

ソフトテンプレート法による規則性メソポーラスカーボンの合成

Synthesis of ordered mesoporous carbons by a soft-templating method

西山憲和^{a),*}, 田中俊輔^{b)}

Norikazu Nishiyama^{a),*} and Shunsuke Tanaka^{b)}

Ordered mesoporous carbons were synthesized by using an organic-organic self-assembly (soft-templating) method using resorcinol (R) / formaldehyde (F) and triblock copolymer Pluronic F127. A hexagonal mesostructure with channel like pores (COU-1) with a pore size of 4.7–5.8 nm and a 3D wormhole-like mesopore structure (COU-2) with a pore size of 4.8 nm were synthesized using precursor solutions with different mass ratios of F127/RF resin. The mesoporous carbons were activated by using KOH to improve their porosity. The KOH-activated COU-2 carbon showed superior capacitance compared to the COU-2 carbon and a commercial microporous carbon. Ultrathin carbon films with a monolayer of uniform mesopores were also synthesized on a silicon substrate by contacting a triblock copolymer film with a benzyl alcohol vapor followed by carbonization.

KEYWORDS : Mesoporous carbon, Template, Carbonization, Carbon films, Chemical vapor deposition

1. はじめに

ナノ細孔を有する炭素材料は、触媒担体、吸着剤、ナノデバイスなど、その用途開発の進展が著しく、多機能・高性能化がますます追求されるようになってきている。高性能化のための製造技術で特に重要なのが細孔径と細孔構造の制御であり、用途ごとに最適な径の細孔を製造する技術、不必要な径の細孔をできるだけ生成しない技術、および細孔構造を制御する技術の開発が求められている。

アルミニウム陽極酸化膜やゼオライトを鋳型とした炭素多孔体の合成が京谷らにより報告されている^{1)–4)}。鋳型法では薬品などを用いた賦活処理をしなくても高表面積マイクロポーラスカーボンが得られる。その後の鋳型として用いる無機多孔質材料の登場が、鋳型法によるポーラスカーボンの分野に対して大きく影響を与えた。数nmのナノ細孔が規則的に配列したメソポーラスシリカ (MCM-48やSBA-15など) を鋳型としたメソポーラスカーボン (OMSs) の合成がRyooら^{5)–8)} およびHyeonら⁹⁾ から初めて報告された。彼らは、メソポーラスシリカの細孔内に充填した有機化合物を炭素化し、もとのシリカの細孔配列と周期性を反映した構造を有するメソポーラスカーボンを合成した。この手法を無機鋳型法 (ハードテンプレート法) と呼ぶ。その後、数多くの報告が行われ、最近では電気二重層キャパシタ用電極としての関

心が高まってきている。しかしながら、シリカ細孔内への炭素充填にはショ糖などの炭素源を濃硫酸で脱水、炭素化を繰り返す必要がある、さらにシリカの鋳型をフッ化水素酸で除去する必要がある。ハードテンプレート法の問題点として、プロセスが多段階にわたること、および原料コストがかかることが挙げられる。

一方、ポーラスカーボンを合成する手法として有機鋳型を用いる手法が、Daiらによって報告された¹⁰⁾。彼らは、polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) を鋳型に用いることによって孔径34 nmのポーラスカーボンを合成している。その後、われわれは、トリブロックコポリマーPluronic F127を鋳型とし、レゾルシノール (R) /ホルムアルデヒド (F) 樹脂をカーボン源に用いて、数nmの規則的細孔を有するカーボンの合成に成功した¹¹⁾。その後、Zhaoらのグループが、トリブロックコポリマーとフェノール樹脂を組み合わせ、メソポーラスカーボンの細孔構造、形態制御に関して幅広い研究成果を報告している^{12)–15)}。

本手法はシリカ鋳型を用いずに、有機–有機相互作用を利用してメソポーラスカーボンを1段階で合成する手法である。空気焼成することにより、鋳型剤の除去が可能である。無機鋳型を用いる手法をハードテンプレート法と呼ぶのに対し、本手法はソフトテンプレート法と言える。Fig.1に従来法であるハードテンプレート法と本研究のソフトテンプレート法を比較した。1段階合成の基本コンセプトは、(1) 鋳型となる易分解性高分子と難分解性 (熱

