

カーボン-セラミックス複合体を骨格とする規則性多孔質材料

名工大・川崎晋司

(1) はじめに

多孔質炭素は古くから身の回りで利用されてきた有用な材料である。活性炭は代表的な多孔質炭素でその細孔構造を利用して脱臭剤などに利用されている。しかし、その細孔構造はきわめて複雑で思い通りの細孔構造を得ることは容易ではない。これに対して、規則正しい細孔構造をもつ多孔質炭素 (OPC: Ordered Porous Carbon) が最近注目されている。OPC などといってもピンとこないかもしれないが、規則性細孔構造を有するメソポーラスシリカのカーボン版と考えていただいてもさしつかえない。私たちはこの OPC の骨格部分にセラミックスを複合させたものをリチウムイオン二次電池 (LIB) 電極や電気二重層キャパシタ (EDLC) 電極などに応用する研究を行っている。OPC が有する規則正しい細孔をイオン輸送経路として利用しようというねらいである。

(2) OPC の合成法

OPC は韓国の Ryoo らのグループがメソポーラスシリカを鋳型に用いて合成して一躍脚光を浴びた。Ryoo らが合成した OPC の細孔はきわめて規則性が高く、TEM により美しい規則配列が確認されるだけでなく細孔配列の周期性に起因する X 線回折が観測されるほど秩序だったものである。このメソポーラスシリカのレプリカ作成法は急速に普及し、さまざまな基礎、応用研究が進められている。しかし、この方法は一旦界面活性剤ミセルを鋳型にメソポーラスシリカを合成し、その合成したシリカを鋳型にするという 2 段階を経る必要がある。近年これを 1 段階ですませようという研究が相次いで発表され注目されている。

阪大の西山らは界面活性剤ミセルを鋳型にし、その周囲に直接炭素源となるポリマーを組織化する方法を開発した。このポリマーと界面活性剤ミセルの複合体を加熱することで界面活性剤の除去とポリマーの炭素化を行うことができる。この方法はさきのレプリカ作成法に比べると反応工程を大幅に少なくできる。また、レプリカ作成法でできるメソポーラスカーボンにメソポーラスシリカの細孔と骨格を入れ替えたような構造になるのに対し、西山らの手法ではメソポーラスシリカと同等な構造がカーボン骨格で実現できる。メソポーラスシリカはその細孔内に触媒機能を有する官能基を付与したりする試みが多数なされているが、シリカ骨格が絶縁体であるために触媒反応を電気化学的に制御したり、検知したりすることは困難である。導電性カーボンを骨格とするメソポーラスカーボンではこうしたことが可能となり、新たな展開が期待できる。な

お、このように界面活性剤ミセルを鋳型にすような手法をソフトテンプレート法といい、さきのメソポーラスシリカのような固体を鋳型に用いる方法をハードテンプレート法という。

一方、中国の **Zhao** らは西山らと同様に界面活性剤ミセルを鋳型とし、炭素源とシリカ源を同時に組織化した。つまり、この方法で最終的に得られるのはミセル起源の規則正しい細孔を有し、骨格はシリカとカーボンの複合体から形成される新しい多孔質材料である。この方法の面白い点は生成した複合体を処理することにより、骨格構造に新たな細孔を設けながら単体材料を得られることにある。すなわち、生成した複合体を空気中で焼成することによりカーボンの除去が可能で穴あきシリカを骨格とするメソポーラスシリカが得られる。逆に複合体をフッ酸処理すれば、メソポーラスカーボンを得ることができる。この合成手法によりかなり自在にメソポーラスカーボンの細孔構造を操ることが可能で、目的に応じた構造をデザインすることができ、応用を考える上できわめて大きな前進である。

さて、私たちは **Zhao** らの手法をベースにさまざまな酸化物を複合させたメソポーラスカーボン-セラミックス複合体を合成し、**LIB** や **EDLC** などの電極特性を評価している。前節で記したように規則配列した細孔をイオン輸送経路として利用する一方、セラミックスの種類に応じた特徴ある電極性能を期待している。例えば、**TiO₂** を複合させることにより高出力特性に優れた **LIB** 電極となり、**Si** を複合させれば高容量 **LIB** 電極となることが期待される。また、**MnO₂** は擬似キャパシタとして機能するので **OPC** との複合化により **EDLC** 電極としたときに擬似容量の増加が見込まれる。さらに、これはセラミックスの機能を利用する訳ではないが、一旦 **OPC** とセラミックスとの複合体を合成した後、セラミックスを除去するとセラミックスの形状に応じた細孔がカーボン骨格に導入されイオン貯蔵機能が向上することが期待される。次に具体的な事例を見ていくことにする。

