

フレキシブルな樹脂を原料とした多孔質炭素モノリスの開発

東北大学 材料科学高等研究所 岩村振一郎

Porous Carbon Monolith Prepared from a Flexible Resin

Shinichiro Iwamura

Advanced Institute of Material Science, Tohoku University

多孔質炭素材料は粉末であることが一般的であるが、モノリス化することにより現在難しい様々な応用が期待できる。しかし、各用途に向けて、多孔度と比表面積の最適化が必要であるが、これらを任意に調節することは困難である。本研究では、特殊な条件で作製した微粒子が凝集した構造の柔軟性を有するレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を物理的に圧縮してから炭素化する新規多孔質炭素モノリスを開発した。本手法では圧縮の程度を調節することによりモノリスの多孔度を広い範囲で制御可能であった。この試料はミクロ孔を有する2 μm 程度の粒子から構成されており、圧縮度を変更することでこれら粒子間の空隙サイズが変化していた。圧縮度の増加に伴い、表面積の低下が見られたが、CO₂ 賦活を実施することで高表面積化可能であった。以上より、本多孔質炭素モノリスは多孔度と表面積を独立して制御可能なため、多様な用途に向けて構造の最適化可能であることが期待できる。

While porous carbon materials are typically in powder form, monolithic porous carbons are expected to be used for various applications that are currently difficult to achieve. However, it is difficult to optimize the porosity and specific surface area for each application. In this study, porous carbon monoliths were developed by physically compressing a flexible resorcinol-formaldehyde resin as a carbon precursor, which was prepared under a specific condition and had an aggregation structure of fine particles. The porosity of the monoliths could be controlled in a wide range by regulating the compression ratio. The monolith sample was composed of 2 μm particles with micropores, and the void size between the particles changed by changing the compression ratio. While their surface area decreased with increasing compression ratio, the surface area could be increased by CO₂ activation. In conclusion, the porous carbon monoliths can be expected for various applications because the porosity and surface area can be independently controlled.

1. はじめに

活性炭を始めとする多孔質炭素材料は高い表面積、化学的安定性、電気伝導性などを有することから吸着剤や触媒担体、キャパシタなどの蓄電デバイスの電極材料などに広く用いられている。一般的に多孔質炭素材料は粉末であるため、電極として利用する際にはバインダーを加えた成型が必要であり、粒子間に不要な空隙が存在し、接触界面の電気抵抗が生じてしまう。また、吸着剤等に用いる場合も粉末ではハンドリングに制約が生じるこ

とに加え、分離操作が必要となることも多い。これらの問題の改善には多孔質炭素材料をモノリス化(一体成型)することが有効である。モノリス化することでハンドリング性や電気抵抗の改善が期待できるが、内部への物質拡散性に課題が生じる。そこで、モノリス全体を効率的に用いるためには、表面積に寄与するマイクロ孔(< 2nm)と共に、メソ孔(2-50nm)やマクロ孔(> 50nm)を導入することが有効である。また、多孔質炭素モノリスは一般的にモノリス体の強度や空隙率、細孔径、表面積を独立して制御することが困難であることに加え、実用化のためには生産性の高い手法で製造する必要がある。このため、実用的に活用できる多孔質炭素モノリスはごく一部に限られているのが現状である。

細孔構造の制御性が高く、容易にモノリス体として製造可能な多孔質炭素材料としてカーボンゲルが挙げられる。カーボンゲルは前駆体樹脂であるレゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂調製時のゾルゲル反応の条件を変更することによりメソ・マクロ孔サイズを制御可能であり、炭素化後に賦活処理を施すことで高表面積化も可能である。しかし、カーボンゲルの形状とメソ・マクロ孔構造はRF樹脂調製時に決定するため、ゾルゲル反応に影響を与えるモノリス形状の微細化や原料溶液濃度の大幅な変更は困難である。このため、カーボンゲルの薄膜化や多孔度の制御は困難であり、応用用途に制約が生じている。

本研究では、Stöber法と呼ばれる微粒子作製手法をRF樹脂合成に活用して、多孔度を任意に調節可能な多孔質炭素モノリスの開発を行った。Stöber法では液相中で微粒子を調製する手法であるが、原料溶液の濃度を高くすることで溶液中に分散した微粒子がさらに粒子成長することで、微粒子同士が連結してゲル化して、モノリス状樹脂が得られる(Fig.1)。得られるRF樹脂モノリスは柔軟性を有していることから、外力により任意に圧縮・変形することが可能であり、圧縮した樹脂を炭素化することで、任意の多孔度の多孔質炭素モノリスが得られることが期待できる(Fig.2)。更に、炭素化後に賦活処理を施すことによりマイクロ孔を導入することで表面積の向上も期待できるため、従来法では困難であった高表面積かつ多孔度を任意に調節可能な多孔質炭素モノリスの開発を目指した

