

機関番号：14301

研究種目：基盤研究B

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20360349

研究課題名(和文) 氷晶成長を利用した規則性マクロポーラスカーボンの創製と階層構造制御法の開発

研究課題名(英文) Preparation of ordered macroporous carbons by using ice crystal growth and control of their hierarchical structure

研究代表者

田門 肇 (TAMON HAJIME)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30111933

研究成果の概要(和文)：レゾルシノールとホルムアルデヒドからゾルーゲル重合で合成した有機ゲルの一方向凍結，凍結乾燥，炭素化，賦活によって，特殊なテンプレートを使用せずに「共連続構造」の規則性マクロポーラスカーボンモノリス（ハニカム上カーボン成形体，CMH）を作製した。ハニカム状有機ゲルの HCl を用いたエージングあるいは CMH の CO₂ 賦活によってハニカム構造を維持しながらマイクロ／メソ細孔容積を増加させることに成功した。さらに，ハニカム状あるいは繊維状のシリカゲルを CMH のチャンネル内に形成させ，高強度化できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Carbon cryogel microhoneycombs (CMHs) were prepared via sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, unidirectional freezing, freeze drying and pyrolysis. CMHs had a hierarchical structure of macropores and meso/micropores. However, the porosity of CMHs was lower than that of carbon cryogels prepared by a conventional method. The influence of freezing, HCl aging or CO₂ activation on their porous properties of CMHs was studied. The freezing operation greatly decreased the mesopore volume of CMHs. Since the freezing operation was indispensable to the preparation of CMHs, their porosity should be developed after the formation of honeycomb structure. The HCl aging of organic microhoneycombs could develop micropores or mesopores of CMHs. CO₂ activation was extremely useful for improving porosity of CMHs because the honeycomb structure was kept during activation. The CMH whose mesoporosity was much developed could be prepared by the combination of synthesis conditions of resorcinol-formaldehyde hydrogels and CO₂ activation. The CMHs were also immersed in silica sol under reduced pressure, and the carbon-silica composites were prepared via unidirectional freezing, solvent exchange and freeze drying. Silica gel honeycombs or fibrous silica gels could be formed inside the CMHs by unidirectional freezing. The experimental results suggested that the carbon-silica composites with high crystallinity and high compressive strength were prepared in the case where colloidal silica was used as a raw material for silica gels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：吸着工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：マクロポーラスカーボン，氷晶テンプレート法，階層構造制御，ゾルーゲル法，レゾルシノール，ホルムアルデヒド，炭素化，賦活

1. 研究開始当初の背景

(1) 多孔質材料を用いた分離材や触媒の性能は、ナノ細孔構造だけでなく、マクロ構造（モルフォロジー）にも大きく影響を受ける。近年、マクロ細孔とメソ細孔あるいはマイクロ細孔の階層構造をもつ多孔体の作製に関する興味深い研究が活発に行われている。代表的な作製法としては①粒子テンプレート法、②気泡テンプレート法、③自己組織化法、④2粒子テンプレート法、⑤氷晶テンプレート法がある(Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, *J. Mater. Chem.*, **16**, 663, 2006)。この総説中で紹介されている氷晶テンプレート法は著者らによって開発された手法である(S. Mukai, et al., *Chem. Commun.*, 874, 2004; H. Nishihara, et al., *Chem. Mater.*, **17**, 683, 2005)。湿潤ゲルの方向性をもたせた凍結によって成長するマイクロスケールの氷の結晶をテンプレートとして利用すれば、ハニカム状のモノリス材料を創製できる。ナノ粒子、界面活性剤などの特殊なテンプレートを使用せずに氷晶成長を利用して規則性マクロポーラス材料が合成できる利点がある。また、その原理から適用範囲が広く、無害な氷をテンプレートに使用しているなど環境への負荷も非常に低いため、今後このような材料を作製するための中核技術に発展していくことが期待される。

