総 説

鋳型法によるナノカーボンの合成とその応用

京谷 隆

東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Synthesis of Nano-Carbons by the Template Method and their Applications

Takashi Kyotani

Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.

Received May 12, 2004

SYNOPSIS

Using uniform nano-channels of aluminum anodic oxide film as a template, uniform and unique multiwalled carbon nanotubes can be synthesized with a selectivity of 100%. This technique allows one to precisely control the diameters and the length of nanotubes. Moreover, this method makes them possible to chemically-modify only the inner surface of carbon nanotubes and to prepare carbon nanotubes with double coaxial structure of heteroatom-doped multiwalls. Metal or metal oxide filled nanotubes can also be synthesized by this method and highly-crystallized inorganic nano-rods or nano-ribbons can be fabricated using the cavity of the carbon-coated nano-channels as a reaction field. In addition to one dimensional nano-carbons like carbon nanotubes, unique nano-porous carbon can be prepared by the template technique. Micro and mesoporous carbons with surprisingly regular ordering can be synthesized using zeolite and mesoporous silica templates, respectively. In this review, we introduce such template-mediated approach and highlight how useful and versatile the template technique is for the production of nano-carbons.

KEY WORDS

template technique, carbon nanotube, metal nano rod, microporous carbon, mesoporous carbon

1 緒 言

ダイヤモンドなどを除いて、カーボンの構造は基本的には多環芳香族分子の集合体であると考えてよく、分子の形やその集合様式の違いによって、カーボンの驚くべき多様性が生まれる。したがって、このような巨大分子の形や集合状態をナノレベルで制御することができれば、ユニークな構造をもち今までにない高い性能を示すナノカーボン材料を作り出すことが可能となる。本稿ではそのような精密制御法の1つとして「鋳型法」を紹介する。

鋳型炭素化法は、無機物の制御された空間内で有機物の炭素化を行った後、鋳型である無機物を除去することでカーボンを得る方法である。この方法では使用する鋳型の種類や構造を変化させることによりカーボン構造のナノレベルでの制御が可能となり、通常の方法では得られないユニークな構造のナノカーボンをつくることができる。ここでは、1次元鋳型を用いたカーボンナノチューブの合成と、3次元鋳型による多孔

質カーボンの合成について述べる。

2 1次元鋳型を用いたカーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブの製造法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、炭化水素触媒分解法などが知られているが、どの手法においてもチューブ径や長さなどを自在に制御することは簡単ではない。しかし、もしサイズを自在に制御する1次元ナノチャンネルを鋳型としてカーボンナノチューブを合成することができれば、鋳型のサイズを変えることでナノチューブの径や長さの精密制御も可能となる。このような1次元状のナノチャンネルをもつ物質の1つとしてアルミニウム陽極酸化皮膜がある。陽極酸化皮膜には膜面に垂直に均一なナノメートルスケールの直線状細孔が多数貫通しており、陽極酸化時の電解条件を変化させることで細孔径、細孔密度、細孔の長さを容易に制御することができる。アルミニウム陽極酸化皮膜の細孔を鋳型とすることで、高分子、金属あるいは

は金属化合物のナノチューブやナノワイヤなど数多くの1次元ナノ物質が作られているが、炭化水素ガスの化学気相析出(CVD)によりカーボンナノチューブの合成も可能となる。この鋳型を用いたナノチューブの合成法はサイズの精密制御だけでなく、他の方法には真似の出来ない実に様々な構造制御を可能にする。

