0.0027 P123/R = 0.0027	H	6.8 nm

H: Hexagonal, W: Wormhole-like

Table 1 に前駆溶液モル比および構造、細孔径を示す。本合成法では、有機鋳型剤分子の親水性部が水素結合により RF 樹脂と結合し複合体を形成するため、有機鋳型剤分子とレゾルシノールのモル比が重要なパラメーターとなる。RF-F127 (1)と RF-F127 (2)の結果から、F127/R のモル比を増加させることによって細孔径が大きくなることがわかった。しかし、さらに F127/R のモル比を増やした RF-F127(3)では、細孔構造が変化したため、ヘキサゴナル構造の細孔径制御には限界があった。一方、F127 と P123 の二種類の鋳型剤を用いることで、細孔径は 6.8 nm まで大きくなった。

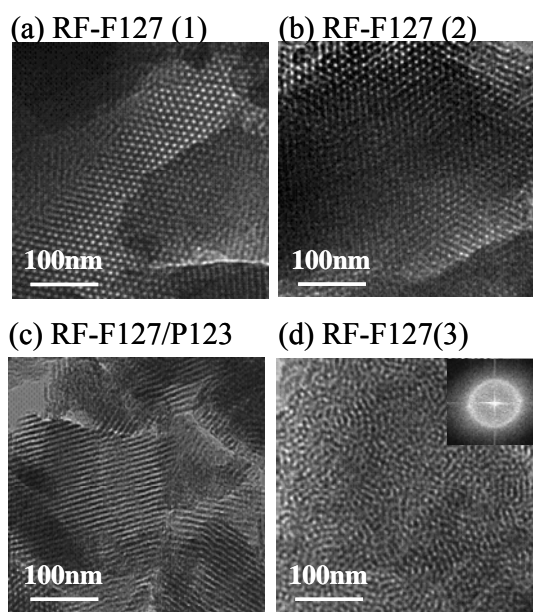


Fig. 1 TEM images of mesoporous carbons carbonized at 800°C.

### (2) キャパシタンス性能

本手法で得られたカーボンのキャパシタンスを測定し、従来のランダム細孔カーボン材料との比較を行い、電極材料としての本材料の特徴を明らかにした。

メソポーラスカーボン COU-2 を KOH した。

(K-COU-2) また、市販の活性炭(AC)を賦活したものを K-AC とする。

窒素吸着測定から求めた AC, K-AC, COU-2, K-COU-2 の表面積、細孔径、細孔容積を Table 2 に示す。K-COU-2 の比表面積は COU-2 の比表面積より、増大したことから、賦活により、カーボンの壁にミクロ孔が生成したことがわかった。また、BJH 法により計算した細孔径分布から K-COU-2 と COU-2 は 5.5 nm の均一なメソ孔を有することがわかった。一方、AC, K-AC は主にミクロ孔を有することがわかった。

Table 2 Textual properties of the porous carbons

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
AC	1047		0.75
K-AC	1464		1.03
COU-2	694	5.5	0.54
K-COU-2	1685	5.5	0.94

Fig. 2 に非水系で測定した K-AC, COU-2, K-COU-2 それぞれのキャパシタンスと電流密度の関係を示す。COU-2 は K-AC より、高いキャパシタンスを有することがわかった。K-AC は不必要なマクロ孔があるため、より低いキャパシタンスを得たと考える。本研究で開発した規則性メソポーラスカーボンでは、メソ孔の存在により、イオンの拡散抵抗を減少させることによって、高い静電容量を示したと考えられる。K-COU-2 は COU-2 に比べ、より高い比表面積を持つため、高いキャパシタンスを得たと考えられる。

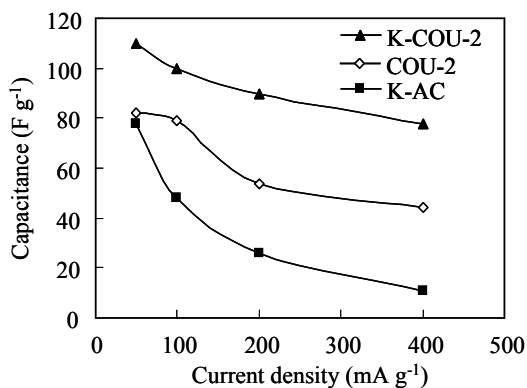


Fig. 2 Capacitance of COU-2, K-COU-2 and K-AC in 1M Et4NBF4/polypropylene carbonate solution.

