

ピラー化炭素の構造と吸着特性

(兵庫県立大院・工) ○松尾吉晃・杉江他曾宏

Structure and adsorption properties of pillared carbons. / Yoshiaki Matsuo, Yosohiro Sugie, (University of Hyogo) / Pillared carbons were prepared from graphite oxide silylated with alkyltrichlorosilanes with various alkyl chain lengths and then methyltrichlorosilane for several times. The interlayer spacing of pillared carbons obtained at 500°C was almost independent of the alkyl chain and was 1.38 nm. The BET surface area increased from 57 to 670 m²/g as the increase of the alkyl chain length. The size of the pore width was estimated to be 0.46 nm based on the α_s plots. The alkyl chains which was removed during pyrolysis worked as a kind of template, creating micropores.

1. 緒言

最近、我々はシリル化酸化黒鉛の熱分解によって含シリコン種で炭素層間が架橋されたいわゆるピラー化炭素を合成することに成功し、前駆体中のシリル化剤の種類や含有量を変化させることで様々な層間距離、比表面積を有するピラー化炭素を得ることに成功しており、比表面積は最大で 750 m²/g に達した^{1,2)}。このうち長鎖アルキルトリクロロシランでシリル化した後に、さらに数回メチルトリクロロシランでシリル化した酸化黒鉛からはシリコン含有量が大きく積層構造が整ったものが得られた²⁾。今回はこのときの前駆体中のアルキル鎖長の効果と、得られるピラー化炭素の構造および吸着特性について調べたので報告する。

2. 実験

酸化黒鉛(GO と略、C₈H_{3.0}O_{4.7})を既報に従って種々の鎖長のアルキルトリクロロシラン (C_n とする、n=1~14) でシリル化したのち、メチルトリクロロシラン (C₁) を用いて同様の条件でさらに 1~4 回シリル化を行った^{1,2)}。これを C₁-C_nSiGO-x (x は C₁ によるシリル化回数) と表記する。得られた試料を真空中、500°C で熱分解することにより、ピラー化炭素を得た。得られたピラー化炭素に対しては熱重量分析、元素分析、X線回折測定、窒素吸着測定等を行った。

3. 結果と考察

いずれの鎖長のシリル化酸化黒鉛でも C₁ でさらにシリル化することにより層間距離が増加したことからシリコン含有量の増加が示唆された。実際、TG 測定から計算されるシリコン含有量から推定した GO 単位組成あたりのシリル化剤含有量は約 0.6 から 1.8 程度にまで増加することがわかった。同じ鎖長のシリル化剤で繰り返しシリル化を行った場合には GO あたり 1.3 程度しかシリル化剤含有量は増加しなかったことから、これは C₁ の分子サイズが小さくこれが層間へ侵入しやすかったためと考えられる。これらを熱分解した場合、これまでの報告と同様にシリコン含有量の増加とともにピラー化炭素に由来する 2 θ =13°付近の回折ピークが鋭くなり、3 回程度 C₁ によるシリル化を繰り返した試料からは残留炭素を含まないピラー化炭素が得られることがわかった。Fig.1 に鎖長の異なるアルキル鎖を含み、C₁ によるシリル化を 3 または 4 回繰り返すことでシリコン含有量の大きくなったシリル化酸化黒鉛を真空中 500°C で熱分解した後の試料の X線回折図を示す。アルキル鎖長が 1、14 のものでは幾分回折ピークの幅が広いが、中程度のものではピラー化炭素に由来する比較的鋭い一連の(00l)ピークが、2 θ =6.3, 12.7, 19.6° に観測された。これらの回折ピークから計算される層間距離はほぼ 1.38nm で、鎖長によらずほぼ一定の値となった。

