

進化した多孔質炭素

—化学的にデザインできるナノスペース—

カーボンナノチューブやグラフェンといったナノサイズの規則構造を持つナノカーボンが科学者の関心を惹きつけてやまないのは周知のとおりである。今回紹介するのはこのナノカーボンではなく、化学的にデザインすることができるナノサイズの空間構造を有する多孔質炭素、すなわちナノスペースカーボンとでもいうべきものである。

ナノカーボンは化学の視点からも興味深い研究対象であるが広大なπ共役系は化学的に取り扱うにはあまり容易な対象とは言い難い。そもそもナノカーボン自体を化学的にデザインして合成することができない。一方、活性炭に代表される多孔質炭素は古くから日用品に利用され身近な存在である。この多孔質炭素が有する細孔内は強い分子ポテンシャル場を有し、通常起こらない化学反応を誘起することができるなど特異な環境であることが知られている。しかし、従来から知られる多孔質炭素の細孔構造は複雑であり、ナノカーボンの合成と同様、化学的な精密な制御は困難である。そのような中で最近注目を集めているのが有機・無機鑄型を用いて合成するメソポーラスカーボンである。メソポーラスカーボンにおいては、鑄型や炭素源を変えたり反応温度など合成条件を制御することにより細孔構造を自在にコントロールすることができる。

【ナノカーボンでつくられたナノスペースカーボン】

鑄型法による多孔質炭素合成の草分けである東北大・京谷らは最近、*Carbon* 誌にゼオライトを鑄型に合成したメソポーラスカーボンの骨格構造を理論計算を駆使して解析した論文を発表した。提案された構造はとてもユニークでフラーレンの一部を切り取ったようなお椀状のバッキーボウル (ball ではなくて bowl) を構成単位としている (図 1)。一見不安定そうに見えるが理論計算によりエネルギー的に安定であることが確かめられている。また、このメソポーラスカーボンに対して行われた XRD、TEM、¹³C NMR、ELNES、Raman 散乱実験の全ての結果をこの構造により説明できるようである。この論文はナノカーボンのネットワークという新しい構造を示したことにとどまらず、これまであまり触れられることのなかった多孔質炭素の骨格構造の解析に新しい手法を提示したという意味で大変意義深いものである。

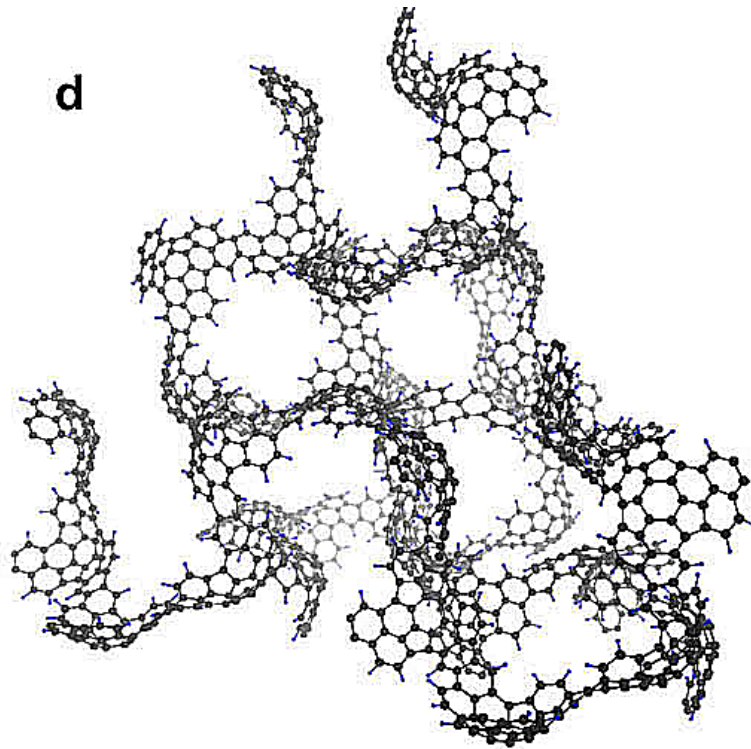


図 1 : ナノカーボンからできたナノスペースカーボン

【進化する鋳型法】

メソポーラスカーボンが一躍脚光を浴びるようになったのは韓国の Ryoo らのグループによるメソポーラスシリカを鋳型とする合成法の開発によるところが大きい。この方法で合成されたメソポーラスカーボンは規則的な細孔配列を有し、その規則性は TEM により美しい規則配列が確認されるだけでなく細孔配列の周期性に起因する X 線回折が観測されるほど秩序だったもので衝撃的でした。このメソポーラスシリカのレプリカ作成法は急速に普及し、さまざまな基礎、応用研究が進められている。しかし、この方法は一旦界面活性剤ミセルを鋳型にメソポーラスシリカを合成し、その合成したシリカを鋳型にするという 2 段階を経る必要がある。近年これを 1 段階ですませようという研究が相次いで発表され注目されている。

