—新しく炭素材料実験を始める人のために—

セラミックスのカーボン被覆

Carbon coating of ceramics

稲垣道夫*, 森下隆広*, 豊田昌宏**, 津村朋樹**, 金野英隆***

Michio Inagaki*, Takahiro Morishita**, Masahiro Toyoda**, Tomoki Tsumura** and Hidetaka Konno***

1. 経 緯

1985年以降のフラーレンとそれに続くカーボンナノチューブについての爆発的な研究ブームに抵抗感をもっていた稲垣は、もう1つの同素体と考えられていたカルビンを合成してみようと考えた。1995年頃であったろうか。それまでにポリ塩化ビニル(PVC)炭素化物を標準的なコークス試料(PV-7と名付けていた)として用い、黒鉛化への雰囲気、加圧、さらに共存物の影響について研究を行っていた。そして、PVCの熱分解はジッパーレクションと呼ばれ、HClがジッパーを開くようにいっせいに取れ、直線上のポリエチン分子となること、それが非常に反応性に富み空気中に出せば発火して燃焼することを知っていた。これこそカルビンであると考え、PVCを数百度に加熱した後、液体窒素中に急冷することによって、それを空気中に取り出せるのではないかと考えた。しかし、担当の学生は急冷してもまったくカーボンが得られないという。そこで、詳しく聞くと、使った真っ白なアルミナ皿が真っ黒になるだけで、カーボン粉末はまったく得られないことがわかった。そこで、 Al_2O_3 粉末とPVC粉末を混合し加熱処理すれば、カーボン被覆 Al_2O_3 が得られるのではないかと考えた。そこで、 $\gamma-Al_2O_3$ を使って試してみると、加熱処理するだけで、真っ黒な粉末が得られた。その後、 $\alpha-Al_2O_3$ 、ルチル型 TiO_2 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、そしてMgOなどの酸化物セラミックスの粉末を用いて同様の処理を行い、カーボン被覆ができることを確認した。

稲垣は、簡単な操作でカーボン被覆ができ、粉末状でサンプルが得られるのは大変おもしろいと考え、アメリカでのCarbon Conferenceで報告するとともに、J. European Ceramic Societyへ論文を発表した¹⁾。しかし、当人が意気込むほど反響は得られなかった。その後は、酸化鉄を使うと還元されて鉄となることに興味をもち、鉄、ニッケルなどが黒鉛化触媒であることから、低温での黒鉛化を検討する方向に進んだ(4.5参照)。

一方、奈良高専の泉先生がアナターゼ型 TiO_2 にこの手法でカーボン被覆することができ、その光触媒能も損なわれないことを発表された²⁾。この研究を共著者の豊田(当時、福井高専)、津村

(当時、(株)ナード研究所)が引き継ぎ、多くの研究を行った(4.1参照)。それらの研究は最近の可視光に対しても活性な酸化チタンおよび酸化タングステン還元相の作製に結びついた(4.2参照)。また、日本瓦がセラミックスの下地にカーボンを蒸着させていることから、瓦の新しい作製法とならないか、瓦の産地である愛知県常滑市にある愛知県常滑窯業技術センターの竹内氏と共同研究を行った(4.4参照)。一方、共著者の金野はアルミニウム表面に形成した Al_2O_3 酸化膜を利用してカーボン被覆によるアルミニウムの耐食性の向上を目指した研究を行った(4.5参照)。そして、その研究は酸化アルミニウムの微細孔を利用したカーボンナノロッドの作製研究に繋がった(4.6参照)。

他方、このようにして生成したカーボンは多孔質であると考えられ、カーボン被覆アナターゼ光触媒についての議論では、被覆したカーボンによる吸着能を議論した。そして、その際にカーボン被覆 TiO_2 について測定された見掛けの表面積と被覆カーボン量(高温での燃焼減量から正確に測定できる)から、基材の TiO_2 の表面積をゼロと仮定して、カーボン層の表面積を計算した。この結果は $1000m^2/g$ を超える値を与えることが多く、なかなか審査員を説得することが難しかった。そこで、実際にカーボンを単離してその細孔構造を測ってみることにし、基材としてMgOを選んだ。MgOを選んだ最大の理由は希硫酸で簡単に溶解、除去できることであった。この研究は、大学院の博士課程に進学した共著者の森下(現在、東洋炭素(株))が中心となって行い、酢酸、クエン酸マグネシウムなどの塩を用いること、MgOをリサイクルできることを実験的に示すとともに、このようにして作製した多孔炭の電気二重層キャパシタへの応用の研究を行った(4.3参照)。さらに、MgOを共存させることによって、還元で生じた金属Snを微粒子で分散させ得ることを見出し、リチウムイオン二次電池負極材としての用途を開発した(4.8参照)。

