

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06438

研究課題名(和文) ハロゲン処理を組み合わせた革新的鋳型炭素化法によるポーラスカーボンの細孔構造制御

研究課題名(英文) Pore structure control of porous carbons produced by innovative template-carbonization method combined with halogen treatment

研究代表者

宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA, Naoya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20345698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属イオンを有するポリマーのハロゲン処理と炭素化によって、原料ポリマーの熱安定化と無機鋳型の形成を同時に行い、引き続き水洗鋳型除去を行うことで高い細孔表面積を可能にする新しいポーラスカーボンの合成を提案した。本法では、ある特定のハロゲン導入処理の時に高い細孔容量を発現することと、鋳型(ハロゲン化物)種によってカーボンの細孔分布の制御ができることが分かった。

研究成果の概要(英文)：A new preparation method of porous carbons is proposed that stabilizes raw polymer and creates inorganic template simultaneously by carbonizing halogen-treated polymer containing metal ion and removing the templates with water. This method could introduce high pore surface area. It was found that the highest pore volume appeared with a specific halogen-introducing treatment, and the kind of species of halide template controlled the pore distribution of the carbon.

研究分野：工学

キーワード：ポーラスカーボン ハロゲン 鋳型

### 1. 研究開始当初の背景

活性炭に代表される多孔質炭素(ポラスカーボン)は、その高比表面積を活かして物質の吸着・吸蔵に用いられるほか、燃料電池やキャパシタなどの電気化学デバイス用途や触媒担体においても重要な役割を担っている。炭素体の高表面積は、工業的には賦活と呼ばれる炭素壁面の酸化反応によって行われる。賦活は簡便かつ安価な方法であるが、反応制御が難しいためより精密な細孔設計には不向きであり、過度の酸化は原料の大きな炭素損失をまねく。そこで、これまでに高度な細孔制御を得意とする鑄型炭素法が広く検討されてきた。これは、炭素源となる有機物と鑄型源となる無機物の複合体を不活性雰囲気下で焼成した後、炭素体から鑄型のみを溶解除去することで、その除去痕を細孔に転じる方法である。周期構造を持つ無機鑄型を使うことで均一かつ規則的な細孔を構築でき、賦活では得られ難いメソ孔の設計もできるといった利点がある。一方、高価な鑄型源と炭素源とを別々に用意し、鑄型除去に多量の強酸・強塩基が必要となるため、プロセスの煩雑さとコスト高を伴うといった側面がある。そこで、原料の炭素損失を極力抑え、一原料から鑄型と炭素の両源を誘導でき、さらに鑄型を簡便かつ安全に除去できるような新たな細孔構築法の確立が求められている。

著者はこれまで科研費・若手研究 B (平成 19 年度～平成 21 年度)において、ハロゲンによるセルロース類の重合促進効果(熱安定化)について検討し、焼成後の炭素体の残炭率を大幅に改善する成果を上げている。ここでセルロース類の中には、安価で造粘剤などに応用され、分子構造内にアルカリ金属イオンを有するものがある。これをアルカリ金属と強く作用するハロゲンで前処理して引き続き焼成すれば、炭素マトリックスと易水溶性の鑄型ハロゲン化物粒子の複合体が一段階で得られ、さらに鑄型除去によって均質な細孔をもつ多孔体に転換できるものと考えた。さらに、ハロゲン処理によるポリマーの熱安定化効果によって、従来の賦活法では成し得ない原料のガス化による炭素ロスを抑え残炭率の向上を図ることができる。即ち、この手法を種々の安価な金属イオンを含むポリマーにも展開することにより、より簡便なプロセスにて、水で容易に除去できるハロゲン化物鑄型粒子と高残炭率の炭素体の複合体を作り出すといった、従来法とは異なるユニークな調製法でポラスカーボンの創製が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属イオンを有するポリマーのハロゲン処理と焼成によって、ポリマーの熱安定化と無機鑄型の形成を同時に行い、引き続き水洗鑄型除去を行うことで、残炭率を増大させながら精密な細孔制御を達成する

といった画期的な鑄型ポラスカーボンの合成技術を確立することを目的とし、従来の鑄型法の最大の欠点である製造コストの大幅な低減と、鑄型法特有の構造規則性を活かしたポラスカーボンの新たな用途拡大を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の項目に関して詳細な検討を行った。

