

水熱処理法による多孔質炭素の低温合成

森 武士, 小川 雄太, 吉田誠一郎, 執行 達弘, 松嶋景一郎

Low-temperature Synthesis of Porous Carbons by Hydrothermal Treatment

Takeshi MORI, Yuta OGAWA, Seiichiro YOSHIDA,
Tatsuhiko SHIGYO, Keiichiro MATSUSHIMA

抄 録

脱炭素社会の実現に向け、産業界における二酸化炭素排出量の削減は喫緊の課題である。特に、多孔質炭素は樹脂などの原料を1,000℃近い高温で熱処理して製造されることから、その製造プロセスは大量のエネルギーを消費し、二酸化炭素を排出する。そのため、二酸化炭素の排出量を削減するためには、製造時の熱処理温度を低減する必要がある。こうした背景から、近年、多孔質炭素の原料を水とともに耐圧容器に入れて加熱することで、200℃程度の低温で多孔質炭素を製造できる水熱処理法が注目されている。しかし、得られる多孔質炭素の比表面積が低いため、その用途は限定されていた。そこで本研究では、高比表面積な樹脂のナノ粒子を合成できるゾルゲル法に注目し、この樹脂のナノ粒子を水熱処理することで、高比表面積な多孔質炭素を低温で製造することに成功した。

キーワード：脱炭素社会, 二酸化炭素, 多孔質炭素, 水熱処理法, ゾルゲル法

1. はじめに

我が国は、温室効果ガスの排出量ゼロを目指すパリ協定に批准し、二酸化炭素の排出量を削減するための様々な法整備を進めてきた。北海道においても、「ゼロカーボン北海道推進計画」等により二酸化炭素の排出量を削減するため取り組みが進められていることから、本道においても脱炭素社会の実現に向けた技術導入が必要である。こうした二酸化炭素の排出量の大部分は産業界に由来し、特に化学工業、窯業・土石製品における二酸化炭素の排出量は約8,200トン/年と鉄鋼業に次いで多く、産業部門全体の23%を占めていることから、その削減が急務とされている¹⁾。化学工業の主要な製品である炭素・黒鉛製品および窯業・土石製品は、原料を高温で熱処理して製造されるので、これらの製造プロセスは大量のエネルギーを消費し二酸化炭素を排出する。そのため、二酸化炭素の排出量を削減するためには、製造時の熱処理温度を低減することが必要である。

これまで当場では、窯業製品の製造プロセスに関して、前述の高温熱処理を行わずにタイル状硬化体を作製できる「非焼成硬化技術」の研究を行ってきた^{2,3)}。一方、低温熱処理

で炭素・黒鉛製品を製造する技術に関しては着手していなかったことから、本研究ではその開発に取り組んだ。炭素・黒鉛製品の中でも、多孔質炭素は、材料内部に微細な空間（細孔）を持ち、吸着材や触媒等として広く利用されており、多様な展開先が考えられることから、本研究ではこの多孔質炭素を製造する技術開発に着手した。

通常、こうした多孔質炭素は、木材などの原料を無酸素雰囲気中で1,000℃近くまで加熱して製造されるため、この温度を低減する必要がある（図1）。こうした背景から、近年、多孔質炭素を低温で製造できる水熱処理法が注目されている⁴⁾。この手法では、原料を水とともに耐圧容器に入れて加



図1 一般的な多孔質炭素の製造方法

事業名：経常研究

課題名：水熱処理法による高表面積炭素材料の開発

熱することにより、原料の脱水反応などが促進され、200°C程度の低温でも多孔質炭素を合成できる。しかし、この手法で得られる多孔質炭素は比表面積が低いため、その用途は土壤改良剤などの付加価値の低いものに限定されていた。

そこで本研究では、高表面積な樹脂のナノ粒子を合成できる技術であるゾルゲル法⁵⁻⁷⁾に注目した。この手法では、①有機化合物（レゾルシノール、ホルムアルデヒド）が溶けた水溶液を調製、②水溶液にナトリウムイオンを添加、③ナトリウムイオンを核として、レゾルシノールとホルムアルデヒドを重合させる。その結果、粒子径が数十ナノメートルの微粒子を形成させることができる。本研究では、この樹脂のナノ粒子を水熱処理し、高比表面積な多孔質炭素を低温で製造することを試みた（図2）。

