

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630389

研究課題名(和文)有機スラリーのゲル化を利用した多孔質微粒子の高強度成形法と構造制御法の開発

研究課題名(英文)Development of high-strength fabrication method of porous particulates by gelation of organic slurry and control method of porous structure

研究代表者

田門 肇 (TAMON, Hajime)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30111933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：フェノールとホルムアルデヒドから合成した有機ゲルに粉末状の活性炭，ゼオライト，カーボンナノホーンを添加し，一方向凍結，凍結乾燥，炭素化によって微粒子含有カーボンプライオゲルを作製した。微粒子はハニカム状に成形でき，活性炭あるいはゼオライトの添加によって，カーボンプライオゲルの細孔特性が向上する知見が得られた。

次に，ゼラチンゲルをバインダーとして利用し，焼成によってアルミナ焼結体を作製した。その結果，作製条件を制御することで，均一な細孔分布をもち，高強度のハニカム状アルミナ焼結体の作製に成功した。さらに，特別な還元処理を行うことなく，白金を担持したハニカム状アルミナ焼結体の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Activated carbon powders, zeolite powders and carbon nanohorns were added to organic gels synthesized from phenol and formaldehyde, and carbon cryogels containing particulates were prepared by unidirectional freezing, freeze drying and pyrolysis. The particulates were fabricated to honeycomb morphology, and porous properties of carbon cryogels were improved by mixing activated carbons or zeolites.

Next, alumina particulates were molded by unidirectional freezing of slurry including gelatin as a binder, and then alumina sintered bodies were obtained. High-strength alumina sintered bodies with honeycomb morphology and uniform pore distribution were successfully prepared by tuning preparation conditions. Platinum supported alumina sintered bodies could be also prepared without special reduction treatments.

研究分野：化学工学

キーワード：ゾル ゲル法 微粒子成形 一方向凍結 テンプレート合成 構造制御

1. 研究開始当初の背景

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ミ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、粒子テンプレート法、気泡テンプレート法、自己組織化法、2粒子テンプレート法、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)。本法は、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を合成できる利点をもつ。

多孔質微粒子を成形するために、新たな着想に基づく「氷晶成長」を連通気孔のテンプレートとして利用し、有機ゲルやゼラチンをバインダーとして利用する点に本研究の特色・独創性がある。この方法では、界面活性剤などをテンプレートとして利用する必要がなく、気孔の連結性を確保することができる。また、凍結条件によって成形体構造を制御できる点にも特徴がある。適切なバインダーを選定することで成形体を作製する手法は、ナノ微粒子のマイクロファブリケーションにも適用できる可能性がある。

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、メソ細孔分布の制御に成功している。これら著者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ンをに関する知見は、有機ゲルをバインダーとして作製する微粒子成形体のナノ構造設計に役立つ。

2. 研究の目的

本研究では、吸着材、触媒担体として優れた機能を持つ多孔質微粒子の高強度マクロポーラス成形体を開発することを目的とする。具体的には、活性炭やアルミナなどの微粒子を含有するスラリーの一方方向凍結によって氷晶を成長させ、凍結乾燥によってマイクロハニカム状に成形し、炭素化や焼成によって成形体を作製する手法を確立する。有機ゲルやゼラチンをバインダーとして利用し、凍結条件、炭素化条件などに詳細な検討を加え、100 μ m以上の連通気孔径、2MPa以上の圧縮強度をもつマクロポーラス成形体を作製し、多孔構造制御技術を確立する。

3. 研究の方法

多孔質微粒子の成形過程は、ゲルに微

粒子を分散させる工程、一方方向凍結で連通気孔構造を形成させる工程、凍結させたスラリーを凍結乾燥させて成形体を得る工程、乾燥させた成形体を炭素化あるいは焼成する工程からなる。

(1) 有機ゲルを利用した微粒子の成形

フェノールからのマイクロハニカム状カーボンクライオゲルの作製

触媒として炭酸ナトリウムを、希釈剤として蒸留水を用いて、フェノールとホルムアルデヒドから円筒状湿潤ゲルを合成した。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、一方方向凍結を行った。解凍後、試料を *t*-ブタノールで溶媒置換し、凍結乾燥(263Kで3日間)によってクライオゲルを得た。クライオゲルを1273K、窒素雰囲気下で炭素化し、マイクロハニカム状カーボンクライオゲル(CMH)を作製した。

