

L207

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

(京大院工) ○(正)田門 肇*・(学) 宮本敬子・(正) 佐野紀彰

1. 緒言

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。演者らは氷晶テンプレート法を有機湿潤ゲルに適用し、マイクロハニカム状カーボン(CMH)の作製に成功している^{1,2)}。しかし、CMHは通常のカーボんクライオゲルと比べてナノ細孔が発達しない欠点がある。本研究では、氷晶テンプレート法を用いて作製したCMHの細孔特性の向上とハニカム内でのシリカゲルの複合化に検討を加える。

2. 実験方法

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、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。さらに、作製したCMHにシリカゾルを減圧下で含浸させ、再び一方向凍結・溶媒置換・凍結乾燥を行った試料も作製した。

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}, ミクロ細孔容積 V_{mic}を求めた。

3. 結果と考察

CMH合成条件の影響

凍結速度を変化させてハニカム開口径が異なるCMHを作製し、CO₂賦活を行ったところ、ハニカム構造を保持し、細孔を発達させることができた。次に、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 CO₂賦活を行ったところ、全ての試料において賦活により細孔特性が向上することが分かった。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1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、メソ孔容積が増加したと考えられる。

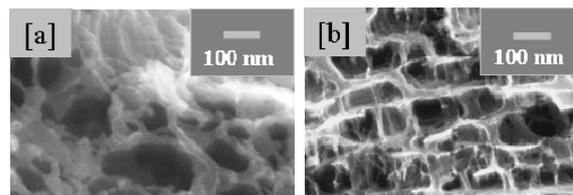


図1 賦活 CMH (R/C=50 で合成 ; burn-off 75%賦活) の SEM 画像 ([a] ハニカム側面, [b] ハニカム壁の断面)

CMH内でのシリカゲルの複合化

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。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することができた。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、73 wt%のシリカを含有する高強度な複合材料を作製できることが分かった。図2は CMH のチャンネル内に微細なチャンネルを持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。

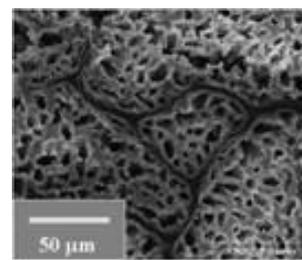


図2 CMH にコロイダルシリカを重合した試料の SEM 画像

文献

- 1) H. Nishihara et al., *Carbon*, **42**, 899 (2004)
- 2) S. Mukai et al., *Carbon*, **43**, 1563 (2005)

*tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp