

Structural and functional controls of artificial carbon materials based on domain structure model

金, 斗元

<https://hdl.handle.net/2324/1807077>

出版情報 : 九州大学, 2016, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 金 斗元 (DOOWON KIM) (キム ドウウォン)

論 文 名 : Structural and functional controls of artificial carbon materials
based on domain structure model

(ドメイン構造モデルに基づく人造炭素材料の構造および機能制御)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

現代社会において炭素材料は、電極材、吸着材、建築物および車体の複合材など多くの分野で使用される非常に重要な材料の一つである。原料(石炭、石油、ポリマー、バイオマスなど)に対して適した処理を施すことにより、高強度や高弾性率炭素繊維、高比表面積の多孔質材、高電気伝導度・高熱伝導度炭素材など、性質が異なるさまざまな材料を製造することができる。炭素材料を形成する炭素六角網面積層の配列が機能物性を支配することは良く認識されているが、より一層の高機能化のためには、炭素材料の正確かつ体系的な構造把握が不可欠である。そこで炭素材料の構造を説明するモデルとして、ドメイン構造モデルが新たに提案された。この構造モデルでは、分子レベルから目に見えるオーダーまでの間をつなぐ構造単位として、グラフェンクラスター、マイクロドメインおよびドメインと呼ばれる中間構造体が提案されている。低次元の構造はより高次元の構造に大きく関係し、ひいては材料の機能物性に大きな影響を与えると考えられる。これまでの研究において、一部の炭素材料においてドメインの存在が確認されているものの、ドメイン構造の変化による物性への影響についての検討は未だ不十分である。

本研究では、炭素材料の高機能化を目的とし、ドメイン構造モデルに基づいた人造炭素材料の構造および機能制御の研究に関する以下の研究を行った。(1)多様な炭素材料のドメイン構造の把握、(2)マイクロドメイン構造モデルに基づく活性炭の賦活メカニズムの解明、(3)マイクロドメイン構造単位の部分的破壊による黒鉛化特性の制御、(4)ドメインの構造制御によるマクロ物性(電気抵抗度)の向上、に関する研究を行った。本研究における知見は、以下のように纏められる。

第1章では、炭素の構造、構造による炭素材料の分類、現在までの炭素材料の構造モデルについて述べた。

第2章では、多様な人造炭素材料について走査径トンネル顕微鏡(STM)を用いて構造観察を行い、マイクロドメインが全ての人造炭素材料について存在する基本構造単位であることを明らかにした。また、原料や調製法により、ドメインのサイズや形状が異なることを見出した。

第3章では、マイクロドメイン構造モデルに基づいて、活性炭の重要な製造工程である賦活のメカニズム解明を行った。物理賦活(水蒸気賦活)と化学賦活(水酸化カリウム(KOH)賦活)により調製した活性炭の粒子およびマイクロドメインの形状およびサイズを走査型電子顕微鏡(SEM)と STM を用いて観察したところ、物理賦活活性炭は高賦活度となるにつれて粒子およびマイクロドメインのサイズが小さくなるのに対して、化学賦活活性炭はいずれのサイズもほぼ一定であることを見出した。一方、化学賦活活性炭は同じ収率において物理賦活活性炭よりも高い細孔発達度を示すことから、物理賦活では炭素粒子とマイクロドメインの不均一なガス化反応により一部のマイクロドメインのみに細孔が発達するのに対し、化学賦活ではカリウム化合物が触媒として働き、炭素粒子を構成する全てのマイクロドメイン全体に亘って均一に細孔が発達すると結論付けた。

第4章では、難黒鉛化性炭素として知られるフェノール樹脂由来炭素材料に対し、マイクロドメイン構造単位を部分的に破壊することで、黒鉛化度の向上を試みた。独立したマイクロドメインとドメイン構造がほぼ同じで存在することであるフェノール樹脂由来炭素材料をそのまま 2800°C 熱処理(黒鉛化処理)を施すと、各ドメインは明瞭な境界を持つ独立した構造を示す。これに対し、フェノール樹脂由来炭素材料に対して水酸化ナトリウム(NaOH)を用いて 900°C で1時間処理を施しマイクロドメインの境界を破壊することで、黒鉛化処理時にドメイン構造が再配列し、境界が不鮮明な大きなドメインが形成されることを明らかにした。また、X 線回折、Raman 分光分析の結果、NaOH 処理によるマイクロドメインの境界破壊により、黒鉛化度が顕著に上昇することを見出した。つまり、ドメイン構造単位が黒鉛化特性制御のカギであることを明らかにし、難黒鉛化性炭素においてもマイクロドメイン境界を破壊することで高黒鉛化度を誘導できることを示した。

第5章では、部分的にマイクロドメイン構造単位を破壊した難黒鉛化性炭素に対して 2800°C で熱処理を行い、マイクロドメインの融合度とマクロ物性の一つである電気抵抗度の相関性を調べた。KOH 賦活により構造破壊したフェノール樹脂由来炭素材料を 2800°C で黒鉛化処理を行うと、マイクロドメイン同士が徐々に融合した大きなドメインを形成することを見出した。一方、マイクロドメインの破壊なしの場合、マイクロドメインは個々が独立または少数が融合した形成の小さなドメイン構造を示した。電気抵抗度は、マイクロドメイン境界の破壊がない場合は、黒鉛化処理しても 高い値であったのに対し、構造破壊した難黒鉛化性炭素においては黒鉛化処理し、非常に低い値を示した。つまり、ドメインというマイクロ構造を制御することで電気抵抗度というマクロ物性を向上できることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた主な成果について総括した。