九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Porosity and surface controls of porous carbon materials by multistep activation and pore-size-selective surface modification

俞, 瑶

https://hdl.handle.net/2324/4110530

出版情報：Kyushu University, 2020, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式３）

氏　　名　：兪　瑶（YU　YAO）

論 文 名　：Porosity and surface controls of porous carbon materials by multistep activation and pore-size-selective surface modification
（多段階賦活および細孔径選択的表面改質による多孔質炭素材料の細孔および表面制御）

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

多孔質炭素材料は、炭素材料が有する化学的および熱的安定性、高い電気および熱伝導性に加え、優れた吸着特性を併せ持つ。そのため、分離精製・貯蔵用吸着材、触媒担体、電極材など、多岐に亘る用途で用いられている。その吸着性能を左右するのは、発達した細孔構造であり、またその表面特性である。細孔構造因子の中では、細孔発達度の指標となる比表面積や細孔容量と共に、細孔径とその分布の制御が高機能化・高性能化のカギとなる。代表的な多孔質炭素材料である活性炭は、原料の炭素化・賦活工程を経て調製される。平均細孔径は調整できるものの細孔径に広い分布があり、有効利用できない不要な狭すぎる細孔または逆に広すぎる細孔が含まれている。活性炭の細孔径分布が広い原因の一つとして、炭素化物のガス化が不均一であることが考えられる。通常の賦活工程では、炭素化物と賦活剤を所定の賦活温度で一度に反応させるが、賦活剤との接触や局所温度に差が生じうる。一方、表面特性は表面官能基の種類や量、そして分布に大きく依存する。多孔質炭素材料に存在する全ての細孔の表面について表面官能基を導入・除去する手法は多数あるが、細孔径選択的な表面制御法の報告例はこれまで分子篩効果を用いた１例しかない。

本研究では、多孔質炭素材料の高機能化を目的とし、細孔径分布および表面制御のため（１）多段階賦活処理による細孔径分布狭隘化法の開発、（２）分子マスキング法による細孔径選択的な表面特性改質法の開発、（３）開発した細孔径選択的表面改質法における制御任意性の向上、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、多孔質炭素材料の用途および製造法、そして多孔質炭素材の機能性と細孔および表面構造の関係について述べた。

第２章では、二段階目以降の賦活条件の影響を精査するためミクロ孔のみを有する市販の球状活性炭を出発原料に用いて、多段階賦活法による細孔径分布狭隘化について検討した。二段階目以降の賦活手法として、水蒸気または二酸化炭素を用いた物理賦活および KOH を用いた化学賦活を検討したところ、物理賦活ではいず

れの条件においても効果的な細孔発達がなされず、また細孔径分布の狭隘化もなされないことを確認した。一方、KOH 賦活においては、賦活昇温速度の低速度化による KOH の細孔深部への拡散性向上または溶液含浸による KOH の細孔内分散性の向上を図ることで、賦活剤である KOH と炭素表面の均一な反応を誘導し、二段階賦活により細孔発達度を高めつつ細孔径分布の狭隘化が可能であることを見出した。

第３章では、細孔径選択的分子マスキング・表面改質・マスキング剤除去の３ステップからなる、多孔質炭素材料の細孔径選択的表面改質法を新たに提案し、その実証を行った。ミクロ孔からメソ孔までの広い細孔径分布を有する疎水性活性炭を用い、分子マスキング剤として *n*-ノナン、表面改質法として室温オゾン処理法を採用して、狭い細孔は疎水性表面を広い細孔は親水性表面を有する多孔質炭素材料の調製を試みた。77 K 窒素吸着等温線解析の結果、３ステップのいずれの処理によっても元の活性炭の細孔構造はほとんど変化しないことが確認されたのに対し、元素組成分析により室温オゾン処理が酸素含有表面官能基を導入したことが示された。さらに、298 K 水蒸気吸着等温線測定の結果、分子マスキングにより狭い細孔は疎水性のまま保持されたのに対し、広い細孔は酸素含有表面官能基が導入されて親水的表面となったことがわかった。つまり、提案した３ステップ法により、活性炭の細孔径選択的表面改質が可能であることを明らかにした。

第４章では、開発した３ステップ法における細孔径選択の制御性について検討した。低いマスキング程度であればより狭い細孔だけが、高いマスキング程度であればより広い細孔までがマスキングされると予想した。つまりマスキング程度を調整できれば表面改質の細孔径選択性も制御できると考え、１）マスキング時のマスキング分子の部分脱着温度、および２）マスキング分子の種類、を変化させて検討を行った。その結果、例えば、部分脱着温度を高くするまたは分子間相互作用が弱いマスキング分子を選択することで低いマスキング程度が誘導でき、逆に部分脱着温度を低くするまたは分子間相互作用が強いマスキング分子を選択することで高いマスキング程度が誘導できた。さらに、マスキング程度を調整することで表面物性の細孔径選択的制御が可能であることを見出し、開発した３ステップ法の汎用性を明らかにした。

第５章では、本研究で得られた主な成果について総括した。