(2) 著者らはレゾルシノールとホルムアルデヒドからゾルーゲル重合、乾燥、炭素化によってカーボンを作製してきた。特に超臨界乾燥を用いて作製されるカーボンエアロゲルおよび凍結乾燥を用いて作製されるカーボクライオゲルのメソ細孔分布の制御に成功している。これらの一連の研究は世界的に高い評価を得ている(A.C. Pierre and G.M. Pajonk, *Chem. Rev.*, **102**, 4243, 2002 ; S.A. Al-Muhtaseb and J.A. Ritter, *Advanced Mater.*, **15**, 101, 2003)。これまで培ってきたカーボクライオゲルに関する知見はマクロポーラスカーボンモノリスの固体部分のナノ構造設計に役立つ。

(3) 以上のゾルーゲル法によるカーボンの製造過程で一方凍結を適用すれば、新規なマクロポーラスカーボンモノリスの製造法を開発できるとの着想により研究に着手する。

2. 研究の目的

(1) 近年、ナノ細孔と均一なマクロ細孔を併せもった階層構造材料が高効率分離や反応の観点から注目されている。本研究は、ゾルーゲル重合で合成した有機ゲルの一方向凍結、凍結乾燥、炭素化、賦活によって、特殊なテンプレートを使用せずに「共連続構造」の規則性マクロポーラスカーボンモノリス（連続したマクロ流路をもつカーボン成形体）を製造する新しい方法を確認し、マクロ構造とナノ構造の階層制御（独立制御）法を開発することを目的とする。

(2) 研究期間内に、下記の数値目標を満たすマクロポーラスカーボンを作製し、マクロ構造とナノ構造の同時制御の可能性についても検討する。本手法はその原理から言っても nm レベル及び μm レベルの高度な構造制御が可能であると予想されるが、これを実証するとともに制御のためのキーファクターを明らかにする。

（マクロ構造制御）ハニカム開口径：20～100 μm ，ハニカム壁厚：3 μm 以下，流路面積/容積：50,000 m^2/m^3 以上(通常のハニカムでは大きくても 1000 程度)

（ナノ構造制御）BET 表面積：1000 m^2/g 以上，メソ細孔容積：0.5 cm^3/g 以上

3. 研究の方法

(1) 触媒として炭酸ナトリウム (C) を、希釈剤として蒸留水 (W) を用いて、レゾルシノール (R) とホルムアルデヒド(F)から円筒状 RF 湿潤ゲル（直径 4 mm，長さ 50 mm）を合成した。湿潤ゲルを純水で洗浄後、チューブ状のセルに入れて一定速度で冷媒中に挿入し、一方向凍結を行った。解凍後、蒸留水あるいは 1.0 mol/L HCl 水溶液中でエージングを行い、ナノ細孔（マイクロ細孔，メソ細孔）を発達させた。次に、試料を t-ブタノールで溶媒置換し、凍結乾燥（263 K で 3 日間）によって乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルを 1273 K，N₂ 雰囲気下で炭素化し，CMH を作製した。また，CMH を 1273 K で濃度 10 vol% の CO₂ によって賦活した。

(2) 減圧下で RF ゴルあるいはシリカゾルをカーボンモノリスに含浸させ、ゲル化後の一定時間のエージングの後、一方向凍結、溶媒

置換、凍結乾燥、必要に応じて炭素化を行った。まず、カーボングルをハニカム内に再重合し、メソ細孔を発達させた。次に、軟らかいゲルを一方向凍結することでハニカム状の、硬いゲルを一方向凍結することで繊維状のシリカゲルをカーボンモノリス内に形成させ、疎水性と親水性を併せもった材料を作製した。シリカ源としては、ケイ酸ナトリウムから作製したシリカゾルとコロイダルシリカを用いた。

(3) 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて作製試料のモルフォロジーを直接観察し、77 K における窒素の吸脱着平衡から BET 表面積 S_{BET} 、メソ細孔容積 V_{mes} 、マイクロ細孔容積 V_{mic} を求めた。また、赤外分光光度計を用いてカーボンの表面状態を解析した。

