



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12799
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65399
Type	doctoral thesis
File Information	Takeshi_Mori.pdf



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

Development of carbon materials
with a highly tunable hierarchical pore system of
micro-, meso- and macropores

2016 年

北海道大学大学院 総合化学院

総合化学専攻

森 武士

目次

第1章 序論	1
1.1. 炭素材料	1
1.2. 多孔質炭素	3
1.2.1. ミクロ孔性炭素.....	4
1.2.2. メソ孔性炭素.....	6
1.2.3. マクロ孔性炭素.....	8
1.3. 活性炭の製造方法	10
1.3.1. 物理賦活法.....	10
1.3.2. 化学賦活法.....	11
1.4. カーボンゲルの製造方法.....	13
1.4.1. ゼルゲル重合.....	14
1.4.2. 乾燥.....	16
1.4.3. 炭素化.....	17
1.5. 本論文の目的と内容.....	18
第2章 ガス賦活法による超高表面積カーボンゲルモノリス体の合成と応用	26
2.1. 背景	26
2.2. 実験	28
2.2.1. 試薬.....	28
2.2.2. 試料作製.....	28
2.2.3. 分析法と評価法.....	30
2.3. 結果と考察.....	32
2.3.1. 賦活前駆体カーボンゲルの細孔構造解析.....	33
2.3.2. メソ孔径が炭酸ガス賦活効率に与える影響の評価.....	35

2.3.3. 炭酸ガス賦活カーボンゲルの細孔構造解析	37
2.3.4. 水蒸気賦活法による超高表面積カーボンゲルモノリス体の作製	39
2.3.5. 超高表面積カーボンゲルモノリス体の電気二重層キャパシタ特性評価	42
2.4. まとめ	44

第3章 熱可塑性樹脂を鋳型に用いたマイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有するカーボンゲルの合成

3.1. 背景	47
3.2. 実験	48
3.2.1. 試薬	48
3.2.2. 試料作製	48
3.2.3. 分析法と評価法	50
3.3. 結果と考察	53
3.3.1. PMMA 鋳型カーボンゲルのバルク形状の観察	54
3.3.2. PMMA 鋳型カーボンゲルのマクロ孔容積制御	55
3.3.3. 通気試験によるマクロ孔の連続性の評価	58
3.3.4. PMMA 鋳型カーボンゲルのマクロ孔径制御	60
3.3.5. PMMA 鋳型カーボンゲルのメソ孔径制御	65
3.3.6. PMMA 鋳型カーボンゲルのマイクロ孔容積制御	67
3.3.7. PMMA 鋳型カーボンゲルの電気二重層キャパシタ特性評価	70
3.4. まとめ	71

第4章 熱可塑性樹脂を鋳型に用いたマイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有するフェノール樹脂由来炭素の合成

4.1. 背景	75
4.2. 実験	76
4.2.1. 試薬	76
4.2.2. 試料作製	77

4.2.3. 分析法と評価法.....	77
4.3. 結果と考察.....	81
4.3.1. PMMA-フェノール樹脂複合体の評価	81
4.3.2. 賦活前駆体 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の細孔構造解析.....	83
4.3.3. 炭酸ガス賦活 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の細孔構造解析.....	85
4.3.4. L_{depth} が炭酸ガス賦活効率に与える影響の評価	88
4.3.5. L_{depth} がマイクロ孔の「実質的な長さ」に与える影響の評価.....	90
4.4. まとめ.....	93
第5章 結論.....	96
謝辞.....	99

第 1 章

序論

多孔質炭素は化学工業や環境工学、エネルギー分野などにおいて広く利用されている。これらの用途において、多孔質炭素の細孔構造は性能に決定的な影響を与える因子である。しかし、既存の技術では天然物・合成物のどちらを出発原料としても、多孔質炭素の細孔構造を精密に制御することは容易ではなかった。そのため、細孔構造の観点から、使用目的に応じた多孔質炭素の設計方針を立てることは困難であった。本論文では、独立制御可能なマイクロ・メソ・マクロ孔の階層構造を有する新規な多孔質炭素の開発を目的とする。更に、開発した多孔質炭素が細孔構造と性能の関係性を解明するための「モデル物質」として適した物性を有していることを示す。

1.1. 炭素材料

炭素原子は、第 14 族の原子の中でも原子番号が最も小さいため、隣接する炭素原子と強い共有結合を形成する。加えて、炭素原子には 4 個の価電子が存在するため、炭素原子間には sp^3 混成軌道、 sp^2 混成軌道、 sp 混成軌道からなる安定した結合が形成される。これらの共有結合の組み合わせにより、炭素材料にはダイヤモンド¹、グラファイトやフラーレン²、カルビン³といった多彩な同素体が存在する。これらの結合様式によって炭素材料の物性は大

大きく異なり、炭素材料は高い耐熱性、耐食性、電導性、伝熱性を有する、熱膨張率が低い、軽量である、多孔質性であるなどの特徴から⁴、化学工業、環境工学、エネルギーなどの分野で利用されている⁵。上記の様な共有結合の結合様式に加え、炭素材料の基本構造である多環芳香族炭化水素の積層体（ミクログラファイト）のサイズや配向性もまた、炭素材料の物性を支配する因子の一つである⁵。こうした因子による物性の違いは、 sp^2 混成軌道を主体として共有結合した炭素材料によく見られる。代表例としては、人造黒鉛（面配向）、炭素繊維（軸方向）、カーボンブラック（点方向）などが挙げられる。人造黒鉛はリチウムイオン二次電池の電極材料など、炭素繊維は複合樹脂の補強材など、カーボンブラックは塗料やインクなどに用いられている。一方で、炭素材料の中には、配向性を持たず、ミクログラファイトが不規則に積層した構造をもつ活性炭のような材料も存在する。活性炭に特徴的な性能の一つである分子の吸着機能は、こうした不規則に積層したミクログラファイトの間隙（細孔）に由来するものである。そのため、活性炭の細孔構造について情報を得ることは、活性炭の性能を知るための重要な手掛かりであり、その工業的な応用には必要不可欠な技術であると言える。

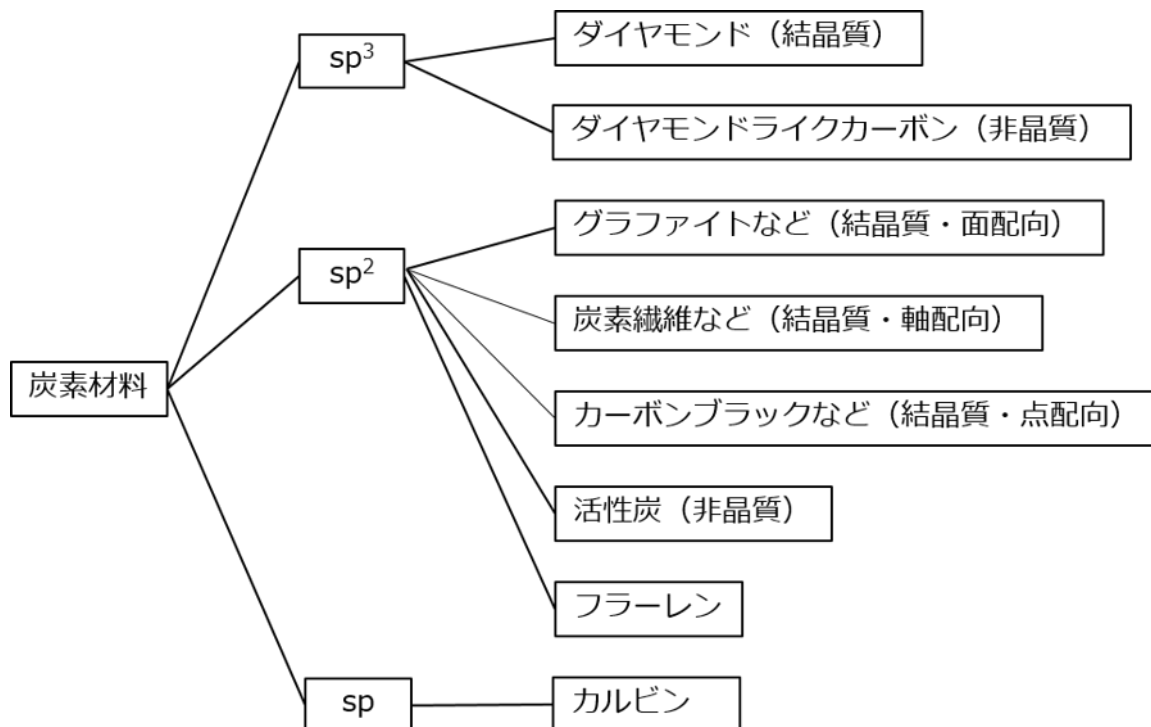


Fig 1-1. 炭素材料の分類.

1.2. 多孔質炭素

活性炭をはじめとする多孔質材料の細孔は、そのサイズによって発現する機能が大きく異なることが知られている。国際純正・応用化学連合 (IUPAC) は、細孔のサイズによって以下のような分類を提案している⁶。

- ・ミクロ孔: 直径・幅が 2 nm 以下の細孔
- ・メソ孔 : 直径・幅が 2-50 nm の細孔
- ・マクロ孔: 直径・幅が 50 nm 以上の細孔

炭素材料の場合、ミクログラファイトの間隙に由来する空間が、物質の吸着量を支配するミクロ孔に相当し、これらの集合組織の形状に由来する空間が吸着速度を支配するメソ孔やマクロ孔に相当する。多孔質炭素が有する細孔構造 (サイズ・量・形状など) は、炭素の性能を決定づける重要な因子の一つであるため、これらの制御技術は、炭素材料を工学的に応用するにあたって必要不可欠な技術であると言える。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大きく依存するため、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、使用目的に応じて炭素材料の設計方針を立てることが困難であった。一方で、合成物から多孔質炭素を製造する場合、前駆体を合成する段階から構造制御を行うことができるため、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製造することができる。本節では、上記した IUPAC による細孔構造の区分に従い、これまでに報告されている多孔質炭素の製造技術・細孔構造の制御技術について概説するとともに、これらの応用例を紹介する。

1.2.1. ミクロ孔性炭素

本項では、ミクロ孔に着目した炭素材料の製造技術について概説する。ミクロ孔に相当するサイズのナノ空間では、細孔壁が吸着分子（吸着質）に対してファンデルワールス力による極めて大きな安定化作用を及ぼす。そのため、流体中に吸着質が極めて低い濃度または圧力で存在していても、吸着質は細孔壁を覆うように吸着するのではなく、多分子層的に吸着する。この現象は体積充填（ミクロ孔充填）と呼ばれ、ミクロ孔を多く有する多孔質材料が吸着機能をもつ所以である⁷。

(a) 活性炭

現在製品化されている活性炭の種類は多岐に渡るため、その詳細は 1.3 節で解説するが、一般的にはヤシ殻⁸⁻¹²・石炭¹³⁻¹⁵・木材^{16,17}・フェノール樹脂¹⁸⁻²¹などの炭素含有率の高い前駆体を熱処理し、得られる炭素化合物に賦活と呼ばれる細孔を導入する操作を行うことにより調製される。なお、本論文において「前駆体」という呼称は、炭素化合物を製造するために用いられる原料としての前駆体（ヤシ殻など）と、活性炭を製造するために用いられる炭素化合物としての前駆体を混同する危険性があるため、前者を「炭素前駆体」、後者を「前駆体炭素」と定義する。活性炭の細孔構造は前駆体炭素の種類や製造方法などに大きく依存するため、所望の構造をもつ活性炭を製造するためにこれらの条件を経験的に変えている。その一例として、種々の前駆体から製造された活性炭の細孔径分布を Fig.1-2 に示す²²。ヤシ殻

を原料とする活性炭は、マイクロ孔容積が比較的高度に発達しているため、溶剤の回収やガス吸着など、分子量の小さな物質を吸着する目的で利用される。一方で、石炭系活性炭はマイクロ孔容積と比較してメソ孔容積の割合が多く、浄水処理に使用される場合が多い。また、フェノール樹脂からは分子ふるい能を持つ活性炭も製造することができ、圧カスイング吸着によるガス分離に利用されている^{23,24}。

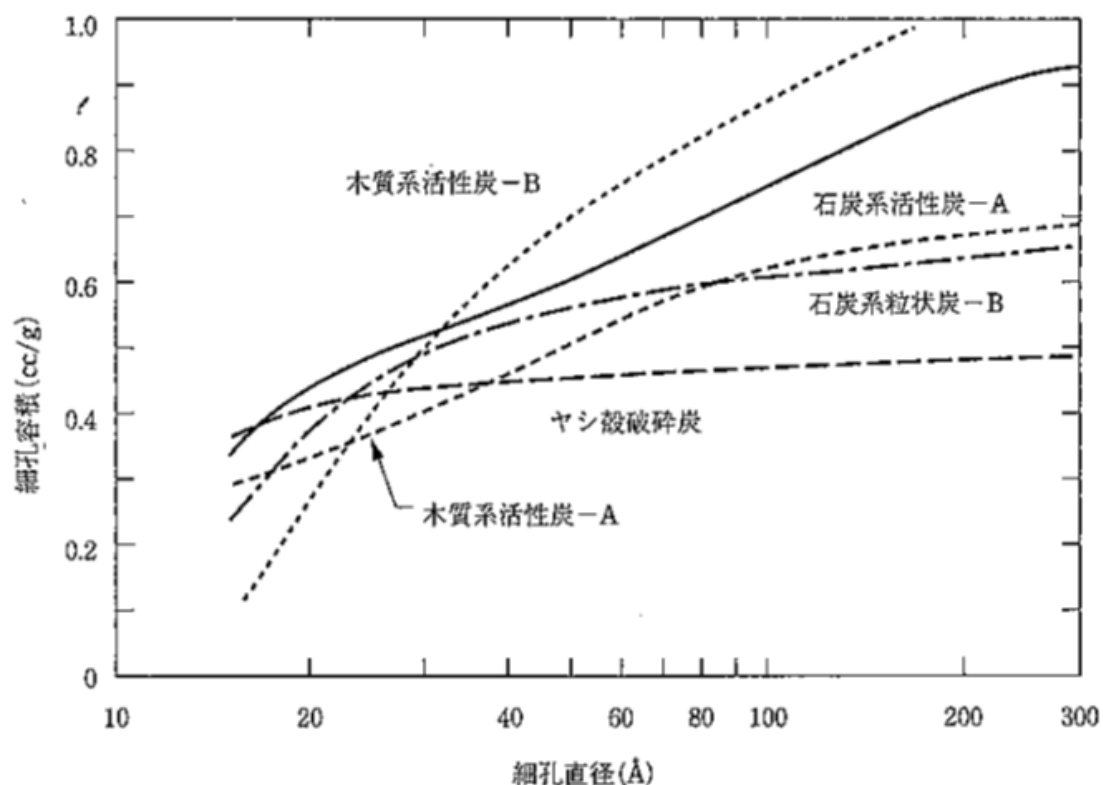


図2 活性炭の細孔分布曲線の例

Fig.1-2 種々の原料から調製された活性炭の細孔径分布²².

(b) ゼオライト鑄型炭素

Kyotani らは、ゼオライトのマイクロ孔へCVD法などにより炭素を充填し、ゼオライトのみを溶出除去することで、非常に高い比表面積 ($>4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $>1800 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) を有する炭素材料 (ゼオライト鑄型炭素、ZTC) を製造できることを報告している²⁵⁻²⁷。ZTCは、ゼオライトの結晶構造に由来する秩序だったマイクロ孔を有することから、吸着質の迅速な物質移動が可能である。この特異的な細孔構造を活かし、ZTCの用途として、高出力電気二重層キャパ

シタ電極としての利用が研究されている^{28,29}。さらに、ZTCは応力により容易に変形する柔軟な骨格構造を有することが判明しており、応力の印加により可逆的に細孔径を制御できることが報告されている³⁰。

(c) カーバイド由来炭素

Gogotsiらは、カーバイドを加熱条件下で塩素処理すると、金属成分が塩素化合物のガスとして抽出され、径が均一なマイクロ孔を有する炭素（カーバイド由来炭素, CDC）を製造できることを報告している^{31,32}。塩素処理の温度や前駆体カーバイドの種類を変えることで、CDCの細孔径をオングストロームオーダーで制御することが可能である。製造工程において毒性の高いハロゲンを使用しなければならないため、環境負荷が大きく製造コストが高いことから、細孔構造と材料の性能の関係性を調査するための「モデル物質」として利用されているのが現状である³³⁻³⁵。

1.2.2. メソ孔性炭素

本項では、メソ孔に着目した炭素材料の製造技術について概説する。メソ孔のサイズに相当する空間は、吸着質がマイクロ孔に到達するための拡散経路としての役割を有していることから、吸着の速度的な性質を支配する。また、メソ孔内には湾曲した気-液界面が形成されるため、通常の飽和蒸気圧 p_0 よりも低い圧力で吸着質が凝縮することができる³⁶。従って、吸着質の種類によっては、メソ孔は吸着速度だけでなく吸着量に寄与する場合もある。メソ孔内における分子の凝縮圧 p は、メソ孔の半径 r_p に依存し、その挙動はKelvinの式(1-1)に従って変化する。

$$r_p = \frac{2v\gamma\cos\theta}{RT\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad (1-1)$$

(v : 吸着質の分子容、 γ : 吸着質の表面張力、 R : 気体定数、 T : 温度)

(a) カーボンゲル

Pekala らは、レゾルシノールとホルムアルデヒドから合成される RF ゲルを炭素前駆体とし、これを熱処理することで、炭素ナノ粒子が凝集・結合した構造を有する炭素材料（カーボンゲル, CG）の製造方法を報告した³⁷⁻⁴⁰。CG は、比較的高い表面積 ($500-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) と物質移動に有利なメソ孔のネットワーク構造を有しているため、電気二重層キャパシタなどの電極材料として利用する研究が盛んに行われている⁴¹。CG の製造工程は、原料調製・エー징・溶媒置換・乾燥・炭素化と複数の操作を要するが、この事は同時に細孔構造を制御できる因子を多く含んでいることを意味している。実際に、各操作におけるパラメータを制御因子とし、所望の細孔構造を持ったカーボンゲルを作り分けることが可能である。その詳細については 1.4 節にて解説するが、出発原料の組成を変えることにより細孔径・容積を制御するアプローチが一般的である⁴²⁻⁴⁴。更に、レゾルシノールの代替原料として、より安価な原料であるフェノールを出発物質として用いても、同様のゲル構造をもつカーボンゲルの作製が可能である⁴⁵。

(b) MgO 鋳型炭素

Inagaki らは、酸化マグネシウムと熱可塑性樹脂 (PVA, PET など) の混合物を熱処理し、酸化マグネシウムを化学処理によって溶出除去することによって、高い比表面積 ($\sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) と狭い細孔径分布をもった中空状の炭素ナノ粒子 (MgO 鋳型炭素) を作製できることを報告している⁴⁶⁻⁴⁸。MgO 鋳型炭素の長所としては、鋳型である酸化マグネシウムはクエン酸などの弱酸に可溶であるため環境負荷が比較的小さい点や、溶解した酸化マグネシウムは鋳型として再利用できるという点が挙げられる。MgO 鋳型炭素のメソ細孔径は、酸化マグネシウムと熱可塑性樹脂の混合比を変えることによって、およそ 2-20 nm の範囲で精密に制御できることが報告されている。

(c) 規則性メソポーラスカーボン (OMCs)

MCM-48, SBA-15 などの規則性メソポーラスシリカを鋳型として、規則的に配列した直状のメソ孔を有する炭素材料（規則性メソポーラスカーボン, OMC）を作製することができる⁴⁹⁻⁵¹。OMC の製造工程は、規則性メソポーラスシリカと炭素前駆体（フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール、スクロースなど）の複合体を熱処理する工程と、それに続くメソポーラスシリカを溶出する工程から成る。また、OMC はポリエチレンオキシドのブロック共重合体 (Pluronic) により形成されるミセルを鋳型として作製することも可能である⁵²⁻⁵⁶。炭素前駆体とブロック共重合体の有機-有機複合体を熱処理すると、炭素前駆体が炭素化されるのと同時にブロック共重合体が熱分解・蒸発し、ブロック共重合体が占有していた空間がメソ孔として発達する。そのため、シリカ系の鋳型を用いた場合とは異なり、強アルカリやフッ酸処理による鋳型の溶出工程が不要であるため、より簡便にメソ孔性炭素を製造できる。

1.2.3. マクロ孔性炭素

本項では、マクロ孔に着目した炭素材料の製造技術について概説する。マクロ孔のサイズに相当する空間では、マイクロ孔やメソ孔で見られたような引力的相互作用は弱いため、分子マクロ孔は物質の吸着量にはほとんど寄与しない。

しかし、マクロ孔は、多孔質材料をモノリス対などの成形体として利用する際に、拡散距離を短縮する目的で導入される場合が多い。モノリス状の多孔質材料では、拡散距離がメートルやセンチメートルのオーダーの長さを持つため、成形体内部に存在するマイクロ孔やメソ孔を効率よく利用するためには、マイクロ孔やメソ孔へ通じる拡散経路としてマクロ孔を導入する必要がある。

(a) 天然物由来活性炭

1.2.1 項では、活性炭をマイクロ孔性炭素に分類し、その製造方法と特徴および用途について概説した。しかし、天然物を原料として製造される活性炭には、前駆体の組織構造に由来す

るマクロ孔が発達している場合が多い⁵⁷。木質系活性炭には、木質組織の導管に由来する数十 μm オーダーの径を持った直状流路が発達している。また、キチンナノ繊維を構造単位とするカニ殻を原料として、ナノ繊維の間隙に相当するメソ孔と繊維集合体の間隙に相当するマクロ孔の階層構造を持った炭素材料を製造することも可能である⁵⁸。

(b) 逆オパール型炭素材料

均一な径を持つ微粒子が最密充填したコロイド結晶を鋳型として利用すると、その規則的な構造が転写された炭素材料（逆オパール型炭素, CIO）を作製できる^{59,60}。CIO は、コロイド結晶の構造に由来する三次元的に連続したマクロ孔と、炭素質に由来するミクロ孔やメソ孔の階層的な細孔構造を有している。一般的に、コロイド結晶は、異なる粒子径をもつ製品を容易に作り分けることが可能なシリカ粒子から作製され、炭素化物のマクロ孔径を数十 nm から数 μm の範囲で制御することが可能である。こうした細孔構造の制御性に優れるという長所をもつ一方で、メソポーラスシリカを鋳型として用いる場合と同様に、強アルカリやフッ酸処理による鋳型の溶出工程が必要であり、環境負荷が大きいという問題点がある。この問題点を克服するために、CIO を製造する場合においても、熱処理により除去が可能な熱可塑性樹脂を鋳型として用いる手法が検討されている。その代表的な例としては、ポリスチレンのラテックスから作製したコロイド結晶を鋳型として利用する検討が挙げられる。炭素化工程でポリスチレンのコロイド結晶が除去されることが確認されており、簡便な工程でコロイド結晶の構造を反映した細孔構造をもつ逆オパール型炭素を製造できることが知られている⁶¹。

(c) カーボンフォーム

水-油系エマルションや気泡の共存下で炭素源を重合させることで発泡した炭素前駆体を合成し、この発泡体を炭素化することで、気泡に由来する連続孔をもったモノリス状炭素を作製することができる⁶²⁻⁶⁴。導入される細孔のサイズはマイクロメートルオーダーであり、

前述したコロイド結晶を用いて導入された細孔と比較するとそのサイズは大きいものの、鑄型と必要としないため簡単に合成ができるという点が長所として挙げられる。主な用途としては、電池二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池をはじめとする蓄電デバイス用の電極材料が挙げられる。

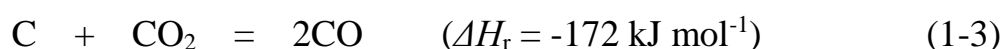
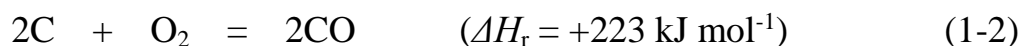
1.3. 活性炭の製造方法

1.2.1 項において概要を説明した活性炭について、本節ではその製造方法と得られる活性炭の特徴を解説する。賦活処理には、使用する試薬である賦活剤の種類によって大きく化学賦活法と物理賦活法の2種類に分類される。本節では、各手法のメカニズムと製造される活性炭の特徴について概説する。

1.3.1. 物理賦活法

物理賦活法とは、炭素前駆体を不活性雰囲気下で熱処理して炭素化合物を調製した後、この前駆体炭素を炭酸ガス (CO_2)⁶⁵⁻⁶⁷、水蒸気 (H_2O)⁶⁸⁻⁷¹、空気 (酸素, O_2)⁷² などの酸化性ガスでガス化させることにより細孔を発達させる手法である。また、前駆体炭素の表面特性を改質する目的でもこの手法を用いる場合がある。いずれの賦活剤を用いた反応においても、反応性の高い炭素が一酸化炭素に酸化され、ガスとして除去されるという点は共通している。しかし、使用する賦活剤の種類によって、得られる活性炭の細孔構造は大きく異なる。酸素による炭素の燃焼反応は発熱的 ($\Delta H_f > 0$) に進行するため、反応温度の上昇し、細孔内への物質移動過程が律速となる。その結果、炭素質表面のみでガス化が進行してしまい、細孔の発達を伴わない炭素消費が支配的となる。従って、酸素ガスによる賦活は細孔を発達させる目的ではなく、炭素質に酸素官能基を導入するために行われることが多い。一方で、炭酸ガスまたは水蒸気による炭素の燃焼反応は吸熱的 ($\Delta H_f < 0$) に進行するため、適切な温度制御を行うことにより細孔を発達させることが可能である。炭酸ガスによるガス化反応は、水蒸気

と比較して反応速度が遅いため、比較的高温 (>850°C) で行う必要があるが、得られる活性炭の細孔容積が大きい・細孔径分布が狭いという長所がある。一方で、水蒸気によるガス化反応は、750°C以上とやや低温で反応が進行するが、細孔容積が比較的小さく、細孔径分布が広がってしまうという短所がある⁶⁶。



1.3.2. 化学賦活法

化学賦活法とは、炭素前駆体に塩化亜鉛 (ZnCl_2)⁷³⁻⁷⁶ やリン酸 (H_3PO_4)⁷⁷⁻⁸⁰、水酸化カリウム (KOH)⁸¹⁻⁸³ などの賦活剤を含浸させ、熱処理をすることで細孔を発達させる手法である。物理賦活法と比較して、低い温度で反応が進行する (550-770°C)、原料に対する活性炭の収率が高い、得られる活性炭の細孔径が大きくなりやすいといった特徴がある。

塩化亜鉛やリン酸を用いる賦活法は、セルロースやリグニンを主成分とする木質系の炭素前駆体によく用いられる。これらの賦活剤はいずれも炭素前駆体の脱水反応を触媒する酸として機能し、炭素化を進行させる。塩化亜鉛を用いる賦活法では、1) セルロース部分の溶解 2) セルロース部分の比較的低温 (180°C程度) での多環芳香族化 3) リグニン部分の炭素化 (>200°C) の3過程を経て活性炭が得られる。一方で、リン酸は塩化亜鉛と比較して強力な酸であるため、150°C程度の低温でもセルロースとリグニンの炭素化が同時に進行する。

水酸化カリウムを用いた賦活法は、塩化亜鉛、リン酸を用いた賦活法とはやや異なる機構で反応が進行するためにアルカリ賦活法と呼ばれ区別されている。1970年代に米国のAMOCO社が、石油・石炭系のコークスやフェノール樹脂を過剰量の水酸化カリウムで賦活することで、従来の活性炭と比較して非常に高い比表面積をもつ「スーパー活性炭」と呼ばれる材料を製造する手法を開発した²²。国内では関西熱化学㈱と大阪ガス㈱により「マックスソープ (Maxsorb)」、「メソカーボンマイクロビーズ(MSMB)」として商品化されている^{82,83}。アルカリ賦活法によるガス化反応は、水酸化カリウムが脱水して生じる酸化カリウムにより進行する。また、このガス化反応に伴って生じる金属カリウムが発生し、これがミクログラファイトにインターカレーションして層間が拡張されることも細孔の形成に寄与していると考えられている。

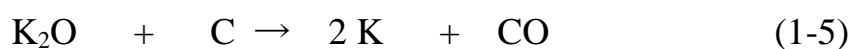
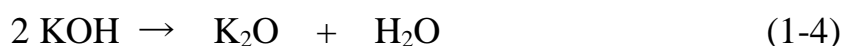


Table 1-1 市販されているアルカリ賦活活性炭の代表例⁸¹⁻⁸³.

