

炭素材の基礎と応用

九州大学 先導物質化学研究所 尹(ユン)研究室
宮脇 仁、尹 聖昊

Email: yoon@cm.kyushu-u.ac.jp
 miyawaki@cm.kyushu-u.ac.jp
Homepage: <http://carbon.cm.kyushu-u.ac.jp/index.htm>

	テーマ	内容
第1授業	1. 炭素材一般 2. 原料、製造、物性および応用	1. 伝統カーボンからナノカーボンに至るまでのカーボン材の紹介 2. カーボン材の原料、製造工程、エネルギー・環境デバイスの核心材料としての応用の紹介
第2授業	1. 吸着理論 2. 活性炭の物性および応用	1. カーボン材の重要な応用である吸着現象に関する基本理論の説明 2. 活性炭のエネルギー・環境デバイスへの応用の紹介



原材料



石油



石炭



バイオマス

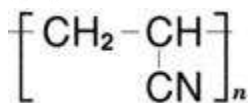
前駆体



コークス



ピッチ



ポリマー

カーボン材



活性炭



ガラス状炭素



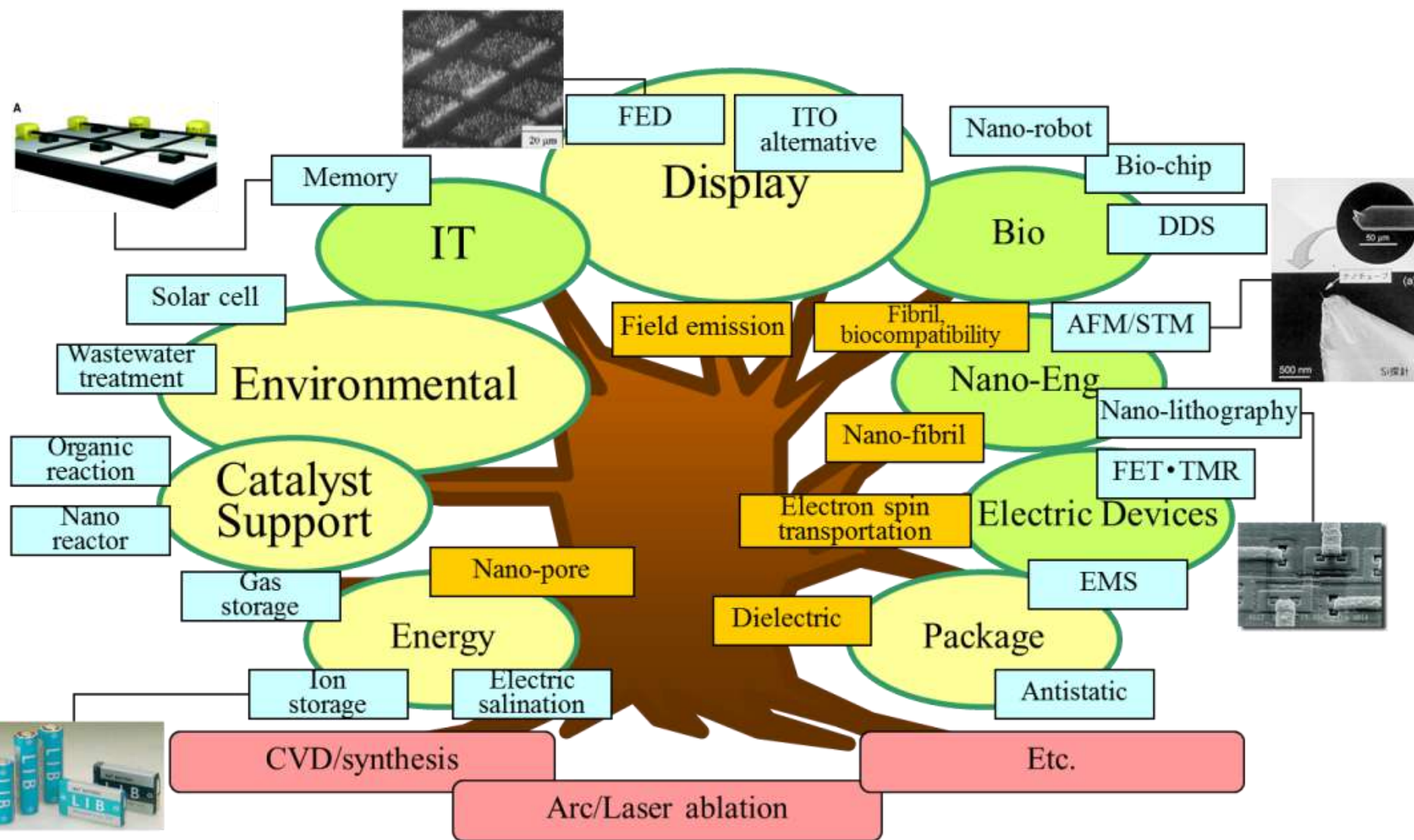
炭素繊維



ニードルコークス

応用

- 大気・水質改善
- ガス貯蔵・分離
- 二次電池・燃料電池・キャパシタ
- 炭素繊維強化複合材料
- 電極
- ヒートポンプ etc.





吸着の基礎

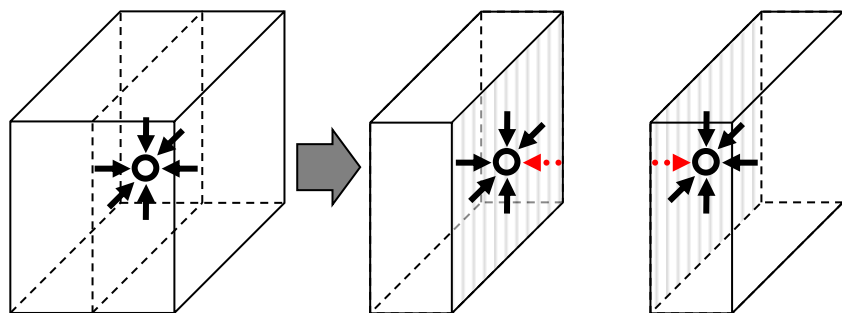
表面

バルク $\longleftrightarrow$ 表面

気体(真空)

異なる組成・構造・物性

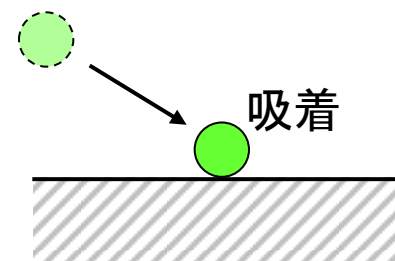
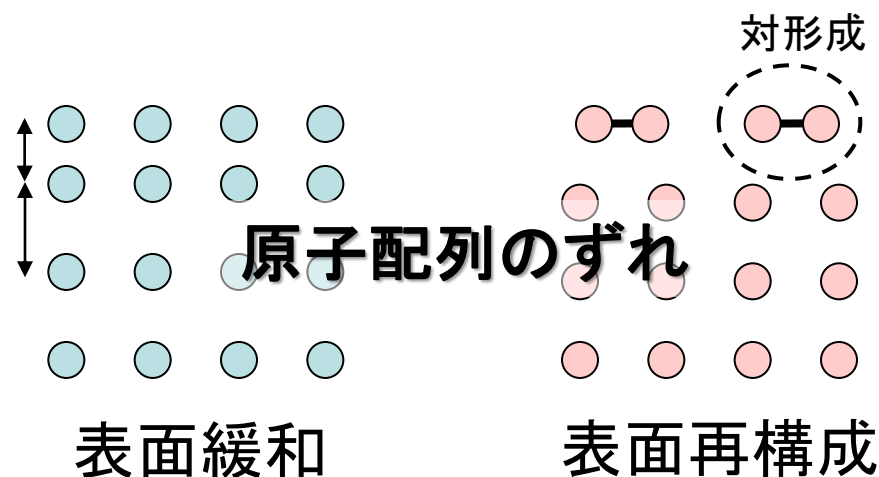
固体、液体



新たな表面を出すには、
エネルギーが必要



表面エネルギー

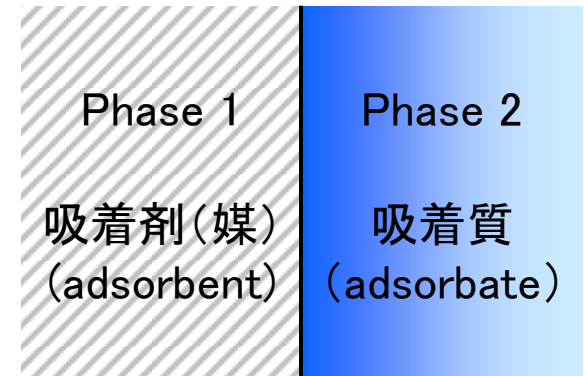


ガス分子吸着

収着 (sorption)

〔 吸収 (absorption)
 吸着 (adsorption) 〕

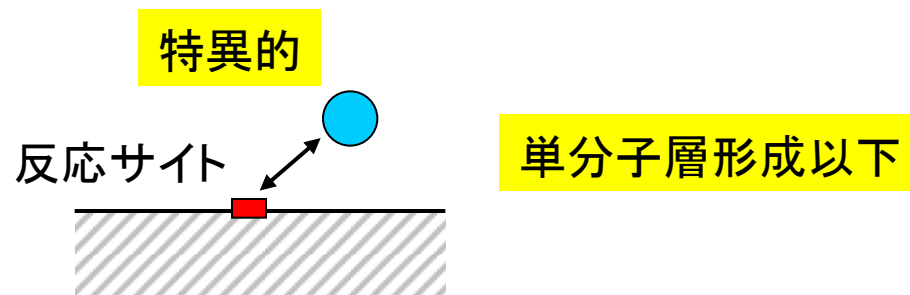
界面における吸着質の濃度が
バルクと異なる状態



● 物理吸着 (physisorption) 電子の授受なし



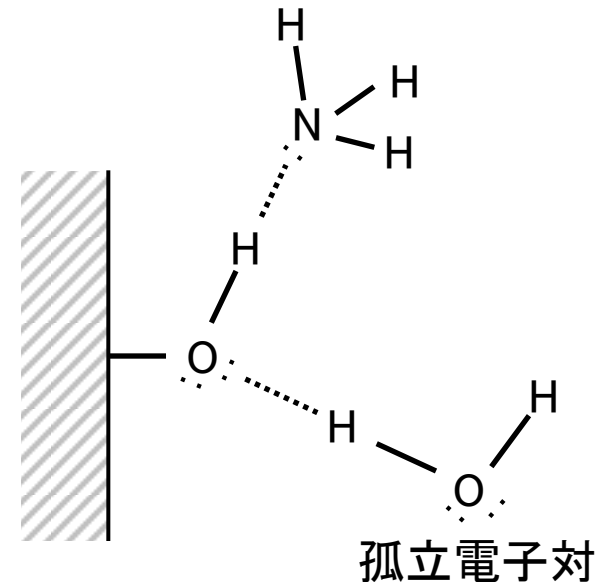
● 化学吸着 (chemisorption) 電子の授受あり



	物理吸着	化学吸着
相互作用	van der Waals力	化学結合
吸着質	非選択的	選択的
吸着様式	単分子層吸着以上 (多分子層形成)	単分子層吸着以下
吸着熱	小 (凝縮熱と同程度)	大 (反応熱と同程度)
吸着速度	速い	遅い
脱着	真空引きで可 (可逆)	加熱が必要 (不可逆の場合あり)
温度	低温で吸着量大	比較的高い温度 (活性化エネルギーあり)

