

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289290

研究課題名(和文)ポリビニルアルコールを原料とした階層的多孔構造を有するカーボン材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of carbon materials with hierarchical porous structure from poly(vinyl alcohol)

研究代表者

長嶺 信輔 (Nagamine, Shinsuke)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30335583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)：水溶性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)を原料とした多孔質カーボンナノファイバーの作製法を開発した。PVAと炭化促進剤であるリン酸二アンモニウム(DAP)、界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の混合水溶液の静電紡糸、炭化によりカーボンナノファイバーを作製した。DAP、SDSの熱分解により生じた塩粒子を鋳型とした細孔構造がナノファイバー内に形成された。電気二重層キャパシタ電極への応用可能性について検討し、この細孔構造が内部抵抗低減に寄与することを見出した。また、PVAとモノドデシルリン酸ナトリウム(SMDP)の水溶液からも多孔質カーボンナノファイバーを作製可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a low-cost and water-soluble polymer. We have developed an environmental-benign method to fabricate porous carbon nanofibers from PVA. Carbon nanofibers were fabricated by electrospinning an aqueous solution of PVA, diammonium hydrogen phosphate (DAP) as a carbonization agent, and a cationic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), followed by the carbonization. The salt particles were formed by the decomposition of DAP and SDS during the thermal treatment and served as templates for the formation of pores inside of carbon nanofibers. The applicability of the carbon nanofiber as the electrode of electric double layer capacitor was investigated. The inner pore structure contributed to the decrease of internal resistance. We could also fabricate the porous carbon nanofiber using an aqueous solution of PVA and sodium monododecyl phosphate (SMDP), which served as the carbonization agent as well as the template.

研究分野：化学工学

キーワード：カーボン ナノファイバー 多孔質材料 電気二重層キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

活性炭などの多孔質カーボン材料は、高い比表面積を持ち、吸着剤、燃料電池や電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極材料など、その利用分野は多岐にわたる。これらの用途では、高表面積に由来する高い吸着性能に加え、表面への迅速な物質移動を実現する比較的大きな細孔を併せ持つことが求められる。

上記のような階層的な多孔質材料を作製する手法として、溶液キャスト法や静電紡糸法が挙げられる。溶液キャスト法は、高分子溶液を基板にキャストし、乾燥により固化させるという簡便な高分子膜作製法である。この方法を多成分溶液に適用することで、乾燥による相分離を誘起し、細孔構造を発現、制御できる。また、静電紡糸法は高粘性の紡糸液に高電圧を印加し、糸状に噴出させナノファイバー化する技術であり、高分子、カーボンなどのナノファイバーを容易に作製できる技術である。紡糸液の多成分化によりナノファイバーへの微細構造付与が可能である。

カーボン材料の原料としては、ポリアクリロニトリル (PAN) やフェノール樹脂などが一般的である。特にナノファイバーの作製には PAN を用いるのが主流であり、溶媒として有害性の高い有機溶媒の使用が不可欠となる。一方、ポリビニルアルコール (PVA) は、安価かつ水溶性という利点を持つが、200°C程度で溶解、熱分解するため、本来カーボン化には適していない。しかし、ヨウ素蒸気やリン酸塩を用いた分子内脱水により、PVA を炭化に適した共役二重結合を持つ構造に転化できることが明らかになっている。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では PVA 水溶液を原料、リン酸塩を炭化促進剤としたクリーンな多孔質カーボン材料作製法を開発する。具体的には、水溶性高分子や界面活性剤などを PVA 水溶液に添加し、キャスト法や静電紡糸法における溶媒 (水) の蒸発により、カーボンが持つマイクロ孔と添加剤由来の多孔構造を併せ持つ階層的な多孔構造を形成させる。特にナノファイバーに関してはファイバー間の空隙も含めた 3 重の階層的な多孔構造を有する材料となる。

得られる階層的な多孔構造は、吸着剤や EDLC 電極など物質移動が問題となる用途において有効に機能すると考えられる。そこで、得られた多孔質カーボン材料の EDLC 電極としての実用性を探る。