* Corresponding Author, E-mail: nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

(平成23年2月14日受理, 平成23年2月16日採択)

a) 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域 : 〒560-8531 豊中市待兼山町1-3

Graduate School of Engineering Science, Osaka University: 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka 560-8531, Japan

b) 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科 : 〒564-8680 吹田市山手町3-3-35

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering, Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University: 3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680, Japan

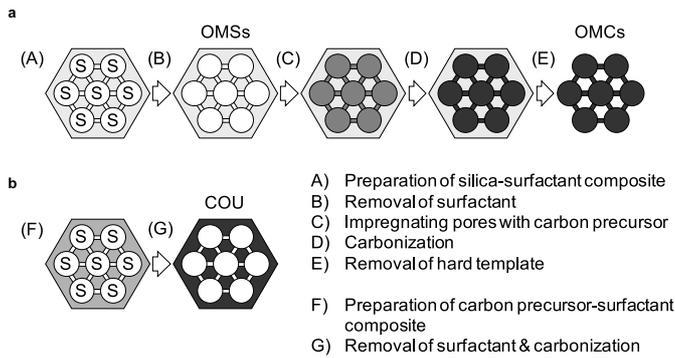


Fig.1 Schematic illustration of the synthesis routes for ordered mesoporous carbons. (a) Hard template method. (b) Soft template method (direct synthesis route).

硬化性) 樹脂との複合体形成, (2) 有機-有機複合体の自己集合化と (3) それに続く易分解性鋳型の除去による規則的メソ孔の生成にある。ハードテンプレート法は多段プロセスであるのに対し, 本手法は, 合成プロセスがシンプルであり, かつ低コストである。これまでわれわれは, ヒドロキシ基を有する炭素源とトリブロックコポリマー系との自己集合体形成を利用してメソポーラスカーボンの合成を行ってきた。本稿では, メソポーラスカーボンの細孔径・細孔構造の制御について, および薄膜合成について紹介する。

2. メソポーラスカーボンの細孔制御, 細孔構造制御

カーボン源, 有機鋳型剤, 重合触媒を含む溶液を室温下にて攪拌混合すると有機-有機複合体が沈殿物として得られる。このポリマーを 200 ~ 300 °C に加熱することによって, 規則的メソ構造を有する有機-有機複合体が形成される。レゾルシノール樹脂は, Fig.2 に示すように折れ曲がったトリブロックコポリマー分子の両端に水素結合により結合しているものと考えられる。レゾルシノール樹脂の中に存在するトリブロックコポリマーは窒素雰囲気下の加熱処理により熱分解し, さらに, レゾルシノール樹脂もガス化するため, メソ孔の壁を形成するカーボンにはマイクロ孔が多く残存する。そのためメソポーラスカーボンは, ミクロ孔-メソ孔の2元細孔構造を有する多孔体となる。

トリブロックコポリマーの中心部には, レゾルシノール樹脂は存在しないため, 細孔となる。本研究では, トリブロックコポリマーに結合するレゾルシノール分子の数によって, 細孔構造および細孔径を制御することが可能であると考え, 前駆溶液に含まれるカーボン源/有機鋳型源のモル比を変化させた¹⁶⁾。合成手順を以下に示す。まず, 有機鋳型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127 と P123, 炭素源としてレゾルシノール (R)-ホルムアルデヒド (F) を用い, 前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成はモル比で 0.0027 ~ 0.012 F127 : 0 ~ 0.0034 P123 : 15 EtOH : 5.6 H₂O : 1.0 R : 0.9 ~ 1.2 F : 0.05 HCl とした。沈殿物を 90 °C で 24 h 程度乾燥した後, 炭素化処理を窒素雰囲気下 300 °C, 400 °C および 800 °C で行った。サンプル名および組成を Table 1 に示す。

300 °C 以上の熱処理においてメソ構造に起因する XRD 回折ピークが観察されたことから, 300 °C で周期構造の形成が始まるこ

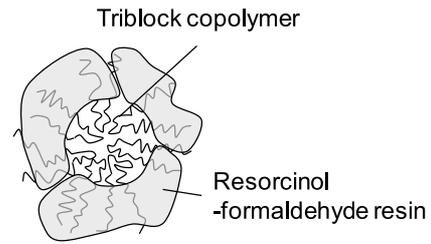


Fig.2 Possible structure of organic-organic assembly composed of triblock copolymer/resorcinol-formaldehyde resin.

