

ポリ(4-ビニルピリジン)-*b*-ポリ(メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル)の合成と架橋剤の導入によるメソポーラスカーボンの創製

(東京科学大学・物質理工) [○]Kong Youngwon、宮森雄大、佐々木陽菜、河原仁美、
畠山歆、早川晃鏡、難波江裕太

【要旨】

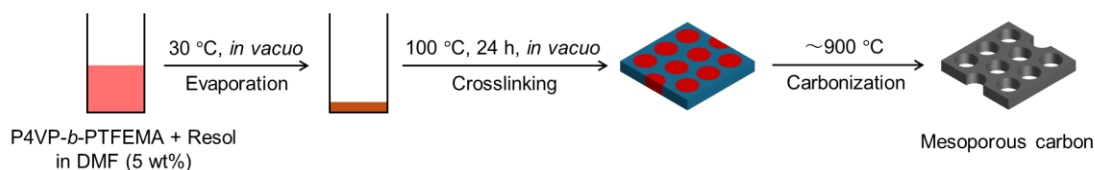
本研究では、含窒素メソポーラスカーボンのソフトテンプレートとして、ポリ(4-ビニルピリジン)-*b*-ポリ(メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル) (P4VP-*b*-PTFEMA) に着目した。熱架橋性樹脂として phenol と formaldehyde から合成したレゾールを用い、P4VP と選択的に架橋させることで、マイクロ相分離構造が維持された含窒素メソポーラスカーボンを作製した。

【緒言】

次世代触媒材料として注目されている含窒素メソポーラスカーボンは、優れた電気伝導性、高い比表面積、化学的安定性を有しており、その作製方法について様々な研究が進められている。特に、含窒素メソポーラスカーボンは酸素の2電子還元反応に対して優れた電極触媒活性を示すため¹、工業的に重要な過酸化水素の合成法の一つとして注目されている。

本研究では、メソポーラスカーボンの作製法として、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を利用したソフトテンプレート法に着目した²。ソフトテンプレート法では、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を鋳型とし、熱硬化性架橋剤を添加して熱処理を行うことで、マイクロ相分離構造に由来するメソポーラスカーボンを得ることができる。しかし、これまでに報告されたソフトテンプレート法の多くは市販のブロック共重合体を用いたものであり、その結果、作製可能なメソ孔の細孔径や含窒素メソポーラスカーボンにおける窒素含有量の範囲が限定されるという課題があった。この問題を克服するためには、適切なブロック共重合体の開発が不可欠である。そこで本研究では、4-ビニルピリジン(4-vinylpyridine; 4VP)とメタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate; TFEMA)からなるブロック共重合体(P4VP-*b*-PTFEMA)に着目した。これらの成分間には強い斥力相互作用が存在し、これにより制御可能なドメインサイズの範囲が広がると考えられる³。

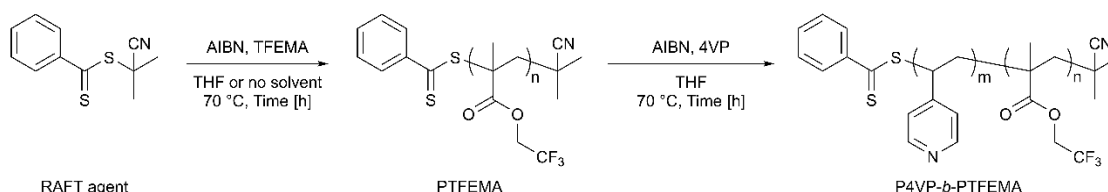
本研究の実施にあたり、P4VP-*b*-PTFEMA のマイクロ相分離構造を鋳型とし、熱硬化性架橋剤としてレゾールを導入することで、含窒素メソポーラスカーボンを作製した。さらに、PTFEMA ブロックの分子量を調製することで細孔径の制御を試みた。



Scheme 1. Fabrication scheme of mesoporous carbon.

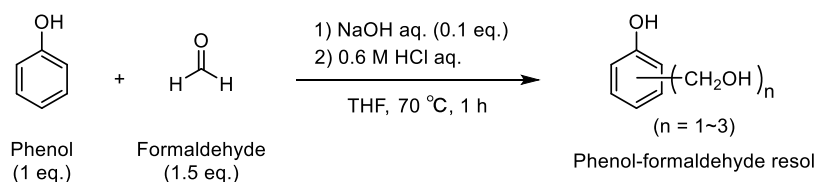
【実験】

PTFEMA および P4VP-*b*-PTFEMA は、Scheme 2 に示す経路に従い、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合を用いて合成した。φ24 の封管反応容器に、AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile); initiator), CPBD (2-cyano-2-propyl benzodithioate; chain-transfer agent)・PTFEMA (macro-chain transfer agent), TFEMA・4VP (monomer)を加えた。これを5回凍結脱気した後、アルゴン (Ar) ガスを封入した。反応は 70 °C で 24 時間攪拌し、10 °C まで温度を低下させることで停止した。得られた反応溶液を tetrahydrofuran (THF)・dichloromethane で希釈した後、*n*-hexane 中に再沈殿させ、吸引ろ過によって回収した。最終的に、40 °C で減圧乾燥することで淡桃色の固体として目的物を得た。



Scheme 2. Synthetic scheme of P4VP-*b*-PTFEMA using RAFT polymerization.