2.1 鋳型法によるカーボンナノチューブの合成^{1,2)}

アルミニウム陽極酸化皮膜を鋳型としたカーボンナノチューブの合成方法は以下の通りである。まず、陽極酸化皮膜を反応管に入れ、800℃程度の温度でプロピレン(C_3H_6)などの炭化水素ガスを流す。一般に炭化水素ガスは高温になると気相中で分解し、熱分解カーボンとして陽極酸化皮膜の外表面および細孔内壁に堆積する。陽極酸化皮膜の表面は炭素堆積に対して強い触媒作用があり、このため鋳型細孔内のナノ空間においても細孔内壁への均一なカーボン堆積が可能となる。このようにして生成したカーボン被覆陽極酸化皮膜をフッ酸あるいは濃厚アルカリ溶液で処理する。陽極酸化皮膜は無定形のアルミナ(酸化アルミニウム)なのでフッ酸あるいはアルカリ処理で容易に溶解し、堆積したカーボンが不溶分として残る。Fig.1にこの実験スキームの概略を示す。この図から、カーボンが直線状細孔の内壁に均一に堆積すれば、束状のナノチューブが処理後の不溶分として取り出せることがわかるだろう。また、この方法では金属触媒が必要で無いことも大きな特徴である。

Fig.2に細孔径30 nmと230 nmの陽極酸化皮膜から調製したカーボンの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。どちらの場合も均一なチューブ状のカーボンのみが観察され、その外径は鋳型として使用した陽極酸化皮膜の細孔径にほぼ等しい。また、Fig.1(a)と(c)では長さ70 μm 程度の束状になったカーボンチューブが認められ、この長さは使用した陽極酸化皮膜の厚さに等しい。陽極酸化皮膜の外表面にもカーボンが堆積したため、チューブ同士がその端部でつながっている。Fig.2(b)と(d)のようにチューブが1つ1つ独立で観察できたのは、フッ酸処理の攪拌中に束状のものからチューブが1本1本取れていったためと考えられる。

以上から、本法により選択的にカーボンチューブのみを合成することができ、しかもチューブの径と長さはそれぞれ鋳

型となる陽極酸化皮膜の細孔径と厚さを変化させることで制御できることが明らかとなった。

2.2 カーボンナノチューブの化学修飾と透過膜としての利用

カーボンナノチューブの表面にホウ素、窒素、酸素などのヘテロ原子を導入することで、性能の向上のみならず新機能の発現も期待できる。そのため、ナノチューブの化学修飾に関する研究が盛んに行われている。鋳型法により合成したナノチューブも化学修飾することは容易であり、しかも鋳型法ならではの細かい芸当ができる。鋳型法からのナノチューブの特徴の一つは両端が開いた構造をしていることである。したがって、反応物質をチューブ内部に導入するのは閉口構造のアーク放電法からのものに比べてきわめて容易である。また、鋳型を除去する前の複合体の段階で化学修飾の処理を行えば、チューブの内部だけを選択的に改質することができる。たとえば、以下のような方法で簡単にナノチューブの内面だけに酸素原子を導入することができる³⁾。

まず、アルミニウム陽極酸化皮膜上でプロピレンCVD(800℃)を行い、炭素被覆陽極酸化皮膜複合体を調製する。この複合体を20wt%硝酸中で6時間環流処理をして、複合体の細孔内表面に含酸素官能基を導入する。その後、複合体から鋳型であるアルミナをアルカリ処理により溶解除去して、カーボンナノチューブを取り出す(Fig.3)³⁾。カーボン表面を酸化する方法はいくつかあるが、硝酸処理はその中でも最も強力な方法の一つで、とくにカルボキシル基を導入するのに効果的である。Fig.3からわかるように、複合体の段階で処理を行うので、複合体の外表面と細孔の内壁、つまりナノチューブの内表面が酸化される。しかし、チューブの外側は鋳型のアルミナで覆われているので、酸化されない。つまり、この方法を利用することでチューブ内表面だけを選択的に酸化でき、外表面は疎水性を保っているが内表面はそれより親水性が高い特殊な表面特性をもつナノチューブが合成できる。

酸化処理だけでなく、内表面のフッ素化も行える。フッ素

Fig.1 Synthesis processes of the carbon nanotubes using aluminum anodic oxide film as a template.