分子間相互作用

- イオン間相互作用
- 水素結合
- 双極子相互作用 (永久双極子-永久双極子)
- van der Waals力
 - London分散力 (誘起多極子-誘起多極子)
 - 永久双極子-誘起双極子
 - 四極子-四極子
 - 四極子-誘起双極子



✓ London分散力

誘起双極子-誘起双極子 (C_1 項)

誘起双極子-誘起四極子 (C_2 項)

誘起四極子-誘起四極子 (C_3 項)

✓ 永久双極子-誘起双極子

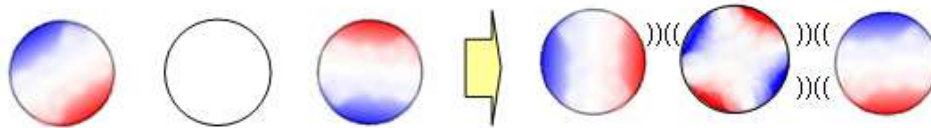
✓ 四極子-四極子

✓ 四極子-誘起双極子

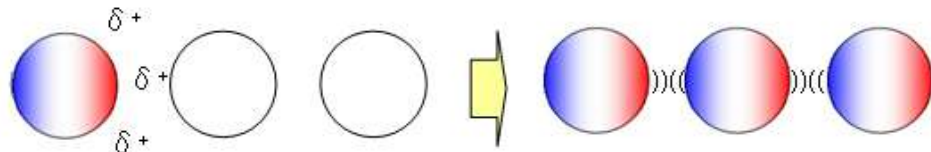
$$\phi(r) = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^6} - \frac{C_3}{r^6}$$

N_2 や O_2 の場合、 C_2 項、 C_3 項の寄与率は13~20%、1~2%

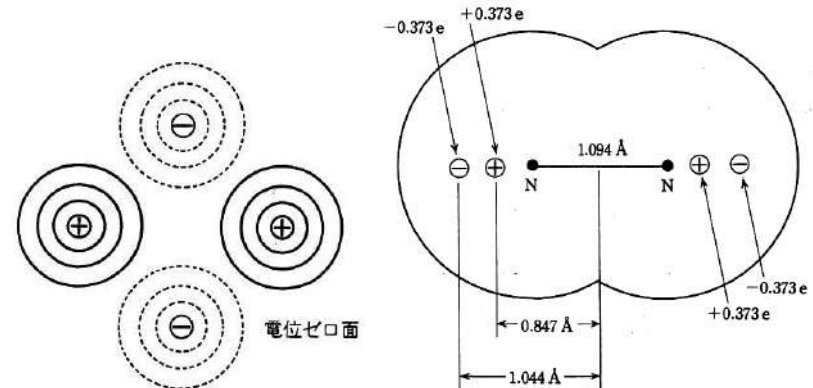
1) 電子の量子論的挙動による自発的分極 (ロンドン分散力)



2) 外部電荷による分極 (励起双極子)



Ref.) Wikipedia



表面四極子のモデル

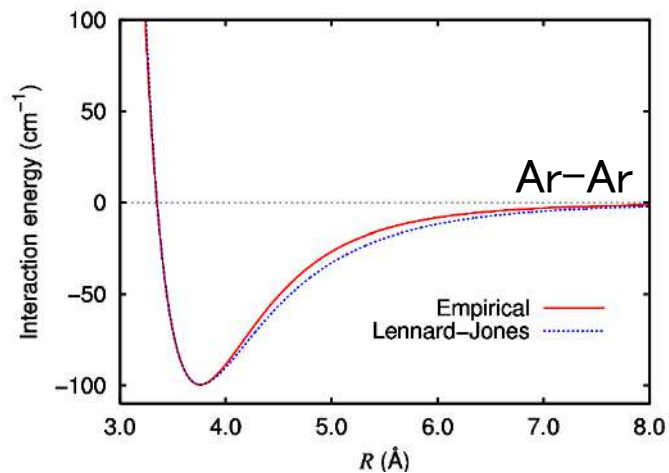
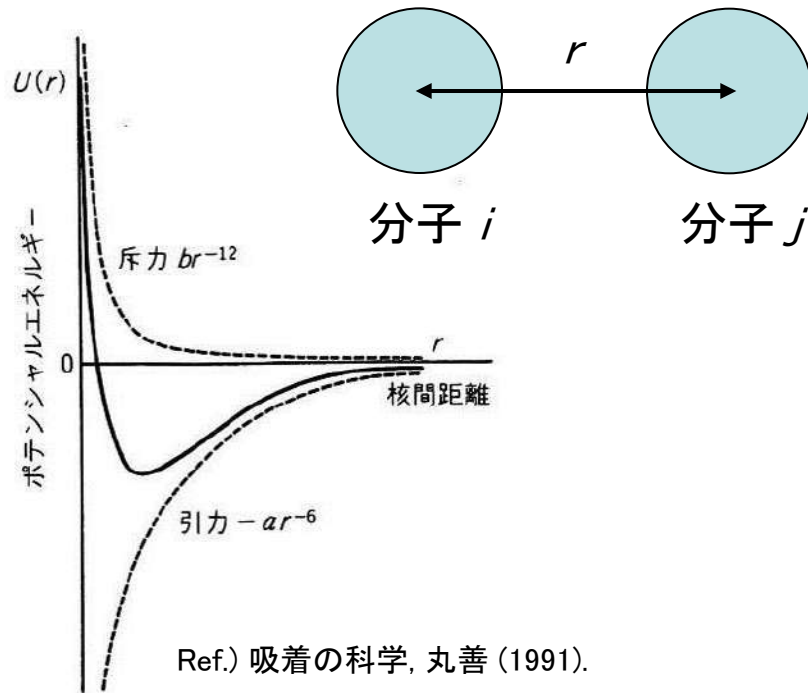
N_2 分子の四極子モデル

Ref.) 吸着の科学, 丸善 (1991).

Ref.) 表面における理論II, 丸善 (1994).

四極子モーメント ($\times 10^{-26}$ esu)

N_2 : -4.9, O_2 : -1.33, CO_2 : -14.9



LJ 12-6 potential

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

斥力項 引力項
(London分散力)

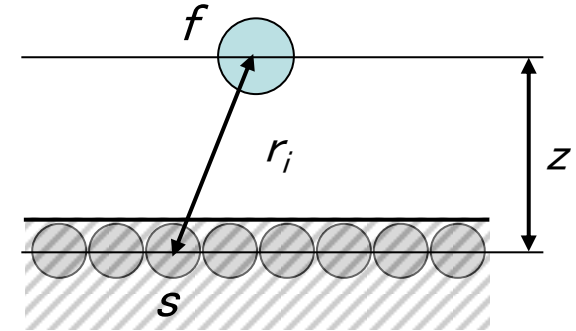
	ϵ_{ij}/k (K)	σ_{ij} (nm)
He	10.41	0.2602
Ar	141.6	0.3350
N ₂	104.2	0.3632
O ₂	126.3	0.3382
CO ₂	245.3	0.3762
CH ₄	161.3	0.3721

Lorentz-Berthelot結合則

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$$

- 分子 f と距離 r_i 離れた固体表面原子 s とのLJパラメーター

$$\varphi_{fs}(r_i) = 4\varepsilon_{fs} \left[\left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^6 \right]$$



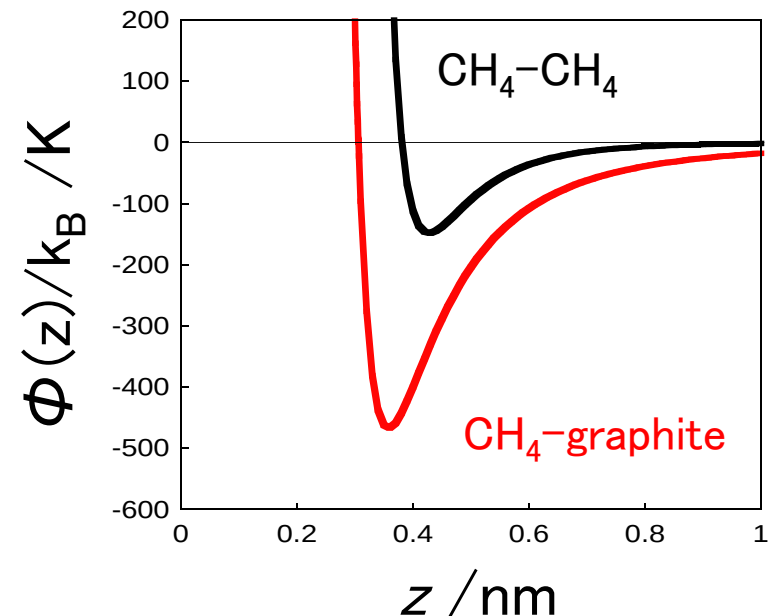
For carbon,
 $\varepsilon_{ss}/k = 28.3 \text{ K}$
 $\sigma_{ss} = 0.34 \text{ nm}$

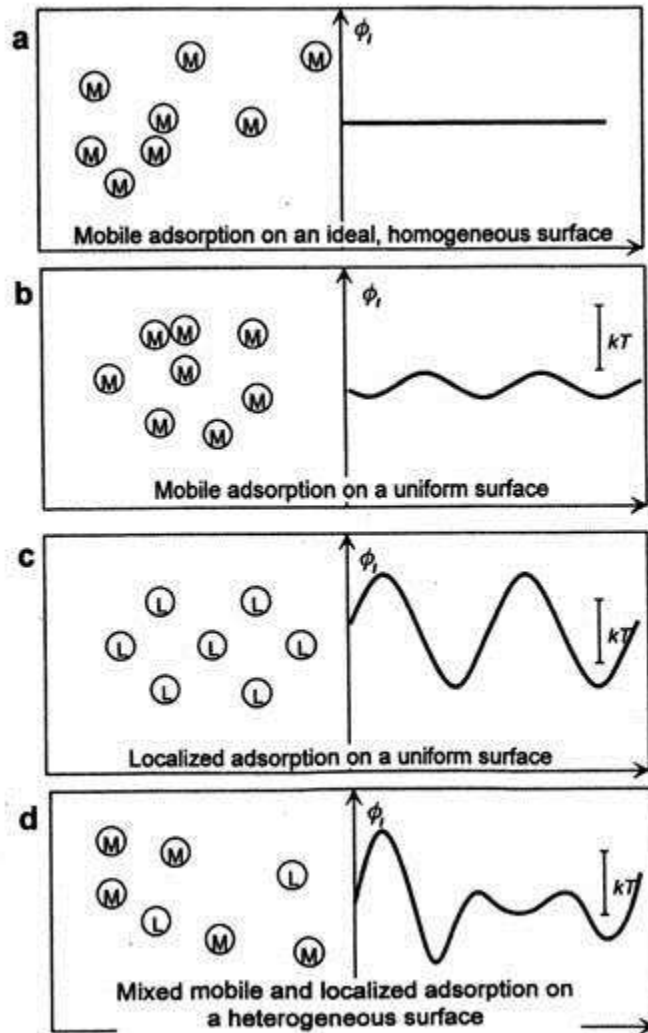
- 分子 f と各固体原子 とのLJパラメーター

$$\Phi_{fs} = \sum_i \varphi_{fs}(r_i)$$

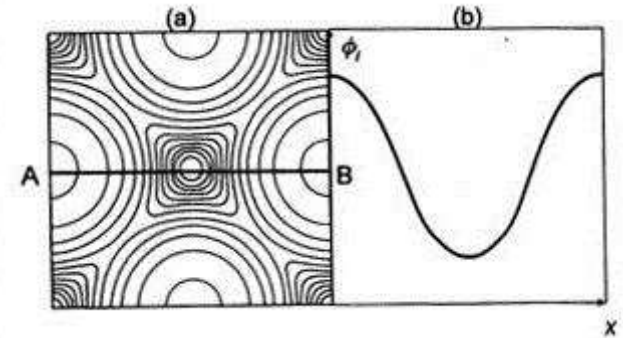
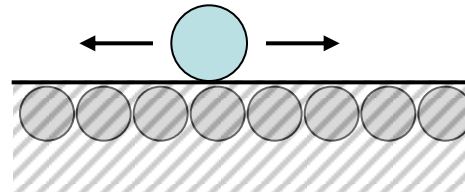
$$\Phi_{fs}(z) = \frac{2}{3} \pi \rho \sigma_{fs}^3 \varepsilon_{fs} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^3 \right]$$