(3) OPC-TiO₂のリチウムイオン二次電池電極特性

3成分共組織化法による OPC-TiO₂ 複合体の合成法を以下に記す。なお、界面活性剤については種々のものを試みているが以下ではトリブロックコポリマー F127 (BASF) の場合を代表例として示す。まず、市販のフェノールを重合しレゾールを合成する。次に F127 のエタノール溶液に、4 塩化チタンとレゾールを加えて攪拌したのち、シャーレ上でエタノールを揮発させた。その後、加熱処理により界面活性剤を取り除いた後、窒素雰囲気下での焼成によってレゾールを炭化させ、カーボン-TiO₂ 複合多孔体を得た。

生成物の構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察に加え、X 線回折 (XRD), ラマン散乱および 77 K における窒素吸着法を用いて評価した。また、熱重量分析 (TG) により複合体中のカーボン含有量を測定した。

メソポーラス試料を作用極、リチウム金属を対極・参照極とするテストセルを構築し、リチウムイオン貯蔵特性を評価した。結着材として PVDF を用い、導電助剤としてカーボンブラックを使用した。電解液には 1 M LiClO₄ / EC : DMC = 1 : 1 (vol) を用いた。測定はすべて Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。

電気化学的な測定を行った結果、この電極は 1000 mA/g という極めて高い出力条件でも容量の低下がほとんど起こらず、100 mAh/g を超える高容量を安定して維持できることを確認した。また、得られた複合体中のチタニアは、従来から一般的に知られている結晶相のアナターゼだけではなく、TiO₂(B)とよばれる特殊な相も混在していることを見出した。しかしながら、この TiO₂(B)のリチウム貯蔵メカニズムについては未だ明らかになっていない点が多い。現在、私は充放電過程その場 X 線回折によって、この貯蔵メカニズムを解明しようと試みている。

図 1 には OPC-TiO₂ 複合体の充放電図を示す。この充放電図をもとに微分クロノポテンショグラム (図 2) を描画すると明瞭に A, B1, B2 の 3 つのピークが確認される。A はアナターゼ相へのリチウムイオン挿入に関わるものだが、これ以外に B1, B2 ピークが確認される。これはさきに議論した TiO₂(B)相に関係したものと考えられる。図 3 には充放電レート特性を示すが、この物質は大きな電流密度に対しても容量の低下が小さく高出力特性に優れていることがわかる。さきの図 2 の B1, B2 を TiO₂(B)に由来すると考えると図 1 から高出力特性にはこの TiO₂(B)が大きく関わっていると考えられる。

