

研究課題別評価

1 研究課題名：ナノプロセッシング技術による高性能ガス吸蔵体の創製

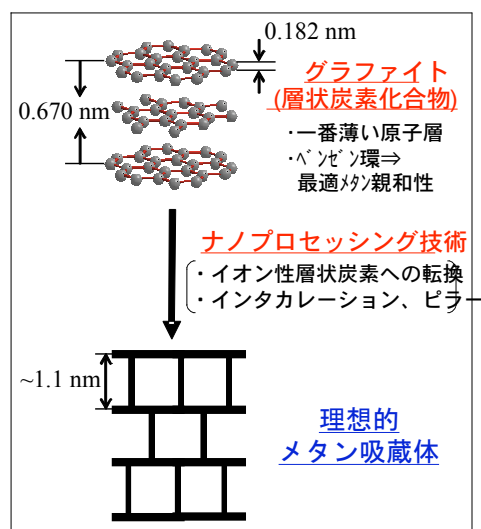
2 氏名：王 正明

3 研究の狙い：

種々のポアサイズ及び幾何構造を有する多孔質固体はガス吸蔵剤、吸着剤、触媒担体／触媒等として広く応用されている。これらの中の代表的なものとして、疎水性表面を持つ活性炭、活性炭素繊維等と、親水性に優れているゼオライト、シリカ等が周知されている。特に、ガス貯蔵剤としての多孔質固体は好適なポアの幾何構造及び表面特性が要求される。本研究は、地球上で膨大な蓄積量の一次エネルギー源で、二十一世紀のエネルギー利用及び環境問題に深く関わっているメタンガスの貯蔵をターゲットにしている。メタンガスは臨界温度が -82.5°C であり、室温より遥かに低く、室温において固体にも液体にもならず、流体という状態を取る。このようなガスは物理化学の分野では超臨界ガスと呼ばれている。超臨界ガスは水のような蒸気とは異なり、簡単に表面ないし多孔質固体に凝縮されて吸着・貯蔵されることができない。貯蔵量を高めるためには、理想的なポア構造と表面特性を与えて最適な固体—ガス相互作用をもたらすような吸蔵剤が要求されている。

メタン吸蔵体について様々な研究がなされてきた。例えば、モンテカルロシミュレーション等の理論計算の結果によると、ゼオライトなどの持つ円筒状のポアよりミクログラファイトを壁とするスリット状ポアの方がメタン貯蔵に有利である。メタン分子がミクロポア(ポアサイズが 2 nm 以下のポア、 $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)内で両側の壁分子からファンデルワールス力を受けて著しく増強された吸引ポテンシャル(ミクロポア場という)により吸着が促進されるため、貯蔵体としてはミクロポア的な多孔体であることが必須とされている。また、一枚のグラファイト層を壁とし、二分子層のメタンが充填できる大きさのポア構造がメタン貯蔵に最適とされている。一方、現存する吸着剤に対しても様々な研究がなされてきた。その中で、活性炭のメタン吸蔵量が一番大きいことが知られている。しかし、従来の活性炭やゼオライトのような吸着剤はハードでラフなプロセスで製造されており、メタンの理論最高充填率を満足するポア幾何構造形成の制御ができていない。実際の吸着剤はメタン吸蔵に殆ど寄与しないマクロポアやメソポア等の無駄なスペースを大量に含んでいることや結晶壁が厚いこと等の欠点があるので、活性炭やゼオライト等では吸蔵容量が制限される。

このように、壁の極めて薄いナノ構造体が空間的にガス吸着・貯蔵に有利にもかかわらず、その合成技術に関して系統的に研究されていない。本研究は、スキーム1の研究構想で示されるように、グラファイトのような壁の薄い炭素系層状化合物を前駆体として用い、インターカレーションやソフト化学的テンプレート法などのナノプロセッシング技術を駆使して、エネルギー資源の面において有用なメタン等の燃料ガスを配列吸着するのに好適な規



スキーム 1 研究構想

則的構造を有する吸蔵体を合成することを目標とする。このような吸蔵体は、空間をガス吸蔵に最大限生かすことができるため、海底メタンハイドレートの資源化において、メタンなどを輸送船で経済的に貯蔵・輸送することが可能となり、また、メタン、水素などを燃料とする自動車等に応用が期待され、これからのエネルギー問題の解決に貢献できる。