Fig.2 SEM photographs of the carbon nanotubes prepared using aluminum anodic oxide film with a channel diameter of 30 nm (a, b) and 230 nm (c, d).

Fig.3 Selective oxidation of the inner wall of the carbon nanotubes.

Fig.4 Plot of separation factor against ethanol concentration for the pervaporation separation of water/ethanol mixture (25 °C).

処理は 50 ～ 200 °C の温度範囲で 0.1 MPa のフッ素ガスと炭素被覆陽極酸化皮膜複合体を数日間反応させることで行う。その後、フッ酸で鋳型を溶解除去することでフッ素化したナノチューブを取り出す⁹⁾。この場合は内面が外面より疎水性の高いナノチューブとなる。

炭素被覆陽極酸化皮膜複合体は膜面に対して垂直にナノメータオーダーの細孔が貫通しているので、化学的安定性の高い透過膜としても利用できる。水/エタノールの浸透気化実験を酸化およびフッ素化処理した複合体を用いて行った例を紹介する⁹⁾。浸透気化実験では膜の片側を所定濃度のエタノール水溶液に接触させ、もう一方の側を減圧状態に保つ。そうすると、溶液が気化して膜を透過していく。その際の透過の程度が水とエタノールで大きく違えば、この二つの成分のうちどちらが多い濃縮液を得ることができる。実際の実験では透過側を 100 Pa 以下に保っておき、透過蒸気を液体窒素で

Fig.5 Schematic illustration of the synthesis of the carbon nanotubes with double coaxial structure of N-doped and undoped multiwalls.

トラップした。つぎにガスクロで供給液と透過液中のエタノール濃度を測定し、エタノールに対する水の分離係数 $\alpha = (Y_{H_2O}/Y_{EtOH})/(X_{H_2O}/X_{EtOH})$ を求める。ここで X, Y はそれぞれ供給液と透過液の濃度である。Fig.4 に各複合膜の分離係数の供給液濃度に対する変化を示す。未処理膜と硝酸処理膜はどの濃度においても供給液濃度と透過液濃度は等しく ($\alpha = 1$)、水とエタノールの分離は起こらなかった。フッ素処理した複合体については、エタノール濃度が高い領域において、 α が正の値で透過液のエタノール濃度が供給液の濃度より低いことがわかった。つまり、この領域ではフッ素処理膜は水選択透過膜であった。フッ素処理により疎水化したチューブの内面を水が選択的に透過した理由は明らかではないが、内面と相互作用の少ない水の方がエタノールに比べて膜を通過しやすいのかもわからない。どちらにしても、内面フッ素化ナノチューブは通常のナノチューブとはかなり性格が異なることだけは確かである。

2.3 二重構造カーボンナノチューブの合成

鋳型法を利用すれば外側と内側で組成の異なる二重構造のナノチューブの合成も可能となる。その合成プロセスを Fig.5 に示す。この場合、用いた原料はプロピレンとアセトニトリル (CH_3CN) であり、前者からは純カーボンが、後者からは窒素を含んだカーボンが堆積する。まず、細孔径 30 nm の陽極酸化皮膜に 800 °C、2 時間の条件でプロピレンの CVD を行い、さらに、800 °C、5 時間でアセトニトリルの CVD を行うことでカーボン被覆陽極酸化皮膜複合体を調製する。その後、この複合体をアルカリ処理することでアルミナを除去しナノチューブを得る⁹⁾。Fig.5 から 1 段目の CVD で純カーボン層が堆積し、2 段目の CVD で窒素を含んだカーボン層が純カーボン層の上に堆積することが理解できる。Fig.6 にプロピレンだけの CVD およびプロピレンとアセトニトリルの 2 段階 CVD により調製したカーボンの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。どちらの場合も均一なサイズのナノチューブが生成し、プロピレンだけから調製したナノチューブの壁の厚さは 2.5 nm であり、2 段階目の CVD により壁の厚さは 4.4 nm まで厚くなっ

Fig.6 TEM images of the carbon nanotubes prepared by the propylene CVD (a) and the two-step CVD (b).