商品名	製造者	原料	BET 表面積 [m ² g ⁻¹]	特許
PX	Standard Oil Company	Crushed coke	1800-4000	US Patent 4082694 (1978)
	(米国)	Petroleum coke		
Maxsorb	関西熱化学㈱	Coal pitch	1000-3000	US Patent 0203356 (2015)
		Phenolic resin		
MSMB	大阪ガス㈱	石油・石炭コークス 等方性石炭ピッチ メソカーボンマイクロ ビーズ	1500-4000	特許開平 9-86914

1.4. カーボンゲルの製造方法

本節では、1.2.2 項で概要を説明したカーボンゲルについて、各製造工程が製品の細孔構造に及ぼす影響について詳しく説明する。カーボンゲルは炭素ナノ粒子が凝集・結合した三次元ネットワークを持つ多孔質炭素材料である³⁷⁻⁴⁰。一次粒子と呼ばれる直径が数ナノメートルの粒子を基本単位とし、これらの凝集体が二次粒子と呼ばれる直径数十ナノメートルの粒子を構成する。一次粒子、二次粒子の間隙は、それぞれマイクロ孔 (<2nm)、メソ孔 (2-50 nm) に相当するサイズの細孔として機能する。このようなマイクロ孔-メソ孔の階層構造を有する材料は、高い比表面積と効果的な物質移動を兼ね備えているため、蓄電デバイス^{41,84}、吸着剤⁸⁵、触媒担体⁸⁶など幅広い用途において優れた性能を発揮する。加えて、カーボンゲルは多段的な工程を経て製造されるため、生成物の構造を制御できる因子が多いという点でも特徴的な材料である。カーボンゲルは、フェノール誘導体^{38,45}とホルムアルデヒドの縮合物を不活性雰囲気下で熱処理することにより得られる。中でも、1989年に Pekala らによって報告されたレゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) ゲルを出発原料とした手法が広く認知されており、一般に「カーボンエアロゲル」という用語は RF ゲルを炭素前駆体として作製された炭素材料を指すことが多い。

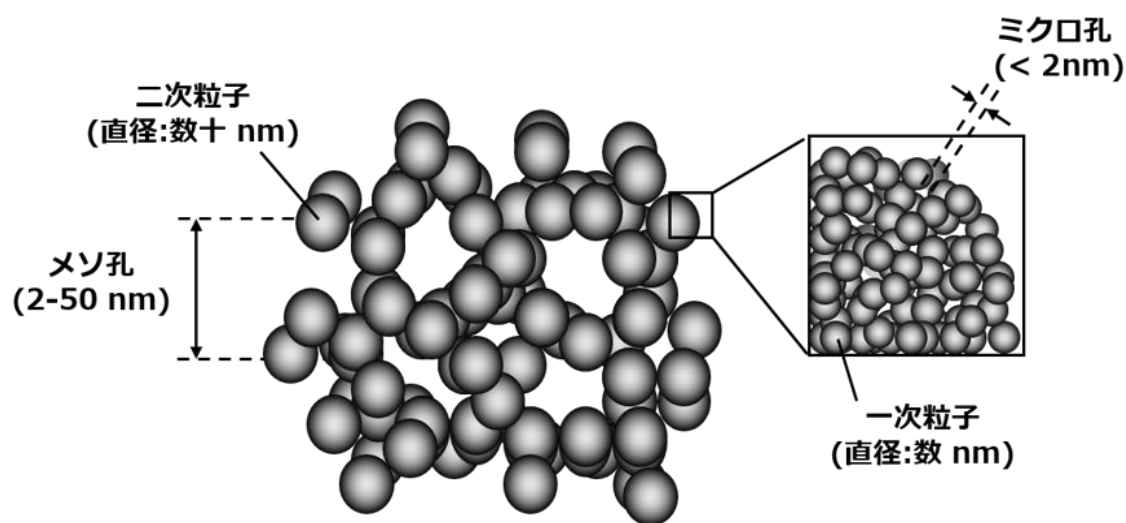


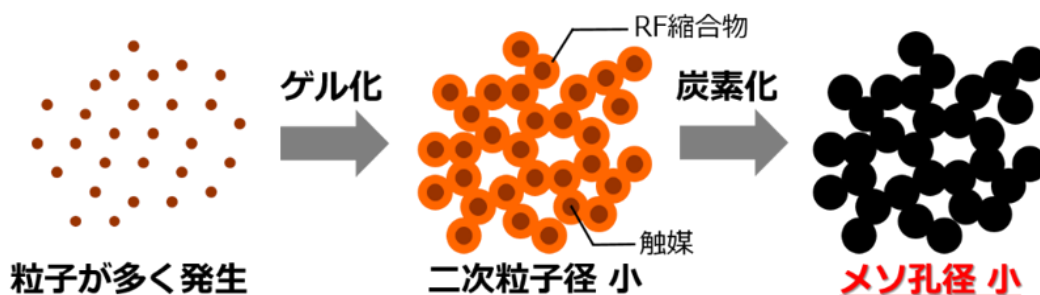
Fig 1-3. カーボンゲルのナノ構造のモデル.

1.4.1. ゼルゲル重合

レゾルシノールとホルムアルデヒドの重合反応は、酸や塩基の存在する水溶液中で進行し、フェノール樹脂の付加・縮合反応と類似した反応機構を経てゲル化に至る。ゼルゲル重合の第一段階として、レゾルシノールに対するホルムアルデヒドの付加反応が塩基を触媒として進行し、メチロール化されたレゾルシノールの置換体または多置換体が生成する。続いて、生成した置換体同士の縮合反応が酸を触媒として進行し、クラスターが形成される。このクラスターは、時間の経過と共に凝集し、ゲルの基本構造を構成する粒子の核となるコロイド粒子に成長する。この粒子の発生量は投入した触媒の濃度に依存する、触媒濃度が高い場合は粒子が密に発生し、触媒濃度が低い場合は粒子が疎に発生する。粒子が密に発生する場合、粒子一つあたりのモノマーの数が少ないため、RFゲルの二次粒子径が小さくなる。従って、炭素化することにより得られるカーボングルのメソ孔径も小さくなる。一方で、核が疎に発生する場合、粒子一つあたりのモノマーの数が多いため、RFゲルの二次粒子径が大きくなる。結果として、得られるカーボングルのメソ孔径も大きくなる^{44,87}。この性質を利用して、カーボングルの触媒濃度を制御因子として、所望のメソ孔径・容積をもったカーボングルを製造することができる^{42,88-90}。

触媒濃度は、溶媒 (W) の容積に対する触媒 (C)の物質量を表す値である $C/W [\text{mol m}^{-3}]$ として直接表記することも可能であるが、本論文ではゲルを構成する粒子のサイズを直感的に理解しやすくする意味で、触媒 (C) 1 mol あたりのレゾルシノール (R) の物質量を表す値である $R/C [\text{mol mol}^{-1}]$ を用いる。

■ **R/C が小さい** (触媒濃度が高い) 場合



■ **R/C が大きい** (触媒濃度が低い) 場合

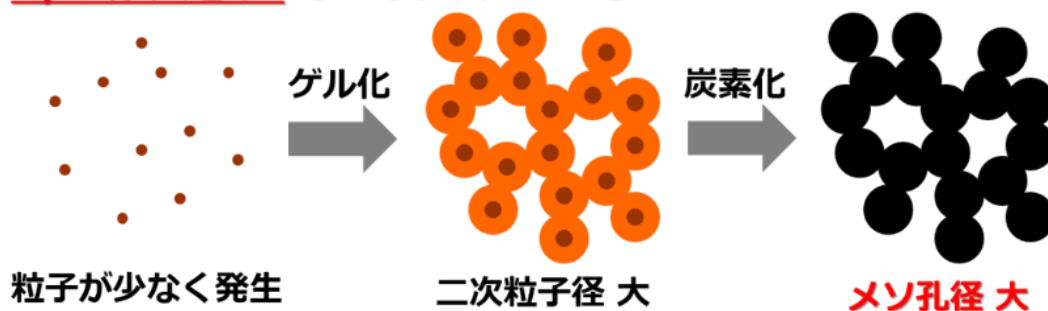


Fig 1-4. 触媒濃度に対する RF ゲルの二次粒子径・カーボンゲルのメソ孔径の変化.

1.4.2. 乾燥

湿潤ゲルを加熱により乾燥すると、溶媒の蒸発に伴い粒子間隙に気液界面が形成されるため、表面張力に由来する毛管収縮力が生じる。この収縮力は細孔径に反比例して大きくなるため、直径が数十 nm と非常に小さな粒子の凝集体からなる RF 湿潤ゲルを乾燥すると、ゲルに対して非常に大きな毛管収縮力が働く。その結果、ゲル構造が収縮しメソ孔容積が顕著に減少することが知られている⁹¹。上記のような収縮を抑制するためには、気液界面を経由せずに乾燥処理を行う必要があり、超臨界乾燥・凍結乾燥が有効であるとされている。超臨界乾燥法は、ゲルに含まれる水を二酸化炭素への溶解度が高いアセトンと置換し、超臨界状態の二酸化炭素を用いてアセトンを抽出し乾燥を行う手法である³⁸。この手法では、溶媒が気-液界面を経由することなく、液体から超臨界状態を経て気体となるため、毛管収縮力による収縮を抑えることができる。しかし、乾燥処理に要する時間が長いうえ、耐圧製に優れ

た容器を利用する必要があるため、製造コストが高いという点が短所として挙げられる。

凍結乾燥法では、ゲル内の溶媒を凝固させた後、真空下で昇華させることにより気液界面を經由せずに乾燥を行うことができる⁹¹⁻⁹³。凝固時の密度変化が大きな溶媒（水など）を包含するゲルを凍結乾燥すると、凍結時に溶媒の体積が急激に変化するため、ゲル構造が破壊されてしまう恐れがある。そのため、ゲルの溶媒を、凍結による体積変化が小さく、昇華させやすい溶媒（アルコールなど）に置換してから凍結操作を行う必要がある。

また、湿潤ゲル内の溶媒を表面張力の小さな溶媒で置換すれば、熱風乾燥でもゲル構造の収縮を軽減することが可能である。*t*-ブチルアルコール(TBA)を置換溶媒に用いることで、低コストかつ大量処理が可能な熱風乾燥を用いてもカーボンエアロゲルやクライオゲルと同等の細孔特性を有するカーボンゲルを作製可能なことが報告されている^{94,95}。

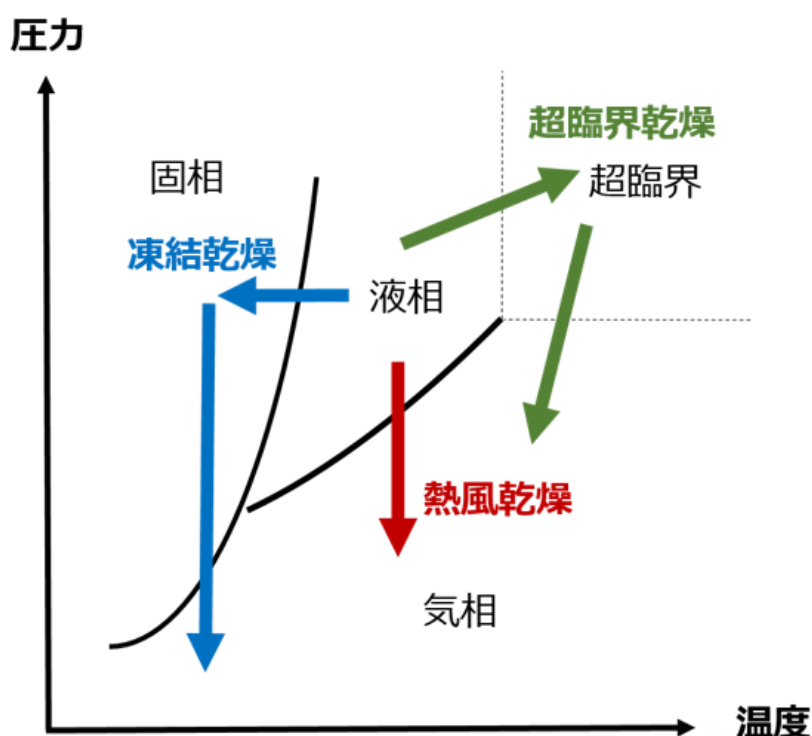


Fig 1-5. 乾燥工程における溶媒の状態図.

1.4.3. 炭素化

炭素化とは、有機物から炭素以外の元素（酸素、水素など）を低分子化合物として除去し、残留物として炭素を得る操作を指す⁵⁷。RFゲルの炭素化は、窒素やアルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下、600-2100°Cの間で行われることが多い。比較的低温域 (<250°C) では、水酸基同士あるいは水酸基-メチレン基間の脱水反応が進行し、これよりも高い温度域では水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素を生成物とする分解反応が進行する。これらの反応の伴い、カーボングルは見かけ上収縮しマクロ孔容積の減少が見られるが、ミクロ孔やメソ孔が発達するため表面積の向上が見られる。

Table 各温度域におけるフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の分解反応⁵⁷

温度	反応
200°C	水酸基-水酸基の脱水反応、水酸基-メチレン基の脱水反応
~250°C	吸着水の脱離
400°C	メチレン基の分解によるメタンの生成 エーテル結合の分解による一酸化炭素の生成
500°C	芳香族構造を主体とする構造が完成（異種元素をある程度含む）
>500°C	残留した異種元素が水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素などとして除去

以上、代表的な多孔質炭素材料の製造方法・物性・細孔構造の制御手法について概説してきたが、これらの多くは1.2節で解説した3種類の細孔（ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔）のうち、いずれか1種類あるいは2種類の細孔構造を制御する点に特化しているため、その制御範囲は限定的である。細孔構造と性能の関係性を抽出するための「モデル物質」として利用することを考えた場合、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔の階層的な細孔構造を導入でき、こ

れらを独立に制御できるような炭素材料の開発が望まれる。

1.5. 本論文の目的と内容

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。一般的に炭素材料は、炭素含有率の高い前駆体を不活性雰囲気下で熱処理することにより製造され、得られる炭素化物の構造は前駆体の構造に大きく左右される。裏このことは、炭素化物の細孔構造は前駆体の構造で一意に決定されてしまうため、炭素化物の細孔構造を精密に制御することが容易ではない、ということの意味している。従って、使用目的に応じた細孔構造の設計指針を示すことが困難であるという問題点が存在した。

これに対し、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るため、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ができる。本論文では、精密にメソ孔径を制御できる材料として知られているカーボングルに着目し、この製造方法に、賦活法と鑄型法と呼ばれる手法を組み合わせることで、マイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造をもつ炭素材料を作製し、これらをそれぞれ独立に制御できる手法について検討した。

まず第2章ではカーボングルの製造方法とガス賦活法を組み合わせることにより、カーボングルの超高表面積化およびマイ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種類のカーボングルを前駆体炭素とし、これらの比表面積の変化を比較することで効率的に細孔を発達させるための条件を探索した。さらに、製造コストの低減を目的として、水蒸気を賦活剤に用いた高表面積化についての検討を行った。また、応用例として、ディスク状

に成型したカーボンゲルを電気二重層キャパシタ用電極として評価し、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、鑄型法をカーボンゲルの製造方法に組み込むことで、マイクロ孔・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、マイクロ-メソ孔の階層構造をもつカーボンゲルに対し、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。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・マクロ孔容積の制御を行うことができるか検証した。

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マイクロ-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章では炭素前駆体にカーボンゲルではなくフェノール樹脂由来炭素を用い、より低コストで高表面積な炭素をガス賦活法により製造できないか検討を行った。フェノール樹脂由来炭素自体にはほとんど細孔が発達していないため、それ単独ではガス賦活による高表面積化が困難である。そこで、まず物質の拡散に有利な連続孔を導入する目的で、フェノール樹脂系でも熱可塑性樹脂による鑄型法の適用が可能であるか検討を行った。その結果得られたPMMA鑄型フェノール樹脂由来炭素をガス賦活することで、カーボンゲルの場合と同様に超高表面積を有する炭素材料を作製できるか検討した。更に、賦活したPMMA鑄型フェノール樹脂由来炭素と、これらに類似したモルフォロジーを有する既報のフェノール樹脂系の活性炭との賦活挙動を比較し、ガス賦活によって超高表面積化を達成するためには、前駆体炭素にどのような形状を付与する必要があるのか考察を加えた。

引用文献

1. Bundy, F. P. Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon. *J. Chem. Phys.* **46**, 3437 (1967).
2. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C 60: buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
3. Heimann, R. B., Kleiman, J. & Salansky, N. M. Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes). *Carbon*. **22**, 147–156 (1984).
4. 稲垣道夫著, カーボン 古くて新しい材料, 工業調査会, (2009).
5. 稲垣道夫ら編. 新・炭素材料入門. 炭素材料学会(1996).
6. HABER, J. MANUAL ON CATALYST CHARACTERIZATION. *Pure Appl. Chem.* **63**, 895–906 (1991).
7. 本多健一. 表面・界面工学大系 上巻, フジ・クノシステム (2005).
8. Hulicova-Jurcakova, D., Seredych, M., Lu, G. Q. & Bandosz, T. J. Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 438–447 (2009).
9. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere* **54**, 951–967 (2004).
10. Sekar, M., Sakthi, V. & Rengaraj, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 307–313 (2004).
11. Amuda, O. S., Giwa, A. A. & Bello, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem. Eng. J.* **36**, 174–181 (2007).
12. Laine, J., Calafat, A. & Labady, M. Preparation and Characterization of Activated Carbons From Coconut Shell Impregnated With Phosphoric-Acid. *Carbon*. **27**, 191–195 (1989).
13. Hsi, H.-C. *et al.* Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapor from simulated coal combustion flue gases. *Energy and Fuels* **12**, 1061–1070 (1998).
14. Pis, J., Mahamud, M. & Pajares, J. Preparation of active carbons from coal: Part III: activation of char. *Fuel Process.* **57**, 149–161 (1998).
15. Davini, P. SO₂ adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal. *Carbon*. **39**, 1387–1393 (2001).
16. Wang, T., Tan, S. & Liang, C. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. *Carbon*. **47**, 1880–1883 (2009).
17. Benaddi, H. *et al.* Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*. **38**, 669–674 (2000).
18. Kruk, M., Jaroniec, M. & Gadkaree, K. Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **192**, 250–6 (1997).
19. Pelekani, C. & Snoeyink, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. *Carbon*. **38**, 1423–1436 (2000).
20. Tanahashi, I. Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable

- Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3052 (1990).
21. Tennison, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A Gen.* **173**, 289–311 (1998).
 22. 竹内雍. 吸着技術便覧. 株式会社 エヌ・ティー・エヌ (2005).
 23. 丸茂千郷, 早田英司, 塩見仁郎 & 小島健治. 分子ふるい炭素を用いる圧カスイング吸着装置の空気分離特性. *化学工学論文集* **17**, 60–66 (1991).
 24. 丸茂千郷, 塩見仁郎 & 早田英司. PVA/フェノール系粒状MSCの空気分離特性. *化学工学論文集* **19**, 162–168 (1993).
 25. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chem. Mater.* **9**, 609–615 (1997).
 26. Paredes, J. I. *et al.* Structural investigation of zeolite-templated, ordered microporous carbon by scanning tunneling microscopy and raman spectroscopy. *Langmuir* **21**, 8817–8823 (2005).
 27. Kyotani, T., Ma, Z. & Tomita, A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon.* **41**, 1451–1459 (2003).
 28. Nueangnoraj, K. *et al.* Carbon-carbon asymmetric aqueous capacitor by pseudocapacitive positive and stable negative electrodes. *Carbon.* **67**, 792–794 (2014).
 29. Itoi, H., Nishihara, H., Kogure, T. & Kyotani, T. Three-Dimensionally Arrayed and Mutually Connected 1.2 nm-Nanopores for High-Performance Electric Double Layer Capacitor. **2**, 1–6 (2011).
 30. Ito, M. *et al.* Reversible pore size control of elastic microporous material by mechanical force. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 13009–13016 (2013).
 31. Gogotsi, Y. *et al.* Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.* **2**, 591–594 (2003).
 32. Jänes, A., Permann, L., Arulepp, M. & Lust, E. Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions. *Electrochem. commun.* **6**, 313–318 (2004).
 33. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C. & Taberna, P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. **7**, 1760-1763(2005).
 34. Korenblit, Y. *et al.* High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon. *ACS Nano* **4**, 1337–1344 (2010).
 35. J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. G. Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors. *Science (80-.)*. **328**, 480–483 (2010).
 36. Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. 活性炭ハンドブック. (丸善出版, 2011).
 37. Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **24**, 3221–3227 (1989).
 38. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M. & Hulsey, S. S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J. Non. Cryst. Solids* **145**, 90–98 (1992).
 39. US Patent 4,873,218.

40. US Patent 4,997,804..
41. Tsuchiya, T., Mori, T., Iwamura, S., Ogino, I. & Mukai, S. R. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂ activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process. *Carbon*. **76**, 240–249 (2014).
42. Tamon, H., Ishizaka, H., Araki, T. & Okazaki, M. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon*. **36**, 1257–1262 (1998).
43. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T. & Tamon, H. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *J. Non. Cryst. Solids* **288**, 46–55 (2001).
44. Yamamoto, T., Mukai, S. R., Endo, A., Nakaiwa, M. & Tamon, H. Interpretation of structure formation during the sol-gel transition of a resorcinol-formaldehyde solution by population balance. *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 532–537 (2003).
45. Mukai, S. R., Tamitsuji, C., Nishihara, H. & Tamon, H. Preparation of mesoporous carbon gels from an inexpensive combination of phenol and formaldehyde. *Carbon*. **43**, 2628–2630 (2005).
46. Inagaki, M. *et al.* Pore structure of carbons coated on ceramic particles. *Carbon*. **42**, 3153–3158 (2004).
47. Morishita, T., Soneda, Y., Tsumura, T. & Inagaki, M. Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors. *Carbon*. **44**, 2360–2367 (2006).
48. Fernández, J. A. *et al.* Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors. *J. Power Sources* **175**, 675–679 (2008).
49. Ryoo, R., Joo, S. H. & Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7743–7746 (1999).
50. Lee, J. & Kim, K. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem. Commun.* 2177–2178 (1999).
51. Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R. & Kruk, M. Synthesis of New , Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc* **122**, 10712–10713 (2000).
52. Tanaka, S., Nishiyama, N., Egashira, Y. & Ueyama, K. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chem. Commun.* 2125–2127 (2005).
53. Tanaka, S., Katayama, Y., Tate, M. P., Hillhouse, H. W. & Miyake, Y. Fabrication of continuous mesoporous carbon films with face-centered orthorhombic symmetry through a soft templating pathway. *J. Mater. Chem.* **17**, 3639 (2007).
54. Tanaka, S., Doi, A., Nakatani, N., Katayama, Y. & Miyake, Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon films, powders, and fibers by direct triblock-copolymer-templating method using an ethanol/water system. *Carbon*. **47**, 2688–2698 (2009).
55. Meng, Y. *et al.* Communication A Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Carbon Frameworks with Ia₃ # d Bicontinuous Cubic Structure A

- Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Bicontinuous Cubic Structure. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 1089–1093 (2005).
56. Meng, Y. *et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 7053–7059 (2005).
 57. 萩原茂示. 改訂 炭素材料入門. 炭素材料学会 (1996).
 58. Liu, H.-J. *et al.* Highly ordered mesoporous carbon nanofiber arrays from a crab shell biological template and its application in supercapacitors and fuel cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 4223 (2010).
 59. Zakhidov, A. A. *et al.* Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science* **282**, 897–901 (1998).
 60. Yoon, S. B. *et al.* Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4188–4189 (2005).
 61. Woo, S.-W., Dokko, K., Nakano, H. & Kanamura, K. Preparation of three dimensionally ordered macroporous carbon with mesoporous walls for electric double-layer capacitors. *J. Mater. Chem.* **18**, 1674 (2008).
 62. Alvarez, S., Esquena, J., Solans, C. & Fuertes, A. B. Meso/macroporous carbon monoliths from polymeric foams. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 897–899 (2004).
 63. Brun, N. *et al.* Hard macrocellular silica Si(HIPE) foams templating micro/macroporous carbonaceous monoliths: applications as lithium ion battery negative electrodes and electrochemical capacitors. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3136–3145 (2009).
 64. Brun, N. *et al.* Design of hierarchical porous carbonaceous foams from a dual-template approach and their use as electrochemical capacitor and Li ion battery negative electrodes. *J. Phys. Chem. C* **116**, 1408–1421 (2012).
 65. Rodríguez-Reinoso, F., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Torregrosa, R. & Garrido-Segovia, J. Evaluation of the microporosity in activated carbons by n-nonane preadsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 315–323 (1985).
 66. Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A. C., Marsh, H. & Martínez, M. A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes. *Carbon.* **38**, 379–395 (2000).
 67. Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A. C., Marsh, H. & Huidobro, A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part III. Effect of carbonization on CO₂ activation. *Carbon.* **38**, 397–406 (2000).
 68. Krishnan, K. A. & Anirudhan, T. S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 5085–5093 (2002).
 69. Demiral, H., Demiral, I., Tımsek, F. & Karabacakođlu, B. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different

- adsorption models. *Chem. Eng. J.* **144**, 188–196 (2008).
70. Lázaro, M. J., Gálvez, M. E., Artal, S., Palacios, J. M. & Moliner, R. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **78**, 301–315 (2007).
 71. Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & González, M. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*. **33**, 15–23 (1995).
 72. Tam, M. S., Antal, M. J., Jakab, E. & Várhegyi, G. Activated Carbon from Macadamia Nut Shell by Air Oxidation in Boiling Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 578–588 (2001).
 73. Zhang, F.-S., Nriagu, J. O. & Itoh, H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Res.* **39**, 389–95 (2005).
 74. Namasivayam, C. & Sangeetha, D. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Hazard. Mater.* **135**, 449–452 (2006).
 75. Namasivayam, C. & Sangeetha, D. Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* **97**, 1194–1200 (2006).
 76. Almansa, C., Molina-Sabio, M. & Rodríguez-Reinoso, F. Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs. *Microporous Mesoporous Mater.* **76**, 185–191 (2004).
 77. Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. & Miranda, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *J. Colloid Interface Sci.* **292**, 354–362 (2005).
 78. Teng, H., Yeh, T.-S. & Hsu, L.-Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*. **36**, 1387–1395 (1998).
 79. Suresh Kumar Reddy, K., Al Shoaibi, A. & Srinivasakannan, C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Mater.* **27**, 344–351 (2012).
 80. Kalavathy M., H., Regupathi, I., Pillai, M. G. & Miranda, L. R. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **70**, 35–45 (2009).
 81. US patent 4,082,694.
 82. US patent 0203356.
 83. 特開平9-86914.
 84. 神原啓則, 長谷川貴洋, 向井紳, 田門肇. 構造制御カーボングルによるエネルギー貯蔵. 第30回炭素材料学会年会
 85. Ogino, I., Kazuki, S. & Mukai, S. R. Marked increase in hydrophobicity of monolithic carbon cryogels via hcl aging of precursor resorcinol-formaldehyde hydrogels: Application to 1-butanol recovery from dilute aqueous solutions. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6866–6872 (2014).
 86. Shin R Mukai, Toru Sugiyama, H. T. Immobilization of heteropoly acids in the network structure of carbon gels. *Appl. Catal. A Gen.* **256**, 99–105 (2003).
 87. Yamamoto, T., Yoshida, T., Suzuki, T., Mukai, S. R. & Tamon, H. Dynamic and static light

- scattering study on the sol-gel transition of resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **245**, 391–396 (2002).
88. Tamon, H. & Ishizaka, H. Porous characterization of carbon aerogels. *Carbon.* **36**, 1397–1399 (1998).
 89. Tamon, H. & Ishizaka, H. SAXS study on gelation process in preparation of resorcinol-formaldehyde aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* **206**, 577–582 (1998).
 90. Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M. & Okazaki, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon.* **35**, 791–796 (1997).
 91. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T. & Tamon, H. Effect of Drying Method on Mesoporosity of Resorcinol – Formaldehyde Drygel. **19**, 1319–1333 (2001).
 92. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T. & Suzuki, T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon.* **38**, 1099–1105 (2000).
 93. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T. & Suzuki, T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon.* **37**, 2049–2055 (1999).
 94. Nathalie Joba, Pirarda, R., Marienb, J. & Pirarda, J.-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon.* **42**, 619–628 (2004).
 95. Lin, C. & Ritter, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon.* **35**, 1271–1278 (1997).