ρ : 固体原子の数密度

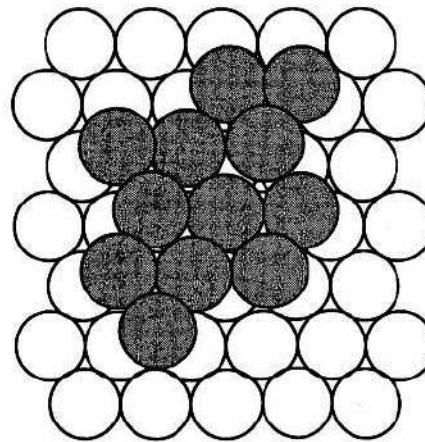




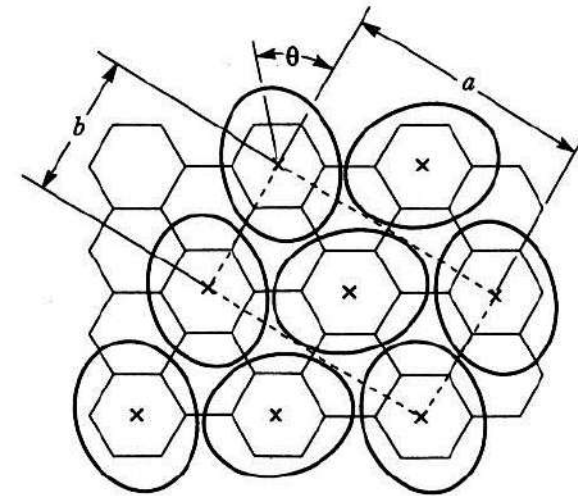
Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



(a)

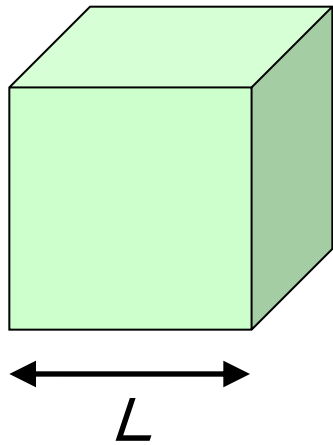


(b)

図2-15 (a) Ru(0001) 面上の PF_3 分子の吸着モデル. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (文献 17 より). (b) グラファイト上の N_2 の吸着構造モデル. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (文献 18 より).

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

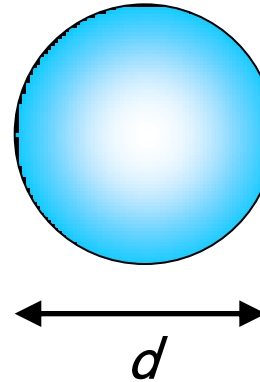
比表面積(サンプル1 g当たりの表面積): a



$$a = 6L^2$$

$$V = L^3 = \frac{1}{\rho}$$

$$\therefore a = \frac{6}{\rho L}$$



$$a = \frac{6}{\rho d}$$

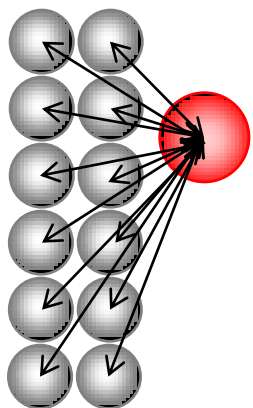
➤ サイズが小さくなればなるほど、外表面積は大きくなる。

密度 $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ かつ $L \text{ (or } d) = 1 \mu \text{ m}$ なら、 $a = 3 \text{ m}^2/\text{g}$

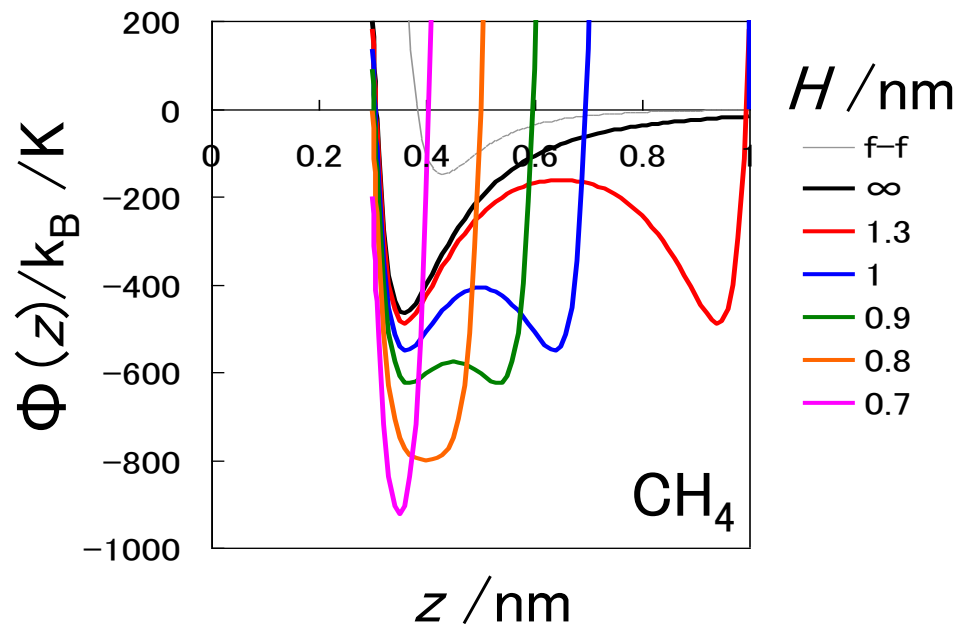
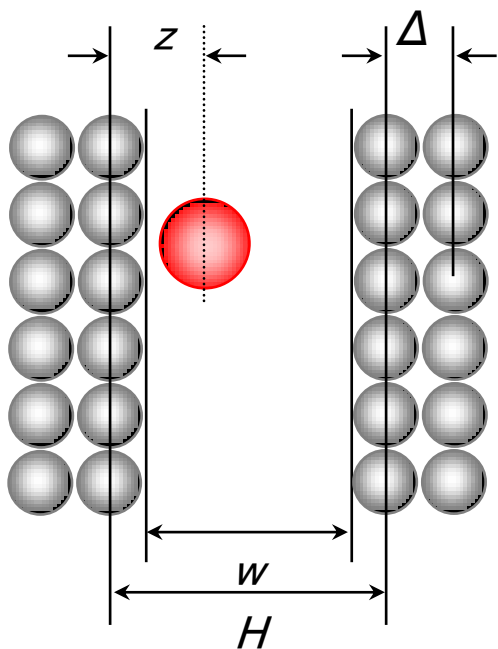
密度 $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ かつ $L \text{ (or } d) = 10 \text{ nm}$ なら、 $a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$

➤ 細孔の発達により、内表面積が大きくなる。

平坦表面



細孔内



Steele's 10-4-3 potential

$$\Phi(z) = 2\pi\rho_c \epsilon_{sf}^2 \Delta \left\{ \left(\frac{2}{5} \right) \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right\}$$

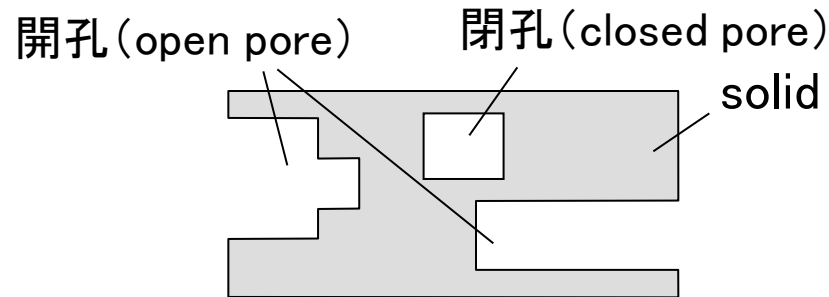
$$\Phi(z)_{\text{pore}} = \Phi(z) + \Phi(H-z)$$

$$H = w + 2z_0 - \sigma_{ff}$$

$$w = H - 0.24 \text{ (nm) for N}_2\text{-graphite system}$$

両方の壁からの相互作用が重なり合い、強い相互作用を生む。

内表面 (internal surface)



外表面 (external surface)

シリンダー型細孔



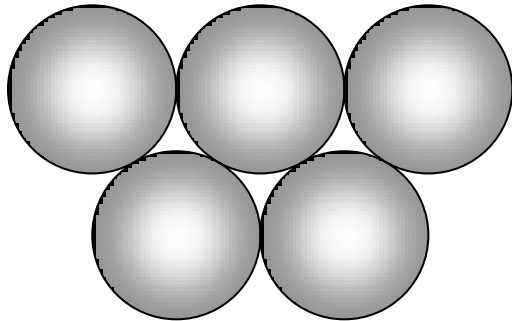
スリット型細孔



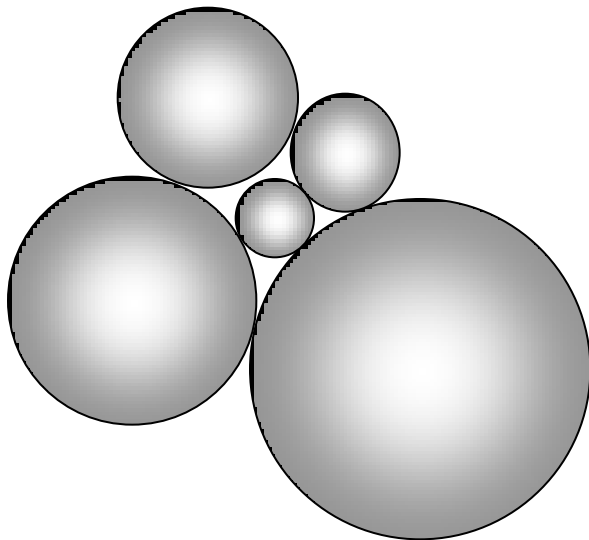
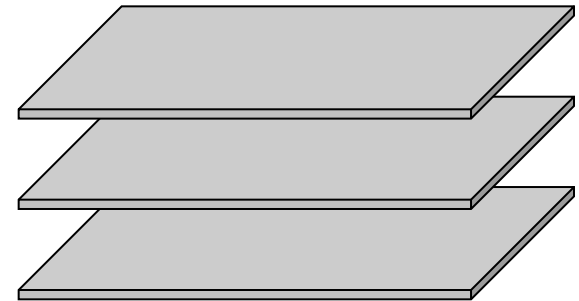
ミクロ孔 (micropore)	< 2 nm
ウルトラミクロ孔 (ultra-micropore)	< 0.7 nm
スーパーミクロ孔 (super-micropore)	0.7–2 nm
メソ孔 (mesopore)	2–50 nm
マクロ孔 (macropore)	> 50 nm

