

氏名	やまもとたくじ 山本拓司
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2175号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	Studies on Mesoporous Carbon Cryogel with Desired Porous Characteristics (メソ細孔制御カーボンクライオゲルに関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 田門 肇 教授 谷垣 昌敬 教授 三浦 孝一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ゾルーゲル法と凍結乾燥を利用した、レゾルシノール(R)とホルムアルデヒド(F)を原料とするメソポーラスカーボン(カーボンクライオゲル)創製と細孔制御、およびカーボンクライオゲル微粒子の作製に関する研究をまとめたものであって、5章8節から構成されている。

第1章は序論であり、まずゾルーゲル法の歴史的背景とゾルーゲル法を用いた多孔性材料の創製に関する研究例をまとめている。次にゾルーゲル法で合成した湿潤ゲルからの多孔体作製における超臨界乾燥の適用例を取り上げ、超臨界乾燥を用いて作製される高空隙率・高比表面積のエアロゲル作製とその応用に関する既往の研究例をまとめている。最後にメソポーラスカーボン作製における超臨界乾燥に代わる凍結乾燥の利用の可能性を指摘し、本論文の目的および検討事項についてまとめている。

第2章の内容はレゾルシノール・ホルムアルデヒド(RF)水溶液のゲル化過程の検討に関するものであり、2節から構成されている。第1節ではゲル化過程における構造形成を光散乱実験により検討している。ゲル化初期に観測される単一のピークを有する緩和時間分布の経時変化から、溶液中に形成されるコロイド粒子の成長速度を求め、粒子成長速度とRF水溶液の触媒濃度との相関性を見出している。またゲル化最終段階において緩和時間分布に二つのピークが観測される時間からネットワーク形成開始時間を決定し、ネットワーク形成開始時間もRF水溶液の触媒濃度と高い相関を示すことを確認している。さらに単一のピークを有する緩和時間分布から求めたコロイド粒子の最終径とRFエアロゲルのメソ細孔特性との相関性を示している。第2節ではゲル化初期のコロイド粒子成長をブラウン凝集理論に基づいてモデル化し、ポビュレーションバランスを用いた計算機実験によってモデルを検証している。その結果、モデルから予測される粒子成長速度が、実験で求めた成長速度とゲル化初期段階では一致することを確認している。さらにゲル化時間での最終粒子径から求めたゲル構造の表面積が、実験で評価したRFエアロゲルのBET表面積に概ね一致することを示している。

第3章では凍結乾燥を用いたメソポーラスなカーボンクライオゲル作製とメソ細孔特性制御が検討され、3節から構成されている。第1節では凍結乾燥によるメソ細孔収縮を抑制するための適当な乾燥条件を実験的に見出している。第2節ではカーボンクライオゲルが超臨界乾燥を用いて作製されるカーボンエアロゲルに匹敵する優れたメソポーラスカーボンであり、凍結乾燥は熱風乾燥やマイクロ波乾燥に比較して乾燥によるメソ細孔の収縮抑制に有効な方法であることを実証している。第3節では、カーボンクライオゲル前駆体(RFクライオゲル)のメソ細孔特性に与えるRF水溶液の組成の影響を検討した結果、RFクライオゲルのメソ細孔特性がRF水溶液の触媒濃度に対して高い相関を示すことを見出している。また炭化によってRFクライオゲルのメソ細孔は収縮しマイクロ細孔が形成されるにも関わらず、カーボンクライオゲルのメソ細孔特性も原料水溶液の触媒濃度と高い相関を有することを確認している。その結果、RF水溶液の触媒濃度を変えることによるカーボンクライオゲルのメソ細孔特性の制御方法を提案している。

第4章ではカーボンクライオゲルの微粒子化について検討している。逆相乳重合を利用して作製したRF湿潤ゲル微粒

子を凍結乾燥，さらに炭化することでメソポーラスな内部構造と緻密な表面層から形成されるカーボンクライオゲル微粒子の作製が可能であることを見出している。また乳化重合温度や炭化温度を変えることで表面層の細孔径が制御可能であることを実証している。さらにメソポーラスな微粒子がHPLC用カラム充填剤として利用可能であることを示している。

第5章は結論であり，本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は，レゾルシノール（R）とホルムアルデヒド（F）を原料としたメソポーラスカーボン（カーボンクライオゲル）創製と細孔制御，およびカーボンクライオゲル微粒子の作製に関する研究をまとめたものであり，得られた主な成果は次のとおりである。

1. レゾルシノール・ホルムアルデヒド（RF）水溶液のゲル化過程を光散乱実験およびポピュレーションバランスに基づいた計算機実験によって検討し，RF水溶液の触媒濃度がゲル化過程における構造形成を支配する主要因子であることを見出した。

2. 凍結乾燥を利用して，超臨界乾燥を用いて作製されるカーボンエアロゲルに匹敵する優れたメソ細孔特性を有するカーボンクライオゲルの作製に成功した。

3. 原料溶液の組成がカーボンクライオゲルのメソ細孔特性に及ぼす影響を検討し，RF水溶液の触媒濃度とカーボンクライオゲルのメソ細孔特性との高い相関性を見出した。その結果，触媒濃度を変えることによるカーボンクライオゲルのメソ細孔特性の制御に成功した。

4. 逆相乳化重合を用いてRF湿潤ゲル微粒子を合成し，それを凍結乾燥，さらに炭化することでカーボンクライオゲル微粒子の創製に成功した。得られた微粒子はメソポーラスな内部構造と緻密な表面層から形成される二重構造を有することを見出し，乳化重合の温度や炭化温度を変えることで表面層の細孔径が制御可能であることを実証した。また，メソポーラスなカーボンクライオゲル微粒子をHPLC用カラム充填剤として利用できる可能性を示した。

以上要するに，本論文は，ゾルーゲル法と凍結乾燥を用いてレゾルシノールとホルムアルデヒドから特異なメソ細孔特性を有する種々のカーボンクライオゲルを作製するとともに，その細孔制御法を提示したもので，学術上，實際上寄与するところが少なくない。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また，平成14年2月25日，論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果，合格と認めた。