第2章

ガス賦活法による超高表面積 カーボンゲルモノリス体の合成と応用

2.1. 背景

活性炭は古来より強い吸着機能を示すことが知られており、木炭や骨炭が医薬品や浄水用途、食品精製に用いられてきた¹。現在では、食品・医薬品分野における液相脱色や分離精製、排水処理・排煙脱硝・ガソリン回収など環境分野、ガス分離・溶剤回収・触媒担体などの化学工業分野、電極材料・ガス貯蔵材料などのエネルギー分野など、その用途は多岐に渡る²。一般に使用されている活性炭は、比表面積が $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上あるものが多いが、その細孔構造や表面特性は原料や製造方法によって大きく異なる。活性炭を製造するためには、細孔を発達させるために賦活と呼ばれる操作を行う必要があり、その操作に使用する薬剤（賦活剤）の種類によって大きく二種類の製造方法に分けられる。炭素前駆体にリン酸^{3,4}や塩化亜鉛^{5,6}、水酸化カリウム⁷⁻¹⁰などを含浸させ、熱処理をすることで細孔を発達させる手法を薬品賦活法と呼び、高い表面積を持つ生成物が高収率で得られるという特徴を有する。特に、水酸化カリウムを用いた製造方法では、非常に大きな表面積 ($>2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を有する活性炭を高収率 ($>50\%$) で得られることが知られており⁸⁻¹⁰、得られる活性炭は「高賦活活性炭」あるいは「スーパー活性炭」という呼称で区別されている。しかし、賦活処理には大量の水酸化カリウムを使用するので製品中に金属カリウムなどの不純物が含まれ、蒸留水での洗浄と

酸による洗浄液の中和処理が必要であり、その製造コストは汎用品と比較して数倍程度高くなる試算が報告されている¹¹。従って、スーパー活性炭の用途は付加価値の高い電極材料、有機蒸気の回収材、ヒートポンプ向けの吸着材などに限定される。一方、炭酸ガス^{12,13}や水蒸気^{14,15}などの酸化性ガスを用いて細孔を発達させる手法をガス賦活法では、上記した洗浄工程が不要であり、薬品賦活法と比較して製造コストを低く抑えることができるが、得られる活性炭の収率が低い・高表面積化が困難という問題点がある。活性炭の代表的な原料であるフェノール樹脂由来の炭素や木質系炭素の多くは細孔が発達していない、またはマクロ孔のみが発達している場合が多く、ガス状の賦活剤が材料全体に拡散することができず外表面のみがガス化されてしまうため、表面積の向上に限界があるというのが現状である^{16,17}。本章では、物質移動に有利なマイクロ-メソ孔の特異的な階層構造をもつカーボンゲルをガス賦活品の前駆体として用い、アルカリ賦活品に匹敵する超高表面積な炭素材料をより低いコストで製造する手法に関して検討を行った。カーボンゲルの二次粒子によって形成されるメソ孔の三次元ネットワークは二次粒子内に発達しているマイクロ孔と直接繋がっているため¹⁸⁻²⁰、ガス状の賦活剤が容易に侵入することができ、材料全体で均一にガス化反応が進行すると考えられる。こうしたメソ孔構造を有するカーボンゲルは、比較的大きな表面積 ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)・高い電気伝導性・物質移動に有利なメソ孔構造を有していることから、電気二重層キャパシタをはじめとする電極材料として有望であるが²¹、超臨界乾燥を用いて作成されるため製造コストが高く実用化例が少ない。しかし、前駆体である湿潤ゲルを表面張力の小さな *t*-butanol などの溶媒で置換処理することにより、経済的な乾燥方法である熱風乾燥を用いても湿潤ゲルの構造を維持した乾燥ゲルを作製することが可能であることが知られている²²⁻²⁴。また、一般的に、蓄電デバイスに使用される電極は、多孔質炭素粉末とフッ素系ポリマーの混合物を圧延・乾燥・打ち抜き加工処理を経て製造されるが、成形性に優れたゾルゲル法の特徴を利用すれば、カーボンゲルを直接所望の形状をもったモノリス体に成形することが可能であ

り、バインダーが不要であるうえに電極の製造工程を省略することができる^{21,25}。本章では、カーボンキセロゲルを前駆体炭素として用いることにより、従来ガス賦活法による製造が困難であった超高表面積炭素材料を容易に製造可能であることを示し、バインダーフリー電極としての利用を検討する。

2.2. 実験

2.2.1. 試薬

レゾルシノール (R, 99.0+%)、ホルムアルデヒド水溶液 (F, 36.0–38.0 wt.%, 5–10% メタノール含有)、炭酸ナトリウム (C, 99.8+%)、硫酸 (95+%)、*t*-ブチルアルコール (TBA, 99.0+%)はすべて和光純薬株式会社から購入した。比較用サンプルとして用いたアルカリ賦活活性炭 (Maxsorb MSC-30) は関西熱化学株式会社より購入した。

2.2.2. 試料作製

(a) ディスク状カーボンゲルの調製

レゾルシノール(R)、ホルムアルデヒド (F)、蒸留水(W)、炭酸ナトリウム(C)を所定の濃度 ($R/C=50, 100, 200, 1000$ [mol/mol], $R/F=0.5$ [mol/mol], $R/W=0.5$ [g/mL])となるように秤量し、ディスプレイザブルカップ内で攪拌した。この混合物をディスク状の型 (テフロン製、直径 16mm、厚さ 0.5 mm) に流し込み、298 K でゲル化させた。その後、333 K 中で 72 h エージングを行った。このゲルを TBA で満たされたバイアル瓶に入れ、323 K に設定された振盪器で 48 h 安置し、細孔内の水を TBA で置換した。溶媒置換中に、バイアル瓶中の TBA は 4 度新しいものと入れ替えた。その後、ゲルを 120 °C に設定された乾燥機に 72 h 安置し、乾燥を行った。上記の手法で得られた RF キセロゲルを窒素雰囲気下 (100 mL min^{-1}) で 4 h 熱処理することで炭素化を行った。RF キセロゲルが乗せられたセラミック製の焼成皿を石英管 (内径 20.7 mm) 内に安置し、石英管内の空気を窒素ガス (UHP, 99.999%, 100 mL min^{-1}) で置換した。その後、

常温から 523 K まで 1 h かけて昇温し、同温度を 2 h 保持することで試料に含まれる吸着水の除去を行った。続いて、1273 K まで 3 h かけて昇温し、同温度を 4 h 保持することで試料の炭素化を行った。

(b) ディスク状カーボングルの炭酸ガス賦活

カーボンキセロゲルをセラミックス製の燃焼ボードにのせ石英管内に挿入し、窒素雰囲気下 (100 mL min^{-1}) で 1273 K まで昇温させた後、賦活剤である CO_2 ガスを流量 20 mL min^{-1} で流した。その後、任意の賦活時間 (0-120 min) で 1273 K を保持することで炭酸ガス賦活品を得た。

(c) ディスク状カーボングルの水蒸気賦活

カーボンキセロゲルをセラミックス製の燃焼ボードにのせ石英管内に挿入し、窒素雰囲気下 (100 mL min^{-1}) で 1173 K まで昇温させた後、窒素ガスの供給を止め、賦活剤である水蒸気ガスを流量 100 mL min^{-1} で流した。蒸留水の入ったシリンジの先端を反応管の加熱部まで挿入し、シリンジをフィーダーに固定した。フィーダーによって蒸留水を反応管壁面に滴下し、蒸発させることで水蒸気ガスを供給した。その後、任意の時間 (0-20 min) 、1173 K を保持することで水蒸気賦活品を得た。以下、試料の呼称を、CG-(R/C)-(賦活剤)-B.O.(賦活度)%と定める。なお、賦活剤が記載されていない場合は、炭酸ガス賦活品を指すものとする。賦活度 burn-off は、処理前後の試料重量 m_i 、 m_f により式 (2-1)で示す通り定める。なお賦活前後の試料重量をそれぞれ m_i 、 m_f と表記する。

$$\text{burn-off} = 100 \times \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (2-1)$$

(m_i : 賦活前重量、 m_f : 賦活後重量)

2.2.3. 分析法と評価法

(a) 細孔特性評価

賦活カーボングルの細孔特性を評価するために、吸着実験装置 (BEL BELSORP-mini)を用いて賦活カーボングルの窒素吸着等温線を 77 K で測定した。ディスク状の試料の破砕物を試料管に入れ、ガス/蒸気吸着前処理装置 (BELPREP-flowII) を用いて窒素雰囲気下 (20 mL min⁻¹) 250 °C で 4 h 脱気処理を行った。p/p₀=0.2, 0.99 における窒素の吸着量 V_{a,0.2}, V_{a,0.99} [cm³ g⁻¹] から、式 (2-2), (2-3) に従ってマイクロ孔容積 V_{micro}, メソ孔容積 V_{meso} を概算した。また、BET 法を窒素吸着等温線の低相対圧領域 (p/p₀=0.001-0.01) に適用し、比表面積 S_{BET} [m² g⁻¹] を算出した。更に、得られた吸着脱着等温線の吸着枝側に対して Dollimore-Heal (DH) 法を適用し、細孔径分布と平均メソ細孔径 d_{meso} [nm] を算出した。また、Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法により、細孔がスリット状であると仮定した場合のマイクロ孔径分布を算出した²⁶。

$$V_{\text{micro}} = V_{a,0.2} \times \frac{V_m \times M_{N_2}}{\rho_{N_2, \text{liq}}} \quad (2-2)$$

$$V_{\text{meso}} = (V_{a,0.99} - V_{a,0.2}) \times \frac{V_m \times M_{N_2}}{\rho_{N_2, \text{liq}}} \quad (2-3)$$

(b) 充放電特性評価

ディスク状賦活カーボングルを電気二重層キャパシタ電極として用いた際の静電容量を、定電流法により評価した。試料の前処理として、試料の肉厚を 0.7 mm に揃える為に耐水ペーパーで研磨し、アセトンで 2 min 超音波処理することで洗浄を行った。この洗浄工程を 2 回繰り返した後、真空加熱処理 (<40 Pa, 120°C) を一晩行った。その後、試料を電解液である 30 wt% 硫酸水溶液中に一晩含浸させた。

測定には Fig.2-1 に示した Swagelok®セル(二極式)を用いた。作用極・対極 (ディスク状賦活

カーボンゲル)と共にセパレーター (ガラス繊維フィルター, Advantec® GC-50, Tokyo Roshi Kaisha Ltd.) をセットし、電池充放電装置 (HJ-201B, Hokuto Denko Ltd.) により、作用極と対極の総重量を基準とした電流密度 $i=50\sim3000$ [mA g^{-1}] で定電流充放電を行った。二極間の電位差が 0 から 1.0 V となるまで充電を行い、1.0 V に達した段階で放電操作に切り替えて測定を行った。得られた充放電曲線の放電領域における傾き dV/dt から、式 (2-4) に従って重量基準の静電容量 C_g を算出した。

$$C_g = -4 \times i \times \frac{dV}{dt} \quad (2-4)$$

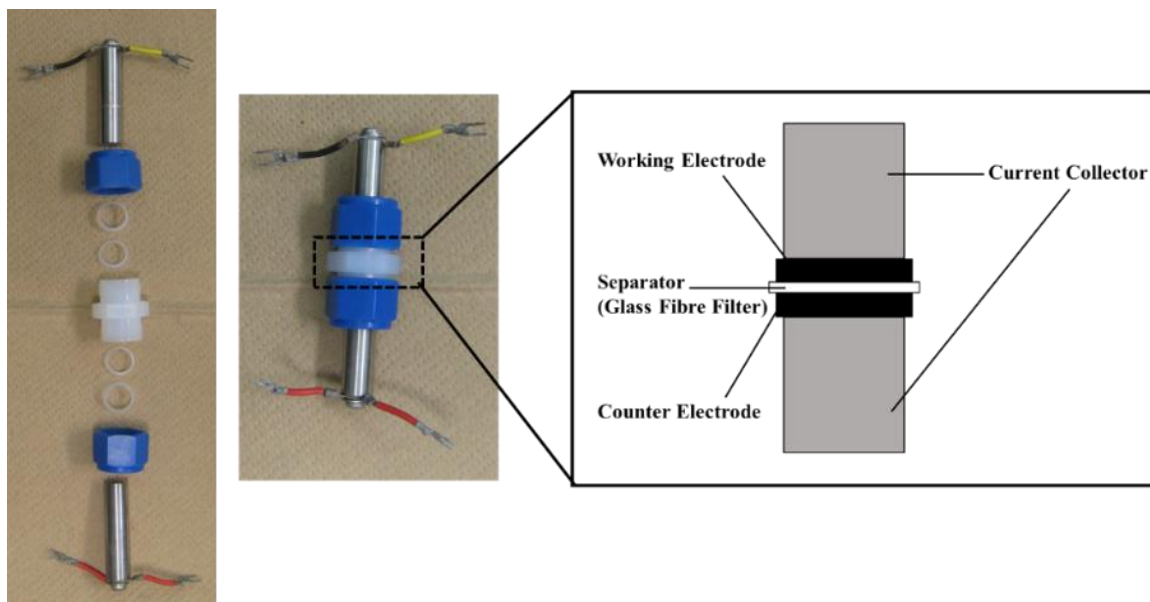


Fig. 2-1 電気化学測定に用いた二極式セル

2.3. 結果と考察

Table 2-1 賦活カーボングルの細孔特性データ.

サンプル名	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	$d_{\text{meso}}^{\text{b}}$ [nm]	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	$V_{\text{meso}}^{\text{d}}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
CG-50	190	<2	0.08	0.02
CG-50-B.O.48%	460	<2	0.19	0.03
CG-50-B.O.79%	230	<2	0.10	0.02
CG-100	640	4	0.27	0.14
CG-100-B.O.47%	1400	3	0.60	0.20
CG-100-B.O.80%	1900	2	0.82	0.19
CG-200	700	9	0.30	0.55
CG-200-B.O.45%	1900	9	0.90	0.93
CG-200-B.O.79%	2400	7	1.1	1.0
CG-1000	630	44	0.26	1.2
CG-1000-B.O.40%	1700	69	0.67	1.5
CG-1000-B.O.83%	3000	44	1.3	2.7
CG-1000-B.O.47% (H_2O 賦活)	2300	80	0.93	2.1
CG-1000-B.O.72% (H_2O 賦活)	2800	69	1.2	2.6
MSC-30	2600	-	-	-

a. 相対圧 $p/p_0=0.001-0.1$ の吸着等温線に対し BET 法を適用し比表面積 S_{BET} を算出.

b. DH 法により算出された平均メソ孔直径 d_{meso} .

c. 相対圧 $p/p_0=0.2$ の吸着量から算出されたマイクロ孔容積 V_{micro} .

d. 相対圧 $p/p_0=0.99$ の吸着量 $V_{\text{micro+meso}}$ と V_{micro} の差より算出されたメソ孔容積 V_{meso} .

2.3.1. 賦活前駆体カーボンゲルの細孔構造解析

カーボンゲルのガス賦活挙動の解析に先立って、本項では触媒濃度の指標である R/C を変えることにより、カーボンゲルのメソ孔径を制御できるか確認を行った。Fig.2-2 に CG-50, CG-100, CG-200, CG-1000 の窒素吸着等温線を示す。CG-50 の等温線は極低相対圧域 ($p/p_0 < 0.1$) における吸着量の立ち上がりが特徴的な I 型であるのに対し、CG-100, CG-200, CG-1000 の等温線は極低相対圧域 ($p/p_0 < 0.1$) と中または高相対圧域 ($p/p_0 > 0.4$) で立ち上がりを示す IV 型であった。この結果から、CG-50 はマイクロ孔、CG-100, CG-200, CG-1000 はマイクロ孔に加えてメソ孔を有することが確認された。また、CG-100, CG-200, CG-1000 のメソ孔径を定量的に評価する目的で、DH 法により細孔径分布を算出した。その結果を Fig.2-3 に示す。CG-100, CG-200, CG-1000 の平均メソ孔径 d_{meso} はそれぞれ 4 nm, 9 nm, 44 nm と算出され、既報と同様に R/C が大きくなるに従い、カーボンゲルのメソ孔径も大きくなる傾向が見られた。以上の結果から、触媒濃度の指標である R/C をパラメーターとして、およそメソ孔の範囲内でカーボンゲルの細孔径を精密に制御できることが確認された。

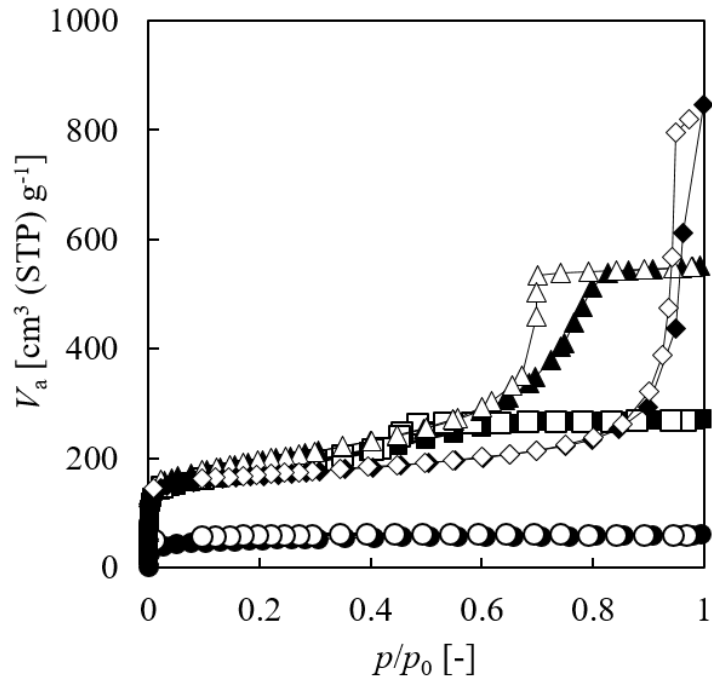


Fig.2-2 カーボンゲルの窒素吸脱着等温線 (77 K): (●,○) CG-50; (■,□) CG-100; (▲,△) CG-200; (◆,◇) CG-1000 (吸着枝:黒抜き, 脱着枝:白抜き).

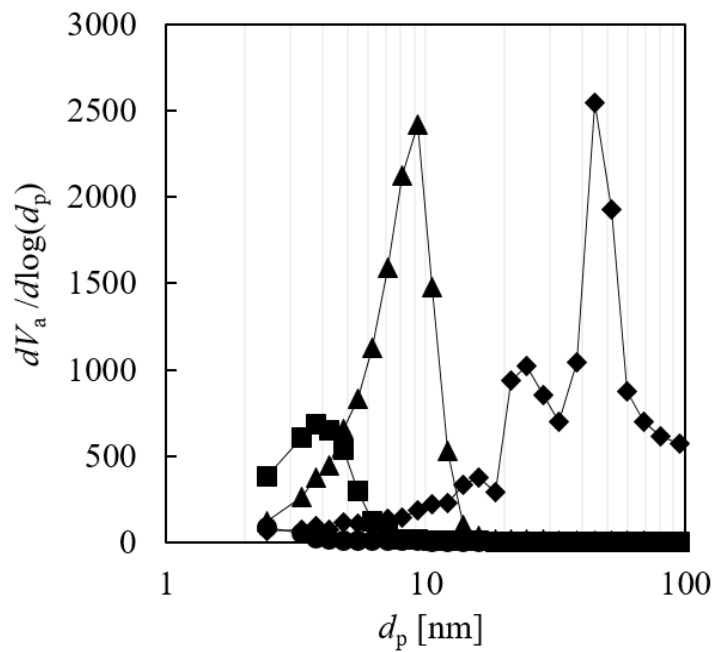


Fig.2-3 カーボンゲルのメソ細孔径分布 (DH 法, 吸着枝): (●) CG-50; (■) CG-100; (▲) CG-200; (◆) CG-1000

2.3.2. メソ孔径が炭酸ガス賦活効率に与える影響の評価

本項では、異なるメソ孔径を持つカーボンを炭酸ガスにより賦活し、得られる賦活品の比表面積を測定することで、前駆体炭素のメソ孔径が賦活効率に与える影響について考察を行った。ここで、BET 表面積は、吸着材の物理的な表面積を意味しているのではなく、内表面で分子が単層で吸着している場合を仮定のもと算出された見かけの表面積 [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] を意味している点に留意すべきである。マイクロ孔内では体積充填により吸着質が多層的に吸着されているため、BET 表面積が実際の表面積と比べて過大評価される。しかし、BET 表面積がマイクロ孔の容積を示す指標であることに変わりはなく、吸着量を示す単位 [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] よりも物理的な解釈がしやすいという理由で、本論文では BET 表面積を「マイクロ孔が発達した度合いを表す指標」と解釈する。

CG-50, CG-100, CG-200, CG-1000 を炭酸ガス賦活することで得られた賦活カーボンの BET 表面積 S_{BET} を Fig.2-4 に示す。CG-1000 の S_{BET} は burn-off とともにほぼ比例的に増加し、burn-off 83%において最大で $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで増加した。CG-200 についても同様の傾向が見られ、burn-off 79%において最大で $2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで増加した。この値は、市販の KOH 賦活活性炭 (MSC-30) の BET 表面積 ($S_{\text{BET}}=2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に匹敵し、ガス賦活法を用いても、アルカリ賦活法並に効率よく賦活反応を進行させられることが判明した。一方で、CG-100 の S_{BET} は、burn-off 80%で最大 $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と、CG-200, CG-1000 と比較して顕著な増加は見られなかった。CG-50 に関しては、ガス賦活を行っても S_{BET} はほとんど増加せず、最大で約 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ までしか向上が見られなかった。以上の結果から、カーボンの連続したメソ孔がガス賦活剤である炭酸ガスの物質移動を促進し、材料全体で均一にガス化反応が進行することで、効率的に賦活反応が進行したものと考えられる。特に、細孔径が約 10 nm 以上の連続したメソ孔が前駆体炭素に導入されていれば、ガス賦活により薬品賦活品に匹敵する超高表面積化が可能であることが判明した。

ここで、上に述べた賦活の進行に伴う S_{BET} の向上は、炭素の重量減少によって見かけ上増

えている可能性が考えられるため、賦活反応が細孔の発達を伴わず、重量のみが減少するとした場合に計算される BET 表面積 S_{BET}' と実測に測定した BET 表面積を比較した。 S_{BET}' は未賦活品の BET 表面積である $S_{BET,0}$ と burn-off を用い、式 (2-5) に従って算出した。

$$S_{BET}' = \frac{S_{BET,0}}{1 - \frac{\text{burn-off}}{100}} \quad (2-5)$$

CG-50, CG-100 の S_{BET} はどの賦活度においても S_{BET}' と同等あるいはそれ以下であることから、炭素の重量減少によって S_{BET} が増加していることが判明した。一方で、CG-200, CG-1000 は賦活度が約 60%以下の領域で S_{BET} が S_{BET}' を上回っており、この結果は細孔の発達によって S_{BET} が向上していることを裏付けている。

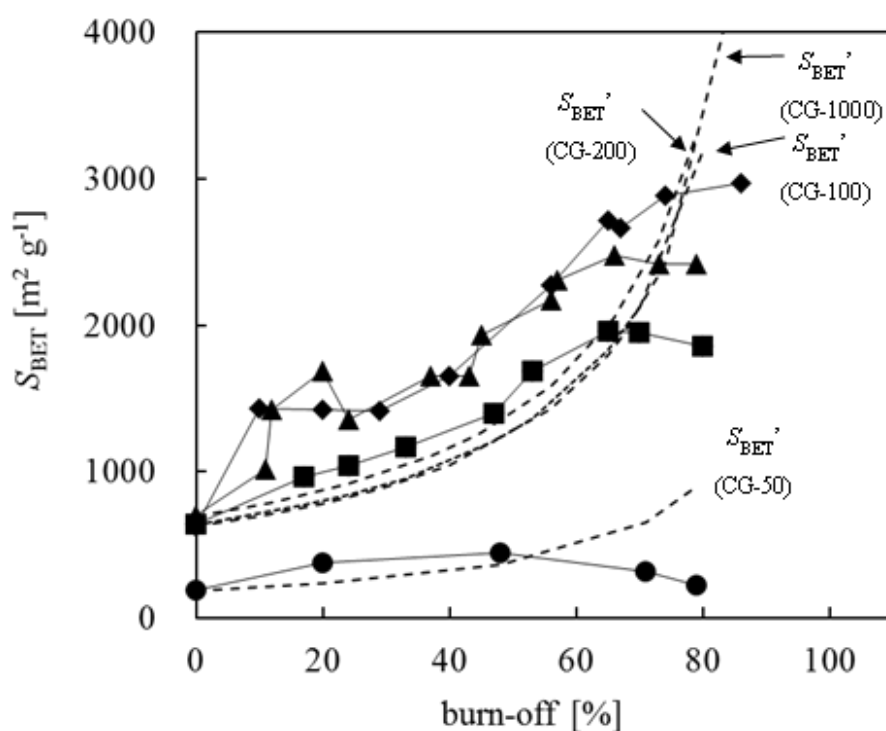


Fig.2-4 賦活度 burn-off に対する BET 表面積 S_{BET} の変化:

●:CG-50; ■:CG-100; ▲:CG-200; ◆:CG-1000;

2.3.3. 炭酸ガス賦活カーボングルの細孔構造解析

本項では、異なる賦活度をもつ炭酸ガス賦活カーボングルの窒素吸着等温線と細孔径分布を比較することにより、賦活の進行に伴うカーボングルのマイクロ孔・メソ孔構造の変化を追跡した。Fig.2-5 に CG-1000, CG-1000-B.O.40%, CG-1000-B.O.65%, CG-1000-B.O.83%の窒素吸着等温線を示す。CG-1000-B.O.40%のマイクロ孔容積 V_{micro} は $0.67\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ であり、CG-1000 の $0.26\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ と比較して約 2.5 倍増加していた。また、高相対圧域 ($p/p_0 > 0.9$) におけるヒステリシスが維持されていたことから、外表面（二次粒子表面）でのガス化反応がほとんど進行していないことが示唆された。メソ孔容積 V_{meso} も増加はしているか、その増加割合は賦活度を考慮すると炭素の重量減少によるものと考えるのが妥当な値であり、カーボングル由来のゲル構造は維持されている可能性が高いと考えられる。従って、賦活過程の初期段階では、マイクロ孔のみが選択的に発達していると考えられる。最も賦活度の高い CG-1000-B.O.83%の吸着等温線では、低相対圧域 ($p/p_0 < 0.2$) における等温線の傾きが増加している。これは、CG-1000-B.O.40%や CG-1000-B.O.65%と比較してやや細孔径の大きなマイクロ孔の割合が増えていることを意味しており、初期に発達したマイクロ孔が拡張されたためと考えられる。更に、中・高相対圧域 ($0.2 < p/p_0 < 0.9$) における傾きも若干急になっている点から、外表面でのガス化反応が同時に発生していると考えられる。以上の結果から、カーボングルのガス賦活は、マイクロ孔が優先的に発達する段階と外表面のガス化が優先的に進行する段階の二段階で進行することが示唆された。

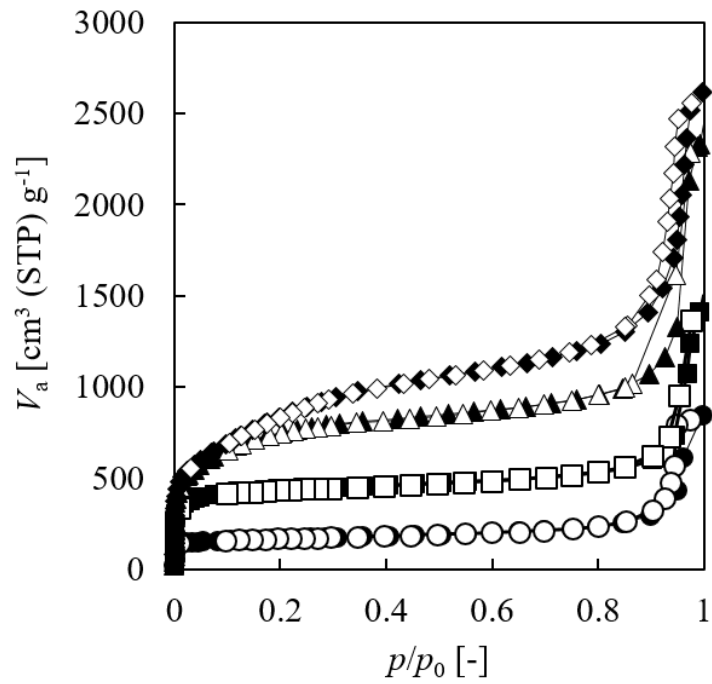


Fig.2-5 賦活カーボンゲル (CG-1000) の窒素吸脱着等温線 (77 K): ●,○:B.O.0%; ■,□: B.O.40%; ▲,△: B.O.65%; ◆,◇: B.O.83% (吸着側:黒抜き, 脱着側:白抜き) .

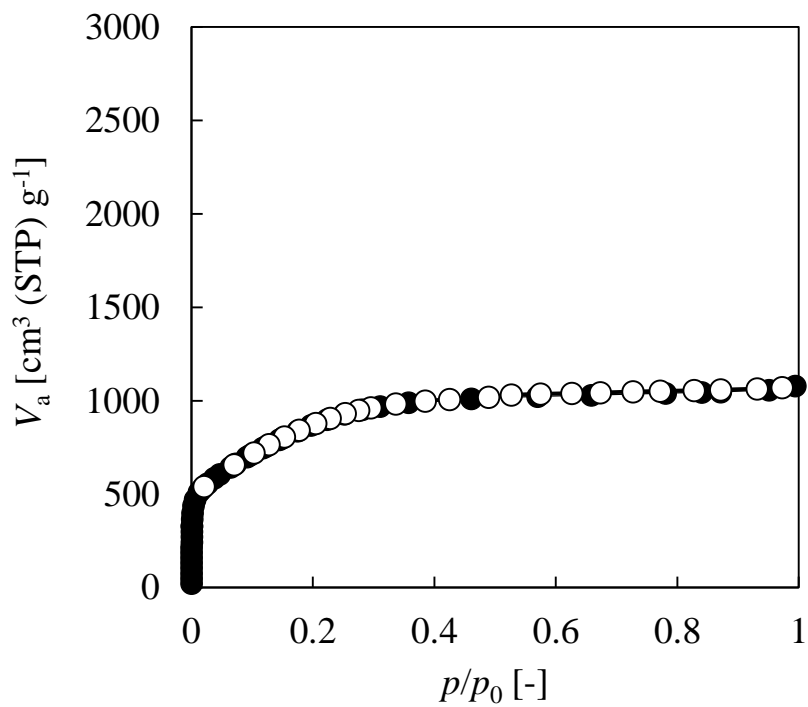


Fig.2-6 アルカリ賦活活性炭 (Maxsorb MSC-30) の窒素吸脱着等温線 (77 K)
(吸着側:黒抜き, 脱着側:白抜き) .

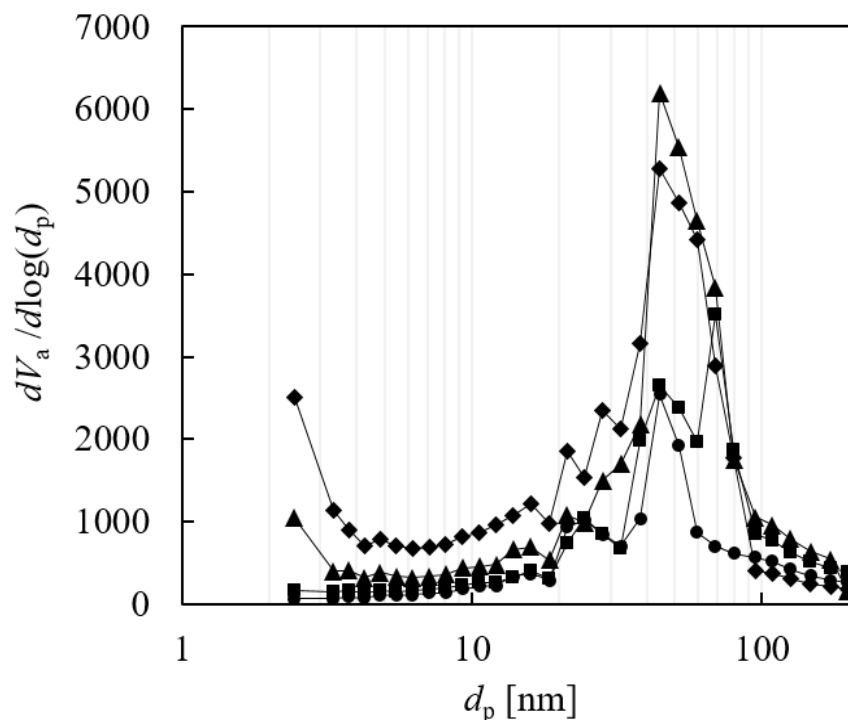


Fig.2-7 賦活カーボンゲルのメソ細孔径分布 (Dollimore-Heal 法): ●: B.O.0%; ■: B.O.40%; ▲: B.O.65%; ◆: B.O.83%.

