PVDC ラテックスからのナノ炭素とその焼結体の形態観察

Morphology on a nanocarbon prepared from PVDC latex and resulting sintered materials

野村忠範^{*◇}, 島村喜代司^{**}, 宮下憲和^{**}

Tadanori Nomura^{*◇}, Kiyoshi Shimamura^{**} and Norikazu Miyashita^{**}

PVDC carbons are interested as a candidate of active carbon for EDLC electrodes or a storage material for methane or hydrogen, because of its has high bulk density and narrow distribution of nanopores. A nanocarbon was prepared from PVDC copolymer latex by alkaline-dehydrochlorination and subsequent pyrolysis. The latex in solids of 50 % based on weight is commercially available. The aggregates of partially dehydrochlorinated latex in alkaline aqueous solution are easily redispersed, filtered and rinsed. SEM images showed that the shape and the size of the particles of latex are substantially maintained; the nanoparticles in the latex, the precursors and the sintered material had almost same shape and size. TEM images showed that nanocarbons with hollow-like (core-shell) or onion-like structure are exhibited. The shell phase of the hollow-like carbon seemed to have high density. The onion-like carbon was considered to be partially graphitized.

KEYWORDS : Nanocarbon, PVDC latex, Hollow-like spherical carbon, Onion-like spherical carbon, Sintered material

1. 緒言

ポリ塩化ビニリデン (Polyvinylidene Chloride : PVDC) の生産能力は、全世界で約13万トン/年であり、全プラスチック生産量の0.2%あまりである (Table 1)。工業的製造法として、水を分散媒とする濁重合法 (Suspension Polymerization Technology) または乳化重合法 (Emulsion Polymerization Technology) が採用されている。下記の用途に応用されるための押し出し加工適性やコーティング適性から、塩化ビニリデン (VDC) 単独を重合したホモポリマーではなく、塩化ビニルやアクリル系モノマーとのコポ

リマー (Copolymer, 以下PVDCはコポリマーを指す) が工業的に製造されている (Table 2, Table 3)。

懸濁重合または乳化重合されたCopolymerは、それぞれ、脱水、乾燥、あるいは塩析、脱水、乾燥された後、押し出し加工され、繊維、フィルムになる。また、乳化重合された水分散体Copolymer (ラテックス) はそのまま、基材にコーティングされたり、塩析、脱水、乾燥されたもの (ソルブル・レジン) を有機溶剤に溶解させ、基材にコーティングされて、実用に供せられている。主用途は優れた酸素あるいは水蒸気バリアー性を活かした食品包装材への応用である。

Table 1 Major manufacturers, polymerization processes, products and estimated capacity of PVDC.

Area	Producers	Process	Products	Capacity, tons/y
EU	Solvin	Emulsion Polyxn.	Latex, Soluble Resin, Extrusion Polymer	25,000
USA	Dow	Suspension Polyxn.	Extrusion Polymer	20,000
		Emulsion Polyxn.	Soluble Resin	
	W&Grace	Emulsion Polyxn.	Latex	8,000
	Rhom&Haas BF Goodrich	Emulsion Polyxn.	Latex	5,000
		Emulsion Polyxn.	Latex	2,000
Japan	Asahi	Suspension Polyxn.	Extrusion Polymer	40,000
		Emulsion Polyxn.	Latex, Soluble Resin	
	Kureha	Suspension Polyxn.	Extrusion Polymer	30,000
		Emulsion Polyxn.	Latex	
Total				130,000

◇ Corresponding Author, E-mail: tm_nomura@nifty.com

(平成15年10月20日受理, 平成16年2月12日採択)

* (有)TMO-野村: 〒882-0865 宮崎県延岡市鶴ヶ丘1-20-22

* Technologies Management Office-Nomura: 1-20-22 Tsurugaoka, Nobeoka, Miyazaki 882-0865, Japan

** 旭化成ケミカルズ(株): 〒882-0847 宮崎県延岡市旭町7-4319

** ASAHI KASEI Chemicals Co.: 7-4319 Asahimachi, Nobeoka, Miyazaki 882-0847, Japan

Table 2 PVDC products, fabrication technologies and major applications.