本稿では、セラミックスのカーボン被覆が簡単に言い得ることを説明した後、各種のセラミックス粒子へカーボン被覆をした実例を用途との関連で説明することによってその利点を示した。

* Corresponding Author, E-mail: ina@aitech.ac.jp

(平成18年7月10日受理, 平成18年7月26日採択)

* 愛知工業大学工学部: 〒470-0392 豊田市八草町八千草8121

* Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology: 8121 Yachigusa, Yakusa, Toyota 470-0392, Japan

** 大分大学工学部: 〒870-1192 大分市旦野原800

** Faculty of Engineering, Oita University: 800 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

***北海道大学大学院工学研究科: 〒060-8628 札幌市北区北13条西8

***Graduate School of Engineering, Hokkaido University: Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

2. カーボン被覆法

セラミックス粉末あるいはブロックをカーボン被覆するプロセスはきわめて簡単で、炭素前駆体とセラミックス基材を混合し、不活性雰囲気中で1000℃前後の温度まで加熱することによって行われる。その基本プロセスを図1として示した。

炭素前駆体は熱可塑性であることが必須であり、いずれも粉末として用いている。ペットボトルの再利用を念頭にそれを小片に切って用いたこともあるが、粉末の場合と違いは認められなかった。現在までに使用したことのある前駆体をその略号と一緒に図1中に示した。また、セラミックスとしては、各種酸化物の粉末および酸化マグネシウムを低温で生成する酢酸マグネシウムあるいはクエン酸マグネシウムなど、そして日本瓦の原料であるセラミック素地のタイルおよび表面が酸化アルミニウムとなっているアルミニウム板などが用いられた(図1)。

このセラミックスと炭素前駆体が粉末の場合、両者を乳鉢中で軽く混合して用いるが、必ずしもそのことが必須ではなく、2つの粉末を層状に堆積させた状態でもよい。この時炭素前駆体を上部に置くほうが可塑性となった熱分解物が確実にセラミックス粉末に浸透した。また、セラミックスタイルを用いた場合は、炭素前駆体粉末を下に敷いた状態で加熱処理しても、タイル上面までカーボン被覆できたが、炭素前駆体熱分解物が上昇し得る高さには限界があると考えられる。セラミックスの表面性状もカーボン被覆に対して重要であり、表面が非常に平滑な場合、例えば溶融して作られたあるいは施釉してあるセラミックスなどは、本法ではカーボン被覆が困難であり、一見被覆されているように見えても剥がれやすい。

加熱処理は不活性雰囲気中で行うことが必須条件であり、不活性ガスとしてアルゴンを用いるか、窒素を用いるかで差が認められたのは、ルチル型 TiO_2 の還元相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ を作製した場合のみである。この $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 相の合成においては雰囲気中の酸素量が重要な影響を与えている。また、カーボン被覆したアナターゼ型

TiO_2 を900℃以上の温度で作製した場合、室温まで冷却した後に急激に空気中に取り出すと、発熱してカーボンが燃焼する現象が認められた。これはアナターゼ型 TiO_2 粒子の極表面が還元されていることに原因していると考えられる。

このプロセスによって作製されるものはカーボン被覆セラミックスであり、多くの場合にその状態で機能を発揮すると期待される。例えば、光触媒能と吸着能のハイブリッド化を目的としたカーボン被覆アナターゼの作製であり、耐食性向上を目指したアルミニウム板のカーボン被覆などが挙げられる。さらに、基材となった MgO を溶解、除去することによって多孔質炭素として分離することも可能である。また、被覆した多孔質なカーボン層にさらに第三成分を添加することも可能であり、金属鉄や白金微粒子を担持することも容易である。

カーボン被覆セラミックスの生成過程を知るためにDTA-TG解析を行った。図2に3つの場合の結果を示した。

図2a)は酢酸マグネシウムとPVAの場合である。酢酸マグネシウムは250℃以下で熱分解し MgO 微粒子を生じる。その MgO 粒子は300℃前後でPVAから生じた可塑性の熱分解物によって被覆される。被覆された熱分解物は MgO との濡れがよく、その粒子表面に付着して流動が困難となる。その状態で炭素化が進むために多孔質となると考えられる。この MgO 粒子を溶解、除去することによって、 MgO 粒子とはほぼ同じ大きさの細孔を得ることができる。図3a)は、100nm程度の粒子径をもつ MgO とPVAの混合物を炭素化し、 MgO を溶解、除去したもので、100nm程度の細孔が認められる。

