

カーボンエアロゲルの 特徴とそれらの 水蒸気吸着機構解明 への応用

Introduction of the Characteristics of Carbon Aerogel and Its Application to Elucidate the Mechanism of Water Vapor Adsorption

Key-words : Carbon gel, Pore size distribution, Water adsorption

堀河 俊英

Toshihide HORIKAWA (Tokushima University)

1. はじめに

炭素材料は炭素を主成分とする物質であり、疎水性、熱安定性、電気伝導性、熱伝導率、高多孔性、高表面積に加えて、耐腐食性、軽量性、柔軟性、優れた機械的強度などの特性を有する。これらの優れた特徴により、炭素材料は常に高性能材料の重要な一部として、さまざまな分野で利用されている。本稿では、多孔質炭素材料として注目されているカーボンエアロゲルの特徴を概説し、それをういた研究応用例を紹介する。

2. カーボンエアロゲルとは

炭素材料、特に多孔質炭素は高精度ガス精製のための吸着剤、大気汚染などの地球環境問題を解決するための環境浄化剤、電気化学エネルギー貯蔵システム用の電極材などに適用されており、現在の社会活動に欠かせない重要な材料であることは疑いの余地がない。一般的な多孔質炭素材料として活性炭が安価かつ高表面積であることからさまざまな場面で工業的に使用されている。そして、近年の地球温暖化などによる気候変動など地球環境問題が深刻化していることで、ますます省エネルギー・高効率化プロセスを実現する低地球環境負荷材料が求められている。そのような分野に適用される多孔質炭素材料は、多孔質炭素材料が有する固体表面と機能を発揮する分子との界面現象を利用する技術であることから、多孔質炭素材料が有する表面特性、細孔径、細孔容積の適切な設計が求められる。

高度設計を達成する材料の一つとしてカーボンエアロゲルがある。エアロゲルとは、気体（通常は空気）

中の分散相として相互接続されたコロイド粒子で構成される非流体ネットワークであると IUPAC で定義され¹⁾、多孔質ネットワーク、低密度、軽量、機械的強度など非常にユニークな特性を有する多孔体である。そして、このエアロゲルの特徴を有し、その骨格が炭素で構成されている材料がカーボンエアロゲルである。

3. カーボンエアロゲルの調製

“カーボンエアロゲル”としての最初の報告は1989年に有機エアロゲルを報告した Pekala らによるもので、レゾルシノールとホルムアルデヒドのゾルゲル重合による有機エアロゲルを母材として、それらを高温不活性雰囲気下で炭化する方法である^{2)~4)}。このレゾルシノールとホルムアルデヒドの重合は、フェノールとホルムアルデヒドの1次元的な重合とは異なり3次元的な重合をすることにより1次粒子を形成し、その1次粒子がさらに3次元的にネットワーク構造を形成することで均一なハイドロゲルとなることが特徴である(文献2 Fig. 6 参照)。ハイドロゲル中の水がレゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)の3次元構造を保持しており、この水により保持された構造を壊すことなく乾燥した物質がエアロゲルとなるが、この含水率の高いハイドロゲルからエアロゲルを得るためには工夫が必要である。ハイドロゲルの1次粒子間隙に保持された水を通常の熱乾燥により除去すると、水が気液界面から蒸発するため、そこには必ず大きな表面張力が生じる。この表面張力により3次元構造を形成する1次粒子同士が凝集し、結果として、3次元構造が水の蒸発に伴い大きく収縮するためエアロゲルとはならない。この乾燥時に生じる気液界面が生じない超臨界二酸化炭素乾燥法、凍結乾燥法をハイドロゲルの乾燥に適用することで、気液共存過程を経ず液相→超臨界状態→気相、または、液相→固相→気相(昇華)という過程により収縮が起らず3次元構造を保持して乾燥することができる。これらの乾燥法では特別な装置が必要となることから、近年では簡易性を重視して熱乾燥を適用して3次元構造の収縮が抑えられる調製方法も報告されている。これらの異なる超臨界二酸化炭素乾燥、凍結乾燥、熱乾燥法によりそれぞれ得たエアロゲルを母材として調製した高多孔質炭素材料を、カーボンエアロゲル^{2)~7)}、カーボンクライオゲル^{8),9)}、カーボンキシロゲル¹⁰⁾と呼ぶ。これらの呼称はRF樹脂、または、その他フェノール系樹脂からカーボゲルを調製した材料に適用されることが多い。後で紹介する調製法では基本的に凍結乾燥法を適用していることが多いがほとんどの場合クライオゲルとは呼ばずに最終