4 研究成果：

(1) インタカレーション・ピラー化手法によるグラファイトの多孔質化

粘土・層状金属酸化物を多孔質化させるためにインタカレーション・ピラー化の手法が一般的に用いられているが、中性壁を持つグラファイトにはこのような手法を単純には応用できなかった。従来、グラファイトの層間に金属、ハロゲン族ガス等の蒸気がある条件下でインタカレーションをしてステージ構造を持つ黒鉛層間化合物を生成することが知られているが、これらの構造物質は層間にインタカレート種を密に詰め込んだサンドイッチ構造を取っているため、ガス貯蔵できるような多孔質ではない。そこで、本研究ではグラファイトを液相酸化により粘土と同様な膨潤性を持つイオン性炭素層状化合物（グラファイト酸化物、GO と表す）へ転換させ、これにソフト化学的な手法を適用して炭素層間にシリカ架橋体を挿入させた後、更に炭化等の手法により層を再びグラフェン状に戻すという独自な方法を考案した。図 1 に示すように、グラファイト酸化物に「分散・層間予備拡張-加水分解法」を適用することにより、シリカネットワーク構造を架橋体とするグラファ

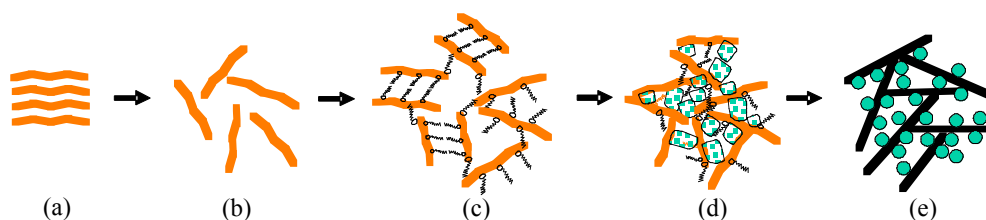


図 1 NPGCの作成手順

(a) GO、(b) アルカリ中に分散したGO、(c) 界面活性剤で層間拡張されたGO、
(d) GO層間に有機シリカ源の加水分解、(e) 550℃での炭化物

イト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite, NPGC と名付ける)を創製することに成功した。即ち、この複合体は、以下に示すコロイド・界面化学／ソフト化学的な手法と炭素化プロセス等を複合した手順で合成した：①グラファイト酸化物を弱アルカリ性溶液中に分散して単層に剥離したグラファイト酸化物ナノシートの安定コロイド系を作成した。②次に、長鎖界面活性剤を加え、界面活性剤のインタカレーションにより層間を予備拡張したグラファイト酸化物を固相状態で得た。③予備拡張した層間にテトラエトキシシラン(TEOS)を導入し、加水分解させ、シリカのネットワーク構造を作った。④さらに、不活性雰囲気下で加熱処理し炭素の層構造を保持しながら多孔化した。図 2 の高分解能透過型電子顕微鏡像で見られるように、550℃で炭化処理して得た多孔性複合体には一枚あるいは数枚の層の間に小さな粒子が形成され、ネットワーク構造の形成が確認される。ラマン分光法(図 3)、X 線光電子分光法(図 4)及び固体核磁気共鳴法(図 5)により、これらの層及び粒子が、それぞれ乱れ構造を持つ微小グラフェン構造体およびシリカ(SiO_2)粒子であることを確かめた。図 6 に示した 77 K における窒素吸着等温線を解析して得た複合多孔体の比表面積は $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、図 6 に示すようにメソポア（ポア半径：2 nm）を持つ

