

## 4C09

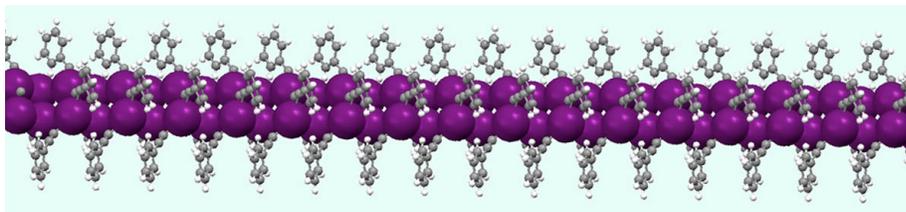
ミクロスコピックな相分離現象の発見とその自動車用電池電極への応用

(名古屋工業大学 ながれ領域) 西 信之

【序】 クラスタ科学の視点から分子の集合状態について、液滴のクラスターへの変換による質量分析、分子間振動を観測する低振動数ラマン分光、クラスター分子線の赤外分光、等を通して研究を重ねてきたが、水素結合と疎水性相互作用が混ざった系、或いは室温では準安定状態として分子を構成する金属炭化物などは、共通に、ミクロスコピックに相分離している状態が安定な相となっていることを見出した。前者は人間が古くから飲料として来たり、後者は最先端のナノ物質創成として様々な応用があることが判って来た。西グループのこの20年ばかりの活動の流れを振り返りつつ、ソフトな系とハードな系に共通の現象が、機能性物質創成に導いた例を紹介する。講演では、溶液系の結果に触れるが、本要旨では後者の部分のみを紹介する。

### 【金属と有機基で構成される超長クラスター分子】

金属原子が炭素と最も安定に結合するのは、炭素-炭素が三重結合で繋がったエチニル基の  $\sigma$  軌道とこれに垂直な  $\pi$  軌道とが金属の s 軌道と d 軌道とそれ



ぞれ電荷移動によって結合する場合である。図1に  $\{(C_6H_5-C\equiv C-Ag)_4\}_n$  の超長アセチリドクラ

スター分子の構造を示す。このような金属原子が中央に有機部分が周りにヘリックス状に展開して行く構造は、フェニル基がメチル基に、銀が銅に代わっても同じであり、疎水性結合によってワイヤー分子がスタックしたワイヤー状結晶が多くの場合得られる。この結晶を加熱すると  $C_2^{2-}$  イオンが金属イオンを還元し、中性の金属ナノ粒子が(導電性)有機ポリマーに囲まれたナノワイヤーを生じる。西條らは、このワイヤー結晶を  $100^\circ C$  程度の温度に加熱するだけで、銀のナノ粒子の疑似一次元ドット列が出来ることを示した。有機物のワイヤーマトリックスは導電性であり、光照射によって伝導性が4桁向上することも見出した。 *Chem. Mater.* 19, 4627-4629(2007)

### 【グラフェン壁を持つ肺胞状メソ多孔体の創成】

この銀原子を銅原子に、フェニル基をメチル基に代えた  $(CH_3-C\equiv C-Cu)_n$  もワイヤー結晶を生じ、周りにメチル基を露出させた超長クラスター分子を容易に合成した。銀アセチリドと異なり、この分子は室温では余程強力な刺激を与えない限り安定であり、通常の化合物と同じように扱える。

このワイヤー結晶を 200°C以上の温度で加熱すると銅ナノ結晶が炭素の中に埋まった棒状体とそのシート状融着体が出る。中の銅ナノ粒子を「適切な方法」で追い出すと、図2の TEM および SEM 写真に見られるようなグラフェン壁を持つ肺胞状炭素(Graphene-walled Alveolate Carbon:GAC)が得られる。これを、マイクロ波加熱あるいは 1100°C以上に加熱すると、図3の TEM 写真に見られるような主としてグラフェン3層からなる多孔体を得られる。ここまで連続的にするよりもグラフェンをより小さなユニットとしてエッジを多くすることもできるので、用途によって作り分けが可能である。