阪大の西山らは界面活性剤ミセルを鋳型にし、その周囲に直接炭素源となるポリマー

を組織化する方法を開発した。このポリマーと界面活性剤ミセルの複合体を加熱することで界面活性剤の除去とポリマーの炭素化を行うことができる。この方法はさきのレプリカ作成法に比べると反応工程を大幅に少なくできる。また、レプリカ作成法でできるメソポーラスカーボンはメソポーラスシリカの細孔と骨格を入れ替えたような構造になるのに対し、西山らの手法ではメソポーラスシリカと同等な構造がカーボン骨格で実現できる。メソポーラスシリカはその細孔内に触媒機能を有する官能基を付与したりする試みが多数なされているが、シリカ骨格が絶縁体であるために触媒反応を電気化学的に制御したり、検知したりすることは困難である。導電性カーボンを骨格とするメソポーラスカーボンではこうしたことが可能となり、新たな展開が期待できる。

Scheme 1. Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesoporous Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites, and the Corresponding Ordered Mesoporous Silica and Carbon Frameworks

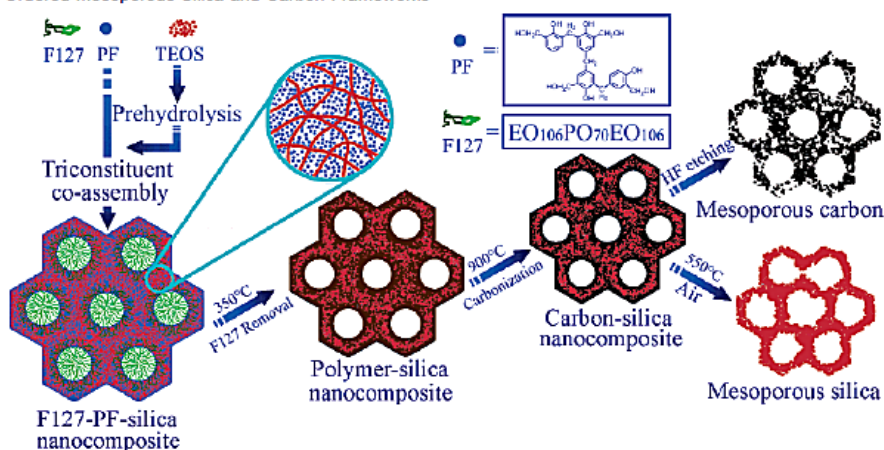


図 2：三成分共組織化法によるメソポーラスカーボン-シリカ複合体の合成

一方、中国の Zhao らは西山らと同様に界面活性剤ミセルを鋳型とし、炭素源とシリカ源を同時に組織化した。つまり、この方法で最終的に得られるのはミセル起源の規則正しい細孔を有し、骨格はシリカとカーボンの複合体から形成される新しい多孔質材料である。この方法の面白い点は生成した複合体を処理することにより、骨格構造に新たな細孔を設けながら単体材料を得られることにある。すなわち、生成した複合体を空气中で焼成することによりカーボンの除去が可能で穴あきシリカを骨格とするメソポーラスシリカが得られる。逆に複合体をフッ酸処理すれば、メソポーラスカーボンを得ることができる。図はこの手法で合成した複合体およびそのフッ酸処理で得られたメソポーラスカーボンの細孔分布を窒素ガス吸着測定より求めたものである。図に示すように複合体にはミセル由来の細孔を示すピークが 1 つ確認できる。一方、メソポーラスカーボンにはこのミセル由来のピークに加え、より小さい細孔を示すピークがある。これは、

シリカを除去したことにより骨格に細孔ができたことを示している。この2つのピーク位置すなわち細孔径とピーク強度すなわち細孔体積はいずれも制御可能である。前者については、例えば界面活性剤のミセルの大きさにより大きい細孔径は制御でき、小さい細孔径は反応条件によりシリカ粒子の大きさを制御することにより変えることができる。また、大小2つの細孔体積のバランスは出発試料であるカーボン-シリカ複合体の組成により制御可能である。つまり、この合成手法によりかなり自在にメソポーラスカーボンの細孔構造を操ることが可能で、目的に応じた構造をデザインすることができ、応用を考える上できわめて大きな前進である。

