

# 小角X線散乱測定による 炭素材料中の細孔構造評価

福山 勝也

活性炭などの多孔質炭素材料中に存在する細孔を評価する手法として、窒素等の分子吸着による方法が広く用いられている。しかしながら、この分子吸着による方法は外表面に通じている細孔（開気孔）のみがその対象となり、外表面に通じていない細孔（閉気孔）については、その情報を得ることは不可能である。

小角X線散乱（Small-angle X-ray Scattering : SAXS）は、X線が透過する系中に、ナノメートル（ $10^{-9}\text{m}$ ）オーダーの粒子や空隙など、周囲と電子密度が異なる領域が存在する場合、その領域の大きさや形状を反映した散乱パターンを生じる手法であるため、これを多孔質炭素材料の細孔構造評価に適用した場合、細孔の開閉を区別することはできないものの、細孔の開閉を問わず用いることが可能である。しかしその一方で、SAXSではその基本的な解析理論において、散乱体である粒子あるいは細孔が均一のサイズ、均一の形状を有し、かつ、孤立して存在しているとみなすことができるという条件を仮定している。すなわち、粒子あるいは細孔の大きさや形状がそろい、かつ、評価対象である散乱体同士がお互い十分離れて存在することにより散乱体間の相関が存在しない、もしくはほとんど無視できるという条件が測定データを解析する上で極めて都合がよいということになる。溶液系試料に対するSAXS測定の場合、評価対象である散乱体間の相関を無視できる程度にまで実験的にその濃度を十分希釈し調整することは可能であるが、一般的な炭素材料の細孔構造評価においてそのような条件を作り出すことはほぼ不可能である。そのため、炭素材料に対するSAXS測定では、評価対象である散乱体、すなわち細孔同士が比較的近距离に存在していることにより生じる細孔間の相関がその散乱パターンに与える影響を無視できない場合が多く、また、個々の細孔の大きさや形状も一般に不均一で複雑であるなどの理由から、そのSAXS測定結果の解釈は必ずしも容易なものではないのが実情である。このことは同時に、炭素材料の構造解析手法として広く普及しているX線回折（X-ray diffraction : XRD）測定に比べて、SAXSも同じくX線を用いた手法であるにもかかわらず、広く普及するに至っていない理由の一つにもなっている。

そこで筆者らは、炭素材料中の細孔構造評価におけるSAXS測定の理想的な試料条件を実現可能な手法として、熱処理および炭素化処理により炭素マトリックスを与える「炭素前駆体樹脂」と、熱処理により消失しその部分に細孔を与える「細孔形成（熱消失性）樹脂」とを混合した「ポリマーブレンド」による多孔質炭素材料の調製に着目した。この方法では、用いる細孔形成樹脂の粒径を選択することや、両樹脂の混合比を変えることによる濃度調整が可能であるため、結果として得られる細孔の大きさや形状が比較的揃い、かつ、細孔数（濃度に相当）をコントロールすることにより細孔間の相関を無視できる程度にまで細孔を減じることが可能となり、ゆえに、SAXS測定結果を解釈する上で極めて好都合な散乱パターンを得ることが可能となることが期待できる。

今回の研究報告では、ポリマーブレンド法により調製した多孔質炭素繊維中の細孔構造について、基本的な解析理論による解析に加え、理論散乱曲線とのフィッティングによる解析、さらに、炭素化処理前のポリマーブレンド繊維中における細孔形成樹脂の形状評価をおこなった結果をあわせ、

細孔形成へと至る一連の構造変化を考察した結果について紹介した。

炭素前駆体樹脂としてノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂を、また、細孔形成（熱消失性）樹脂として公称粒径30nmのポリスチレンビーズをそれぞれ用いた。ポリスチレンビーズをノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂に対して10wt%混合したポリマーブレンドを、135～140℃で紡糸、その後不融化处理を施したのち、これらを500℃ならびに1000℃にてそれぞれ熱処理したポリマーブレンド繊維炭素化物、さらに、炭素化处理を施していないポリマーブレンド繊維の、計3サンプルを測定に供した。

SAXS測定は、回転対陰極型X線発生器、検出器に1次元検出器である位置敏感型比例計数管（Position Sensitive Proportional Counter：PSPC）を用いた装置によりおこなった。入射X線波長は0.15406nm（CuK $\alpha_1$ ）、試料位置から検出器PSPCまでの距離（カメラレンジ）は1200mmである。なお、測定（露光）時間は各試料とも1800秒でおこなった。