4. 研究成果

(1) 一方向凍結を用いて CMH を作製する場合、通常のカールゲル作製手順に加えて湿潤ゲルの凍結および洗浄操作が必要となる。細孔特性に及ぼす凍結操作と洗浄操作の影響を調べた結果を図 1 に示す。凍結操作がメソ細孔の発達を妨げることがわかる。これは、湿潤ゲルに含まれる水分の凍結時の体積増加がメソ細孔を破壊するためと考えられる。しかし、一方向に成長させた氷晶をテンプレートとして直線状に貫通したマクロ細孔を得る本法において凍結操作は必要不可欠であるため、氷晶テンプレート法 (一方向凍結操作) でマイクロハニカム状に成形した後に細孔特性を向上する必要がある。

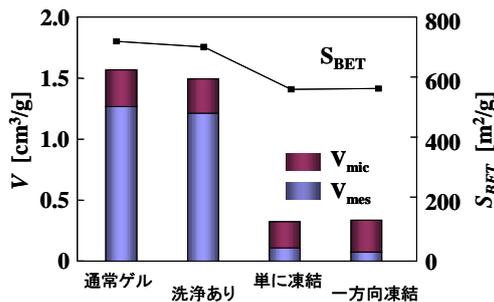


図 1 有機ゲルの細孔特性に及ぼす凍結、洗浄操作による影響

(2) 蒸留水あるいは HCl 水溶液を用いてマイクロハニカム状の有機ゲルのエージングを行い、CMH の細孔特性に及ぼすエージングの影響を検討した。図 2 に HCl 水溶液を用いてエージング処理を行った有機ゲルを炭素化した CMH 断面の SEM 画像を示す。エージングを行っても CMH のハニカム構造を維

持できることがわかる。図 3 に HCl 水溶液あるいは蒸留水を用いてエージング処理を施した CMH における 77K での窒素の吸脱着等温線を示す。低相対圧域での吸着量の増加からマイクロ細孔容積の増加が、比較的高相対圧域での吸着量の増加からメソ細孔容積の増加が見受けられる。したがって、蒸留水中でのエージングと比較して、HCl 水溶液中でのエージングでは、エージング時間によってマイクロ細孔容積のみあるいはメソ細孔容積のみが増加する傾向がある。これは、エージングの進行につれて比較的大きなマイクロ細孔がメソ細孔に発達するためと考えられる。

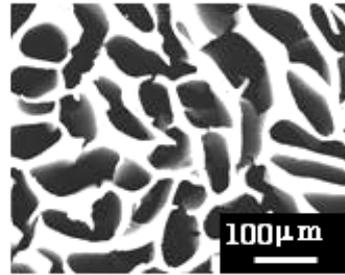


図 2 有機ゲルの HCl エージングによって作製した CMH 断面の SEM 画像

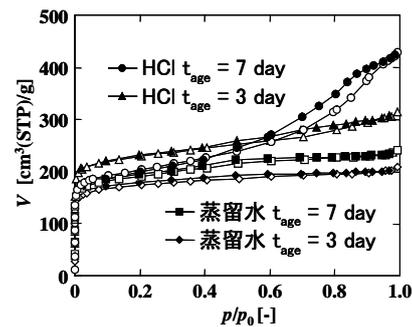


図 3 エージング処理を施した CMH における 77K での窒素の吸脱着等温線 (白抜き: 吸着, 黒抜き: 脱着)

(3) CO₂ 賦活後の CMH 断面の SEM 画像を図 4 に示す。ここで、burn off は $(1 - W/W_0)$ (W = 賦活後の試料重量, W_0 = 賦活前の試料重量) で定義される。賦活の進行に伴いハニカム壁が薄くなるが、burn off 65% (賦活収率 35%) でも CMH 全体の形状とハニカム構造はともに維持されることがわかる。表 1 に賦活 CMH の細孔特性を示す。賦活の進行に伴ってマイクロ細孔あるいはメソ細孔が顕著に発達し、賦活による細孔発達は CMH 前駆体の有機ゲルの合成条件に依存することがわかる。ゲル合成条件と賦活を組み合わせることによって、マイクロ細孔のみが発達した CMH あるいはマイクロ細孔とメソ細孔がともに発達した CMH を作製できることが明らかとなった。