### (3) 炭素源の影響

規則的構造体の耐熱性向上を目的として、カーボン源としてレゾルシノールの代わりに 1,5-ジヒドロキシナフタレン(1,5DHN)を用いた。炭素源としてレゾルシノールを用いたときの生成物を R-COU-1、1,5-DHN を用いたときの生成物を D-COU-1 とする。800°C で炭化した D-COU-1 の TEM 像をでは、R-COU-1 同様の規則的に配列したチャンネル状ナノ細孔構造を有することが分かった。

生成物の耐熱性を評価するため、 $\text{N}_2$  雰囲気下で加熱した生成物の周期構造の層間距離  $d$  値を測定した。300°C の  $d$  値で規格化した  $d/d_0$  の温度依存性を Fig. 3 に示す。どちらの生成物も高温で  $d$  値は減少し、構造収縮が起こった。しかし、D-COU-1 は R-COU-1 に比べ、周期幅  $d$  値の収縮が抑えられることが分かった。分子内に 1 つのベンゼン環をもつレゾル

シノールに対し、1,5-DHN はナフタレン環をもつため、炭化過程における収縮が抑制されたものと考えられる。

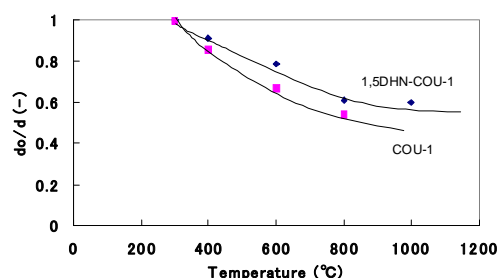


Fig. 3 Change in  $d$ -spacings under carbonization.

#### (4) 蒸気合成

これまで報告されているソフトテンプレート法は、液体のカーボン源を使用したものである。液相法で合成できる膜厚は、数十 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  であった。より薄い薄膜の合成には、蒸気合成が適していると考えられる。本研究では、カーボン源としてベンジルアルコール蒸気を用いた蒸気合成法を提案した。

蒸気合成後、炭化後においても周期的メソ構造に起因するピークが観察されたことから周期構造が形成されていることがわかった。F127 膜内に存在する不揮発性の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を触媒とし、膜内に浸透したベンジルアルコールが反応し炭素骨格が形成した。炭化前の面間隔は 10.3 nm であるのに対し、炭化後の面間隔は 9.4 nm であった。一方、液相法で合成した薄膜は炭化することで、面間隔が 9.2 nm から 7.0 nm になった。蒸気合成法と液相法で合成した薄膜の収縮率はそれぞれ 9 % と 24 % であることから、蒸気合成法で合成した薄膜は炭化時の構造収縮が小さいことが分かった。

Fig. 4 に示す FE-SEM 像から、800°C で炭化した薄膜の厚さは約 15 nm であることがわかった。TEM 観察(Fig. 5)により、合成したカーボンはチャンネル構造であることが分かった。TEM (面間隔 10 nm)、XRD(面間隔 9.2 nm)と FE-SEM (膜の厚さ 15 nm)の結果により、合成したカーボンのメソ細孔は一層であると考えられる。

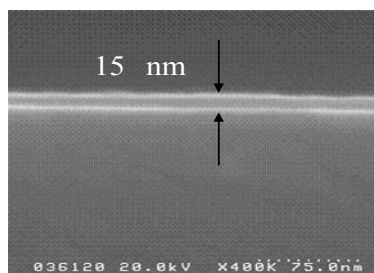


Fig.4 FE-SEM image of the cross-section of the carbon film.

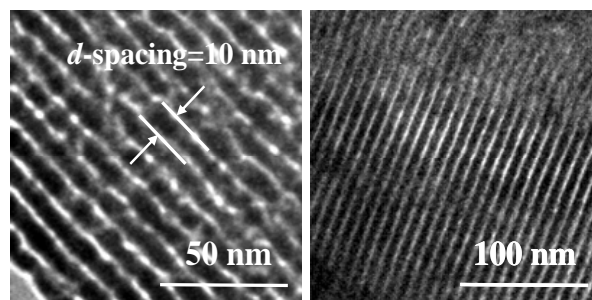


Fig. 5 TEM images of the carbon film.

#### 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 4 件)

① Jin Jin, Shunsuke Tanaka, Yasuyuki Egashira, Norikazu Nishiyama, “KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties”, *Carbon*, 48, 1985-1989 (2010) 査読あり

② Jin Jin, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/ formaldehyde/ triblock polymers”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 118, 218-223 (2009) 査読あり

③ Jin Jin, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira and Korekazu Ueyama, “Vapor phase synthesis of ultrathin carbon films with a mesoporous monolayer by a soft-templating method”, *Chem. Commun.*, 2009 (11), 1371-1373 (2009) 査読あり

④ Fidelis Hubertson Simanjuntak, Jin Jin, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Ordered mesoporous carbon films prepared from 1,5-dihydroxynaphthalene/ triblock copolymer composites”, *Carbon*, 47, 2531-2533 (2009) 査読あり

[学会発表] (計 1 件)

① Jin Jin, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, and Korekazu Ueyama, “Vapor phase synthesis of ultrathin carbon films with a mesoporous monolayer by a soft-templating method”, ZMPC2009, Tokyo, Japan (August 3, 2009)

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・准教授

研究者番号：10283730

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者