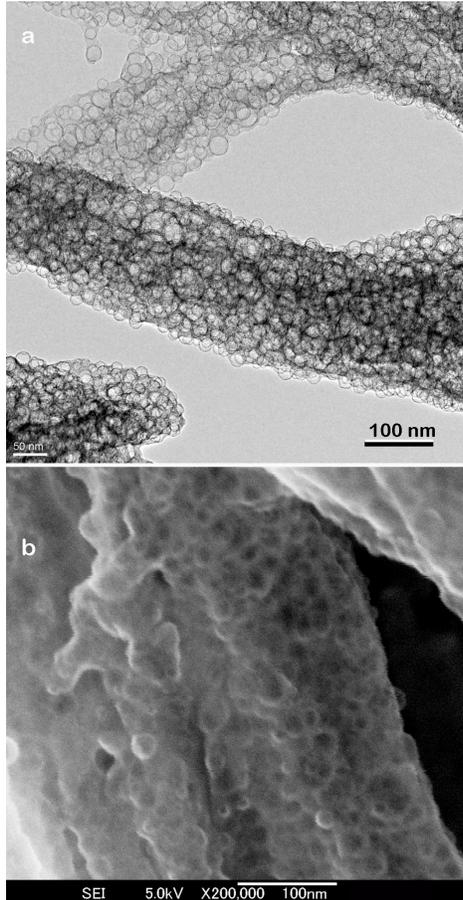


図2. GACのTEM(上)とSEM(下)写真

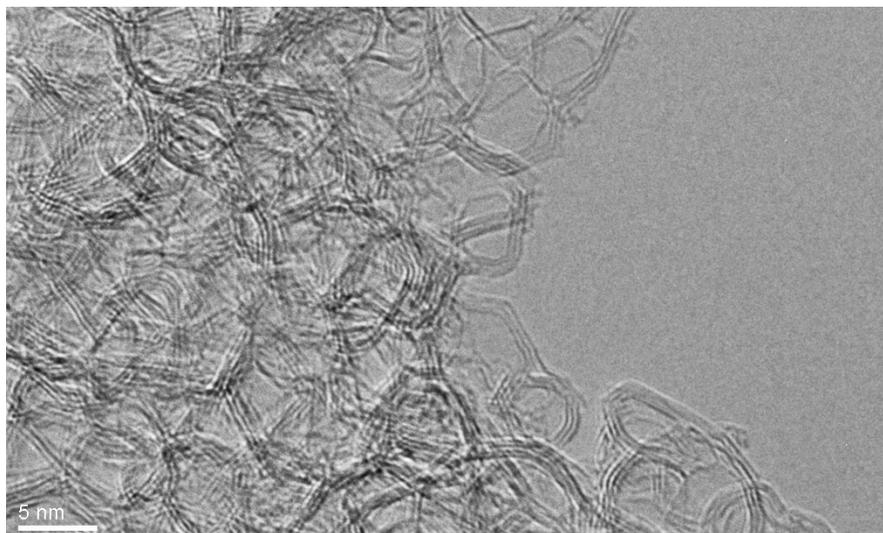


図3. マイクロ波加熱によって GAC の壁を主として3層グラフェンにすることが出来る。TEM 写真。

【自動車用各種大出力電池への応用】  
主として単層グラフェン壁からできた銀アセチリドを原料としてできる Mesoporous Carbon NanoDendrite(MCND)は、最近の改良によって BET が 2000m<sup>2</sup>/g に上がり、メソ孔も 3 nm 程度のもので主体となっているため、白金を担持し、燃料電池正極に用いることで、極めて高性能の電池が出来ることが判っている。しかし、リチウムイオン2次電池負極として使ったときには MCND の空孔よりもより大きなメソ孔が適している。前記 GAC は、この条件をクリアしており、この空孔内に適切な量のリチウムイオン吸蔵金属

#### 【自動車用各種大出力電池への応用】

を入れ込むことによって電気容量を大きくすることが可能となる。現在、社会のニーズも極めて大きくなっている。最新の成果は報告できないが、このグラフェン壁を持つメソ多孔体の物性からその高いポテンシャルが如何に必要条件を満たしているかについて説明する。

能となる。現在、社会のニーズも極めて大きくなっている。最新の成果は報告できないが、このグラフェン壁を持つメソ多孔体の物性からその高いポテンシャルが如何に必要条件を満たしているかについて説明する。