図2b)は酸化鉄 Fe_3O_4 とPVCの混合物の場合である。PVCの熱分解が300℃前後で生じ、酸化鉄粒子がその可塑性熱分解物で覆われる。その後、酸化鉄と熱分解物が反応し金属鉄が生成する。この還元反応が被覆後に生じるために、図3b)に示したように、金属鉄はカーボンの殻の中に存在する。基材のセラミックスが炭素前駆体の熱分解物と反応しなければ、図3c)に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について示したように、基材の粒子形態を保った状態でカーボン被覆

図1 カーボン被覆のためのプロセスと今までに使用した前駆体

図2 セラミックス/炭素前駆体の熱重量分析曲線

a) Porous carbon after dissolution of MgO b) Carbon-coated Fe

c) Carbon-coated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ d) Carbon-coated $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$

図3 カーボン被覆セラミックス粒子のSEM像

される。

図2c) はパラアンモニウムタングステン酸とPVAの混合物の場合であり、まずタングステン酸が熱分解して WO_3 粒子が生成し、PVAの熱分解物によって被覆され、その後両者が反応して WO_3 の還元が生じ、その還元反応の途中で可視光活性の光触媒であるカーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ を生成する(図3d)。

セラミックス粉末の量に対して過剰のカーボン前駆体を加えなければ、得られたカーボン被覆セラミックスは粉末として得られることも興味深い。しかし、カーボンによって凝集体となるかどうかはセラミックスの状態とカーボン前駆体からの炭素化収率に強く依存する。しかし、凝集している場合の多くは、粒子同士がカーボンを介してつながっているため、簡単にほぐすることができる。

3. 本法の特徴と適用のための要件

セラミックスのカーボン被覆にはいくつかの方法が用いられているが、本法の特徴はそのプロセスの簡単さ、簡便さにあるといえよう。セラミックスあるいはその前駆体と炭素前駆体を接触させた状態で、不活性雰囲気中で加熱処理することによってカーボン被覆がなされる。特殊な装置を必要とせず、不活性ガス中で加熱処理が可能な電気炉と試料を入れるルツボさえあれば可能

図4 アナターゼ TiO_2 (ST-01) とそのカーボン被覆した試料のSEM像

である。

しかし、目的とする材料を本法で合成するためには、いくつかの要件を満足することが必要である。まず、炭素前駆体としては、図2に関連して記したように、熱可塑性であることが必須条件である。われわれが用いた炭素前駆体を図1中に挙げたが、これらに限るものではない。本法の開発はPVCを使って始めたが、塩素の関与は望ましくないため、現在は使用していない。また、セラミックスを微粒子で得たい場合はその前駆体から出発することが推奨される。しかし、その前駆体からのセラミックス粒子が、炭素前駆体の熱分解が生じる以前に生成していることが必要である。クエン酸マグネシウムを MgO 前駆体として使うことによって5nm程度の MgO 粒子が得られ、その溶解、除去によって約5nmの径をもつメソポーラスカーボンが合成できた。また、2つの前駆体混合方法もセラミックス粒子の大きさに大きな影響を

与え、ひいてはその機能を支配する。パラアンモニウムタンゲステン酸を WO_3 前駆体としてPVAと水溶液を使って混合することによって微粒子の $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ を合成でき(図3c), その可視光活性が実現できた。

図3b)～d)に示したように、カーボン被覆によって、1000℃付近の高温まで加熱しても、セラミックス粒子の焼結、粒成長が抑制されることは、本法のもう1つの特徴であろう。図4に TiO_2 の場合を示した。約7nmの一次粒子が凝集して60nm程度の大きさの粒子を形成している市販アナターゼ TiO_2 (ST-01) 光触媒(図4a)を700℃に加熱すると、粒子同士が焼結して、大きな結晶粒子となる(図4b)と同時に半分ぐらいがルチル型に転移する。しかし、ST-01/PVA比が0.5/9.5および5/5の混合物を700および900℃に加熱処理することによってカーボン被覆したものは、原料ST-01の粒子の大きさがほぼ保たれているとともに、アナターゼ型の結晶構造を保っている(図4c～f)。

