化学的に熱安定化したビニル系ポリマーからの炭素の調製

山下順也^{**}, 塩谷正俊^{**}

(平成14年8月26日受理, 平成14年9月2日採択)

Preparation of Carbon Materials from Chemically Stabilized Vinyl-type Polymers

Junya Yamashita^{**} and Masatoshi Shioya^{**}

Vinyl-type polymers are attractive as precursor for carbon materials because of their high carbon content and good processability. If these polymers are exposed to a carbonization atmosphere, however a large mass loss and fusion usually take place. Thus, some additional treatment for enhancing the thermal stability of the polymers is required prior to carbonization, and this treatment is referred to as stabilization. Since most of vinyl-type polymers are thermally decomposed only at temperatures above their melting points, it is difficult to stabilize them with a low-temperature heat-treatment in air. It is known that the treatments with chemical agents can convert vinyl-type polymers to the thermal resistant polymers. The present authors have developed the novel production processes of carbon materials from various vinyl-type polymers by using a combination of chemical treatment and high-temperature heat-treatment. This paper reviews the structure and properties of vinyl-type polymer-based carbon materials.

KEYWORDS : Activated carbon, Carbon aerogel, Stabilization, Adsorption properties, Electrochemical properties

1. はじめに

炭素材料の物性は、炭素原子の結合様式、結晶構造、組織の配列様式などと同時に、その形態にも大きく依存する。炭素は、非常に高温・高圧下でなければ熔融せず、適当な溶媒も存在しないため、所望の形態を有する炭素材料を製造するためには、通常有機物を所定の形態に成形した後、これを高温で炭素化する必要がある。有機物の中でも特に合成高分子については、多様な成形方法が確立されており、微視的レベルから巨視的レベルにわたる形態の制御が可能となっている。これらの高分子を炭素に転換できれば、さまざまな形態の炭素材料を得ることができるはずである。しかし、高温の熱処理過程において形態を維持して炭素化が進行する高分子は、元来耐熱性の高い化学構造を有しているか、あるいは炭素化に先立って行われる熱安定化と呼ばれる処理によって耐熱性が向上するものに限られる。一般に熱安定化は前酸化とも呼ばれるように、比較的低温の空気中における熱処理によって高分子を酸化し、化学構造を熱的に安定な状態に変化させるものである。しかし、軟化点よりも低い温度において、このような

熱変性が起こらない高分子については、別の何らかの手法によって熱安定化を行わなければならない。

一般に耐熱性の高い高分子は共役系や芳香族的な環状構造を含んでおり、炭素含有率が高い。試薬を用いた化学的な手法によって、出発高分子をこのような化学構造に転換する試みに関しては、これまでに多くの研究がなされており、優れた総説も出版されている^{1)~3)}。その中の多くはビニル系ポリマーに関するものであり、**Table 1**に示すような例が報告されている^{4)~23)}。しかしながら、これらの多くは低温で炭素質の物質を得ることや一次元鎖状炭素であるカルピンを調製することを目的としたものが多く、高分子から炭素材料を製造する過程における熱安定化を目的としたものは少ない。

著者らは、これまでに試薬を用いた液相における処理や高反応性ガス中における熱処理による熱安定化を用いて種々のビニル系ポリマーから炭素材料を調製し、吸着材料や電池材料などへの応用を検討してきた^{24)~29)}。本論文では著者らの研究成果を中心に、化学的な熱安定化と高温熱処理を組み合わせた炭素材料の調製方法の特徴や、得られる炭素材料の構造と物性について概説する。

✧ Corresponding author, E-mail: junya-yamashita@aist.go.jp

* 産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門エネルギー貯蔵材料グループ：〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

* Energy Storage Material Research Group, Institute for Energy Utilization, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology : 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

** 東京工業大学有機材料工学科：〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

** Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology : 2-12-1 O-okayama, Meguro, Tokyo 152-8552, Japan

Table 1 Reactions of vinyl-type polymers with chemical agents.

Polymer	Chemical structure	Reaction	Chemical agents	References
PVC	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Dehydrochlorination	Sodium amide Pyridine Sodium hydroxide 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	4) 5), 6) 7) 8), 9)
PVDC	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Dehydrochlorination	Potassium amide Potassium hydroxide Potassium t-butoxide	10) 11), 12), 13) 12)
PVDF	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	Dehydrofluorination	Sodium hydroxide Potassium t-butoxide Lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine Tetramethylammonium hydroxide t-Butylalcohol (electrochemical)	14), 15) 15), 16), 17) 15) 15) 18)
PVA	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$	Dehydration	Hydrogen chloride gas Acid Sodium acetate Sodium hydrogen sulfate Bromine vapor	19), 20) 21) 21) 22) 23)

2. ポリフッ化ビニリデン系炭素繊維およびフィルム

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は175℃付近に融点をもつ結晶性の熱可塑性高分子である。フッ化水素ガスの放出を伴う熱分解反応は、融点よりも非常に高い350℃以上にならないと起こらないため、熱処理によってPVDFを熱安定化することは困難である。Pendletonらは、PVDFと同じハロゲンを含むビニル系ポリマーであるポリ塩化ビニリデンを強塩基によって化学的に脱塩化水素化した後、高温で熱処理することによって、直径0.1μmの炭素粒子を調製することに成功している¹²⁾。そこで、PVDF繊維およびフィルムに対して強塩基による脱フッ化水素化と高温熱処理を施すことによって、炭素繊維およびフィルムを調製することを試みた。