Fig.7 Introduction of foreign materials into the cavity of the carbon nanotubes.

た。もちろんチューブの外径は変化していない。元素分析によると、プロピレンCVDからのナノチューブは当然の事ながら全く窒素を含んでいないが、2段階CVDを施したものの窒素含有量は3.2%である。このように、2段階CVD法で純カーボン層が外側で、窒素を含んだカーボン層が内側になった二重構造のナノチューブを合成することができる。さらに、CVDの順序を逆にすれば、窒素を含んだカーボン層が外側で、純カーボン層が内側のナノチューブもつくることができる。

このように鋳型法を利用すれば、ナノチューブ中の窒素原子の分布あるいは位置を精密に制御することができる。さらにホウ素原子を含むカーボン層をCVD法で堆積させることもすでにできるようになれば、一本のチューブでホウ素を含むp型のカーボン層と窒素を含むn型の層を同心円状に接合させることが可能となる。このような精密に構造が制御されたナノp-n接合の構築は、従来までのナノチューブ製造方法であるアーク放電法や炭化水素触媒分解法では困難であり、鋳型法により初めて実現させることができる。

Fig.8 TEM images of the carbon nanotubes including Fe_3O_4 nanocrystals and NiO nano-ribbons.

2.4 カーボンナノチューブ内部への異種物質の挿入

カーボンナノチューブのナノサイズの空洞内に他の物質を充填すれば、今までにない新しい性質や構造を示す可能性がある。そのため、カーボンナノチューブ内に金属などの異種物質を導入し1次元ナノ複合体を合成しようとした試みは今までも数多くあるが、ナノチューブの外部にも異種物質が付着し、内部だけに挿入することは困難であった。しかし、鋳型法を利用すれば、種々の異種物質をさまざまな形状でカーボンナノチューブの内部だけに挿入させることが可能になる。つまり、Fig.7に示すように、炭素/アルミナ複合膜の段階で異種物質を担持した後、鋳型を溶解除去すれば、必然的にナノチューブの内部だけに異種物質は存在することになる。このような方法でFe, Niを担持した例を紹介する。

FeおよびNiはそれぞれフェロセン($\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$)あるいはニッケロセン($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$)を昇華させ、複合膜を入れた反応管中に水素流とともに導入し、275~500°Cで熱CVDを行うことで担持した。それぞれの場合のTEM写真をFig.8に示す。Feではチューブ内部に数十nm程度のナノ粒子として存在しており、各粒子の結晶性は非常に高く、そのいくつかは単結晶のように見える。電子線回折からこれらの粒子は酸化鉄(Fe_3O_4)と同定できた⁷⁾。Niの場合は驚くべき事に直径約20nmのナノチューブ内部に直径4nm、長さ約500nmの一本のワイヤが観察できる。このワイヤ状のものはNiOの細長いリボンであり、ほぼ単結晶である。しかも、その(111)面はリボンの長軸に平行であることが分かった^{8,9)}。その後の詳細な分析から、FeとNiの場合にこのような結晶性の極めて高い酸化物がナノチューブ内部に生成したのは、鋳型であるアルミナ皮膜除去のために行ったアルカリ処理が原因であることが明らかとなった⁹⁾。フェロセンあるいはニッケロセンの熱CVDでチューブ内部に生成した金属は空気に暴露することで酸化物となり、さらにオートクレイブ中のアルカリ処理で酸化物が溶解し、その後再析出することで高い結晶性をもつに至ったと考えられる。つまり、ナノチューブ内部で金属酸化物の水熱反応が起こったと結論できる。この事実はカーボンを堆積させた陽極酸化