4. カーボン被覆技術の適用例

4.1 カーボン被覆光触媒アナターゼ

アナターゼ型結晶構造をもつ TiO_2 に、その本来の特性である光触媒能に加えて吸着能をもたせることができればと、ヒドロキシアパタイト、活性炭などへの酸化チタンの担持などの多くの試みがなされた^{3)～6)}。その試みの1つとして、本法によるアナターゼの

図5 カーボン被覆アナターゼについてのメチレンブルーの光分解速度定数 k のカーボン含有量および加熱処理温度依存性

カーボン被覆がなされた^{7)～18)}。

図5に水中のメチレンブルーの分解速度定数 k をカーボン被覆アナターゼ光触媒のカーボン被覆量に対してプロットした。カーボン被覆量が増加するとともに、カーボン層が厚くなると考えられ、それによって基材であるアナターゼ TiO_2 に到達する紫外光は弱くなり、カーボン被覆を700および800℃で行った場合は、徐々に分解速度定数は小さくなる。しかし、850℃でカーボン被覆を行った場合はカーボン被覆量が4mass%付近で極大値を示す。これは850℃への加熱処理によってカーボン被覆が行われると同時に、アナターゼの結晶性が向上するために光触媒能が向上したためである。しかし、それと同時に低カーボン被覆量領域では速度定数が急激に減少する。これは、カーボン被覆による相転移の抑制が十分に行われないうちに、アナターゼ相の一部がルチル相へ転移するためである。900℃でのカーボン被覆処理では、ルチル相への転移がさらに促進されるため、速度定数 k の極大値が高カーボン被覆量側にシフトしている。

カーボン被覆アナターゼの光触媒能の発現に対しては、いくつかのプロセスを考慮しなければならない。分解したい汚染物質はいったん多孔質なカーボン層に吸着され、カーボン層中を拡散して光触媒 TiO_2 粒子表面に達する。したがって、カーボン層が汚染物質を吸着する能力も重要な因子である。図6は700および900℃カーボン被覆光触媒の4種のモデル汚染物質に対する分解速度定数 k と吸着能の対応関係を示したもので、大量に吸着される汚染物質ほど分解が早いことを示している。

白金ナノ粒子担持により TiO_2 の光触媒活性向上と可視光活性の付与が報告されているが、われわれも白金ナノ粒子を担持したチタニアナノチューブをカーボン被覆することにより、この効果が得られることを確認している。また、カーボン被覆 TiO_2 光触媒に酸化鉄粒子を担持させることにより、過酸化水素存在下、フォトーフェントン反応が、フェノールの分解に有効に働くことを見出し、被覆されたカーボン層への酸化鉄粒子の担持が容易であるとともに、光触媒能の改良にも有効であることを見出した¹⁹⁾。

4.2 カーボン被覆による酸化物還元相の作製

4.1のアナターゼへのカーボン被覆の研究過程で、出発原料にルチル型の TiO_2 を用いた場合に還元相であるマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$) が生成し得ることが見出された^{20)～22)}。

図6 カーボン被覆アナターゼについての4種の汚染物質の光分解速度定数 k と吸着能との関係

図7にルチル型TiO₂ (TTO-55N, 石原産業製)とPVAを重量比で5/5の比率で混合し, 700, 800, 900, 1000, 1100℃で焼成したときの粉末XRDパターン変化を示した。ルチル相が900℃以上

パラアンモニウムタングステン酸とPVAをそれぞれの溶液とした後、混合、乾燥、加熱処理することによってカーボン被覆 $W_{18}O_{49}$ が作られた。図9は混合物を種々の温度で加熱処理したもののX線回折図形を示したものであり、800℃付近の温度で $W_{18}O_{49}$ が生成している。このカーボン被覆 $W_{18}O_{49}$ について、可視光下で光触媒能が認められた^{23), 24)}。図10にメチレンブルーおよびフェノールの分解挙動を、ほかの試料と比較して示した。

図10a)において、カーボン被覆 $W_{18}O_{49}$ は暗所でもメチレンブルー濃度が減少し、吸着が進んでいることを示している。しかし、紫外光照射下ではより急速に濃度が減少し、可視光下でさらに急速に分解している。 $W_{18}O_{49}$ は WO_3 を還元雰囲気中で900℃に加熱することによって作製できるが、それはフェノールに対してはまったく活性を示さない。これに対してカーボン被覆 $W_{18}O_{49}$ は、可視光下で顕著な濃度減少、すなわち分解を示す(図10b)。カーボン被覆 $W_{18}O_{49}$ がフェノールの吸着を示すこと(“in the dark”参照)から、被覆されたカーボン層にフェノールが吸着されて $W_{18}O_{49}$ 粒子の周囲のフェノール濃度が高くなることによって光分解能が顕著に認められたと考えられる。