的な多孔質炭素の特徴からエアロゲルと称している。したがって、フェノール系樹脂から調製された高多孔質炭素材料は適用された乾燥法によらずすべてカーボンエアロゲルと呼称しても問題ない。

このレゾルシノール-ホルムアルデヒドを母材とするカーボンエアロゲルの細孔径、細孔容積の制御は、ゲルを重合する際の触媒種、触媒量、含水率、調製温度などさまざまな条件を制御することにより可能である^{2)~8)}。細孔制御の一例をあげると、ゲル調製条件の触媒種以外が同条件であるとき、触媒種の違いによりゲル形成過程に生成する一次粒子サイズが異なり、最終的にカーボンエアロゲルの細孔径が1次粒子のサイズに応じて変化する。したがって、この1次粒子のサイズを制御することによりカーボンエアロゲルの細孔径を制御可能である⁵⁾。また、このゾルゲル法の利点として、ゲル形状を型に流し込むことで円柱状や真球状、球状の場合は乳化重合などにより、容易に成型することができる¹¹⁾。現在ではレゾルシノールだけでなく広くフェノール系の分子を適用した樹脂を母材としたカーボンエアロゲルが調製されている。

そして近年、より高機能化したカーボンエアロゲルの調製を目的として、カーボン源にカーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン (Gr)、酸化グラフェン (GO)、カーボン量子ドット (CQD) などを複合化したポリマーベースのカーボンエアロゲル調製とそれらを利用した応用研究の報告が増加している¹²⁾。ポリマーとして、フェノール系樹脂、多糖類、生体高分子であるセルロース、キチン、キトサン、リグニンなどが適用され、乾燥に凍結乾燥法が適用されることが多い。

調製方法を簡単にまとめると図1のようになる。

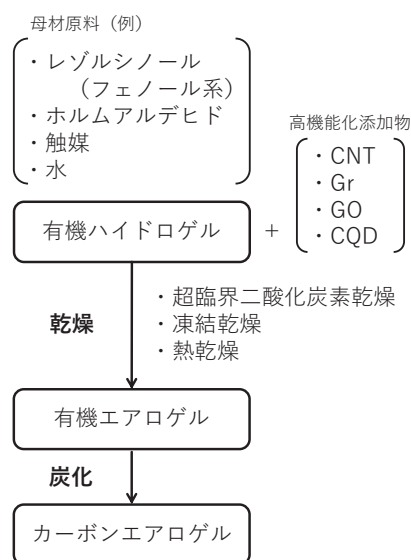


図1 カーボンエアロゲル調製フロー例

4. カーボンエアロゲルの特徴を利用した応用

カーボンエアロゲルの実用的な応用は多岐にわたるが、本稿では多孔質炭素材料への水蒸気吸着メカニズムを解明するためにカーボンエアロゲルの特徴的な細孔特性を利用した学術的な例を示す。