直径7~10μmのPVDF繊維は複合溶融紡糸法により、厚さ120μmのPVDFフィルムはホットプレス法により、それぞれ得た。PVDFの脱フッ化水素化は有機系の強塩基の1つである、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン (DBU) を用いて行った。試料形態を保って、脱フッ化水素化を試料内部まで速やかに進行させるためには、試料を溶媒によって適度に膨潤させる必要がある。そこでDBUを溶解させる溶媒として、PVDFの良溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) と貧溶媒であるエタノール (EtOH) の混合溶媒 (体積比DMF/EtOH=2/3) を用いた。PVDF分子中のフッ素原子に対するDBU分子のモル比が、2に相当する量の1.0MDBU溶液に、PVDF繊維あるいはフィルムを70℃で種々の時間浸漬して脱フッ化水素化を行った。

脱フッ化水素化によって、PVDFの色は白色から黒色へ変化した。試料内部への脱フッ化水素化の進行は速やかであり、脱フッ化水素化時間がわずか1hrであっても試料断面全体は一樣に黒色に変化していた。Fig.1に示すように、脱フッ化水素化による質量減少率 ($\Delta M_{\text{chem}}/M_{\text{PVDF}}$) は、処理時間の増加に

Fig.1 Relative mass loss during dehydrofluorination ($\Delta M_{\text{chem}}/M_{\text{PVDF}}$) of PVDF fibers and films versus dehydrofluorination time²⁴⁾.

伴って増大した。Fig.2に示すように、脱フッ化水素化物中のフッ素原子の質量分率は $\Delta M_{\text{chem}}/M_{\text{PVDF}}$ の増加に対して、ほぼ直線的に減少するのに対して、炭素の質量分率は増大した。脱フッ化水素化物中の元素組成と $\Delta M_{\text{chem}}/M_{\text{PVDF}}$ の関係は、試料形態に依存しないことから、 $\Delta M_{\text{chem}}/M_{\text{PVDF}}$ を脱フッ化水素化の程度を表す指標として適用した。Fig.3に種々の程度まで脱フッ化水素化を行ったPVDF繊維の赤外吸収スペクトル (IRスペクトル) を示した。PVDF固有の吸収は脱フッ化水素化の進行に伴って徐々に消失し、かわって1500~1800 cm^{-1} と2100 cm^{-1} にブロードな吸収バンドと弱い吸収バンドがそれぞれ現れた。これらはC-C二重結合およびC-C三重結合の伸縮振動にそれぞれ帰属される¹⁴⁾。C-C二重結合に帰属される吸収バンドがブロードであるのは、種類の異なるいくつかの二重結合が存在していることを示唆している¹⁴⁾。C-C三重結合はフッ化ビニリデンモノマーから2つのフッ化水素分子が脱離することによって形成される¹⁴⁾。Fig.4に種々の程度まで

Fig.2 Mass fractions of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen and fluorine in dehydrofluorinated PVDF fibers (open symbol) and films (closed symbol) versus $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ ²⁴⁾.

Fig.3 IR spectra of dehydrofluorinated PVDF fibers. Values of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ are shown in the figure²⁵⁾.

脱フッ化水素化を行ったPVDFフィルムのDSC曲線を示した。PVDF結晶の融解に起因する吸熱ピークは、脱フッ化水素化の進行に伴って徐々に減少し、最終的に消失した。**Fig.5**に示すように、出発のPVDF繊維およびフィルムのSAXSプロフィールには、周期的に配列したPVDFの結晶領域と非晶領域からなる長周期構造に由来する散乱ピークが生じる。PVDF繊維の長周期は約12nmであり、繊維軸に対して平行に配列している。 $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ が約8%までは脱フッ化水素化によってSAXSピークは強まるが、それ以上に処理の程度が高まるとピークは弱まり、最終的に消失した。PVDFの非晶領域は結晶領

Fig.4 DSC diagrams of dehydrofluorinated PVDF films. Values of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ are shown in the figure²⁵⁾.

Fig.5 (a) Meridional SAXS profiles of dehydrofluorinated PVDF fibers and (b) SAXS profiles measured by impinging the X-ray beam on the surface of dehydrofluorinated PVDF films. Values of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ are shown in the figure²⁵⁾.

域に比べてDMFによって膨潤しやすいため、脱フッ化水素化はPVDFの非晶領域において優先的あるいは速い速度で進行し、最終的に結晶領域において完了すると思われる。この考えに基づくと、IRスペクトル、DSCおよびSAXSの結果を以下のように矛盾なく説明できる。処理の初期段階において非晶領域が選択的に脱フッ化水素化されることによって非晶領域の密度が減少し、結晶領域と非晶領域の電子密度差が増大する。その結果、SAXSピークは強まる。2つの領域において脱フッ化水素化が進行することによって、電子密度差が再び小

さくなりSAXSピークは弱まる。脱フッ化水素化によって結晶領域が完全に消失すると、長周期構造に起因するSAXSピーク、PVDF結晶の融解によるDSC吸熱ピークおよびPVDFセグメントによるIR吸収バンドが消失する。これらが消失するのはいずれも $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ がおよそ15%となるまで脱フッ化水素化を行ったときであった。