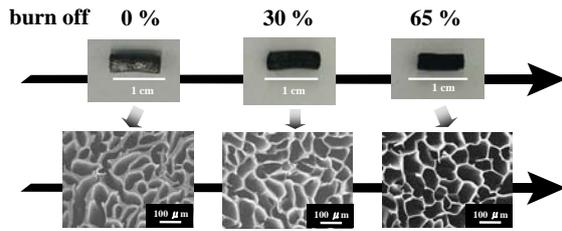


図 4 賦活 CMH のモルフォロジー

表 1 賦活 CMH の細孔特性

R/C	賦活時間	Burn off	S_{BET}	V_{mes}	V_{mic}
[mol/mol]	[min]	[%]	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]
100	0	0	607	0.03	0.28
100	50	65	2106	0.06	0.87
500	0	0	761	0.64	0.18
500	40	54	1948	1.13	0.57

R/W = 0.2, R/C : レゾルシノールと触媒のモル比 [mol/mol], R/W : レゾルシノールと蒸留水の比 [g/cm³],

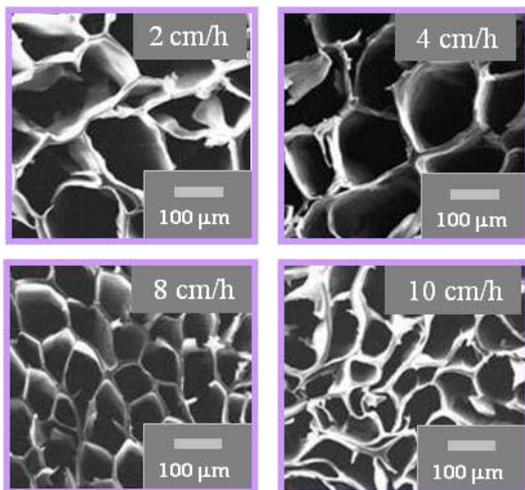


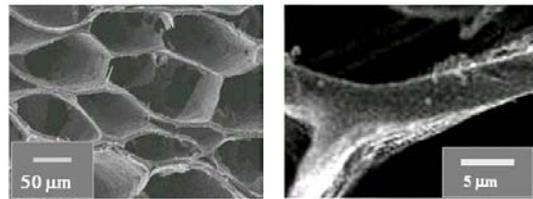
図 5 種々の凍結速度で作製した CMH 断面の SEM 画像

表 2 種々の凍結速度で作製した CMH の細孔特性に及ぼす CO₂ 賦活の影響

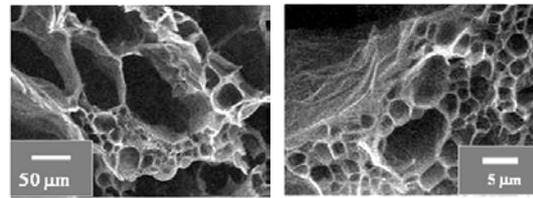
Sample	v_f	Burn off	S_{BET}	V_{mes}	V_{mic}
	[cm/h]	[%]	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]
CMH-1	2	0	444	0.08	0.19
CMH-2	2	33	1069	0.07	0.41
CMH-3	2	56	1497	0.11	0.63
CMH-4	6	0	419	0.04	0.17
CMH-5	6	30	1580	0.03	0.64
CMH-6	6	57	1886	0.03	0.80
CMH-7	8	0	492	0.07	0.34
CMH-8	8	65	1692	0.17	0.73

RF ゲル合成条件: R/C = 100 mol/mol, R/W = 0.2 g/cm³, R/F = 0.5 mol/mol, 賦活条件: 1273 K, 凍結温度: $T_f = 243$ K