RF 樹脂合成時の触媒量を制御して RF カーボンエアロゲル (RFC) を調製すると、活性炭が有するブロードな細孔径分布に対して、シャープなメソ細孔径分布を有する多孔質炭素が得られる。この RFC は RF 樹脂の1次粒子の炭化により形成されるミクロ孔と1次粒子間の空隙が形成するメソ孔がそれぞれ独立した二峰性の細孔径分布を有する。さらに、触媒量の調整により、全くメソ孔がなく1次粒子の炭化により形成されるミクロ孔のみを有する RFC を調製することもできる⁹⁾。これら異なる細孔径分布を有する2つの RFC への 298 K における水蒸気吸着等温線を測定すると図2に示す結果となる⁹⁾。図2(a), (b)共に相対圧 0.3 付近から吸着量が増加し、相対圧 0.5 付近で吸着量が一定となる。メソ孔を有するとき (図2(b)), 相対圧 0.8 からさらに大きく吸着量が増加する2段の等温線を示す。理論的アプローチにより提案した Horikawa-Do 水蒸気吸着 (HD) モデル⁹⁾を、これら等温線挙動の理解のために適用すると図3のようになる。HD モデルに適用されるパラメータは実験的に得られる RFC が有する官能基量、細孔容積と、相対圧、各吸着サイトへの吸着平衡定数、形成するクラスターの水分子数である。この HD モデルは水分子が多孔質炭素が有する官能基、ミクロ孔、メソ孔にそれぞれ吸着する物理過程を各項にまとめており、吸着初期において水分子は官能基へ吸着→官能基へ吸着した水分子へさらに水分子が吸着 (クラスター形成・成長) →あるクラスターサイズに達すると小さい細孔から大きい細孔を順々に満たす、という吸着過程を示す。この理論的な HD モデルが水蒸気吸着挙動の理解に有用であ

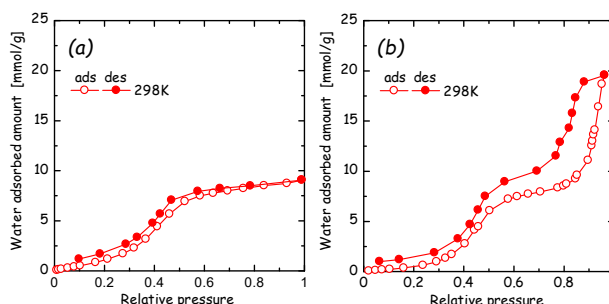


図2 (a)ミクロ孔、(b)ミクロ孔とメソ孔の二峰性を有する RFC への 298 K における水蒸気吸着等温線⁹⁾

□ Horikawa-Do water adsorption model

$$C_{total} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m n x^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=a+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=a+1}^m x^n + \sum_{n=a+1}^m x^{n-a+1}} + C_{ms} \frac{K_m \sum_{n=a+2}^m x^n}{K_m \sum_{n=a+2}^m x^n + \sum_{n=a+2}^m x^{n-a+2}}$$

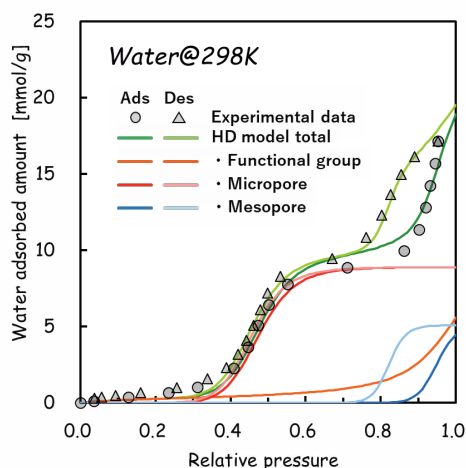
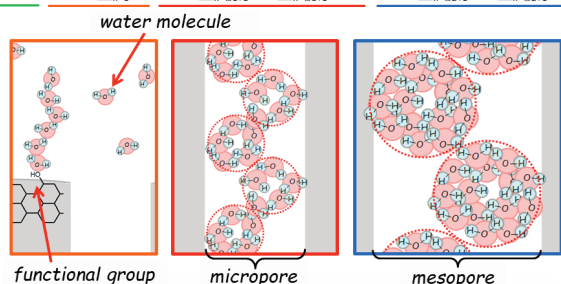