- (1) 本手法による細孔の精密化の検討
- (2) 細孔形成メカニズムの解明
- (3) 各種吸着性能評価

ハロゲンにはヨウ素及び臭素を選択し、次の手法でハロゲン処理を行った。

各ポリマー原料とヨウ素とを別々の容器に秤量し、これを同一のセパラブルフラスコ内に減圧密閉した後、100 - 120°C の恒温乾燥器内に静置させることでヨウ素処理を行った。臭素処理の場合は、臭素の入ったコック付の容器を予め液体窒素などで冷却した後、減圧してコックを閉じ、これを減圧密閉させた試料入りのセパラブルフラスコに連結管を介して取付け、コックを開けた後 60°C の恒温乾燥器内にて処理をした。ハロゲン処理後の試料は、N<sub>2</sub> 雰囲気下にて各所定温度で炭素化を行い、冷却後、純水または希塩酸で数回洗浄し、これをろ過・乾燥して目的物を得た。

### 4. 研究成果

- (1) 本手法による細孔の精密化の検討

出発ポリマーには、単位グルコースモノマー中に 3 つのヒドロキシ基を有し、その水素に対するカルボキシメチル基への平均置換度(Degree of substitution, DS,  $0 \leq DS \leq 3$ )によってアルカリ金属イオンの含有率が可変なカルボキシメチルセルロース(CMC-M: M = Na, K, Cs)に着目した。DS 値が大きいのほどアルカリ金属イオン含有率は高くなる。また、アルカリ金属を含まない CMC (CMC-H) も準備した。これらにヨウ素または臭素で前処理した前駆体を、引き続き、炭素化、洗浄することで各種ポラスカーボンの細孔特性変化を検討した。ハロゲン処理を施したものは接頭にその元素名をつけ、I-CMC-H などと表記する。

CMC-M をそのまま炭素化すると M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の各炭酸塩と炭素体の複合体が得られ、弱酸で数度洗浄しないと炭酸塩は完全に除去できない。しかしながら、ハロゲン処理を行うことにより、これら無機物は MI または MBr のハロゲン化物に転換され、極めて容易に水洗浄除去できるようになった。さらにハロゲンの安定化効果によって、炭素体の残炭率が概ね 5 - 10 wt% 向上したことから、ハロゲンを前処理に用いることで、本目的の狙い通りのポリマー改質が達成されることが明らかとなった。

一方、セルロース系ポリマーは、炭素化過程でポリマーの熱分解に伴うガス放出によって多孔性が発現する。この時、残炭物は 300

- 500 m<sup>2</sup>/g のミクロ孔表面積を示すことが多いが、やはりこれらをハロゲンで前処理してから炭素化を行うと、ミクロ孔表面積が著しく増加する場合がある。先の CMC-M に対してハロゲン前処理・炭素化によって得た炭素体は、ハロゲン未処理のものよりもミクロ孔表面積が増加し、引き続き水洗洗浄によってハロゲン化物を除去するとその除去痕が細孔に転じ、比表面積がさらに増加することが明らかとなった。

図 1 に各炭素体の窒素吸着測定から求めた細孔分布曲線を示す。I-CMC-Na ≈ I-CMC-K < Br-CMC-Na < Br-CMC-K のようにその分布が大きな方にシフトしていく様子が伺える。ヨウ素処理した CMC 炭素体では、概ね 2 nm 以下のミクロ孔を主に有するのに対して、臭素処理した CMC 単体では 10 nm 以上のメソ孔領域の細孔形成が認められ、CMC-M/X<sub>2</sub> (X = I, Br) の組み合わせによって細孔分布が制御可能であることが分かった。

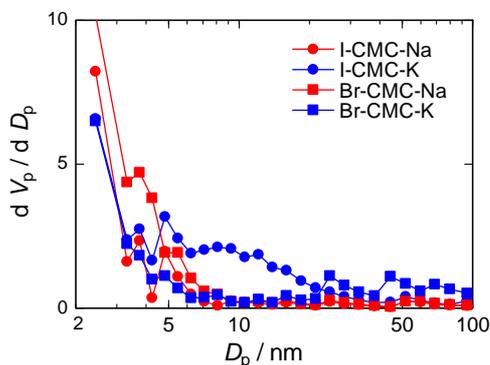


図 1 各炭素体の BJH 細孔分布曲線。横軸は細孔直径を示す。ハロゲン処理剤にはヨウ素よりも臭素を用いた方が、CMC-M 中のアルカリ金属にはイオン半径の大きな金属種を含むものを用いた方が、より大きな細孔径を有したポラスカーボンを得ることができる。