微粒子のマイクロハニカム状成形

フェノール(P)とホルムアルデヒド(F)に、触媒として炭酸ナトリウム(C)、希釈剤として蒸留水(W)を加え、原料ゾルを調製した。原料ゾルに粉末状の市販活性炭、粉末状ゼオライト、カーボンナノホーンを添加し、10分間超音波洗浄し均一に分散させた。次に、363Kの恒温槽中で攪拌させながらゲル化させ、円筒状湿潤ゲルを合成した。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、一方方向凍結を行った。解凍後、試料を *t*-ブタノールで溶媒置換し、凍結乾燥(263Kで3日間)によって乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルを1273K、窒素雰囲気下で炭素化し、微粒子成形体を作製した。

(2) ゼラチンゲルを利用したアルミナ微粒子の成形

蒸留水にゼラチンを加え、液温を333Kに保った状態で攪拌を行い、ゼラチンを完全に溶解させた。次に、得られたゼラチン溶液に α -アルミナ粉末(平均粒子径500nm)を加え、液温を293Kに保った状態で攪拌を続け、アルミナスラリーを調整した。超音波分散機を用いて分散させたアルミナスラリーを、内径7mmの円筒状ガラス製容器に流し込んだ後、容器を直ちに氷水で冷却し、アルミナ含有ゼラチンゲルを得た。容器から取り出したアルミナ含有ゼラチンゲルを283Kの蒸留水中に24時間浸漬させ、得られた湿潤ゲルを、内部を蒸留水で満たしたポリプロピレン製のチューブ状のセルの中に入れた。セルを一定温度に保った冷媒中に一定速度で垂直に挿入することにより一方方向凍結操作を行った。この操作によって凍結方向に平行に氷柱を試料内で成長させ、マクロ細孔形成のテンプレートとした。凍結した試料は、凍結乾燥によって氷柱を除去した後、空気雰囲気下で焼成(1373K~1773K)を行い、ハニカム状アルミ

ナ焼結体を作製した。また、アルミナスラリー調製時に酸化白金粉末を添加して得られた酸化白金含有アルミナスラリーに対して、同様の作製手順を用い、白金を担持した八ニカム状アルミナ焼結体を得た。

4. 研究成果

(1)有機ゲルを利用した微粒子の成形

フェノールからのマイクロ八ニカム状カーボンクライオゲルの作製

フェノールとホルムアルデヒドから均一なハイドロゲルを得るために、合成条件を検討した。フェノール濃度 C_P とホルムアルデヒド濃度 C_F の比を一定 ($C_P : C_F = 1 : 2$) とし、 C_P と触媒 (炭酸ナトリウム) 濃度 C_C を変化させた。図1はゲル化しない領域、不均一ゲル化領域、相分離領域、均一ゲル化領域が存在することを示す。適切な領域の C_P と C_C を選定すれば、フェノール-ホルムアルデヒドゲル (PFゲル) を作製できることが分かる。しかし、領域はレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲル (RFゲル) と比較して狭い範囲である。

図1の印の4条件に関してPF-カーボンクライオゲルを作製して、細孔特性を評価した。結果を表1に示す。BET表面積 S_{BET} 、メソ細孔容積 V_{mes} 、ミクロ細孔容積 V_{mic} は C_P と C_C に依存することが分かる。 $C_P = 0.3 \text{ mol/L}$ 、 $C_F = 0.6 \text{ mol/L}$ 、 $C_C = 0.2 \text{ mol/L}$ で合成したPF-カーボンクライオゲルが最大の S_{BET} 、 V_{mes} 、 V_{mic} をもつことが分かる。したがって、以後の合成では、 $C_P = 0.3 \text{ mol/L}$ 、 $C_F = 0.6 \text{ mol/L}$ 、 $C_C = 0.2 \text{ mol/L}$ の条件を使用した。

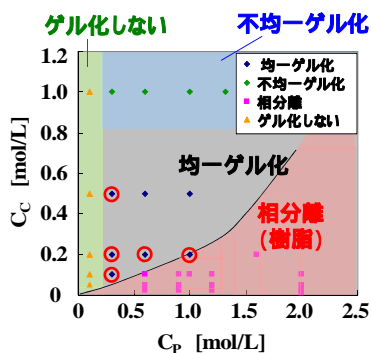


図1 フェノール-ホルムアルデヒドゾルのゲル化領域 ($C_P : C_F = 1 : 2$)