Table 1 Synthetic conditions, structures and pore sizes.

Sample	Molar ratios	Structure	d (BJH) (nm)
RF-F127 (1)	F127/R=0.0027	Hexagonal	4.7
RF-F127 (2)	F127/R=0.0054	Hexagonal	5.8
RF-F127 (3)	F127/R=0.0081	Wormhole-like	4.8
RF-F127/P123	F127/R=0.0027 P123/R=0.0027	Hexagonal	6.8

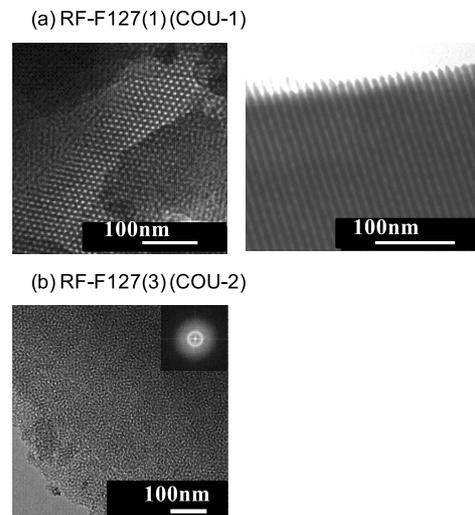


Fig.3 TEM images of mesoporous carbons carbonized at 800 °C.

とが確認された。一方, Pluronic F127 が完全に分解されるのは, 400 °C である。よって, 規則構造が形成される温度に達するまでの鋳型剤ポリマーの安定性が重要であるといえる。今後, 新しい有機-有機複合体の合成を行っていくためには, 有機鋳型剤の耐熱性も考慮しなければならないであろう。

Fig.3 にそれぞれの条件で得られたメソポーラスカーボンの TEM 像を示す。RF-F127 (1) はストレートのチャンネル状細孔がヘキサゴナル構造に並んだ細孔構造, また RF-F127 (3) は三次元に細孔が発達した wormhole-like 細孔構造を有していることがわかる。窒素吸着等温線は, メソポーラス物質に特有の IV 型に分類され, 吸/脱着等温線のヒステリシスが確認された。Table 1 に前駆溶液モル比および構造, 細孔径を示す。本合成法では, 前述したように有機鋳型剤分子の親水性部が水素結合により RF 樹脂と結合し複合体を形成するため, 有機鋳型剤分子とレゾルシノールのモル比が細孔径制御, 細孔構造制御の重要なパラメーターとなる。RF-F127 (1) と RF-F127 (2) の結果から, F127/R のモル比を増加させることによって細孔径が大きくなることがわかった。

しかし、さらにF127/Rのモル比を増やしたRF-F127 (3) では、細孔構造が変化したため、ヘキサゴナル構造の細孔径制御には限界があった。一方、F127とP123の二種類の鋳型剤を用いることで、細孔径は6.8 nmまで大きくすることが可能であった。鋳型剤のモル比を増加させるとチャンネル状細孔のCOU-1から三次元細孔構造のCOU-2に変化した。それに伴い細孔容積も増加した。COU-1は一次元細孔であるのに対し、COU-2は三次元細孔であるため細孔容積が大きくなったと言える。また、相変化の理由としては、細孔の部分に相当する鋳型剤のモル比が大きくなるに従い、鋳型剤の集合体が一次元よりも三次元に連結した構造が立体的要因により安定になるためであると考えられる。

3. メソポーラスカーボンの賦活およびキャパシタ特性

ナノポーラス炭素材料の応用として電気二重層キャパシタ (EDLC) が注目されているが、エネルギー密度を増加させるには二重層面積を広くすればよく、通常電極を多孔化することにより比表面積を増大させる必要がある。さらに、電解質イオンと溶媒分子が移動できる大きさ以上の細孔が必要となる。よって、EDLCの高容量化には、電解質イオンが十分に浸透できるようなナノ細孔を多く含み、かつ、比表面積が大きな多孔質炭素があればよいと考えられている。

本研究では、KOHを用いたアルカリ賦活により、メソポーラスカーボンの表面積を増加させた¹⁷⁾。窒素吸着測定から求めたメソポーラスカーボンおよび市販の活性炭の表面積、細孔径、細孔容積をTable 2に示す。KOH賦活したCOU-2および市販の活性炭

Table 2 Textual properties of the porous carbons.