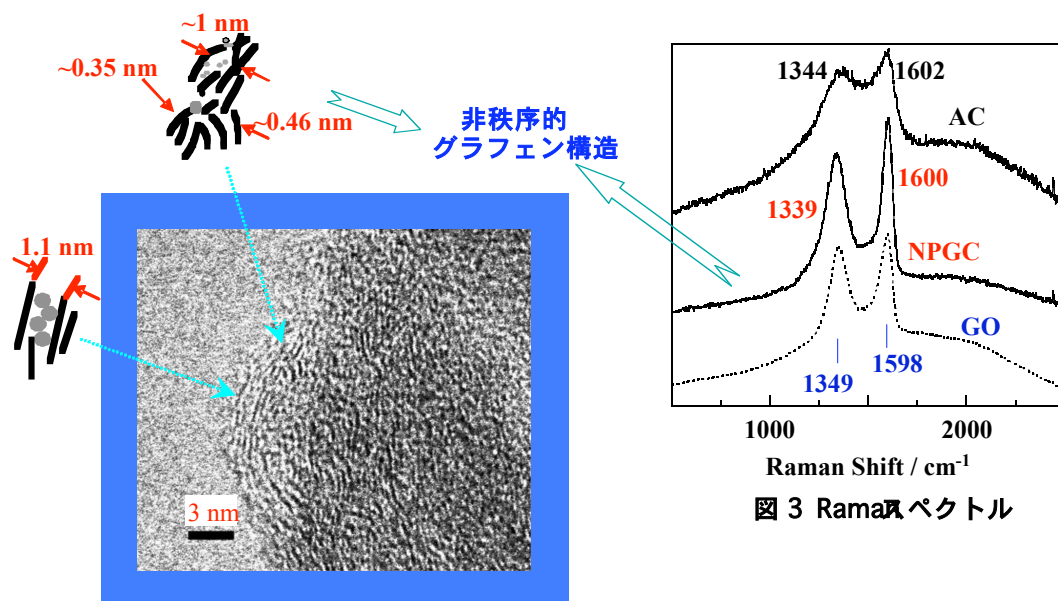


図 2 NPGCのTEM 像

図 3 Raman スペクトル

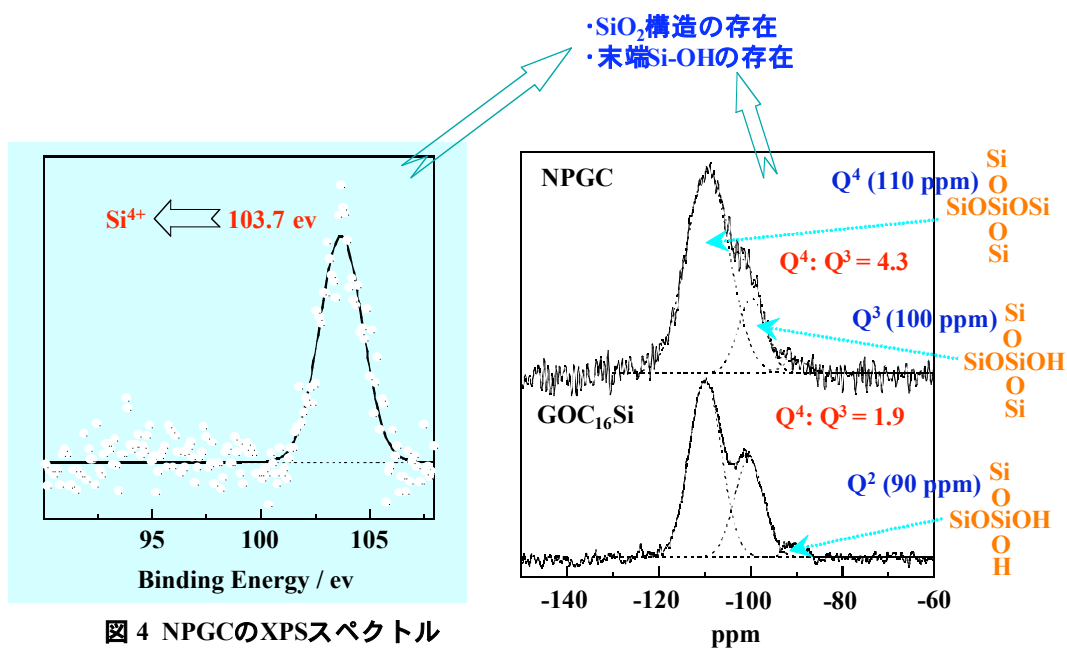


図 4 NPGCのXPSスペクトル

図 5 ²⁹Si MAS/NMR スペクトル

一方で、平均ポアサイズが 1.1 nm であり、よりブロードな細孔径分布のマイクロポアも同時に含有している。更に、この多孔性複合体の水に対する親和性は親水的なシリカゲルと疎水的な活性炭の中間にあり、特殊吸着剤や触媒として利用が期待される。