3. 研究の方法

PVA 水溶液にリン酸塩および高分子あるいは界面活性剤を添加し、キャスト法により膜を、静電紡糸法によりナノファイバーを作製する。得られた PVA 膜、ナノファイバーを空気中での加熱により不融化した後、窒素中で加熱しカーボン化する。得られたカーボン材料の形態を SEM、細孔構造を窒素吸着法、分子構造を

ラマン分光法、ESCA により評価する。また、不融化、炭化工程における変化を FT-IR、TGA により観測する。

得られたカーボン材料の EDLC 電極としての性能を、硫酸を電解質とした水溶液系でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により評価する。

4. 研究成果

研究の進捗を鑑みて、界面活性剤を添加剤に用いたカーボンナノファイバーの作製を中心に検討を行った。その成果について述べる。

(1) PVA (10 wt%) と炭化促進剤であるリン酸二アンモニウム (DAP, 1 wt%)、界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 1-5 wt%) の混合水溶液を出発原料とし、静電紡糸、不融化 (350°C, 空気雰囲気)、炭化 (900°C, 窒素雰囲気)、水洗の各工程によりカーボンナノファイバーを作製した。図 1 に示すラマンスペクトルにおいて、カーボン由来のピークが観測され、PVA がカーボンに転化されていることが確認できる。

得られたナノファイバーの SEM 像を図 2 に示す。直径 100-1000 nm のナノファイバーが得られ、SDS 濃度の増加に伴い直径が増大する傾向が見られた。また、ファイバーの表面、内部に 100 nm 径の球状細孔の形成が観察された (図 2 (c, d))。この細孔の容積は SDS 濃度の増加に伴い増大することが窒素吸着測定により確認できた。また、ナノファイバーの水洗前後の EDS 測定結果から、この細孔は不融化および炭化工程において DAP と SDS の熱分解により生成する塩粒子を鋳型として生成したものであることが示された。

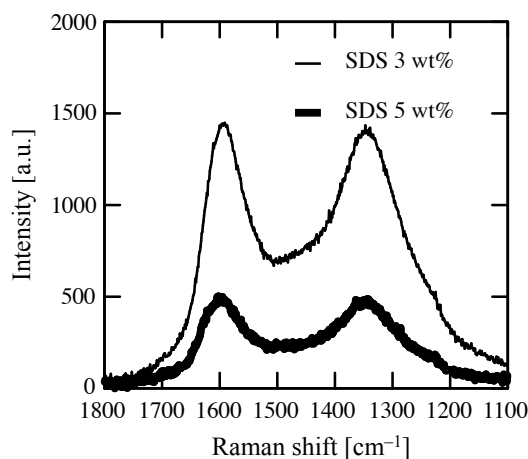


図 1 カーボンナノファイバーのラマンスペクトル

このカーボンナノファイバーの EDLC 電極としての性能を CV 測定により評価した。異なる SDS 濃度で作製した試料について、静電容量と電圧掃引速度の関係を図 2 に示す。ナノファイバー内部への細孔の形成により、電圧掃引速度増大に伴う容量低下を抑制できた。こ