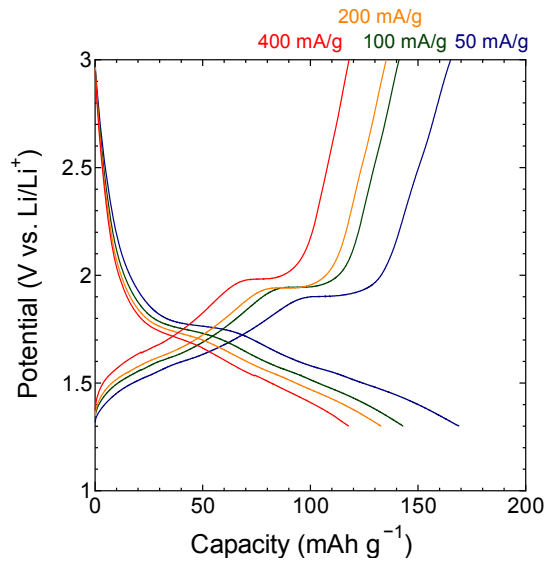


図1 OPC-TiO₂複合体の充放電図。

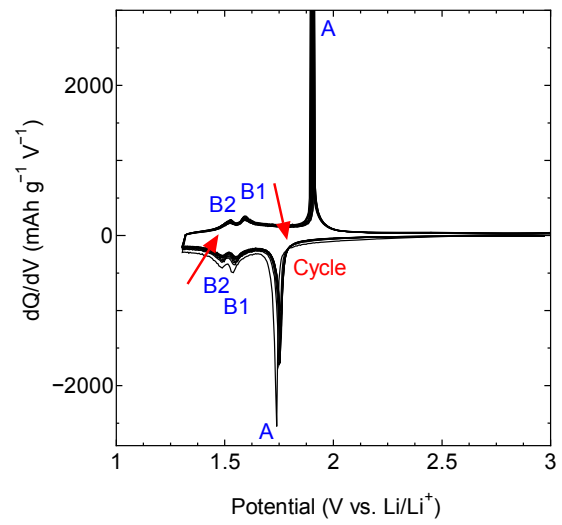


図2 図1の微分クロノポテンショグラム。

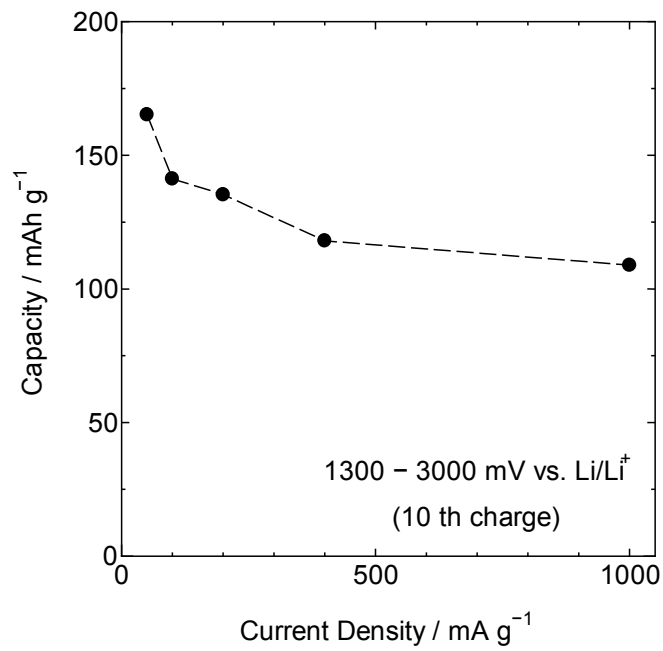


図3 OPC-TiO₂複合体のリチウムイオン二次電池電極としての充放電レート特性 (充放電電流密度と容量の関係)。

(4) OPC-SiO₂の白色発光特性

メソポーラスカーボン-シリカ複合体（前節と同様の三成分共組織化法で4塩化チタンの代わりにテトラエトキシシランを使用して合成）に一定の酸化処理を行うと、紫外線照射下で白色発光することを偶然発見した。この発光スペクトルはおおむね可視光の全波長域にわたっており、5500 – 6000 K 程度の黒体放射スペクトルに類似している（図 4）。つまり太陽光のような色再現性に優れた蛍光体である。今回得られた試料は白色再現性にすぐれているだけでなく、軽元素だけから構成されており、有害な遷移金属や高価な希土類を一切必要としないという優れた特徴を有している。つまり環境負荷が少なく、資源戦略的にも有利な材料である。さらに、大量合成も容易で、様々な用途への応用・展開も期待できる。現在、この発光特性に関する研究は JFCC との共同研究により行っており、発光メカニズムについての解明を試みている。まだ詳細なメカニズムは不明であるが図 5, 6 に示すような構造研究によりカーボンが SiO₂ 中に取り込まれることにより色中心を形成しているのではないかと考えている。