図3 二峰性を有するRFカーボンエアロゲルの水蒸気吸着等温線へのHorikawa-Doモデルによるフィッティング⁹⁾

ることは、水分子の官能基への吸着およびクラスター形成・成長、さらに、メソ孔への水分子の吸着挙動^{13),14)}についてより詳細な実験的なアプローチから検討して確認済みである。フィッティング結果から、吸着初期は官能基、相対圧0.4付近の吸着量増加はミクロ孔、相対圧0.9付近の吸着量増加がメソ孔への吸着量増加であることが示唆され、図2(b)が示す等温線は相対圧0.6付近でミクロ孔が水蒸気により満たされ、さらに相対圧が増加して飽和蒸気圧に近づいたときに水蒸気がメソ孔を満たす2段階の等温線であることが明らかとなった。

ミクロ孔リッチでマクロ孔にかけてブロードな細孔径分布を有する活性炭への水蒸気吸着等温線は典型的なIUPACのV型¹⁵⁾の等温線(図5参照¹⁶⁾)を示すが、吸着等温線の吸着量増加は相対圧0.3から0.9付近まで連続的に現れる。これは水蒸気が吸着可能なミクロ孔からメソ孔の細孔範囲が連続的に存在し、細孔サイズに応じたクラスターが相対圧増加に伴い成長して吸着が進むことをHDモデルにより説明できる。

次に、この2つのRFCに対する水蒸気吸着挙動の温度依存性について紹介する。263 K~298 Kの温度

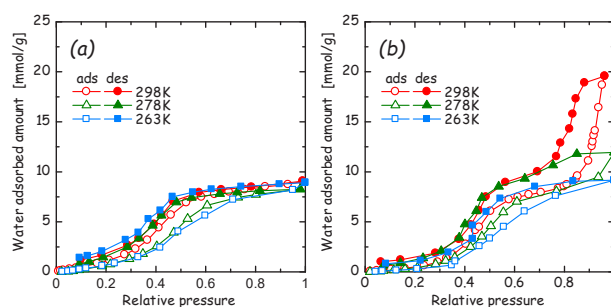


図4 (a)ミクロ孔、(b)ミクロ孔とメソ孔の二峰性を有するRFCへの263~298 Kにおける水蒸気吸着等温線¹⁶⁾

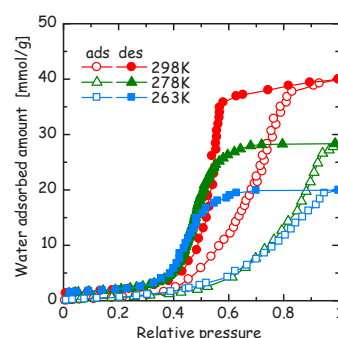


図5 活性炭への263~298 Kにおける水蒸気吸着等温線¹⁶⁾

範囲で水蒸気吸着測定をすると、ミクロ孔のみのRFCへの水蒸気吸着量は変化しないが(図4(a))、ミクロ孔とメソ孔を有するRFCへの水蒸気吸着量は温度の低下に伴って減少していることがわかる(図4(b))¹⁶⁾。また、その吸着量の減少はHDモデルから説明した高相対圧部におけるメソ孔に対する水蒸気吸着に係る領域に温度依存性があることが示唆された。一般的に物理吸着において低温であるほど吸着に優位である。これは分子運動する分子が低温になるほどその運動エネルギーが小さくなり固体表面に拘束されやすくなることに起因する。一見、この図4(b)でみられる温度依存性は熱力学的理に違反する現象に思われるが、等温線の横軸に絶対圧を取り再プロットすると、同じ圧力における吸着量は低温の方が大きいことから(文献16 Fig. 3参照)、熱力学的違反はないことに注意されたし。

図5に細孔径分布がブロードな活性炭の263 K~298 Kの水蒸気吸着等温線を示す。活性炭への水蒸気吸着量はRFCのときと同様に低温において減少した。HDモデルの解析から、この減少した吸着量は活性炭のメソ孔に吸着した水蒸気量に対応することが明らかとなり、RFC、活性炭ともに、低温のとき水蒸気がメソ孔を満たすことができないことが明らかとなった。メソ孔を水分子が満たすためにはミクロ孔を満たすよ

