

## 養成技術者の研究・研修成果等

1．養成技術者氏名: 棚池 修

2．養成カリキュラム名: 水素精製用超微細孔性分子篩炭素膜の開発

3．養成カリキュラムの達成状況

本カリキュラムは、改質水素燃料のような混合ガスから容易に水素だけを濾し分け、他の成分を分離除去することのできる超微細孔性分子篩炭素膜をポリイミドフィルムから開発する研究に関連したものであり、ガス分離特性の評価法についての技術習得を行う一方、フェローが元来有しているフッ素化高分子の脱フッ素化技術を用いる新規多孔質炭素作成に関する技術を生かした、従来にないアドバンテージを有した多孔質炭素膜の合成に視点をあてた研究を行っている。ガス分離特性についての技術習得に関するカリキュラムの進捗は順調であり、また、新規多孔質炭素膜作成に関する重要かつ新たな知見も得られている。その一方で、与えているものの、実用上は非常にもろく、実際のガス分離特性の評価には残念ながら不向きであった。そこで、この新しい観点で作成した炭素膜は、細孔の評価・制御に関する基礎科学的観点での研究対象とするほか、現在では、得られた成果のより適切な用途への展開をはかるため、その水素精製以外の産業用途も視野に入れ、新たな実用技術を開拓するという観点での研究開発活動も進めているところである。

4．成果

次世代のクリーン燃料である水素によって稼働する燃料電池自動車に使われる固体高分子型燃料電池においては、燃料中に含まれるわずかな数十ppm程度の微量の一酸化炭素によっても触媒被毒が起り著しく電池性能が劣化する。現在燃料電池自動車においては、ガソリンやメタノールなどを改質器で水素に変換し燃料とする方法が最も実用に近い選択肢となっているが、改質ガス中の一酸化炭素濃度の低減が極めて重要な課題となっている。本研究開発は、改質水素燃料のような混合ガスから容易に水素だけを濾し分け、他の成分を分離除去することのできる超微細孔性分子篩炭素膜をポリイミドフィルムから開発することを目的とし、炭素膜の作成法の検討、細孔の最適化、および、ガス分離特性の評価を行った。特に、フェローが有しているフッ素化高分子の脱フッ素化技術を用いた新規多孔質炭素作成に関する技術を応用し、従来にはないアドバンテージを有した多孔質炭素の合成によって、一般の活性炭に比べて細孔の精密なデザインが要求される分離膜の開発に役

立つ知見を得ることを目的とした。

一般にポリマーを原料に多孔質炭素を作成するには、ポリマーの高温での炭素化、および、賦活による多孔質化というプロセスを踏むが、フェローは熱分解によらない新規な多孔質炭素の作成法として、フッ素化ポリマーの化学的脱フッ素化による低温合成についてこれまでに研究をしている。そこで、この技術を、炭素膜前駆体となるポリイミドフィルム中の水素を全てフッ素で置換したパーフルオロポリイミドフィルムへ適用することで、分子篩炭素膜の作成を検討している。アルカリ金属でパーフルオロポリイミドフィルムを脱フッ素化することで炭素フィルムが得られ、従来の手法よりもきわめて低温(200 )で良性的炭素フィルムを得ることをすでに報告した。そこで今回は、この手法での分子篩炭素フィルム作成における基礎的知見をえるため、多孔体としての評価に重点を置き、その熱処理による細孔制御をおこなった。原料となるパーフルオロポリイミドフィルム(FLUP-PF:NTT製)をナトリウム金属を用いて383Kで脱フッ素化し、さらに希塩酸でフッ化物副生成物を除去して炭素フィルムを得た。さらに、得られた炭素フィルムを純窒素中1000 で熱処理をおこなった。両者の細孔構造を窒素吸着測定によって評価したところ、いずれも吸着等温線はミクロ孔性のもを示し、同じパーフルオロポリマーであるテフロン(PTFE)から作成したものがメソ孔性であったのと対照的であった。直鎖分子でフッ素含有割合の多いPTFEの場合は大量のメソ孔・マクロ孔がミクロ孔とともに存在するのに対し、ポリイミドの場合は、フッ素の割合がPTFEよりも小さく、かつ、芳香環を含んだ平面分子ゆえに、孔のもととなるフッ化物粒子が炭素マトリックス中で大きく成長できず、ミクロ孔ができやすかったのではないかと考えられる。一方、FLUPI由来炭素は熱処理に伴い、BET比表面積は447m<sup>2</sup>/gから1275m<sup>2</sup>/gに上昇した。これは、残留フッ化物や脱フッ素化直後に水洗したことによる残酸素官能基の脱離に伴って高温でガス化が生じ、賦活と同じ効果を示したものと考えられ、単純な熱処理によってミクロ細孔の微調整が可能となることを示すものであった。これらの結果は、従来の高温熱処理による炭素フィルム作成に比べ、極めて低い温度で、かつ、炭素化と細孔の形成を同時プロセスで行うことが可能なことを示している。また、これまでPTFEを出発物質にしてメソ孔性の多孔質炭素を作成した研究例は多いが、分子篩の観点からはむしろメソ孔よりミクロ孔のデザインが重要であるため、この手法でもミクロ孔性炭素を作成できることを示した結果であり、新規な分子篩炭素膜の作成法としての重要な基礎的知見となりうるものである。

多孔質炭素膜の別の新規作成法として、低分子量 PTFE の PVD 蒸着膜の化学的脱フッ素化を検討した。分子量 1 万程度の市販低分子量 PTFE を 300 、10<sup>-2</sup>torr 程度の条件下で物理気相蒸着法(PVD)によって石英ガラス基板上に蒸着・堆積させ、その後カリウム金属で 200 で脱フッ素化・酸洗浄をし、多孔質炭素を得た。ガラス基盤に蒸着された PTFE は分子が基盤に垂直に立った状態で配置されていると見られ、その後の脱フッ素化・フッ化物除去によって、十数ナノメートルの比較的均一な球形のメソ孔を有する多孔質炭素を得ることができた。これは蒸着で基盤に堆積さ

せることによって、PTFE が分子鎖の良配向性と均一な密度を持つように再構築を行うことができ、その後の脱フッ素化反応で生成する孔の元となるフッ化物粒子が PTFE 分子間で均一に分散できたためと考えており、従来バルク状の市販 PTFE を原料に使った場合の細孔径分布に比べて格段の細孔の均一性を達成することができた。しかしながら、現在は緻密な膜としての形態は得られず、多孔質炭素生成物は粉末状になってしまうため、成膜方法の改良が必要となっている。今後 PTFE の強固な成膜の作成を試みることで、分子篩炭素膜としても応用可能な多孔質炭素膜の作成、あるいは、細孔デザインの新規な手法としての活用が見込まれる。

## 5. 成果の対外的発表等

### (1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

投稿準備中

### (2) 口頭発表 (発表済を対象。)

Formation of Carbon by Defluorination of Perfluorinated Polyimide Film, FLUPI-PF

(産業技術総合研究所) 棚池修、羽鳥浩章、山田能生  
炭素国際会議(Carbon2003)、2003年7月、オビエド、スペイン

PTFE の脱フッ素化による多孔性炭素 (6)

-低分子量 PTFE の蒸着と脱フッ素化-

(産業技術総合研究所) 棚池修、吉澤徳子、羽鳥浩章  
(理研) 小林知洋 (アルバック(株)) 高橋善和  
(群馬大学) 白石壮志、大谷朝男  
(福井大学) 山田能生

第30回炭素材料学会年会、2003年12月、千葉

### (3) 特許等の出願件数