

4B13

新しい多孔質炭素ナノ樹状体及びその金属担持体の分光学的・電気化学的研究

(総研大・分子研^{*}，新日鐵化学 炭材研^{**})

○沼尾 茂悟^{*}，十代 健^{*}，西條 純一^{*}，水内 和彦^{**}，西 信之^{*}

【序】

様々な分野で利用が可能な大比表面積を有する炭素ナノ材料の研究が盛んに行われている。中でも多孔質炭素材料の燃料電池、スーパーキャパシター等の電極材料や液相触媒反応における触媒担持体としての需要は非常に大きい。本研究室では、銀イオンの自己組織化反応によって合成する樹状体銀アセチリドの爆発的連鎖反応を利用した多孔質炭素樹状体 (Mesoporous Carbon Nano Dendrite: MCND) (図1)の合成を報告している。本研究では、このようなユニークなMCNDの詳細な構造と金属担持体としての可能性を分光学的評価から検討し、樹状構造に起因する電解液や気体のスムーズな流動性を示す為にMCNDをスーパーキャパシター電極として用い、電気化学的評価からその優れた特性を示した。

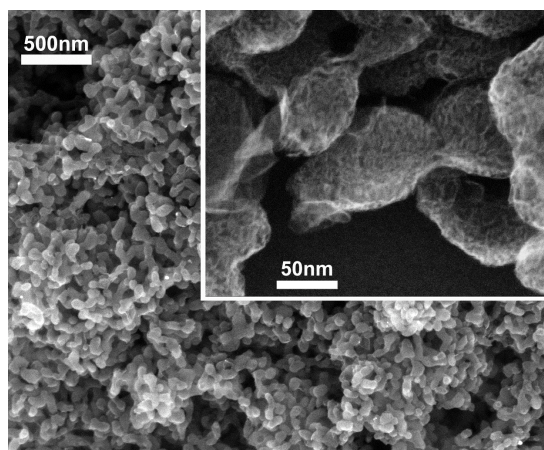


図1 MCNDのSEM像

【MCNDの構造】

MCNDは、棒状の炭素構造が100~150nm毎に枝分かれした気孔密度の高いネットワーク構造を持つ全く新しい炭素ナノ構造体である。また、高倍率SEM像からはMCND表面の多孔質構造が観察出来る(図1)。MCNDの窒素吸着等温曲線から得られるBET比表面積は1600m²/g以上の表面積を誇り、細孔径分布からはMCND内部のマイクロ細孔(0.5~2nm)と共に約4nmのメソ細孔(2~50nm)の存在が示されている。このようなMCNDの持つ隙間の大きな構造やメソ細孔の存在

