無機化合物を鋳型とする新しい炭素材料の合成

京谷 隆
Takashi Kyotani

Synthesis of New Carbon Materials by Using Inorganic Materials as a Template

分子レベルで炭素材料を設計、合成するという観点から、われわれは粘土などの無機物質の制御されたマイクロ空間を炭素化の場として利用し、今までにない1次元、2次元、3次元状の特異な構造をもつ炭素の合成に成功した。この炭素化のスキームを、層状粘土鉱物の場合を例にとり、図1に示す。層間にモノマーを挿入し、これを γ 線と熱で重合させることで粘土-高分子複合体を調製する。次に、この複合体を700°Cまで加熱し、層間の高分子を炭素化する。その後、酸処理により粘土を溶解除去して層間の炭素前駆体を取り出し、さらに高温まで熱処理を行う。

この方法で粘土鉱物としてモンモリロナイト、モノマーとしてアクリロニトリルを用いると、薄いシート状の炭素ができた^{1)~4)}。これを2,800°Cで熱処理したものの透過型電子顕微鏡写真が図2である。写真中の1つ1つの筋が芳香族網面1枚に対応し、この炭素が約100層程度の芳香族網面が積層した非常に薄いフィルムからできていることが分かる。また、その黒鉛化度は非常に高い。モノマーとして酢酸ビニルやフルフリルアルコールを用いた場合でも、同様の高配向性の積層構造が観察された^{5),6)}。このような2次元状炭素と呼べる黒鉛超薄膜が生じた理由を次のように考えている。まず粘土層間での予備炭素化の段階で平面性をもつ縮合多環芳香族化合物ができ、粘土から取り出した時、これらの多数が会合してシート状薄膜の原型が生成する。これがその後の高温処理にともなって、主として横方向に広がり、2次元状の黒鉛に成長していくのであろう。さて、層状粘土鉱物としてサポナイトを使うと、有機溶媒に膨潤する特異炭素が生成した⁷⁾。これはホストとなるサポナイトの積層構造がかなり乱れており、カードハウス構造をしていることと関連している。

同様の方法でY型ゼオライトの3次元細孔を用いポリフルフリルアルコールの鋳型炭素化を行った⁸⁾。生成した炭素の表面積は1,000 m²/g以上もあり活性炭なみの大きさであった。さらにその細孔のほとんどは約4 nmの径のトランジショナル孔⁹⁾よりなっていることが分かった。この炭素は分子篩能をもつことが予想でき、今後の応用が期待できよう。また、現在、

図1 鋳型炭素化の実験スキーム

図2 ポリアクリロニトリルから調製した炭素薄膜の透過型電子顕微鏡写真

口径0.6×1.1 nmの直線状細孔をもつ粘土鉱物（セピオライト）を鋳型として1次元状炭素の合成も試みている。フルフリルアルコールを原料として直径約20 nmの直線状炭素が得られている。

本研究では無機物質のマイクロ空間を利用した鋳型炭素化により、高分子の炭素化過程を分子レベルで制御することに成功した。新規な構造をもつ炭素をつくるためには、このような分子レベルからのアプローチが是非とも必要であろう。今後、合成と並行して物性上の特性を生かす研究を進める予定である。

文 献

- 1) T. Kyotani *et al.*: *Nature*, **331**, 331 (1988)
- 2) N. Sonobe *et al.*: *Carbon*, **26**, 573 (1988)
- 3) N. Sonobe, T. Kyotani, Y. Hishiyama, M. Shiraishi, A. Tomita: *J. Phys. Chem.*, **92**, 7029 (1988)
- 4) 京谷 隆, 他: *炭素*, **141**, 38 (1990)
- 5) N. Sonobe *et al.*: *Carbon*, **28**, 483 (1990)
- 6) N. Sonobe *et al.*: *Carbon*, **29**, 61 (1991)
- 7) T. Kyotani *et al.*: *Tanso*, **155**, 301 (1992)
- 8) T. Kyotani *et al.*: *Carbon'92 Proceedings (Essen)*, D12 (1992)

(東北大学反応化学研究所・助教授, 工博, 専門=炭素化学)