

4D10

多層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素 (Graphene-multiwalled Alveolate Carbon) の創成と次世代電池電極への応用

(分子研¹、金沢大学大学院自然科学²、新日鉄化学炭素材料研³)

○西 信之¹、太田明雄²、沼尾成悟¹、臼井千夏¹、水内和彦³

先に、鉄ナノ粒子の表面からグラフェンがあたかも σ 結合を作って生えるように3.5nmの一定の厚さのグラファイト被覆層で覆われることを示した¹⁾が、金属ナノ粒子、特に鉄や銅の表面に接触した炭素原子は金属のp、d電子軌道と炭素の π 電子との電荷移動相互作用により鉄の場合はグラフェンの σ 結合と、最外殻が1電子系の銅や銀の場合は π 電子系との相互作用が生じ、前者ではグラフェンは金属表面と垂直に、後者では平行になり易いと考えられる。ある程度炭素の配向が揃ったところで金属を追い払うと、金属があった空間には、空洞が生じ、この空洞の壁は、高温にすることで、グラフェン壁となる。

我々は先に主として単層グラフェン壁から出来たMesoporous Carbon Nano-Dendrite(MCND)を報告した²⁾が、これはマイクロ孔とメソ孔を併せ持っている。電解液が分子イオンを含んでいる時は、マイクロ孔でのイオンの流動に抵抗が生じるため、メソ孔主体のグラフィティックなナノ構造体の合成が求められている。

近年、環境エネルギー問題が社会の重要な課題となり、高出力電池の開発がますます競争となって進められている。高い電気伝導性と化学的な安定性、そして高い比表面積を持ちメソ細孔に富む炭素ナノ構造体は、2次電池、燃料電池、キャパシタ等新しい電池電極物質として多くの研究者により開発されて来た。我々はMCNDを開発し、様々な民間の研究機関の協力によってこれが電池電極として最高の性能を示すことを実証してきた。単層グラフェン壁は、しかしながら酸化されやすいエッジ部分が多いため化学的に不安定な構造をとりやすい。そこで、3層以上の多層グラフェン壁を持つ肺胞構造炭素(Graphene-multiwalled Alveolate Carbon:GAC)の創成を目指して金属アセチリドを炭素と内包金属ナノ粒子とに偏析させ、簡便な方法で金属ナノ粒子を追い出す事によって、図1のような球形空洞が肺胞状に連なり壁が多層グラフェンで出来たナノ構造体を大量に且つ簡便に合成する事に成功した。具体的な内容は講演で述べる。合成は容易であり、原料も安価であるので、大量生産に適している。図2に窒素吸脱着曲線を示す。BET比表面積はMCNDより小さいが、これはマイクロ孔が少なくほとんどがメソ孔となっている為である。また、細孔の平均径も作り方によって変化させる事が可能である。高分解能TEM観察から、それぞれの肺胞壁は3層前後のグラフェン壁が連続的に繋がっている所と、エッジを肺胞毎に露出させている所が共存しており、個々の肺胞空間は外と繋がっていることが判る。この出入り口から肺胞状メソ孔の内部に、電池反応等の機能を持つ粒子を導入し閉じ込め高い電導性と電池反応等機能を持つ粒子の流出を防ぐという機能を担わせることが可能である。

次世代電池の電極については、様々な事情から詳細には触れないが、良好な結果を得ている。更に、講演では小角X線散乱の解析結果と TEM 観察との興味深い対応についても報告する。