2.3.4. 水蒸気賦活法による超高表面積カーボンゲルモノリス体の作製

水蒸気賦活は、炭酸ガス賦活と比較して 1) 原料が液体で取扱いが容易である 2) 反応速度が速いためより低温でガス化反応が進行するといった長所を有している。そのため、水蒸気賦活によりカーボンゲルを効率的に賦活することができれば、さらなる製造コストの低減が期待できる。以下、ディスク状の CG-1000 を $100 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ min}^{-1}$ の水蒸気流通条件下、1173 K で賦活した賦活カーボンゲルの細孔特性を解析する。また、炭酸ガス賦活品と細孔構造の比較を行い、賦活剤がマイクロ孔の発達に及ぼす影響について考察した。

Fig.2-8 に得られた水蒸気賦活品の BET 表面積を示す。炭酸ガス賦活の場合と同様に、 S_{BET} は賦活度に対して直線的に増加し、賦活度が約 60% を超えた段階で頭打ちになった。 S_{BET} は最大で $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (burn-off 73%) まで向上できることを確認しており、アルカリ賦活品に匹敵

する超高表面積化が可能であることが判明した。

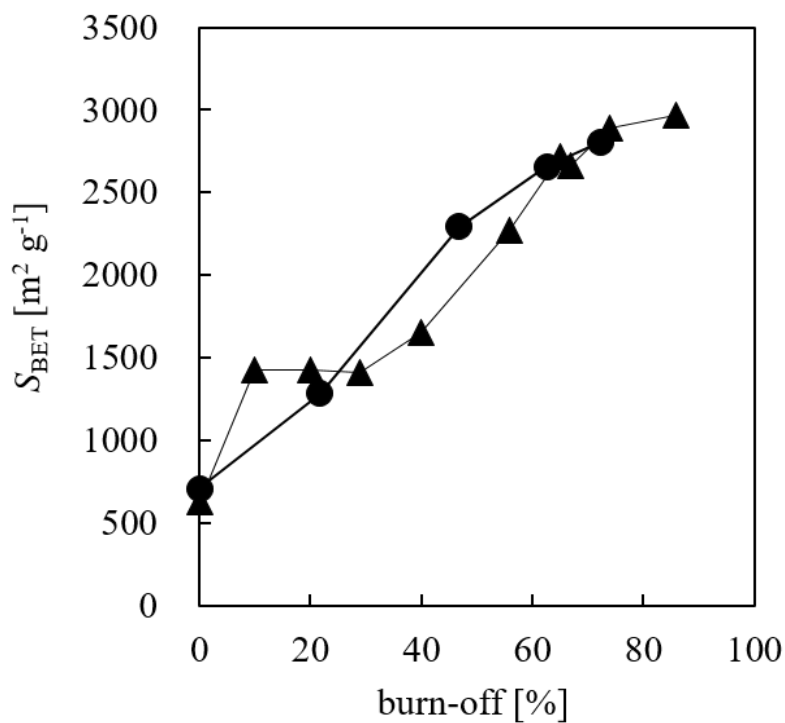


Fig.2-8 賦活度 burn-off に対する BET 表面積 S_{BET} の変化:●:H₂O ガス賦活品;

▲: CO₂ ガス賦活品.

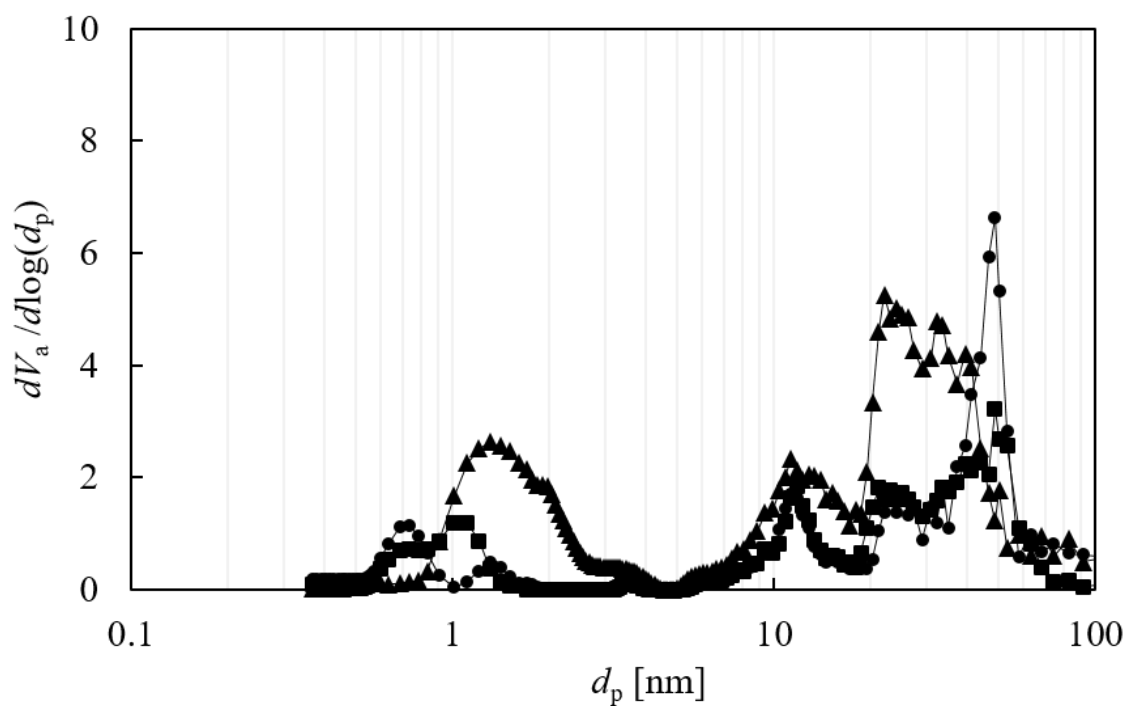


Fig.2-9 CO₂ 賦活カーボングルの細孔径分布 (GCMC 法):●: B.O.0%; ■: B.O.20%; ▲: B.O.65%

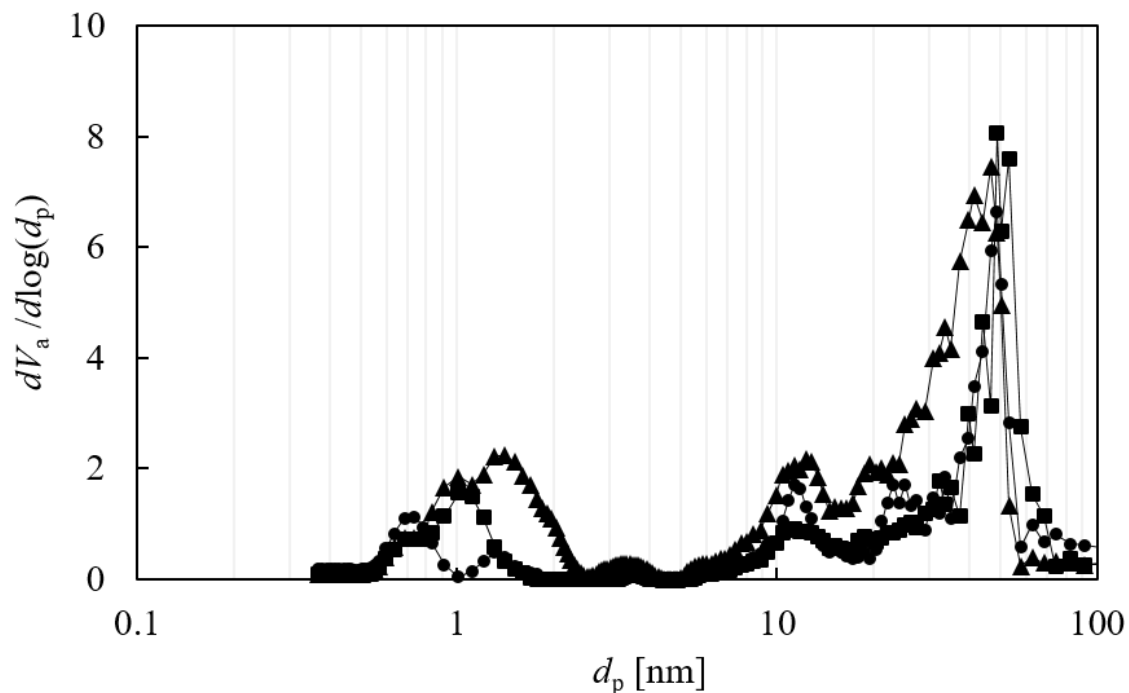


Fig.2-10 H₂O 賦活カーボンゲルの細孔径分布 (GCMC 法): ●: B.O.0%; ■: B.O.22%; ▲: B.O.63%

また、炭酸ガス賦活品 (B.O.20%, B.O.65%) と水蒸気賦活品 (B.O.22%, B.O.63%) のマイクロ孔径分布をそれぞれ Fig.2-9, Fig.2-10 に示す。CG-1000 と CG-1000-CO₂-B.O.20% の分布を比較すると、炭酸ガス賦活の初期段階では細孔径が 1 nm 程度のマイクロ孔が新たに発達することがわかった。また、CG-1000-CO₂-B.O.65% には、約 1.0-3.0 nm の細孔が発達していることが確認され、賦活初期に発達したマイクロ孔が拡張していることが確認された。同様に、CG-1000 と CG-1000-H₂O-B.O.22%、CG-1000-H₂O-B.O.63% の分布を比較すると、水蒸気賦活の初期段階でも同様に 1 nm 程度のマイクロ孔が発達し、賦活反応が進行するに連れてマイクロ孔が拡張し約 1.0-2.5 nm の細孔が発達していることが確認された。以上の結果から、水蒸気によるカーボンゲルの賦活挙動は、炭酸ガスを用いた場合の賦活挙動とほぼ同様の挙動を示すことが判明した。

2.3.5. 超高表面積カーボンゲルモノリス体の電気二重層キャパシタ特性評価

従来、粉末状の活性炭から電極を成形するためには、バインダーを用いた成形工程が必要であった。しかし、カーボンゲルを電極として用いる場合は、成形に優れるというゾルゲル法の特徴を生かして、直接電極を作製することが可能である。さらに、炭素粒子の接触点が存在しないので、肉厚化しても電気抵抗値が低いという長所を有している。本節では、ディスク状の賦活カーボンゲルの用途として、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利用することを検討した。

Fig.2-11 に、30wt% H_2SO_4 を電解液として用い、 100 mA g^{-1} の電流密度で充放電を行い測定された賦活カーボンゲル (CG1000, CG-1000-B.O.43%, CG-1000-B.O.81%) の充放電曲線を示す。いずれの試料の充放電曲線においても、時間に対して電位が直線的に変化していることから、充放電は物理過程 (カーボンゲル電極表面への可逆的なイオンの吸脱着) で進行していることが確認された。放電曲線から算出される重量あたりの容量 C_g は、CG-1000, CG-1000-B.O.43%, CG-1000-B.O.81% についてそれぞれ、 85 Fg^{-1} , 188 Fg^{-1} , 251 Fg^{-1} と算出され、賦活度と共に C_g が増加した。また、賦活カーボンゲルの C_g は代表的な規則性メソポーラスカーボン (CS48, $C_g = 202 \text{ Fg}^{-1}$) の容量に匹敵する値を有していた²⁷。

一般的に高表面積を有する炭素材料から作製した電極はかさ密度が低いため、重量当たりの容量は高くても体積当たりの容量が低くなりやすい。そのため、モジュール内に電極を設置するスペースを広くとる必要が生まれるため、装置自体が大型化しやすいという問題点がある。従って、重量あたりの容量 C_g だけでなく容積あたりの容量 C_v も考慮して多孔質炭素電極の細孔構造を設計すべきである。Fig.2-12 に CG-1000 の賦活品の C_g および C_v と賦活度との関係を示す。4 種類のカーボンゲル電極のうち、CG-1000-B.O.43% が最も大きな C_v を有していた ($C_v = 32.3 \text{ F cm}^{-3}$)。2.3.3 項での考察から、賦活の初期段階では burn-off の増加に伴い 1 nm 程度のマイクロ孔が新たに発達するため、容積当たりの表面積 S_v が大きく向上すると考え

られる。一方で、賦活度が高い領域では、burn-off の増加に伴い、細孔の発達を伴わない外表面での炭素消費が支配的に起こるため、 S_v が減少する。そのため、CG-1000-B.O.81% の C_v は 25.6 F cm^{-3} と CG-1000-B.O.43% と比較して小さい。以上の結果から、容積当たりの容量を向上させるためには、カーボンゲルの場合、賦活度を 40% 程度にとどめておく必要があり、過度な賦活処理は容積当たりの容量を向上させるためには効果ではないことが示唆された。

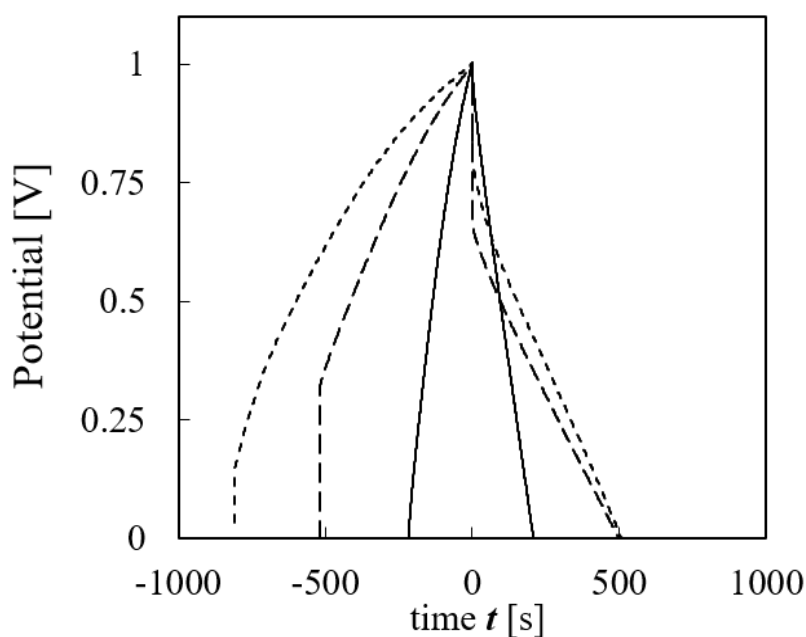


Fig. 2-11 賦活カーボンゲル (CG-1000) の定電流充放電曲線 (2 極式セル, 100 mA g^{-1} , 30wt% H_2SO_4 中, 0-1.0 V, 298 K): (—):B.O.0%; (---):B.O.43%; (-·-·):B.O.81%.

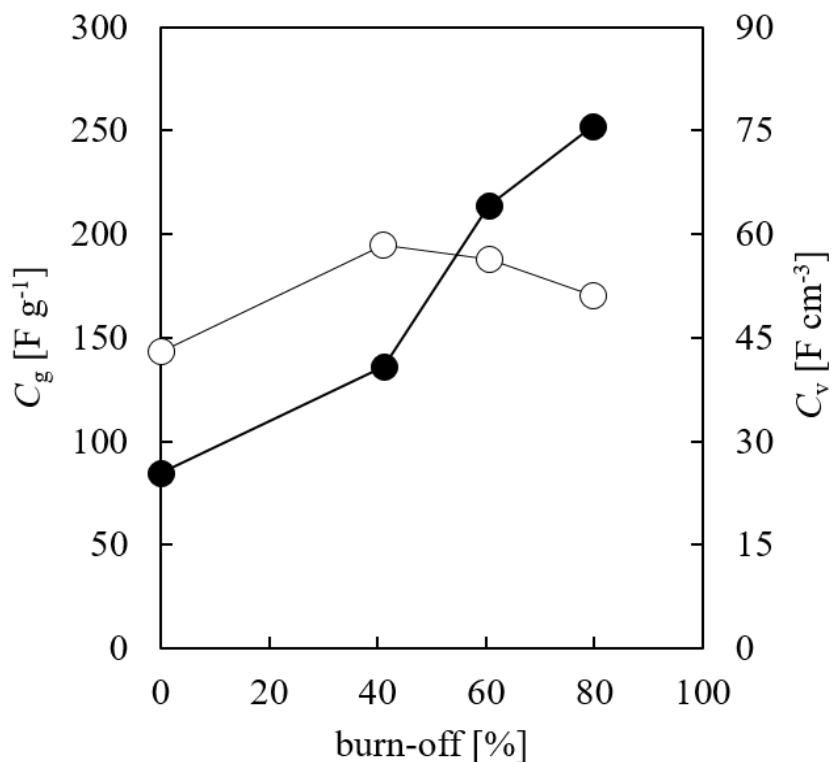


Fig.2-12 賦活カーボンゲルの静電容量 (2 極式セル, 100 mA g⁻¹, 30wt% H₂SO₄ 中, 0-1.0 V, 298

K): (黒抜き:体積あたりの容量, 白抜き:体積あたりの容量)

2.4. まとめ

カーボンゲルを前駆体炭素として用いることにより、超高表面積化されたモノリス状炭素材料の作製に成功した。三次元的なメソ孔のネットワーク構造が発達したカーボンゲルを炭酸ガスにより賦活すると、賦活度が増加するに従って直線的に BET 表面積の向上が見られ、賦活度 60% 近辺でアルカリ賦活活性炭に匹敵する 3000 m² g⁻¹ もの非常に高い BET 表面積をもつ賦活品が得られた。

賦活品の細孔特性を解析したところ、賦活反応は 2 段階のプロセスを経て進行していることが判明した。まず、賦活度の比較的小さな初期段階においては、細孔径が約 1 nm のマイクロ孔が選択的に発達することで細孔容積・BET 表面積に顕著な増加が見られた。続いて、発達したマイクロ孔の拡張と外表面での炭素消費が起これ、細孔容積・BET 表面積はほぼ一定の値

に収束した。従って、最も効率的に細孔を発達させるためには、炭素消費が発生する二段階目に移行する直前で反応を停止すべきであることが判明した。

炭酸ガス賦活法と比較して経済的な賦活法である水蒸気賦活法は、より低温での操作が可能・賦活剤の取り扱いが容易である一方で、得られる賦活品の細孔容積が小さいという問題点が存在した。しかし、前駆体炭素としてカーボングルを用いると、炭酸ガス賦活の場合と同様に超高表面積化が可能であることが判明し、より低い製造コストで賦活カーボングルを製造できる可能性が示唆された。

また、カーボングルは成形性に優れたゾルゲル法によって製造されるため、直接電極の成型が可能であり、バインダーフリー電極として利用できる可能性を示した。水系電気二重層キャパシタ用電極としての特性を評価したところ、賦活カーボングルモノリス体は規則性メソポーラスカーボンに匹敵する容量を発現し、高容量なキャパシタ用電極材料として利用できる可能性が示唆された。

引用文献

1. 真田雄三, 鈴木基之 & 富元薫. *新版活性炭-基礎と応用*. 講談社 サイテンティフィク (1992).
2. 吉田弘之. *多孔質吸着材ハンドブック*. フジ・テクノシステム (2005).
3. JAGTOYEN, M. & DERBYSHIRE, F. ACTIVATED CARBONS FROM YELLOW POPLAR AND WHITE OAK BY H₃PO₄ ACTIVATION. *Carbon*. **36**, 1085–1097 (1998).
4. Torregrosa, R. & Miguel, J. Activation of lignocellulosic materials : a comparison between chemical , physical and combined activation in terms of porous texture. *Fuel* **70**, (1991).
5. Caturla, F. & Sells, M. J. POROSITY IN GRANULAR CARBONS ACTIVATED PHOSPHORIC ACID. *Carbon*. **3**, (1995).
6. Laine, J. & Yunes, S. EFFECT OF THE PREPARATION METHOD ON THE PORE SIZE DISTRIBUTION OF ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL. *Carbon*. **30**, 601–604 (2000).
7. Uchibayashi, M. & Horikawa, T. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon* **40**, 2747–2752 (2006).
8. 特許開2011-20907.
9. US patent 0203356.
10. 特許開2011-11935.

11. 竹内雍. 吸着技術便覧. 570 (2005).
12. Ingeniarta, D. De & Universidad, Q. CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions M. *Carbon* **35**, 159–162 (1997).
13. Do, D. D. & Words-coal, K. THE PREPARATION OF ACTIVE CARBONS FROM COAL BY CHEMICAL AND PHYSICAL ACTIVATION. *Carbon* **34**, 471–479 (1996).
14. Bansode, R. R., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M. & Portier, R. J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresour. Technol.* **90**, 175–184 (2003).
15. Bouchelta, C., Salah, M., Bertrand, O. & Bellat, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82**, 70–77 (2008).
16. Martín, C. F. *et al.* Microporous phenol – formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture. *Fuel* **90**, 2064–2072 (2011).
17. Inomata, K., Kanazawa, K., Urabe, Y., Hosono, H. & Araki, T. Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder. *Carbon* **40**, 87–93 (2002).
18. Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **24**, 3221–3227 (1989).
19. US Patent 4,873,218.
20. Elkhatat, A. M. & Al-muhtaseb, S. A. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* 2887–2903 (2011).
21. Biener, J. *et al.* Advanced carbon aerogels for energy applications. *Energy Environ. Sci.* **4**, 656–667 (2011).
22. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T. & Suzuki, T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*. **37**, 2049–2055 (1999).
23. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T. & Tamon, H. Effect of Drying Method on Mesoporosity of Resorcinol – Formaldehyde Drygel and Carbon Gel. *Drying Technology* **19**, 1319–1333 (2001).
24. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T. & Suzuki, T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon*. **38**, 1099–1105 (2000).
25. 神原啓則, 長谷川貴洋, 向井紳 & 田門肇. 構造制御カーボングルによるエネルギー貯蔵. 第30回炭素材料学会年会 13–22
26. Miyahara, M., Yoshioka, T. & Okazaki, M. Determination of adsorption equilibria in pores by molecular dynamics in a unit cell with imaginary gas phase. *J. Chem. Phys.* **106**, 8124–8134 (1997).
27. Vix-Guterl, C. *et al.* Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon*. **43**, 1293–1302 (2005).

第3章

熱可塑性樹脂を鋳型に用いた マイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有する カーボンゲルの合成

3.1. 背景

カーボンゲルはマイクロ-メソ孔の特異的な階層構造を有する多孔質炭素材料であり、高い比表面積と物質移動に有利な拡散パスの両方を有していることから、触媒材料¹⁻³、蓄電デバイス用電極材料⁴⁻⁶、吸着材⁷など用途へ応用できる可能性がある。更に、ゾルゲル法により作製されるという特徴を活かし、任意の形状に直接賦形することが可能である。そのため、粘着法やホットプレス法と比較して簡便にモノリス状炭素を作製することができ、バインダーフリー電極をはじめとする用途への展開が図られている^{8,9}。こうしたモノリス体の内部に存在するマイクロ孔やメソ孔を効率よく利用するためには、拡散距離を短縮する効果のあるマクロ孔を導入し、その特性を制御する技術の確立が必要である¹⁰。カーボンゲルは、出発原料の組成を調節することによって細孔径を精密に制御することができるが、カーボンゲルの製造方法単独では、細孔構造の制御範囲は凡そメソ孔領域に限定される^{11,12}。本章では、カーボンゲルの出発物質であるRFゾルは流動性を有しており、他成分との複合化が容易であるという点に着目し、カーボンゲルの製造方法と鋳型法の複合化を検討した。鋳型法は、ゾルゲル法やCVD法との組み合わせにより多孔質材料の合成に広く用いられている手法である。金

属酸化物を鋳型として炭素材料の例としては、ゼオライト鋳型炭素¹³⁻¹⁵、MgO 鋳型炭素¹⁶⁻¹⁸、逆オパール型炭素^{19,20}の合成などが挙げられる。しかし、金属酸化物のテンプレートは酸や塩基などの化学処理によって除去する必要があるため、多量の廃液が生じ環境負荷が大きいという問題点がある。そこで、本研究では熱可塑性樹脂の一種であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) の微粒子を鋳型として、マクロ孔を導入する試みを行った。PMMA は比較的低温でほとんど残渣を残さずに熱分解することが知られており、RF ゲルとの複合体を熱処理するだけで炭素化と鋳型の除去を同時に達成することが出来る^{21,22}。更に、粒子径・分散性が精密に制御された製品を量産する技術が確立されており、これらを安価に入手できるという点からも、PMMA 粒子は鋳型として理想的な材料であると言える。本章では、熱可塑性樹脂である PMMA 微粒子と RF ゲルの複合体を調製し、この複合体を加熱処理することで、従来のマイクロ・メソ孔に加えマクロ孔が導入されたカーボンゲルの製造方法と細孔構造の制御方法について検討を行った。

3.2. 実験

3.2.1. 試薬

レゾルシノール (R, 99.0+%)、ホルムアルデヒド水溶液 (F, 36.0–38.0 wt.%, 5–10% メタノール含有)、炭酸ナトリウム (C, 99.8+%)、硫酸 (95+%)、*t*-ブチルアルコール (TBA, 99.0+%)はすべて和光純薬株式会社から購入した。積水化成工業株式会社より、架橋 PMMA 真球状微粒子 (MBX-12)、綜研化学株式会社より架橋アクリル単分散微粒子 (MX-500, MX-150, MX-80H3wT) と非架橋アクリル粒子 (MP-1000, MP-1451, MP-300) サンプルの提供を受けた。

3.2.2. 試料作製

レゾルシノール(R)、ホルムアルデヒド (F)、蒸留水(W)、炭酸ナトリウム(C)を所定の濃度 ($R/C = 1000$ [mol/mol], $R/F = 0.5$ [mol/mol], $R/W = 0.5$ [g/mL])となるように秤量し、ディスパー

ザブルカップ内で一晩攪拌した。この RF ゾルに対し、PMMA 粒子を添加した。この混合物をディスク状の型 (テフロン製、直径 16mm、厚さ 1.0 mm) に流し込み、298 K でゲル化させた。その後、333 K 中で 72 h エージングを行った。このゲルを TBA で満たされたバイアル瓶に入れ、323 K に設定された振盪器で 48 h 安置し、細孔内の水を TBA で置換した。溶媒置換中に、バイアル瓶中の TBA は 4 度新しいものと入れ替えた。続いて、ゲルをガラス管に入れ、263 K に保たれたアイスバス中に 4 h 安置し予備凍結を行った。その後、ガラス管内の雰囲気 を真空 (<40 Pa) にして 48 h 安置することで凍結乾燥を行った。

上記の手法で得られた PMMA-RF クライオゲル複合体を窒素雰囲気下 (100 mL min⁻¹) で 4 h 熱処理することで、RF クライオゲルの炭素化及び PMMA 粒子の除去を行った。複合体が乗せられたセラミック製の焼成皿を石英管 (内径 20.7 mm)内に安置し、石英管内の空気を窒素ガス (UHP, 99.999%,100 mL min⁻¹)で置換した。その後、常温から 523 K まで 1 h かけて昇温し、同温度を 2 h 保持することで試料に含まれる吸着水の除去を行った。続いて、1273 K まで 3 h かけて昇温し、同温度を 4 h 保持することで試料の炭素化を行った。また、第 2 章と同様の条件で CO₂ 賦活処理を行った。以下、試料の呼称を、CG-(R/C の値)-(PMMA 粒子の径)-(PMMA 粒子の添加量)-B.O.(賦活度)と定める。

Table 3-1 鋳型に用いた粒子の種類・平均粒子径・製造会社

商品名	種類	平均粒子径 [μm]	製造会社
MBX-12	PMMA 粒子	12	積水化成
MP-300	アクリル系樹脂粒子	0.07	綜研化学
MP-1451		0.15	
MP-2200		0.3	
MP-1000		0.42	
MX-80H3wT		0.8	
MX-150		1.5	

3.2.3. 分析法と評価法

(a) モルフォロジー解析

PMMA 鋳型カーボングルのモルフォロジーを走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL JSM-5410; 5.0 kV)、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOL JSM-6600F; 15 kV) により観察した。また、撮影された SEM, FE-SEM 像よりマクロ孔を 20 個抽出し、その平均値を平均マクロ孔径 d_{macro} として記載した。

(b) 細孔特性評価

PMMA 鋳型カーボングルの細孔特性を評価するために、吸着実験装置 (BEL BELSORP-mini) を用いて賦活カーボングルの窒素吸着等温線を 77 K で測定した。ディスク状の試料の破砕物を試料管に入れ、窒素雰囲気下 (20 mL min^{-1}) 250 °C で 4 h 脱気処理を行った。 $p/p_0=0.2, 0.99$ における窒素の吸着量 $V_{a,0.2}, V_{a,0.99} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$ から、式 (2-2), (2-3) に従って $V_{\text{micro}}, V_{\text{meso}}$ を概算した。また、BET 法を窒素吸着等温線の低相対圧領域 ($p/p_0=0.001-0.01$) に適用し、比表面積 $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$ を算出した。更に、得られた吸着脱着等温線の吸着枝側に対して Dollimore-Heal (DH) 法を適用し、細孔径分布と平均メソ細孔径 $d_{\text{meso}} [\text{nm}]$ を算出した。更に、ディスク状 PMMA 鋳型カーボングルの嵩密度 $\rho_b [\text{g cm}^{-3}]$ 、炭素の真密度 $\rho_t [\text{g cm}^{-3}]$ 、 $V_{a,0.99} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$ から、式(3-1)を用いて見かけのマクロ孔容積 $V_{\text{macro}} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$ を算出した。

$$V_{\text{macro}} = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_t} - V_{a,0.99} \quad (3-1)$$

(c) 流通特性評価

ディスク状 PMMA 鋳型 CG に空気を流通させた際の圧力損失から流通特性を評価した。試料を Fig.3-1 に示した通気性測定装置にセットし、線速 $0-0.6 \text{ m s}^{-1}$ の空気を通過させた際の圧力損失を Hagen-Poiseuille 式 (3-2) でフィッティングし、連続孔を直状流路と見な

した際の開口径 d_{app} を算出した。

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{128\mu Q}{\pi d_{app}^4} \quad (3-2)$$

(ΔP : 圧力損失 [Pa], L : 試料肉厚 [m], μ : 流体の粘度 [Pa s], Q : 空気の体積流量 [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$])

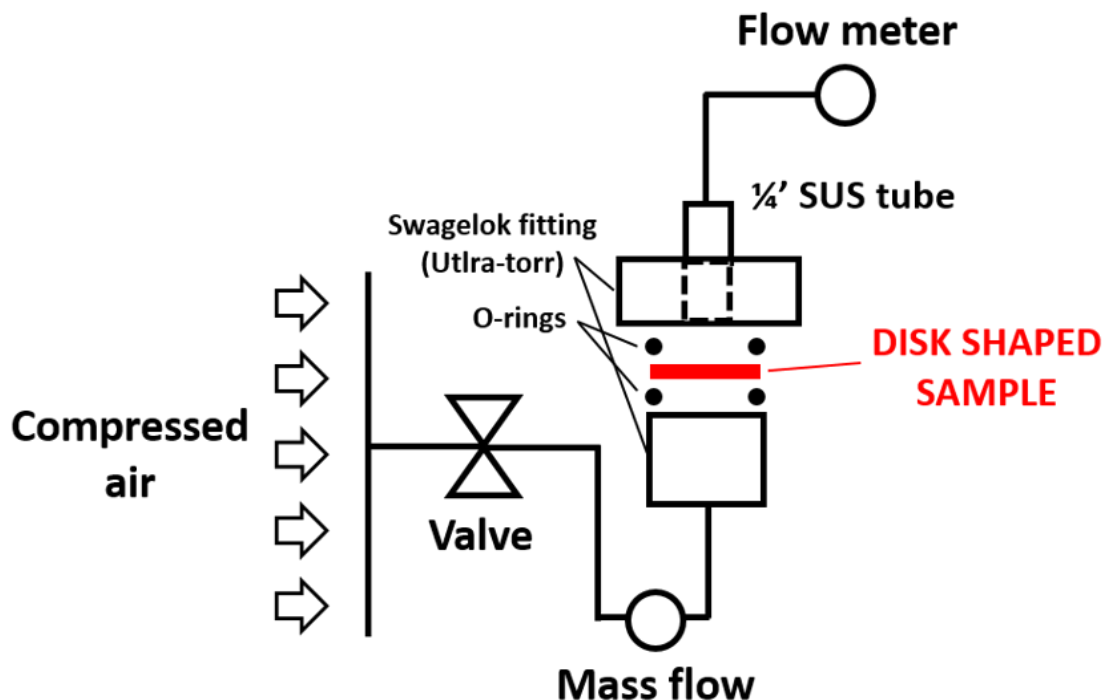


Fig.3-1 圧力損失測定に用いた装置の概略図.