球形

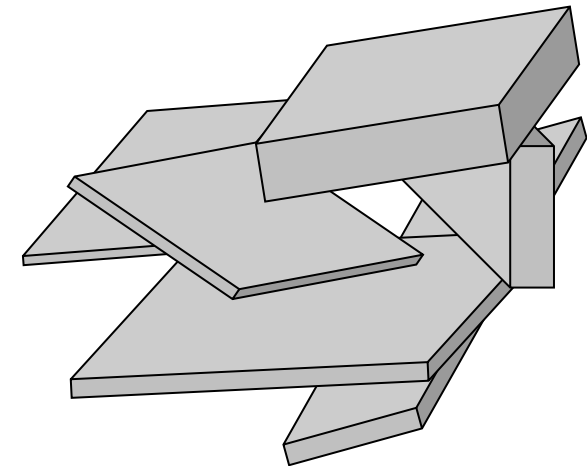
Primary particles

平板状

Secondary particle



シリンダー型細孔

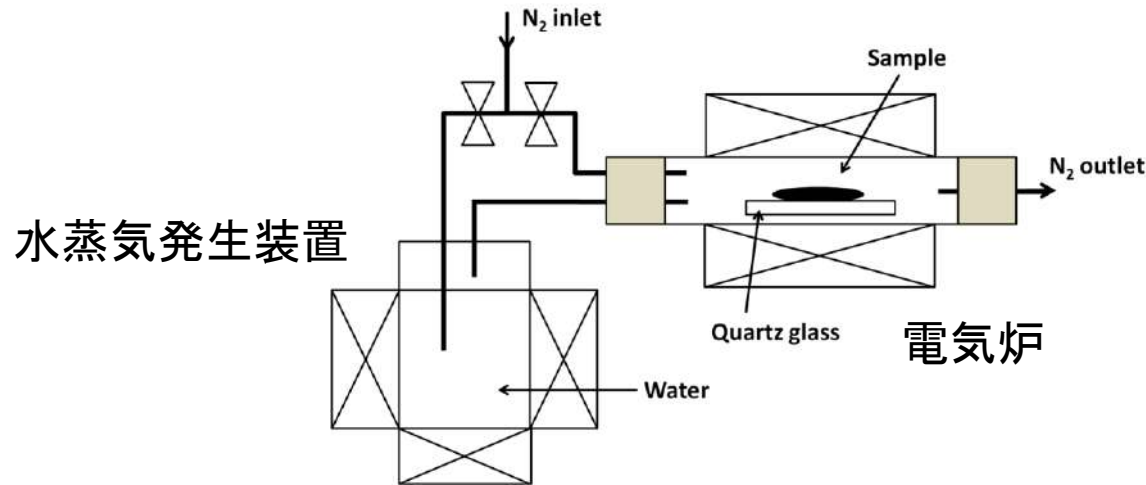


スリット型細孔



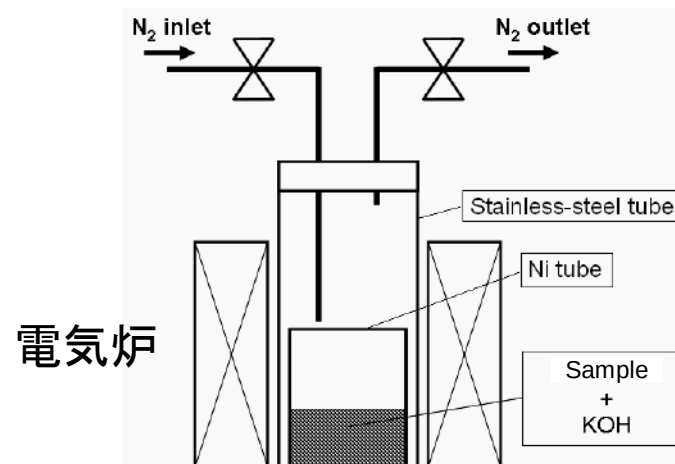
ガス賦活（物理賦活）

水蒸気や二酸化炭素、空気などのガスを流しながら高温で処理



薬品賦活（化学賦活）

アルカリ金属塩や塩化亜鉛などの化学薬品と接触させて高温で処理





ガス吸着法

77 K窒素 or 87 Kアルゴン吸着測定

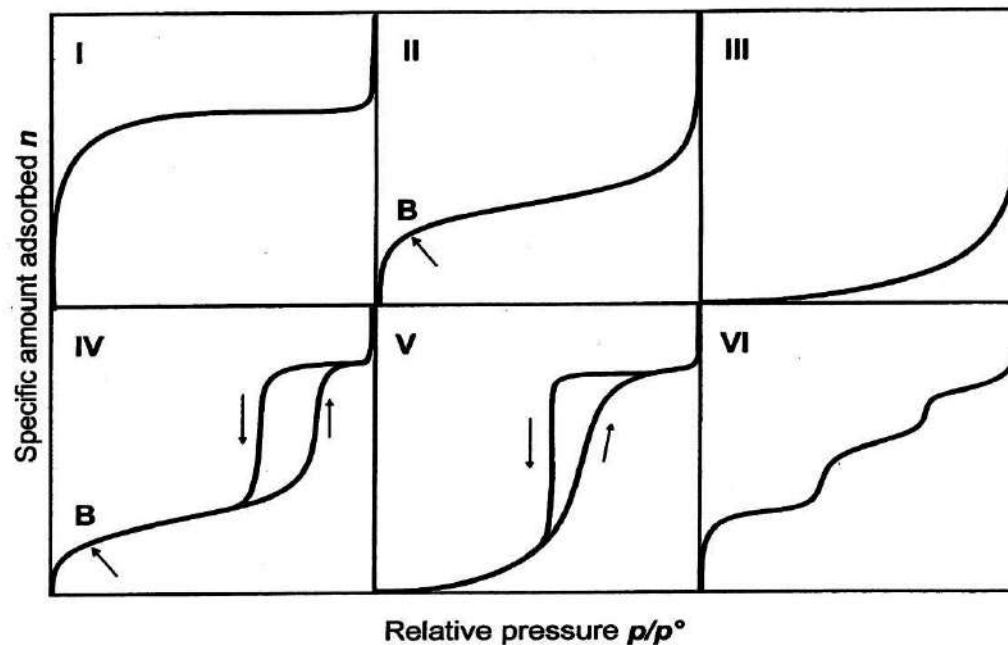
273 K二酸化炭素吸着測定

$$W = f(p, T, \text{solid, gas})$$

吸着等温線 (adsorption isotherm): $W = f(p)_{T, \phi}$

吸着等圧線 (adsorption isobar): $W = f(T)_{p, \phi}$

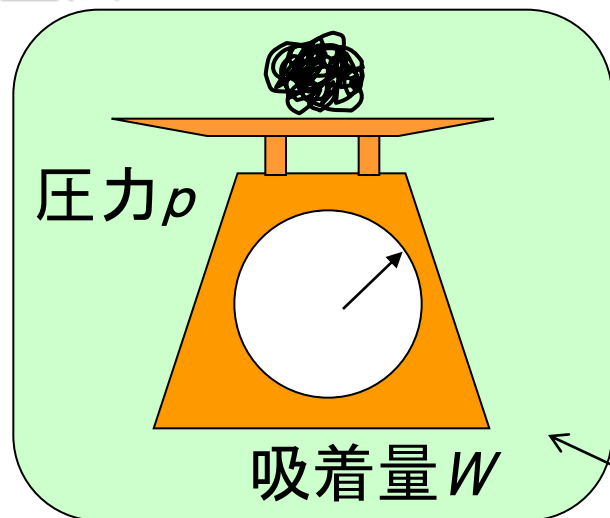
吸着等量線 (adsorption isostere): $p = f(T)_{W, \phi}$