表1 カーボンクライオゲルの細孔特性に及ぼす原料および触媒濃度の影響

C_P [mol/L]	C_C [mol/L]	C_F [mol/L]	S_{BET} [m^2/g]	V_{mes} [cm^3/g]	V_{mic} [cm^3/g]
0.3	0.1	0.6	561	0.33	0.23
0.3	0.2	0.6	1075	0.57	0.46
0.3	0.5	0.6	365	0.48	0.07
0.6	0.2	1.2	409	0.34	0.15
1.0	0.2	2.0	540	0.33	0.21

カーボンクライオゲルの圧縮強度は室温でのエージング時間を増加することにより2.5MPaから7.8MPaまで大きく増加する結果が得られた。この知見は、有機ゲルを利用して微粒子を成形する際に強度を増加できることを示唆する。

図2はフェノールとホルムアルデヒドから作製したPF-CMHの断面のSEM画像を示す。ここで、試料は一方向凍結条件を変化させて作製されている。八ニカムの開口径は、凍結速度 v_f の減少および凍結温度 T_f の増加とともに大きくなるのが分かる。

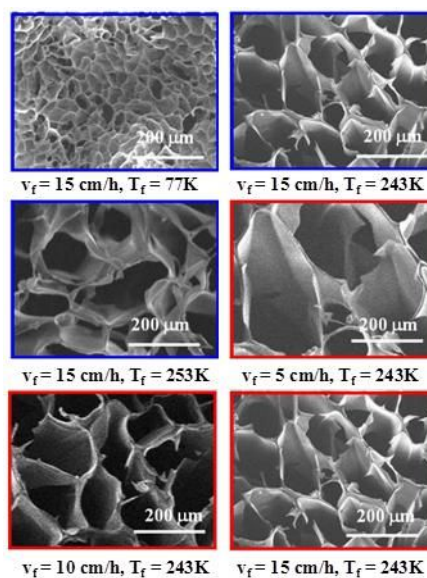


図2 種々の一方向凍結条件で作製したPF-CMHのSEM画像

PF-CMHの平均開口径(マクロ細孔径) d_{mac} と一方向凍結条件 $\{v_f(T_r - T_f)\}^{-1}$ (v_f [m/s]: 試料挿入速度(凍結速度), T_r [K]: 室温 (298K), T_f [K]: 凍結温度) の関係を図3に示す。また、同図にはレゾルシノールとホルムアルデヒドから作製したRF-CMHの平均開口径 d_{mac} も比較のために示されている。平均開口径は凍結速度や凍結温度などの凍結条件によって制御でき、RF-CMHよりPF-CMHの方が大きい開口径をもつことが分かる。

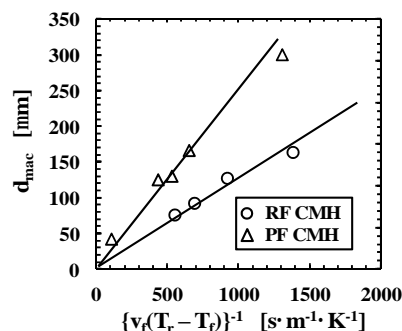


図3 PF-CMHの平均開口径の凍結条件による相関

粉末状活性炭のマイクロ八ニカム状成形

モルフォロジーに及ぼす活性炭の影響

図4は作製したPF-CMHの断面SEM画像を示す。ここで、原料中のフェノールの量を P' [g], 加えた活性炭の量を AC [g] とし、活性炭の含有量を AC/P' で表わす。この図は活性炭をマイクロハニカム状に成形できることを示唆する。活性炭の混合によってハニカム壁がわずかに厚くなっていることが分かる。

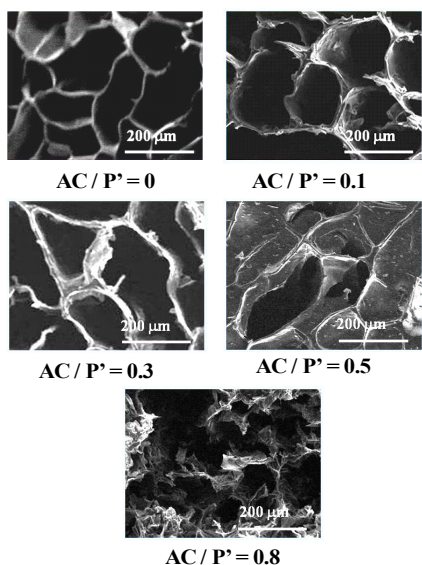


図4 PF-CMHのモルフォロジーに及ぼす活性炭添加の影響

表2 活性炭含有PF-CMHの細孔特性

	S_{BET} [m^2/g]	V_{mes} [cm^3/g]	V_{mic} [cm^3/g]
$AC/P' = 0$	70	0.15	0.01
$AC/P' = 0$ (CO_2 Activation)	891	0.22	0.45
$AC/P' = 0.1$	742	0.15	0.37
$AC/P' = 0.3$	865	0.19	0.43
$AC/P' = 0.5$	1057	0.50	0.39
AC	986	0.21	0.52