脱フッ化水素化によってPVDFは高温においても不融性となる。 $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ がわずか2%であっても出発PVDFの試料形態を保持して炭素化することが可能であった。その結果、脱フッ化水素化物からは、しわや変形などの欠陥のない炭素繊維およびフィルムが得られた。一方、脱フッ化水素化を施さないとPVDFは熱処理過程において溶融し、粒状の炭素が得られるにすぎなかった。**Fig.6**に示すように、脱フッ化水素化物は300~400℃の温度域において急激な分解を起こし質量が減少する。この温度域においてPVDF系炭素にはSAXSによって検出できる程度のサイズの細孔が形成される。**Fig.7**にSAXSプロフィールから求めたPVDF系炭素の細孔の慣性半径(R_3)を $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ に対してプロットした。 R_3 は著者らが考案した方法に従って求めた³⁰⁾。同程度の熱処理温度で炭素化して得たピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系およびフェノール系炭素繊維の R_3 は、それぞれ1.2, 0.8および0.9nmであった。市販されている粒状活性炭については2.1nmであった。PVDF系炭素の R_3 は、 $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ が2%程度のわずかな脱フッ化水素化によって増大した。脱フッ化水素化の程度をさらに高めると R_3 は2.3nmから0.3nmまで減少した。したがって、PVDF系炭素の細孔サイズは脱フッ化水素化の程度を変化させることによって広範囲にわたって制御できることがわかる。程度の低い脱フッ化水素化によって形成されるサイズの大きな細孔の形成機構は以下のように考えられる： $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ が15%以下の脱フッ化水素化物には、脱フッ化水素化された非晶領域と未反応の結晶領域が含まれている。未反応の結晶領域は融点において融解し、溶融状態において分解が起こる。脱フッ化水素化物は熱処理過程において、その形態を保持できることから、脱フッ化水素化された領域は分解過程において溶融・流動することなく、未反応領域が融点以上で流動することを防ぐ“骨組み”として働いていると考えられる。**Fig.6**からわかるように、分解過程における未反応領域の質量減少、すなわち体積減少は、脱フッ化水素化された骨組み部分のそれとは異なる。したがって、サイズの大きな細孔は熱処理過程における体積収縮の違いによって、骨組み部分とそれに内包された部分との間に形成されと考えられる。一方、脱フッ化水素化の程度が高まるとPVDFは均一に脱フッ化水素化されるため、このような大きな細孔は形成されない。

一般に炭素繊維は軸方向の引張強度に比べて圧縮強度が著しく小さく、このことが圧縮加重が負荷される構造部材への炭素繊維強化複合材料の利用を制限している。例えば、引張

Fig.6 Relative mass loss during heat-treatment ($\Delta M_{heat}/M_{chem}$) of dehydrofluorinated PVDF films versus heat-treatment temperature. Values of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ are shown in the figure²⁵⁾.

Fig.7 Radius of gyration (R_3) of pores in PVDF-based carbon fibers and films versus $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$. Heat-treatment temperature was 1300°C. At $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}=0$, film was pulverized during heat-treatment²⁵⁾.

強度が5.7GPaを超える高性能PAN系炭素繊維の圧縮強度は2.2GPa程度である³¹⁾。著者らは、これまでに炭素繊維の圧縮破壊機構を結晶構造や細孔構造に基づいて検討し、さまざまな炭素繊維の圧縮強度を定量的に表すことができる破壊モデルを提案した³²⁾。この破壊モデルは、細孔近傍に存在する炭素結晶中の炭素網面が個々に屈曲を起こすことによって繊維が圧縮破壊に至るとするものである。この破壊モデルによると、炭素繊維の圧縮強度は細孔の繊維軸に対して垂直な断面の面積に反比例する。したがって、圧縮強度を高めるためには細孔のサイズを小さくすることが有効である。PVDF系炭素繊維は、程度の高い脱フッ化水素化を行うことによって、細孔サイズを通常の炭素繊維よりも小さくすることができる。 $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ が16%となる脱フッ化水素化を行って得たPVDF系炭素繊維の引張強度および圧縮強度はそれぞれ0.68および1.31GPaであり、引張強度に対する圧縮強度の比は通常の炭素

Fig. 8 Charge-discharge curve at first cycle of PVDF-based carbon film prepared with the condition of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}=2.1\%$ and Carbonization temperature = 900°C . Current density was 10mA g^{-1} .

繊維に比べて著しく高い値となった。

比較的低温で熱処理して得られる難黒鉛化性炭素は、黒鉛への電気化学的なリチウムイオンのインターカレーションによる理論吸蔵容量である 372mAh g^{-1} を超える高い吸蔵・脱離容量を示すことが知られており、高容量リチウムイオン二次電池の負極材料として期待されている^{33)~38)}。そこで、種々の条件で作製したPVDF系炭素フィルムについて、そのリチウムイオン二次電池負極特性を評価した。**Fig. 8**にPVDF系炭素フィルムの代表的なリチウムイオンドーピング・脱ドーピング曲線を示した。通常の難黒鉛化性炭素ではリチウムイオンは0V付近でドーピングされ1V付近で脱ドーピングされる^{34)~38)}。それに対して、PVDF系炭素フィルムでは0V付近でドーピングされたリチウムイオンのほとんどが同じ0V付近で脱ドーピングされることがわかる。これは実際の電池として有用な4V程度の高い起電力における容量が大きいことに相当することから、PVDF系炭素は負極材料として優れた特性を有していると言える。