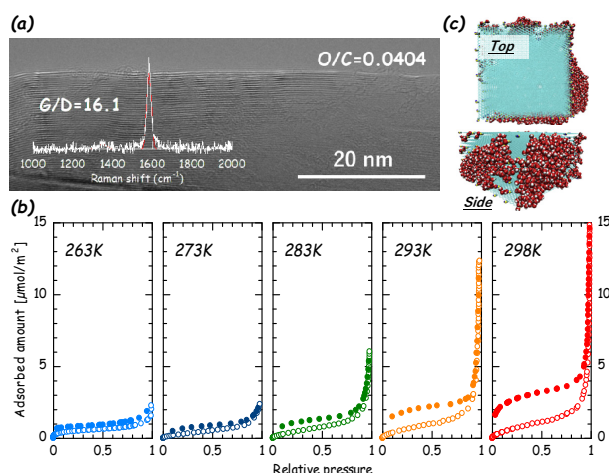


図6 高炭素化グラファイトの(a)TEM像, ラマンスペクトル, および, 酸素/炭素含有比, (b)263~298 Kにおける水蒸気吸着等温線¹⁷⁾, (c)高炭素化グラファイトモデルに対する水蒸気吸着GCMCシミュレーションのスナップショット¹⁸⁾

りもより大きなクラスター成長が必要となることから、吸着温度が低温になるとクラスターの成長が制限され大きく成長できないことが要因であると予想される。

そこで、ノンポーラス高炭素化グラファイトへの263 K~298 Kの水蒸気吸着等温線の測定(図6)、および、分子動力学シミュレーション(MD)によるグラファイト官能基上における水分子のクラスター形成への温度依存性(図7)について検討した。

水蒸気吸着測定に使用したノンポーラス高炭素化グラファイトは、グラフェン層が均一に積層した非常に大きなグラファイト表面を有する(図6(a))。また、このグラファイトのラマンスペクトルには、グラファイト構造由来の 1590 cm^{-1} 付近に現れる大きくシャープG-bandピークがあり、 1350 cm^{-1} 付近に現れる欠陥由来のD-bandピークはほとんどない(図6(a))。したがって、G/D比が大きいことから、欠陥がほとんどない非常に結晶性が高いグラファイトであるといえる。さらに、XPS測定からグラファイトの炭素と酸素の構成原子含有比を求めると含酸素量が非常に少ないことから、極僅かな官能基がこのグラファイトのグラファイト結晶エッジ部に存在する。

このような高炭素化グラファイトに対する水蒸気吸着等温線を263 K~298 Kの温度範囲で測定したところ、等温線はHDモデル第一項が示す官能基への吸着等温線と同トレンドであり、相対圧0.9まで圧力に比例した吸着量増加後、さらに大きな吸着量増加を示す(図6(b))。そして、測定温度が低温のとき吸着量は大きく減少する¹⁷⁾。グラファイトモデルを構築して水蒸気吸着グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)

