

博士論文の内容の要旨

氏名	杉山広忠
学位名	博士（工学）
学位授与年月日	2021年9月30日
論文題目	フッ素化活性炭素繊維の二酸化炭素および水素同位体吸着挙動

(博士論文の内容の要旨)

炭素原子の結合状態は多様であり、典型的な sp 、 sp^2 および sp^3 混成軌道に加え、 sp^2 と sp^3 混成軌道の中間的な混成軌道も可能である。その炭素原子から構成される炭素材料は、混成軌道の多様性を反映して特異な構造および物性を示す一連の材料群をなす。炭素材料の多様性をさらに高める有効な手法として、化学修飾がある。中でもフッ素化は、炭素材料の構造や物性を広範囲に制御することが可能である。例えば、グラファイトとフッ素ガスとの反応温度を選択することにより、電気伝導体～半導体～絶縁体まで多様な物性を示す一連のグラファイト～フッ素層間化合物を調製することが可能である。本学位論文で研究対象とした活性炭素繊維 (Activated Carbon Fibers; ACFs) は、比較的均一な細孔が高度に発達しており、分子やイオンの吸着剤として優れた炭素材料である。ACFs の細孔をフッ素修飾することにより、特異な分子吸着特性を付与することができれば、ACFs の吸着材としての可能性がさらに広がることが期待できる。そこで本研究では、多様な C-F 結合性質およびフッ素濃度をもつフッ素化 ACFs (F-ACFs) を調製し、それらの分子吸着特性に関して明らかにすることを目指した。また一連の F-ACFs に関して、二酸化炭素 CO_2 および水素同位体 H_2 および D_2 の吸着・分離材料としての検討も行った。本学位論文では、これらの内容を次に示した 1 から 5 章に記載した。

第 1 章では、炭素材料の特徴および炭素材料のフッ素化に関する概要をまとめた。また、本学位論文の目的に関して記載した。

第 2 章では、本研究で用いた試料、フッ素化手法、分析装置の概要、および解析手法など実験方法に関して記載した。

第 3 章では、平均細孔径が約 0.7 nm の ACFs のフッ素化、および F-ACFs の構造および細孔構造について記載した。また、F-ACFs の 273 K での CO_2 吸着等温線測定から CO_2 の特異な吸着挙動に関しても議論した。概要を以下に記す。ピッチ系 ACFs に関して 298、373、および 473 K の各温度でフッ素化を行った結果、フッ素化温度の上昇に伴い付加するフッ素濃度が増加することが示された。また XPS 測定から F-ACFs の C 原子と F 原子の間の相互作用は、フッ素化温度の上昇に伴って、増加することも明らかになった。F-ACFs の 77 K での N_2 吸脱着等温線測定により、298 K でフッ素化した ACFs (F298ACFs、以下 F $_x$ ACFs, x =フッ素化温度と記す。) では窒素吸着量の大幅な減少が観測された。これは細孔入口付近に付加したフッ素が、 N_2 分子の細孔内への拡散を阻害したことによると考えられる。一方、F298ACFs の 273 K での CO_2 吸着等温線においては、未反応の ACFs を上回る吸着量が観測された。ACFs をフッ素化すると、ACFs のアモルファスカarbon領域がフルオロカーボンとなるガス化反応が進行し、細孔径の小さい細孔が生成すると考えられる。よって ACFs のフッ素化は、未反応の ACFs に比べ、より小さなマイクロ孔が発達していることが示唆される。 N_2 に比べ小さな分子である CO_2 を、273 K で吸着させると、 CO_2 の小さな分子径と高い運動エネルギーを反映して、77 K の N_2 吸着で評価するよりも、より小さな細孔への吸着が可能となる。よって、F298ACFs の CO_2 吸着量が増加は、フッ素化により生成した小さなマイクロ孔が、 CO_2 の吸着場となったためと考えられる。また、F298ACFs は他の F-ACFs に比べ弱い相互作用で C-F 結合を形成しているため、C-F 結合と CO_2 分子との特異な相互作用により吸着が促進された可能性も示唆された。

第4章では、F-ACFsに関する77 Kでの H_2 および D_2 吸脱着等温線測定の結果、および吸脱着特性に関して記した。また、水素同位体が低温においてナノ空間に吸着した場合、分子の量子力学的効果を利用した同位体分離が可能となる。そこでIdeal Adsorbed Solution Theory (IAST)を適用し、F-ACFsの水素同位体分離能についても議論した。概要を以下に記す。77 Kにおける H_2 および D_2 吸着等温線を測定したところ、F298ACFsにおいては H_2 および D_2 ともにほとんど吸着されなかった。これは、細孔入り口付近付加したフッ素が H_2 および D_2 の細孔内への拡散を阻害したためと考えられる。一方、F373ACFsにおいては H_2 および D_2 ともに吸着したが、吸脱着枝が一致しないヒステリシスループが観測された。前述のとおりACFsをフッ素化するとアモルファスカーボンのガス化反応が起こる。このガス化反応は、細孔内にラフネス構造を導入することにもなるため、細孔内において分子の拡散障害がより顕著になると考えられる。よって、F373ACFsの H_2 および D_2 吸着では分子の拡散障害により非平衡状態で吸着過程が進行するため、吸脱着枝が一致しないヒステリシスループが観測されたと考えられる。フッ素化温度が最も高いF473ACFsにおいては、吸脱着ヒステリシスは観測されなくなった。F473ACFsではフッ素化によるガス化反応が促進され細孔径が増加したため、細孔内での分子の拡散障害は低減したと考えられる。F-ACFsに関して、IASTにより D_2/H_2 分離係数を算出したところ、F373ACFsにおいて最も高い分離係数となった。細孔内のラフネス構造が分離係数の向上にも寄与したと考えられる。

第5章では、本学位論文の全般について総括を記載した。

以上より本学位論文では、ACFsと F_2 ガスとの反応温度を選択することにより、多様な構造と物性を示すF-ACFsを調製できることを示した。またF-ACFsが、特異な分子吸着特性を示すことを明らかにした。さらに、F-ACFsが CO_2 に対して分子選択的な吸着能を示すこと、および水素同位体の分離能が高いことも明らかにした。