皮膜の直線状ナノ細孔は水熱合成のような苛酷な条件の反応場として利用することができることを示している。

そこで、NiやFeの硝酸塩をカーボン被覆陽極酸化皮膜複合体に含浸担持し、アルカリ処理することでアルミナ鋳型を除去するとともに細孔内部の硝酸塩を水熱処理した。その後、カーボンナノチューブを空気で酸化除去することで、チューブ内部にあった水熱処理物を取り出した。Niの硝酸塩から生成物のSEM写真をFig.9に示す¹⁰⁾。均一なサイズのナノロッドが観察され、その径はナノチューブの内径に等しく25 nmであった。また、電子線回折からこれらのナノロッドはNiOの単結晶であることが分かった。このように本法は単結晶の無機ナノロッドあるいはナノワイヤを合成するのに非常に有効な方法である。

3 3次元鋳型を用いた多孔質カーボンの合成

活性炭に代表される多孔質カーボン材料を特徴づけているのは、構造中に存在している様々な大きさの細孔の存在とそれに起因する大きな表面積である。とくに、径2 nm以下のマイクロ孔と径が2～50 nmのメソ孔の存在が吸着作用の源であり、多孔質カーボンの触媒材料としての性能や特性を支配しているといっても過言ではない。したがって、多孔質カーボ

Fig.9 SEM images of single crystal NiO nanorods liberated from carbon nanotubes.

ンの高性能化を計り新しい機能を発現させるためにはマイクロ孔とメソ孔の制御がまず第1に重要である。カーボンの細孔は、ゼオライトのような規則的な結晶構造に由来する均一な細孔とは違い、カーボン構造そのものが複雑であるため本質的に不均一である。そのため、細孔構造を自在に制御することは簡単ではない。鋳型法では、無機鋳型の制御された構造の規則性や秩序性を生成するカーボンの構造に活かすことができる。したがって、この方法を利用すればカーボンの細孔構造の精密制御も可能となる。本節では鋳型法によるカーボンマイクロ孔とメソ孔の制御の試みについて紹介する。

3.1 ゼオライト鋳型によるマイクロ孔の制御¹¹⁻¹⁵⁾

ゼオライトは分子レベルで制御された規則的な3次元細孔をもっている。したがってゼオライトの細孔を炭素化の場として利用すれば、ゼオライトの規則的な構造を反映した多孔質カーボンをつくることができる。具体的にはつぎのような方法でゼオライトの細孔中にカーボンを充填する。使用するゼオライトはY型ゼオライトで、フルフリルアルコールをゼオライトに含浸した後、ゼオライト細孔内でフルフリルアルコールを熱重合する。つぎに、このゼオライト複合体を高温(700℃程度)まで昇温し内部の重合物を炭素化させるとともに、同時にプロピレンを流通させることでゼオライト細孔内にさらに熱分解カーボンを堆積させる。その後、不活性気体中で高温(900℃程度)処理を行う。このようにして得られたカーボン/ゼオライト複合体をフッ酸および塩酸で処理してゼオライトを溶解除去することでカーボンを取り出す。

合成したカーボンと鋳型のY型ゼオライトのXRDパターンをFig.10に示す。Y型ゼオライトにはその規則構造に由来する多くの鋭い回折ピークが観察される。一方、カーボンにはY型ゼオライトの(111)面からのピークと同じ位置に鋭いピークが現れ、このカーボンが距離約1.4 nmの長周期規則性を有していることがわかる。しかし、この鋭いピーク以外には回折ピークはなく、通常のカーボンによく見られる25°付近のブロードな回折も現れない。このことから、このカーボンには炭素六角網面の積層がほとんどないといえよう。

Fig.10 XRD patterns of zeolite Y and the carbon prepared using zeolite Y as a template.