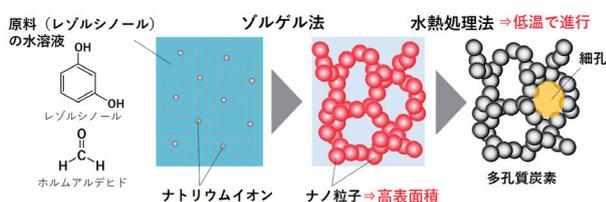


図2 ゾルゲル法と水熱処理法を組み合わせた多孔質炭素の低温合成方法

2. 実験方法

2.1. 調製方法

原料（レゾルシノール、フェノール、フロログルシノールのいずれか1種類）、37wt%ホルムアルデヒド水溶液、炭酸ナトリウム、蒸留水の入ったテフロン容器をSUS304鋼製ステンレスジャケットに入れ、ステンレスジャケットの上蓋をボルトで固定し密閉した。このステンレスジャケットを所定の温度（120-250°C）に設定したインキュベーターに入れて水熱処理を1-24h行った後、このステンレスジャケットを取り出して流水中で冷却し、常温になるまで放置した。その後、ステンレスジャケットおよびテフロン容器を開封してサンプルを取り出し、110-120°Cに設定したインキュベーターに入れて乾燥し、サンプルを得た。また、原料にグルコースおよびリグニンを用いたサンプルも調製した。このサンプルを調製する際は、原料と四ホウ酸ナトリウムの混合液を上記の条件で水熱処理および乾燥した。

2.2. 評価方法

得られたサンプルの微構造を、電界放出形走査電子顕微鏡（JSM-7001F, 日本電子(株)製）により観察した。また、サンプルの窒素吸脱着等温線（77K）を自動蒸気吸着量測定装置（BELSORP MAX, マイクロトラック・ベル(株)製）により測定した。測定の前に、サンプルを減圧条件（<0.1kPa）下、120°Cで6時間加熱し乾燥した。この測定で得られる窒素吸

脱着等温線の吸着枝をBrunauer-Emmett-Teller (BET) 法⁸⁾でフィッティングし、サンプルの比表面積を算出した（相対圧 $p/p_0=0.05-0.2$ ）。また、サンプルの細孔径分布は、窒素吸脱着等温線の吸着枝にDollimore-Heal (DH) 法⁹⁾を適用して算出した。

3. 結果・考察

代表的な条件（原料の種類：レゾルシノール、原料濃度：27wt%，処理時間：2h、処理温度：250°C）で製造した多孔質炭素の外観は図3（a）に示す通り茶色の粉末であった。この粉末の微構造を電子顕微鏡で観察したところ、直径数十ナノメートルの微粒子が凝集・結合している様子を確認でき（図3（b））、高比表面積を有していることが期待された。実際に窒素吸着法により比表面積を測定したところ、この粉末は従来の活性炭に匹敵する高比表面積（ $280\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ）を有していた（表1、#1）。また、この多孔質炭素が有する細孔のサイズはおおむね1-200nmの間に分布しており、その平均値は約60nmであった（図3（c））。以上の結果から、この多孔質炭素は図3（d）に示すような微構造を有していると推測している。

次に、様々な製造条件（原料濃度、処理時間、処理温度、原料の種類）で試作した多孔質炭素の比表面積を測定し、これらの比較を行った（表1）。原料濃度の影響が最も大きいことが判明した。原料濃度が27wt%の場合、得られる多孔質炭素の比表面積は $280\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であるが、これを2.7wt%まで減少させると比表面積は $12\text{m}^2\text{g}^{-1}$ に低下した（表1、#2）。一方、原料濃度を41wt%まで増加させたところ、比表面積は $190\text{m}^2\text{g}^{-1}$ に低下した（表1、#4）。この原因を考察するため、

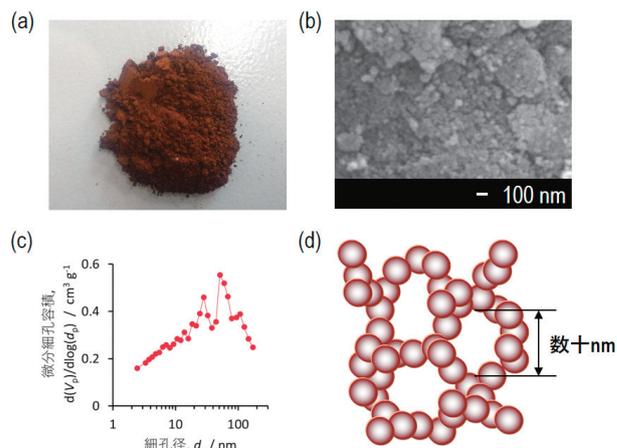


図3 本研究で開発した代表的な多孔質炭素（原料の種類：レゾルシノール、原料濃度：27wt%，処理時間：2h、処理温度：250°C）の外観（a）、電子顕微鏡像（b）、細孔径分布（c）、微構造のイメージ図（d）。