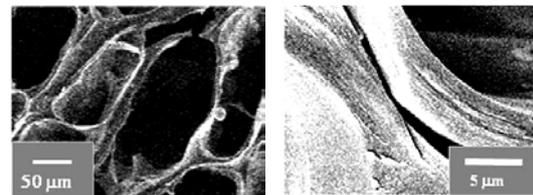
(4) 243K において凍結速度を変化させて作製した CMH 断面の SEM 画像を図 5 に示す。凍結速度が速くなれば、ハニカム開口径が小さくなることがわかる。異なる凍結速度 v_f で CMH を作製し、CO₂ 賦活を行った試料の細孔特性を表 2 に示す。賦活によってマイクロ細孔容積が顕著に増加していることがわかる。したがって、種々の凍結速度を用いて作製した CMH のマイクロ細孔は賦活によって発達する知見が得られた。



(a) R/C = 100 mol/mol



(b) R/C = 50 mol/mol



(c) R/C = 25 mol/mol

図 6 合成条件を変化させて作製した CMH の断面とハニカム壁の SEM 画像

(5) 図 6 はレゾルシノールと触媒のモル比 R/C = 100, 50, 25 で作製した CMH の断面とハニカム壁の SEM 画像を示す。SEM 画像より、R/C = 50 においては壁に 1~3 μm のハニカム構造をもち、R/C = 25 においてはハニカム壁に μm オーダーの裂け目をもつといったユニークなモルフォロジーをもつ CMH を作製することができた。R/C = 100, 50, 25 で作製した試料の圧縮強度は 0.48, 1.66, 1.97 MPa であり、触媒濃度の増加に伴い強度が上がるという結果が得られた。これは、R/C = 50 においては壁がハニカム構造をもち、R/C = 25 においては裂け目が存在するが壁が厚いため、強度が強くなったものと考えられる。R/C = 50, 25 で作製した CMH の

CO₂賦活を行った結果を表3に示す。全ての試料において賦活により細孔特性を向上することができたが、特に R/C = 50 で作製した CMH を burn-off 75% まで賦活させたところ、著しくメソ細孔が発達した。図7に示すように、ハニカムの壁面に数 10 nm の穴があいており、また、100 nm オーダーのハニカム構造の壁により、メソ細孔容積が増加したと考えられる。

表3 R/C = 50 および 25 mol/mol で作製した CMH の細孔特性に及ぼす CO₂賦活の影響

Sample	R/C [mol/mol]	Burn off [%]	S _{BET} [m ² /g]	V _{mes} [cm ³ /g]	V _{mic} [cm ³ /g]
CMH-9	50	0	434	0.10	0.16
CMH-10	50	28	1067	0.13	0.42
CMH-11	50	36	1430	0.07	0.59
CMH-12	50	45	1957	0.11	0.79
CMH-13	50	75	1319	5.13	0.47
CMH-14	25	0	261	0.09	0.11
CMH-15	25	48	910	0.02	0.37
CMH-16	25	56	980	0.03	0.39

RF ゲル合成条件: R/W = 0.2 g/cm³, R/F = 0.5 mol/mol, 賦活条件: 1273 K, 凍結速度: v_f = 8 cm/h, 凍結温度: T_f = 243 K

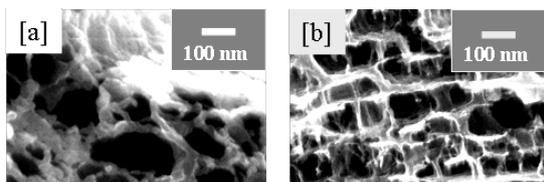


図7 賦活 CMH (R/C=50 で合成; burn off 75%賦活) の SEM 画像 ([a] ハニカム側面, [b] ハニカム壁の断面)