脱フッ化水素化および高温熱処理を用いて得られるPVDF系炭素の細孔は閉気孔であり、これらを吸着に寄与する開気孔にするには、さらに賦活を施す必要がある。そこで、PVDF系炭素を高温の二酸化炭素ガス気流中において賦活し、得られた活性炭の吸着特性を明らかにした。**Fig. 9**に種々の脱フッ化水素化条件で得られたPVDF系活性炭素フィルムの窒素ガス吸脱着等温線を比較した。賦活による質量減少率は、いずれの試料についても70%程度である。程度の低い脱フッ化水素化を行って得られた活性炭素フィルムの等温線は、メソ孔の存在を示唆するヒステリシスループを示す³⁹⁾。**Fig. 10**にPVDF系活性炭のメチレンブルー (MB) 吸着量を $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ に対してプロットした。MB分子は 1.5nm よりも大きな細孔に進入し吸着する⁴⁰⁾。**Fig. 7**と**Fig. 10**を比較すると、活性炭のMB吸着量は賦活前の炭素の細孔構造に強く依存していることがわかる。程度の低い脱フッ化水素化を行って得られた活性炭素フィルムは、ほかの活性炭と比較して極めて高いMB吸着量 510mg g^{-1} を示した⁴¹⁾。PVDF系活性炭の利点は金属粒子などの不純物をいっさい含んでいないことである。これは活性炭

Fig. 9 Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms at -196°C for PVDF-based activated carbon films and granule. Values of $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ are shown in the figure and burn-off at activation was about 70% for all specimens.

Fig. 10 Methylene blue adsorption capacity versus $\Delta M_{chem}/M_{PVDF}$ for PVDF-based activated carbon films and granule. Burn-off at activation was about 70% for all specimens²⁶⁾.

を触媒担体や電気二重層キャパシタの電極に応用する上で好ましい。細孔サイズは脱フッ化水素化の程度を変化させることによって制御できる。また、繊維やフィルムなどの材料として有用な形態のものが得られることも有利な点である。

3. ポリ塩化ビニル系カーボンエアロゲル

2章では炭素繊維およびフィルムを得るために、PVDF繊維やフィルムを適度に膨潤させた状態で脱フッ化水素化を行った。一方、ハロゲンを含むビニル系ポリマーを良溶媒に溶解

させ、この溶液に脱ハロゲン化水素化を行うと、分子鎖間における脱ハロゲン化水素化による架橋形成によってゲルが生成する。このゲル中の溶媒を超臨界乾燥によって除去すれば、熱的に安定な有機質エアロゲルが得られる可能性がある。さらにこの有機質エアロゲルを高温熱処理すれば、カーボンエアロゲルに転換できる可能性がある。これまでに報告されているカーボンエアロゲルはレゾルシノールなどの低分子化合物を出発物質とするものがほとんどである^{42)~47)}。高分子を出発物質とするカーボンエアロゲルの細孔構造は低分子を出発物質とするものとは異なることが予想される。そこで、出発物質として有機溶剤への溶解性に優れるポリ塩化ビニル(PVC)を用いて、有機質エアロゲルおよびカーボンエアロゲルを調製することを試みた。

数平均分子量(M_n)が22,000, 47,000および82,000の3種類のPVC粉末を出発原料として用いた。PVC粉末をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、PVC溶液を撹拌しながら脱塩化水素化剤である1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)を滴下した。PVC分子中の塩素原子に対するDBU分子のモル比(DBU/Cl)は、0.1~10.0の範囲で変化させた。PVC/DMF/DBU成分からなる溶液中におけるPVCの濃度([PVC])は、2.5~15.0wt%の範囲で変化させた。脱塩化水素化を促進するために、ガラス管に封入した溶液を30, 50および70℃で順次24hrずつ加熱した。この熱処理を開始すると直ちに溶液は無色から黒色へと変化した。熱処理が進行するに従って、溶液は粘濁になり最終的にゲル化した。ゲルを大きく収縮させることなく乾燥するために、まずゲル中のDMFを液体二酸化炭素で置換し、次に二酸化炭素を超臨界状態においてゲルから除去した。

[PVC]および M_n が一定のとき、有機質エアロゲルの細孔容積は DBU/Cl が2.0において最大となった。そこで DBU/Cl を

1.0あるいは2.0に固定し、[PVC]および M_n をさまざまに変化させて有機質エアロゲルを作製した。有機質エアロゲルの調製条件と細孔構造特性をTable 2にまとめた。細孔構造特性値は次のようにして求めた：かさ密度(ρ_{bulk})は、質量/かさ体積として求めた。ここでかさ体積は、試料の巨視的なサイズから計算した。見掛け密度(ρ_{app})は、減圧下における試料の質量と炭酸プロピレンに浸漬した試料の質量から求めた。全細孔容積(V_{den})は、 $(1/\rho_{bulk}) - (1/\rho_{app})$ として求めた。 V_{ad} として表される細孔容積は、-196℃において測定した窒素ガス吸脱着等温線の相対圧0.99における吸着量と液体窒素の密度0.808gcm⁻³から求めた。細孔容積の差、 $V_{den} - V_{ad}$ はマクロ孔容積に相当する。メソ孔のサイズ分布は、脱着等温線をDollimore-Heal法に従って解析することによって求めた⁴⁸⁾。分布が最大値をとるメソ孔半径を R_{meso}^* として表した。ミクロ孔容積(V_{mic})は、相対圧が0.10よりも小さい範囲における吸着等温線を、Dubinin-Radushkevich法に従って解析することによって求めた⁴⁹⁾。BET比表面積(S_{BET})は、相対圧0.05~0.30の範囲における吸着等温線から求めた。[PVC]=2.5wt%の条件を用いて作製した有機質エアロゲル(試料A, B, JおよびK)については V_{den} が V_{ad} に比べて著しく大きいことから、相当量のマクロ孔が含まれていることがわかる。 DBU/Cl および M_n が一定の条件下において[PVC]を減少させると、メソ孔の容積およびサイズを増大させることができる(ex.試料B, EおよびH)。 DBU/Cl および[PVC]が一定の条件下において M_n を減少させると、メソ孔のサイズを大きく変化させることなくメソ孔の容積を増大させることができる(ex.試料F, GおよびH)。Fig.11に示すように有機質エアロゲルは調製条件によらず単分散で狭いメソ孔サイズ分布をもっている。 DBU/Cl 、[PVC]および M_n を変化させることによって、 R_{meso}^* は2.9~20.0nmの範囲で制御することが可能である。有機質エアロゲ

Table 2 Preparation conditions and characteristics of pores in organic aerogels²⁷⁾.