Polymerization	PVDC Products	Fabrication Technologies	Applications
Emulsion Polymerization	Latex	Latex Coatings	Coatings for Food Barrier Packagings
	Soluble Resin	Solvent Coatings	Ibid
Suspension Polymerization	Extrusion Polymer	Inflation Process	Films for Food Barrier Packagings
		Molton Spinning	Doll's Hair, Filters and Shoes Insole
		Inflation Process	House Hold Wrap and Films for Food Barrier Packagings

Table 3 PVDC molecular composition and solid structure.

Composition	Structure
VDC > 85molar%	Crystalline Polymer
VDC < 15molar%	Amorphous Polymer

PVDC Carbon (PVDC 炭素, Saran Char) としては、過去に、R. A. Wessling による PVDC 炭素に関する研究総括がある。

また、大谷杉郎らの塩素化炭化水素からの炭素に関する一連の試み²⁾がある。前者は PVDC の炭素化機構、PVDC 炭素の性質や応用を広範に総括しており、後者は低温度で形成される炭素 (Low Temperature Pyrolytic Graphite または Low Temperature Pyrolytic Carbon) の新しい製法を提案している。

PVDC 炭素は高いマイクロ細孔 (極端に、マクロ細孔やメソ細孔が少ない) を有し、密度の高い、非晶性ドメインにランダムに配置された黒鉛微結晶をもつ炭素 (Monolithic Carbon) である。分子篩効果、高い伝導性、磁気的特性や力学的特性が検討されているが、いまだ応用には結びついていない。塩素化炭化水素からの炭素も黒鉛面との界面接着性の改良効果があるとの報告もある。

PVDC 炭素の応用として、最近になって、水系電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor ; EDLC) 用高密度活性炭電極材料³⁾、高いガス (メタン⁴⁾あるいは水素⁵⁾ 吸蔵容量をもつ高密度活性炭として、PVDC 炭素が注目されてきている。KOH を用いた従来の賦活法により、ホモ PVDC を化学的に賦活した PVDC 炭素⁶⁾あるいはアセト酢酸イットリウムを新規な賦活剤として Poly (VDC/MA) を賦活して、メソポーラス炭素⁷⁾とし、有機系 EDLC への応用もある。

また、Quin ら⁸⁾は、標準的な水蒸気や炭酸ガス賦活法あるいは低温酸化と高温窒素サイクリック賦活法を用いて、マイクロ細孔容積を増やす試みをしている。

一方、Wojtowicz ら⁹⁾は、改良したサイクリック賦活法を用いて、ボイドの 40 % を削減して、メソ細孔を増やすことなくマイクロ細孔容積を増やす提案をしている。これらは選択的にマイクロ細孔容積を増やす方法で、化学エッチングといえる。

特異的な応用として、半導体業界で使用されるドーピングガス、例えば水素化セレン、水素化リンや水素化ケイ素などの毒性ガス吸蔵体¹⁰⁾が提案されている。

PVDC ラテックスからのナノ炭素として、第 1 段階で、PVDC ラテックスをアルカリ水溶液と有機溶剤を組み合わせで脱塩酸し、第 2 段階で、流動層で熱的に脱塩酸させて、ラテックス粒子径を保持した微粒子炭を得る試み¹¹⁾がある。

しかし、工業的に製造される共重合系ラテックスからの PVDC 炭素やその形態学に関する研究はない。

この解説では、特に、アルカリ水溶液で局部的に脱塩酸処理しやすい共重合系ラテックスを単独のアルカリ水溶液で局部的に脱塩酸処理し、その後の熱炭素化させた特異なナノ炭素粒子の構造の形態観察を示す。アルカリ水溶液で部分的に脱塩酸させた炭素前駆体を不活性雰囲気あるいは真空中で、熱的に、実質的に完全脱塩酸させて得られたナノ炭素の TEM や SEM イメージを紹介する。また、非晶質 PVDC 炭素の TEM イメージも紹介する。

また、アルカリ水溶液単独で脱塩酸させたナノ炭素前駆体の凝集シートを加圧して作製したグリーンシートを、引き続き、加圧下で熱的に脱塩酸させて作製した焼結体、その表面の Pd-Pt 金属粒子や 2 つの複合焼結体の SEM イメージを紹介する。