Fig.11にこのカーボンのTEM写真とこの視野の電子線回折パターンを示す。TEM写真には約1.4 nmの間隔の規則的なアレレイ構造が観察でき、回折パターンにはこの配列に由来する2対の回折スポットが現れている。この規則的な配列構造はY型ゼオライトの{110}面上のスーパーケージの並び方と同じであり、回折パターンはY型ゼオライトの{111}面の晶帯軸 $\langle 110 \rangle$ 方向における回折と同一である。したがって、この方法で合成されたカーボンにはY型ゼオライトの $\langle 110 \rangle$ 方向に平行な面の規則性、とくにスーパーケージの並びに直接対応する{111}面の規則性が転写されていることがわかる。

Fig.12にこのカーボンの -196°C における N_2 吸着等温線を示す。等温線は典型的なI型であり、ミクロ多孔性であることがわかる。BET法により求めた比表面積は $3600\text{ m}^2/\text{g}$ ときわめて大きい値である。また、ミクロ孔容積は 1.5 cc/g と非常に大きい、ほとんどメソ孔はない。高比表面積の活性炭であるKOH処理炭(AX21, Anderson Dev. Co.)と活性炭素繊維(A-20, 大阪ガス株)の等温線をFig.12に併せて示す。これらの活性炭の等温線もI型であるが、ゼオライト鑄型からのカーボンの方が低相対圧域での等温線の曲がり方が急である。このことは、ゼオライト鑄型からのカーボンの細孔構造がAX21やA-20に比べて均一で、ミクロ孔の細孔径分布が狭いことを示してい

Fig.11 TEM image and electron diffraction pattern of the carbon obtained from zeolite Y as a template.

Fig.12 Nitrogen adsorption isotherms (-196°C) of the template carbon and two other types of high surface area carbons.

る。このような均一な細孔構造を保っているのは、このカーボンがゼオライト構造を反映した規則的な構造をしているためであろう。

この方法で合成した規則的な3次元ナノアレレイ構造を有する多孔質カーボンは大きな表面積をもつがメソ孔はほとんどなく、均一なミクロ細孔構造している。このような構造は触媒材料として魅力的であるばかりでなく、メタン吸蔵のための吸着剤としても最適である。また、大容量の電気二重層キャパシタの電極材としても期待できる。また、その特異なナノ構造のため強磁性が発現することが確かめられている¹⁶。

3.2 メソポーラスシリカ鑄型によるメソ孔の制御

上で述べたように、規則的な3次元ミクロ孔を有するY型ゼオライトを鑄型として利用することで、規則的なミクロ孔をもつ大表面積多孔質カーボンを合成できる。一方、ゼオライトより細孔径が大きいメソポーラスシリカを鑄型とすれば、メソ孔をもつ多孔質カーボンを合成することができる。MCM-48とMCM-41は規則的な細孔をもつメソポーラスシリカの代表例であり、どちらの場合も細孔径は $2\sim 5\text{ nm}$ で、MCM-48は規則的に交差した3次元状の細孔構造、MCM-41は直線状細孔を有している。これらのシリカの細孔に次のような方法で炭素を充填する。シリカをショ糖と硫酸の水溶液に含浸し、細孔内のショ糖を 900°C で炭素化した後、アルカリ処理でシリカを溶解除去しカーボンを取り出す¹⁷。あるいは、メソポーラスシリカを AlCl_3 で処理することで酸触媒能をもつAlサイトを導入してから、フェノールとホルムアルデヒドを減圧下で細孔内に充填する。その後、細孔内で重合、炭素化を行い、フッ酸処理により細孔内のカーボンを取り出す¹⁸。

どちらの場合でも、MCM-41を鑄型とした場合にはXRDで鋭いピークを示さない無定形のカーボンとなったが、MCM-48の場合はカーボンの規則的な構造に由来するXRDピークが低角側に観察された。Fig.13にその結果を示す。取り出され

Fig.13 XRD patterns of MCM-48 and the carbon prepared using MCM-48 as a template.