Sample	S_{BET}^1 (m^2/g)	S_{um}^2 (m^2/g)	d_{BJH}^3 (nm)	V_{meso}^4 (cm^3/g)	V_{t}^5 (cm^3/g)
AC	1047	787		0.24	0.75
K-AC	1464	1085		0.32	1.03
COU-2	694	264	5.5	0.48	0.54
K-COU-2	1685	847	5.5	0.75	0.94

¹Total surface area calculated using the BET method.

²Ultramicropore ($d < 0.7$ nm) surface area calculated using the t-plot.

³Mesopore diameter calculated using the BJH method.

⁴Mesopore ($2 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$) volume calculated using the BJH method.

⁵Total pore volume as the amount of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.99.

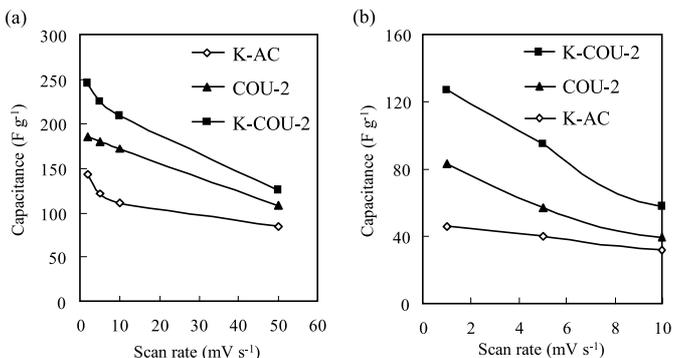


Fig. 4 Capacitance of COU-2, K-COU-2, AC and K-AC in (a) 1 M sulfuric acid aqueous solution and (b) in 1 M Et_4NBF_4 /polypropylene carbonate solution.

(AC) をそれぞれK-COU-2, K-ACとする。ACおよびKOH賦活したK-ACは主にマイクロ孔を有する。KOH賦活を行ってもメソ孔は生成していない。また、COU-2とK-COU-2はどちらも5.5 nmの均一なメソ孔を有する。K-OH賦活によりメソ孔のサイズは変化しなかったが、マイクロ孔の生成により表面積は増加した。

Fig. 4に水系および非水系で測定したK-AC, COU-2, K-COU-2それぞれのキャパシタンスと電流密度の関係を示す。測定には、3極式セルを使用したサイクリックボルタンメトリー法を用いてキャパシタンスを測定した。カーボン質量基準のキャパシタンスは、 $\text{K-AC} < \text{COU-2} < \text{K-COU-2}$ の順に高いキャパシタンスを示した。細孔径0.7 nm以下のウルトラマイクロ孔由来の表面積はキャパシタンスへの寄与が少ないと思われるが、K-ACはウルトラマイクロ孔表面積の全表面積に対する割合が74%と大きい。一方、COU-2およびK-COU-2のウルトラマイクロ孔の割合はそれぞれ38%, 50%と小さく、メソ孔由来の表面積がキャパシタンス向上に寄与しているものと推察される。また、メソ孔の存在により、イオンの拡散抵抗を減少させることによって、高いキャパシタ性能を示したと考えられる。K-COU-2はCOU-2に比べ、マイクロ孔由来の(ウルトラマイクロ孔よりは大きい)細孔を有するため、高いキャパシタンスを得たと考えられる。

4. メソポーラスカーボン薄膜の合成

4.1 レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂

レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を炭素源として一次元チャンネル状メソ細孔を有するカーボン (COU-1) 薄膜を合成した¹¹⁾。粉末合成では、沈殿物が生成するまで攪拌条件下で反応させるが、薄膜合成の場合には重合が進んでいない低粘度の均一溶液を基盤に塗布する。基盤に塗布した後にRF樹脂の重合を進ませることによって、薄膜状連続体が形成される。