Specimens	DBU/Cl	[PVC] (wt%)	M_n (/10 ⁴)	ρ_{bulk} (g/cm ³)	ρ_{app} (g/cm ³)	V_{den} (cm ³ /g)	V_{ad} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	R_{meso}^* (nm)
A	1.0	2.5	4.7	0.21	1.24	3.95	1.64	0.13	345	15.3
B	1.0	2.5	8.2	0.25	1.22	3.15	1.46	0.14	389	20.0
C	1.0	5.0	2.2	0.28	1.21	2.64	2.08	0.16	436	20.0
D	1.0	5.0	4.7	0.42	1.18	1.51	1.41	0.16	418	8.1
E	1.0	5.0	8.2	0.45	1.18	1.36	1.06	0.14	364	6.1
F	1.0	10.0	2.2	0.44	1.18	1.39	1.18	0.17	443	6.1
G	1.0	10.0	4.7	0.51	1.17	1.10	0.89	0.19	392	4.2
H	1.0	10.0	8.2	0.52	1.17	1.06	0.93	0.15	393	4.5
I	1.0	15.0	2.2	0.50	1.17	1.12	0.99	0.21	465	2.9
J	2.0	2.5	2.2	0.08	1.40	10.52	0.99	0.15	404	20.0
K	2.0	2.5	4.7	0.19	1.25	4.38	0.88	0.13	358	11.7
L	2.0	2.5	8.2	0.21	1.24	3.82	2.80	0.17	447	20.0
M	2.0	5.0	2.2	0.26	1.22	2.96	2.10	0.18	478	11.7
N	2.0	5.0	4.7	0.34	1.19	2.07	1.75	0.17	432	9.6
O	2.0	5.0	8.2	0.34	1.19	2.05	1.71	0.17	459	9.6
P	2.0	10.0	2.2	0.43	1.18	1.46	1.47	0.21	571	5.5
Q	2.0	10.0	4.7	0.44	1.18	1.38	1.34	0.23	621	4.2

ルのミクロ孔容積は小さく、またその調製条件に対する依存性も小さい。

PVCを脱塩化水素化して得られる有機質エアロゲルは、PVDFの脱フッ化水素化物とは異なり、高温の熱処理過程において熔融し、大きな質量減少を示した。そこで、有機質エアロゲルを空气中において200℃まで段階的に加熱して熱安定化した後、炭素化してカーボンエアロゲルを調製した。得られたカーボンエアロゲルの細孔構造特性をTable 3に示した。[PVC] = 10.0および15.0wt%の条件を用いて作製した有機質エアロゲル(試料F, G, H, I, PおよびQ)については、試料内部が十分熱安定化されず、炭素化過程において熔融した。熱安定化および炭素化過程においてエアロゲルのネットワーク構造は、分解ガスの放出による質量減少と物質の高密度化によって収縮する。ネットワーク構造の収縮に伴って、エアロゲル中のマクロ孔およびメソ孔も収縮する。試料Jを除くほかのカーボンエアロゲルについては V_{den} が V_{ad} とほぼ等しいことから、これらのカーボンエアロゲル中にはマクロ孔がほとんど含まれていないことがわかる。カーボンエアロゲルのメソ孔サイズ分布をFig.12に示した。Fig.11およびFig.12を比較すると、熱安定化および炭素化によって、分布はより小さいサイズにシフトすることがわかる。また、分布曲線の積分値で与えられるメソ孔容積も減少する。DBU/Cl, [PVC] および M_n を変化させることによって、カーボンエアロゲルの R_{meso}^* は4.5~15.3nmの範囲で制御することが可能である。制御可能な細孔径範囲は、レゾルシノール系エアロゲルに比べてPVC系エアロゲルのほうが大きい⁴⁶⁾。レゾルシノール系エアロゲルの製造過程においては、湿潤ゲル中の水を液体二酸化炭素に対する溶解度が高いアセトンによって置換した後、このアセトンを液体二酸化炭素によって置換する二段階の溶媒置換が必要となる⁴⁶⁾。それに対してPVC系エアロゲルの製造過程においては、湿潤ゲル中のDMFを液体二酸化炭素によって直接置換することが⁵できるため、製造工程を短縮することができる。

熱安定化の雰囲気は有機物の炭素化挙動や最終的に得られる炭素の構造に大きな影響を及ぼす^{19), 20), 50) - 53)}。ピッチを炭素

Fig.11 Distributions of mesopore radius (R_{meso}) for organic aerogels shown in Table 2²⁷⁾.

Fig.12 Distributions of mesopore radius (R_{meso}) for carbon aerogels derived from organic aerogels shown in Table 2. Maximum stabilization temperature was 200℃. Carbonization temperature was 1000℃²⁷⁾.

Table 3 Preparation conditions and characteristics of pores in carbon aerogels²⁷⁾.