たカーボンにはMCM-48の(210)面に対応すると思われるピークとともにMCM-48には存在しないピークが1.4 μ mに現れている。つまり、このカーボンは長周期の規則構造を有するが、それは鋳型の構造を完全に反映したものではないことを示している。これはMCM-48の溶解過程で何らかの構造変化が生じたためであると考えられる。Fig.14にこのカーボンの-186 $^{\circ}$ CのAr吸着等温線とそれから求めた細孔径分布を示す。相対圧が0.3付近で等温線にステップが観察され、均一なメソ孔があることがわかる。Ar吸着により求めたカーボンの表面積は1380 m^2/g であり、細孔径分布から規則構造に由来する単分散な3 nmのメソ孔と0.5~0.8 nmのミクロ孔が存在していることがわかった。

メソポーラスシリカとしてMCM-48以外にも、SBA-1, SBA-15, HMSなどを鋳型として利用でき、同様な方法で均一なメソ孔をもつ多孔質カーボンを合成できる¹⁹⁾。これらのメソポーラスシリカは界面活性剤の規則的なミセル構造を鋳型にして合成されており、界面活性剤の鎖長を変化させれば、その結晶格子のサイズや細孔径を制御できる。しかし、生成してくる多孔質カーボンの細孔径を制御するには、シリカの細孔径でなく細孔を形成している壁の厚さを変化させる必要がある。MCM-48ではこのような壁の厚さの制御はむずかしいが、界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンと非イオン系であるポリエチレンオキシドを使い、これらの割合を変化させることで壁の厚さの異なるメソポーラスシリカを合成することができる。このシリカを鋳型として、生成してくるカーボンのメソ孔を2~3 nmの狭い範囲ではあるが精密に制御できる²⁰⁾。

このような方法で合成されたメソポーラスカーボンは触媒材料として利用できるほか、電気二重層キャパシタの電極材として利用すれば、充放電がきわめて早いキャパシターをつくることができる²¹⁾。さらに、鋳型であるメソポーラスシリカの細孔構造を知るためにも有効な情報を与えてくれる。

4 ま と め

鋳型法を利用することで、構造がナノレベルで制御されたカーボンナノチューブや多孔質カーボンを合成することができる。ナノチューブの場合では、その内面だけの選択的な化学修飾や二重構造のナノチューブの合成など、通常の方法では困難なことも鋳型法を利用すれば容易に行うことができる。また、カーボンナノチューブの内部だけに貴金属や遷移金属などを容易に挿入でき、条件によりナノ粒子、ナノロッド、ナノリボンなどさまざまな形状のものをナノチューブの中だけにつくることができる。さらに、鋳型を除去する前のカーボン被覆陽極酸化皮膜複合体の直線状ナノ細孔は水熱合成のような苛酷な条件の反応場として利用できることが分かった。さらに、ゼオライトやメソポーラスシリカを鋳型として利用すれば、規則性の細孔構造をもつメソポーラスカーボンを合成でき、今まで困難であったカーボンミクロ孔径の精密制御も可能になった。このように鋳型法はカーボン材料の構造を

Fig.14 Argon adsorption-desorption isotherm (-186°C) of the carbon from MCM-48 and its pore distribution curve determined from the isotherm.