各温度で炭素化した生成物のXRDパターンには、 $2\theta = 0.9 \sim 1.3^\circ$ 付近に鋭い回折ピークが現れることから、きわめて高い周期性構造を有することがわかった。炭素化処理温度を高くすると回折ピークが高角度側にシフトしており、周期性構造が収縮していることがわかった。炭素質骨格に含まれるヒドロキシル基が重縮合すること、および炭素化することにより、膜全体に応力がかかる。カーボンは基板に密着しているため基板の表面方向には収縮はそれほど起こらない。一方、垂直方向の収縮率は大きいと考えられる。収縮率については後述する。

窒素吸着等温線を用い、BJH法により算出した平均細孔径は炭素化を400°C, 600°C, 800°Cで行ったCOU-1膜でそれぞれ7.4, 6.8, 5.8 nmであった。また、BET比表面積は624~1354 m^2/g と高い値を示した。FE-SEM観察結果 (Fig. 5) およびXRD、窒素吸着測定の結果、チャンネル状細孔が基盤に平行に配列した構造を有することがわかった。

4.2 ジヒドロキシナフタレン-ホルムアルデヒド樹脂

規則的構造体の耐熱性向上を目的として、カーボン源としてレゾルシノールの代わりに1,5-ジヒドロキシナフタレン (1,5DHN) を用いた例を紹介する¹⁸⁾。ナフタレン環を有するカーボン源は、

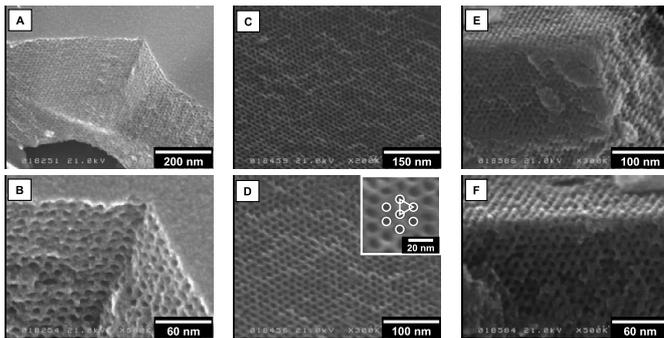


Fig.5 FE-SEM images of carbonized COU-1. The carbonization temperatures were as follows: (A, B) 400 °C, (C, D) 600 °C and (E, F) 800 °C.

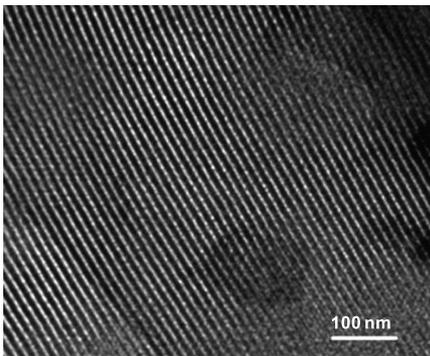


Fig.6 TEM image of D-COU-1

ベンゼン環を有する炭素源に比べ、炭素化の際の収縮率が小さいものと考えた。炭素源としてレゾシノールを用いたときの生成物をR-COU-1, 1,5-DHNを用いたときの生成物をD-COU-1とする。**Fig.6**に示すD-COU-1のTEM像から、800 °Cで炭素化したD-COU-1は、R-COU-1と同じチャンネル状メソ細孔構造を有することがわかる。

生成物の耐熱性を評価するため、窒素雰囲気下で加熱した薄膜の周期構造の層間距離 d 値を測定した。300 °Cの d 値で規格化した d/d_0 の温度依存性を**Fig.7**に示す。どちらの生成物も高温で d 値は減少し、構造収縮が起こるが、D-COU-1はR-COU-1に比べ、周期幅 d 値の収縮が抑えられることがわかった。ナフタレン環を有する1,5-DHNは、ベンゼン環を有するレゾシノールに比べ、炭素化過程における収縮が抑制されることが示された。しかしながら、ジヒドロキシナフタレンのほかの異性体では、規則性の高い有機-有機集合体を得ることが難しい。ヒドロキシナフタレンにかかわらず、レゾシノール、フェノールなど、ヒドロキシ基の数や位置が自己集合体の形成に与える影響についてはまだわかっておらず、今後の課題である。