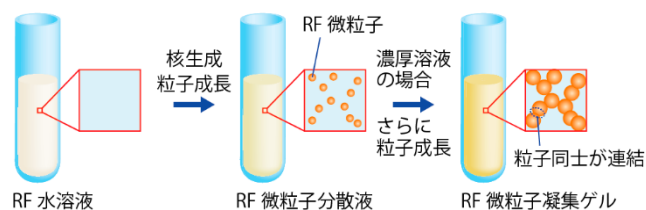


Fig. 1 Preparation process of porous monoliths using the Stöber method.

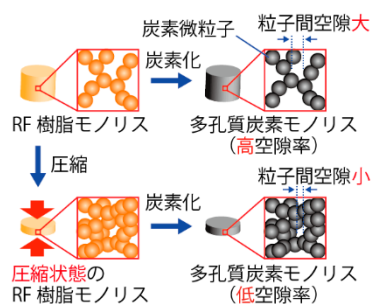


Fig. 2 Process to control porosity of porous carbon monoliths using a flexible RF resin monolith.

2. 実験方法

原料のレゾルシノール(R)とホルムアルデヒド(F)、重合触媒のアンモニア(N)および溶媒の蒸留水(W)をモル比で $R/W=2.0 \times 10^{-2}$ 、 $R/N=4.0$ 、 $R/F=0.50$ 混合し、直径2cm、長さ10cmのガラスチューブに充填・密閉し、30℃で3日間静置することで、ゲル化・エージングさせた。ガラスチューブから取り出して、切断した円筒状試料を軸方向から0～

30MPaの外力で圧縮することで任意の多孔度の試料を作製した。この操作の前後における体積変化((圧縮前体積-圧縮後体積)/圧縮前体積)を圧縮率 X と表記する。圧縮した試料を大気下50°Cで16時間乾燥させることで、任意の空隙率のモノリス体を得た。

これら試料をセラミックス製の焼成ボートに乗せ、石英製の炉心管内部に挿入し、N₂ガスを流通下、1000°Cで1時間電気炉により熱処理することで炭素化させた。得られた試料は圧縮率 X を用いて、「PCM(X)」と表記する。一部の試料についてはさらに20vol% CO₂流通下1000°Cで2時間熱処理を行うことで、賦活による高表面積化を図った。この賦活処理を行った試料は試料名のはじめに「A-」をつけて、「A-PCM(X)」と表記する。

3. 結果と考察

3.1 モノリス状試料の構造

作製したモノリス状試料は、炭素化前のRF樹脂と比べてわずかに収縮しているものの形状を保持したまま炭素化していた。圧縮率の異なる試料のSEM像をFig.3に示す。ここから、いずれの試料も圧縮処理の有無に関わらず、径が約2 μ mの粒子から構成されており、圧縮処理を加えることにより粒子間の空隙が狭まっていることがわかる。本手法で得られるモノリスの密度は未圧縮処理の試料(PCM(0))で0.10g/cm³、最も圧縮した試料(PCM(0.7))で0.43g/cm³となっており、広い範囲で制御することが可能である。これらの試料の空隙率はそれぞれ94%と76%となり、圧縮処理により粒子が連結した構造を保持したまま内部の空隙を約1/4まで低減できたといえる。

圧縮処理条件の異なる試料の

吸着等温線をFig.4に示す。ここから、いずれの吸着等温線もI型であることからミクロ孔のみ存在しており2-200nm以下のメソ孔・マクロ孔はほとんど存在していないことがわかる。このことから、PCM(X)はSEMで観察されたマイクロオーダーの粒子間の空隙が存在することに加え、微粒子内部にミクロ孔が存在する高表面積な炭素材料と言える。また、圧縮処理を加えることにより低相対圧での吸着量が大幅に低減しており、ミクロ孔容積およびBET表面積が半分以下まで小さくなっていた。ミクロ孔は炭素化前の樹脂に