レゾールの合成は Scheme 3 に示す合成経路に従って合成した。まず、phenol (1 eq.) をナスフラスコに加え、40 °C で溶解させた。次に、20 wt%の NaOH 水溶液 (0.1 wt%) を加え、10 分間攪拌した。その後、37 wt%の formaldehyde (1.5 eq.) 水溶液を滴下し、さらに 10 分間攪拌した後、温度を 70 °C まで昇温し、1 時間攪拌を続けた。反応終了後、溶液を室温まで冷却し、橙色の透明な液体を得た。その後、0.6 M の塩酸を用いて溶液の pH を 7.0 に調製し、50 °C 以下で減圧留去することで水分を除去した。残存した粘性のある液体に THF を加え、白色結晶の NaCl を析出させ、ろ過により除去した。最終的に、50 °C 以下で減圧留去することで、橙色の高粘性溶液を得た。



Scheme 3. Synthetic scheme of phenol-formaldehyde resol.

P4VP-*b*-PTFEMA とレゾールを *N,N*-dimethylformamide に 5 wt% で溶解し、2.2 cc サンプル管に移した。これを減圧下、30 °C に設定したホットプレート上で 4~5 日静置することで溶媒を蒸発乾固させた。次に、真空中 100 °C で 24 時間加熱し、架橋を行うことでブレンドサンプルを得た。

ブレンドサンプルの熱処理はゴールドイメージ炉を用いて行った。電気炉の内部に窒素ガスを 1.2 L min⁻¹ で流しながら、室温から 600 °C までは 1 °C min⁻¹、600 °C から 900 °C までは 10 °C min⁻¹ の昇温速度で加熱し、900 °C で 1 時間保持することで炭素化を行った。

【結果と考察】

ブロック共重合体 P4VP-*b*-PTFEMA とレゾールのブレンドサンプルの高次構造を明らかにするため、架橋後のサンプルに対して小角 X 線散乱 (SAXS) 測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。Figure 1 に示すように、ブロック共重合体単体ではラメラ (LAM) 構造を示していたが、レゾールの添加量を増加させることでジャイロイド (GYR) 構造を経て、最終的に P4VP がマトリックスとなるシリンダー (HEX) 構造へと転移することが明らかになった。これらの結果から、レゾールの添加量を調製することでマイクロ相分離構造の制御が可能であることが示唆された。

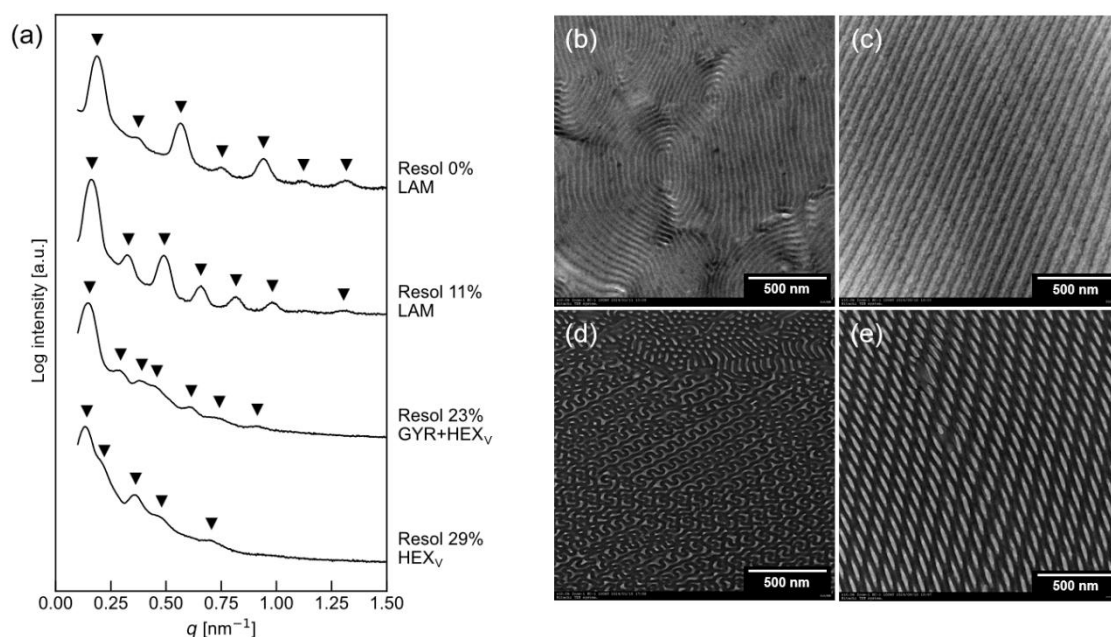


Figure 1. (a) SAXS profiles of P4VP₁₅₅-*b*-PTFEMA₁₃₈/resol blend samples with various resol contents. TEM images of P4VP₁₅₅-*b*-PTFEMA₁₃₈/resol blend samples with different resol contents: (b) 0% resol showing a LAM pattern, (c) 11% resol showing a LAM pattern, (d) 23% resol, where the upper and lower regions exhibit HEX and GYR patterns, respectively, and (e) 29% resol showing a HEX pattern.