4.3 熱可塑性前駆体からのポーラスカーボンの作製

酸化マグネシウム MgO は高温まで安定であるうえ、弱酸性水溶液に簡単に溶解する。そこで、いったんカーボン被覆 MgO を作製した後、 MgO を酸で溶解、除去することによって、ポーラスカーボンが得られることを見出した²⁵⁾⁻³⁰⁾。

約100nmの大きさをもつ MgO 粉末と3種のカーボン前駆体を種々の割合で混合し、900℃に炭素化した後、 MgO を希硫酸で溶解、除去してカーボンを得た。そのBET表面積を混合比の関数として図11a)に示した。賦活に相当する処理をっていないにもかかわらず、1000 m^2/g に達する表面積が得られる。PVAから作ったカーボンはミクロ孔に富み、PETおよびHPCからのカーボンはメソポーラスであった。図11b)は、 MgO 前駆体として酢酸マグネシウムを用いた場合であり、PVAと水溶液として混合した場合と粉末で混合した場合では、表面積に大きな違いがあり、前

者では1800 m^2/g にまで達する。

ナノオーダーの粒子径の MgO を用いることによって、その抜けた後にほぼ同じ大きさの細孔を得ることができる。図12は種々の MgO 前駆体とPVAの混合物の炭素化そして MgO の溶解、除去によって得られたカーボンの細孔径分布曲線を比較した。

約100nmの大きさの MgO 粉末を用いた場合は、その後に残った細孔は100nm前後の大きさであり(図3参照)、図12の細孔径分布曲線の範囲からはずれており、2nm以下のミクロ孔のみが認められる。酢酸マグネシウムをPVAと粉末で混合した場合には、広い分布をもつメソ孔が生成するのに対して、溶液で混合した場合には12nm付近に細孔径が集中している。また、クエン酸マグネシウムとすることによって細孔径分布はさらに鋭く、しかも小さな径となる。

4.4 セラミックスタイルのカーボン被覆

日本瓦はセラミックスタイルの表面に炭化水素ガスの気相熱分解によってカーボンを蒸着させている。本法を用いることに

図12 MgO 共存下でPVAから生成したポーラスカーボンの細孔径分布

図11 酸化マグネシウムおよび酢酸マグネシウムとカーボン前駆体の混合物から作製されたポーラスカーボンにおけるBET表面積の混合比と混合方法への依存性

図13 セラミックス素地へのカーボン被覆

よって同様のカーボン被覆が可能であることが示された³¹⁾。

図13に、カーボン前駆体(PVAあるいはPET)粉末をタイル(35mm×20mm、厚さ4mm)の下に敷いた状態(図13a)で1000℃付近に加熱処理すると、直接カーボン前駆体と接していないタイル上面までカーボン被覆される(図13b)。タイル上面は余分なカーボンの付着もなく、均質である(図13c)が、カーボン前駆体に接していた下面には余分のカーボンの付着が認められた(図13d)。しかし、これも簡単に取り除くことができ、上面と変わらない均質なカーボン被覆ができた。

図13で示したように、カーボン前駆体からの熱分解物はタイルの側面に沿って上昇し、上面を均一にカーボン被覆する。しかし、タイルが厚すぎると上面を完全にカーボン被覆することができず、熱分解物の上昇高さに限度があると考えられた。

日本瓦の場合、銀白色を呈することが好まれ、それはグラファイトが生成するためであるといわれ、タイル素地中に鉄分を混在させることによって作られている(「燻し瓦」と呼ばれる)。他方、本法で酸化鉄のカーボン被覆を行うと金属鉄が生成し、その触媒作用によってグラファイトが生成することが明らかになっている(4.7参照)。そこで、酸化鉄をカーボン前駆体に加え、図13a)の配置で加熱処理を行った。その色相を分光光度計を用いて評価したが、明度が必ずしも市販の燻し瓦に相当する値には達しなかった。今後さらに検討が必要である。