(2) グラファイト様複合体の合成条件の探索

上述の多孔性複合体はメタン貯蔵にフィットするようなポアサイズを持つマイクロポアを含有する一方、大部分のポアがメソポア性質であるため、ゼオライト類と類似なメタン吸着量しかを示さなかった。メタン吸着性能のさらなる向上を図るため、規則層状構造からなるポア構造を創出する必要があった。そこで理想構造を持つ吸蔵体を創出するための知見を得るために、グラファイト様複合体の合成条件としてグラファイト酸化物の分散条件、層間予備拡張に用いた界面活性剤の種類と濃度、加水分解の条件などを詳細に検討し、この方法による多孔化メカニズムを解明した。

まず、グラファイト酸化物への異なる鎖長のアルキルトリメチルアンモニウム(C_8 - C_{18})イオンのインタカレーション特性を検討した。図 7 に層間拡張したグラファイト酸化物の X 線回折パターンを示す。層間距離が界面活性剤の鎖長に比例して増加する一方、分子間疎水性相互作用がより小さい、短い鎖長を持つ界面活性剤は層間に取り込まれる量が大変少ない。これはグラファイト酸化物の高い層表面電荷密度を反映したもので、通常の粘土（層状シリケートなど）と異なる性質であった。更に、異なる鎖長の界面活性剤で合成した複合体の多孔性は図 8 に示した窒素吸着等温線からわかるように、界面活性剤の鎖長と単純に比例せず、最適鎖長が存在することが分かった。これは、複合体の多孔性がグラファイト酸化物の拡張された層間距離の大きさに関係する一方、拡張された層間の疎水性となんらかの関係を持つことを示唆した。後者の関係は、図 9 に示すような、複合体の比表面積とグラファイト酸化物の層間に含有する界面活性剤の量の関係からもわかる。また、層間の乾燥状態と多孔性の関係を合わせて検討すると、複合体の比表面積が層間に取り込まれる SiO_2 の量と比例することが分かった(図 9)。従って、適当な長さの鎖長と濃度を持つ界面活性剤を用いることで、層間距離を拡張できる一方で、層間を完全に疎水化させず、TEOS 加水分解に必要な親水性空間もある程度残しておくことが比表面積の高い複合体を生成するのに必要であることを示唆した。一方、層間予備拡張に用いる前段階のグラファイト酸化物の分散条件(図 1(b))、その後段階の TEOS 加水分解条件(図 1(d))を検討した結果、それぞれ最適な条件が存在することが分かった。以上を総合して、図 10 に示すようなコロイド界面化学的な要素が複合体の多孔性を決定することが説明できる。

