

ユ スンゲン	
氏 名	俞 承 根
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	金属溶湯脱成分法を用いた高結晶性・大比表面積ポーラス炭素の作製とその性質
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 加藤 秀実 東北大学教授 武藤 泉 東北大学教授 京谷 隆 東北大学教授 吉見 享祐

論文内容要約

第 1 章

炭素材料は多くの特徴により，広い分野で応用されている現代および未来社会全般において重要な役割をされると考えられる．しかし，急変する技術の発達を追いつくするためには，従来炭素材料の限られた特徴のみならず，より多様な特徴を同時に有する材料の開発が必要になっている．例えば，代表的な実用炭素材料として，カーボンブラックおよび黒鉛を挙げられ，それぞれの代表的な特徴は，大比表面積および高結晶性である．しかし，カーボンブラックの低い結晶性および黒鉛の低い比表面積が示すように，いずれの材料においても一長一短の性質を有する．すなわち，一般的に炭素材料の結晶性と比表面積は相反する傾向がある．よって，比表面積および結晶性の点で，バランス良く優れる炭素材料の開発が長く望まれてきた．そこで，本研究では，高結晶性および大比表面積の特徴を同時に満足する炭素材料を開発することを目的にして，新技術を用いた共連続型ポーラス炭素の作製を提案する．リガメントが共連続的に連結するポーラス構造の作製が可能であれば，黒鉛化しても凝集固化せずに，高結晶性および大比表面積の特徴を同時に有することが可能になり，かつ，電子移動の障害となる接点数も低減できるため，導電性にも有利である．さらに，共連続結合する貫通孔は，電気化学反応を生じる物質の輸送性の制御を容易にすると考えられる．また，脱成分過程，および，脱成分条件と形成ポーラス炭素の形態および物性の関係を調査した．さらに，賦活および黒鉛化処理に伴う形態および物性の変化を調査した．

第 2 章

純炭素，及び，純マンガンを， $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ (at.%) の仕込み組成で高周波溶解炉にて前駆体を作製した．作製した前駆体は溶湯との反応性を向上させるため，粉碎し，前駆体粉末を Bi 溶湯中に投入浸漬して脱成分処理を施した．るつぼの中で冷却・凝固した Bi 中には，前駆体から Mn が溶出して Bi と形成した化合物，脱成分処理によって形成した炭素相が存在していると考えられる．そこから，炭素以外の成分をすべて除去するため， HNO_3 水溶液中に Bi 凝固体を浸漬した．その後，上述の HNO_3 水溶液をろ過処理し，中性になるまで，蒸留水での洗浄を繰り返し，乾燥することにより，ポーラス炭素を得ることができた．

第 3 章

金属脱成分法の基本原理を踏まえ，炭化マンガンを前駆体とし，金属溶湯は Mn とは混和系であり，炭素とは分離系である Bi を選択した． $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 前駆体を Bi 溶湯に浸漬すると，Mn が Bi 溶湯に選択的に溶出し，ポーラス炭素および MnBi 化合物を含んでいる Bi 塊を HNO_3 水溶液を用いて除去することによ

りポーラス炭素を得ることができた。

図 1 に $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 前駆体粉末を 1073 K の Bi 金属溶湯中に 10 min 間脱成分処理を行って得られたポーラス炭素の SEM 像を示す。SEM 像観察結果から、作製したポーラス炭素には二種類のポーラス構造が存在することをわかった。それぞれの由来を確認するため、 $\alpha\text{-Mn}$ 単相からなる Mn_{96}C_4 前駆体を用いて同様の脱成分処理を施した結果、 $\alpha\text{-Mn}$ 相からは、三次元的にリガメントが形成されており、表面が滑らかな高気孔率のポーラス構造が得られることが確認できた。したがって、図 1(a) の SEM 像は $\alpha\text{-Mn}$ 相由来のポーラス構造であると考えられる。よって、もう一方の図 1(b) の SEM 像は Mn_{23}C_6 相由来のポーラス構造であることがわかった。そして、微分細孔分布の結果から、ポーラス炭素は、約 3 nm 直径のメソ孔と約 30 nm 直径のメソ・マクロ孔の二種類の細孔分布を有することがわかる。ここで、3 nm 直径のメソ孔はリガメント表面に存在するものと考えられ、30 nm 直径のメソ・マクロ孔はそれぞれのリガメントの間に存在するものであると考えられる。比表面積は 184.8 m^2/g 、全細孔容積は 0.84 cm^3/g であり、炭素の密度を 1.8 g/cm^3 と仮定して算出した気孔率は 60.4% であることがわかった。