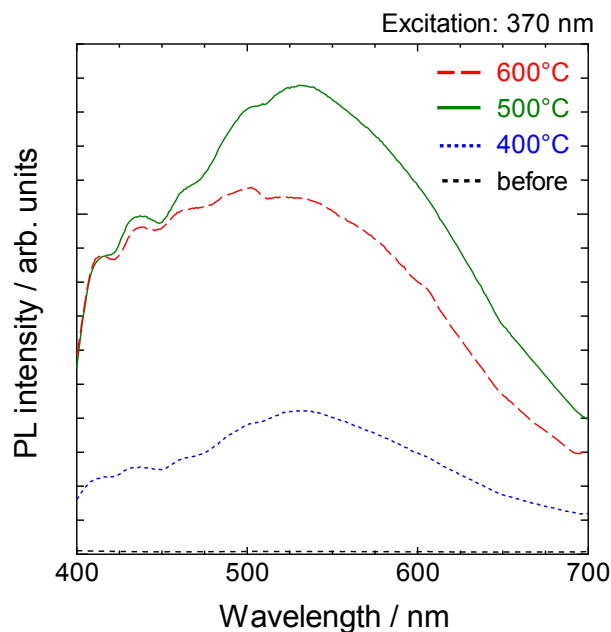


図 4 OPC-SiO₂複合体の酸化処理温度による発光スペクトルの違い。

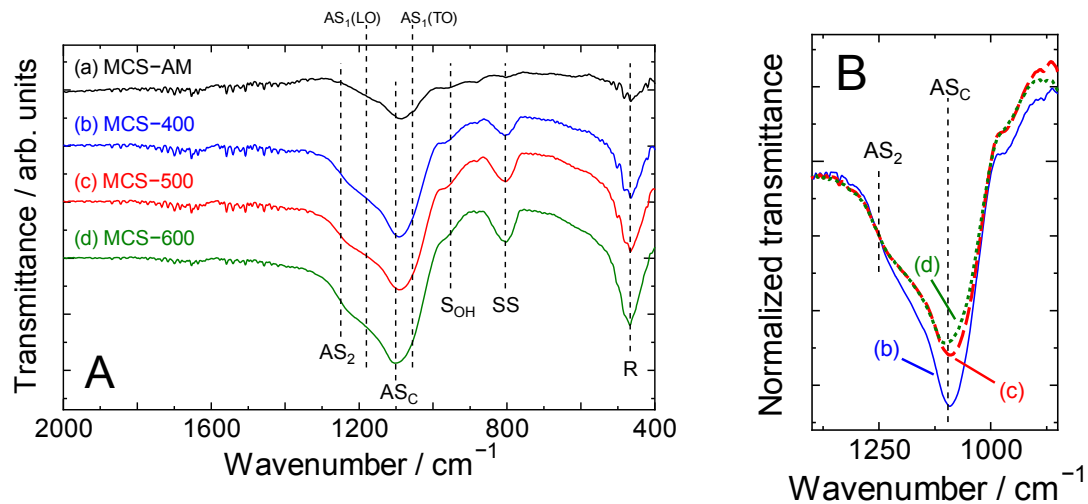


図 5 酸化処理条件の異なる OPC-SiO₂ 複合体の FT-IR スペクトル。図 B に示すように AS₂ ピークの強度で規格化すると AS_C ピーク強度は酸化処理温度が高くなるにつれ減少する。

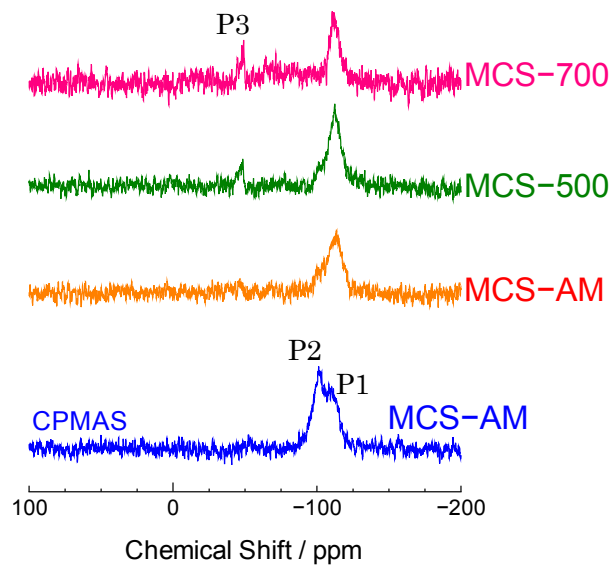


図 6 酸化処理条件の異なる OPC-SiO₂ 複合体の ²⁹Si NMR スペクトル。P1 は SiO₂ の酸素 4 配位した Si で P2 は CPMAS の結果とあわせて考えるとシラノール基に関与した Si と考えられる。一方、高温酸化処理で現れる P3 は Si-O-C あるいは Si-C のような結合を有する Si ではないかと考えられる。

【参考文献】

- [1] Mesoporous carbon-titania nanocomposites for high-power Li-ion battery anode material, Y. Ishii, Y. Kanamori, T. Kawashita, I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, J. Phys. Chem. Solids, 71(4), 511, (2010).
- [2] White Light Photoluminescence from Mesoporous Carbon-Silica Nanocomposites, Y. Ishii, A. Matsumura, Y. Ishikawa, S. Kawasaki, Jpn J. Appl. Phys., in press.