



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	精密制御可能なマイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有する炭素材料の開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	森, 武士
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12799号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65398
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Takeshi_Mori_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 森 武士

主査 教授 増田 隆夫
審査担当者 副査 教授 福岡 淳
副査 教授 向井 紳

学 位 論 文 題 名

精密制御可能なミクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有する炭素材料の開発

活性炭に代表される多孔質炭素は、化学工業や環境工学、エネルギー貯蔵の分野などにおいて広く利用されている。こうした用途における多孔質炭素の性能は、細孔径や容積に代表される細孔構造に大きく依存するため、その細孔構造を精密に制御できる技術の確立が求められている。しかし、天然物を前駆体として多孔質炭素を製造する場合、多孔質炭素の細孔構造は前駆体の構造により一意に決定されてしまうため、これらの精密な制御を行うことが容易ではない。したがって、使用目的に応じた材料の設計方針を立てることが困難であった。一方で、樹脂などの合成物を前駆体として多孔質炭素を製造する場合、細孔構造に大きな影響を与える前駆体を合成する段階から構造制御を行うことができ、単一の出発原料から多様な細孔構造をもつ多孔質炭素を作り分けることができる。既報では、レゾルシノール-ホルムアルデヒドの有機ゲルを前駆体としたカーボングエルと呼ばれる多孔質炭素が、細孔径・容積を精密に制御できる材料として知られている。しかし、カーボングエルの製造方法単独では、その制御範囲がメソ孔領域（2－50 nm）に限定されてしまうため、制御範囲を拡張するためには、他の手法との組み合わせが必要とされる。本論文では、カーボングエルの製造方法に、賦活法と鑄型法と呼ばれる手法を組み合わせることで、ミクロ-メソ-マクロ孔の階層構造をもつ炭素材料を作製する手法と、これらをそれぞれ独立に制御する手法の確立を目指した。

第1章では、既報の多孔質炭素の製造技術・細孔構造の制御技術と問題点について概説するとともに、これを受けて本論文の研究目的を述べた。

第2章ではカーボングエルの製造方法とガス賦活法を組み合わせることにより、カーボングエルの超高表面積化およびミクロ孔容積の制御方法について検討した。メソ孔径の異なる4種類のカーボングエルの賦活効率を評価したところ、細孔径が数十 nm 程度のメソ孔が導入されていれば、アルカリ賦活活性炭に匹敵する超高表面積化を達成できることがわかった。さらに、賦活品の細孔特性を解析したところ、賦活反応はミクロ孔が優先的に発達する工程・発達したミクロ孔の拡張と外表面での炭素消費を伴う工程の2段階のプロセスを経て進行していることが判明した。作製された賦活カーボングエルは非常に高い表面積を有しながらも、ディスク状モノリスとしての成型体を維持していたため、電気二重層キャパシタ用のバインダーフリー電極としての利用を検討した。

第3章では、第2章で確立されたガス賦活法に加え、鑄型法をカーボングエルの製造方法に組み込むことで、ミクロ孔・メソ孔・マクロ孔の独立制御が可能な炭素材料の作製を目標とした。まず、ミクロ-メソ孔の階層構造をもつカーボングエルに対し、熱可塑性樹脂の粒子を鑄型に用いてマクロ孔を導入

し、その径と容積を制御する検討を行った。結果、鑄型粒子の径・添加量をパラメータとして、カーボンゲルに由来するゲル構造にほとんど影響を与えることなく、マクロ孔径・容積を広範囲で制御が可能であることがわかった。更に、鑄型法においても原料ゾル中の触媒濃度、賦活度をパラメータとしてメソ孔径・ミクロ孔容積の制御を行うことができることが判明した。

第2, 3章の結果から、カーボンゲルの製造方法に賦活法・鑄型法を組み合わせることで、それぞれが独立に制御できるミクロ-メソ-マクロ孔をもった炭素材料の作製が可能であるという結果が示された。この結果を踏まえ、第4章では、ガス賦活の炭素前駆体として、レゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルの代わりに、汎用的な活性炭の原料であるフェノール樹脂を用い、非常に低いコストで超高表面積な活性炭を製造する検討を行った。熱可塑性樹脂を鑄型としてフェノール樹脂由来炭素に連続孔を導入し、この炭素化物をガス賦活することによって、アルカリ賦活活性炭に匹敵する超高表面積化を達成できることがわかった。また、種々のモルフォロジーを有するフェノール樹脂系の活性炭との賦活挙動を比較し整理したところ、第2章で議論の対象となった拡散パスのサイズに加え、前駆体炭素の「賦活侵入深さ L_{depth} 」という新たな因子が賦活効率を支配していることが明らかとなった。

第5章では、以上の結果を総括し、今後の展望について述べた。

これを要するに、著者はミクロ-メソ-マクロ孔の階層構造をもつ炭素材料を作製する手法と、それぞれの階層の構造を独立に制御する手法を確立し、また得られた知見を活用して安価な原料から超高表面積活性炭を製造することに成功しており、材料化学工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。