図 2 には、1073 K の Bi 金属溶湯中に 10 min 間脱成分処理を施したポーラス炭素の (a) XRD パターンおよび (b) ラマンスペクトルを示す。XRD パターンから、作製したポーラス炭素は (002) 方向に積層する黒鉛の構造を一部有することが確認でき、 d_{002} は 0.342 nm、結晶子サイズ L_a および L_c はそれぞれ、9.369 nm および 8.908 nm であることを確認した。そして、図 2(b) に示すラマンスペクトルから、D バンド、G バンド、および 2D バンドが明確に確認でき、D バンドと G バンドの強度比は 0.571 を示し、G バンドの半値幅は 49.218 cm^{-1} を示すことがわかった。このような XRD パターンおよびラマンスペクトルの結果から、今回作製したポーラス炭素は炭素材料の作製温度範囲においては比較的低い 1073 K で作製したにもかかわらず、高い結晶性（黒鉛化度）を有することがわかった。これは、金属溶湯中で起こる炭素原子の表面拡散により積層構造が形成し、積層構造を含むリガメントが三次元のポーラス構造を構築できるためである。

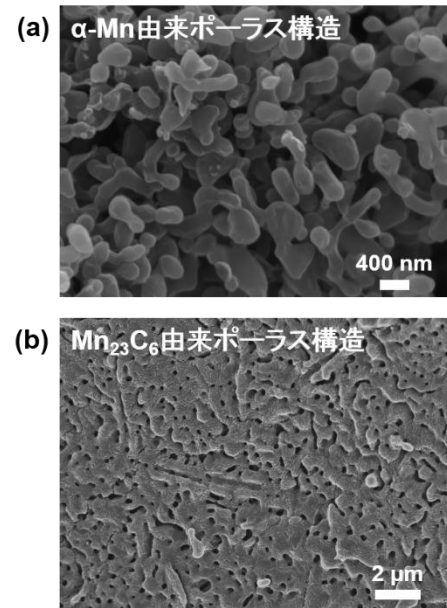


図 1 Bi 金属溶湯で脱成分処理を施すことにより作製したポーラス炭素の SEM 像

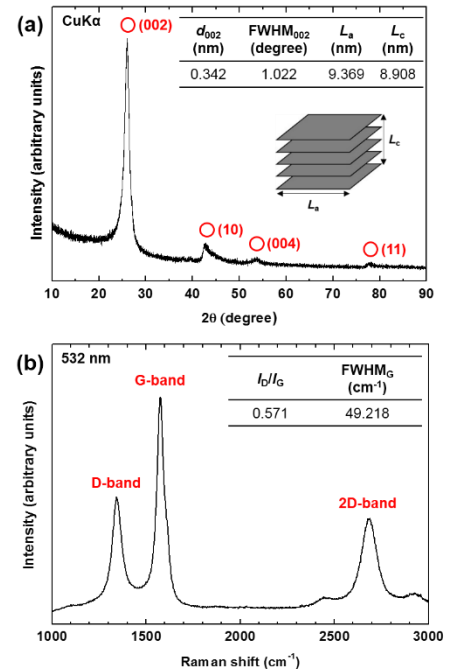


図 2 作製したポーラス炭素の (a) XRD パターンおよび (b) ラマンスペクトル

本章は、作製したポーラス炭素に賦活を施して更なる比表面積の拡大を試みるとともに、二酸化炭素を用いた賦活処理に伴う形態や性質の変化を調査した結果を報告する。図 3(a) にそれぞれの温度で賦活処理を行ったポーラス炭素の吸脱着等温線、図 3(b) には微分細孔容積測定結果を示す。吸脱着等温線から、賦活処理温度の増加とともに、低い相対圧の領域の吸着量が増えていることから、ミクロ孔が生成されていると考えられる。そして、微分細孔容積から、ミクロ孔および 4 nm 程度のメソ孔群も増えていることがわかる。一方、図 3(b) をみると、ミクロ孔および小さい領域のメソ孔のみならず、30 nm 付近をピークにするメソ孔分布も増えていることが確認できる。これは、形成されたミクロ孔群が徐々に成長および拡張を続け、結果的に新しいメソ孔を形成する可能性と、既存の細孔の拡大も考えられる。賦活処理に伴うポーラス炭素の比表面積は、184.8 m²/g から、1223 K の温度で賦活処理を行った場合、676.3 m²/g に約 4 倍増加した。全細孔容積も 0.84 cm³/g から、2.72