比較のため、懸濁重合品の低温熱炭素化前駆体とその炭素化物や高温炭素化品の SEM イメージや備長炭の TEM イメージも示す。

2. 実験

2.1 試料

水分分散系 PVDC 共重合体の代表としての PVDC 樹脂は乳化剤を使用して重合する乳化 (Emulsion) 重合法、懸濁剤を使用して重合する懸濁 (Suspension) 重合法または乳化剤と懸濁剤を併用して重合する乳化・懸濁水分分散 (Espension) 重合法により準備できる。特に、乳化 (Emulsion) 重合法と乳化・懸濁水分分散 (Espension) 重合法は粒子径が小さく、均一で、化学炭素化工程での脱塩酸反応が均一に進行して好ましい。一方、懸濁 (Suspension) 重合法で得られる粒子径は大きくても、その内部構造において、粒子径がナノサイズと小さく、均一な粒子の凝集体である (Fig.1, Fig.2)。

2.1.1 PVDC の重合

[乳化重合]

PVDC の乳化重合過程の概念図を Fig.3 に示す。水中の VDC モノマー油滴から乳化剤ミセル中に拡散してきたモノマーはナノサイズで、水溶性重合性開始剤により重合が進み、PVDC ラテックスとなる。このラテックスもナノサイズを保持する。

工業的には、10nm から 200nm 程度のラテックスが製造できる。具体的重合法の一例を以下に例示する。ガラスライニングを施した耐圧反応機中に水 85 部、アルキルスルホン酸ソーダ (バイエル社、商品名「ワロラート U」) 0.15 部および過硫酸ソーダ 0.1 部を仕込み、脱気した後、内容物の温度を 55℃ に保った。

これとは別の容器に塩化ビニリデン (VDC) 98 部、アクリロニトリル (AN) 1.5 部、メタアクリル酸 (MAA) 0.5 部を計量混合し

Fig.1 SEM image of carbon precursors after low temperature treatment on suspension polymerized PVDC.

Fig.2 SEM image of carbon from low temperature treated suspension polymerized PVDC.

Fig.3 General concept PVDC emulsion polymerization proces.

てモノマー混合物を作製した。

前記耐圧反応機中にモノマー混合物のうち10部を一括添加し、攪拌下、反応機の内圧が低下するまで重合した。続いて、残りのモノマー混合物90部を12時間にわたって連続的に定量添加した。並行して、アルキルスルホン酸ソーダ1部も10時間にわたって連続的に定量添加した。得られたラテックスは50～150nmφの粒径がSEM観察される (Fig.4)。

ナノサイズのPVDCラテックスの製法として例えば、1997年 (株)シーエムシー出版「高分子微粒子の最近技術と用途展開」記載の複合粒子、例えば、ソリッド、コアシェル構造、ザクロ状構

Fig.4 SEM image of PVDC latex.

造やコンベキ糖構造などの各種複合粒子がPVDCラテックスに応用できる。

[懸濁重合]

ガラスライニングを施した耐圧反応機中に水280部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (信越化学工業株製：商品名「メトロローズ65SH-400」(粘度380mPa・s、表面張力 49×10^{-3} N/m (0.2%固形分, 25℃) 0.5部、ジイソプロピルカーボネート0.2部を仕込み、脱気した後、内容物を常温に保った。これとは別の容器にVDC90部、塩化ビニル (VC) 10部計量混合してモノマー混合物を作製した。

前記耐圧反応機中にモノマー混合物を一括添加し、常温のまま30分攪拌を続けた後、内容物の温度を20、40、60、80℃と昇温させながら重合させ、内圧が十分に低下するまで反応を進行させた。未反応モノマーを減圧させながらスチームストリッピング回収した。降温後ポリマーのスラリーを遠心分離機で脱水した後、熱風乾燥機で乾燥品を得た。これによりポリマー粒子サイズが100μmから200μmである、実質的に球状樹脂が得られた。

[エスペンション重合]

懸濁重合に使用される懸濁剤と乳化重合に使用される乳化剤を併用して重合する方法を総称して、エスペンション重合という。超音波やホモジナイザーなどの力学的攪拌も併用できる。ガラスライニングを施した耐圧反応機中に水280部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (信越化学工業株製：商品名「メトロローズ65SH-400」, 粘度380mPa・s)、表面張力 49×10^{-3} N/m (0.2%固形分, 25℃) 0.5部、ジイソプロピルカーボネート0.2部を仕込み、脱気した後、内容物を常温に保った。これとは別の容器にVDC100部とナトリウム・ジアルキルスルホコハク酸塩 (花王株製：商品名「ベレックスTR」、純分70%) 2部を計量混合してモノマー混合物を作製した。前記耐圧反応機中にモノマー混合物を一括添加し、常温のまま30分攪拌を続けた後、内容物の温度を上昇させ、40℃に保ち、内圧が十分に低下するまで反応を進行させた。