4.5 アルミニウムのカーボン被覆

アルミニウムは腐食しやすいので、通常の目的には、アノード酸化によって表面に多孔質皮膜を形成したのち、高温水蒸気や沸騰水中で処理(封孔と呼ぶ)して用いる。皮膜は擬似ペーマイトとよばれる無定型アルミナであり、中性領域では安定で耐食性も良いが、酸・アルカリには弱く塗装などが必要である。また、皮膜のヴィッカース硬度は300～450程度で機械的にはあまり強くない。カーボン皮膜は耐薬品性に優れており、高い硬度も期待できることから、本法によってカーボン被覆を行った。

硫酸などの水溶液中でアルミニウムをアノード酸化すると、素地に対してほぼ垂直な細孔をもつ多孔質皮膜が生成する。細孔の直径(数十～数百nm)は電解電圧に比例し、厚さは電解時間で決

図14 カーボン被覆アルミニウム板の表面付近の断面SEM像。液体窒素中で破断のため被覆の一部は失われている。

図15 カーボン被覆アルミニウム板の外観。(a) ボートから取り出した直後、(b) シェアで切断したもの、(c) 鏡のようにピンセットの先端の陰が明瞭に写っている例。

まる。このようにして酸化膜を生成させたアルミニウム板をPVA中に埋め、不活性雰囲気中300℃付近に0.5～1h保持した後450～550℃で1h程度熱処理した。図14のようにピッチ状の炭素化物が細孔内に浸入してアンカーとなり、カーボン被覆ができる^{32), 33)}。良好なカーボン被覆を形成するためには、最終熱処理温度に応じて、素地の多孔質皮膜の膜厚と多孔度を適切な範囲に設定する必要がある。

アルミニウムの融点が660℃のため高温への加熱処理はできないが、図15a)に示したように被覆されなかったカーボンは破碎・除去できる。被覆の密着性は非常に良く、全体をシェアで切断しても剥離しない(図15b)。アルミニウム材の表面をあらかじめ研磨しておくで鏡のように平滑な黒色被覆を形成できる(図15c)。カーボン被覆後の表面ヴィッカース硬度は、600～850と著しく向上する。塩酸や酸性NaCl溶液中での耐食性も向上し、被覆膜はアセトンやヘキサンにも溶解しない。

4.6 カーボンナノロッドの作製

アノード酸化したままの多孔質酸化膜をテンプレートとして、4.5と同様の手法でカーボンナノロッドが作製できることを明らかにした^{34), 35)}。孔径40nm、厚さ10μmの多孔質酸化膜で被覆されたアルミニウム фоль上0.1g/cm²の割合でPVC粉末をのせ、アルゴン雰囲気中300℃で30min保持した後、600℃で1h熱処理した。10% NaOH溶液中で酸化膜を溶解・除去した後、1500℃で炭素化したもののTEM像を図16a)に示した。直径35～40nm、長さ数μmのカーボンナノロッドが得られている。図16b)およ

図16 カーボンナノロッドの透過電子顕微鏡像

び図16c)から、ナノロッド全体がプレートレット構造になっていることがわかる。2800℃処理するとこの構造を保ったままグラファイト化する。

このようなナノロッドは、PVA、PAAなどほかのポリマーを用いても作製できる。多孔質酸化膜は親水性であり、有機物に近い分解生成物が何故このような細孔の奥まで充填されるのか、現在のところよくわからない。しかし、この現象はさらに複雑な形状のテンプレートでも起きることがわかっている。径が400～500nm程度のロッド状カーボンから直径数10nm、長さ数100nmのひげ状カーボンが無数に生えた試験管ブラシ状のカーボンナノロッドが得られている。この場合もひげ状部分はプレートレット構造になる。

なお、多孔質アノード酸化アルミナ皮膜を使ったフィルターが市販されており、これも利用できるが、使い捨てにできるほど安価ではない。

4.7 遷移金属酸化物を用いたグラファイトの生成

Fe, Ni, Coなどの遷移金属酸化物を用いると、カーボン前駆体の炭素化と同時に還元されて金属となる。還元によって生成した金属は非常に活性であり、カーボンの黒鉛化触媒として働き、1000℃付近の低温でもグラファイト結晶を生成することが見出された³⁶⁾⁻³⁹⁾。図17に、NiO/PVA = 4/6混合物を1000～1100℃に種々の時間加熱処理したもののX線粉末図形を示した。1000℃での処理時間が1時間では、なお二次元的な11回折線しか認められないのに対して、5時間保持ではブロードではあるが三次元的なグラファイト構造に由来する112回折線が認められ、処理時間の経過とともに成長している。加熱処理温度を1100℃とすることによって004回折線はシャープとなり、112回折線も明確となる。