活性炭の細孔特性に及ぼす成形の影響

表2は作製した試料の細孔特性を示す。比較のために、活性炭を含有しないPF-CMH ($AC/P' = 0$), 使用した活性炭 (AC), および10vol%の二酸化炭素を用いて1273Kで1時間賦活したPF-CMHの細孔特性も記載されている。バインダーであるカーボンゲルはマイクロ細孔をほとんどもたずにメソ細孔性である。したがって、活性炭をマイクロハニカム状に成形してもメソ細孔容積の顕著な低下は見受けられない。一方、マイクロ細孔容積は成形することによって明らかに低下していることが表2から分かる。しかし、活性炭含有率から推測できるほどは低下が著しくない。これは、活性炭粒子がカーボンゲルの構造に影響を与えていると推察される。二酸化

炭素賦活によってマイクロ細孔容積が著しく増加するが、活性炭の添加によってPF-CMHの細孔特性を賦活PF-CMHと同程度まで向上できる知見が得られた。

ゼオライトのマイクロハニカム状成形

活性炭の成形と同様な方法でカーボンクライオゲルを使用して粉末ゼオライトをハニカム状に成形した。ここで、ゼオライトとフェノールの重量比を0.1, 0.5と変化させた。Zeolite/ $P' = 0.1$ の場合、成形体の細孔特性は大幅に増加した。Zeolite/ $P' = 0.5$ の場合、細孔特性は大幅に低下した。添加ゼオライト量が多いとカーボンクライオゲルの構造が変化するためと考えられる。

表3 ゼオライト成形体の細孔特性

Zeolite/ P'	S_{BET} [m^2/g]	V_{mic} [cm^3/g]	V_{mes} [cm^3/g]
0	647	0.26	0.40
0.1	1632	0.49	1.15
0.5	485	0.22	0.22

カーボンナノホーンのマイクロハニカム状成形

カーボンナノホーン (CNH) 含有PF-CMHの断面SEM画像を図5に示す。CNH含有PF-CMHはCNHとフェノールの重量比を0.1として作製したものである。CNHを含有すれば、ハニカム開口径が大きくなり、ハニカム壁厚も厚くなる結果が得られた。同じ疎水性の微粒子である活性炭を成形した場合には見られなかった現象であり、CNHの成形に特有の現象であるといえる。CNHは活性炭よりも疎水性が高く、疎水性が成形体の壁の厚さの増加の要因と推察される。

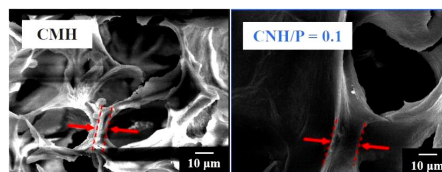


図5 PF-CMHとカーボンナノホーン含有PF-CMHの断面SEM画像

表4は作製したPF-CMH (CNH/ $P' = 0$), CNH, CNH含有PF-CMHの細孔特性を示す。CNH-CMH成形体の細孔特性はCNHの含有割合に基づいて計算した値より小さくなった。CNHの添加によるゲル構造の変化およびカーボンゲルによるCNHのメソ細孔の閉塞が原因と考えられる。