(6) 一度作製した CMH を RF 原料溶液に含浸させた後に凍結乾燥、炭素化を行った試料の断面の SEM 画像を図8に示す。SEM 画像からハニカム内には炭素繊維が確認でき、断面の形状はハニカム壁の形状と一致している。炭素繊維の直径はハニカム開口径の RF ゲルが炭素化収縮した値と一致することから、この炭素繊維は RF ゲルがハニカム内で収縮したものであり、空隙も連通路であると考えられる。RF ゲルは炭素化時に収縮が起こるが、すでに炭素化による収縮が起こっている CMH を鋳型として用いることで、ハニカム内部の有機ゲルのみを収縮させて直線状のマクロ細孔空間を残すことに成功した。図9は作製した試料における窒素の吸脱着等温線を示す。元の CMH に比べて、ハニカム内で RF ゲルを再重合し炭素化した再重合 CMH では比較的高相対圧域での吸着量が顕著に増加していることがわかる。したがって、

RF カーボンプライオゲルをハニカム内に再重合させることによって、メソ細孔が非常に発達した階層構造の多孔質炭素材料を作製できることが明らかとなった。また、再重合操作による見かけ密度の増加や強度の向上効果も期待できる。

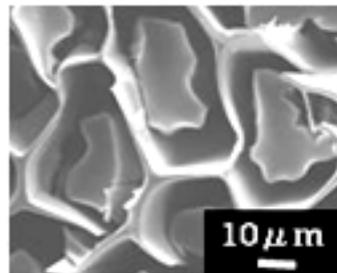


図8 再重合 CMH 断面の SEM 画像

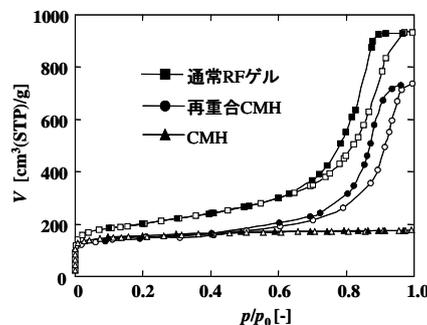
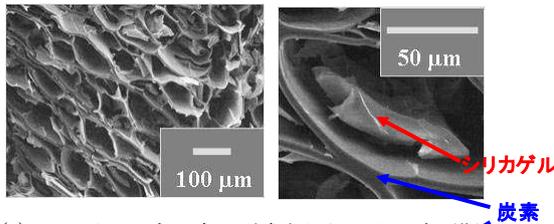
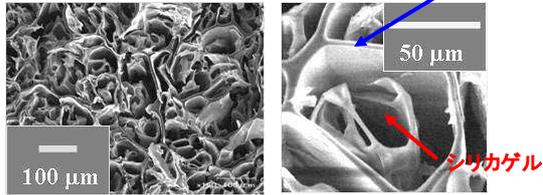


図9 再重合 CMH における 77K での窒素の吸脱着等温線 (白抜き: 吸着, 黒抜き: 脱着)

(7) 減圧下でシリカゾルを CMH に含浸させ、一定時間のエージングの後、一方向凍結、溶媒置換、凍結乾燥を行った。シリカ源としてケイ酸ナトリウムを使用して作製した試料断面の SEM 画像を図10に示す。軟らかいゲルを一方向凍結することでハニカム状の、硬いゲルを一方向凍結することで繊維状のシリカゲルを CMH のハニカム内に作製できることがわかる。シリカ含有量は、ハニカムの場合には 31 wt%, 繊維の場合には 20 wt% となり、直線状のマクロ細孔空間を残したまま複合化することができた。また、開口径の大きい CMH に開口径の小さなハニカム状シリカゲルを複合させることで、シリカ含有量は 45 wt% に増加した。さらにコロイダルシリカを CMH 内で重合することで、図11に示すように、73 wt% のシリカを含有する圧縮強度 1.48 MPa の高強度複合材料を作製できることがわかった。図11の画像は CMH のチャンネル内に微細なチャンネルをもつシリカゲルのマイクロハニカムが形成していることを示唆する。