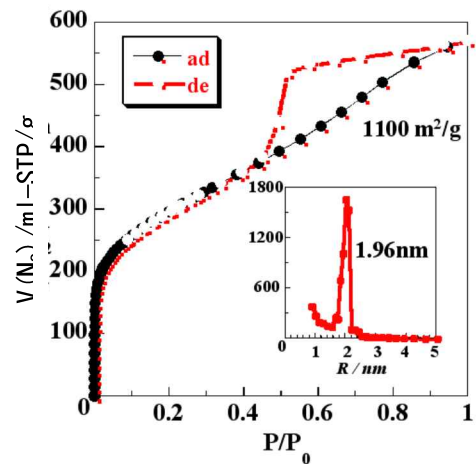


図 6 NPGC の 77K における窒素吸着等温線及びポアサイズ分布

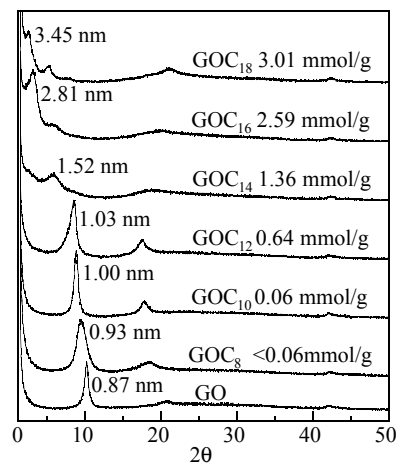


図 7 GO と GOC_{8-18} の XRD パターン

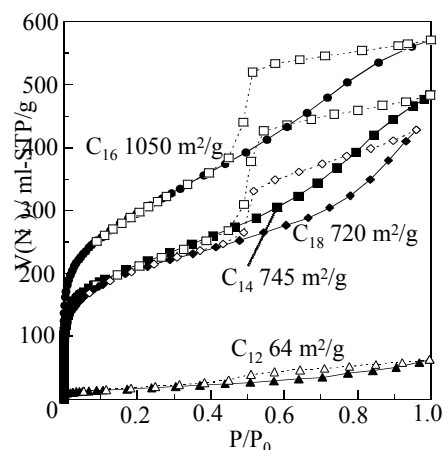


図 8 77K における窒素吸着等温線

TEOS の使用量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が増大するに従って、層間距離が次第に増加し、22 以上になると回折ピークがブロードになった。これは過剰量の TEOS 液体中において TEOS 分子が層間に取り込むと同時にグラファイト酸化物の層が容易に剥離してしまったことを示唆している。メカノケミカル法で TEOS を挿入したサンプルを長時間空气中に放置しても、一部の TEOS が層間から蒸発することによる重量減少があるものの、層状規則構造は保持されていることが確認されている。図 13 に示す拡散反射赤外分光法の測定結果から、層間に固定化される TEOS の部分が加水分解してシリカネットワーク構造を成していることが分かった。また、TEOS の仕込み量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が小さい時に形成されたシリカネットワーク構造が限定的な場所にあり、周囲にカーボンに囲まれ、カーボンの層と十分な複合構造を取っているのに対し、TEOS の仕込み量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が大きいときにはシリカネットワーク構造がより発達していることが分かった。図 14 に示した通り、この方法により得られた複合体の中に一定重量割合(最大約 55%)のシリカを取組むことができ、高い比表面積を持つものを作ることができた。