次に、炭素化を行ったサンプルに対して元素分析を行った (Table 1)。その結果、炭素化後のサンプルでフッ素が検出されなかったことから、PTFEMA が完全に分解したことが示唆された。また、試料中に 3%の窒素が残存していることから、P4VP がレゾールと相互作用し、窒素源として機能していることが示唆された。

Table 1. Element analysis of composite film before and after carbonization.

Sample	Elemental [%]			
	C	H	N	F
Composite film	65	6.1	6.8	8.8
Mesoporous carbon	92	0.9	3.0	N/D

さらに、炭素化の過程で PTFEMA の分解によりメソ孔が形成されることから、PTFEMA の分子量を調整することで細孔径の制御を試みた。PTFEMA の分子量を 9,100 から 37,500 g mol⁻¹ まで変化させたブロック共重合体を用い、レゾールを 30 wt% 添加した含窒素メソポーラスカーボンを作製した。その後、窒素吸着測定を行い細孔分布を調べた結果、PTFEMA の分子量の増加に伴い、形成される細孔径が 6.2 nm から 24 nm まで変化することが明らかになった (Table 2)。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察においても、窒素吸着測定と良い一致を示し、細孔径の制御に成功したことが示唆された (Figure 2)。

Table 2. Results of N₂ adsorption.

Block copolymer	M_n PTFEMA ^a [g mol ⁻¹]	D_{pore}^b [nm]	S_{BET}^c [m ² g ⁻¹]	S_{meso}^b [m ² g ⁻¹]
P4VP ₁₂₈ - <i>b</i> -PTFEMA ₅₄	9,100	6.2	119	17
P4VP ₉₅ - <i>b</i> -PTFEMA ₆₄	10,800	7.3	43	9
P4VP ₁₄₁ - <i>b</i> -PTFEMA ₉₂	15,400	13	109	20
P4VP ₁₃₆ - <i>b</i> -PTFEMA ₁₃₈	23,200	20	378	41
P4VP ₃₆₁ - <i>b</i> -PTFEMA ₂₂₃	37,500	24	30	15

^aDetermined by ¹H NMR (solvent: CDCl₃). ^bMesopore diameter determined using the BJH method. ^cSpecific surface areas determined using the BET method.

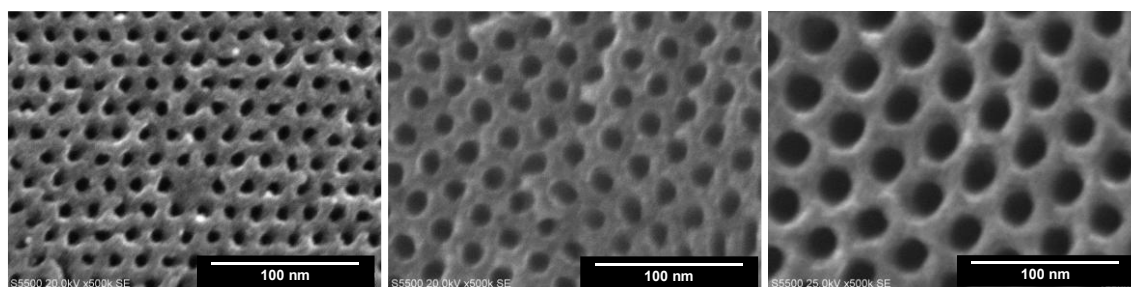


Figure 2. SEM images of nitrogen-doped mesoporous carbons with various mesopore diameters.

【結論】

本研究では、ブロック共重合体 P4VP-*b*-PTFEMA をソフトテンプレートとし、レゾールを熱架橋性樹脂として用いることで、含窒素メソポーラスカーボンを作製した。元素分析の結果、900 °C での熱処理により PTFEMA が完全に分解し、レゾールと架橋した P4VP が残存し、最終的に 3% の窒素を含む材料が得られることが示唆された。また、PTFEMA の分子量を調整することで細孔径 6.2 nm から 24 nm のメソポーラスカーボンを得ることに成功した。

【参考文献】

- (1) J. Park, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3749.
- (2) L. Gao, A. Chandra, Y. Nabae, T. Hayakawa, *Polym. J.* **2018**, *50*, 389.
- (3) Y. Kong, H. Kawahara, R. Kikuchi, N. Ohta, A. Mufundirwa, T. Hirai, K. Hatakeyama-Sato, Y. Nabae, T. Hayakawa, *Polymer* **2025**, *320*, 128098.