4.3 蒸気合成法の開発

これまで報告されているソフトテンプレート法は、溶液からポリマーを析出させる手法である。液相法で合成できる膜厚は、数十nm～数 μ mであった。数十nm以下の薄膜の合成には、蒸気合成が適していると考えられる。本研究では、カーボン源としてベンジルアルコール蒸気を用いた蒸気合成法を提案した¹⁹⁾。

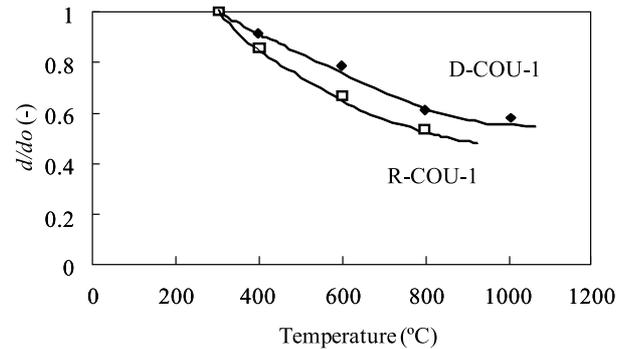


Fig.7 Change in d -spacings under carbonization.

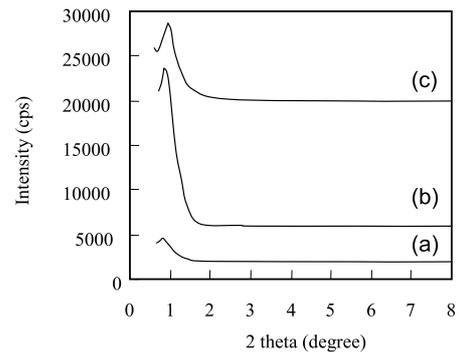


Fig.8 XRD (CuK α) patterns of (a) a triblock copolymer film, (b) a benzyl alcohol vapor-treated film, (c) a carbonized film.

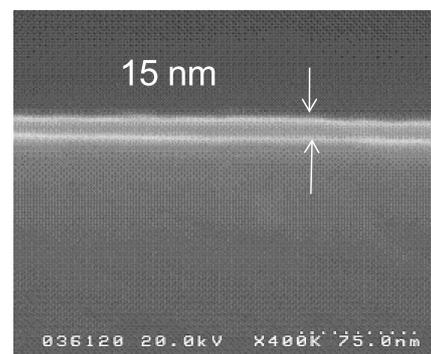


Fig.9 FE-SEM image of the cross-section of the carbon film.

調製法を以下に示す。トリブロックコポリマー Pluronic F127 を用い、モル比 0.008 F127 : 100 H₂O : 33 EtOH : 0.62 H₂SO₄ の前駆溶液を調製した。この溶液をスピコートリングによりシリコン基板上に塗布し、ポリマー薄膜を形成させた。管型反応器を用いた連続流通法により、ベンジルアルコールを窒素ガスとともに300 °Cで1 h 供給した。これらの薄膜を窒素800 °Cにて炭素化し、トリブロックコポリマーを除去してメソポーラスカーボン薄膜を得た。

トリブロックコポリマー薄膜、蒸気合成後の薄膜と炭素化後の薄膜のXRDパターンを**Fig.8**に示す。蒸気合成後、炭素化後においても規則性メソ構造に起因するピークが観察されたことから規則構造が形成されていることがわかった。F127膜内に存在する不揮発性のH₂SO₄が触媒となり、膜内に浸透したベンジルアルコールが反応し炭素骨格が形成したものと考えられる。炭素化前

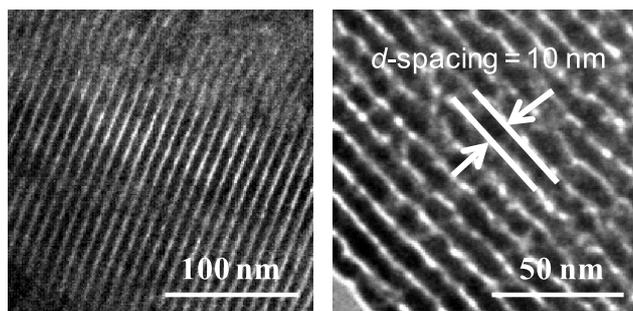


Fig.10 TEM images of the carbon film.