次に DS 値の異なる CMC-Na と CMC-H を用いて、主にヨウ素処理を行い、ヨウ素導入量と細孔特性の関係について検討した。

図 2 に各ヨウ素処理炭素体の全細孔比表面積の変化を示す。横軸は炭素化前のヨウ素導入量をそれぞれの原料 CMC の Na 含有率とのモル比で表しており、数字が大きくなるほどヨウ素処理の程度が進行していることを意味している。I-CMC-H では、ヨウ素処理によって著しく細孔比表面積が増加し、概ね I/H = 1 となるようなヨウ素導入処理を行うと約 900 m<sup>2</sup>/g で一定となる。これに対し、I-CMC-Na では、I/Na = 1 となるようなヨウ素導入処理の時に極大値を取り、黒丸で示す CMC-H 炭素体よりも著しく細孔発達を発現する特異なヨウ素導入量があることが分かった。さらに DS 値 (Na 含有率) の大きさにほぼ比例して明確な違いが現れ、特に 10 wt% 程度の Na 含有率では、約 1400 m<sup>2</sup>/g のミクロ孔性炭素体

が調製できることが明らかとなった。

このようなハロゲン処理、炭素化、水洗浄といった一連の改質工程を他のポリマー (イオン交換樹脂など) に適用した場合も、同様の成果が認められた。

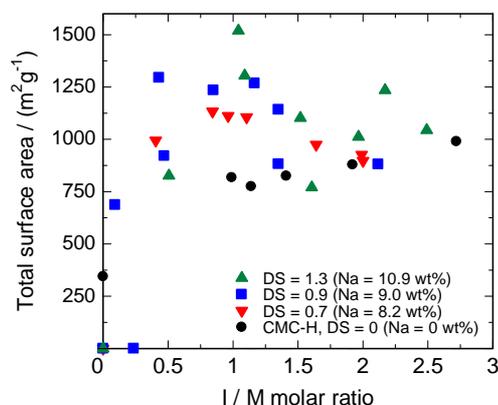


図 2 DS 値 (Na 含有量) の異なる CMC-Na 炭素体のヨウ素導入量に対する全細孔表面積の変化。

## (2) 細孔形成メカニズムの解明

図 2 の試料をもとに、Volhart 滴定にて生成 NaI 量を求めたところ、I/Na ≈ 1 の処理の時に原料 CMC-Na 中の Na の NaI への転換率が最も高くなることが分かった。またその転換量は DS 値が大きい CMC-Na ほど大きくなった。即ち、NaI の除去痕が細孔形成の一端を担う本手法では、I/Na ≈ 1 の時にハロゲン化物の細孔形成への寄与が最も強調されたと理解される。一方、I/Na > 1 と過剰にヨウ素処理を進めると残炭率が低下する傾向が見られ、NaI 粒子が賦活剤としても機能することが示唆された。

これらのことから、本手法で生成するハロゲン化アルカリ粒子の働きは、1) その粒子を洗浄除去することで、その粒子 (または凝集体) が存在していた空間に新たな開気孔を発現させる、2) ハロゲン化アルカリの生成量に依存して、その粒子表面近傍で炭素の酸化浸食が進行する、といった鑄型と賦活の相乗効果をもたらす、ある特定量のハロゲン導入処理の時に、高い細孔面積を与えるもの推測された。

また、単純にハロゲン化物と原料ポリマーとを物理混合した後、これを炭素化、水洗浄を行っても同様の優れた細孔特性は発現しなかったことから、ハロゲン処理時にポリマーと反応させたハロゲンが、炭素化中に炭素マトリックス内でハロゲン化物に変化・成長・分散して行く過程が重要であることが推察された。

## (3) 各種吸着性能評価

本手法で得たポラスカーボンの電気化学デバイス用途を志向して、サイクリックボルトアンメトリー (CV) 測定を行った。電解液には 1M 硫酸を用いた。いずれのポラスカ

ーボンも矩形の CV 曲線を示し、良好な二重層キャパシタとして機能することが確認できた。またカルボン酸由来のレドックスピークが認められたことから、調製したポーラスカーボンの炭素表面は酸性官能基で覆われていることが推測された。このことは、炭素表面の疎水性/親水性の改質制御が可能であることを表しており、水蒸気吸着試験からも同様のことが示唆された。