Specimens	DBU/Cl	[PVC] (wt%)	M_n (/10 ⁴)	ρ_{bulk} (g/cm ³)	ρ_{app} (g/cm ³)	V_{den} (cm ³ /g)	V_{ad} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	R_{meso}^* (nm)
A	1.0	2.5	4.7	0.57	1.70	1.14	1.28	0.16	340	15.3
B	1.0	2.5	8.2	0.69	1.63	0.82	0.82	0.14	312	8.1
C	1.0	5.0	2.2	0.89	1.64	0.50	0.54	0.15	317	4.5
D ^a	1.0	5.0	4.7	1.14	1.21	0.04				
E ^a	1.0	5.0	8.2	1.16	1.23	0.05				
J	2.0	2.5	2.2	0.31	1.65	2.55	0.75	0.14	323	20.0
K	2.0	2.5	4.7	0.69	1.65	0.84	0.85	0.13	267	15.3
L	2.0	2.5	8.2	0.74	1.65	0.74	0.74	0.12	273	8.1
M	2.0	5.0	2.2	0.98	1.63	0.40	0.39	0.10	221	4.5
N ^a	2.0	5.0	4.7	1.29	1.44	0.07				
O	2.0	5.0	8.2	1.18	1.49	0.17	0.16	0.03	79	3.8

^aSpecimens did not adsorbed detectable amount of nitrogen.

に転換する場合に、熱安定化の雰囲気としてヨウ素蒸気を用いると炭素の収率が著しく向上することが知られている⁵⁰⁾⁻⁵³⁾。そこで、PVC系有機質エアロゲルをヨウ素蒸気中において熱安定化し、空気中において熱安定化したエアロゲルとの炭素化挙動の違いを検討した。

ヨウ素蒸気による熱安定化は、有機質エアロゲルを100℃におけるヨウ素の飽和蒸気に種々の時間暴露することによって行った。ヨウ素の試料内部への拡散は非常に速やかであり、熱安定化反応は断面内において均一に進行した。その結果、空気によって熱安定化したエアロゲルとは対照的に、ヨウ素蒸気によって熱安定化したエアロゲルは出発溶液の組成にかかわらず炭素化過程において溶解することはなかった。

Fig.13に有機質エアロゲル、空気およびヨウ素によって熱安定化したエアロゲルのIRスペクトルを比較した。有機質エアロゲルは、 1600cm^{-1} 付近にC-C二重結合の伸縮振動に帰属されるブロードな吸収バンドを示す⁸⁾。また、有機質エアロゲルは、 1007 および 3019cm^{-1} にそれぞれ連続したC-C二重結合のC-H面外変角振動、および不飽和炭素のC-H伸縮振動に帰属される吸収バンドを示す⁸⁾。これら2つの吸収バンドは、雰囲気によらず、いずれの熱安定化によっても消失する。このことから、熱安定化過程における有機質エアロゲルの耐熱性の向上は、脱塩化水素化したPVC分子からの脱水素化が関与した架橋構造の形成に起因すると考えられる。空気によって熱安定化したエアロゲルは 1717 および 1200cm^{-1} 付近にそれぞれカルボニルおよびエーテルの伸縮振動に帰属される吸収バンドを示すことから、熱安定化過程において架橋形成と同時に酸素の取り込みも起こることがわかる。熱安定化過程において取り込まれた酸素は、炭素化過程において炭素を含む分解ガスとなって放出される。その結果、有機物エアロゲルに対するカーボンエアロゲルの質量比は炭素化温度が 1000°C において51%程度となる。一方、ヨウ素によって熱安定化したエアロゲルについては、炭素原子がほとんど放出されることなく炭素化が進行するため、80%の高い質量比でカーボンエアロゲルが得られる。空気による熱安定化においては、熱安定化温度を徐々に 200°C まで上げていく必要がある。これは熱安定化の最高温度が 200°C 以下では有機質エアロゲルの耐熱性が不十分であり、また急速に温度を上げると発熱反応によって生じた熱の蓄積によって、有機質エアロゲルが焼失するからである。したがって、空気による熱安定化は非常に長い時間を必要とする。一方、ヨウ素による熱安定化においては、わずか1hrの処理であっても十分な耐熱性が有機質エアロゲルに賦与される。したがって、ヨウ素による熱安定化はカーボンエアロゲルの製造工程を短縮する上でも有利である。

Fig.14に有機質エアロゲル、空気およびヨウ素による熱安定化を用いて得られたカーボンエアロゲルのメソ孔サイズ分布を示した。ヨウ素による熱安定化は空気による熱安定化に比べて熱安定化および炭素化を通じての質量減少が小さいため、

Fig.13 IR spectra for organic aerogel and air- and iodine-stabilized aerogels. $\text{DBU}/\text{Cl}=2.0$, $[\text{PVC}]=5.0\text{wt}\%$ and $M_n=22,000$. Iodine-stabilization time was 48hr. Arrows indicate absorption bands referred to in the text.

Fig.14 Distributions of mesopore radius (R_{meso}) for (○) organic aerogel and carbon aerogels derived with (□) air- and (◇) iodine-stabilization. $\text{DBU}/\text{Cl}=2.0$, $[\text{PVC}]=5.0\text{wt}\%$ and $M_n=22,000$. Iodine-stabilization time was 48hr and carbonization temperature was 1000°C .