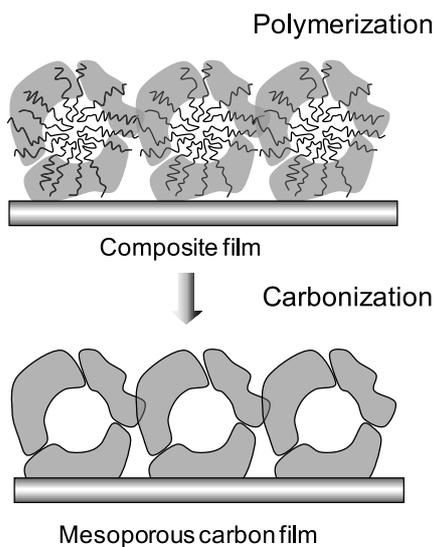


Fig.11 The formation mechanism for the mesoporous carbon film.

の面間隔は10.3 nmであるのに対し、炭素化後の面間隔は9.4 nmであった。蒸気合成法と液相法¹⁸⁾で合成した薄膜の収縮率はそれぞれ9%と24%であることから、蒸気合成法で合成した薄膜は炭素化時の構造収縮が小さいと言える。

Fig.9に示すFE-SEM像から、800℃で炭素化した薄膜の厚さは約15 nmであることがわかった。TEM観察(Fig.10)により、合成したカーボンにはチャンネル状細孔構造であることがわかった。TEM(面間隔10 nm)、XRD(面間隔9.2 nm)とFE-SEM(膜の厚さ15 nm)の結果により、合成したカーボンのメソ細孔はFig.11に示すように1層並んでいると思われる。本合成では、合成時間1 hで、単層の有機-有機複合体が形成されたが、ベンジルアルコール蒸気の浸透量は時間とともに増加し、それに従い膜厚も増加することが膜断面のFE-SEM観察により確認された。規則構造をとる構造体は、短い反応時間ではできておらず、さらに長い反応時間では規則構造が崩れてしまう。つまり、トリブロックコポリマー仕込み量とベンジルアルコール蒸気の浸透量との比が最適な値になったときに規則構造が形成されると考えられる。今後、トリブロックコポリマーの塗布量を調製することによって、1層か

ら数層まで層単位の精密な制御が可能となるものと考えている。

5. おわりに

本稿では、ソフトテンプレート法を用いた規則性メソポーラスカーボンの粉末および薄膜合成について述べた。しかしながら、ソフトテンプレート法(有機鋳型剤)を用いた規則性メソポーラス材料の合成に関する報告例としてはシリカに関するものが圧倒的に多い。熱収縮の際の規則構造の安定性がシリカに比べて低く、現段階では細孔構造や細孔径の制御はまだ十分にできない。しかしながら、炭素源および有機-有機相互作用のバリエーションを考えると有機-有機複合体を利用したカーボン多孔体の合成はこれから大きく展開する可能性を秘めている。今後、メソポーラスカーボン合成にかかわる「サイエンス」とそれらを用いた材料開発にかかわる「テクノロジー」の発展に期待したい。

文献

- 1) T. Kyotani, L. Tsai and A. Tomita, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1427-1428.
- 2) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita, *Chem. Mater.* **9** (1997) 609-615.
- 3) Z. Ma, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Commun.* (2000) 2365-2366.
- 4) Z. Ma, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4413-4415.
- 5) R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7745-7746.
- 6) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10712-10713.
- 7) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169-172.
- 8) J. S. Lee, S. H. Joo and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1156-1157.
- 9) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Chem Commun.* (1999) 2177-2178.
- 10) C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 5785-5789.
- 11) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Chem. Commun.* (2005) 2125-2127.
- 12) F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13508-13509.
- 13) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7053-7059.
- 14) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Zhao, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4447-4464.
- 15) Y. Huang, H. Cai, T. Yu, X. Sun, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Asian J.* **2** (2007) 1282-1289.
- 16) J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Micropor. Mesopor. Mater.* **118** (2009) 218-223.
- 17) J. Jin, S. Tanaka, Y. Egashira and N. Nishiyama, *Carbon* **48** (2010) 1985-1989.
- 18) F. H. Simanjuntak, J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Carbon* **47** (2009) 2531-2533.
- 19) J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Chem. Commun.* (2009) 1371-1373.