図18に、Fe₃O₄/PVP = 7/3混合物から1200℃に加熱処理して得られたグラファイト粒子の高分解能透過電子顕微鏡像を示した。100倍視野像ではモワレ縞が観察され(図18a)、制限視野回折ではスポット状の六回対称性の002回折線が(図18b)、そして002格子像では平行に積層した大きな網平面が認められる(図18c)。これらの結果は高い結晶性をもつグラファイト結晶が生成していることを示している。

Fe₃O₄あるいはFe₂O₃を用いた場合にはすでに900℃で黒鉛結晶の生成が認められるのに対して、NiOを用いた場合には1000℃で長時間の加熱処理を必要とした。このようなグラファイト生

図17 NiO/PVA混合物を種々の条件下で加熱処理して得たカーボンのX線回折図形

成の温度が異なることは、各金属の触媒効果のメカニズムの違いによるものと考えられる。

4.8 低融点金属微粒子の炭素中への分散

金属スズはリチウムイオン二次電池の負極材として大きな理論容量をもつことから、それを黒鉛中に微粒子で分散することが試みられている。本法を酸化スズSnO₂とMgOおよびPVAの混合物に適用することによって、Sn微粒子をMgOを取り去った後の細孔中に保持することに成功した⁴⁰⁾。

SnO₂はPVAの炭素化過程で還元され金属となるが、熔融状態であるため、MgO粒子がないと流動、合体して大きな粒子となり、カーボン被覆もされない。しかし、MgOが共存すると、熔融スズがMgOに濡れ、流動が妨げられるとともに、MgOと一緒にカーボン被覆される。室温に冷却後、MgOを1 M HClによって溶解、除去すると、微粒の金属スズとMgOが抜け出た後の空間がカーボンの殻に残る。この空間がスズ粒子と隣り合って存在することは、電池負極として用いた場合にリチウムとの合金化によって生じるスズ粒子の著しい体積膨張を吸収する役目をもっている。

図19a)にMgO/SnO₂ = 5/5として得た試料のTEM像を示した。Sn粒子の大きさはMgO/SnO₂比に依存し、比が大きくなるほど金属Sn粒子は小さくなる。図19b)には、リチウムイオン二次電池の負極材として使用した場合の充放電サイクルに伴う可逆容量およびクーロン効率の変化を示した。MgO/SnO₂比が小

図18 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 混合物から生成したグラファイト結晶の透過電子顕微鏡像

図19 カーボン被覆スズの透過電子顕微鏡像とそれをアノードとしたリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性

図20 カーボン被覆スズと天然黒鉛の複合材の充放電曲線とサイクル特性

さくなるほど可逆容量は大きくなり、500mAh/g以上となる。またクーロン効率も100%に近い。

図20に、カーボン被覆Snをグラファイト共存下で作製したものとのサイクル特性を、グラファイトのみを用いた場合と比較した。カーボン被覆Snをグラファイトに担持することによって、可逆容量を大きくすることが可能であり、そのサイクルも安定している。

5. 結 言

セラミックスの炭素被覆技術は、セラミックスのもつ特性とカー

ボンのもつ性能を複合化することが可能であるのみでなく、新しい機能も発揮させ得る可能性を秘めている。その展開の状況を図21にまとめた。ここに示したものは、今までにわれわれのグループで取り扱ったもののみであり、さらに新しい展開があり得ると考えている。

従来行ってきた展開の中で、MgO前駆体を使った多孔質炭素の調製は、基材セラミックスを取り除いてしまうという点で、ほかの技術と異なっている。しかし、ポラスカーボンの調製法としてはまったく新しい方法であり、工業化への可能性も十分もっ