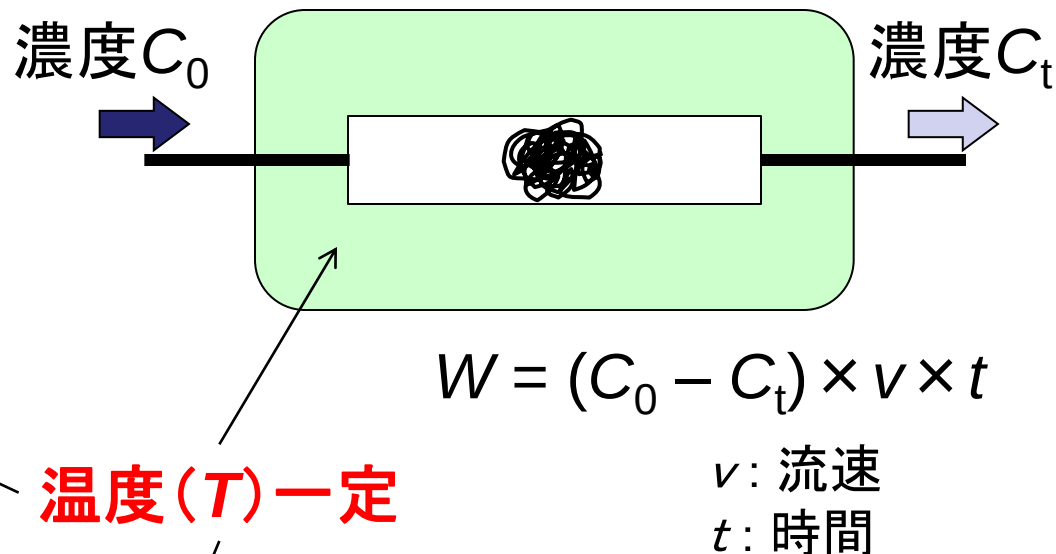


吸着量の測定方法

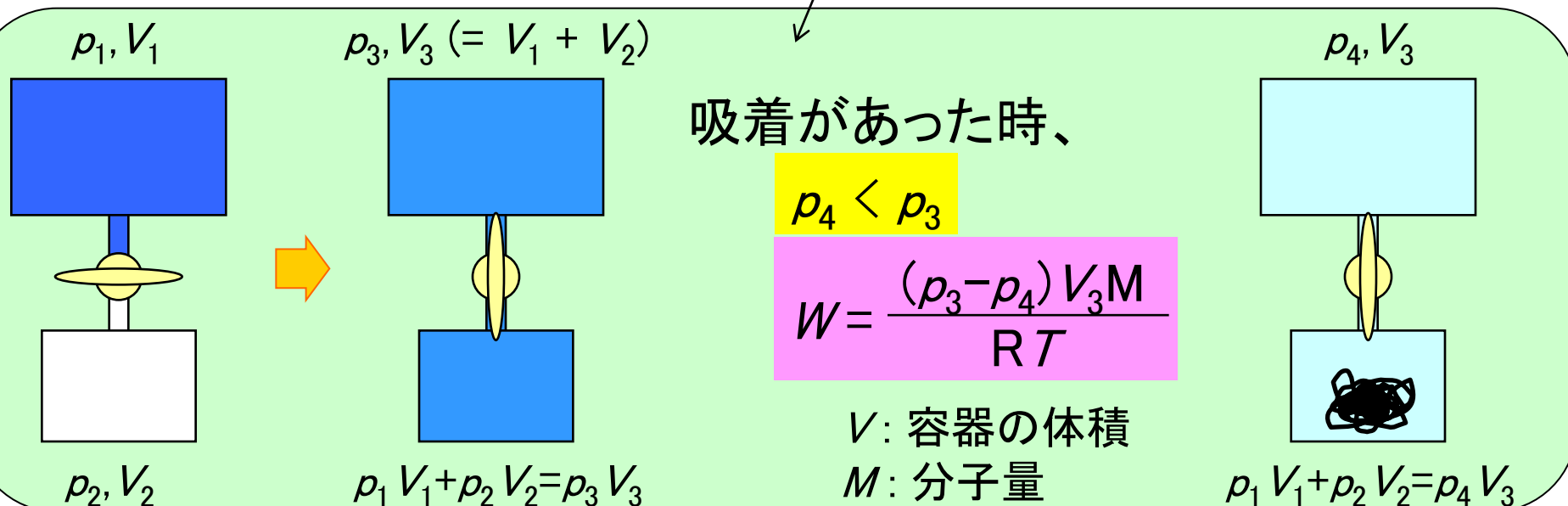
重量法

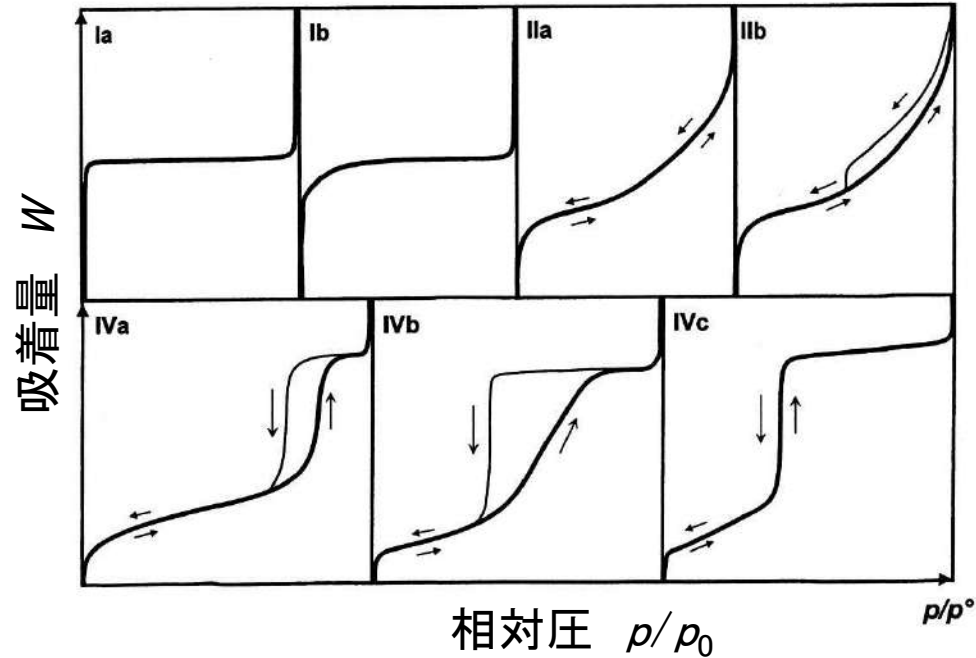


流通法



容量法 「ボイルの法則」を利用





Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

- Ia: ミクロポアフィリング (micropore filling)
- Ib: ミクロポアフィリング+共同充填 (cooperative filling)
- IIa: 多分子層吸着
- IIb: 非剛体のスリット状細孔やプレート状粒子凝集体への吸着
- IVa: メソ孔における毛管凝縮
(均一な球状粒子の凝集体や圧縮体への吸着)
- IVb: メソ孔における毛管凝縮
(粒子サイズが不揃いで細孔径に分布がある系への吸着)
- IVc: (Not explicitly described in the text)

1. Henry's law

$$W = k_H p$$

2. Freundlich eq.

$$W = k p^{1/n}$$

virial展開



$$\ln\left(\frac{W}{p}\right) = K_1 + K_2 W + K_3 W^2 + \dots$$

$$k_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{W}{p} \right)$$

3. Langmuir eq.

単分子層吸着

$$W = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$\rightarrow \frac{p}{W} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b}$$

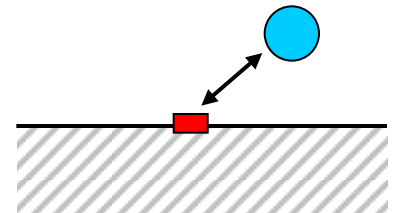
吸着平衡

吸着速度 v_a = 脱着速度 v_d

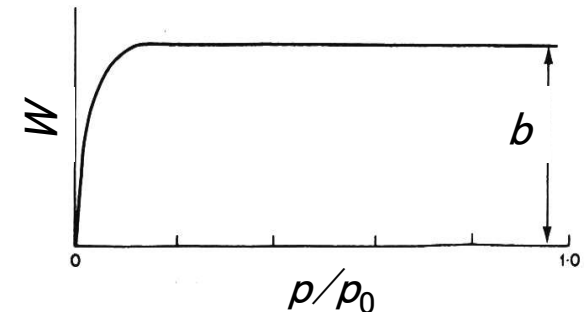
$$v_a = k_a p (N_s - N_a)$$

$$v_d = k_d N_a$$

k_a, k_d : 速度定数
 N_s : 総吸着サイト数
 N_a : 既吸着サイトの数
 μ : 衝突頻度

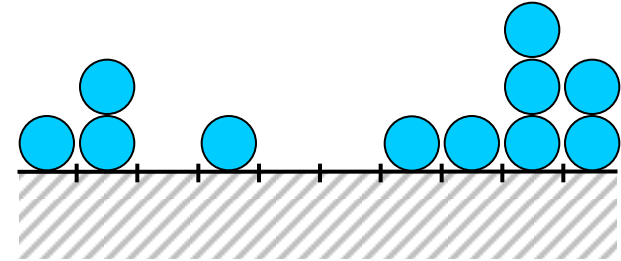


$a \equiv k_a / k_b$ = 吸着平衡定数 / 吸着相互作用
 $b \equiv N_s$ = 飽和吸着量



4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) eq.

多分子層吸着



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない

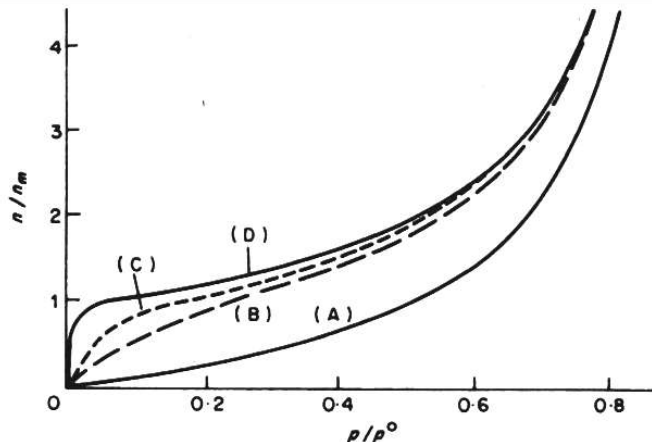


Fig. 2.1 Curves of n/n_m against p/p_0 , calculated from the BET equation (2.12) for different values of c : (A) $c = 1$; (B) $c = 11$; (C) $c = 100$; (D) $c = 10000$.

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

$$W = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p / p_0)\}}$$

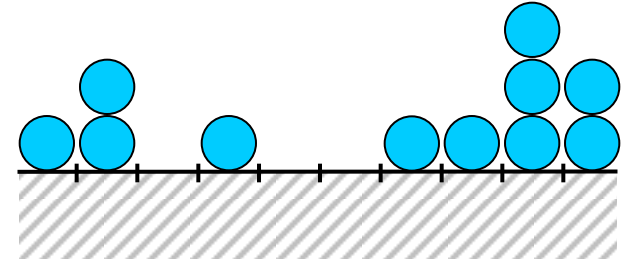
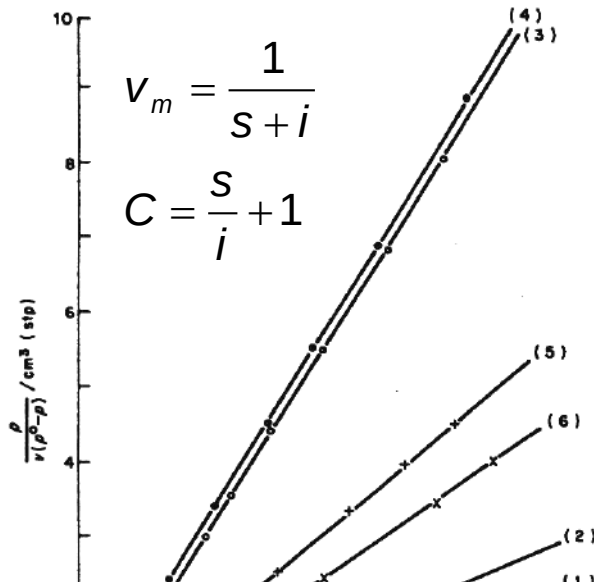
$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq. となる

C は吸着相互作用を反映 (>0)

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) eq.

多分子層吸着



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない

$$W = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p / p_0)\}}$$

$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq. となる

C は吸着相互作用を反映 (> 0)

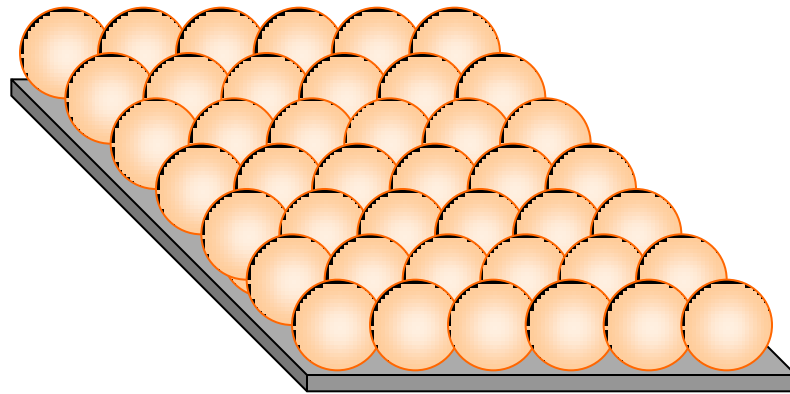
$C \gg 1$ のとき

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$



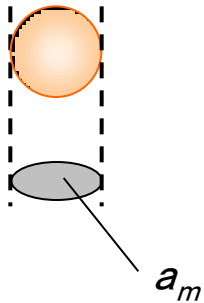
$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \underbrace{\frac{1}{v_m C}}_{\text{切片 } i} + \underbrace{\frac{C - 1}{v_m C}}_{\text{傾き } s} \cdot \frac{p}{p_0}$$

$$v_m = W \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)$$



比表面積 a (m^2/g)

$$a = \frac{v_m a_m L}{M} \times 10^{-20}$$



Emmett and Brunauerの a_m 算出式

$$a_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho_L L} \right)^{2/3}$$

ρ_L : 測定温度における吸着質の液体密度

v_m : 単分子層吸着量 (g/g)

a_m : 分子占有面積 ($\text{\AA}^2$)