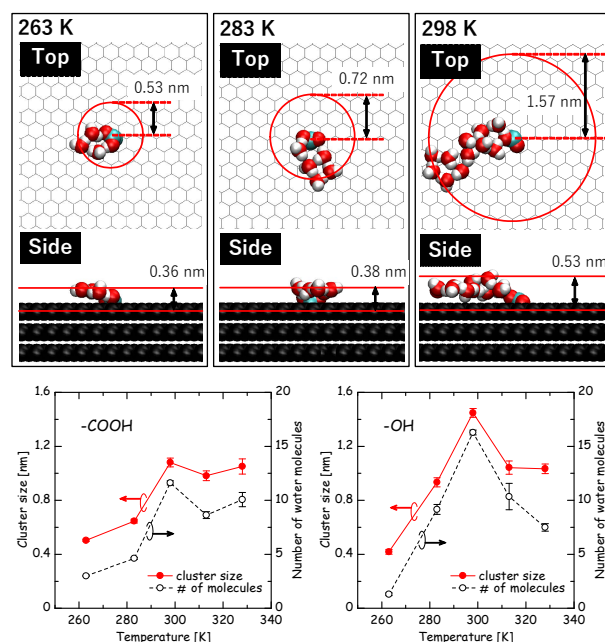


図7 MDシミュレーションスナップショットおよびクラスターサイズと構成水分子数の温度依存性¹⁹⁾

シミュレーションにより得られた結果によると、水分子はグラファイト表面には全く吸着せず、グラファイト結晶のエッジ部に存在する官能基上に水素結合により吸着してクラスターを形成・成長してグラファイトに吸着する(図6(c))¹⁸⁾ことから、図6(b)が示す吸着等温線はグラファイトが有する官能基への水分子の吸着、クラスター形成、成長を表しており、低温時に吸着量が減少する結果は、吸着温度が低温になるとグラファイトの官能基上において水分子が形成するクラスターが成長できないため起こることを示唆している。

官能基上における水分子クラスター成長の温度依存性をより詳細に調べるためにMDを適用して、ヒドロキシ基、または、カルボキシ基を1つ配置したグラファイトへの水分子の吸着挙動の温度依存性について検討した¹⁹⁾。いずれの官能基を配置したグラファイトにおいても、水分子は官能基と水素結合により吸着し、その水分子は官能基の回転運動と共に回転しながらさらに別の水分子が吸着することでクラスターが形成して、そして、さらにクラスターが成長する。各吸着温度における成長したクラスターのサイズ、および、クラスターを構成する水分子数をプロットすると、温度によって形成するクラスターサイズ、また、その構成水分子数が異なり、吸着温度が低温のときクラスターサイズが小さく、その構成水分子数が少ないことが明らかとなった(図7)。

さらに、異なる距離でカルボキシ基を2つ配置したグラファイトへの水蒸気吸着MDシミュレーション

結果から、298 Kでは官能基間距離1~3 nmで各官能基上に成長したクラスターが合一してより大きなクラスターを形成するが、263 Kでは官能基間距離が1 nmのときクラスターの合一が確認できるが2 nm以上では各官能基上で形成したクラスターはそれぞれ独立して合一できず吸着量が小さくなることがわかった(図8)。

以上の結果をまとめ、多孔質炭素への水蒸気吸着温度依存性のイメージを図9に示す。低温のとき(図9(a))、水分子が官能基上に形成するクラスターは小さく、細孔表面上、または、対向するミクロ孔壁の官能基間距離が近いとき(1 nm以下)クラスター合一による水蒸気吸着が起こるが、官能基間距離が2 nm以上のとき水分子クラスターの合一による成長ができないため官能基上に形成したクラスターを構成する水分子数以上の水蒸気吸着は起こらない。一方、温度が高くなるとクラスターの合一が容易となりクラスター成長が進み10 nm程度の細孔まで水蒸気が満たすことが可能である(図9(b), (c))。以上より、低温において多孔質炭素のメソ孔への水蒸気吸着量が減少する要因は、水クラスター成長の温度依存性にあると結論付けられた。

このように特徴的な二峰性細孔径分布を有するRFCの存在が、(1)細孔径の異なる細孔への水分子吸着挙動のHD水蒸気吸着モデルの提案、(2)メソ孔における水蒸気吸着挙動の温度依存性、そして、(3)その水蒸気吸着量の温度依存性が水分子クラスター成長の温度依存性に起因すること、など水蒸気吸着挙動を