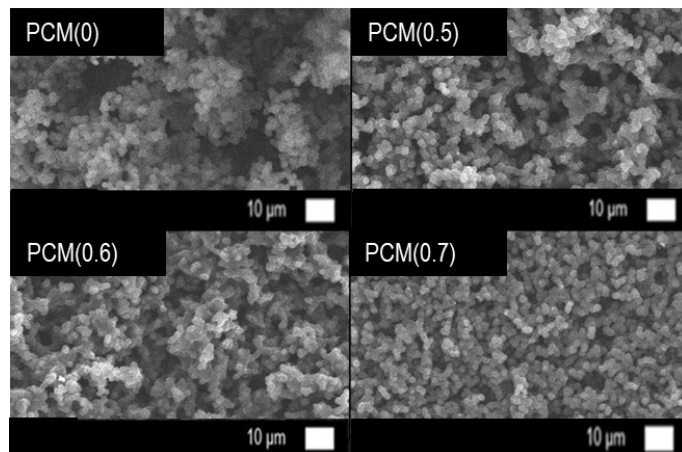


Fig.3 SEM images of PCM(X) with the different compression ratios.

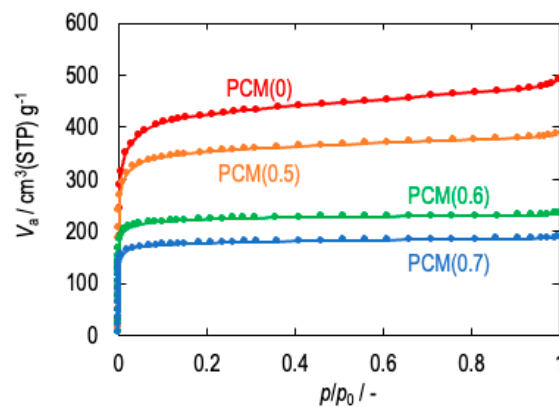


Fig.4 N₂ adsorption isotherms of PCM(X) with different compression ratios.

は含まれず、炭素化時に形成するため、圧縮処理を加えることにより炭素化時の脱ガス挙動が変化したことがマイクロ孔形成に影響を与えたと予想される。

3.2 賦活処理による高表面積化

3.1の結果より本手法で得られる多孔質炭素モノリスは、モノリス体の嵩密度を任意に調節可能であるが、高密度化に伴い表面積が低下するという関係があった。そこで、高密度かつ高表面積なモノリス体を作製するために、炭素化後にCO₂を賦活剤とした賦活処理を実施した。本検討で実施した1000°Cで2hの賦活条件により、圧縮処理の有無に関わらず試料重量が40-50%低下したが、モノリス体の外観にはほとんど変化がなかった。Fig.5に賦活前後のPCM(X)のマイクロ孔容積(V_{micro})とBET表面積(S_{BET})を示す。ここから、圧縮比に関らず、賦活によりマイクロ孔が導入され、表面積が増加していることがわかる。また、いずれの試料もSBETの増加量が約600m²/gでほぼ一定であることから、低密度のモノリス体ほど表面積が高い結果となったが、圧縮による高密度化した試料も1000m²/gを超える表面積が得られたことから、高密度な多孔質モノリスが必要な用途には適していると言える。

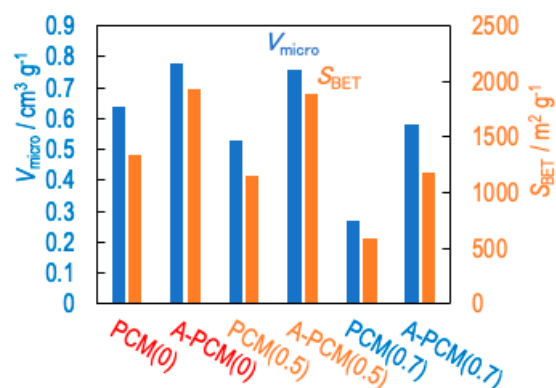


Fig. 5 Relationship between micropore volume (V_{micro}) and BET surface area (S_{BET}) of PCM(X) before and after CO₂ activation.

4. 結論

本研究では、微粒子が凝集して形成した柔軟性を有する樹脂を物理的に圧縮することで多孔度を調節したのちに炭素化することで、多様な嵩密度の多孔質炭素モノリスの開発に成功した。さらに、賦活処理を行うことで、圧縮処理による空隙率制御とは独立して、試料表面積を制御できることが可能であった。本モノリス体は電極材料や吸着材料など用途に応じて最適な多孔度と表面積を任意に調節できるため、現在材料構造の最適化が困難な用途への活用が期待できる。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。