Fig.2 に C₁-C₆SiGO-3 を熱分解して得られた試料の吸着等温線を示す。吸着量は低相対圧領域で鋭く立ち上がり、その後緩やかに増加する I 型の等温線となった。これはマイクロ孔の存在を示しており、BET 比表面積は 671m²/g に達した。Fig.3 に示すように、カーボンブラックおよびシリカを標準データに用いて α_s プロットを行ったところ、マイクロ孔容量が 0.28ml/g、スリット型の細孔を仮定した場合の平均細孔径 0.46nm が得られた。この値は炭素層間の隙間である約 1nm よりも小さく、ピラー間の隙間の大きさを反映していることが示唆される。一方、前報²⁾で示したように、C₁ で繰り返しシリル化した C₁-C₁SiGO-2 の熱分解により得られるピラー化炭素では、今回のものとはほぼ同じ層間距離であったにもかかわらず BET 比表面積は 57m²/g と非常に小さく、炭素層間に組成から計算されるピラーを配置した場合、ピラー間には細孔が存在する物の隙間が小さく窒素分子が侵入困難であることが示唆されている。今回得られたアルキル基を含むものでは熱分解時にアルキル基が脱離するためこの部分が欠陥もしくはサイズの幾分小さな水酸基で置換されることによって、ガスの拡散ルートが確保できておりこのため、比較的大きな表面積を示したものと考えられる。

また、カーボンブラックを基準として用いた場合吸着量は α_s 値が 0.7 以下の領域では小さなマイクロ孔を有する材料に見られるように原点より引いた直線よりも上にあるが、0.4 以下で直線よりも下に位置した。一方、シリカを用いたところ大きく上に現われる。これは、ピラー化炭素の細孔表面が炭素とシリカの中間的な性質を示すことを反映しているものと思われる。

4. 参考文献 1) Y. Matsuo, et al., *Carbon*, 47, 804-811 (2009) 2) Y. Matsuo, et. Al, *Carbon*, 47, 2778-2788 (2009).

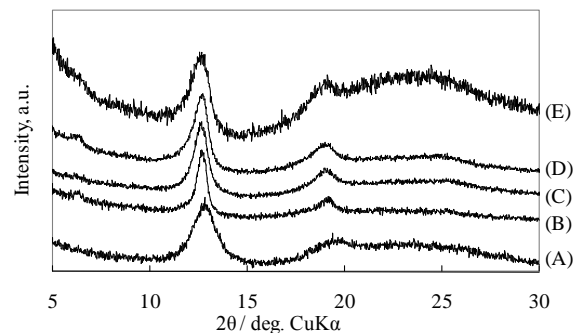


Fig.1 X-ray diffraction patterns of pillared carbons obtained from C₁-C_nSiGO samples with n of (A): 1, (B): 4, (C): 6, (D): 8 and (E): 14.

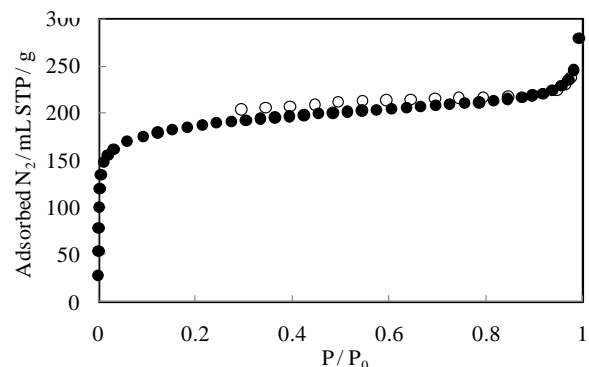


Fig.2 Adsorption isotherm of pillared carbon obtained from C₁-C₆SiGO-3. Filled: adsorption, open: desorption

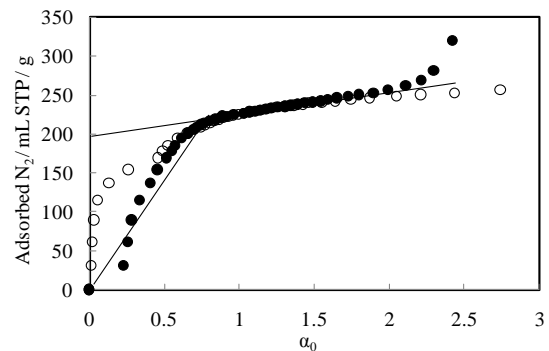


Fig.3 α_s plots for pillared carbon obtained from C₁-C₆SiGO-3. Filled and open marks indicate the data obtained using ●: carbon black and ○: silica as references.