(d) 充放電特性評価

ディスク状 PMMA 鋳型カーボングルを電気二重層キャパシタ電極として用いた際の静電容量を、定電流法により評価した。試料の前処理として、試料の肉厚を $0.9 \pm 0.1 \text{ mm}$ に揃える為に耐水ペーパーで研磨し、アセトンで 2 min 超音波処理することで洗浄を行った。この洗浄工程を 2 回繰り返した後、真空加熱処理 ($<40 \text{ Pa}$, 120°C) を一晩行った。その後、試料を電解液である 30 wt% 硫酸水溶液中に一晩含浸させた。

測定には Fig.2-1 に示した Swagelok®セル(二極式)を用いた。作用極・対極(カーボンゲル)と共にセパレーター(ガラス繊維フィルター, Advantec® GC-50, Tokyo Roshi Kaisha Ltd.)をセットし、電池充放電装置(HJ-201B, Hokuto Denko Ltd.)により、作用極と対極の総重量を基準とした電流密度 $i=50-6000 \text{ [mA}g^{-1}\text{]}$ で定電流充放電を行った。二極間の電位差が 0 から 1.0 V となるまで充電を行い、1.0 V に達した段階で放電操作に切り替えて測定を行った。得られた充放電曲線の放電領域における傾き dV/dt から、式 (2-4) に従って重量基準の静電容量 C_g を算出した。

3.3. 結果と考察

Table 3-2 PMMA 鋳型カーボンゲルの細孔特性データ.

サンプル名	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	$d_{\text{meso}}^{\text{b}}$	$d_{\text{macro}}^{\text{c}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{d}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{e}}$	$V_{\text{macro}}^{\text{f}}$
	[m ² g ⁻¹]	[nm]	[μm]	[cm ³ g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]
CG-800	690	45	-	0.28	0.94	-
CG-800-12μm-10wt%	710	45	8.0	0.29	0.82	0.15
CG-800-12μm-20wt%	690	52	8.0	0.28	0.80	0.97
CG-800-12μm-30wt%	700	45	8.0	0.28	0.81	1.3
CG-200	980	7	-	0.42	0.48	-
CG-200-1.5μm-10wt%	870	9	1.0	0.30	0.70	-
CG-200-0.8μm-10wt%	780	11	0.43	0.30	0.51	-
CG-200-0.42μm-10wt%	700	12	0.17	0.29	0.53	-
CG-200-0.15μm-10wt%	560	24	0.09	0.23	0.39	-
CG-200-0.07μm-10wt%	790	12	0.04	0.33	0.82	-
CG-1000	680	45	-	0.28	0.85	-
CG-1000-1.5μm-10wt%	740	45	1.0	0.30	1.1	-
CG-200-1.5μm-10wt%	1800	9	-	0.76	0.92	-
-B.O.33%						
CG-200-1.5μm-10wt%	2200	9	-	1.0	0.99	-
-B.O.57%						
CG-200-1.5μm-10wt%	2700	7	-	1.2	1.0	-
-B.O.78%						

a. 相対圧 $p/p_0=0.001-0.1$ の吸着等温線に対し BET 法を適用し比表面積 S_{BET} を算出.

b. DH 法により算出された平均メソ孔直径 d_{meso} .

c. SEM 像より概算された平均マクロ孔直径 d_{macro} .

d. 相対圧 $p/p_0=0.2$ の吸着量から算出されたマイクロ孔容積 V_{micro} .

e. 相対圧 $p/p_0=0.99$ の吸着量 $V_{\text{micro+meso}}$ と V_{micro} の差より算出されたメソ孔容積 V_{meso} .

f. 式(3-1)を用いて算出した見かけのマクロ孔容積 V_{macro} .

3.3.1. PMMA 鋳型カーボングルのバルク形状の観察

本項では、作製した PMMA-RF ゲル複合体および炭素化物の外観を評価した。Fig.3-2, Fig.3-3 に PMMA-RF クライオゲル複合体とその炭素化物の外観写真を示す。複合体はテフロン型の形状を反映したディスク状のモノリス体に成形できることが確認された。この複合体を 1273 K で炭素化すると、熱収縮（線収縮率：40%）を伴いながらも、反りなどを生じずディスク状のモノリス体を維持していたことから、等方的に熱収縮が起こっていることが示唆された。また、ピンセットで把持しても崩壊せず、ハンドリングが可能な程度に高い機械的強度を有していることがわかった

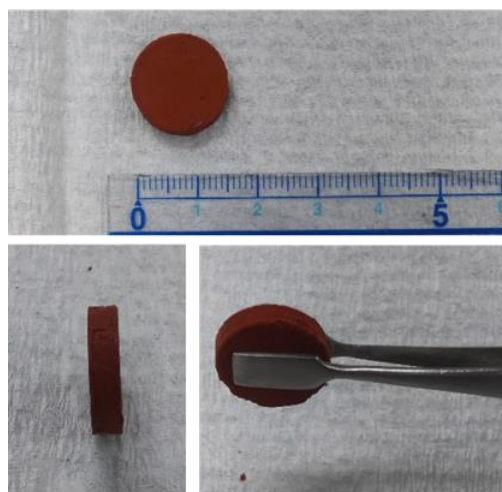


Fig.3-2 PMMA-RF ゲル複合体の外観写真

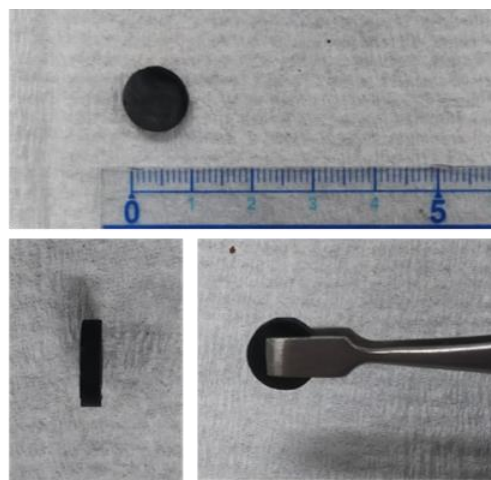


Fig.3-3 PMMA 鋳型 CG の外観写真

3.3.2. PMMA 鑄型カーボンゲルのマクロ孔容積制御

本項では、PMMA 粒子の添加量を変えて作製されたカーボンゲルの細孔特性を評価し、マクロ孔容積の制御性について検討した。更に、鑄型粒子の添加がカーボンゲル由来のマイクロ-メソ孔構造に与える影響について調査した。

Fig.3-4 に、CG-800, CG-800-12 μ m-10wt%, CG-800-12 μ m-20wt%, CG-800-12 μ m-30wt%の断面SEM 像を示す。PMMA 粒子を添加したいずれの試料にも PMMA 粒子の形状に類似した球状の空隙が認められたことから、PMMA を鑄型としてマクロ孔を導入できることを確認した。また、PMMA 粒子の添加量の増加とともに、観測される空隙の割合が増加している様子が見られた。実際に式 (3-1) に従ってマクロ孔容積 V_{macro} を算出したところ、CG-800-12 μ m-10wt%, CG-800-12 μ m-20wt%, CG-800-12 μ m-30wt%の V_{macro} はそれぞれ 0.15, 0.97, 1.3 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ であり、PMMA 粒子の添加量によってマクロ孔容積の制御ができることが確認された。

続いて、PMMA 粒子の添加が CG 由来のナノ構造に及ぼす影響を調べるため、CG-800-12 μ m-10wt%, CG-800-12 μ m-20wt%, CG-800-12 μ m-30wt%の窒素吸着等温線を解析したところ、いずれの試料も元の CG-800 とほぼ同一の等温線 (IV 型) と細孔径分布 ($d_{\text{meso}}=45 \text{ nm}$) を有していた (Fig.3-5, Fig.3-6)。このことから、粒子径が 12 μ m の PMMA 粒子を鑄型として用いる場合、その添加量は CG 由来のナノ構造に影響を与えないことが判明した。

以上の結果から、PMMA 粒子を鑄型として用いると、マイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を持つカーボンゲルの合成が可能であることがわかった。

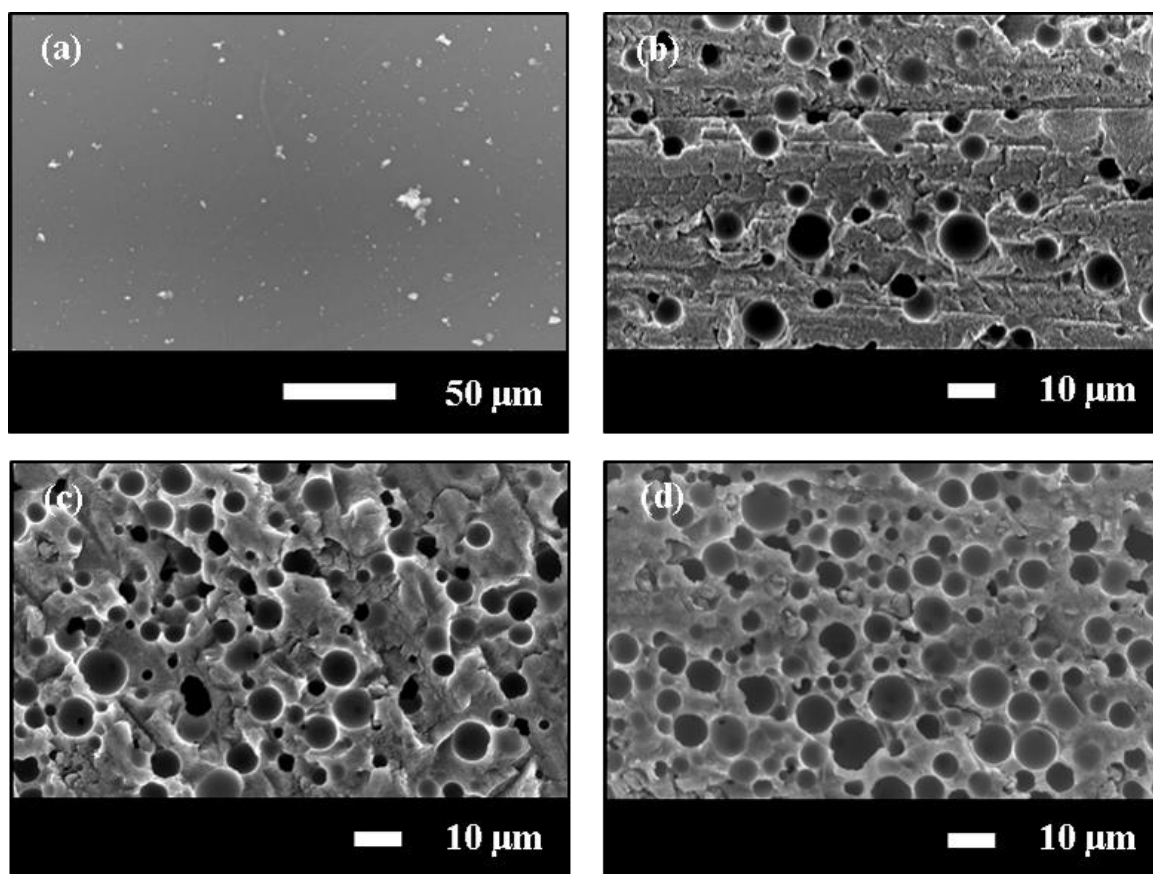


Fig.3-4 PMMA 鑄型カーボングルの断面 SEM 像: (a) CG-800; (b) CG-800-12 μ m -10wt%;

(c) CG-800-12 μ m -20wt%; (d) CG-800-12 μ m -20wt%.

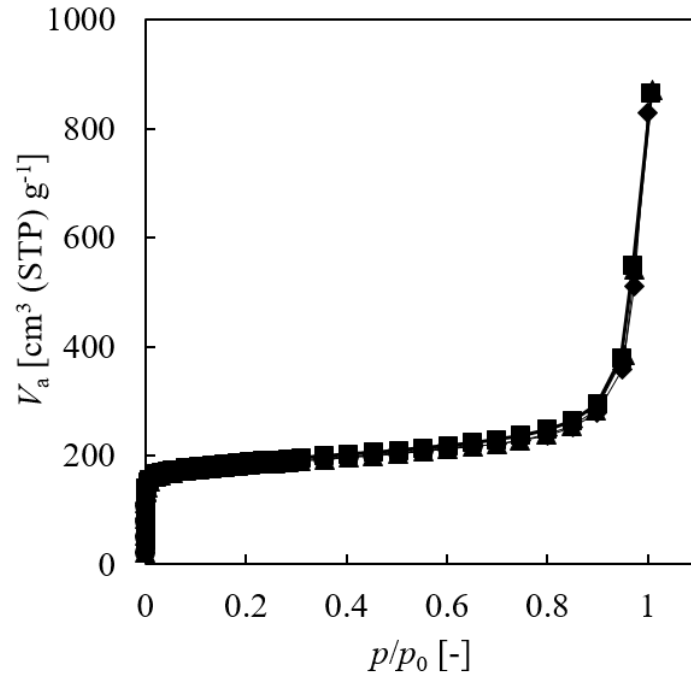


Fig.3-5 PMMA 鋳型カーボングルの吸着等温線 (77 K):

(●) CG-800; (■) CG-800-12 μ m -10wt%; (▲) CG-800-12 μ m -20wt%; (◆) CG-800-12 μ m -30wt%.

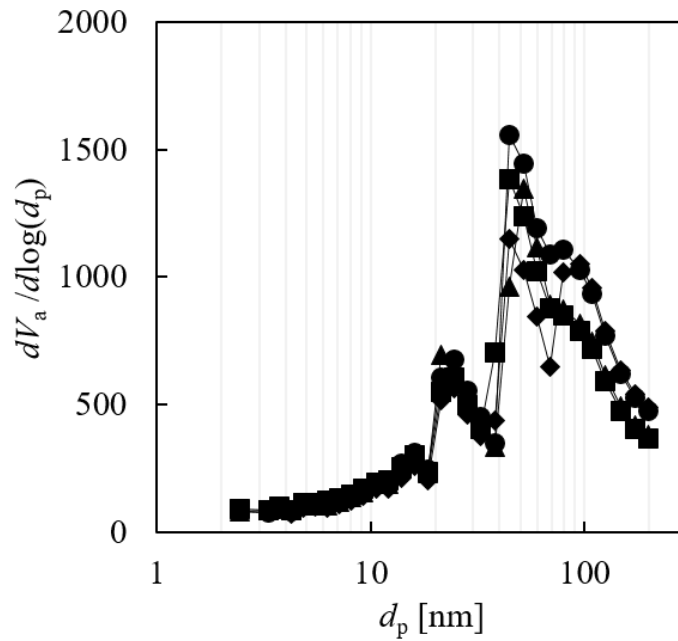


Fig.3-6 PMMA 鋳型カーボングルの細孔径分布 (DH 法, 吸着枝):

(●) CG-800; (■) CG-800-12 μ m -10wt%; (▲) CG-800-12 μ m -20wt%; (◆) CG-800-12 μ m -30wt%.

3.3.3. 通気試験によるマクロ孔の連続性の評価

本項では、カーボンゲルに導入されたマクロ孔が連続孔を有しているかどうかを検討するために、カーボンゲルの通気試験を行った。モノリス状の PMMA 鋳型 CG (CG-1000-5 μ m-10wt%、CG-1000-5 μ m -20wt%、CG-1000-5 μ m -30wt%) を Fig.3-1 に示した装置にセットし、298 K における空気の流通特性を測定した。Fig.3-7 に空気線速 u [m s⁻¹] に対する圧力損失 $\Delta P/L$ [atm m⁻¹] の変化を示す。CG-1000-5 μ m -10wt% 及び CG-1000-5 μ m -20wt% は、ごく少量の空気を流通させた段階で極端に圧力損失が増加したため正確な測定を行うことができなかったが、CG-1000-5 μ m -30wt% では、空気線速 u に対して $\Delta P/L$ が比例関係を保ちながら増加した。このことから、鋳型粒子の添加量が少なくとも 30wt% を超えるとき、導入されたマクロ孔が連続孔として存在することが確認された。また、モノリス体をマルチキャピラリーの集合体と仮定した場合の開口径は、Hagen-Poiseuille の式より 1.3 μ m 算出された。この値は、鋳型に用いた粒子のサイズ (5 μ m) と大きく異なる値であり、この計算結果は連続孔が PMMA 鋳型により導入されたマクロ孔であるという結果を支持するものである。

Thrope らは、対称性のある球体や楕円体、針状体が連続した構造を取るのに必要な閾値 (percolation threshold) を幾何学的に計算する手法を報告しており、球体がある空間中で percolate するためには、球体の体積分率 p_c が 0.2854 以上である必要があると報告している²³。このことから、PMMA 粒子が RF ゾル中で percolate するためには、複合体中で PMMA 粒子が少なくとも 28.54 vol% 以上の空間を占めていなければならない。RF ゾルの密度を 1.0-1.2 g cm⁻³ と仮定すると、28-32wt% の PMMA 粒子を添加すれば閾値を満たすことになる。

従って、CG-1000-5 μ m -30wt% が連続孔を有するという圧力損失の測定結果は、幾何学的にも矛盾しない結果である結論づけられる。

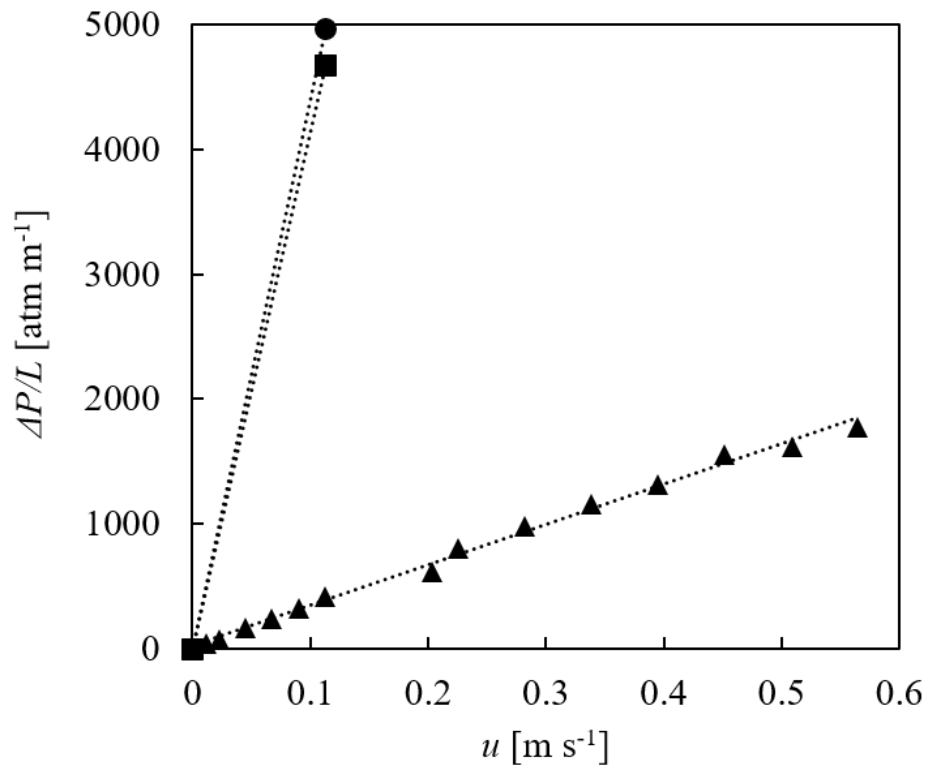


Fig.3-7 モノリス状 PMMA 鑄型カーボンゲルの通気性試験結果:

(●) CG-1000-5 μ m-10wt%; (■) CG-1000-5 μ m -20wt%; (▲) CG-1000-5 μ m -30wt%.

3.3.4. PMMA 鋳型カーボンゲルのマクロ孔径制御

本項では、鋳型粒子の径をパラメータとしてマクロ孔径の制御を試みた。また、粒子サイズの違いがカーボンゲル由来のマイクロ-メソ孔構造に与える影響について考察した。

種々のサイズの PMMA 粒子を鋳型として調製したカーボンゲル (CG-200-1.5 μm -10wt%, CG-200-0.8 μm -10wt%, CG-200-0.42 μm -10wt%, CG-200-0.15 μm -10wt%, CG-200-0.07 μm -10wt%) と元のカーボンゲル (CG-200) の FE-SEM 像を Fig.3-8 に示す。いずれの PMMA 粒子を鋳型として調製したカーボンゲルにも球状のマクロ孔が確認され、PMMA の粒子サイズによらずマクロ孔を導入できることが確認された。また、平均マクロ孔径 d_{macro} を算出したところ、CG-200-1.5 μm -10wt%, CG-200-0.8 μm -10wt%, CG-200-0.42 μm -10wt%, CG-200-0.15 μm -10wt%, CG-200-0.07 μm -10wt% の d_{macro} はそれぞれ 1.0 μm , 0.43 μm , 0.17 μm , 0.09 μm , 0.04 μm であり、いずれも PMMA 粒子径の約 40-60% の値であった。この値は、モノリス体の線収縮率とほぼ一致しており (3.3.1 項)、使用する鋳型のサイズによらず熱処理により等方的な収縮が発生していることが判明した。以上より、PMMA 粒子の粒子径を変えることで 0.05 μm から 1 μm の範囲で自在にマクロ孔径を制御できるが、熱収縮によりサイズが減少する点を考慮に入れて、鋳型の選定を行う必要があると言える。

Fig.3-9 に CG-200-1.5 μm -10wt%, CG-200-0.8 μm -10wt%, CG-200-0.42 μm -10wt% の窒素吸着等温線を示す。これら等温線は、CG-200 と同様に IV 型を示し、カーボンゲル特有のマイクロ-メソ孔の階層構造が維持されていることを確認した。一方で、CG-200-0.15 μm -10wt% の等温線には高相対圧域 ($p/p_0 > 0.8$) での吸着量が CG-200 と比較して少なく、カーボンゲル特有の構造が局所的に維持できていない可能性が示唆された (Fig.3-11)。CG-200-0.07 μm -10wt% の等温線は IV 型であり、CG-200 に匹敵するメソ孔容積を有しているように見えるが、鋳型粒子のサイズを考慮すると、このメソ孔は PMMA 鋳型に由来するものであり、カーボンゲルの二次粒子に由来するものではない可能性が高い。

Petriceovic らは、RF ゲルと繊維状材料の複合化を検討した結果、繊維表面が RF の重縮合反応に触媒的に作用し、繊維表面近傍（数-数十マイクロン程度）の R/C が見かけ上小さくなるため、形成される二次粒子の径が小さくなることを報告している²⁴。PMMA 鋳型カーボンゲルでは、PMMA 粒子径の減少、つまり RF ゲルと PMMA 粒子の界面積の増大に伴い V_{meso} の減少の度合いが大きくなっていることから、上記の場合と同様に PMMA 粒子表面が触媒的に働き、RF 二次粒子の成長挙動に影響が出たものと考えられる。

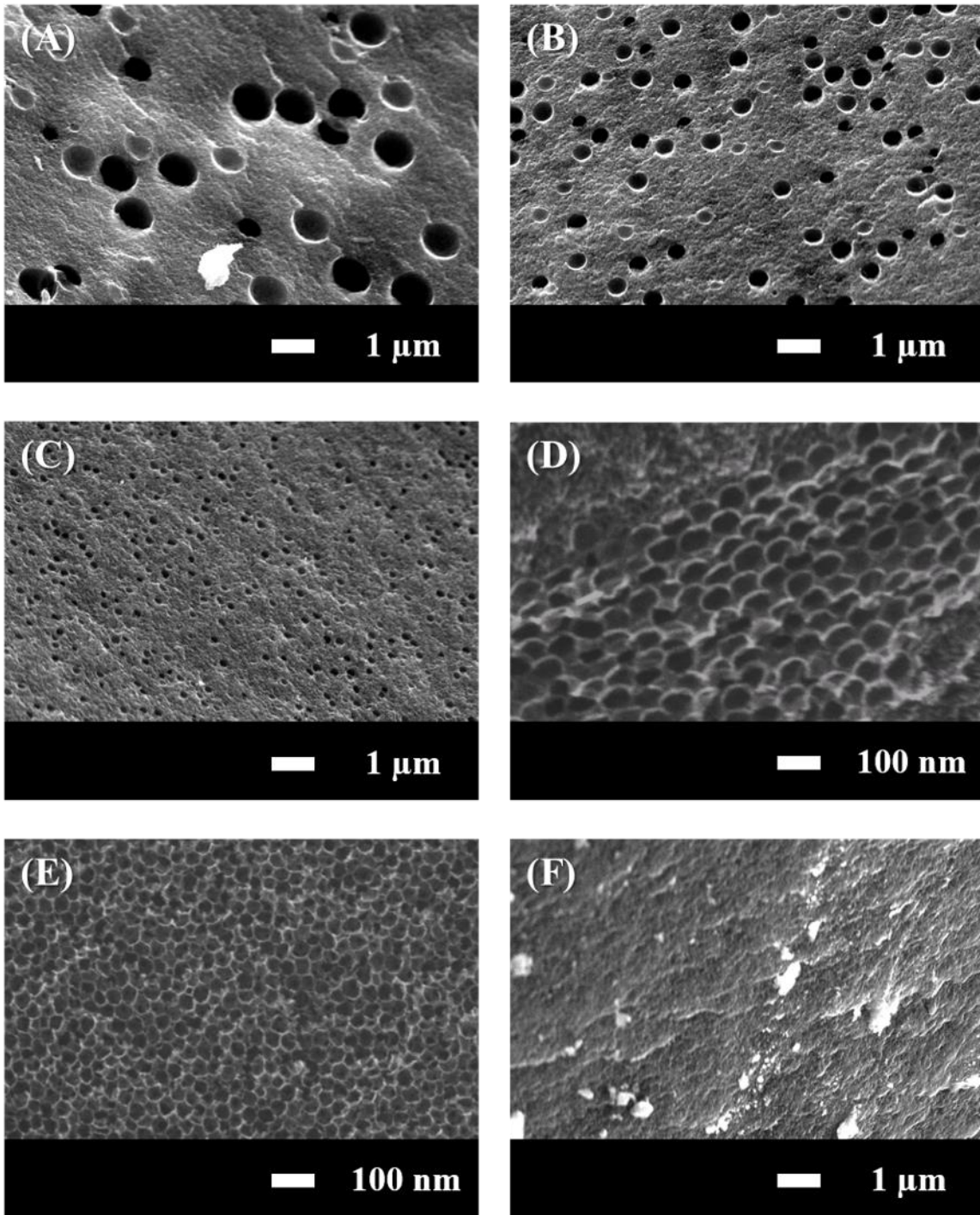


Fig.3-8 PMMA 鋳型カーボンゲルの SEM 像:

(A) CG-200-1.5 μm -10wt%; (B) CG-200-0.8 μm -10wt%; (C) CG-200-0.42 μm -10wt%; (D)
 CG-200-0.15 μm -10wt%; (E) CG-200-0.07 μm -10wt%;(F) CG-200.