L : Avogadro数

M : 吸着質の分子量 (g/mol)

v_m を $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ で求めたときは

$$a = \frac{v_m a_m L}{22414} \times 10^{-20}$$

ガスの種類	温度(°C)	飽和蒸気(mmHg)	分子断面積(Å ²)
N ₂	-196(液体窒素温度)	760	16.2
	-183(液体アルゴン温度)	250	17.0
Ar	-183(液体アルゴン温度)	760	13.8
Kr	-196(液体窒素温度)	3	18.5
CO ₂	-78(ドライアイス/エタノールスラリー温度)	1,000	19.5
O ₂	-183(液体アルゴン温度)	760	14.6
CH ₄	-183(液体アルゴン温度)	82	16.0
H ₂ O	25	24	10.8
n-C ₄ H ₁₀	0	810	32.1

Ref.) http://www.yuasa-ionics.co.jp/powder/term_powder/sokutei_genri.html

5. Polanyiの吸着ポテンシャル理論

- 多分子吸着層の体積 ϕ

$$\phi = \frac{W}{\rho}$$

多分子層吸着
 仮定
 吸着分子は液体状態

- 吸着ポテンシャル(adsorption potential) ε
 (気相から吸着層へ吸着質を移動する仕事)

$$\varepsilon = RT \ln(p_0 / p)$$

特性曲線(characteristic curve)

吸着剤固有であり、温度に依存しない



Dubinin-Radushkevich (DR) plot

Micropore volume filling model

仮定

細孔径分布はGaussian

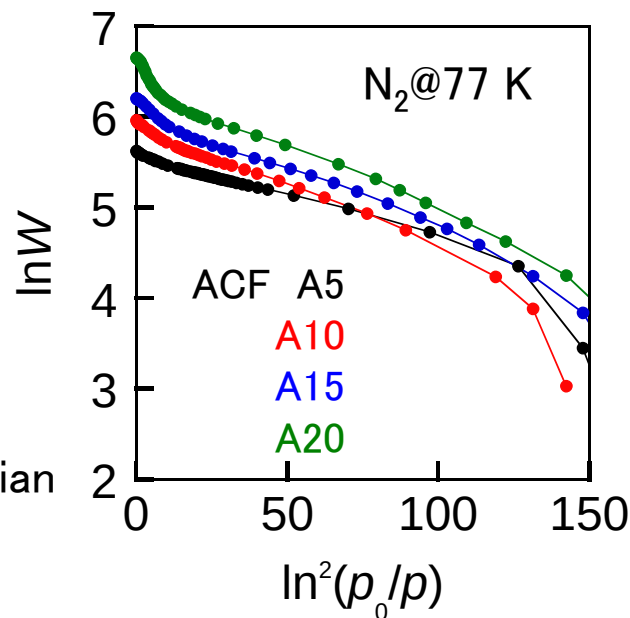
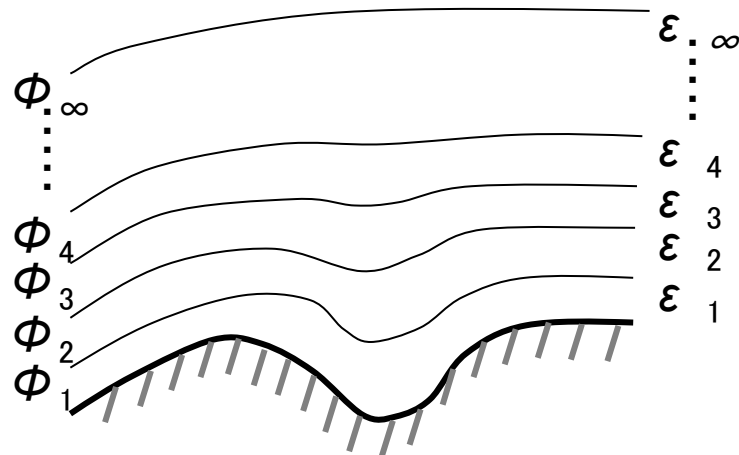
$$\ln W = - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2(p_0 / p) + \ln W_0$$

ミクロ孔容量

親和係数(吸着質依存)

特性吸着エネルギー(吸着剤依存)

吸着引力場 = 吸着空間



標準吸着等温線 (standard isotherm)

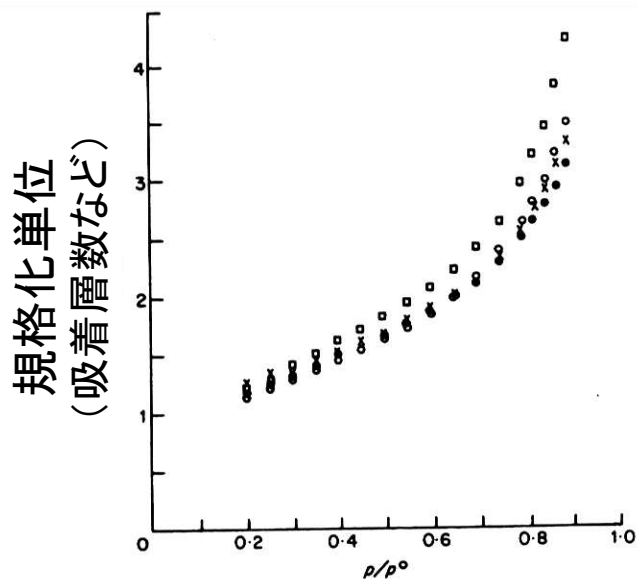


Fig. 2.26 Comparison of a number of standard isotherms of nitrogen at 77 K, plotted as n/n_m against p/p^0 . $\circ$, Shull;¹²⁵ $\times$, Pierce;¹²⁴ $\square$, de Boer *et al.*;¹⁰⁹ $\bullet$, Cranston and Inkley.¹²⁷

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

t-plot method

$$t = \frac{W}{V_m} \sigma$$

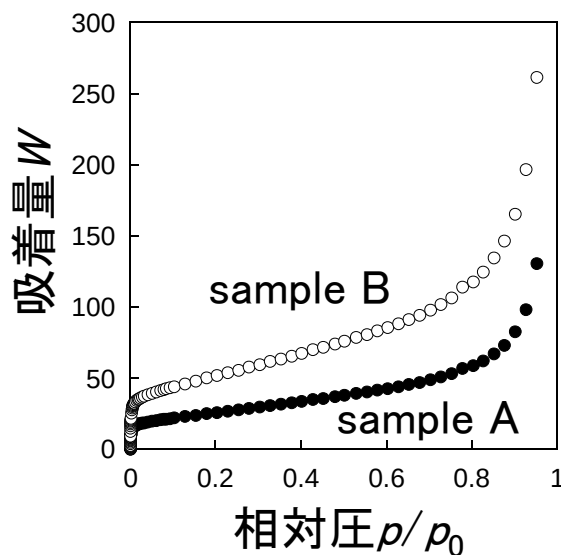
単分子層の厚さ σ
(N₂: 0.354 nm)

$$\longrightarrow \text{slope} = v_m / \sigma$$

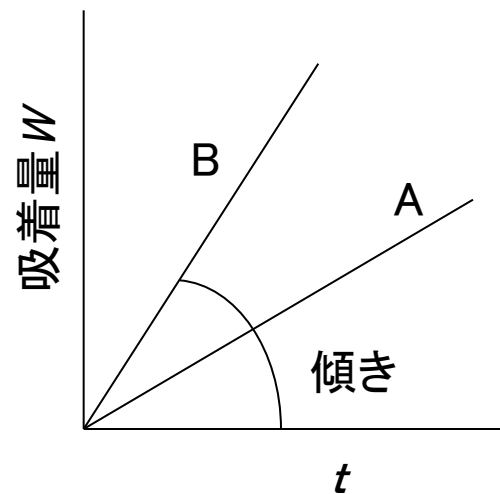
$$\text{比表面積 } a = a_m v_m L$$

$$\therefore a = a_m \sigma L \times (\text{slope})$$

Adsorption isotherms



t-plots

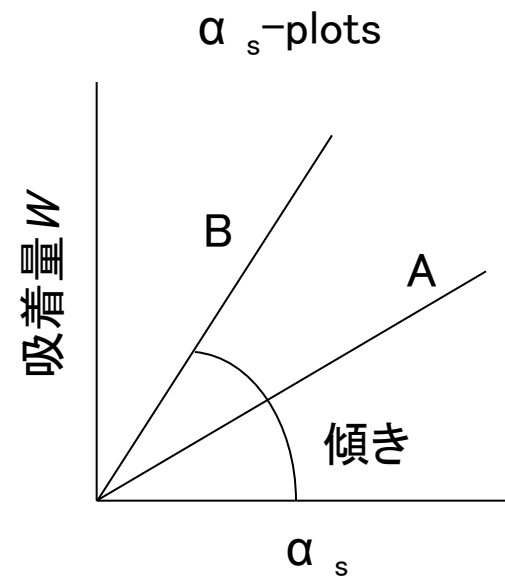
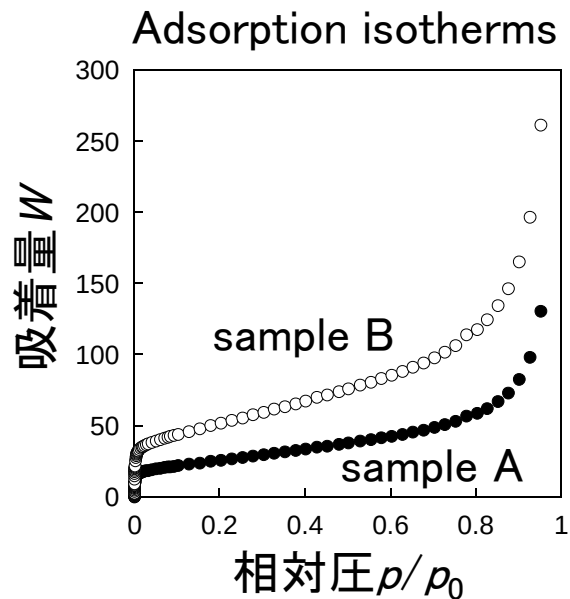