cm³/g に増加した。また、結晶性の低下は殆どないことを確認した。但し、積層厚さ L_c は全賦活処理温度領域に渡って殆どの変化がない一方、グラフェン領域サイズ L_a は賦活処理温度の増加に伴って徐々に減少する傾向があることを確認した。これは、二酸化炭素と炭素との反応は、ベールサル面に存在する炭素ではなく、エッジ面に露出されている炭素と反応することを示す。

第 5 章

本章では、黒鉛化処理に伴うポーラス構造の黒鉛化度、および、比表面積の変化を調査し、共連続構造に起因する構造・性質の熱的安定性を確認した。1073 K の温度で 10 min 浸漬することで得られたポーラス炭素に 1773 K、2273 K、2773 K、および 3073 K で黒鉛化処理を施した結果、黒鉛化処理温度が高くなるとともに、ポーラス炭素の d_{002} 、FWHM₀₀₂ は減少する一方、 L_c および L_a は増加することが確認でき、特に、積層数を示す L_c の増加と比べ、平面層内グラフェン領域サイズを示す L_a の増加が比較的著しいことがわかった。但し、3073 K の高い温度で黒鉛化処理を施しても黒鉛化度 P_1 が 0.67 に留まることから、ポーラス炭素は到達黒鉛化度が高いものの難黒鉛化性炭素に分類できる。これは、ポーラス炭素のリガメント構造が AB スタッキングの成長を阻害するためである。しかし、逆にこれはポーラス炭素の熱的安定性を高めているものであると考えられる。

図 4(a) にそれぞれの温度で黒鉛化処理を行ったポーラス炭素の吸脱着等温線、図 4(b) には微分細孔容積測定結果を示す。微分細孔容積結果から、2~4 nm 程度の微細孔は、黒鉛化処理前の試料のそれと比べ、黒鉛化処理後は多少消滅することが確認できる。また、20~40 nm 程度の細孔容積は 2273 K 温度での黒鉛

