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

Development of highly porous activated carbon by pressurized physical activation method and its application

李, 炫錫

https://hdl.handle.net/2324/4784653

出版情報：Kyushu University, 2021, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式３）Form 3

氏　　名　：　Hyeonseok YI

Name

論 文 名　：　Development of highly porous activated carbon by pressurized physical activation method and its application

（加圧物理賦活法による高細孔発達度活性炭の開発とその応用）

Title

区　　分　：　甲

Category

論　文　内　容　の　要　旨

Thesis Summary

活性炭は石炭、石油、高分子樹脂、バイオマス等の原料から作られる炭素化物に発達した細孔構造を付与した機能性炭素材料である。その発達した細孔構造のため活性炭は大きな比表面積を有し、分子やイオン等の吸着質の濃度が周りの環境よりも固体表面で高くなる吸着現象によって高い表面機能性を発現する。この表面機能性を活かし活性炭は従来から様々な分野で幅広く使用されているが、近年は先端デバイスへの適用も注目されており、より高い細孔発達度の高性能活性炭が求められている。炭素材料に細孔構造を付与する工程である賦活は、化学賦活と物理賦活に大別される。化学賦活は高細孔発達度の活性炭の高収率製造が可能であるが、賦活剤の値段、特殊設備や後処理工程が活性炭の製造コストの高騰をもたらしている。一方、物理賦活は安価に活性炭を製造できる方法であるが、付与できる細孔発達度に限界があり、収率も低いという課題がある。そのため、「化学賦活法のような高細孔発達度」の活性炭を、「物理賦活法のような安価な工程」で、高収率製造できる新規手法の開発が求められている。

新しい高性能活性炭製造法として、１）マイクロドメイン構造モデルに基づいた炭素材料の階層的構造モデルと細孔構造の関係性、２）従来の物理賦活法における低収率および低細孔発達度は賦活剤（酸化性ガス）の炭素材料内部における拡散性の低さに起因すること、そして、３）圧力印加によるガスの炭素材料内部における拡散性の向上、と言う３つの先行研究に基づき、本研究では加圧物理賦活法を提案する。加圧物理賦活法の有効性を確認すべく、まず圧力印加による炭素材料のガス化特性への影響を把握し、続いて実際に加圧物理賦活法を適用して活性炭を調製し、その細孔構造評価を試みた。さらに、加圧物理賦活法により調製した高細孔発達度活性炭の先端デバイスへの応用可能性について検討を行った。

本論文の各章の内容は以下のようにまとめる。

第１章では、活性炭の製造方法と細孔構造モデルについて紹介し、本研究における目的と手法を示した。

第２章では、活性炭に代表される多孔性炭素材料の各種分析・解析手法について述べた。

第3章では、加圧物理賦活のシミュレーション的検討として、高圧熱重量分析装置を用いて圧力印加下における炭素材料のガス化特性を評価し、さらに得られた加圧物理賦活炭の試作品の細孔構造を調べた結果を報告した。まず、加圧によって、炭素粒子のガス化反応が促進することを確認した。次に、反応温度を調整することで、印加圧力は異なるものの賦活収率（ガス化収率）が同程度の活性炭を試作した。これらの活性炭の細孔構造を評価した結果、印加圧力が高くなるに連れ、細孔構造が発達する傾向が確認でき、特徴的な細孔径を付与できることを見出した。さらに、圧力印加によって細孔発達度が向上したのにもかかわらず、炭素粒子径はほとんど変わらない一方で、炭素粒子の基本構造単位（マイクロドメイン）のサイズは減少したことから、加圧によって賦活剤（CO_2ガス）の拡散性が向上し、炭素粒子内部へ賦活剤が効果的に浸透して、炭素粒子中心部においてもマイクロドメイン内およびマイクロドメイン間細孔が発達することを明らかにした。

第4章では、作製した管状反応炉を用いて加圧物理賦活法により活性炭を製造し、常圧物理賦活炭との差異について考察を行った。賦活時間や温度を調整し異なる賦活度の常圧および加圧物理賦活炭を調製した。これらの活性炭を評価した結果、加圧物理賦活法では従来の常圧物理賦活法では達成が困難な2,600 m^2/g以上の比表面積を達成できることを見出した。さらに、加圧物理賦活炭は1.6 nm付近にピークを持つ特徴的な細孔径分布を示すことを確認した。また、（活性炭重量当たりおよび炭素化物重量当たりの）細孔発達度、そしてかさ密度および空隙率に対する賦活収率の相関検討に基づき、加圧により細孔発達に寄与しない無駄なガス化反応が抑制され、加圧物理賦活炭の高収率と高細孔発達度をもたらされることを示した。加えて、炭素粒子およびマイクロドメイン観察の結果、常圧物理賦活においては賦活度が高くなるに連れて粒子径と分布が縮小する一方で加圧物理賦活炭では賦活度が高くなっても粒子径が維持されること、マイクロドメインは圧力印加によって縮小することが明らかになった。これらの結果から、加圧物理賦活炭の高細孔発達度と特徴的な細孔径分布は、マイクロドメイン間に生じた細孔由来である可能性を示した。

第5章では、加圧物理賦活法で製造した高細孔発達度・高収率の活性炭を先端デバイスの一種である吸着式ヒートポンプへ応用した効果について報告した。加圧物理賦活法によって活性炭－エタノール型吸着式ヒートポンプとして適した細孔径1.6 nmの細孔を選択的に導入できたため、加圧物理賦活炭は、活性炭単位重量当たりのエタノール有効吸着量は化学賦活炭とほぼ同程度、単位体積当たりエタノール有効吸着量は常圧物理賦活炭の5倍以上、化学賦活炭の2倍近い高い性能を示した。加圧物理賦活炭による性能改善は、装置の小型化への寄与と共に、安価な方法で高細孔発達度の活性炭の製造ができるため、装置の低価格化ももたらすと期待される。

第6章では、加圧物理賦活法についてこれまでの成果と今後の展開について総括した。