図21 カーボン被覆技術の展開

ていると考えられる。本稿では、この項目に十分のスペースを割くことができなかったが、別に総説としてまとめている⁴¹⁾のでご参照頂きたい。

文 献

- 1) M. Inagaki, H. Miura and H. Konno, *J. Europ. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1011-1015.
- 2) I. Izumi, K. Kuroda, Y. Ohnishi, T. Tsumura and N. Iwashita, *Mizushori Gizyutu* **42** (2001) 461-465.
- 3) T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **103** (1997) 153-157.
- 4) M. Harada, A. Tani, H. Yamashita and M. Anpo, *Z. Phys. Chem.* **213** (1999) 59-65.
- 5) B. Tryba, A. W. Morawski and M. Inagaki, *Appl. Catal. B Environ.* **41** (2003) 427-433.
- 6) M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano and M. Inagaki, *Desalination*, **159** (2003) 273-282.
- 7) T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1391-96.
- 8) T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda and M. Inagaki, *Appl. Surface Sci.* **196** [1-4] (2002) 429-436.
- 9) M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, *Carbon* **41** (2003) 2619-24.
- 10) M. Toyoda, T. Tsumura, A. nanbu M. Omura and M. Inagaki, *Mizukannkyou Gakkaishi* **26** [4] (2003) 209-214.
- 11) B. Tryba, T. Tsumura, M. Junas, A. W. Morawski and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* **50** (2004) 177-83.
- 12) B. Tryba, A. W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **167** (2004) 127-135.
- 13) M. Toyoda, Y. Yoshikawa, T. Tsumura and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **171** (2005) 167-71.
- 14) M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba and M. Toyoda, *Carbon* **43** (2005) 1652-1659.
- 15) M. Inagaki, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO* **2005** [No. 219] 217-220 (2005) [in Japanese].
- 16) M. Toyoda, B. Tryba, F. Kojin, S. Mozia, T. Tsumura, E. Itoh and M. Inagaki, *TANSO* **2005** [No.220] (2005) 289-299.
- 17) T. Matsunaga and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* **64** (2006) 9-12.
- 18) M. Inagaki, M. Nonaka, F. Kojin, T. Tsumura and M. Toyoda, *Environ. Tech.* **27** (2006) 521-528.
- 19) B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki and M. Toyoda, *J. Photochem. Photobio A: Chem.* **179** (2006) 224-228.
- 20) T. Tsumura, Y. Hattori, K. Kaneko, M. Inagaki and M. Toyoda, *Desalination* **169** (2004) 269-275.
- 21) M. Toyoda, T. Yano, S. Mozia T. Tasumura, E. Ito and M. Inagaki, *TANSO* **2005** (2005) 265-269.
- 22) M. Toyoda, T. Yano, T. Tsumura, Y. Amao and M. Inagaki, *J. Adv. Oxid. Technol.* **9** (2006) 49-52.
- 23) F. Kojin, M. Mori, T. Morishita and M. Inagaki, *Chem. Lett.* **35** (2006) 388-389.
- 24) F. Kojin, M. Mori, Y. Noda and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* (submitted).
- 25) M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita and B. Tryba, *Carbon* **42** (2004) 3153-3158.
- 26) T. Morishita, R. Suzuki, T. Nishikawa, T. Tsumura and M. Inagaki, *TANSO* **2005** [No.219] (2005) 226-231.
- 27) T. Morishita, R. Suzuki, T. Tsumura, H. Habazaki and M. Inagaki, *TANSO* **2006** [No.223] (2006) 220-226.
- 28) T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura and M. Inagaki, *Carbon* (in press).
- 29) T. Morishita, K. Ishihara and M. Inagaki, *Carbon* (submitted).
- 30) T. Morishita, K. Ishihara, M. Kato, T. Tsumura and M. Inagaki, *TANSO* (submitted).
- 31) M. Inagaki, R. Nagasaka, T. Tsumura and S. Takeuchi, *J. Ceram. Soc. Japan, Supplement* **112** [5] (2004) S1509-12.
- 32) H. Konno, H. Miura, K. Oyamada and M. Inagaki, *ATB Metallurgie* **37** [2-4] (1997) 149-152.
- 33) H. Konno, K. Oyamada and M. Inagaki, *J. Europ. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1391-1396.
- 34) H. Konno, S. Sato, H. Habazaki and M. Inagaki, *Carbon* **42** (2004) 2756-2759.
- 35) H. Habazaki, M. Hayashi, H. Konno and M. Inagaki, *Hyomen Gijutsu* **56** (2005) 352-353.
- 36) M. Inagaki, Y. Okada, H. Miura and H. Konno, *Carbon* **37** (1999) 329-334.
- 37) M. Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata and H. Konno, *Carbon* **39** (2001) 21-929.
- 38) M. Inagaki, T. Imase, H. Iwata, K. Fujita and H. Konno, *TANSO* **2002** (2002) 12-15.
- 39) H. Konno, K. Fujita, H. Habazaki and M. Inagaki, *TANSO* **2002** (2002) 113-116.
- 40) T. Morishita, M. Hirabayashi, Y. Nishioka, T. Okuni, N. Ota and M. Inagaki, *J. Power Sources* (in press).
- 41) M. Inagaki, T. Morishita and T. Tsumura, "New Development in Carbon Materials Science" (in press) [in Japanese].