これにより一次粒径が100～200nmで、これらがザクロ状凝集した粒子サイズが1μmから20μmである実質的に球状凝集体が得られた。

2.1.2 ナノ炭素前駆体の作製

前記[乳化重合]により得られたラテックス10部を120℃、50%

Fig.5 SEM image carbon precursor after alkaline treatment on PVDC latex.

Fig.6 SEM Image of carbon precursor aggregates after alkaline treatment on PVDC latex.

KOH水20部で8時間接触し、脱塩酸させた後、洗浄ろ過水のpHが8以下になるまで、ろ過と洗浄を繰り返して、炭素前駆体を得た。再分散させた炭素前駆体と凝集体のSEM観察をそれぞれ、**Fig.5**と**Fig.6**に示す。

さらに、ポリアクリルニトリルやポリメタアクリルニトリルからのラテックスや石油や石炭ピッチ、フェノール樹脂やフルフラール樹脂のラテックスとPVDC炭素前駆体とを配合した複合炭素前駆体も有用である。

2.1.3 ナノ炭素の作製

2.1.3.1 窒素気流中での作製

炭素前駆体の凝集体を電気加熱式環状炉に仕込み、 N_2 雰囲気中、 $190^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、 $900^\circ C$ で、それぞれ2時間保持して炭素化させた。凝集炭素と1個の炭素をそれぞれ、**Fig.7**と**Fig.8**に示す。

2.1.3.2 真空中での作製

炭素前駆体の凝集体を石英ガラス中に封入し、真空中で封止し、電気炉に保持した。 $5^\circ C$ /分の昇温速度で、 $520^\circ C$ になるまで加熱し、その温度で120時間保持し炭素化させた。1個の粒子のTEM観察を**Fig.9**に示す。

2.2 焼結体の作製

2.2.1 ナノ炭素焼結体

50%水分を含有するウェットケーキを圧縮成型機で、直径 $20mm\phi$ 、厚み $2mm$ に予備プレス成形し、グリーンシートを得た。

Fig.7 TEM image of PVDC nanocarbon aggregates.

Fig.8 TEM image of a PVDC nanocarbon.

Fig.9 TEM image of a partially graphitized PVDC nanocarbon.

このグリーンシート表面のSEM観察を**Fig.10**に示す。窒素気流中で、炭素化焼結した炭素ディスクの直径は $13mm\phi$ 、厚みは $1mm$ であった。このディスク表面のSEM観察を**Fig.11**に示す。

2.2.2 Pd-Pt蒸着ナノ炭素複合焼結体

2.2.1のナノ炭素焼結体の表面に蒸着したPd-Pt蒸着ナノ炭素複合炭素焼結体を得た。この焼結体表面のSEM観察を**Fig.12**に示す。

Fig.10 SEM image of green sheet from carbon precursor aggregates after alkaline treatment.

Fig.11 SEM image of sintered nanocarbon sheet.

Fig.12 SEM image of sintered carbon nanocarbon material deposited with Pd-Pt.

2.2.3 ナノ炭素とVGCF複合焼結体 (Composite Material-1)

2.2.1のグリーンシートを作製するとき、10% VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) をナノ炭素前駆体の水分散液に添加し、複合ウェットケーキをプレスで脱水しながら、円盤状に成形した。室温中で、一昼夜、風乾した後、2.1.3.1の炭素化条件で炭素化し、焼結体とした。ナノ炭素とVGCF複合焼結体表面のSEM観察をFig.13に示す。

2.2.4 懸濁重合炭素とナノ炭素複合焼結体 (Composite Material-2)

2.2.3のナノ炭素とVGCF複合焼結体のVGCFの代わりに、懸

Fig.13 SEM image of sintered carbon nanocarbon composite material-1.

Fig.14 SEM image of sintered carbon nanocarbon composite material-2.