#### (4)まとめ

本手法は、比較的安価なポリマー前駆体をハロゲン化処理および炭素化することで、炭素と鑄型を同時に生成させ、さらにハロゲンの不融化効果によって残炭率の向上を同時に図る極めてユニークなポーラスカーボンの調製法であることが明らかとなった。ハロゲンは実験上、器具の侵食を伴うことから扱い難い一面もあるが、種々のアルカリ金属イオンとハロゲンとの組み合わせで、炭素体の細孔径制御や疎水性制御ができる点は、吸着剤の材料設計には大きな利点となる。一方、ヨウ素は我が国で唯一資源も豊富で環境負荷が小さく、セルロース/ヨウ素の組み合わせでポーラスカーボンの多様化が図れる点は従来法には無い強みである。本手法を用いることで、これまで未利用のポリマー原料のポーラスカーボンとしての新たな活用が大きいと期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計1件)

松村泰悠, 高木秀晃, 柳沢拓真, 阪根英人, 棚池修, 宮嶋尚哉, ヨウ素処理カルボキシメチルセルロース由来の多孔質炭素の調製におけるヨウ素導入率と原料の Na 含有率の影響, 炭素, 査読有, 279号, 2017, 133-138  
DOI: 10.7209/tanso.2017.133

##### 〔学会発表〕(計14件)

宮嶋尚哉, ハロゲン処理を用いた糖類由来炭素体の高機能化, 2017年度第2回CPC研究会, 2017年  
松崎優莉(宮嶋尚哉), 水熱ヨウ素処理したシクロデキストリンの炭素化特性, 第33回日本イオン交換研究発表会, 2017年  
原和生(宮嶋尚哉), 鉄イオン含有カルボキシメチルセルロースゲルからの鉄担持多孔質炭素の調製, 第33回日本イオン交換研究発表会, 2017年  
松崎優莉(宮嶋尚哉), アルコールを加えたシクロデキストリンの水熱処理と炭素化特性, 第44回炭素材料学会年会, 2017年  
原和生(宮嶋尚哉), 鉄含有カルボキシメチルセルロースゲルの炭素化による鉄粒子/多孔質炭素複合体の調製

松村泰悠(宮嶋尚哉), ヨウ素処理を用いたカルボキシメチルセルロースの多孔質炭素における NaI 粒子の生成・成長プロセスの検討, 第43回炭素材料学会年会, 2016年

柳沢拓真(宮嶋尚哉), ヨウ素処理をした鑄型ポーラスカーボンの水吸着特性, 第43回炭素材料学会年会, 2016年

関戸隆人(宮嶋尚哉), ヨウ素添加溶媒を用いて調製した糖類由来水熱チャーの炭素化特性, 第43回炭素材料学会年会, 2016年

関戸隆人(宮嶋尚哉), 糖類由来水熱チャーの形態制御に及ぼすヨウ素添加の影響, 第19回ヨウ素学会シンポジウム, 2016年

宮嶋尚哉, 糖類の水熱炭化に及ぼすヨウ素添加の効果, 日本学術振興会炭素材料117委員会・第314回委員会, 2015年

柳沢拓真(宮嶋尚哉), ヨウ素不融化を用いた鑄型炭素体の調製と水吸着特性, 第53回炭素材料夏季セミナー, 2015年

松村泰悠(宮嶋尚哉), ヨウ素処理を利用する鑄型多孔質炭素に対するセルロース化合物の Na 量と重合度の影響, 第42回炭素材料学会年会, 2015年

高木秀晃(宮嶋尚哉), ヨウ素不融化処理を用いたイオン交換樹脂由来多孔質炭素の細孔制御, 第42回炭素材料学会年会, 2015年

滝沢和貴(宮嶋尚哉), キトサンを原料とした高比表面積活性炭のエチレン吸着特性, 第42回炭素材料学会年会, 2015年

##### 〔図書〕(計1件)

宮嶋尚哉, ハロゲン不融化を利用した新しい多孔質炭素の調製法, 日本学術振興会炭素材料117委員会70周年記念誌「炭素材料会科学の進展」, 査読有, 印刷中

##### 〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~miyajima/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA, Naoya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号: 20345698