表1 様々な製造条件（原料の種類、原料の濃度、処理温度、処理時間）で作製した多孔質炭素の比表面積

#	原料の種類	製造条件			比表面積 [m ² g ⁻¹]
		原料の濃度 [wt%]	処理温度 [°C]	処理時間 [h]	
1	レゾルシノール	27	250	2	280
2	レゾルシノール	2.7	250	24	12
3	レゾルシノール	27	250	24	280
4	レゾルシノール	41	250	24	190
5	レゾルシノール	27	250	6	230
6	レゾルシノール	27	120	2	270
7	レゾルシノール	27	150	2	420
8	レゾルシノール	27	200	2	400
9	フェノール	23	250	24	1
10	フロログルシノール	30	250	24	6
11	リグニン	30	250	24	1
12	グルコース	30	250	24	130

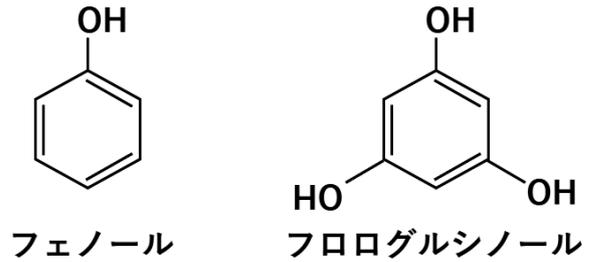


図5 フェノールとフロログルシノールの化学構造式

える影響を調べた。処理時間に関しては、比表面積に大きく影響しないことが判明し、処理時間を2時間まで低減できることがわかった（表1、#1、#3、#5）。また、処理温度に関しては、原料濃度と比較して比表面積に与える影響は小さいものの、これを最適化することにより比表面積を最大で420m²g⁻¹まで向上できることがわかった（表1、#6～#8）。この比表面積は、従来の製造法（樹脂等の原料を窒素等の不活性ガス流通下で熱処理する方法）において400°Cから600°Cで熱処理して得られる多孔質炭素の比表面積に相当する（温度400°C、600°Cで熱処理して得られる多孔質炭素の比表面積はそれぞれ約200m²g⁻¹、約600m²g⁻¹）¹⁰。このことから、従来法では400°Cから600°Cの熱処理で製造していた多孔質炭素を、本手法を用いることにより150°Cの低温熱処理で製造できることが明らかになった。

加えて、レゾルシノール以外の原料からも多孔質炭素を調製し、原料の化学構造が多孔質炭素の比表面積に与える影響についても検討した。まず、レゾルシノール（1, 3-ベンゼンジオール）と類似した構造を持つ化学物質であるフェノールおよびフロログルシノール（1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン）から多孔質炭素を製造した（図5）。フェノールを原料とした多孔質炭素の比表面積は1m²g⁻¹と非常に小さく（表1、#9）、ナノメートルサイズの細孔を有していなかった。この原因として、フェノールはレゾルシノールと比較して水に対する溶解度が小さいため、水溶液中に均一に分散しなかったことが考えられる。一方、フロログルシノールを原料とした多孔質炭素の比表面積も6m²g⁻¹と小さい（表1、#10）が、数十ナノメートル程度の細孔が僅かに存在することを確認している。

これまでに検討してきた原料はいずれもフェノールから誘導される化学物質であり、石油製品から合成されるものである。こうした化学物質は製造時に温室効果ガスを排出することから、カーボンフットプリントの観点からこうした原料ではなく、木材等のバイオマス由来の原料から多孔質炭素を製造することが望ましい。そこで、木材の主成分であるリグニン、および、同じく木材の主成分であるセルロースの基本構成単位であるグルコースを原料として多孔質炭素を試作した。リグニンを原料とした多孔質炭素の比表面積は1m²g⁻¹（表