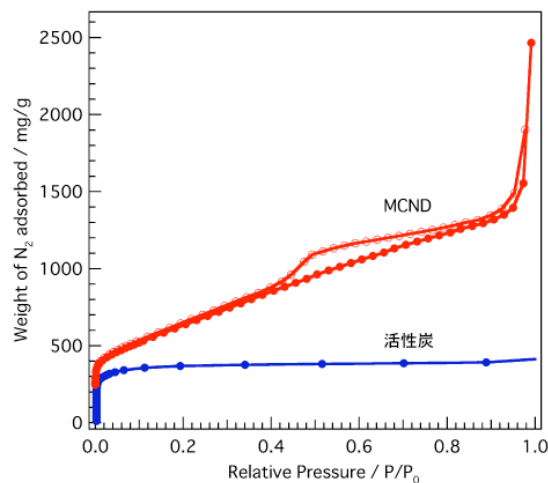


図2 MCNDの窒素吸着等温曲線

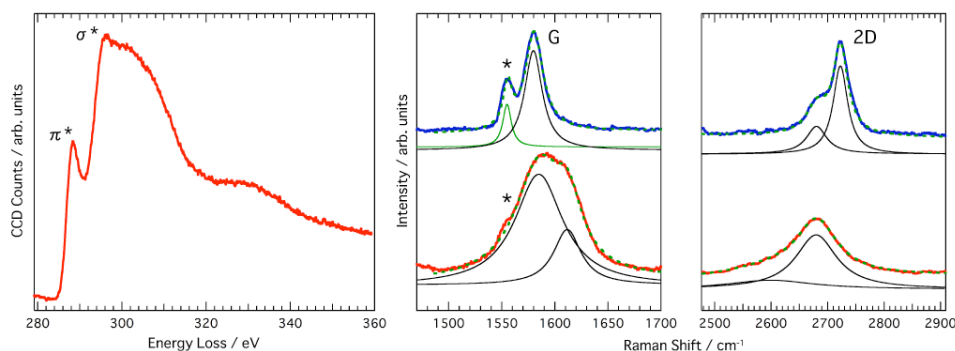


図3 MCNDのEELSスペクトルとRamanスペクトル
赤線: MCND 青線: HOPG(比較用) *: 酸素のシグナル

はイオンのスムーズな移動を可能にし、そのマイクロ細孔は活性炭と同程度以上の表面積を実現している。さらに多孔質構造に変換する際に利用する、爆発反応によるMCNDの黒鉛化の進行がTEM観察、電子エネルギー損失分光(EELS)、から確認されている。また、RamanスペクトルはこのMCNDが1層～数層のナノグラフェンで構成されている事を示している(図3)。

【MCNDのスーパーキャパシター電極への利用】

スーパーキャパシターとして大きなキャパシタンスを達成する為に、電極に使用される炭素材料には大きな表面積が要求される。このような要求に対して、電極材料として一般的な活性炭粒子は、内部には非常に多くのマイクロ細孔を持ち表面積を稼いでいる。しかし、このような複雑な内部構造は充放電時のスムーズなイオンの拡散を妨害している。これに対して、MCNDの持つ隙間の多い樹状構造とメソ細孔はイオンの太い流路として機能する。また、比表面積の測定から示されるように、活性炭と同程度以上の比表面積を有するMCNDは、スムーズなイオンの拡散(高速充放電)に対応したキャパシター電極材料として優れた特性を示した。定電流充放電試験からは、大きな電流をキャパシター電極に流した場合に、通常の活性炭電極ではイオンの拡散が律速となって内部抵抗が大きく増加するのに対して、MCND電極ではこの影響が非常に小さく、キャパシター容量保持率も活性炭電極に対して大きな値となっている事が分かった(図4)。このような結果は、MCND電極が高速充放電に対応したスーパーキャパシター電極材料として大変適している事を示している。

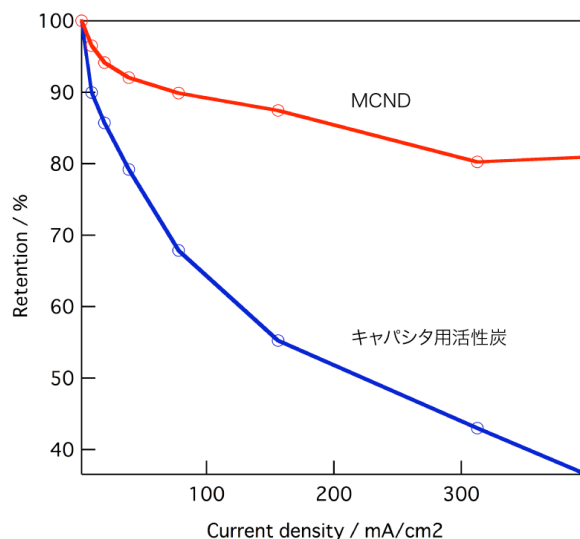


図4 キャパシター容量保持率

【MCNDの金属担持体としての可能性】

金属ナノ粒子の示す反応特性は化学薬品の製造、二次電池や燃料電池の電極、水素吸蔵材料等に幅広く利用されている。このようなナノ粒子やクラスターの担持体としては、表面積が大きくて軽い活性炭や、活性炭素繊維などの利用が有効であり、均一で高分散に金属ナノ粒子を担持する方法が多く研究されている。我々はMCNDの樹状構造が持つ大きな外部表面積を利用すればより多くのナノ粒子を担持する事ができ、気液の流動性の良さを活用すれば、多くのナノ粒子を効率よく機能させる反応の場として最適であると考えている。本研究では、炭素材料上に担持する事で高い水素吸蔵能が期待されているチタンと銅ナノ粒子についてMCND上に担持を行い、電子顕微鏡を用いた分析、熱重量分析、光電子分光等を利用して試料の評価を行った。

銅ナノ粒子を担持したMCNDでは、約2nmの銅粒子が均一にMCND表面に担持している様子が観察出来る。熱重量分析の結果からは、約20wt%の銅ナノ粒子が担持されていると見積もる事ができた。このような金属ナノ粒子の担持を利用して水素吸蔵材料のみならず二次電池電極、触媒金属担持体などへのMCNDの応用が期待される。