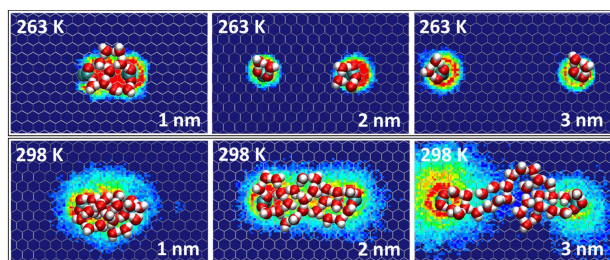


図8 2つのカルボキシ基を配置したグラファイト表面上に形成した水分子クラスターのスナップショットと水分子密度分布¹⁹⁾

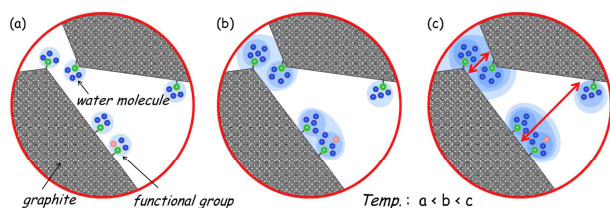


図9 多孔質炭素への水蒸気吸着温度依存性イメージ¹⁷⁾

系統的に検討する契機となり、多孔質炭素材料への水蒸気吸着メカニズムのより良い理解への一助となった。

謝 辞 本研究の発展に協力いただいた皆様および団体、ならびに本稿執筆の機会を賜りました編集委員の方々に深謝す。

文 献

- 1) IUPAC Gold Book, aerogel, <https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00173>
- 2) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221 (1989).
- 3) R. W. Pekala, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **171**, 285 (1990).
- 4) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong and S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90 (1992).
- 5) T. Horikawa, J. Hayashi and K. Muroyama, *Carbon*, **42**, 1625 (2004).
- 6) H. Tamon, H. Ishizuka, M. Mikami and M. Ozaki, *Carbon*, **35**, 791 (1997).
- 7) H. Tamon, H. Ishizuka, T. Araki and M. Ozaki, *Carbon*, **36**, 1257 (1998).
- 8) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki and T. Tamon, *J. Non-Cryst. Solids*, **288**, 46 (2001).
- 9) T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh and D. D. Do, *Carbon*, **49**, 416 (2011).
- 10) C. Lin and J. A. Ritter, *Carbon*, **38**, 849 (2000).
- 11) T. Horikawa, J. Hayashi and K. Muroyama, *Carbon*, **42**, 169 (2004).
- 12) W. Liao, K. Xiao, T. Tian and M. Pan, *J. Clean. Prod.*, **437**, 140736 (2024).
- 13) T. Horikawa, T. Muguruma, D. D. Do, K. Sotowa and J. R. Alcántara-Avila, *Carbon*, **95**, 137 (2015).
- 14) T. Horikawa, Y. Zeng, D. D. Do, K. Sotowa and J. R. Alcántara-Avila, *J. Colloid Interface Sci.*, **439**, 1 (2015).
- 15) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051 (2015).
- 16) T. Horikawa, N. Sakao and D. D. Do, *Carbon*, **56**, 183 (2013).
- 17) T. Horikawa, S. Tan, D. D. Do, K. Sotowa, J. R. Alcántara-Avila and D. Nicholson, *Carbon*, **124**, 271 (2017).
- 18) V. Nguyen, D. D. Do and D. Nicholson, *Carbon*, **66**, 629 (2014).
- 19) T. Horikawa, R. Yuasa, K. Yoshida and D. D. Do, *Carbon*, **183**, 380 (2021).

筆 者 紹 介



堀河 俊英 (ほりかわ としひで)

1999年 関西大学工学部化学工学科 卒業。2001年 関西大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程前期課程 修了。2004年 関西大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程後期課程 修了。2004年 徳島大学工学部化学応用学科 助手。2008年 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 講師。2010年 豪州 Queensland 大学, School of Chemical Engineering, 客員准教授。2015年 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 准教授 (2017年改組により徳島大学大学院社会産業理工学研究部 准教授) 現在に至る。吸着現象・機構に基づく機能性多孔質材料の設計・開発のため、特に本稿で紹介した炭素系材料への水蒸気吸着、また、液相金属イオン吸着メカニズムの解明に係る研究に注力している。
[連絡先] 〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町2-1 徳島大学大学院社会産業理工学研究部
E-mail: horikawa@tokushima-u.ac.jp