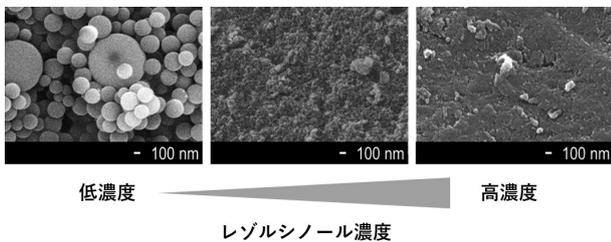


図4 様々な原料（レゾルシノール）濃度で調製した多孔質炭素の電子顕微鏡像

これらの多孔質炭素の微構造を電子顕微鏡により観察した（図4）。原料濃度2.7wt%で調製した多孔質炭素は、直径が数百ナノメートルから数マイクロメートルの微粒子で構成されており、これは原料濃度27wt%で調製した多孔質炭素と比較して一桁程度サイズが大きい。このことから、原料濃度が低い場合は微粒子が粗大化し、比表面積が低下したと考えられる。一方、原料濃度41wt%で調製した多孔質炭素は微細な微粒子で構成されているが、隣接している微粒子が互いに融着し、これらの間隙（細孔）の容積が減っている様子が確認された。この結果から、原料濃度は多孔質炭素の比表面積に影響するため、その制御は重要であることがわかった。

さらに、処理温度と処理時間が多孔質炭素の比表面積に与

1, #11) と非常に小さく、フェノールと同様に水に対する溶解性が低いことが原因で高比表面積な多孔質炭素を製造できなかったと考えられる。一方、水に溶解しやすいグルコースを原料とした多孔質炭素の比表面積は $130\text{m}^2\text{g}^{-1}$ と比較的高い(表1, #12)。このことから、本手法はこうした水溶性のバイオマス由来の原料から多孔質炭素を製造するのに有効であると考えられる。

4. おわりに

水熱処理法とゾルゲル法を組み合わせることで、高比表面積な多孔質炭素を低温での熱処理で製造する手法を確立した。製造条件の最適化を行ったところ、得られる多孔質炭素の比表面積は、原料濃度と水熱処理の温度により大きく変わることが判明した。これらの条件最適化を行った結果、低温(150°C)で熱処理しているにも関わらず、 $420\text{m}^2\text{g}^{-1}$ もの高い比表面積を持つ多孔質炭素を製造することができた。この比表面積は従来の高温熱処理(400°C から 600°C)で得られる多孔質炭素の比表面積に相当する。このことから、本手法を用いることで、多孔質炭素を従来法よりも低温で製造できることがわかった。さらに、本手法はバイオマス由来の原料であるグルコースから多孔質炭素を製造するのにも有効であることが明らかとなり、その汎用性を確認した。

従来法で製造される活性炭等の多孔質炭素は吸着材や触媒担体等に利用されており、本手法で得られた多孔質炭素も同等の比表面積を有していることから、こうした用途でも利用可能であることが期待される。加えて、本材料は従来の多孔質炭素と比較して酸性官能基を多く含んでいることから、従来の多孔質炭素にはない様々な機能を発現することも確認している。例えば、本材料が細菌の増殖を抑制する効果があることを見出しており¹¹⁾、抗菌資材として展開できる可能性がある。また、本材料には、木材の主成分であるセルロースの加水分解反応を促進する効果があることを見出しており、セルロースから化学製品を製造する技術であるバイオリファイナリーに展開できる可能性も見出している。このように、本材料は工業的に有用であることが判明している一方、技術移転に向けてはその量産方法の確立が課題であり、今後はその技術開発に取り組んでいきたい。

謝辞

本研究で使用した自動蒸気吸着量測定装置は、競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省, 2020年度(令和2年度)の温室効果ガス排出量(確報値)について
- 2) 特許第5070529号
- 3) 執行達弘, 野村隆文: 技術移転フォーラム2016-工業試験場成果発表会-プログラム要旨集
- 4) M. Titirici編: Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes, WILEY, 357PP., (2013)
- 5) Richard W. Pekala: *Journal of Materials Science*, vol24No9, pp.3221-3227, (1989)
- 6) Takuji Yamamoto, Shin R. Mukai, et al.: *Carbon*, vol40No8, pp.1345-1351, (2002)
- 7) 特許第4728142号
- 8) Stephen Brunauer, Edward Teller, et al.: *Journal of the American Chemical Society*, vol60No2, pp.309-319, (1938)
- 9) David Dollimore, G. Roger Heal: *Journal of Colloid and Interface Science*, vol33No4, pp.508-519, (1970)
- 10) 稲田 幹: セラミックス, Vol.52 No.1, pp.35-38, (2017)
- 11) Takeshi Mori, Keiichiro Matsushima, et al.: *Life*, vol13No11, pp.2185-2194, (2023)