(2) ゼラチンゲルを利用したアルミナ微粒子の成形

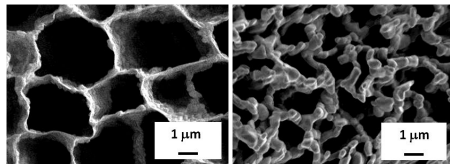
ハニカム状アルミナ焼結体の試料形状

図6a)にアルミナ含有ゼラチンゲルのSEM画像、図6b)にハニカム状アルミナ焼結体のSEM画像を示す。アルミナ粒子径500

nm, 凍結温度 77K, 凍結速度 30 cm/h の条件で作製したところ, 直径 5 μm 程度の細孔径を有するアルミナ含有ゼラチンゲルが得られた。氷晶テンプレート法を用いることで, 生成した氷柱がテンプレートの役割を果たし, 配向連通気孔が生成しており, ハニカム壁がアルミナ粒子とゼラチンゲルで構成されていることが確認できる。また, 1773K で焼成後の試料においても, 直径 1 μm 程度のマクロ細孔が存在しており, 焼成時の収縮によってマクロ細孔が消失することはなく維持されている。さらに, ハニカム壁が焼結したアルミナ粒子から構成されていることが分かる。水銀ポロシメータを用いて測定した細孔分布から, このハニカム状アルミナ焼結体は 0.87 μm をピークとする均一な細孔分布をもつことが分かった。また, 74 % と高空隙率を有し, 圧縮強度も 19MPa と非常に高い強度を有することから, 氷晶テンプレート法を用いることで, 常圧成形によって, 高強度と高空隙率を両立させたマクロポーラス焼結体を作製できた。

表 4 作製した試料の細孔特性

CNH/P'	S_{BET} [m^2/g]	V_{mic} [cm^3/g]	V_{mes} [cm^3/g]
0	647	0.26	0.40
0.1	438	0.17	0.30
CNH	280	0	1.11



a) 焼成前 b) 焼成後

図 6 アルミナ含有ゲルの焼成前後の試料断面 SEM 画像 (凍結温度 77K, 凍結速度 30 cm/h)

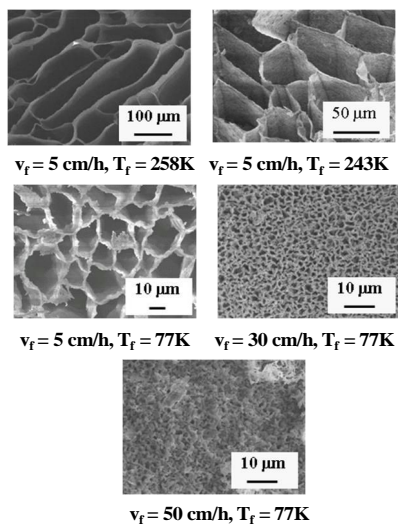


図 7 種々の凍結条件で作製されたハニカム状アルミナ焼結体の断面 SEM 画像

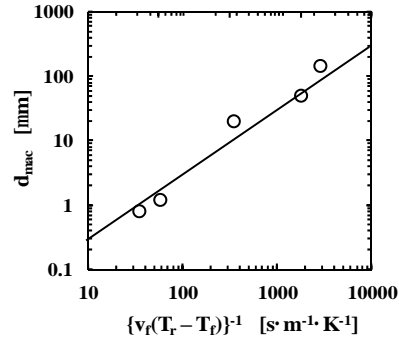


図 8 凍結条件を用いたアルミナ焼結体の平均開口径の相関

一方向凍結条件の影響

図 7 に種々の凍結速度 v_f と凍結温度 T_f で作製したハニカム状アルミナ焼結体の断面 SEM 画像を示す。開口径 (マクロ細孔径) は, 凍結温度が高く, 凍結速度が遅いほど大きくなるのが分かる。また, 空隙率, およびハニカム壁の厚さも凍結条件によって変化することを図 7 は示唆する。また, 焼成による試料の収縮率も凍結条件によって変化する知見が得られている。

平均開口径 d_{mac} と一方向凍結条件 $\{v_f(T_r - T_f)\}^{-1}$ (v_f [m/s]: 試料挿入速度 (凍結速度), T_r [K]: 室温 (298K), T_f [K]: 凍結温度) の関係を図 8 に示す。平均開口径は凍結速度や凍結温度などの凍結条件によって制御できることが分かる。

アルミナ焼結体の強度

図 9 に作製した試料の強度と空隙率の関係を示す。空隙率が小さくなるにつれて強度が大きくなるのが分かる。また, 焼成温度によらず強度は空隙率で相関できることから, バインダー燃焼時に収縮がほぼ完了しているといえる。したがって, 凍結条件を調整すれば, 焼結体の強度を増加させることが可能である。