ゲルのネットワークの収縮が小さくなり、メソ孔のサイズおよび容積の減少が低減される。

カーボンエアロゲルは、比較的大きな成形体(モノリス)として得られるため、メソ孔性の多孔体でありながら高い電気伝導性を有している。このことから、カーボンエアロゲルは電気二重層キャパシタの電極材料への応用が活発に研究されている⁵⁴⁾⁻⁵⁶⁾。そこで、PVC系カーボンエアロゲルを二酸化炭素ガス賦活することによって、さらに高表面積化し、得られた活性カーボンエアロゲルの電気二重層キャパシタ特性を検討した。**Fig.15**に活性カーボンエアロゲルの有機系電解液における電気二重層容量とBET比表面積(S_{BET})の関係を示した。活性カーボンエアロゲルは同程度の比表面積を有する

Fig.15 Electric double-layer capacity per single electrode for activated carbon aerogels versus BET specific surface area, S_{BET} . Electrolyte was propylene carbonate solution of 1.0M tetraethylammonium tetrafluoroborate. Values of current density are shown in the figure.

通常の活性炭に比べて高い容量を示す⁵⁷⁾。一般に充放電電流が大きくなると電気二重層容量は減少する傾向があるが、活性カーボンエアロゲルについては、その減少が比較的小さい。これらの優れた特性は活性カーボンエアロゲル中のメソ孔の存在に起因すると考えられる。

4. ポリビニルアルコール系炭素

ポリビニルアルコール (PVA) は水溶性である上に、ほかのハロゲンを含むビニル系ポリマーに比べて高い比率で炭素原子を含んでいる。したがって、ハロゲンを含むビニル系ポリマーの脱ハロゲン化水素化のように、PVAを脱水によって熱安定化できれば、有機溶剤を用いない簡便な手法によって高収率で炭素材料を得ることができる可能性がある。さらに、PVAには単結晶化が容易なことや、粘土鉱物に特異的に吸着するなどの特徴があり、これらを利用することによって特異な構造や形態を有する炭素材料を創製できる可能性もある。PVAの脱水による熱安定化に関しては、空気中における熱処理⁵⁸⁾、塩化水素と空気中における熱処理を併用する方法¹⁹⁾、²⁰⁾、酸²¹⁾や硫酸水素ナトリウム²²⁾などの各種脱水触媒を用いる方法が試みられている。ハロゲンによる処理も効果があり、臭素飽和蒸気により処理する方法が特許の実施例に記述されている²³⁾。最近、著者らはヨウ素の飽和蒸気中における熱処理がPVAの熱安定化に極めて有効であることを見出した。

PVA粉末 (けん化度99%以上, 数平均分子量50,000) とPVAフィルムを実験に用いた。PVAフィルムはPVAチップ (けん化度99.9%以上, 数平均分子量74,000) を純水に溶解させて調製したPVA水溶液を、ポリエチレンテレフタレートシート上にキャストした後、脱溶媒して作製した。フィルム厚は約80 μm とした。PVA粉末あるいはPVAフィルムを100 $^{\circ}\text{C}$ におけるヨウ素の飽和蒸気に種々の時間暴露した。この処理によって、PVAは白色から金属光沢をもった黒色へと変化した。また、

Fig.16 Ratio of mass of carbon powder against that of PVA powder versus iodine-stabilization time. Carbonization temperature was 1000 $^{\circ}\text{C}$.

PVAフィルムについては、その剛直性が著しく増大することが確認された。ヨウ素による熱安定化を施していないPVAを炭素化すると、230 $^{\circ}\text{C}$ 付近で融解した後に熱分解してガス化し、1000 $^{\circ}\text{C}$ における炭素化収率はわずかに7%となった。これに対して、ヨウ素による熱安定化を6hr以上行ったPVAについては、炭素化過程において形態を保持することができた。

Fig.16に示すように、1000 $^{\circ}\text{C}$ の炭素化における炭素化収率は熱安定化時間の増加に伴って増大した。PVAフィルムについての炭素化収率は、熱安定化時間が120hrにおいて52%に達した。この炭素化収率はこれまで知られている中で最も高い値である¹⁹⁾。ヨウ素による熱安定化におけるPVAの耐熱性の向上は、脱水反応による分子鎖へのC-C二重結合の導入と、それに続く脱水PVA分子鎖間における脱水素化が関与した架橋形成によると考えられる。

5. おわりに

ビニル系ポリマーから化学的な手法による熱安定化と高温熱処理を併用することによって得られる炭素材料の構造と物性について述べた。この製造方法の最大の利点は出発高分子の高い賦形性を利用して、さまざまな形態の炭素を製造できる点にある。また、通常の熱処理のみからなる製造方法では得られない構造の炭素を得られることも有利な点である。しかしながら、現在までのところこのような方法で炭素化が可能な高分子は、ビニル系ポリマーのほかにはポリテトラフルオロエチレンなど少数のものに限られる⁵⁹⁾、⁶⁰⁾。今後、より多くの高分子について化学的な熱安定化の手法を開発していくことが、炭素の構造や形態の制御範囲を拡げる上で重要であると考えられる。

文 献

- 1) S. E. Evsyukov, Y. P. Kudryavtsev and Y. V. Korshak, *Russ. Chem. Rev.* **60** (1991) 373-390.

