

氏 名	クリンサック クライッタナウォン Kriangsak Kraiwattanawong
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2831 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	Synthesis of Mesoporous Carbon Cryogels from Wattle Tannin and Furfural (ワットルタンニンとフルフラールからのメソ細孔性カーボンクライオゲルの合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 門 肇 教 授 三 浦 孝 一 教 授 宮 原 稔

論 文 内 容 の 要 旨

カーボンゲルはゾルーゲル法で合成した有機ゲルを炭素化して得られる炭素ナノ粒子の集合体である。ナノ粒子の間隙がメソ細孔であり、ナノ粒子内部にミクロ細孔を発達させることも可能である。カーボンゲルの細孔特性を合成条件によって制御できるので、巨大分子の吸着分離材、疎水性クロマト充填材、電気二重層キャパシタの電極材料などの用途が期待でき、カーボンゲルは近年注目を集めている。カーボンゲルは通常レゾルシノール (R) とホルムアルデヒド (F) から作製され、細孔特性を制御できる利点をもつが、原料が高価である欠点もある。本論文は、廉価な天然物のワットルタンニン (T) とフルフラール (Fu) を原料としたメソ細孔性カーボン (カーボンクライオゲル) の合成、細孔制御、細孔特性の改善に関する研究をまとめたもので、序論と結論を含めて 5 章からなっている。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的を述べている。まず、多孔性材料とゾルーゲル法を概説し、湿潤ゲルの超臨界乾燥によって得られるエアロゲルに関する既往の研究をまとめている。湿潤ゲルの収縮を防ぐ乾燥法を議論し、本研究で凍結乾燥を採用した経緯を説明している。次にレゾルシノール (R) とホルムアルデヒド (F) から作製される RF カーボンゲルに関する既往の研究を紹介し、廉価な天然物のワットルタンニンからのメソ細孔性カーボンクライオゲルの創製と細孔特性の改善を本研究の目的とした背景を述べている。

第 2 章では、ゾルーゲル法と凍結乾燥を用いて、ワットルタンニンとフルフラールからメソ細孔性カーボンゲルを創製するために、NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ を触媒として使用し、合成条件に詳細な検討を加えている。カーボンの前駆体である有機ゲルの合成において NaOH を触媒として使用すれば、他の触媒に比べてメソ細孔が発達したゲルが得られることを確認している。また、NaOH を触媒として使用すれば、メソ細孔容積がミクロ細孔容積よりも大きいカーボンクライオゲルを作製できる知見が得られている。さらに、均一な有機ゲルが得られるワットルタンニン-フルフラール (TFu) 水溶液組成を提示している。次に有機ゲルを不活性雰囲気中で炭素化してカーボンゲルを作製したところ、レゾルシノールとホルムアルデヒドから作製される RF カーボンゲルと異なり、炭素化過程でのメソ細孔容積の減少やミクロ細孔の形成が顕著でない結果が得られている。また、ワットルタンニンから作製したカーボンクライオゲルは炭素化によって細孔径が大きくなる特徴をもつことを明らかにしている。

第 3 章では、ワットルタンニンから合成するカーボンクライオゲルのメソ細孔構造の制御法を提示している。カーボンクライオゲルのメソ細孔特性に及ぼす TFu 水溶液の組成の影響を詳細に検討し、均一なメソ細孔性ゲルを合成できる条件を明らかにし、TFu 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確認している。その結果、触媒濃度を変えることでカーボンクライオゲルのメソ細孔半径を 1.6~9.6 nm の範囲で制御することに成功している。これはレゾルシノールとホルムアルデヒド以外の出発原料から得られたカーボンゲルの細孔構造を制御した最初の事例である。

本研究で作製したカーボンゲルは、RF カーボンゲルと比較して細孔特性が劣るという欠点がある。そこで、第 4 章では、メソ細孔特性を向上させる方法として湿潤ゲルの HCl エージングを提案している。湿潤ゲルを種々の条件でエージングし、

凍結乾燥および炭素化によって作製したカーボンプライオゲルの細孔特性を調べたところ、HCl エージングによってメソ細孔特性が向上し、温度が高く、HCl 濃度が高いほどメソ細孔が顕著に発達する知見が得られている。また、HCl エージングによってメソ細孔特性が向上するが、マイクロ細孔特性はあまり影響を受けないことも確認している。本方法は、メソ細孔があまり発達しない合成条件に対して特に有効であり、カーボンゲル密度の低下を招かない特徴をもつ。

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、ワットルトニン (T) とフルフラール (Fu) を原料としたメソ細孔性カーボンプライオゲルの合成と細孔制御、およびエージングによる細孔特性の改善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. NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ を触媒として使用し、ゾル-ゲル法と凍結乾燥を用いてカーボンプライオゲルの前駆体である有機ゲルを合成する条件に詳細な検討を加えたところ、NaOH を触媒として使用すれば、他の触媒に比べてメソ細孔が発達したゲルが得られることを見出した。さらに、均一な有機ゲルが得られるワットルトニン-フルフラール (TFu) 水溶液組成を提示した。
2. 有機ゲルを炭素化してカーボンプライオゲルを作製したところ、レゾルシノールとホルムアルデヒドから合成されるカーボンプライオゲルと異なり炭素化過程でのメソ細孔容積の減少やマイクロ細孔の形成が顕著でない特徴を見出した。
3. カーボンプライオゲルのメソ細孔特性に及ぼす TFu 水溶液の組成の影響を詳細に検討し、触媒濃度とカーボンプライオゲルのメソ細孔特性との高い相関性を確認した。その結果、触媒濃度を指標としてカーボンプライオゲルのメソ細孔特性を制御することに成功した。
4. カーボンプライオゲルのメソ細孔特性を向上させる方法として湿潤ゲルの HCl エージングを提案した。HCl エージングによってメソ細孔特性が向上し、温度が高く、HCl 濃度が高いほどメソ細孔が顕著に発達することを見出した。本方法は、メソ細孔があまり発達しない合成条件に対して特に有効であり、カーボンゲル密度の低下を招かない特徴をもつ。

以上、本論文は、ゾル-ゲル法と凍結乾燥を用いた新規な原料からのメソ細孔性カーボンプライオゲルの創製と細孔制御に関する有益な知見を提供するものであり、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19年2月19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。