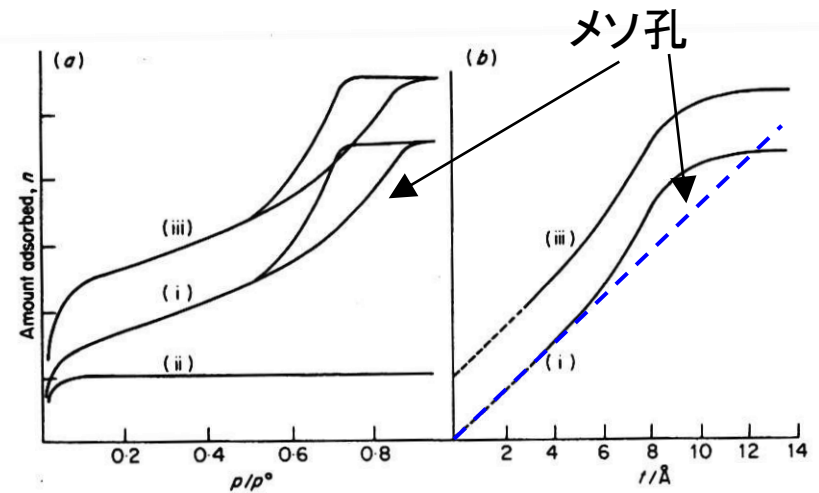
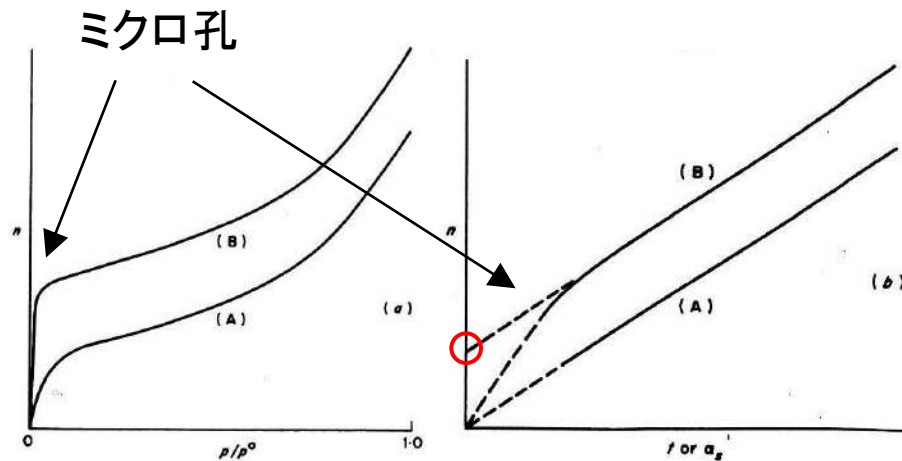
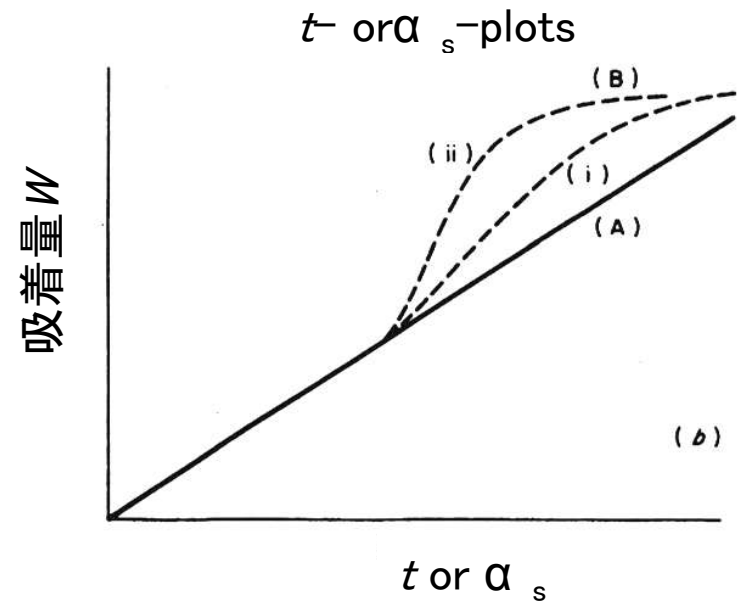
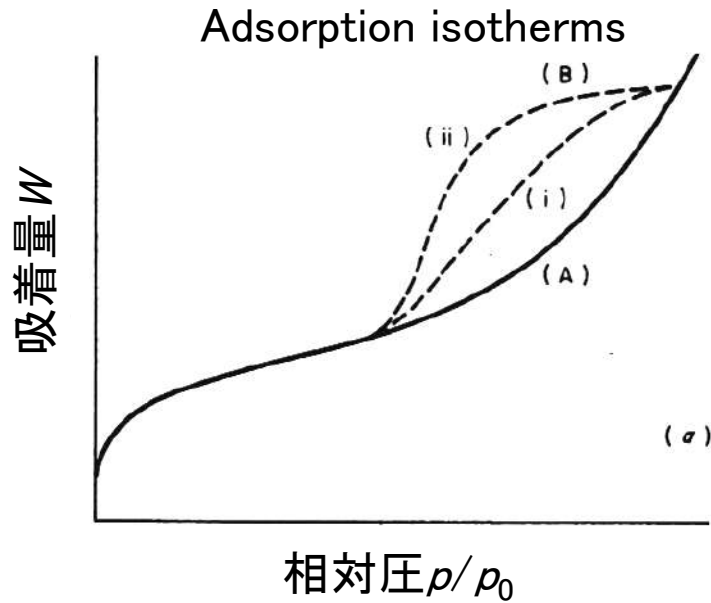
α s-plot method

$$\alpha_s = \frac{W}{W(p/p_0 = 0.4)}$$

$$\frac{\text{slope}(\text{sample})}{\text{slope}(\text{standard})} = \frac{W_{0.4}(\text{sample})}{W_{0.4}(\text{standard})} = \frac{a(\text{sample})}{a(\text{standard})}$$

$$a(\text{sample}) = \frac{\text{slope}(\text{sample})}{\text{slope}(\text{standard})} \times a(\text{standard})$$





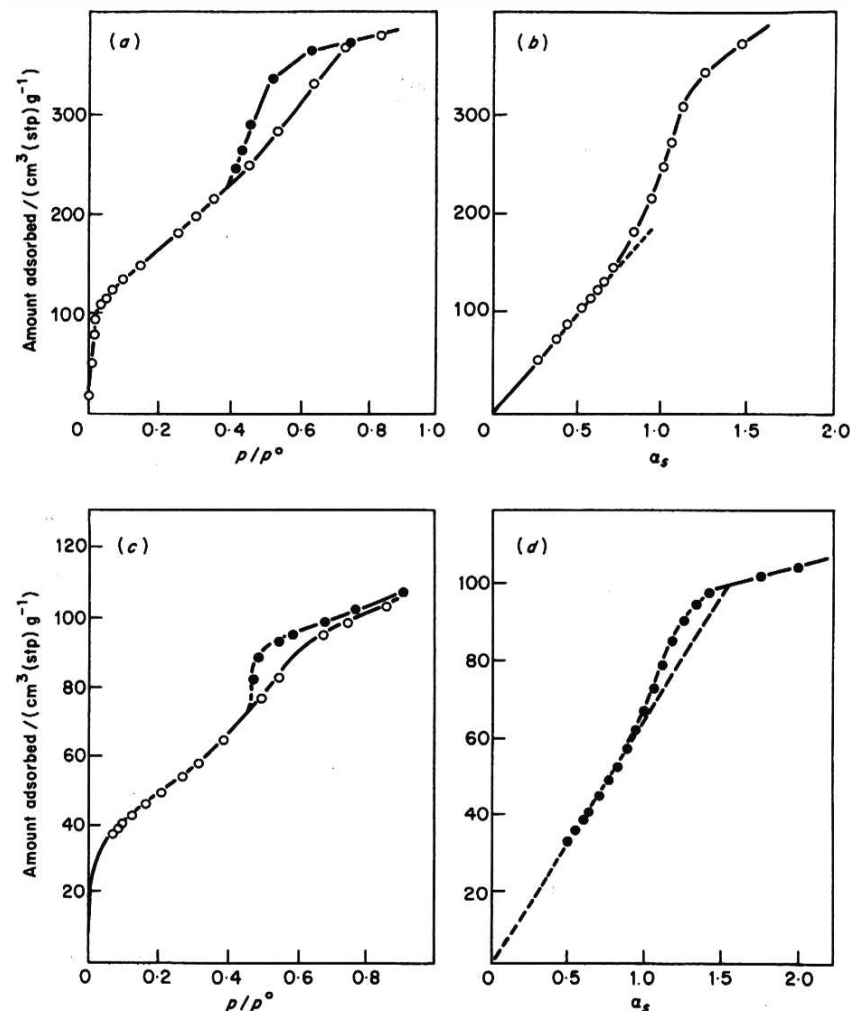
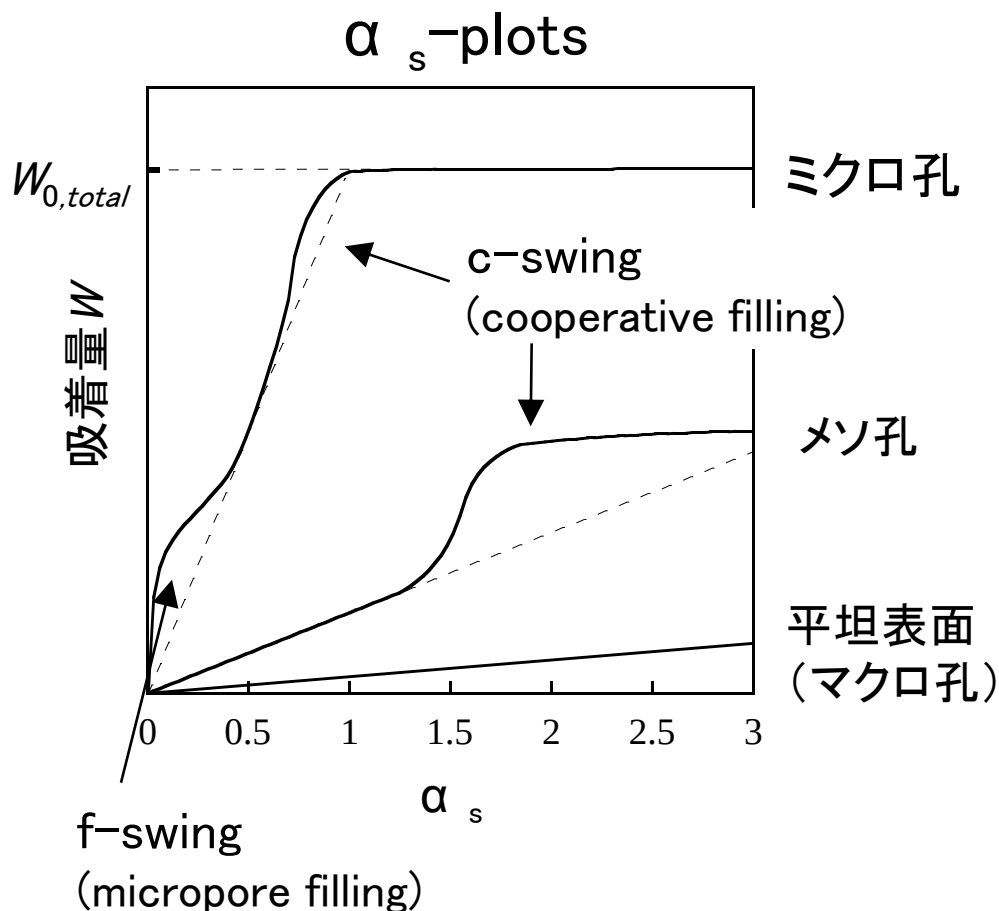
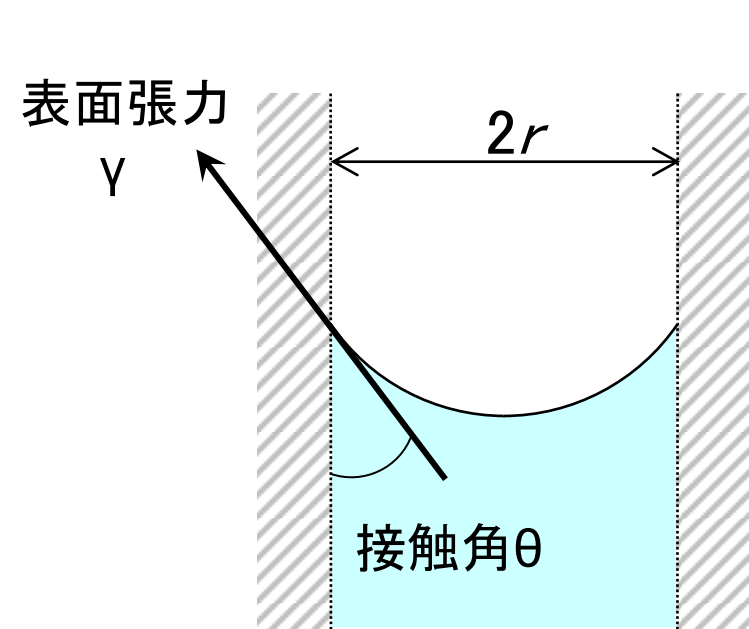


Fig. 3.25 (a) Nitrogen adsorption isotherm and (b) α_s -plot for mesoporous silica gel³² F. The α_s -plot is based on the α_s -data given in Table 2.14. (c) Nitrogen adsorption isotherm and (d) α_s -plot for chromium oxide gel B2 heated in air at 280°C for 27 h.⁷³ The reference substance for the α_s -plot was a chromium oxide gel which had been heated at 880°C and aged.