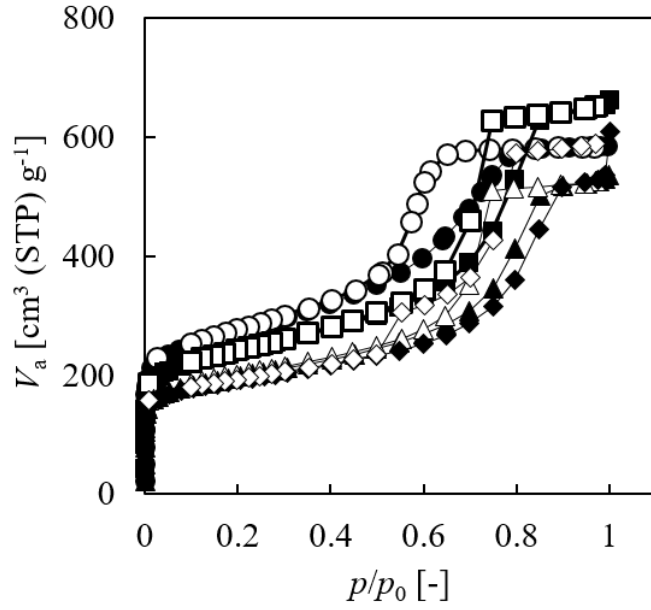


Fig.3-9 PMMA 鋳型カーボンゲルの窒素吸着等温線 (77 K): (●,○) CG-200; (■,□) G-200-1.5 μ m-10wt%; (▲,△) CG-200-0.8 μ m-10wt%; (◆,◇) CG-200-0.42 μ m-10wt% (吸着枝:黒抜き, 脱着枝:白抜き).

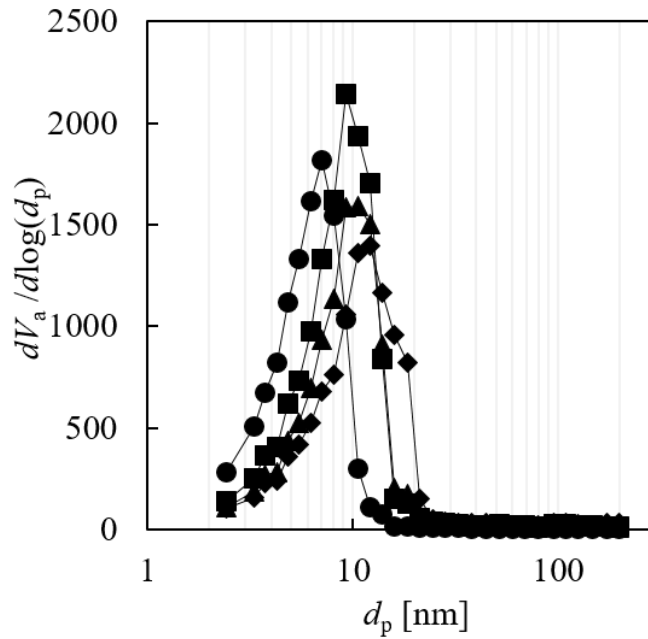


Fig.3-10 PMMA 鋳型カーボンゲルの細孔径分布 (DH 法, 吸着枝): (●) CG-200; (■) CG-200-1.5 μ m-10wt%; (▲) CG-200-0.8 μ m-10wt%; (◆) CG-200-0.42 μ m-10wt%.

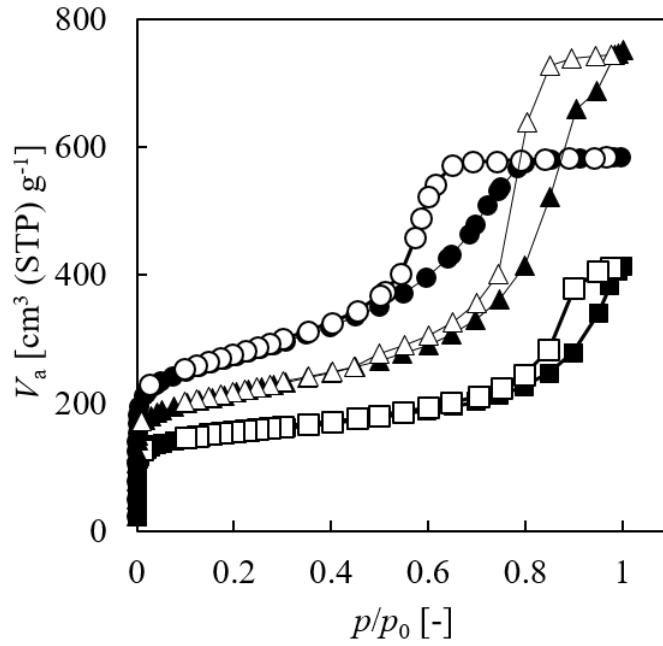


Fig.3-11 PMMA 鋳型カーボンゲルの窒素吸着等温線 (77 K):

(●,○) CG-200; (■,□) CG-200-0.15 μm -10wt%; (▲,△) CG-200-0.07 μm -10wt%.

(吸着枝:黒抜き, 脱着枝:白抜き).

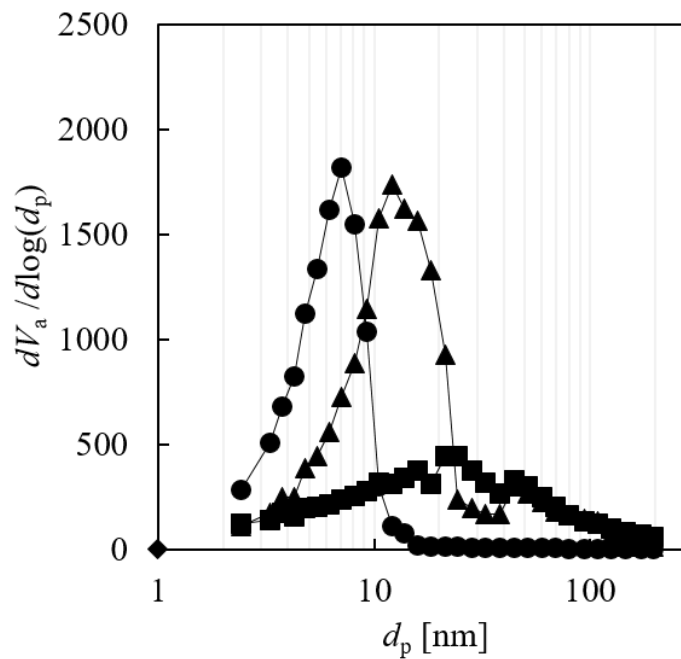


Fig.3-12 PMMA 鋳型カーボンゲルの細孔径分布 (DH 法, 吸着枝):

(●) CG-200; (■) CG-200-0.15 μm -10wt%; (▲) CG-200-0.07 μm -10wt%.

3.3.5. PMMA 鑄型カーボンゲルのメソ孔径制御

本節では、触媒濃度の指標である R/C を変えても、PMMA 粒子を用いてマクロ孔を導入することができるか検討を行った。更に、PMMA 鑄型カーボンゲルの製造工程においても、従来のカーボンゲルと同様に R/C でメソ孔径を制御可能であるか検討を行った。

Fig.3-13 に CG-200-1.5 μ m-10wt% と CG-1000-1.5 μ m-10wt% の断面 SEM 像を示す。CG-1000-1.5 μ m-10wt% には CG-200-1.5 μ m-10wt% と同様に球状のマクロ孔 ($d_{\text{macro}} = 1 \mu\text{m}$) が発達していることが確認され、異なる R/C で調整されたカーボンゲルに対しても PMMA 鑄型によりマクロ孔を導入できることが判明した。

Fig.3-14 に CG-200-1.5 μ m-10wt%, CG-1000-1.5 μ m-10wt% の窒素吸着等温線を示す。どちらの等温線も、元のカーボンゲル (CG-200, CG-1000) の等温線の形状と一致していた。また、細孔径分布 (Fig.3-15) からも、CG-200-1.5 μ m-10wt%, CG-1000-1.5 μ m-10wt% の d_{meso} がそれぞれ 9 nm, 45 nm であることが算出され、元のカーボンゲル (CG-200, CG-1000) の d_{meso} がほとんど同一の値であることが確認された (Table1)。以上の結果から、PMMA 鑄型を用いてマクロ孔を導入する本手法においても、従来のカーボンゲルと同様に R/C によってメソ細孔径が制御可能であることが判明した。

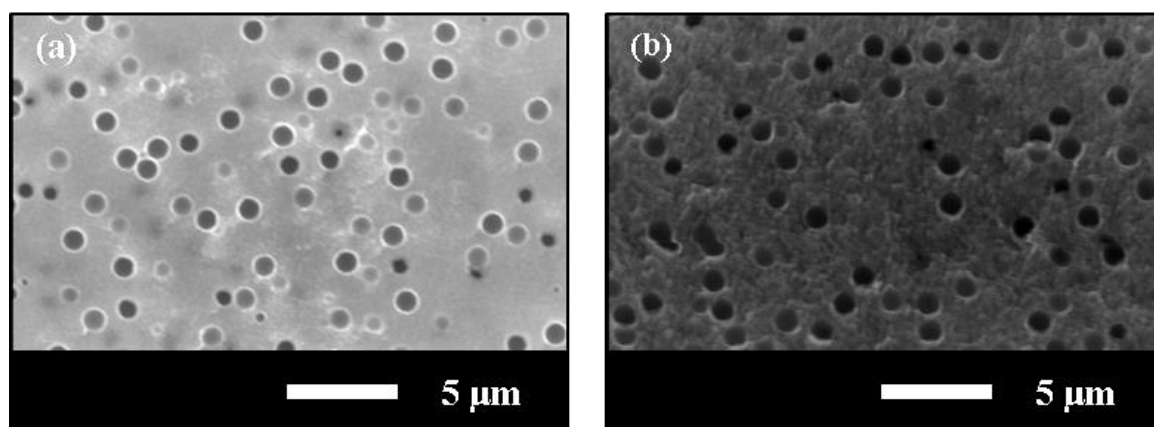


Fig.3-13 PMMA 鑄型カーボンゲルの SEM 像: (A) CG-200-1.5 μ m-10wt%; (B) CG-1000-1.5 μ m-10wt%.

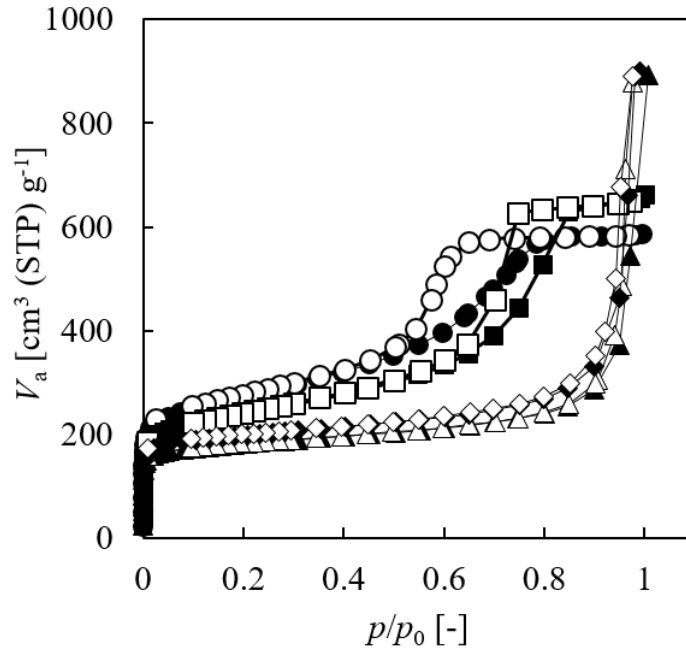


Fig.3-14 PMMA 鋳型カーボンゲルの窒素吸着等温線 (77K):

(●,○) CG-200; (■,□) CG-200-1.5μm-10wt%; (▲,△) CG-1000; (◆,◇) CG-1000-1.5μm-10wt%.

(吸着枝:黒抜き, 脱着枝:白抜き).

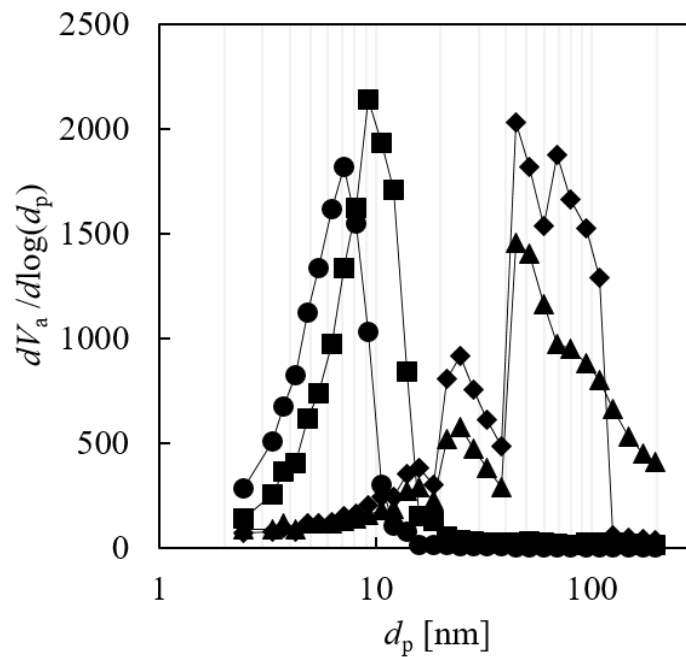


Fig.3-15 PMMA 鋳型カーボンゲルの細孔径分布 (DH 法):

(●) CG-200; (■) CG-200-1.5μm-10wt%; (▲) CG-1000; (◆) CG-1000-1.5μm-10wt%.

3.3.6. PMMA 鑄型カーボングルのマイクロ孔容積制御

本節では、炭酸ガス賦活により PMMA 鑄型カーボングルの高表面積化を行い、賦活度をパラメータとしてマイクロ孔容積（比表面積）の制御を試みた。また、炭酸ガス賦活処理がメソ孔とマクロ孔の特性に与える影響について調査した。

Fig.3-16 に CO₂ で賦活した PMMA 鑄型カーボングル (CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.57%, CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.86%) の断面 SEM 像を示す。いずれのも試料も CG-200-1.5 μ m-10wt%と同様に球状のマクロ孔 ($d_{\text{macro}}=1 \mu\text{m}$) を有していることから、CO₂ 賦活処理後も PMMA 粒子に由来するマクロ孔構造は維持されることが確認された。

Fig.3-17 に CG-200-1.5 μ m-10wt%, CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.33%, CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.57%, CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.78%の窒素吸着等温線を示す。いずれの賦活度試料の等温線も IV 型であり、カーボングル由来のメソ孔構造は維持されていることが確認された。ただし、賦活度の増加に伴い、極低相対圧域 ($p/p_0 < 0.1$) における吸着量が大きく増加しており、マイクロ孔容積及び比表面積の増加が示唆された。BET 法を適用して比表面積 S_{BET} を算出したところ、未賦活の S_{BET} は $870 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるのに対し、CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.33%, B.O.57%, B.O.78%の S_{BET} はそれぞれ $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と顕著な増加が見られた。この値は、アルカリ賦活活性炭 MSC-30 ($S_{\text{BET}}=2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に匹敵し、2.3.2 で得られた賦活カーボングルと同様に、三次元的に発達したメソ孔のネットワークが拡散パスとして有効に機能した結果、超表面積化が可能となったと考えられる。以上より、賦活度をパラメータとして、カーボングル由来のメソ孔構造と PMMA 粒子由来のマクロ孔構造にほとんど影響を与えることなく、 $800\text{-}2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の BET 表面積に相当する範囲でマイクロ孔容積の制御が可能であることが明らかとなった。

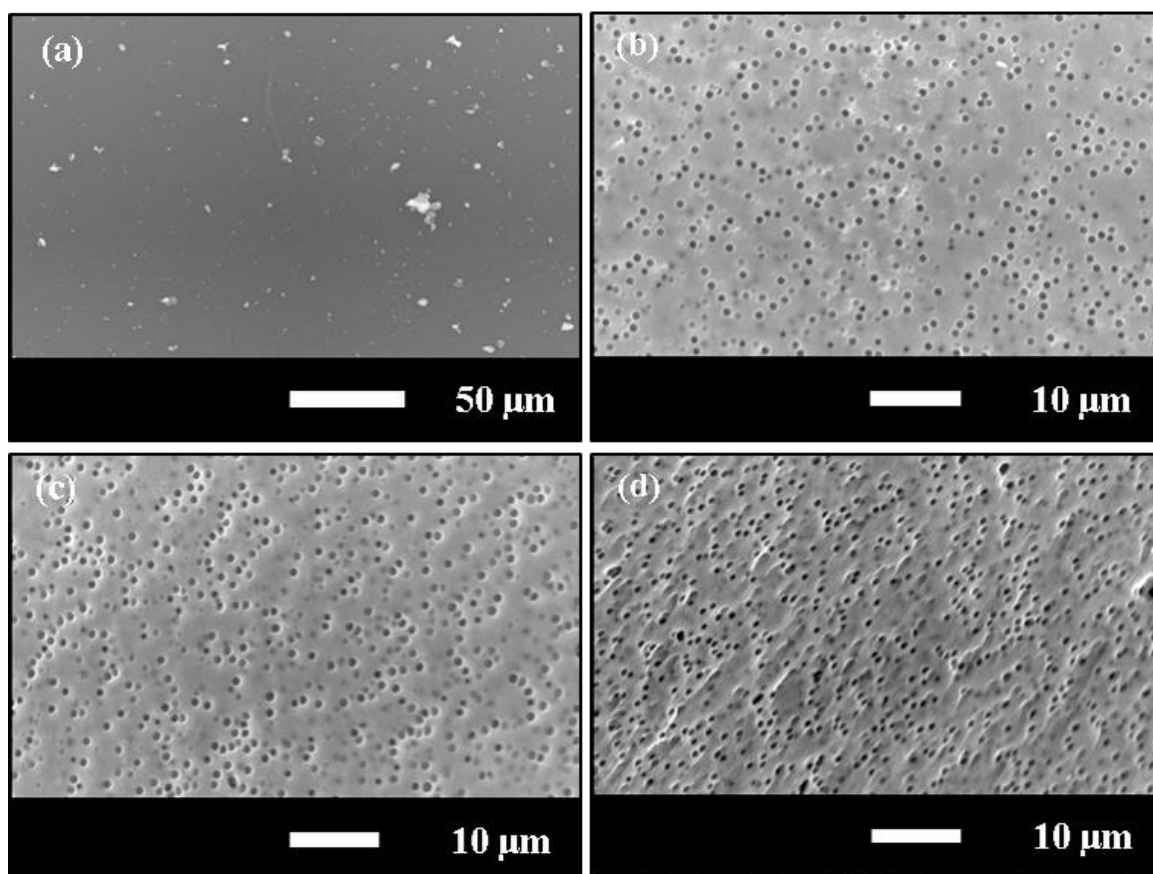


Fig.3-16 賦活 PMMA 鋳型カーボンゲルの断面 SEM 像: (A) CG-200; (B) CG-200-1.5 μ m-10wt%;
(C) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.57%; (D) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.86%.

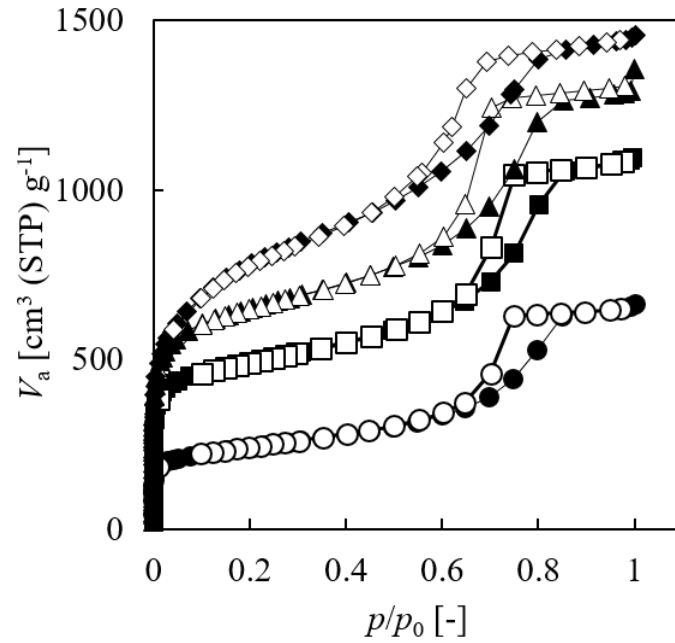


Fig.3-17 賦活 PMMA 鋳型カーボンゲルの窒素吸着等温線 (77 K): (●,○) G-200-1.5 μ m-10wt%;
 (■,□) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.33%; (▲,△) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.57%; (◆,◇)
 CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.78%.

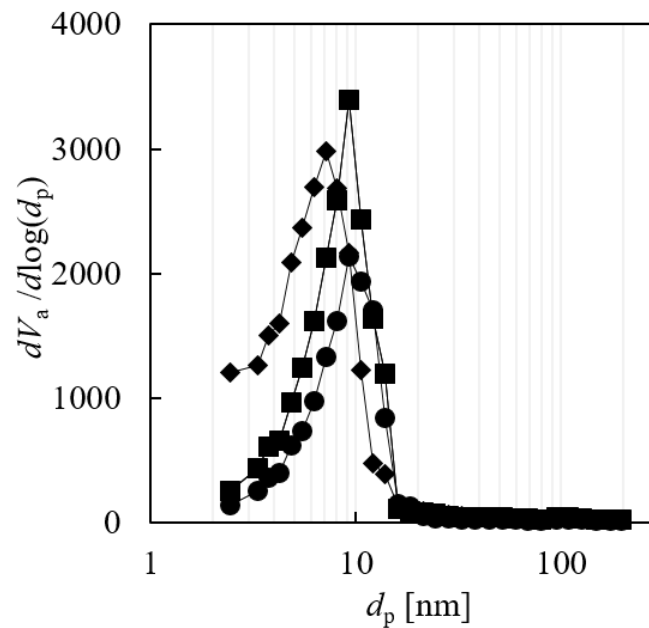


Fig.3-18 賦活 PMMA 鋳型カーボンゲルの細孔径分布 (DH 法, 吸着枝): (●)
 CG-200-1.5 μ m-10wt%; (■) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.33%; (▲) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.57%;
 (◆) CG-200-1.5 μ m-10wt%-B.O.78%.

3.3.7. PMMA 鋳型カーボングルの電気二重層キャパシタ特性評価

Fig.3-19 に、30wt% H₂SO₄ を電解液として用い、0-6000mA g⁻¹ の電流密度で充放電を行い測定された PMMA 鋳型カーボングル (CG-800-12um-10wt%, CG-800-12um-20wt%, CG-800-12um-30wt%) の静電容量を示す。PMMA 鋳型カーボングルは、通常のカーボングルと比較してレート特性が良好であり、2.0 A g⁻¹ 以上の高い電流密度でも 50-60 F g⁻¹ の比容量を維持していることが確認された。フッ素系ポリマーを用いて製造される一般的な電極の厚さが数十-数百 μm であることを考えると、本検討で用いた PMMA 鋳型 CG のモノリス体は厚さが約 900 μm とかなり肉厚であるにも関わらず、大電流で充放電ができるほど低い内部抵抗を達成している。大型 EDLC では、セルを直列・並列に接続することで数十、数百 V の高い電圧領域で使用することができるが、積層に際して大量の集電体やセパレーターが必要となる。しかし、こうした肉厚な電極が使用可能であれば、これらの部品の使用量を削減でき、デバイスの小型化が期待できる。

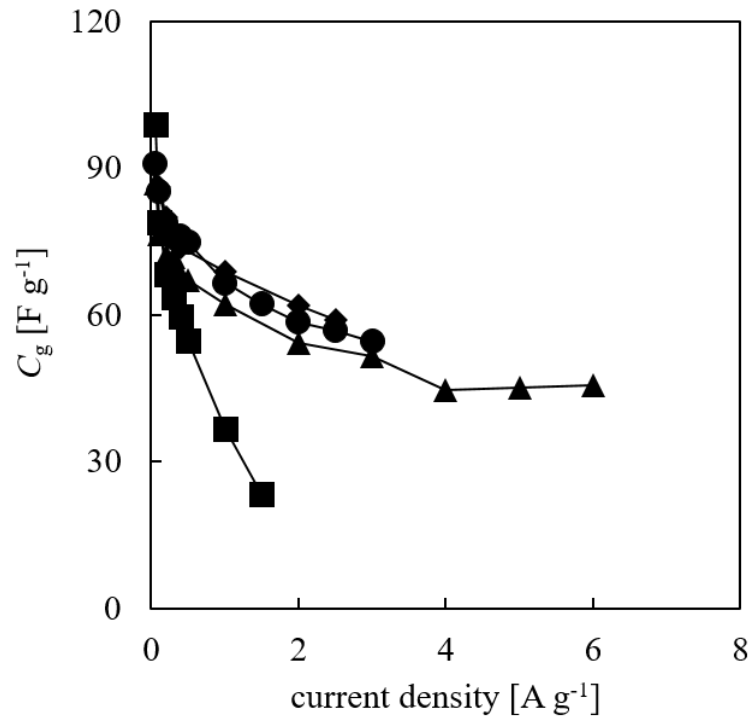


Fig.3-19 PMMA 鋳型カーボングルのレート特性

(2 極式セル, 0-6000 mA g⁻¹, 30wt% H₂SO₄ 中, 0-1.0 V, 298 K):

(●) CG-800; (■) CG-800-12um-10wt%; (▲) CG-800-12um-20wt%; (◆) CG-800-12um-30wt%.