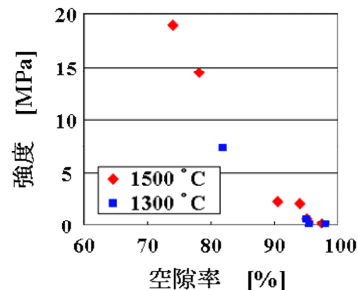
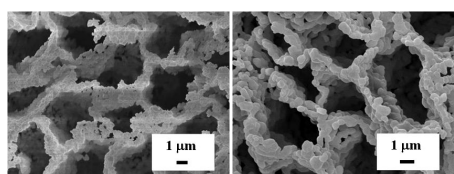


図 9 作製試料の圧縮強度と空隙率および空隙率と収縮率の関係

白金担持ハニカム状アルミナ焼結体

酸化白金は特別な還元雰囲気を用いる必要がなく, 昇温中に自発的な還元が生じるために, アルミナスラリー調整時に酸化白金粉末を添加するだけで, 白金担持ハニカム状ア

ルミナ焼結体を作製することが可能である。図10に、酸化白金粉末をアルミナスラリー（アルミナ粒子径：500 nm）に1 wt%（白金換算）で加え、凍結温度 77K、凍結速度 30 cm/h で作製した試料の SEM 画像 (a) 焼成温度 1373K, b) 焼成温度 1773K) を示す。この図より、酸化白金粉末を添加しても、ハニカム形状が維持されていることが確認できる。また、CO 吸着測定の結果、1373K で焼成した試料に担持した白金微粒子の平均粒子径は 20 nm で、1773K で焼成した試料に担持した白金微粒子の平均粒子径は 15 nm であることから、白金微粒子のシンタリングは起きていないといえる。



a) 1373K で焼成 白金平均粒子径: 20nm
b) 1773K で焼成 白金平均粒子径: 15 nm

図10 白金担持アルミナ焼結体の断面 SEM 画像

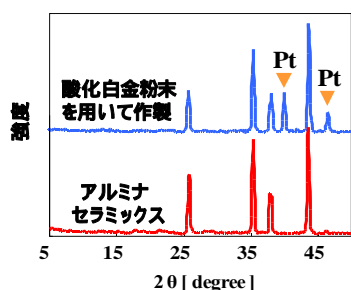


図11 アルミナ焼結体と白金担持アルミナ焼結体の X 線回折パターン

図11に、酸化白金粉末をアルミナスラリーに 10 wt%（白金換算）で加え、凍結温度 77K、凍結速度 30 cm/h で作製した試料の XRD パターンを示す。特別な還元処理を必要とせず、空気雰囲気下で焼成を行うことで、アルミナ粒子の焼結と酸化白金の還元が同時に起こり、白金担持ハニカム状アルミナ焼結体の作製に成功した。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

Hajime Tamon, Keiko Miyamoto, Tetsuo Suzuki and Noriaki Sano, Preparation of Carbon Cryogel Microhoneycomb with Hierarchical Pore Structure by Ice-templating, 10th International Conference on Separation Science and

Technology (ICSST14), 2014/11/1, Nara Prefectural New Public Hall (Nara)

Ryouichi Moriya, Shuhei Okumura, Noriaki Sano and Hajime Tamon, Preparation of Carbon Cryogel Microhoneycomb from Phenol and Formaldehyde by Ice-Templating, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014/11/1, Nara Prefectural New Public Hall (Nara)

田門 肇, メソ細孔性炭素の創製と構造制御, 第 28 回日本吸着学会研究発表会, 2014/10/23, 北海道大学 (北海道・札幌市)

田門 肇, 吸着分離の基礎と吸着材設計の勘どころ, 化学工学会関西支部第 27 回 CES21 講演会, 2015/1/30, 大阪市立大学文化交流センター (大阪府・大阪市)

田門 肇, 鈴木哲夫, 佐野紀彰, 一方向凍結を利用した多孔性材料のマクロ構造制御, 分離技術会年會 2015, 2015/5/30, 明治大学 (神奈川県・川崎市)

田門 肇, 氷に学ぶモノづくり - 氷晶成長を利用した多孔性材料のモルフォロジー制御 -, 徳島化学工学懇話会, 2015/6/19, 徳島大学 (徳島県・徳島市)

Hajime Tamon, Tetsuo Suzuki and Noriaki Sano, Controlling Macroporous Structure of Monolith by Unidirectional Freezing of Hydrogel and Slurry, 20th International Drying Symposium (IDS 2016), 2016/8/7-10, Nagaragawa Convention Centre (Gifu)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

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

なし

(3) 連携研究者

なし