濁重合炭素前駆体を添加し、2.2.3と同じ条件でグリーンシートとした。2.1.3.1の炭素化条件で炭素化し、焼結体とした。懸濁重合炭素とナノ炭素複合焼結体体表面のSEM観察をFig.14に示す。

2.3 SEMとTEM観察方法

2.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

原料ラテックスとナノ炭素前駆体は100倍希釈し、霧吹きでアルミ箔の上に噴霧し、ドライキャビネット内で乾燥させた。アルミ箔を1cm角に切り出し、カーボン両面テープを用いてSEM観察用アルミ製試料台に固定した後、試料にPt-PdコーティングまたはOsコーティングを行い、使用装置FE-SEMS 4700 (日立製作所(株)製)、1.0～30kVで観察した。

2.3.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

ナノ炭素をメタノール中に、超音波分散させ、カーボン支持膜を張った銅グリッド上に滴下・乾燥して検体とした。使用装置はJEM-4000FX (日本電子(株)) 加速電圧350kVで観察した。

また、真空中で炭素化したナノ炭素のTEM観察は、30万倍の倍率で格子像を撮影し、得られたネガを10倍に引き伸ばして印画紙に焼付け、300万倍のTEM観察とした (Fig.9)。

2.3.3 マイクロビーム電子線回折 (Micro Beam Electron Diffraction : MBED)

実体顕微鏡下において、エタノール中に分散した試料微粉末をカーボン支持膜付き200-A銅メッシュで拾い上げてTEM試料

Fig.15 MBED image of graphited portion of a PVDC nanocarbon.

Fig.16 SEM image of carbon foam by conventional pyrolysis of suspension polymerized PVDC.

とした。FE-TEM (HF2000, 日立製作所製) を用いて、ビーム直径 $2\text{nm}\phi$ で MBED 観察 (カメラ長 0.4m) を実施し、得られたネガを 5 倍に引き伸ばして印画紙に焼付け、電子線回折パターンとした。

グラファイトは空間群 $P6_3/mmc$ (2H 構造, 格子定数 $a = 2.461\text{\AA}$, $c = 6.708\text{\AA}$) として、回折スポットの指数付けをした (Fig.15)。

3. 観察結果と考察

3.1 観察結果

以下に、SEM, TEM と MBED 観察結果の概要を示す。

1. SEM 観察によれば、原料ラテックス、ナノ炭素前駆体とナノ炭素は、ほぼ同じ形状と粒子径分布を保持されている。
2. TEM 観察によれば、ナノ炭素内部は数個の立した電子密度の低いドメインと電子密度の高いシェル層の複層炭素が観察される。電子密度の低いコア層、電子密度の高いシェル層の 2 層構造をもつ複層炭素である。
また、 900°C で焼結した炭素塊はナノ炭素同士が焼結した構造である。
3. SEM 観察によれば、グリーンシートの炭素集合状態が保持された焼結体を形成する。
また、Pd-Pt 蒸着材が焼結体を形成するナノ炭素粒子表面に毬栗状に固着している。
4. TEM 観察によれば、低温、真空下で炭素化させて得られたナノ炭素は表面が非晶で、内部が結晶様の構造が見られる (Fig.9)。MBED 観察によれば、内部が部分グラファイト化したナノ炭素である (Fig.15)。
5. SEM 観察によれば、Pd-Pt 蒸着ナノ炭素複合焼結体はナノ炭素表面に、毬栗状の Pd-Pt が形成している (Fig.12)。
6. SEM 観察によれば、VGCF を添加した複合焼結体はナノ炭素塊同士を補強するように、亀裂のあるナノ炭素塊間にブリッジを形成している (Fig.13)。
7. SEM 観察によれば、懸濁 PVDC 炭素前駆体を添加した複合焼結体はナノ炭素塊が懸濁 PVDC 炭素粒子間に密着している (Fig.14)。
8. SEM 観察によれば、懸濁 PVDC 炭素前駆体とその炭素体は内部構造が実質的に保持されている。ナノサイズの炭素からなる鱗片状が観察される (Fig.1, Fig.2)。

Fig.17 TEM image of amorphous PVDC nanocarbon.