3.4. まとめ

PMMA 粒子を鋳型として、カーボングルにマクロ孔を導入し、マイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有するモノリス状炭素材料の作製に成功した。また、マイクロ孔構造、メソ孔構造、マクロ孔構造の制御手法に関して検討を行い、各階層における細孔の特性を独立に制御可能であることを示した。

PMMA-RF ゲル複合体から作製した炭素化物は、熱収縮を伴うものの反りなどを生じずディスク状のモノリス体を維持しており、ハンドリングが可能な程度の機械的強度を有していることが確認された。

PMMA 粒子の添加量をパラメータとしてマクロ孔容積の制御を検討した結果、添加量を

10-30wt%と変化させることで、カーボンゲルに由来するゲル構造を損なうことなく、マクロ孔容積を $0.7\text{-}1.9\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ の範囲で制御できることを確認した。また、通気試験によりマクロ孔の連続性の評価を行ったところ、少なくとも 30wt%以上の PMMA 粒子を添加すれば連続孔が導入できることが判明した。

PMMA 粒子の径をパラメータとしてマクロ孔径の制御を検討した結果、鑄型粒子の径を $0.07\text{-}1.5\text{ }\mu\text{m}$ と変化させることで、マクロ孔径を $0.04\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で制御できることを確認した。径が $0.42\text{ }\mu\text{m}$ 以上の PMMA 粒子を用いた場合には、カーボンゲルに由来するゲル構造は維持されていることを確認した。一方で、径が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の PMMA 粒子を用いた場合には、メソ孔容積の減少が見られた。

原料ゾル中の触媒濃度を示す指標である R/C をパラメータとしてメソ孔径の制御を検討した結果、 R/C を 200, 100 mol mol^{-1} と変化させることで、PMMA に由来するマクロ孔構造に影響を与えることなく、一般的なカーボンゲルと同様にメソ孔径を 10-50nm の範囲で制御できることが確認された。

賦活度をパラメータとしてマイクロ孔容積の制御を検討した結果、賦活度を 0-78%と変化させることで、メソ孔・マクロ孔構造とバルク形状に変化をきたすことなく、BET 表面積に換算して $870\text{-}2700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の範囲でマイクロ孔容積の制御が可能であることが判った。

PMMA 鑄型カーボンゲルを水系電気二重層キャパシタ用電極材料として評価したところ、従来のカーボンゲルと比較して良好なレート特性を有していることが判明した。こうした肉厚な電極を高レートで使用できることが示されたことにより、部材である集電体やセパレーターの使用量を大幅な削減できることが期待でき、デバイスを更に軽量化・小型化できる可能性が示唆された。

引用文献

1. Ogino, I., Murakami, K., Satoh, Y. & Mukai, S. R. Synthesis of a Monolithic Carbon Acid Catalyst With a Honeycomb Structure for Liquid-Phase Esterification in Flow Reaction Systems. *Ind Eng. Chem. Res.* **52**,15372-15376 (2013).
2. Ogino, I., Suzuki, Y. & Mukai, S. R. Tuning the Pore Structure and Surface Properties of Carbon-Based Acid Catalysts for Liquid-Phase Reactions. *ACS Catal.* **5**, 4951–4958 (2015).
3. Narischat, N. *et al.* Effect of activation degree of resorcinol-formaldehyde carbon gels on carbon monoxide tolerance of platinum-ruthenium polymer electrolyte fuel cell anode catalyst. *J. Phys. Chem. C* **118**, 23003–23010 (2014).
4. Biener, J. *et al.* Advanced carbon aerogels for energy applications. *Energy Environ. Sci.* **4**, 656–667 (2011).
5. Fang, B. & Binder, L. Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta* **52**, 6916–6921 (2007).
6. Pekala, R. W. *et al.* Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non. Cryst. Solids* **225**, 74–80 (1998).
7. Ogino, I., Kazuki, S. & Mukai, S. R. Marked increase in hydrophobicity of monolithic carbon cryogels via hcl aging of precursor resorcinol-formaldehyde hydrogels: Application to 1-butanol recovery from dilute aqueous solutions. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6866–6872 (2014).
8. 神原啓則, 長谷川貴洋, 向井紳 & 田門肇. 構造制御カーボンゲルによるエネルギー貯蔵. 第30回炭素材料学会年会 13–22
9. Tsuchiya, T., Mori, T., Iwamura, S., Ogino, I. & Mukai, S. R. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂ activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process. *Carbon.* **76**, 240–249 (2014).
10. Hasegawa, G., Kanamori, K., Nakanishi, K. & Hanada, T. Hierarchically porous carbon monoliths with high surface area from bridged polysilsesquioxanes without thermal activation process. *Chem. Commun.* **46**, 8037–8039 (2010).
11. Yamamoto, T., Mukai, S. R., Endo, A., Nakaiwa, M. & Tamon, H. Interpretation of structure formation during the sol-gel transition of a resorcinol-formaldehyde solution by population balance. *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 532–537 (2003).
12. Tamon, H., Ishizaka, H., Araki, T. & Okazaki, M. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon.* **36**, 1257–1262 (1998).
13. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chem. Mater.* **9**, 609–615 (1997).
14. Kyotani, T., Ma, Z. & Tomita, A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon.* **41**, 1451–1459 (2003).
15. Paredes, J. I. *et al.* Structural investigation of zeolite-templated, ordered microporous carbon by scanning tunneling microscopy and raman spectroscopy. *Langmuir* **21**, 8817–8823 (2005).
16. Inagaki, M. *et al.* Pore structure of carbons coated on ceramic particles. *Carbon.* **42**,

- 3153–3158 (2004).
17. Morishita, T., Soneda, Y., Tsumura, T. & Inagaki, M. Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors. *Carbon*. **44**, 2360–2367 (2006).
 18. Fernández, J. A. *et al.* Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors. *J. Power Sources* **175**, 675–679 (2008).
 19. Woo, S.-W., Dokko, K., Nakano, H. & Kanamura, K. Preparation of three dimensionally ordered macroporous carbon with mesoporous walls for electric double-layer capacitors. *J. Mater. Chem.* **18**, 1674 (2008).
 20. Zakhidov, A. A. *et al.* Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science* **282**, 897–901 (1998).
 21. Kibi, Y., Saito, T., Kurata, M., Tabuchi, J. & Ochi, A. Fabrication of high-power electric double-layer capacitors. *J Power Sources* **60**, 219–224 (1996).
 22. Seo, J. *et al.* Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template. *Carbon*. **76**, 357–367 (2014).
 23. Garboczi, E. J., Snyder, K. A., Douglas, J. F. & Thrope, M. F. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. *Phys. Rev. E* **52**, 819–828 (1995).
 24. Glora, M., Fricke, J. & Petricevic, R. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon*. **39**, 857–867 (2001).

第 4 章

熱可塑性樹脂を鋳型に用いたミクロ-メソ-マクロ孔の階層構造を有するフェノール樹脂由来炭素の合成

4.1. 背景

第二章で示した通り、メソ細孔の三次元ネットワーク構造を有するカーボンゲルをガス賦活の前駆体炭素として用いると、市販されているアルカリ賦活活性炭に匹敵する超高表面積なモノリス状炭素材料を作製することが可能である¹。しかし、カーボンゲルはその炭素前駆体である RF 湿潤ゲルの構造を発達・維持するために、エージング・乾燥といった複数の単位操作を経て調製されるため²⁻⁵、製造コストが高くなることから、その用途は付加価値の高い電極材料などに限定されてしまうという問題点がある⁶。そこで本章では、カーボンゲルの代替原料として、汎用的な活性炭の原料であるフェノール樹脂を利用する検討を行った⁷⁻¹⁰。フェノール樹脂は、原料であるフェノールとホルムアルデヒドを重合させるだけで炭素前駆体の調製が可能であり、代替原料として利用することが出来れば、カーボンゲルと比較して大幅に製造コストを低減することが可能となる。ただし、フェノール樹脂由来炭素自体にはほとんど細孔が発達してないため、単独で効率的なガス賦活を実現することは困難であった¹¹⁻¹³。そこで本章では、第 3 章で検討した PMMA 鋳型法により連続した細孔を導入

する手法をフェノール樹脂の系に適用し、物質移動に有利な連続孔を導入する試みを行った。この PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素を賦活前駆体として用いれば、カーボンゲルと同様の賦活挙動を経て超高表面積化が達成できると考えられる。

更に、PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の炭酸ガス賦活挙動の解析結果をもとに、賦活効率を支配するもう一つの因子として新たに「賦活侵入深さ L_{depth} 」という物理量を導入し、第 2 章で展開されたガス賦活効率の議論を拡張した。第 2 章では、賦活剤の拡散パスとして機能するカーボンゲルのメソ孔径に着目し、これが約 10 nm 以上あれば超高表面積化が可能であるという結論に至った。しかし、この結論は、繊維間隙にマイクロメートルオーダーの拡散パスを有する炭素繊維を炭酸ガス賦活しても BET 表面積がせいぜい $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度までしか向上できない既報の結果と矛盾し¹⁴、効率的なガス賦活を行うためには拡散パスの短縮以外の条件が必要であるということを示唆している。そこで、本章では炭素質のモルフォロジーの違いを表すパラメータとして、炭素質をガス化させることにより賦活剤が侵入することができる長さの最大値である「賦活侵入深さ L_{depth} 」を定義する。例えば、球状の炭素質であれば半径、板状であれば厚さ、繊維状であれば繊維半径が L_{depth} に相当する。この L_{depth} を二つ目の因子として、超高表面積化をするために前駆体炭素がもつべき条件について考察を加えた。

4.2. 実験

4.2.1. 試薬

フェノール (P, 99.0+%)、ホルムアルデヒド水溶液 (F, 36.0–38.0 wt.%, 5–10% メタノール含有)、炭酸ナトリウム (C, 99.8+%)、はすべて和光純薬株式会社から購入した。また、電気二重層キャパシタ用電解液 (CPG-00005, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ in propylene carbonate) はキシダ化学株式会社より購入した。綜研化学株式会社より架橋アクリル単分散微粒子サンプル(MX-150, 平

均粒子径 1.5 μm) と非架橋アクリル粒子(MP-300, 平均粒子径 0.07 μm)の提供を受けた。比較用サンプルとして用いたアルカリ賦活活性炭 (Maxsorb MSC-30) は関西熱化学株式会社より購入した。

4.2.2. 試料調製方法

ディスポーザブルカップ (容量:100 mL) に、フェノール 4.70 g、37wt%ホルムアルデヒド水溶液 8.11 g、蒸留水 24.93 g、炭酸ナトリウム 105.99 mg を入れ、500 rpm で攪拌した。この混合物に対し、同攪拌速度を維持したまま 10 g の PMMA 粒子 (綜研化学、MP-300 または MX-150) を混合し、PP チューブ (内径 :13 mm、高さ :125 mm) に入れ卓上型・冷却機能付き遠心機 (H-30R、株式会社コクサン) により 3500 rpm で遠心分離を行い、上澄み溶液を除去した。この PP チューブを密閉し、まず 333 K で 1 日、その後 363 K で 2 日間安置し、ゲル化およびエージングを行った。得られた PMMA-フェノール樹脂複合体を PP チューブから取り出し、窒素雰囲気下 (100 mL min^{-1}) で 4 h 熱処理することで、フェノール樹脂の炭素化と PMMA 粒子の除去を行った。複合体が乗せられたセラミック製の焼成皿を石英管 (内径 20.7 mm)内に安置し、石英管内の空気を窒素ガス (UHP, 99.999%, 100 mL min^{-1}) で置換した。その後、常温から 523 K まで 1 h かけて昇温し、同温度を 2 h 保持した。続いて、1273 K まで 3 h かけて昇温し、同温度を 4 h 保持することで試料の炭素化を行った。また、得られた PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素を炭酸ガスにより賦活した。まず、窒素ガス流通下 (100 mL min^{-1}) で PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素を昇温速度 10.8 K min^{-1} で 1273 K まで昇温し、同温度に達した段階で窒素に加えて炭酸ガス (20 mL min^{-1}) を所定の時間 (0-1 h) 流通させることにより、賦活処理を行った。なお、サンプルの呼称を、PFR-(PMMA 粒子の径)-(burn-off)%と表記する。

4.2.3. 分析法と評価法

(a) モルフォロジー解析

PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素のモルフォロジーを電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOLJSM-6600F;15 kV) により観察した。また、撮影された FE-SEM 像よりマクロ孔を 20 個抽出し、その平均値を平均細孔径 d_p として記載した。

(b) 細孔特性評価

PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の細孔特性を評価するために、吸着実験装置 (BEL BELSORP-mini) を用いて窒素吸着等温線を 77 K で測定した。試料の破砕物を試料管に入れ、窒素雰囲気下 (20 mL min^{-1}) 523 K で 4 h 脱気処理を行った。 $p/p_0 = 0.2, 0.99$ における窒素の吸着量 $V_{a,0.2}, V_{a,0.99} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$ から、式 (2-2), (2-3) に従って $V_{\text{micro}}, V_{\text{meso}}$ を概算した。また、窒素吸着等温線の低相対圧領域 ($p/p_0=0.001-0.1$) に BET 法を適用し、比表面積 $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$ を算出した。

(c) 充放電特性評価

PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素を非水系電気二重層キャパシタ電極として用いた際の静電容量を、定電流法により評価した。試料、バインダー (PTFE) を重量比 9:1 となるように秤量し、これらをメノウ乳鉢中で混練した。得られたペーストを厚みが $0.5 \pm 0.1 \text{ mm}$ となるようにガラス板上に塗布し、皮抜きポンチ (内径: 12 mm) を使いディスク状の電極に成型した。

前処理として、得られたディスク状電極を所定の時間 (> 24 h) 低圧 (<40 Pa) で加熱処理 (393 K) した後、電解液 ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{propylene carbonate}$) 中に所定の時間 (> 24 h) 浸漬した。測定には Fig.2-1 に示した Swagelok®セル (二極式) を用いた。作用極・対極 (PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素) と共にセパレーター (ガラス繊維フィルター, Advantec® GC-50, Tokyo Roshi Kaisha Ltd.) をセットし、電池充放電装置 (HJ-201B, Hokuto Denko Ltd.) により作用極と対極の総重量を基準とした電流密度 $i=50-1000 [\text{mA g}^{-1}]$ で定電流充放電を行った。二極間の電位差が 0 から 1.5 V となるまで充電を行い、1.5 V に達した段階で放電操作に切り替えて測定を行った。得られた充放電曲線の放電領域における傾き dV/dt から、式 (2-4) に従って

重量基準の静電容量 C_g を算出し、この静電容量 C_g を試料の比表面積 S_{BET} で除することで、表面積あたりの容量 C_s [$\mu\text{F cm}^{-2}$] を算出した。なお、 50 mA g^{-1} における表面積あたりの容量 $C_{s,50}$ [$\mu\text{F cm}^{-2}$] を基準とした相対容量 $C_s/C_{s,50}$ [-] を用い、電極のレート特性を評価した。

(d) 有効賦活深さ L_{depth}

L_{depth} は、「炭素質内部における賦活が必要な実質的な深さ」を示す指標であり、以下に示すような式で導出を行った。PMMA 鋳型炭素と同じ外表面積・炭素容積を持ち、細孔の発達していない球状炭素の集合体を考える (Fig.4-1)。この球状炭素の半径 r が L_{depth} に相当する。PMMA 鋳型炭素の外表面積、炭素容積を $S_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}$ 、球状炭素の外表面積、炭素容積を、 V_c, S_{macro} とおくと、 r は以下のように表すことができる。

$$L_{\text{depth}} = r = \frac{3V_{\text{tot}}}{S_{\text{tot}}} = \frac{3V_c}{S_{\text{macro}}} \quad (4-1)$$

式 (4-1) の右辺の分母と分子の両方を PMMA 鋳型炭素の重量で除すと、 L_{depth} は PMMA 鋳型炭素の密度 ρ_c とマクロ孔の比表面積 $S_{g,\text{macro}}$ で表すことができる

$$L_{\text{depth}} = \frac{3V_c/m_c}{S_{\text{macro}}/m_c} = \frac{3}{(\rho_c)(S_{g,\text{macro}})} \quad (4-2)$$

$S_{g,\text{macro}}$ は PMMA 粒子-フェノール樹脂複合体中に含まれる PMMA 粒子の重量割合 w で表すことができる。ゾル調製時の PF ゼルの体積 V_{PF} に対する PMMA 粒子の総体積 V_{PMMA} の比は、PMMA 鋳型 CG の CG 成分の体積 V_c とマクロ孔容積 V_{macro} に等しいため、PF ゼルと PMMA の密度を $\rho_{\text{PF}}, \rho_{\text{PMMA}}$ とすると、以下の式が成立する。

$$\frac{V_{\text{PF}}}{V_{\text{PMMA}}} = \frac{V_c}{V_{\text{macro}}} = \frac{(1-w)/\rho_{\text{PF}}}{w/\rho_{\text{PMMA}}} \quad (4-3)$$

炭素重量あたりのマクロ孔容積 $V_{g,\text{macro}}$ は、以下のように表せる。

$$V_{g,\text{macro}} = \frac{V_{\text{macro}}}{m_c} = \frac{V_{\text{macro}}}{\rho_c V_c} = \frac{w/\rho_{\text{PMMA}}}{(1-w) \times \rho_c/\rho_{\text{PF}}} \quad (4-4)$$

PMMA 鋳型炭素に導入される球状のマクロ孔の径 d_p は、FE-SEM 像から概算することができる。 $S_{g,macro}$ は d_p により以下のように書き換えることができる。

$$S_{g,macro} = \frac{6 V_{g,macro}}{d_p} = \frac{6w}{1-w} \times \frac{\rho_{PF}}{\rho_c \rho_{PMMA}} \times \frac{1}{d_p} \quad (4-5)$$

式(4-2)を式(4-5)に代入すると、 L_{depth} が w と d_p の関数として得られる。

$$L_{depth} = \left(\frac{1-w}{2w} \right) \times \left(\frac{\rho_{PMMA}}{\rho_{PF}} \right) \times d_p \quad (4-6)$$

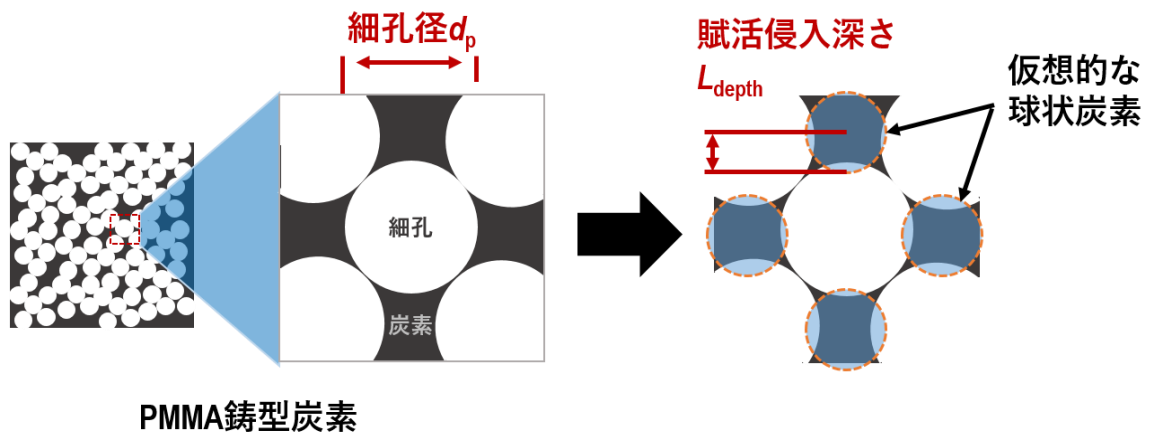


Fig.4-1 賦活侵入深さ L_{depth} を求めるための仮想的な球状炭素の集合体.

4.3. 結果と考察

Table 4-1 炭酸ガス賦活 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の細孔特性.

Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ [m ² g ⁻¹]	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$ [cm ³ g ⁻¹]	d_{p}^{c} [μm]	$L_{\text{depth}}^{\text{d}}$ [μm]
PFRC	9	0	-	-
PFRC-B.O.73%	1400	0.57	-	-
PFRC-5μm	340	0.14	2.70	2.93
PFRC-5μm-B.O.50%	1700	0.68	-	-
PFRC-1.5μm	350	0.17	0.55	0.77
PFRC-1.5μm-B.O.28%	1000	0.41	-	-
PFRC-1.5μm-B.O.45%	1400	0.57	-	-
PFRC-1.5μm-B.O.92%	2100	0.89	-	-
RFRC-0.07μm	500	0.17	0.038	0.44
RFRC-0.07μm-B.O.37%	1600	0.66	-	-
RFRC-0.07μm-B.O.53%	2800	1.12	-	-
RFRC-0.07μm-B.O.80%	3100	1.18	-	-
MSC-30	2600	-	-	-

a. 相対圧 $p/p_0=0.001-0.1$ の吸着等温線に対し BET 法を適用し比表面積 S_{BET} を算出.

b. 相対圧 $p/p_0=0.2$ の吸着量から算出されたマイクロ孔容積 V_{micro} .

c. DH 法または SEM 像より算出された平均細孔直径 d_{p}

d. 式 (4-6) に従い算出された賦活侵入深さ L_{depth} .

4.3.1. PMMA-フェノール樹脂複合体の評価

PMMA 粒子により導入される細孔には、ガス状の賦活剤を材料全体に拡散させるためのパスとしての役割が期待されるので、カーボンゲルのメソ孔構造と同様に連続孔であることが望ましい。3.3.2 項での考察より、導入される細孔が連続孔を形成するためには、RF ゲル-PMMA 粒子複合体中に少なくとも PMMA 粒子が約 30wt%含まれている必要があることがわかった。フェノール樹脂-PMMA 複合体に含まれる PMMA 粒子の割合を、遠心分離前後の重量より測定したところ、PFR-0.07 μ m、PFR-1.5 μ m にはそれぞれ 29.0 wt%、28.4wt%の PMMA 粒子が含まれていることが判り、いずれも percolation 閾値と同程度の値であることが確認された。従って、少なくとも複合体の状態では PMMA 粒子が連続した構造をとっていることが確認され、この複合体を熱処理することにより連続孔をもったフェノール樹脂由来炭素を製造できることが示唆された。

Table 4-2 遠心分離前後における PMMA 粒子の重量割合の変化.

Sample	PMMA 粒子の重量割合 [wt%]	
	固液分離前	固液分離後
PFR-0.07 μ m	16.6	29.0
PFR-1.5 μ m	17.2	28.4

4.3.2. 賦活前駆体 PMMA 鑄型フェノール樹脂由来炭素の細孔構造解析

フェノール樹脂-PMMA 粒子複合体を熱処理して得られた炭素化物 (PFR-1.5 μm , PFR-0.07 μm) の細孔特性を電子顕微鏡観察と窒素吸着実験により評価した。Fig.4-2 に PFR-1.5 μm , PFR-0.07 μm の断面 FE-SEM 像を示す。どちらのサンプルにも、PMMA 粒子の形状に由来する球状のマクロ孔が観察された。また、複合化された PMMA 粒子のサイズに対応する大きさの細孔が導入されていることが確認された。以上より、フェノール-ホルムアルデヒドの系でもレゾルシノール-ホルムアルデヒドの系と同様に、PMMA 鑄型によりマクロ孔の導入が可能であることが確認された。また、FE-SEM 像により概算された PFR-1.5 μm の細孔径分布と窒素吸着等温線から算出された PFR-0.07 μm の細孔径分布 (DH 法) をそれぞれ Fig.4-3, Fig.4-4 に示す。PFR-1.5 μm , PFR-0.07 μm の平均細孔径はそれぞれ 550 nm, 38 nm と鑄型に用いた PMMA 粒子の径と比較して小さく、レゾルシノール-ホルムアルデヒドの系と同様に炭素化に伴う収縮が発生していると考えられる。こうした熱収縮によるサイズの変化を伴うものの、フェノール-ホルムアルデヒドの系でも PMMA 粒子の径によって細孔径の制御ができることが確認された。

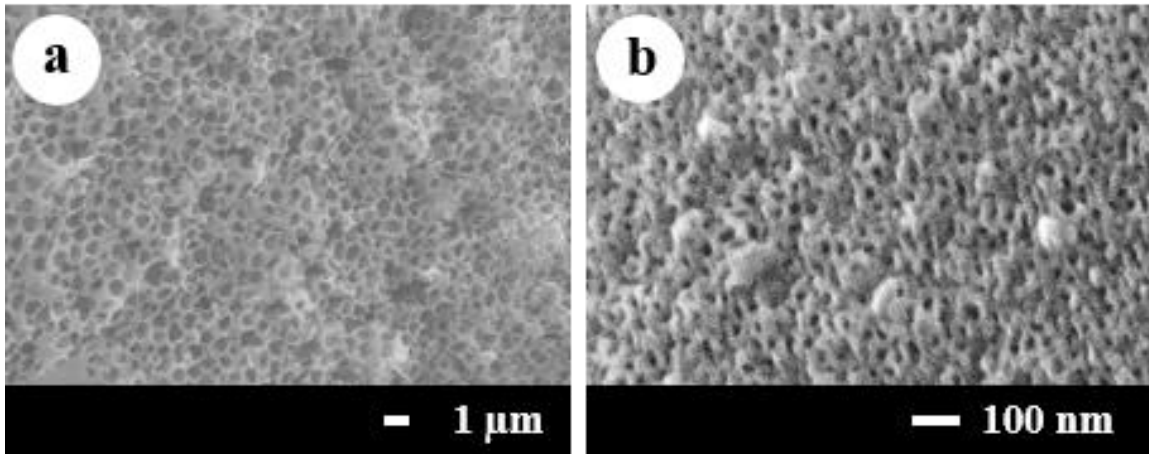


Fig.4-2 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の代表的な FE-SEM 像.

(左) PFR-1.5 μm , (右) PFR-0.07 μm .

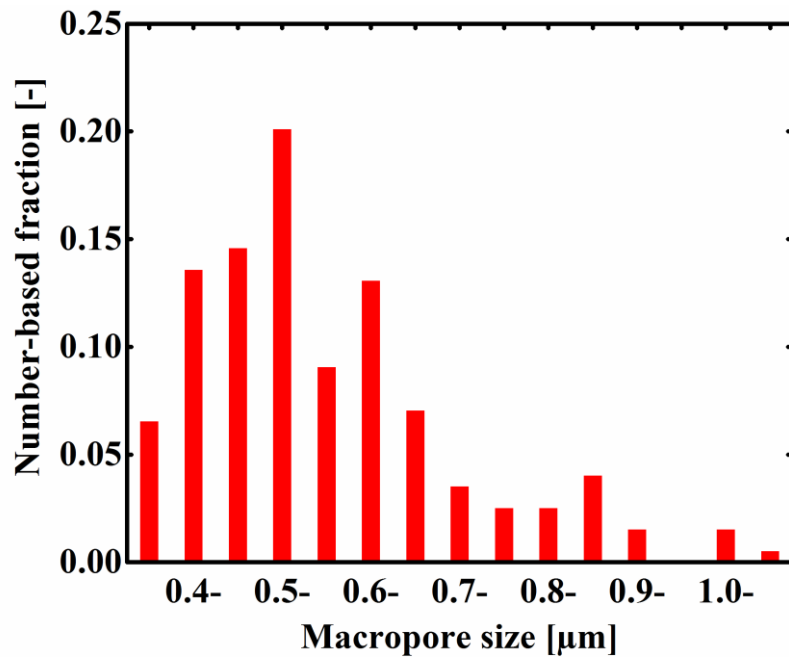


Fig.4-3 FE-SEM 像より概算した PFR-1.5 μm の細孔径分布.

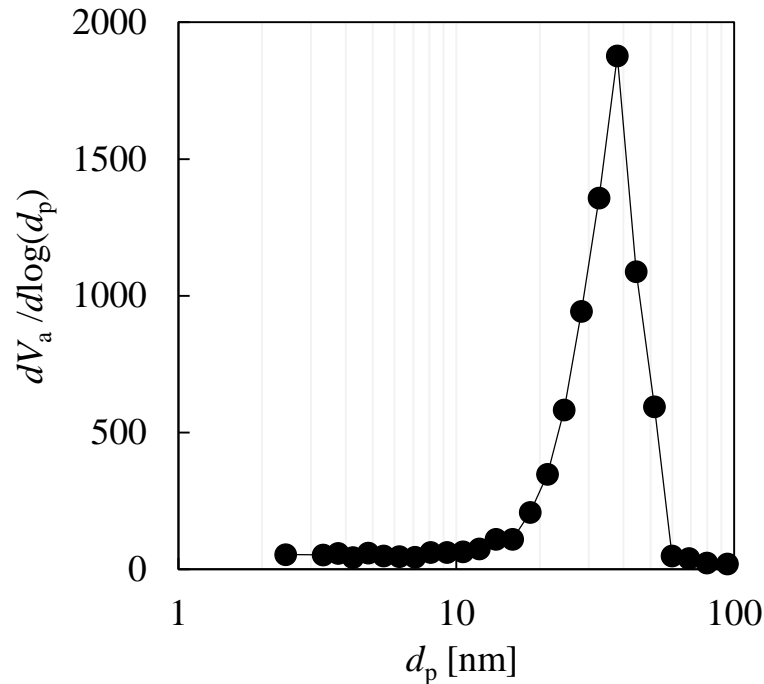


Fig.4-4 PFR-0.07 μm の細孔径分布(DH 法、窒素吸着等温線より算出).

4.3.3. 炭酸ガス賦活 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の細孔構造解析

(a) 無孔性フェノール樹脂由来炭素の CO_2 賦活挙動

Fig.4-5 に PFR, PFR-B.O.73% の窒素吸着等温線を示す。細孔がほとんど発達していない PFR ($S_{\text{BET}}=9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) を炭酸ガスにより賦活すると、極低相対圧域 ($p/p_0 < 0.1$) における吸着量の増加が見られた。また、70%を超える賦活度でも S_{BET} は $1400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と既報のフェノール樹脂由来炭素を炭酸ガス賦活した際の値 ($<1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) と同程度であった。本検討で用いたフェノール樹脂由来炭素自体は、ガス賦活挙動の観点から見ると、既報のものと同質であることがわかり、 L_{depth} が数十 μm のオーダーである場合は、ガス賦活による高表面積化は困難であると結論付けられる。

(b) マクロ孔性フェノール樹脂由来炭素の CO_2 賦活挙動

Fig.4-6 に PFR-1.5 μm , PFR-1.5 μm -B.O.28%, PFR-1.5 μm -B.O.45%, PFR-1.5 μm -B.O.92% の窒素

吸着等温線を示す。賦活の進行に伴い、PFR の場合と同様に極低相対圧域 ($p/p_0 < 0.1$) における吸着量の増加が見られた。賦活度 45% における S_{BET} は $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、式 (2-5) に従って計算される S_{BET} が $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と比較して大きいことを考慮すると、マイクロ孔の発達を伴った賦活反応が進行していると考えられる。

一方で、PFR- $1.5 \mu\text{m}$ の超高相対圧域 ($p/p_0 > 0.95$) に見られたマクロ孔に由来すると考えられる吸着量の立ち上がりが PFR- $1.5 \mu\text{m}$ -B.O.28% では消失していたことから、賦活の初期段階で外表面における炭素消費も同時に進行したものと考えられる。

(c) メソ孔性フェノール樹脂由来炭素の CO_2 賦活挙動

Fig.4-7 に RFR- $0.07 \mu\text{m}$, PFR- $0.07 \mu\text{m}$ -B.O.37%, RFR- $0.07 \mu\text{m}$ -B.O.53%, RFR- $0.07 \mu\text{m}$ -B.O.80% の窒素吸着等温線を示す。賦活度が 0%, 37%, 53% と増加するに従いマイクロ孔容積の顕著な増加が見られた。一方で、賦活度が 53% から 80% に増加すると、マイクロ孔の拡張と分布の広がりを示唆する低相対圧域 ($0.2 < p/p_0 < 0.4$) での傾きの増加が見られた。 S_{BET} は最大で $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで向上することができ、PMMA 粒子を鋳型とした手法により導入された拡散パスが、効率的なガス賦活に寄与したと考えられる。また、いずれの賦活度をもつ試料の等温線においても、高相対圧域 ($0.8 < p/p_0 < 0.95$) における吸着量の立ち上がりが確認され、PMMA 鋳型に由来するメソ孔構造が賦活処理後も維持されていることが確認された。

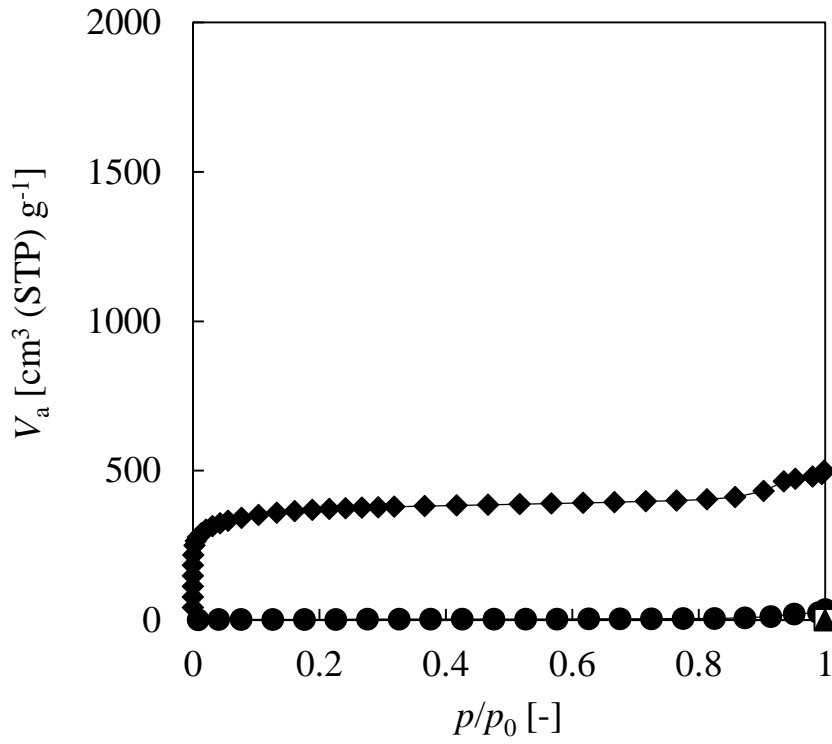


Fig. 4-5 賦活フェノール樹脂由来炭素の窒素吸着等温線 (77 K): (●) PFR; (◆) PFR-B.O.73%.