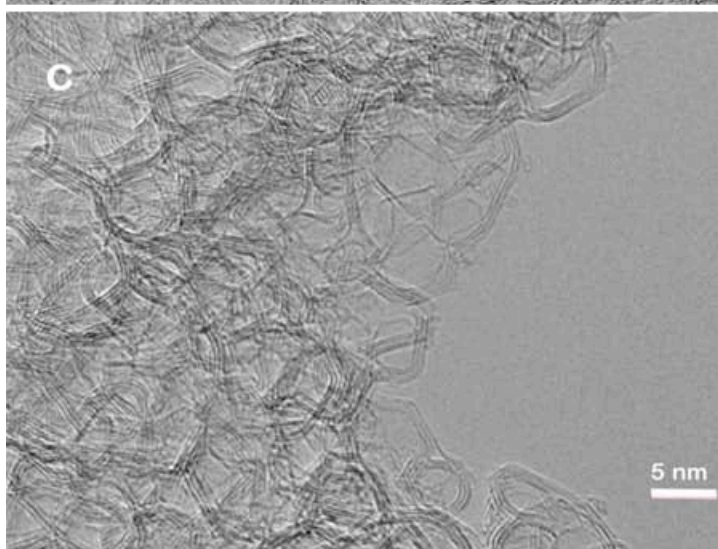
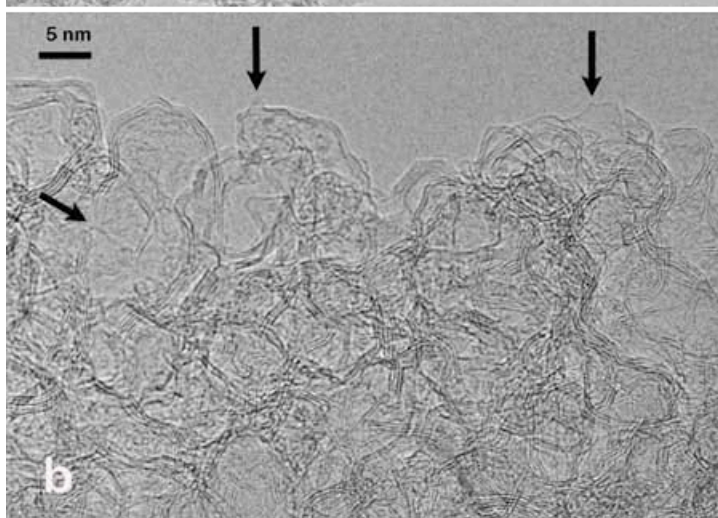
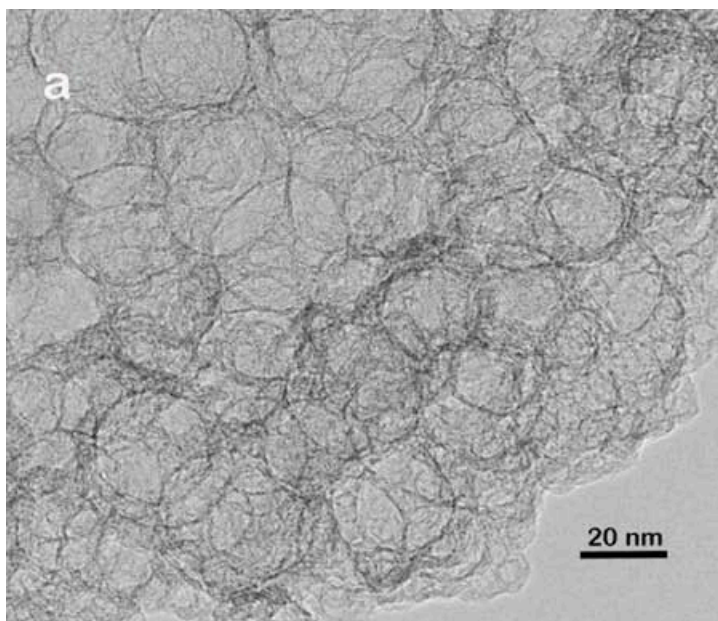


図 1 : 多層グラフェン壁を持つ肺胞構造炭素 (GAC) の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真。TEM 像は上下の構造体が重なってイメージされてしまうことに注意。

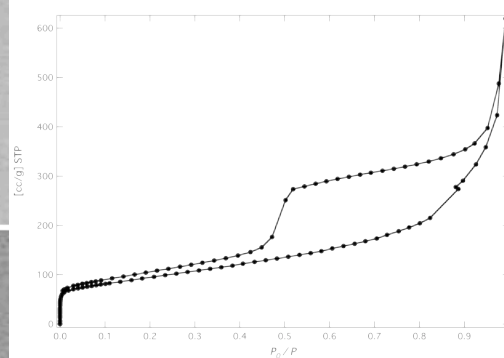


図 2 : GAC の窒素吸脱着曲線。脱着曲線はメソ細孔に特有のヒステリシスを示す。

¹⁾ K.Kosugi et al., *Appl. Phys. Lett.* 84, 1753-1755 (2004)、²⁾ S. Numao et al. *Carbon*, 47, 306-312(2009)