各プロットによる解析結果から見積もられた炭素繊維中の細孔の構造パラメータは、各プロット間において互いに相補的かつ補完的なものとなった。炭素材料中の細孔構造評価におけるSAXSの適用例は多く報告されているものの、一般に複雑である炭素材料の細孔構造の解析において、本報告に示したように多角的にしかも矛盾なく解析できたことは極めて稀なことであると言える。ゆえに、このポリマーブレンド由来の炭素試料をSAXS測定による細孔構造評価における標準的な試料として位置づけることができたものと考えている。

加えて今回、これまでの各プロットによる解析結果の妥当性の検討、ならびにより詳細な解析をおこなうことを目的として、SAXSの理論散乱曲線を用いたフィッティングによる解析を導入した。これまでの各プロットによる解析では、500℃、1000℃試料中の細孔の形状をどちらも円柱形であると仮定しておこなっていたが、理論散乱曲線フィッティングによる解析の結果、両試料中の細孔の形状は、いずれも異方的な形状を有しているものの、500℃試料中の細孔は異方性がより低く、また、円柱様形状よりは回転楕円体に比較的近い構造を有していることが示唆された。一方、1000℃試料中の細孔は500℃試料中の細孔よりも異方性が高く、また、細孔の胴囲は500℃試料中の細孔と同様に若干回転楕円体のように膨らんではいないものの、500℃試料中の細孔よりも円柱形に比較的近い構造を有していることが示唆された。

さらに、炭素化处理前のポリマーブレンド繊維のSAXS測定データについても理論散乱曲線によるフィッティングをおこなった。これにより、炭素化处理前のポリマーブレンド繊維中における細孔形成樹脂の形状は、短軸長10.6nm、軸比1：3.2の回転楕円体を想定するとうまく一致する結果が得られた。また、ここで得られた各構造パラメータは、仕込んだポリスチレンビーズの公称粒径とオーダー的にもよい一致を示した。

細孔形成樹脂であるポリスチレンビーズの形状変化から、熱処理・炭素化処理にともなう細孔形成、ならびに細孔構造変化へと至る一連の変化についてまとめてみる。まず公称粒径30nmのポリスチレンビーズが、紡糸操作により短軸長10.6nm、軸比1:3.2の回転楕円体へと変形し、その後500℃処理により、7.0nm程度の胴囲を有する比較的回転楕円体に近い形状を有する異方性の細孔となり、さらに1000℃処理を施すことにより、胴囲が5.9nm程度で若干回転楕円体のように膨らんではいらぬものの、比較的回転楕円体に近い形状を有する異方性形状の細孔へと変形していく、というものである。

なお、今回は細孔形成樹脂であるポリスチレンビーズの形状変化、ならびにそれに由来する細孔についてのみを対象として考察した。しかし、炭素前駆体樹脂として用いているノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂は、その炭素化により、いわゆるガラス状炭素を与える樹脂である。ガラス状炭素中には細孔が存在すること、また、その細孔が熱処理温度の上昇にともなって成長していくことを我々はすでに確認している。1000℃程度であれば、いわゆる下地の樹脂に由来する細孔はまだそれほど大きくはなく、ゆえに、細孔形成樹脂由来の細孔構造の評価に大きく影響を与えることはないものと考えられるが、熱処理温度が上昇するにしたがって炭素マトリックス部分に由来する細孔の影響を無視できなくなる可能性は十分に考えられる。今後さらなる高温処理を施した場合の、下地マトリックス由来の細孔による影響についても考えてみたい。

また、SAXS測定においては、散乱体間の相関が認められない場合であっても、散乱体の濃度が高い場合、その散乱体の大きさは実際よりも小さく見積もられるという傾向があり、散乱体の真の大きさを見積もるためには、横軸に散乱体の濃度、縦軸にそれぞれの濃度で見積もられた散乱体の大きさを採ってプロットしたグラフの、濃度ゼロに外挿して得られる値を用いるべきである、という指摘もある。今回は濃度依存性についての議論はおこなわなかったが、散乱体間の相関に対する解析の検討も含め、あわせて今後の課題としたい。

最後に、今回の研究報告会では、出席者から「これは何に使えるのか」といった類の質問を受けた。当日はうまく説明することができなかったが、活性炭や備長炭などに代表されるように、多孔質炭素材料の細孔（開気孔）は分子を吸着する性質を有している。今回紹介したポリマーブレンド由来の炭素繊維試料中の細孔は閉気孔であるため、ただちにこの試料自体に分子吸着等の応用面を期待することは難しいと思われるが、ポリマーブレンド法によって炭素材料中の細孔の大きさをデザインすることが可能であることから、例えば、ある分子に対する吸着能と細孔の大きさや形状との関係性を見出すことができれば、そこからいわば逆算して、有害な分子をより効率よく吸着除去するための多孔質炭素材料の開発へと繋がっていく可能性があると考えていることを、ここに付言する。