一方、前駆体を経ずに炭素化させた PVDC 炭素はボン菓子状の発泡体が得られる (Fig.16)。

3.2 考察

3.2.1 結果の考察

不活性ガス中で炭素化して得られる PVDC 炭素は実質的に非晶性 (Fig.17) で、市販の備長炭 (Fig.18) より、緩やかな構造をもっている活性炭と考えられる。その炭素化過程プロセスを Fig.19 に示す。また、ラテックスから得られる炭素前駆体を炭素化して得られる PVDC 炭素は実質的に非晶性で、電子密度の低いコア層、電子密度の高いシェル層の 2 層構造をもつ複層炭素である。その炭素化過程プロセスを Fig.20 に示す。

一方、真空中で炭素化して得られる PVDC 炭素は比較的低温で炭素化が進み、ナノ炭素は表面が非晶で、内部が不完全グラファイト結晶様の構造が見られる。その炭素化機構は不明であるが、アルカリ脱塩酸で固定化された殻は非晶性炭素となり、無垢の PVDC 核は PVDC の熱分解で発生する塩酸が触媒的作用し、グラファイト様構造になると考えている。

3.2.2 加工性

炭素焼結体を作製するとき、水分散性を活かし、単独でグリーンシートにしたり、補強材で補強した複合グリーンシートができる。また、接着性を活かし、異種の金属や炭素と複合化も容易である。

Fig.18 TEM image of char coal from Japanese chest nut.

Fig.19 Process of pyrolysis mechanism on PVDC.

例えば、「新材料成形加工事典」1988年版(株)産業調査会材料技術センターに記載のプラスチック成形技術やセラミック成形技術を応用できる。セラミック編に記載されている、鋳込み、塑性、射出、加圧、テープ成形法が採用できる。

具体的には、例えば、バインダーとPVDC炭素前駆体または炭素をコンパウンドにして、射出成形、押し出し成形圧縮成形により所定の成形体(グリーン成形体)にして、後に続く、公知の賦活工程、および/あるいは黒鉛化工程にてバインダーを焼尽させて、

Fig.20 Process of alkaline treatment mechanism on PVDC.

希望する形状の炭素加工品や成型品の焼結体ができる。

また、球状のナノサイズ炭素前駆体であるため、公知の炭素加工技術、例えば、焼結、塗工は、最も得意な適用加工技術である。

3.2.3 応用

具体的用途として、例えば「新・炭素材料入門」炭素材料学会編集、出版社(株)リアライズ社、2000年第1版第3刷や「炭素応用技術」出版社(株)シーエムシー出版、2001年記載の公知の炭素製品に応用できる。製鉄用途、原子力用途、航空宇宙用途、電気機械用途、電子機械用途、電池用途、生物・生体用途、土木・建築用途、環境工学用途などに記載されている。例えば、電極、集電体、電池用炭素、発熱体、断熱材、還元用炭素、研磨剤、摺動剤、触媒担体、酵素担体、バイオセンサー担体などが記載されている。

最近、注目されている用途として、電気二重層キャパシター電

極用炭素、水素やメタンガスやメタンハイドライドや天然ガスやLPGの吸蔵体炭素や水素吸蔵体炭素あるいは、ICチップやICメモリー、ICカード、光スイッチング・デバイス、DNAチップなど幅広い用途が開発されている。また、ナノサイズ炭素前駆体またはこれを炭素化あるいは黒鉛化したナノサイズ炭素と金属、金属酸化物を担持させてなる炭素複合材として、研磨剤用途で例えば、ハードディスク基板やヘッド、光ファイバー端面や光学部品の精密研磨用に開発が進んでいる。これは液状ポリッシングやコーティングされた研磨フィルム用としても使用される。また、電池電極用途では、正、負極活物質を担持させてなる炭素複合材として使用できる。

PVDC炭素前駆体は一次粒子が球状のナノサイズであることと粉体状、スラッジ状、水分散体あるいは酸やアルカリ水分散体で供給できることにより、各種加工技術が採用される点に優位性が期待できる。

3.2.4 PVDCの可能性

PVDCは、高度に分子デザインされた純度の高い合成ポリマーである。また、炭素前駆体は制御しやすい低温領域で、PVDCをアルカリ脱塩酸反応により得られる。引き続き高温炭素化反応により得られる純度の高い炭素は、具体応用に応じたデザインされた炭素材料、例えば、活性炭として、今後の検討が待たれる。