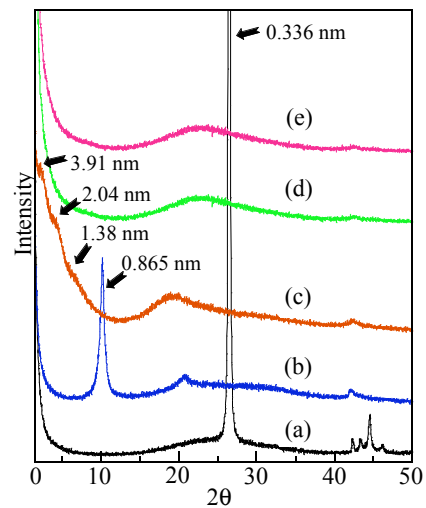


図 12 (a)graphite、(b)GO、(c)GOC₁₆、(d)GOC₁₆S、(e)複合体の XRD パターン

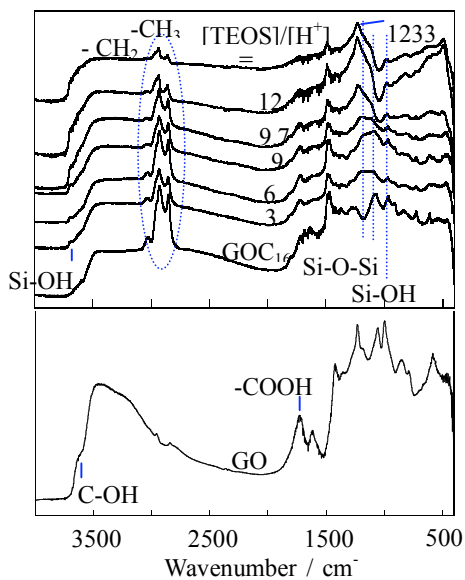


図 13 拡散反射赤外吸収スペクトル

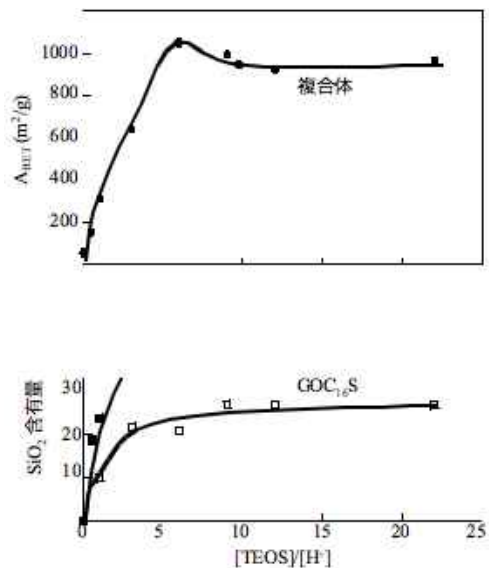


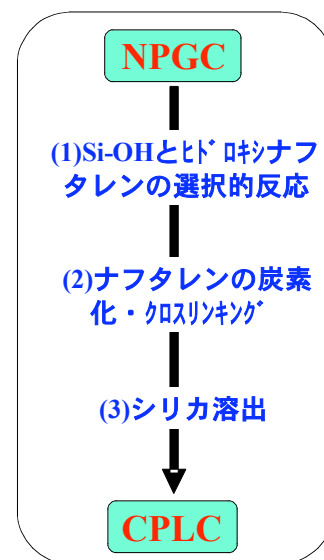
図 14 TEOS 仕込み量と SiO₂ 含有量、比表面積の関係

試み b)では、アルキルトリメチルアンモニウム塩以外の層間予備拡張剤として、酸塩基反応が可能な長鎖アミン類、水素結合で相互作用する長鎖アルコール類を用いた。これらの

拡張剤は大変にグラファイト酸化物の層間にインタカレーションして、規則層状構造を形成するが、有機溶媒を用いて挿入反応を行うために、アルキルトリメチルアンモニウム塩を用いる場合に比べ、層空間がより疎水性になり、最終生成物の複合体はそれほど高い多孔性を示さなかった。このような問題を解決するため、現在、水相からジアミン類をインタカレーションすることやグラファイト酸化物の層と化学結合できるような拡張剤を用いる試みを進行している。

(4)炭素ピラーを持つ新規ナノポーラス層状炭素化合物の開発

メタンなどの有機燃料ガスに対する貯蔵能力を向上するため、上述のようなポア構造の制御を行うだけでなく、表面特性の制御も必要になる。本研究は NPGC を鋳型に、層間有機ポリマー修飾-炭化-シリカ溶出の手順により、炭素の層状ポア構造を保ちながらメタン貯蔵に不利な親水性のシリカ成分を取り除く方法論を確立した。ここで、炭素の層状ポア構造を保つため、厚みの薄い添加炭素を架橋体として NPGC のシリカ粒子の周りに形成させる方法を採用した。合成手順はスキーム 2 に示す。NPGC は炭素層間にシリカのネットワークが架橋体を形成している構造を取るため、架橋体粒子の末端シラノール基と選択的エステル化反応によってヒドロキシナフタレンを架橋体表面に付着させ、未反応のヒドロキシナフタレンを溶媒洗浄し、高温においてヒドロキシナフタレン間で縮合反応を起こし、架橋体粒子の表面だけを覆う極めて薄い炭素層の膜を作る。次いで、シリカを強酸或いはアルカリで溶出して、層の極めて薄い炭素の構造体をピラーとする新規ナノポーラス層状炭素(Carbon-Pillared Layered Carbon, CPLC と表す)を合成する。図 15 に鋳型の NPGC 及びそこから得られたCPLCの走査型電子顕微鏡像を示す。