(a) CMHチャンネル内に形成されたシリカゲル繊維



(b) CMHチャンネル内に形成されたシリカゲルハニカム

図 10 CMH にケイ酸ナトリウムを重合した試料断面の SEM 画像

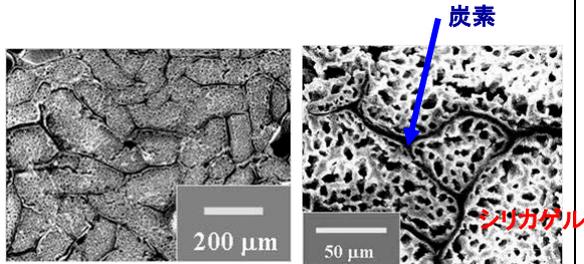


図 11 CMH にコロイダルシリカを重合した試料の SEM 画像

(8) 本研究の開発目標値は、(マクロ構造制御) ハニカム開口径：20～100 μm 、ハニカム壁厚：3 μm 以下、流路面積/容積：50,000 m^2/m^3 以上(通常ハニカムでは大きくても 1000 程度)、(ナノ構造制御) BET 表面積：1000 m^2/g 以上、メソ細孔容積：0.5 cm^3/g 以上である。作製した CMH は開発目標値を満たすことがわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 田門 肇, 吸着材開発の最新動向 - 階層構造多孔性材料の開発 -, 分離技術, 査読なし, 40 巻, 2010, 34-39,
- ② 田門 肇, 吸着技術の現状と将来展望, 分離技術, 査読なし, 40 巻, 2010, 323-329
- ③ K. Kraiwattanawong, H. Tamon and P. Praserttham, HCl treatment on micropore and mesopore structures of carbon cryogels from resorcinol and formaldehyde, J. Chem. Eng. Jpn, 査読あり, Vol. 44, 2011, 110-117

[学会発表] (計 8 件)

- ① 田門 肇, 氷晶成長を利用した多孔質材料のモルフォロジーとナノ構造の階層制御, 岡山地区化学工学懇話会 特別講演会, 2009 年 6 月 18 日, 岡山
- ② 田門 肇, ポーラスカーボンのモルフォロジーとナノ構造の階層制御, 活性炭技術研究会 第 138 回講演会, 2009 年 10 月 29 日, 大阪
- ③ H. Tamon, M. Sakamoto, T. Suzuki, and N. Sano, Porosity Development in Carbon Cryogel Microhoneycomb Prepared by Ice-Templating, 11th International Conference on Microreaction Engineering, 2010 年 3 月 9 日, 京都
- ④ 田門 肇, 宮本敬子, 佐野紀彰, 氷晶テンプレート法によるマイクロハニカム状カーボンの作製と細孔特性評価, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 19 日, 鹿児島
- ⑤ H. Tamon, M. Sakamoto, T. Suzuki and N. Sano, Porosity development in carbon cryogel microhoneycomb prepared by ice-templating, 10th International Conference on Fundamentals on Adsorption, 2010 年 5 月 24 日, 淡路
- ⑥ H. Tamon, M. Sakamoto, T. Suzuki and N. Sano, Preparation of carbon cryogel microhoneycomb by ice-templating and activation, 17th International Drying Symposium, 2010 年 10 月 6 日, Magdeburg (Germany)
- ⑦ H. Tamon, K. Miyamoto, T. Suzuki and N. Sano, Hierarchical pore structure of carbon cryogel microhoneycomb prepared through ice-templating, 17th Regional Symposium on Chemical Engineering, 2010 年 11 月 22 日, Bangkok
- ⑧ H. Tamon, M. Sakamoto, T. Suzuki and N. Sano, Preparation of carbon cryogel microhoneycomb with hierarchical pore structure by ice-templating, 3rd Regional Conference on Chemical Engineering, 2011 年 1 月 21 日, Manila

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田門 肇 (TAMON HAJIME)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：30111933

(2) 研究分担者

佐野紀彰 (SANO NORIAKI)
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：70295749
鈴木哲夫 (SUZUKI TETSUO)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50243043