精密に制御できるだけでなく、今までにないユニークなナノ構造を構築することができる極めて有効で便利な合成法であるといえる。

文 献

- 1) T.Kyotani, L.Tsai and A.Tomita: "Formation of Ultra-Fine Carbon Tubes by Using an Anodic Aluminum Oxide Film as a Template", *Chem. Mater.*, **7**(1995)1427-1428.
- 2) T.Kyotani, L.Tsai and A.Tomita: "Preparation of Ultrafine Carbon Tubes in Nano-Channels of an Anodic Aluminum Oxide Film", *Chem. Mater.*, **8**(1996)2109-2113.
- 3) T.Kyotani, S.Nakazaki, W.-H.Xu and A.Tomita: "Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO_3 Oxidation", *Carbon*, **39**(2001)782-785.
- 4) Y.Hattori, Y.Watanabe, S.Kawasaki, F.Okino, B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita and H.Touhara: "Carbon-alloying of the Rear Surfaces of Nanotubes by Direct Fluorination", *Carbon*, **37**(1999)1033-1038.
- 5) T.Kyotani, W.-H.Xu, Y.Yokoyama, J.Inahara, H.Touhara and A.Tomita: "Chemical Modification of Carbon-Coated Anodic Alumina Films and Their Application to Membrane Filter", *J. Membrane Sci.*, **196**(2002)231-239.
- 6) W.-H.Xu, T.Kyotani, B.K.Pradhan, T.Nakajima and A.Tomita: "Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes with Double Coaxial Structure of Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", *Advanced Materials*, **15**(2003)1087-1090.
- 7) B.K.Pradhan, T.Toba, T.Kyotani and A.Tomita: "Inclusion of Crystalline Iron Oxide Nanoparticles in Uniform Carbon Nanotubes Prepared by a Template Carbonization Method", *Chem. Mater.*, **10**(1998)2510-2515.
- 8) B.K.Pradhan, T.Kyotani and A.Tomita: "Nickel Nanowires of 4 nm Diameter in the Cavity of Carbon Nanotubes", *Chem. Commun.*, (1999)1317-1318.

- 9) K.Matsui, B.K.Pradhan, T.Kyotani and A.Tomita: "Formation of Nickel Oxide Nanoribbons in the Cavity of Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **105**(2001)5682-5688.
- 10) K.Matsui, T.Kyotani and A.Tomita: "Hydrothermal Synthesis of Single-Crystal Ni(OH)₂ Nanorods in a Carbon-Coated Anodic Alumina Film", *Advanced Materials*, **14**(2002)1216-1219.
- 11) T.Kyotani, T.Nagai, S.Inoue and A.Tomita: "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels", *Chem. Mater.*, **9**(1997)609-615
- 12) Z.-M.Ma, T.Kyotani and A.Tomita: "Preparation of a High Surface Area Microporous Carbon Having the Structural Regularity of Y Zeolite", *Chem. Commun.*, (2000)2365-2366.
- 13) Z.-M.Ma, T.Kyotani, Z.Liu, O.Terasaki and A.Tomita: "Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-Dimensional Nano-Array Structure: Synthesis and Its Molecular Structure", *Chem. Mater.*, **13**(2001)4413-4415.
- 14) T.Kyotani and A.Tomita: "Preparation of Novel Porous Carbons by Using Various Zeolites as Templates", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**(2002)261-270.
- 15) Z.-X.Ma, T.Kyotani and A.Tomita: "Synthesis Methods for Preparing Microporous Carbons with a Structural Regularity of Zeolite Y", *Carbon*, **40**(2002)2367-2374.
- 16) Y.Kopelevich, R.R.da Silva, J.H.S.Torres, A.Penicaud and T.Kyotani: "Local Ferromagnetism In Microporous Carbon with the Structural Regularity of Zeolite Y", *Phys. Rev. B*, **68**(2003) 092408-1-4.
- 17) R.Ryoo, S.Hoon and S.Jun: "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation", *J. Phys. Chem. B*, **103**(1999)7743-7746.
- 18) J.Lee, S.Yoon, T.Hyeon, S.M.Oh and K.B.Kim: "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors", *Chem. Comm.*, **13**(1999)2177-2178.
- 19) R.Ryoo, S.H.Joo, M.Kruk and M.Jaroniec: "Ordered Mesoporous Carbons", *Adv. Mater.*, **13**(2001)677-681.
- 20) J.Lee, S.Hoon and R.Ryoo: "Synthesis of Mesoporous Silicas of Controlled Pore Wall Thickness and Their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(2002)1156-1157.
- 21) K.Jurewicz, C.Vix-Guterl, E.Frackowiak, S.Saadallah, M.Redda, J.Parmentier, J.Patarin and F.Beguin: "Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure", *J. Phys. Chem. Solids*, **65**(2004)287-293.