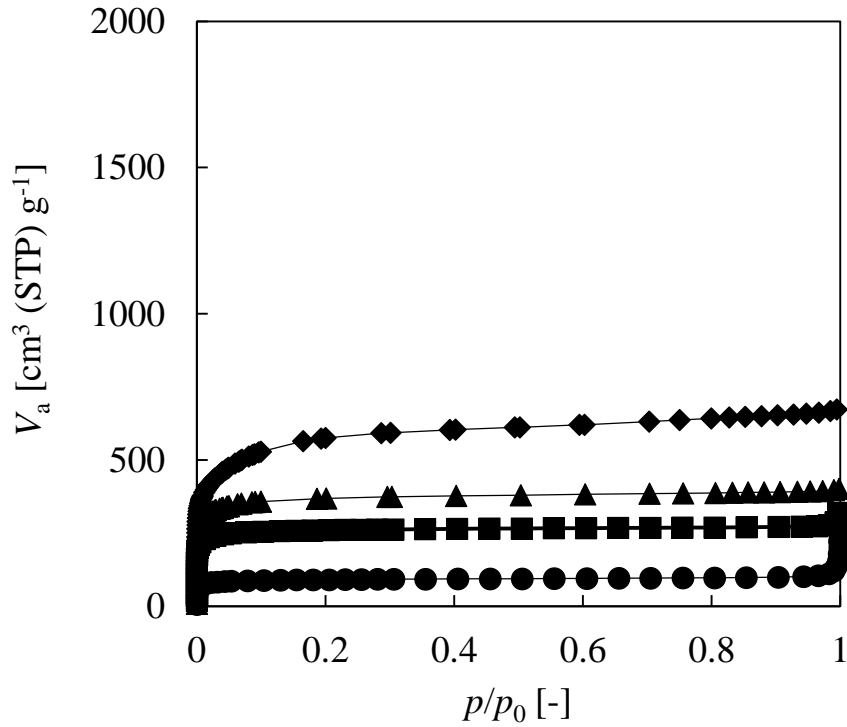


Fig. 4-6 賦活 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の窒素吸着等温線 (77 K):
 (●) PFR-1.5 μ m; (■) PFR-1.5 μ m-B.O.28%; (▲) PFR-1.5 μ m-B.O.45%; (◆) PFR-1.5 μ m-B.O.92%.

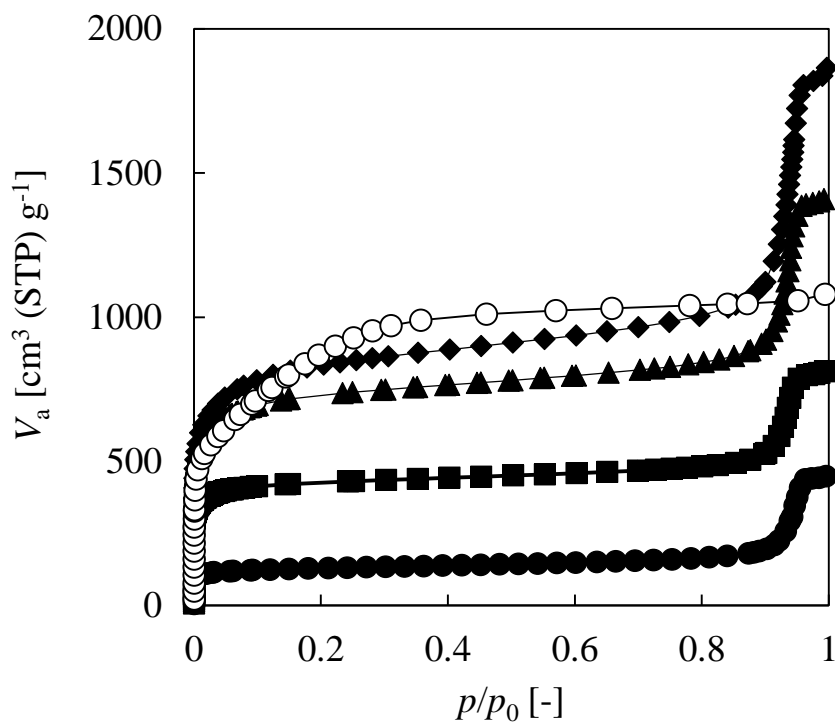


Fig. 4-7 賦活 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の窒素吸着等温線 (77 K):

(●) RFRC-0.07 μm ; (■) RFRC-0.07 μm -B.O.37%; (▲) RFRC-0.07 μm -B.O.53%; (◆) RFRC-0.07 μm -B.O.80%; (○) MSC-30;

4.3.4. L_{depth} が炭酸ガス賦活効率に与える影響の評価

本節では、 L_{depth} が容易に推定可能なフェノール系樹脂由来炭素と PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の賦活挙動の比較を行い、 L_{depth} と炭酸ガス賦活効率の関係性を考察した。式(4-6)に従って PFR-1.5 μm , PFR-0.07 μm の L_{depth} を計算すると、それぞれ 770 nm, 44 nm と算出された。また、PFR に関しては粒子径が数十 μm であるため、この値を L_{depth} と見なした。PFR, PFR-1.5 μm , PFR-0.07 μm の L_{depth} は、既報のフェノール樹脂由来炭素 (粒子径: 数十 μm)、繊維状炭素 (繊維径: 約 1 μm)、カーボンキセロゲル (二次粒子径: 数十 nm) の L_{depth} ほぼ同程度であるため、これらを比較対象として用いた。Fig.4-8 に 6 種類の炭素材料の賦活度に対する BET 表面積の変化を示す。

L_{depth} が数十 μm である PFR, フェノール樹脂由来炭素を前駆体炭素として用いると、burn-

off 70%程度で約 $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで S_{BET} の向上が可能だが、更に burn-off を大きくしてもそれ以上の高表面積化が困難であった。

L_{depth} が数 μm である PFR- $1.5\mu\text{m}$, 繊維状炭素を前駆体炭素として用いると、最大で約 $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで S_{BET} の向上でき、マクロ孔の導入によってガス賦活が効率的に進行したことが確認された。ただし、前節での検討の結果から、PFR- $1.5\mu\text{m}$ のガス賦活では、細孔の発達を伴わない外表面のガス化反応を併発しているため、アルカリ賦活品に匹敵する超高表面積化を実現するためには L_{depth} をさらに短縮する必要がある。

L_{depth} が数十 nm である PFR- $0.07\mu\text{m}$, カーボンキセロゲルを前駆体炭素として用いると、burn-off 50%程度で S_{BET} が約 $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の賦活品を得ることができ、アルカリ賦活活性炭 MSC-30 ($S_{\text{BET}} = 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に匹敵する非常に高い表面積を有していることがわかった (Table 4-1)。一般的に、ガス賦活法により調製された活性炭の収率は、薬品賦活法により調製された収率よりも低いことが知られている。Macia-Agullo らは石油ピッチ由来の炭素を炭酸ガス、水酸化カリウムで賦活して調製した活性炭の賦活挙動を比較し、KOH 賦活では S_{BET} が $2420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の活性炭が収率 47% (burn-off 53%) で得られるのに対し、 CO_2 賦活品で同等の表面積をもつ活性炭を製造しようとする、収率がわずか 6% (burn-off 94%) まで減少すると報告している¹⁵。従って、前駆体炭素の L_{depth} を数十 nm まで短縮することにより、 S_{BET} だけでなく収率も KOH 賦活品に匹敵する超表面積炭素をガス賦活により得ることができるといえる。

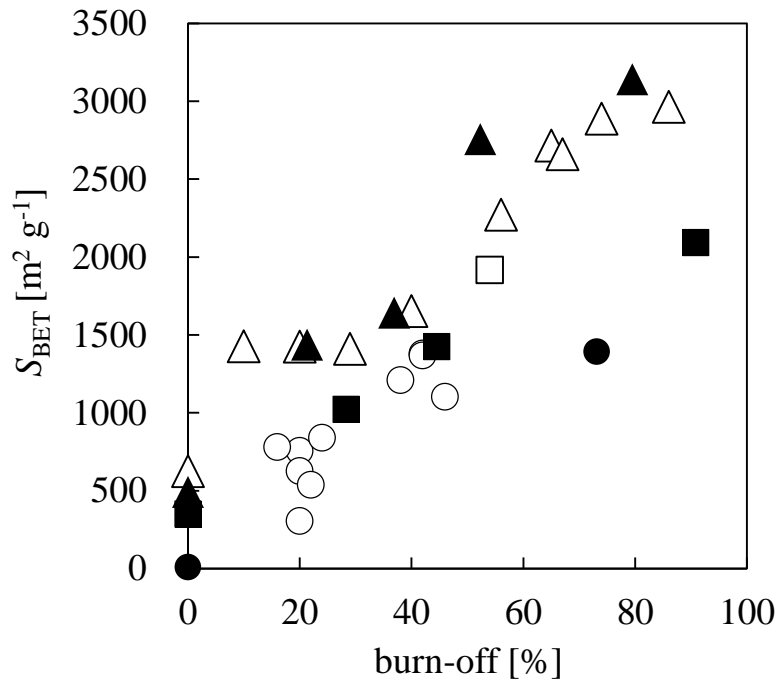


Fig.4-8 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素と種々のモルフォロジーをもつ樹脂由来炭素の

BET 表面積:(●) PFR (L_{depth} :数十 μm); (■) PFR-1.5 μm (L_{depth} =770 nm); (▲) PFR-0.07 μm

(L_{depth} =44 nm); (○) フェノール樹脂由来炭素¹³ (L_{depth} :数十 μm); (□) 炭素繊維¹⁴ (L_{depth} :約 1 μm);

(△) カーボンキセロゲル¹ (L_{depth} :数十 nm).

4.3.5. L_{depth} がマイクロ孔の「実質的な長さ」に与える影響の評価

高出力が要求される EDLC など用途では、電極を構成する活性炭表面へのイオンのアクセス性が性能を大きく支配する。従って、イオンの吸着場として機能するマイクロ孔の「実質的な長さ」も性能を支配する重要な因子であると言える。このマイクロ孔の「実質的な長さ」は L_{depth} に依存すると考えられ、 L_{depth} が短いほどこの「実質的な長さ」が短く、イオンのアクセス性に優れた活性炭が得られると考えられる。本検討では、 S_{BET} が同程度で L_{depth} のみが異なる PFR-B.O.73% ($S_{\text{BET}} = 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), PFR-1.5 μm -B.O.45% ($S_{\text{BET}} = 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) PFR-0.07 μm -B.O.37% ($S_{\text{BET}} = 1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) のキャパシタ特性を評価することにより、 L_{depth} がイオンのアクセス性に与える影響について検討した。

Fig.4-9 に、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ を電解液として用い、 100 mA g^{-1} の電流密度で充放電を行い測定された賦活PMMA 鑄型フェノール樹脂由来炭素 (PFR-B.O.73.1%, PFR-1.5 μm -B.O.45%, PFR-0.07 μm -B.O.37%) の充放電曲線を示す。いずれの試料も放電領域で時間対し比例的に電位が減少していることから、イオンの吸脱着に伴う容量のみが発現していることが確認された。

Fig.4-10 に、電流密度 $50\text{-}1000 \text{ mA g}^{-1}$ で測定された賦活品の相対比容量 ($C_s/C_{s,50}$) を示す。いずれの試料も、非常に低い電流密度 ($< 100 \text{ mA g}^{-1}$) では高い $C_s/C_{s,50}$ ($>90\%$) を有していたが、電流密度が 200 mA g^{-1} まで上がると、最も L_{depth} の大きな PFR-B.O.73.1% には $C_s/C_{s,50}$ の減少が見られた。さらに電流密度を上げると、 500 mA g^{-1} で PFR-1.5 μm -B.O.45% の $C_s/C_{s,50}$ の減少が見られた。一方で、PFR-0.07 μm -B.O.37% は高い電流密度 (1000 mA g^{-1}) においても 50-60% の $C_s/C_{s,50}$ を有していた。この結果は、 L_{depth} を短縮することでマイクロ孔の実質的な深さが短くなり、電気二重層を形成するイオンが迅速にナノ細孔表面にアクセス可能となることを示唆している。

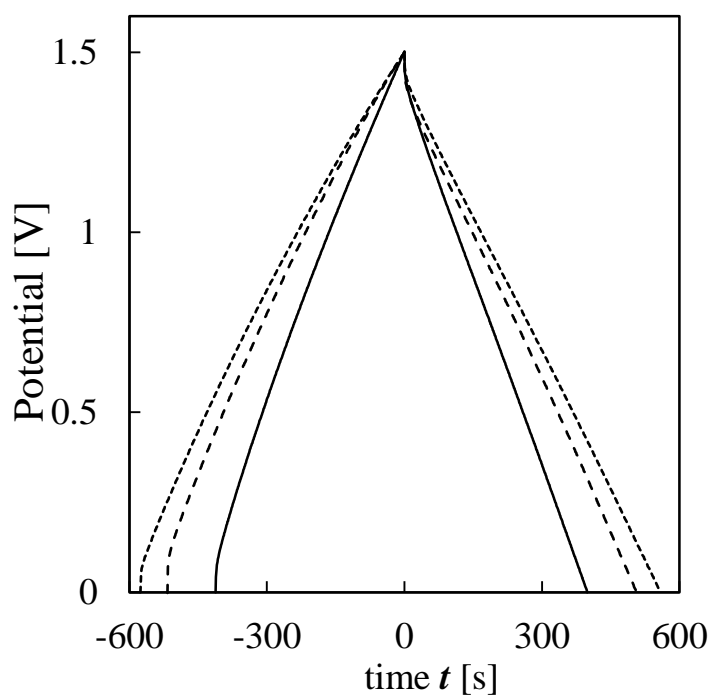


Fig.4-9 炭酸ガス賦活 PMMA 鑄型フェノール樹脂由来炭素の充放電曲線 (2 極式セル, 100 mA g⁻¹, 1 mol L⁻¹ Et₄NBF₄/PC 中, 0-1.5 V, 298 K):(—):PFR-B.O.73.1%, (----): PFR-1.5μm-B.O.45%; (.....):PFR-0.07μm-B.O.37%.

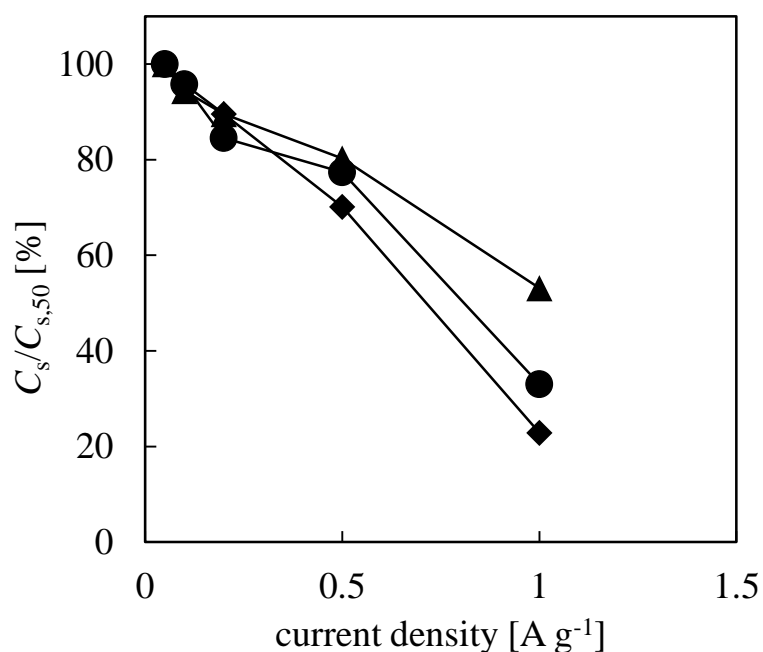


Fig.4-10 炭酸ガス賦活 PMMA 鑄型フェノール樹脂由来炭素のレート特性 (2 極式セル, 50-1000 mA g⁻¹, 1 mol L⁻¹ Et₄NBF₄/PC 中, 0-1.5 V, 298 K): (◆) PFR-B.O.73%; (●) PFR-1.5μm-B.O.45%; (▲) PFR-0.07μm-B.O.37%.

4.4. まとめ

PMMA 粒子を鋳型として、フェノール樹脂由来炭素に連続孔を導入し、炭素化物をガス賦活することによって超高表面積を有する炭素材料を作製することに成功した。また、超高表面積化を達成するためには、数十ナノメートル程度の賦活侵入深さを有する炭素を前駆体として使用する必要があることが判明した。

賦活前駆体として用いた PMMA-フェノール樹脂複合体を熱処理して得られた炭素化物には、レゾルシノール-ホルムアルデヒド系と同様に PMMA 粒子のサイズに対応した径の球状細孔が導入されており、フェノール-ホルムアルデヒドの系でも PMMA 粒子が鋳型として機能していることが確認された。また、PMMA 粒子が賦活前駆体である複体内で計算上連続した構造を取っており、発達した細孔がガスの拡散に有利な連続的な構造を有していることが示唆された。

ガス賦活された PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素のマイクロ-メソ孔構造を解析したところ、メソ孔が導入された PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素ではアルカリ賦活活性炭に匹敵する超高表面積化を達成することができた。一方で、マクロ孔が導入された PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素では、細孔の導入により賦活がやや効率的に進行したことが確認されたものの、その効果は限定的であった。

類似した化学構造を有するフェノール系の炭素繊維およびカーボンキセロゲルと、PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の賦活挙動を比較し、これらを賦活侵入深さ L_{depth} により用いて整理した。その結果、 L_{depth} が数マイクロメートル領域である炭素繊維とマクロ孔導入 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素は、それらの BET 表面積を $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度までしか向上することができなかった。一方で、 L_{depth} が数十ナノメートル領域であるカーボンゲルとメソ孔導入 PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素は、それらの BET 表面積を $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度まで向上することができた。以上の結果から、 L_{depth} を用いた賦活効率の議論は PMMA 鋳型フ

エノール樹脂由来炭素のみならず、一般的なフェノール系樹脂由来炭素へ拡張できることが確認された。炭素化物をガス賦活法により超高表面積化するためには、拡散パスが確保されていることに加えて賦活侵入深さが数十 nm 以下まで短縮されている炭素を前駆体として用いる必要がある、ということが判明した。

さらに、電気二重層キャパシタ測定を行い、 L_{depth} が賦活により発達したマイクロ孔の特性に与える影響について考察したところ、 L_{depth} を短縮することでマイクロ孔の「実質的な深さ」が短くなり、電気二重層を形成するイオンが迅速にナノ細孔表面へ容易にアクセスできることが示唆された。

引用文献

1. Tsuchiya, T., Mori, T., Iwamura, S., Ogino, I. & Mukai, S. R. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂ activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process. *Carbon* **76**, 240–249 (2014).
2. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M. & Hulsey, S. S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J. Non. Cryst. Solids* **145**, 90–98 (1992).
3. Elkhatat, A. M. & Al-muhtaseb, S. A. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* 2887–2903 (2011).
4. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T. & Tamon, H. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *J. Non. Cryst. Solids* **288**, 46–55 (2001).
5. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T. & Tamon, H. Effect of drying conditions on mesoporosity of carbon precursors prepared by sol – gel polycondensation and freeze drying. *Carbon* **39**, 2374–2376 (2001).
6. 竹内雍. 吸着技術便覧. 株式会社 エヌ・ティー・エヌ (2005).
7. Kruk, M., Jaroniec, M. & Gadkaree, K. Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **192**, 250–6 (1997).
8. Pelekani, C. & Snoeyink, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. *Carbon*. **38**, 1423–1436 (2000).
9. Tanahashi, I. Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3052 (1990).
10. Tennison, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A Gen.* **173**, 289–311 (1998).

11. 丸茂千郷, 早田英司, 塩見仁郎 & 小島健治. 分子ふるい炭素を用いる圧カスイング吸着装置の空気分離特性. 化学工学論文集 **17**, 60–66 (1991).
12. 丸茂千郷, 塩見仁郎 & 早田英司. PVA/フェノール系粒状MSCの空気分離特性. 化学工学論文集 **19**, 162–168 (1993).
13. Martín, C. F. *et al.* Microporous phenol – formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture. *Fuel* **90**, 2064–2072 (2011).
14. Sánchez-Montero, M. J., Salvador, F. & Izquierdo, C. Reactivity and porosity of a carbon fiber activated with supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4991–4999 (2008).
15. Moore, B. C., Cazorla-amor, D. & Maci, J. A. Activation of coal tar pitch carbon fibres : Physical activation vs . chemical activation. *Carbon*. **42**, 1367–1370 (2004).

第5章

結論

多孔質炭素は、蓄電デバイスや吸着材、触媒担体などとして利用され、その性能は細孔構造に大きく左右される。したがって、細孔構造の制御技術は、多孔質炭素材料の性能に直結する重要な技術であり、広い範囲でこれを制御可能な材料の開発が望まれている。しかし、既存の多孔質炭素の製造技術では、その制御範囲は限定的であり、細孔構造の観点から材料の設計方針を立てることが容易ではなかった。そこで本論文では、メソ孔径の精密な制御が可能なカーボングルに対して、賦活法と鋳型法を組み合わせることにより、独立制御が可能なマイクロ-メソ-マクロ孔の階層構造をもつ炭素材料を開発した。

第2章では、カーボンキセロゲルを前駆体炭素として用いることにより、従来ガス賦活法による製造が困難であった超高表面積炭素材料を容易に製造可能であることを示し、バインダーフリー電極としての利用を検討した。低コスト・簡便な賦活方法であるガス賦活法では、前駆体炭素の外表面から優先的にガス化反応が進行するため、あらかじめ賦活剤を含浸させてから熱処理を施す薬品賦活法に比べて効率的に比表面積を向上させることが困難であった。そこで、物質移動に有利なメソ孔の三次元ネットワーク構造を有するカーボングルを前駆体に用いたところ、賦活度が増加するに従って直線的に BET 表面積の向上が見られ、賦活度 60% 近辺でアルカリ賦活活性炭に匹敵する $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ もの非常に高い BET 表面積をもつ賦活品が得られた。また、賦活品の細孔特性を解析したところ、賦活反応はマイクロ孔が優先的に発達する工程・発達したマイ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、効率的に細孔を発達させるためには、炭素消

費が発生する二段階目に移行する直前で反応を停止すべきであることが判明した。

カーボンゲルは、出発原料の組成を調節することによって細孔径を精密に制御することができるが、単独での制御範囲はおおよそメソ孔領域に限定されるため、他の階層的な細孔構造を導入するためには、他手法との複合化が必須である。第 3 章では、熱可塑性樹脂の一種であるポリメタクリル酸メチル粒子を鋳型として、マイクロ・メソ孔に加えマクロ孔が導入されたカーボンゲルを作製し、細孔構造の制御方法について検討を行った。PMMA 粒子の添加量・径、原料ゾル中の触媒濃度を示す R/C、賦活度をパラメータとしてマクロ孔容積・径、メソ孔径、マイクロ孔容積をそれぞれ独立に制御できることが判明した。また、通気試験によりマクロ孔の連続性の評価を行ったところ、少なくとも 30wt%以上の PMMA 粒子を添加すれば連続孔が導入できることが判明した。更に、PMMA 鋳型カーボンゲルを水系電気二重層キャパシタ用電極材料として評価したところ、マクロ孔の導入により肉厚な電極を高レートで使用できることが示され、デバイスを更に軽量化・小型化できる可能性が示唆された。

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アルカリ賦活活性炭に匹敵する高い性能を持った活性炭を製造する検討を行った。ポリメタクリル酸メチル粒子を鋳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、類似した化学構造を有するフェノール系の炭素繊維およびカーボンキセロゲルと、PMMA 鋳型フェノール樹脂由来炭素の賦活挙動を比較し、これらを賦活侵入深さ L_{depth} により用いて整理したところ、超高表面積化を達成するためには、拡散パスが確保されていることに加えて賦活侵入深さが数十 nm 以下まで短縮されている炭素を前駆体として用いる必要があるということが判明した。

本論文では、全ての階層の細孔を有しながら、これらの細孔特性を系統的に変えることが

できる炭素材料を比較的安価な原料から簡便に作製できることが示された。本材料を用いれば、目的とする用途における炭素材料のパフォーマンスと細孔構造の関係性を容易に把握することができ、より効率的に材料開発を行うことが可能となる。例えば、電気二重層キャパシタ電極・燃料電池電極・金属空気電池の正極材料などのエネルギー貯蔵や、圧カスイング式吸着向けの充填剤・淡水化处理 CDI (Capacitive Deionization)装置の電極材料などの吸着分離といった、炭素材料としての性質と成型体としての性質の両方が求められる用途において、本材料は高い利用価値があると考えられる。

謝辞

本論文を執筆するあたり、ご指導ご鞭撻を賜りました先生方、共に研究に携わっていただいた方々にこの場をお借りして感謝申し上げます。

材料化学工学研究室に配属されてから六年間、研究について右も左もわからなかった私を辛抱強くご指導いただきました、向井紳 教授に心より感謝申し上げます。ご多忙であるにもかかわらず、どのような些細な質問であっても、多くの時間を割いて懇切丁寧にご指導いただきました。また、学位論文の作成に向けた研究だけでなく、学会発表の機会や、企業・研究機関との共同研究など、貴重な経験を与えてくださいました。材料化学工学研究室で過ごした六年間で得た経験は私の人生にとってかけがえのない財産となることを確信しています。

学位論文の審査委員を引き受けてくださり、幅広い観点から多くのご助言・ご指摘を賜りました、北海道大学 工学院 応用化学部門 化学システム工学研究室 増田隆夫 教授、同大学 触媒科学研究所 福岡淳 教授に厚く御礼申し上げます。

研究姿勢から研究データやサンプルの取り扱いに至るまで、副指導教員としていつも明るくご指導いただきました、北海道大学 工学院 応用化学部門 材料化学工学研究室 荻野勲 准教授に心より感謝申し上げます。また、研究に行き詰まった際に、いつも適切かつ明快なご助言・ご指摘をくださり、親身になって相談に乗ってくださいました、同研究室 岩村振一郎 助教に深く感謝申し上げます。

カーボンゲルに関連する研究課題をテーマとして預かり、データの取得・解析やディスカッションにご協力いただきました、土谷隆徳 氏、Napan Narischat 氏、坂井一樹 氏、佐藤耕大 氏、梅津僚太郎 氏、大西健太 氏、福満大介 氏に感謝申し上げます。

本研究室に配属されて間もない頃、装置の使用方法、研究発表の行い方、研究室での決まり事など、多数のご指摘をいただきました、増田隆信 氏、佐藤慶孝 氏に感謝申し上げます。また、研究室での生活がスムーズに進むよう、いつもサポートしていただきました、國藤茜技術補佐員に感謝申し上げます。

また、博士課程に在籍中の私を研究職員として採用してくださいました、北海道立総合研究機構 産業技術研究本部の皆様には感謝申し上げます。特に、本年度も引き続き博士課程に在籍することを快諾していただき、いつも温かく励ましの言葉をかけてくださいました片山直樹本部長、採用に際して多くのご配慮とご支援をいただきました同研究本部 ものづくり支援センター 吉田光則 センター長、日ごろから学位取得の進捗状況を気に掛けてくださいました同研究本部 材料技術部 高橋徹 部長、山岸暢 研究主幹、環境エネルギー部 赤澤敏之 部長、ものづくり支援センター 高橋英徳 研究主幹に感謝申し上げます。また、材料技術部 野村隆文 主査、執行達弘 研究主任には、ご多忙であるにも関わらず業務上の様々な面でご配慮・ご協力をいただき、お陰様で博士論文の執筆に注力することができました。ここに感謝申し上げます。

研究室・私生活の両面で大変懇意にさせていただきました、北海道大学大学院総合化学院分子化学コース 材料化学工学研究室の皆さまに感謝致します。特に、学部時代から苦楽を共にしてきました、同期である平橋亮人 氏、三好悠基 氏、横山裕也 氏、吉田誠一郎 氏に感謝申し上げます。

最後に、博士課程への進学を許していただき、多大なるご支援を賜りました、両親と祖父、妹に感謝申し上げます。