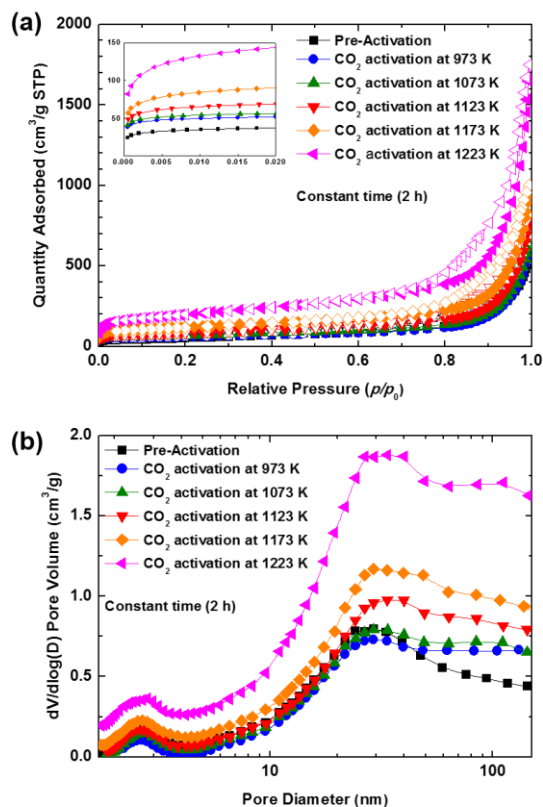


図 3 賦活処理温度に伴うポーラス炭素の (a) 吸脱着等温線、および(b) 微分細孔容積の変化

化処理においても全く変化していない。このような変化は、黒鉛化処理に伴って、2~4 nm 程度の微細孔の一部は黒鉛化に伴う炭素原子の移動に伴って消滅するが、マクロ的なスケールでみると、全体的なポーラス構造には殆ど影響をせず、共連続型ポーラス構造の利点を確認できる。一方、2773 K 温度の黒鉛化処理に伴うと 20~40 nm 付近で存在したメソ孔群が 30~50 nm 付近に移動し、さらに 3073 K 温度では、40~70 nm 程度に移動するとともに、メソ孔群全体の容積が減少することが確認できる。これは、高温での黒鉛化処理に伴ってリガメントの成長現象が生じ、一部のメソ孔が消滅するものに起因すると考えられる。一方、黒鉛化処理温度の上昇に伴ってポーラス黒鉛の比表面積は、184.8, 157.9, 134.2, 117.6, および 93.6 m²/g の順番で徐々に減少する。しかし、全細孔容積は 0.84 cm³/g から 3073 K での黒鉛化処理においても 0.77 cm³/g 程度であり、比表面積の変化と比べると殆ど変化がないことがわかる。また、気孔率は 60.4 % から 58.3 % に変化し、殆ど変化がないことから、作製したポーラス炭素が共連続型構造であるため、黒鉛化処理においても、通常のカーボンブラックのように凝集固化せず、安定であることを示している。

第 6 章

本章では、既に社会に広く使用されている代表的な実用炭素材料と、最近、実用化が発表された新しい実用炭素材料と、本研究で開発したポーラス炭素の性質を比較・検討することにした。比較に用いた無定形炭素系のケッチェンブラック、ファーネスブラックは本ポーラス炭素より、高い比表面積を持つ一方、低い結晶性を有することがわかった。また、ケッチェンブラック、ファーネスブラックを 2773 K で黒鉛化処理を施すと、それぞれの比表面積減少率は 87%, 75% であることにに対し、ポーラス炭素は最も低い比表面積減少率 36% を示すことを確認した。これは、ポーラス炭素は比表面積の減少を抑えつつ、結晶性が向上することを示し、これは、共連続構造に起因するポーラス炭素の特徴であると考えられる。

ケッチェンブラック、ファーネスブラック、および、アセチレンブラックは低い結晶性を持つため、低い体積抵抗率を有する一方、ポーラス炭素の体積抵抗率は最も低い体積抵抗率を有することが確認できる。更に、黒鉛化処理により結晶性が増加したポーラス炭素の体積抵抗率は市販の人造黒鉛と同等のライン上にあり、優れた電導性を有することがわかる。

近年、実用化が発表されたクノーベル（東洋炭素株式会社）とエスカーボン（新日鉄住金化学株式会社）は高い比表面積を有するが、いずれの炭素材料においても、黒鉛化度が低く、これは、1073 K で黒鉛の積層構造が形成するポーラス炭素の利点を示すものである。

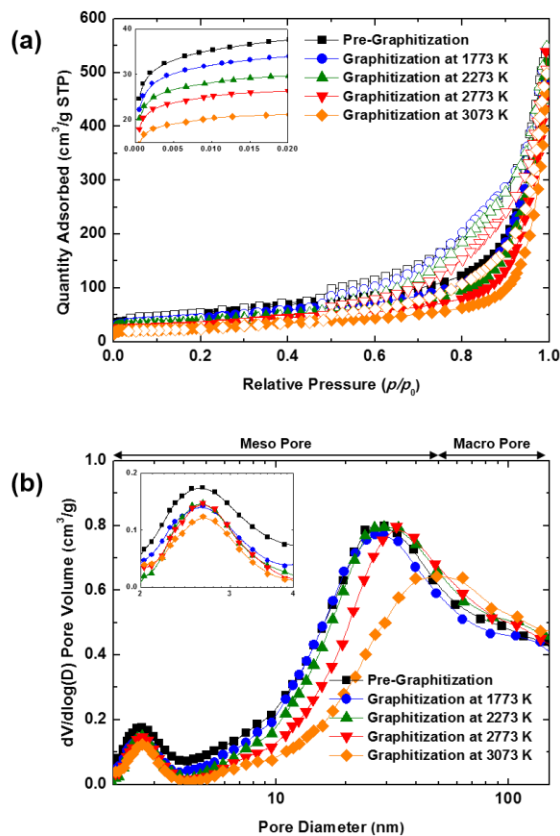


図 4 黒鉛化処理に伴うポーラス炭素の (a) 吸脱着等温線, (b) 微分細孔容積の変化

第 7 章

本章は本論文の総括である.