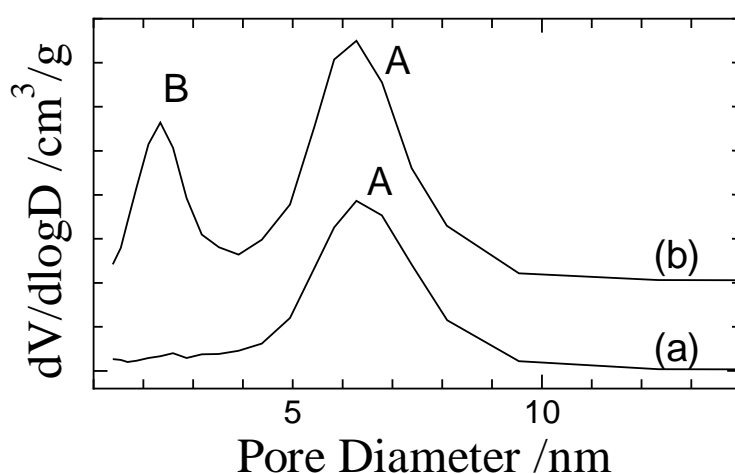


図3：図2の細孔分布

【期待される応用：電池電極、白色発光、触媒】

これまで見てきたように多くのナノスペースカーボンの合成法が開発され、細孔構造もかなり制御できるようになってきた。ナノスペースカーボンの応用についてもさまざまなことが期待されている。すでに紹介したように、細孔空間は特殊な反応場として機能することから選択的な反応を目指した触媒担体として期待される。また、カーボンが導電性を有することからナノスペースをイオン輸送・貯蔵スペースとして利用し電池電極へ応用することも考えられる。私たちは Zhao らの手法を応用しシリカの代わりに TiO_2 をカーボンと複合化させたものについて高速な充放電が可能な Li イオン二次電池負極として機能することを報告した。また、Zhao らの手法により合成した穴あきメソポーラスカーボンは条件により $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える大きな比表面積を有し、高容量電気二重層キャパシタ電極としても期待され、現在その性能評価を行っているところである。私たちはこのような電池電極への応用研究を行っている際、偶然このメソポーラスカーボン-シリカ複合体を酸化処理すると低エネルギー紫外線励起により白色発光する

ことを見出した。蛍光灯を近紫外 LED と白色蛍光体の組み合わせに置き換えるために白色蛍光体の開発研究が活発に行われているが、今回の試料は軽元素だけから構成され希少元素を必要とせず大量合成も可能であり今後の展開が期待できる。

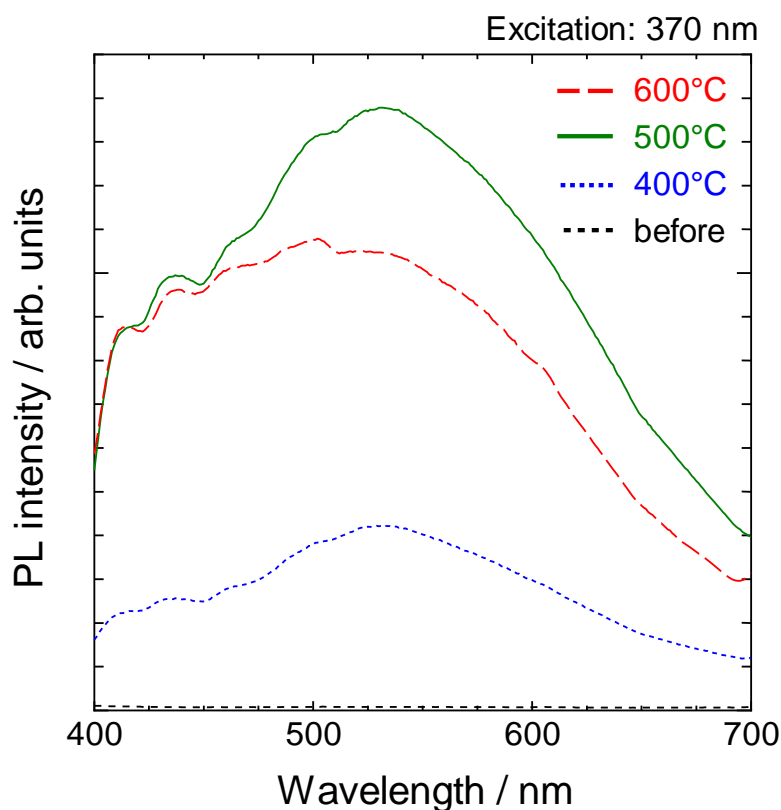


図 4 : 白色発光スペクトル

参考文献

- 1) H. Nishihara, Q. Yang, P. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martinez-Alosano, J. M.D. Tascon, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, *Carbon*, **47**, 1220 (2009).
- 2) R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999).
- 3) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
- 4) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2125 (2005).
- 5) R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11652 (2006).
- 6) H. Li, R. Liu, D. Zhao, Y. Xia, *Carbon*, **45**, 2628 (2007).
- 7) Y. Ishii, Y. Kanamori, T. Kawashita, I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.
- 8) 川崎晋司, 石井陽祐, 岡村光起, 第 36 回炭素材料学会 (2009), 2A06.
- 9) Y. Ishii, A. Matsumura, Y. Ishikawa, S. Kawasaki, to be submitted.