細孔内の液体の飽和蒸気圧

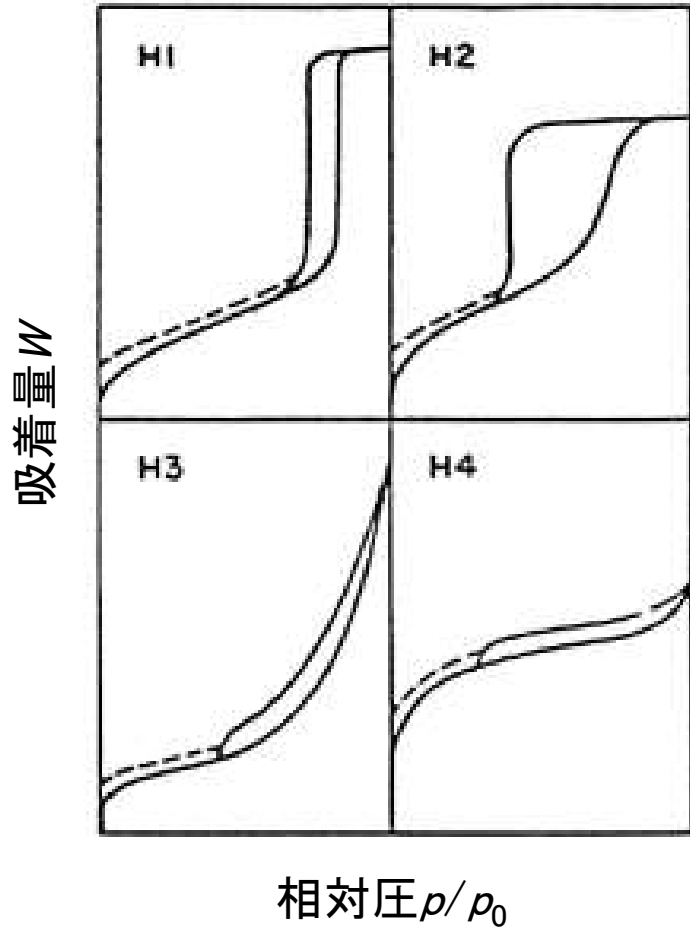
Kelvin式

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_m} \cos\theta$$

平面での飽和蒸気圧

V_m : モル体積

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ なので、毛細管中の液面は平らな液面より飽和蒸気圧が低い。



- H1: 両端開放のシリンダー状細孔、
均一な球形粒子の集合体による細孔、
インク瓶状の細孔
- H2: H1タイプの細孔で、細孔径に分布が
ある場合
- H3: スリット状やプレート状細孔
- H4: H3タイプにミクロ孔が共存している場合

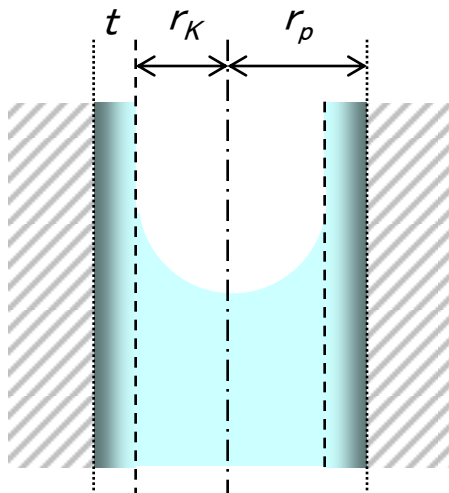
メソ孔領域

BJH法 (Barrett-Joyner-Halenda)

CI法 (Cranston-Inkley)

DH法 (Dollimore-Heal)

いずれもシリンダー型細孔についてKelvin式に基づいて算出。
これら理論の違いは、吸着層の厚み t の計算による違いであり、
主に適用外の2 nm以下の細孔にてその差は顕著。



$$r_p = r_K + t$$

Kelvin式

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_m}$$

γ : 表面張力
 V_m : モル体積

$$r_K = r_m \text{ と仮定すると、} r_m = \frac{0.953}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$

ミクロ孔領域

MP法

t -plotの傾きから算出。

HK法 (Horvath-Kawazoe)

Lennard-Jones関数を用いて求めた**スリット状細孔**内の平均ポテンシャルから算出。

SF法 (Saito-Foley)

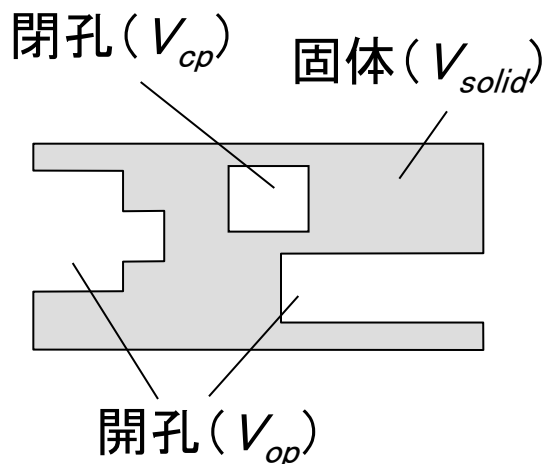
平均ポテンシャル考察を**シリンダー状細孔**に拡張。

ミクロ孔領域～メソ孔領域

DFT (Density functional theory, 密度汎関数) 法

GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) 法

理論式またはシミュレーションにより様々な細孔径の吸着等温線を得ておき、実験データを吸着等温線のデータセットを用いてフィッティングして算出。



真密度
(固体密度)

$$\rho_t = \frac{m}{V_{solid}}$$

粒子密度

$$\rho_p = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp}}$$

みかけ粒子密度

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp} + V_{op}}$$

m : サンプル質量

・実測吸着量

$$W_{exp} = W_{ad} + W_{buo}$$

表面過剰量

(試料の排除体積による)
浮力効果分

負の値

・実測重量変化vsガス圧力の傾き

$$(\text{slope}) = \frac{dW_{exp}}{dP} = \frac{d}{dP} \{ W_{ex} - \rho_{bulk} (V_{solid} + V_{cp}) \}$$

$$\rho_{bulk} = \frac{M}{RT} P$$

M : ガスの分子量

(dW_{ex}/dP)が無視できるほど小さい時、

$$(\text{slope}) = -\frac{M}{RT} (V_{solid} + V_{cp})$$

$$\therefore \rho_p = -\frac{M}{RT} \frac{1}{(\text{slope})}$$



いろいろな形状の活性炭



活性炭素繊維 (ACF) の浄化特性



(室温、オゾン添加や光照射が不要、コンパクト化)

気相吸着

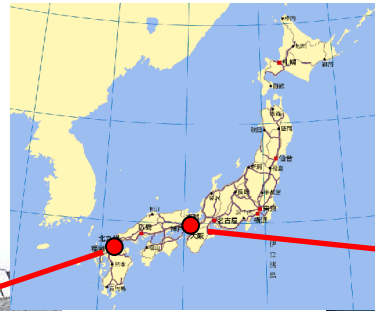
ガス精製、悪臭除去、揮発有機溶剤の捕集回収、混合ガス(天然ガス、石油工業ガス、反応ガス)中の特性成分の分別など





ACFフェンスによるオンサイト大気浄化実証試験

国道3号 福岡市高速2号線高架下
(博多区金隈)



国道43号 大阪市
(西淀川区)





液相吸着

水処理、電気脱塩、経口解毒剤など



オールインワン浄水栓

キッチン用タッチレス水栓 ナビッシュ

触らないから汚れない、センサーで吐水・止水できるキッチン水栓です。



<http://www.biz-lixil.com/products/waterfaucet/kitchen/allinone/>



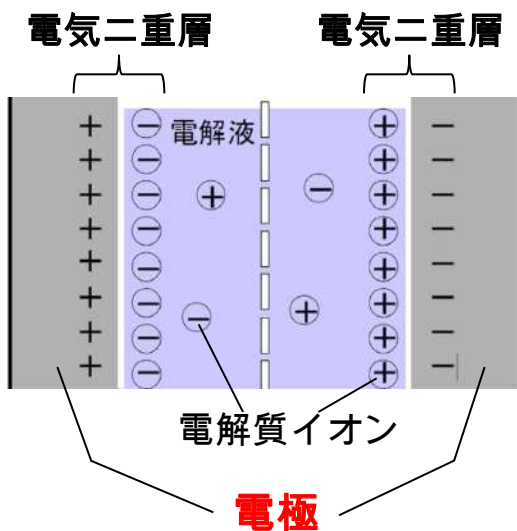
<http://www.yunic-vet.jp/item/detail.aspx?id=3529>

特徴

急速充放電が可能
繰り返し充放電特性に優れる

実用例

メモリーバックアップ
無停電電源
バッテリーアシスト



比表面積が大きい『活性炭』
が広く使われている

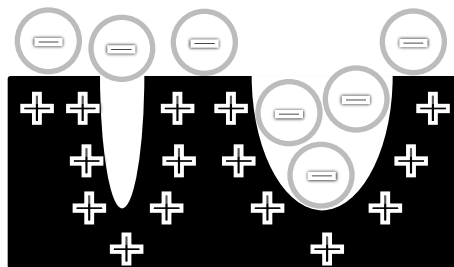
大容量キャパシタ用の活性炭の開発

多様なパラメーターの制御

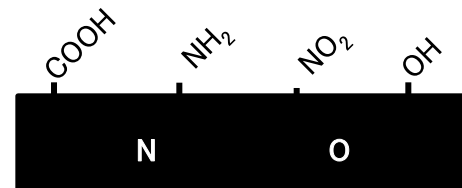


細孔の導入 ⇒ 比表面積増加

炭素表面

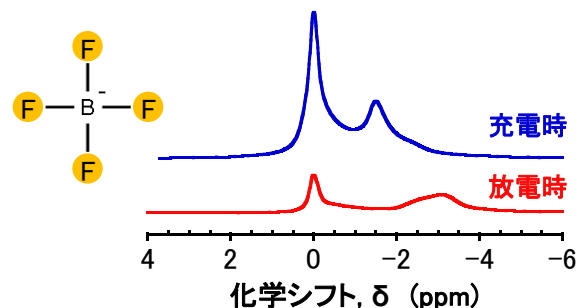


電解質イオンサイズに
適合した細孔径



ヘテロ元素官能基

核磁気共鳴装置(NMR)を用いた電解質イオン挙動の解明



アニオンに含まれる¹⁹F-NMRスペクトル