具体的な検討項目に、例えば、Table 4に示すPVDCポリマーの原形態を保持できるドライ法やウエット法炭素前駆体の製法を組み合わせることができる。工業的に製造されたPVDC製品や工業的加工法を利用したりして、Table 5に示す各種の炭素が試作できる利点がある。

このようにして高度に分子デザインされた化学的純度の高いPVDC炭素前駆体やPVDC炭素のすみずみまで、例えば、水蒸気や酸性ガス、炭酸ガス、一酸化炭素、各種の酸化硫黄、酸化窒素、酸化ホウ素、酸化リンで化学エッチングしたり、炭素に隣接する異種元素例えば、ホウ素、窒素、硫黄、リン、アルミニウム、ケイ素原子などをドーピングすることにより特異的な構造をデザインした

ものはこれまでにはない特性が期待される。

化学的に、物理的にすみずみまでデザインされた精緻な機能性を賦与した機能性炭素材料として、応用をすみずみまで広げた分野でデビューすることを期待したい。

謝 辞

本研究は平成12～15年度文部科学省「産学官連携イノベーション創出事業補助金（独創的革新技術開発研究提案公募制度）」により、旭化成ケミカルズ(株)にて実施した。PVDC炭素のEDLC電極への応用、VGCF補強体の応用やEDLC電極用炭素構造電子顕微鏡イメージのフラクタル理論や細孔径とイオン溶媒和径とのフィッティング理論に関する信州大学工学部 遠藤守信教授の数々の助言に感謝する。

また、炭素の硫酸吸着に関する九州大学先端物質化学研究所 持田 勲教授の広範な教唆に感謝する。群馬大学工学部 大谷朝男教授や愛知工業大学工学部 稲垣道夫教授には、ポリマーからの誘導される炭素材料に関する化学的議論に感謝する。

最後に、弊社の山口富男氏、山内 裕氏それぞれに、TEM観察、SEM観察の協力を感謝する。

文 献

- 1) R. A. Wessling, *Polyvinylidene Chloride*, (1977) pp. 158-172, Gordon and Breach, NY.
- 2) 大谷杉郎, 日特開 昭和53-108089, (公開日昭和53年(1978)9月20日).
- 3) T. Takeda and M. Endo, *TANSO* **1999** [No.189] 179-187 [in Japanese].
- 4) D. F. Quin and J. A. MacDonald, *Carbon* **30** (1992) 1097-1103.
- 5) M. A. Wojtowicz, B. L. Markowitz, W. W. Smith and M. A. Serio, *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. For sources*, **7** (2) (1999) 253-266.
- 6) Y. J. Kim, H. Ohta and M. Endo, *Carbon* 2003, Spain, Oviedo.
- 7) H. Tamai, M. Kouzu, M. Morita and H. Yasuda, *Carbon* 2003, Spain, Oviedo.
- 8) D. F. Quin and J. A. Holland, *USP* 5, 071, 820 (1991).
- 9) M. A. Wojtowicz, M. A. Serio and E. M. Suuberg, *USP Application* 2002/0020292 A1 (2002).
- 10) J. D. Carruthers, E. S. Sturn and J. Homan, *Carbon* 2003, Spain, Oviedo.
- 11) P. Pendleton, B. Vincent and M. L. Hair, *J. Coll. and Inter. Sci.*, **80** (12) (1981) 512-527.

Table 4 Process of PVDC nanocarbon precursor with its sustaining morphology.

Process	Outline of Process
Pyrolysis	Dry process of dehydrochlorination by pyrolysis below PVDC's melting temperature in inert gas or vacuum
Alkaline Treatment	Wet Process of dehydrochlorination by Alkaline in solution

Table 5 PVDC carbons.

Polymerization Process/ PVDC Polymer morphology	PVDC Fabricated Products	Carbon Precursors	Carbons
Suspension Polymerization/Porous spherical particle (Diameter100~200μmφ)	Porous particle, Film or Sheet, Filament, Foam	Porous particle, Film or Sheet, Filament, Foam	Porous particle, Film or Sheet, Filament, Foam
Emulsion Polymerization/ Nanoparticle (Diameter50~150nmφ)	Aqueous latex, organic solvent-soluble resin	Nanocarbon Precursor , Ultra thin film Precursor	Nanocarbon , Ultra thin film Carbon