- 2) M. Kijima, *Recent Res. Devel. Pure Appl. Chem.* **1** (1997) 27-33.
- 3) L. Kavan, *Chem. Rev.* **97** (1997) 3061-3082.
- 4) E. Tsuchida, C. N. Shin, I. Shinohara and S. Kambara, *J. Polym. Sci.* **2** (1964) 3347-3354.
- 5) A. K. Mukherjee and A. Gupta, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A16** (1981) 783-792.
- 6) A. K. Mukherjee and A. Gupta, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A16** (1981) 1161-1181.
- 7) H. Kise, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **20** (1982) 3189-3197.
- 8) T. Danno, H. Kondoh, K. Furuhashi and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3171-3184.
- 9) T. Danno, H. Kondoh, K. Furuhashi and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **30** (1985) 1219-1227.
- 10) B. Evans and E. A. Flood, *Canad. J. Chem.* **45** (1967) 1713-1714.
- 11) S. S. Barton, P. G. Beswick and B. H. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **68** (1972) 1647-1655.
- 12) P. Pendleton, B. Vincent and M. L. Hair, *J. Colloid Interface Sci.* **80** (1981) 512-527.
- 13) F. F. He and H. Kise, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21** (1983) 1729-1740.
- 14) H. Kise and H. Ogata, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21** (1983) 3443-3451.
- 15) A. J. Dias and T. J. McCarthy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 1057-1061.
- 16) V. V. Korshak and Y. P. Kudryavtsev, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **9** (1988) 135-140.
- 17) S. Y. Yevsyukov, Y. P. Kudryavtsev, V. V. Korshak, V. V. Khvostov, V. G. Babayev, M. B. Guseva and V. V. Korshak, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **31** (1989) 29-37.
- 18) M. Kijima, T. Toyabe and H. Shirakawa, *Chem. Lett.* (1995) 553-554.
- 19) A. Shindo, Y. Nakanishi and I. Soma, *ACS Polym. Prep.* **9** (1968) 1327-1332.
- 20) A. Shindo and Y. Nakanishi, *Nippon Kagakukai-shi* (1975) 1234-1240 [in Japanese].
- 21) K. Maruyama, H. Akahori, M. Kobayashi and Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2923-2928.
- 22) 公開特許公報 昭49-24897.
- 23) 公開特許公報 昭48-41042.
- 24) J. Yamashita, M. Shioya and M. Nakatani, *Carbon* **36** (1998) 1240-1243.
- 25) J. Yamashita, M. Shioya, T. Kikutani and T. Hashimoto, *Carbon* **39** (2001) 207-214.
- 26) J. Yamashita, T. Hirano and M. Shioya, *Carbon* **40** (2002) 1541-1548.
- 27) J. Yamashita, T. Ojima, M. Shioya, H. Hatori and Y. Yamada, *Carbon* **40** (2002) in press.
- 28) 山下順也, 塩谷正俊, 羽鳥浩章, 山田能生, 日本学術振興会第117委員会資料117-262-A2 (2002).
- 29) 特許出願番号 2001-321998.
- 30) A. Takaku and M. Shioya, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 4873-4879.
- 31) M. G. Dobb, H. Guo, D. J. Johnson and C. R. Park, *Carbon* **33** (1995) 1553-1559.
- 32) M. Nakatani, M. Shioya and J. Yamashita, *Carbon* **37** (1999) 601-608.
- 33) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, *Science* **264** (1994) 556-558.
- 34) T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. V. Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2581-2590.
- 35) J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science* **270** (1995) 590-593.
- 36) A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1041-1046.
- 37) Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng and J. R. Dahn, *Carbon* **34** (1996) 193-200.
- 38) K. Tokumitsu, H. Fujimoto, A. Mabuchi and T. Kasuh, *Carbon* **37** (1999) 1599-1605.
- 39) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723-1732.
- 40) T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2581-2590.
- 41) H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto and H. Yasuda, *Chem. Mater.* **8** (1996) 454-462.
- 42) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 3221-3227.
- 43) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong and S. S. Hulse, *J. Non-Cryst. Solids* **145** (1992) 90-98.
- 44) R. W. Pekala, C. T. Alviso, X. Lu, J. Gross and J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **188** (1995) 34-40.
- 45) H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami and M. Okazaki, *Carbon* **35** (1997) 791-796.
- 46) H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki and M. Okazaki, *Carbon* **36** (1998) 1257-1262.
- 47) W. C. Li, A. H. Lu and S. C. Guo, *Carbon* **39** (2001) 1989-1994.
- 48) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14** (1964) 109-114.
- 49) M. M. Dubinin, *Chem. Rev.* **60** (1960) 235-241.
- 50) H. Kajiura, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **35** (1997) 169-174.
- 51) N. Miyajima, T. Akatsu, T. Ikoma, O. Itoh, B. Rand, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **38** (2000) 1831-1838.
- 52) N. Miyajima, T. Akatsu, O. Itoh, R. Sakurovs, S. Shimizu, M. Sakai, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **39** (2001) 647-653.
- 53) N. Miyajima, S. Dohi, T. Akatsu, T. Yamamoto, E. Yasuda and Y. Tanabe, *Carbon* **40** (2002) 1533-1539.
- 54) S. T. Mayer, R. W. Pekala and J. L. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 446-451.
- 55) R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller and B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids* **225** (1998) 74-80.
- 56) R. Saliger, U. Fischer, C. Herta and J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **225** (1998) 81-85.
- 57) T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada and K. Kurihara, *J. Power Sources* **225** (1996) 239-247.
- 58) A. Shindo and I. Soma, *Proceedings of the Symposium on Carbon, Tokyo, III-7* (1964).
- 59) T. T. Liang, Y. Yamada, N. Yoshizawa, S. Shiraishi and A. Oya, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2933-2939.
- 60) S. Shiraishi, H. Kurihara, H. Tsubota, A. Oya, Y. Soneda and Y. Yamada, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A5-A8.