スキーム 2 CPLC の合成手順

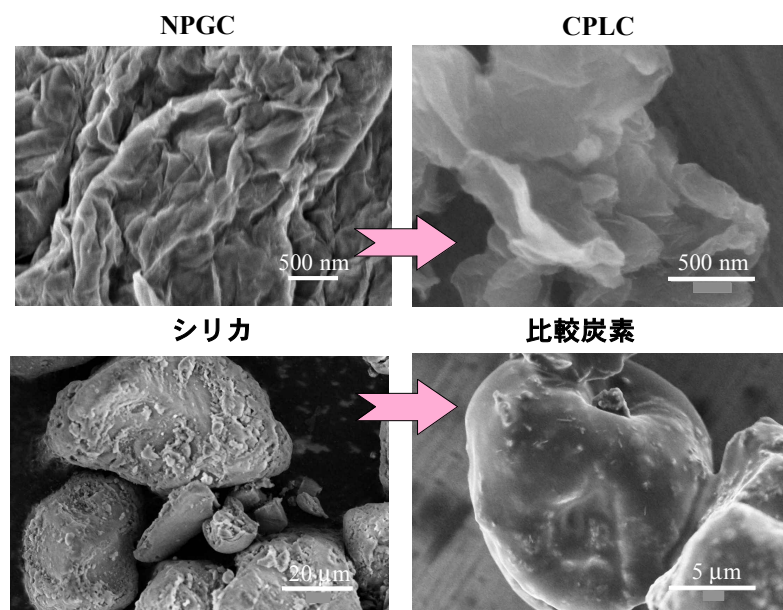


図 15 FE-SEM 像

一方、比較のために市販の多孔質シリカゲルのみを鋳型とし、同様な手順で得られた炭素(比較炭素)の走査電顕像も図 15 に示す。比較炭素が鋳型のシリカゲルの粒子形状をインプリントしているのに対し、CPLC は鋳型の NPGC と同様な板状形状をしている。炭素の層状構造が基本的な構造単位を成しているためにこのようなモフォロジーをもたらしたと考えることができる。図 16 に CPLC、NPGC、比較炭素とポリマー処理なし炭素(ヒドロキシナフタレン処理なしでシリカを溶解して得た炭素)の低温窒素吸着等温線を比較している。CPLC の窒素吸着量が鋳型 NPGC よりも高く、比較炭素のそれは CPLC の半分にすぎない。一方、ポリマー処理なし炭素は殆ど非孔質である。従って、添加炭素が架橋体の役割を果たし、NPGC の多孔性をもたらしたものと結論できる。

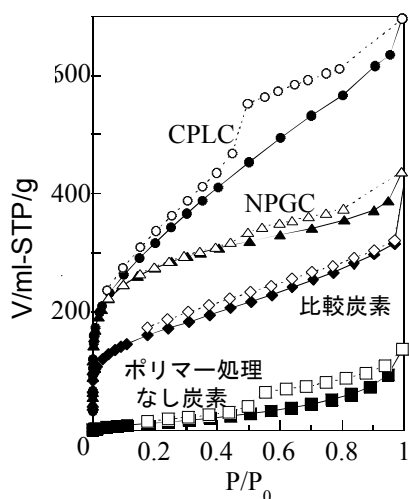


図 16 77K における窒素吸着等温線

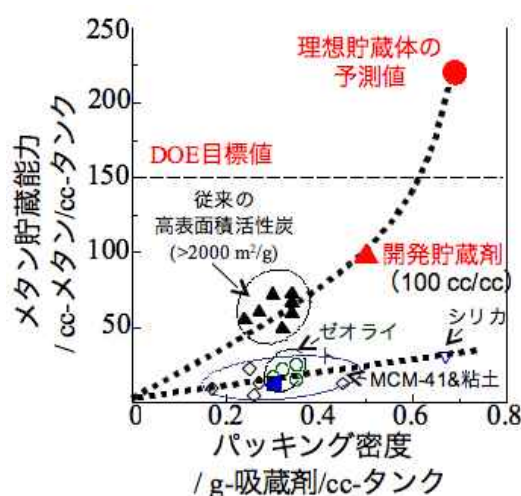


図 17 メタン貯蔵能力の比

また、CPLC は最高で $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有しており、メソポーラス性質を持っているが、他の無駄なポアスペースがないため、通常の粉末多孔質炭素と比べてパッキング密度が大きい。実用的な観点からこの多孔体のメタン貯蔵量を、外表面を除いた理想系で評価すると、 $100\text{cc}/\text{cc}$ 前後となり、図 17 に示した通り、粉末状態で比較する場合市販の高比表面積活性炭($>2000\text{m}^2/\text{g}$)、ゼオライト、粘土などより優れていることが分かった。