れは細孔の発達によりナノファイバー内部のイオンの輸送が促進されたことに起因するものと考えられる。

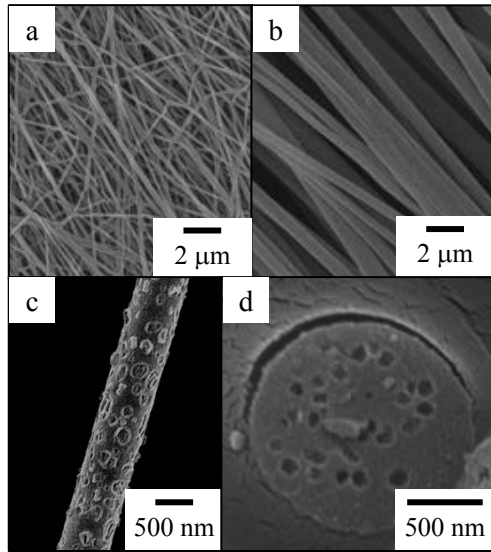


図2 カーボンナノファイバーのSEM像
(a) SDS 1 wt%, (b, c) SDS 5 wt%
(d) SDS 5 wt% 断面図

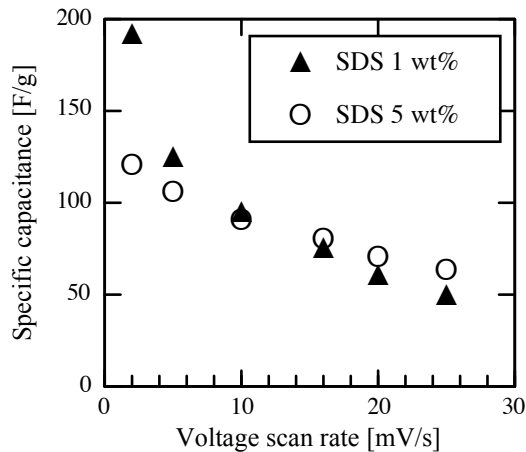


図3 CV測定より評価したカーボンナノファイバーの静電容量と電圧掃引速度の関係

(2) (1)の結果を踏まえると、リン酸系界面活性剤は炭化促進と細孔構造形成の両方の機能を併せ持つことが予想される。そこで、リン酸系界面活性剤であるモノドデシルリン酸ナトリウム(SMDP)を添加剤としたPVAからの多孔質カーボンナノファイバー作製の可能性について検討を行った。PVA(10 wt%)/SMDP(2~4 wt%)水溶液を静電紡糸し、不融化(空気雰囲気)、炭化(900°C, 窒素雰囲気)、水洗によりカーボンナノファイバーを作製した。空気中でのTGA測定結果を図4に示す。160°C付近、および200~300°CからSMDP、PVAの熱分解による重量減少が進行する。この重量減少が緩やかになる350°Cを不融化温度に設定した。様々なSMDP濃度で作製したナノファイ

バーのSEM像を図5に示す。SMDP濃度が2wt%と低いときには、不融化が十分でないため、ナノファイバー間に融着が見られた。SMDP濃度3wt%以上では直径200 nm程度のナノファイバーが形成している。また、いずれの試料においても、ナノファイバー表面にSMDPの分解により生成した塩に由来する細孔の形成が確認できる。

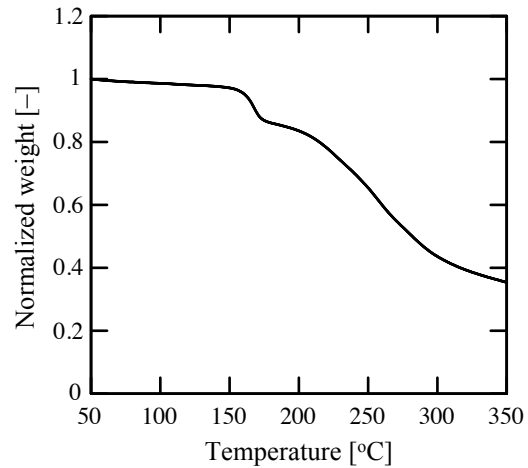


図4 PVA/SMDP ナノファイバーの空気中でのTGA測定結果(SMDP 3 wt%)