5 自己評価：

本研究は理論計算で決められた理想的なガス吸蔵体を目指して、ナノプロセッシング技術を駆使して一枚の原子層を持つグラファイトを前駆体にグラファイト様多孔質複合体を創製するための方法論を始めて確立し、合成条件から成孔化メカニズムを解明し、規則層状構造を作り出すための方針と見込みを得ることができた。また、有機燃料ガスとの表面親和性を向上するため、親水性な成分の代わりに薄い層の炭素架橋体を添加することによる層状炭素化合物の多孔化にも成功した。現在得られた炭素ピラーを持つ多孔質層状炭素化合物のメタン貯蔵能力は合理的なレベルに達しており、市販の粉末状高表面積活性炭($>2000\text{m}^2/\text{g}$)、ゼオライト、粘土等よりも優れている。

このように本研究によって、独自の手法による実用的燃料ガス吸蔵体を創出するための設計法を確立し、それを実証することができた。本研究の成果は多数の特許出願を果たしており、将来に於ける実用化の土台を構築できた。また、国際一級誌に学術論文として多数登載され、招待講演及び受賞を受けられるなど学会からも高く評価されている。

6 研究総括の見解：

世界のエネルギー問題を解決する選択肢の一つにメタンガス等の高密度吸蔵法の開発がある。本研究はカーボンのナノメートルスケールでの多孔質構造の作成法を開発することを目標に、グラファイトを出発物質としてグラファイト酸化物を作り、さらにシリカネットワークを架橋対とするグラファイト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite = NPGC)を作った。さらに層間有機ポリマー修飾、炭化、シリカ溶出の手順を踏むことによってメタン吸蔵に不利なシリカ成分を取り除く方法を確立した。この結果層の極めて薄い炭素の構造体をピラーとするナノポーラス層状炭素 (Carbon-Pillared Layered Carbon=CPLC) が生成された。基礎測定をもとにメタン吸蔵能力を推定すると活性炭やゼオライトを上回る性能に達していた。開発したプロセスは当初に予想していた方法とは異なり、また、多孔質構造の規則性はまだ完全なものとはいえないが、プロセスを変更する毎に各種の微視的な評価を行って上記の作成法へと絞り込んだ一貫性の高い研究であり、性能値のみならず途中で得られた知見も貴重である。研究成果は 5 件の原著論文、6 件の特許にまとめられ、招待講演、学術奨励賞の対象となっている。全体として期待を上回る成果と判断します。

7 主な論文等：

(1) 論文

- ①A Novel Nanoporous Graphitic Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, M. Xue, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Commun.*, 1696-1697 (2002).
- ②Intercalation of Organic Ammonium Ions into Layered Graphite Oxide, Z. Liu, Z. -M. Wang, K. Ooi, *Langmuir*, 18, 4926-4932 (2002)
- ③Surfactant-Mediated Synthesis of a Novel Nanoporous Carbon-Silica Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, K. Shishibori, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, 15, 2926-2935 (2003).
- ④ Synthesis and Adsorption Characteristics of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, Y-H. Chu, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Adsorption*, in press.
- ⑤Synthesis of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites by a Mechanochemical Intercalation Approach, Y-H. Chu, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Langmuir*, 21, 2545-2551(2005).

(2)特許

出願件数 5 件

①発明者：王正明,星野尾恭美子, 大井健太

発明の名称：新規メソポーラス炭素構造体の製造法

出願人：独立行政法人 科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2004-210583(平成 16 年 7 月 29 日)

出願番号（出願日）：特願 2002-381293(平成 14 年 12 月 27 日)

②発明者：王正明, 松尾 吉晃, 大井健太

発明の名称：グラファイト酸化物の層間拡張方法、及びそれを用いる含炭素多孔体複合材料の合成

出願人：独立行政法人 科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2004-217450（平成 16 年 8 月 5 日）

出願番号（出願日）：特願 2003-4964（平成 15 年 1 月 10 日）

③発明者：王正明, 星野尾恭美子, 山岸美貴

発明の名称：新規な炭素系の炭化水素の吸蔵体及びその製造法

出願人：独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2005-47737（平成 17 年 2 月 24 日）

出願番号（出願日）：特願 2003-205003（平成 15 年 7 月 31 日）

他に出願中 2 件

(3)学会発表

国際学会 7 件、国内学会 11 件、招待講演（国内）1 件

(4)受賞

(財)エレキテル尾崎財団源内賞奨励賞、王 正明、2003