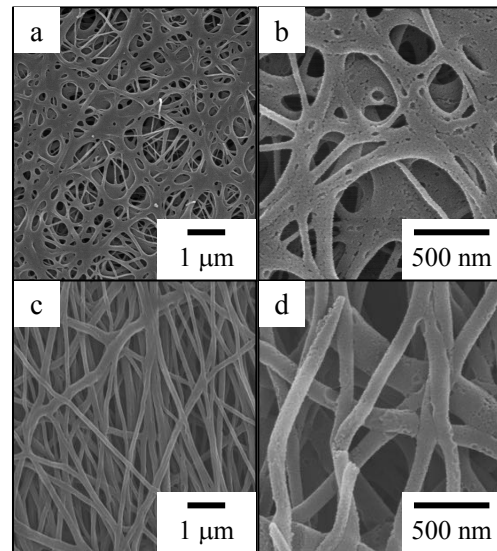


図5 カーボンナノファイバーのSEM像
(a, b) SMDP 2 wt%, (c, d) SMDP 4 wt%

細孔構造を解析するために窒素吸着測定を行った。得られた吸着等温線より求めたBET表面積とSMDP濃度の関係を図4に示す。いずれの試料も1000 m²/g以上の高い比表面積を示した。比表面積はSMDP濃度の増加に伴い減少する傾向がある。これはSMDPの分解により生じた塩を鋳型として形成された細孔以外に、不融化が不十分な箇所が熱分解し生じた細孔が存在し、その比表面積に及ぼす影響が大きいことを示唆している。

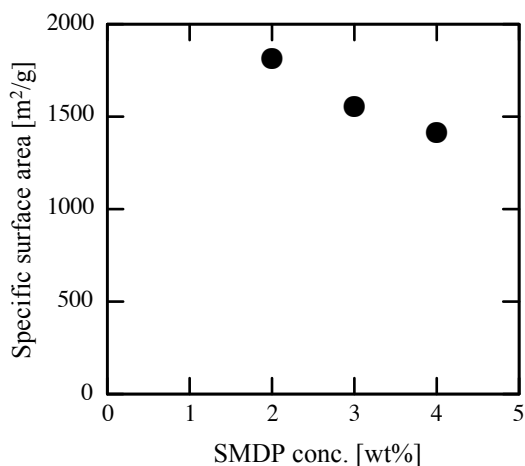


図 6 カーボンナノファイバーの比表面積と SMDP 濃度の関係

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 1 件)

- ① Shinsuke NAGAMINE、Takara MATSUMOTO、Yuta HIKIMA、Masahiro OHSHIMA、Fabrication of porous carbon nanofibers by phosphate-assisted carbonization of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers、Materials Research Bulletin、査読有、79 巻、2016、8-13
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.009>

[学会発表] (計 5 件)

- ① 平井陵太、長嶺信輔、リン酸系界面活性剤を不融化に用いた PVA からの多孔質カーボンナノファイバーの作製、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日、芝浦工業大学 (東京)
- ② 長嶺信輔、松本宝、大嶋正裕、ポリビニルアルコールを原料とした多孔質カーボンの創製、化学工学会第 82 年会、2016 年 9 月 7 日、徳島大学 (徳島)
- ③ Takara MATSUMOTO、Shinsuke NAGAMINE、Masahiro OHSHIMA、Fabrication of porous carbon nanofibers for electric double layer capacitor、Asian Workshop on Polymer Processing 2014、2014 年 11 月 20 日、墾丁 (台湾)
- ④ Takara MATSUMOTO、Shinsuke NAGAMINE、Masahiro OHSHIMA、Fabrication of poly(vinyl alcohol)-based porous carbon nanofibers and their application to electric double layer capacitors、International Symposium on Fiber Science and Technology 2014、2014 年 9 月 29 日、東京国際展示場 (東京)
- ⑤ Shinsuke NAGAMINE、Takara MATSUMOTO、

Masahiro OHSHIMA、Fabrication of porous carbon nanofibers by carbonization of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers、3rd International Conference on Electrospinning、2014 年 8 月 6 日、サンフランシスコ (米国)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

- ① 長嶺信輔、静電紡糸法による多孔質ナノファイバー、化学工学会関西支部 第 3 回技術シーズフォーラム出展、2014 年 10 月 22 日、大阪科学技術センター (大阪)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長嶺 信輔 (NAGAMINE、Shinsuke)
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：30335583

(2) 研究分担者

大嶋 正裕 (OHSHIMA、Masahiro)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：60185254

引間 悠太 (HIKIMA、Yuta)

京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50721362