

研究ノート

メソポーラスカーボン-TiO₂ ナノ複合体の合成梅田隼史*¹、松原秀樹*²、高橋勤子*²、村井崇章*³Synthesis of Mesoporous Carbon-TiO₂ Nano-compositesJunji UMEDA*¹, Hideki MATSUBARA*², Isoko TAKAHASHI*²
and Takaaki MURAI*³Industrial Research Center *^{1,2,3}

3 成分共組織化法により炭素源とチタニア源を同時に組織化し、窒素雰囲気において焼成することでメソポーラスカーボン-TiO₂ 複合体を合成した。合成した試料について X 線回折 (XRD) 測定による構造解析と、ガス吸着法による比表面積・細孔径分布測定を行った。XRD 測定により、試料中にはアナターゼ型 TiO₂ ナノ結晶の生成が認められ、その結晶子サイズは 500°C、600°C、700°C と焼成温度が上昇すると共に増大することがわかった。また、いずれの焼成温度で得られた試料も、300m²/g 以上の大きな比表面積を有していることが明らかとなった。さらに、細孔径分布測定では 5-6nm を中心とした細孔の形成を示しており、メソ孔を有するカーボン-TiO₂ ナノ複合体が合成できたことを示唆するものであった。

1. はじめに

メソポーラスカーボンはナノメートルオーダーの細孔を有する炭素材料である。メソポーラス形状による大きな比表面積を有することに加えて、炭素由来の電子伝導性を有することから、キャパシタや 2 次電池電極などのエネルギー貯蔵材料として注目されている。さらにメソポーラスカーボンと各種金属酸化物を複合化することで、金属酸化物の機能性も利用できる材料の合成が可能となる。

TiO₂ ナノ結晶は高出力リチウムイオン電池用負極材料として期待される材料であり、メソポーラスカーボンと複合化することでリチウムイオン供給パスを確保するとともに、TiO₂ の低い電子伝導性を補うことができると考えられる。ここでは既報の論文¹⁾に従い、メソポーラスカーボンと TiO₂ ナノ結晶を複合化したメソポーラスカーボン-TiO₂ 複合体を 3 成分共組織化法により合成した。3 成分共組織化法は界面活性剤ミセルを鋳型とし、カーボン源と TiO₂ 源を同時に組織化させる方法であり、簡便なプロセスでの合成が可能である。合成した試料について XRD 測定による構造解析と、ガス吸着法による比表面積・細孔径分布測定を行った。

2. 実験方法

2.1 レゾールの合成

まず、メソポーラスカーボンの炭素源となるレゾールの合成を行った。フェノールを 40~42°C で融解させ、水

酸化ナトリウム 20%水溶液をかくはんしながら滴下した。その後 37%ホルマリンを滴下し、70°C で 60 分かかくはんした。室温まで冷却した後、0.6M 塩酸で pH7.0 に調整した。得られた溶液中の溶媒を室温で減圧留去することでレゾールを得た。

2.2 メソポーラスカーボン-TiO₂ 複合体の合成

四塩化チタンをエタノールと蒸留水の混合溶媒に氷浴中で加え、そのまま 30 分かかくはんした。これと別に、エタノールと蒸留水の混合溶媒に poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) トリブロック共重合体(Pluronic F127)を加えた後、超音波処理、かくはんにより均一とした溶液を調製した。前者の酸化チタン前駆体溶液を後者の Pluronic F127 溶液に加え、室温で 60 分かかくはんした後、レゾール 20%エタノール溶液を加えると濃い橙色の溶液が得られた。10 分かかくはんした後、シャーレにキャストし、40°C 24 時間の加熱乾燥を行った。続いて 100°C 24 時間熱処理することでレゾールを硬化させた。シャーレから膜状の試料をはがし、乳鉢ですりつぶした後、窒素雰囲気下、1°C/分の昇温速度で 450°C 2 時間、600°C 1 時間の熱処理を行い、黒色の粉末試料を得た。また、600°C で熱処理した試料の他に、500°C、700°C で熱処理した試料も作製した。

合成した試料について、X 線回折(XRD)測定により結晶相の同定を行い、熱重量分析(DTA-TG)により TiO₂ 含有量を求めた。また、窒素ガス吸着法により比表面積および細孔径分布を求めた。

*1 産業技術センター 自動車・機械技術室 *2 産業技術センター 化学材料室

*3 産業技術センター 化学材料室 (現尾張繊維技術センター 機能加工室)

3. 実験結果及び考察

合成した試料の結晶相の同定を XRD 測定により行った。図 1 (a), (b), (c)にそれぞれ 500°C、600°C、700°C で熱処理して作製した試料の XRD パターンを示す。いずれの温度で焼成した試料についても TiO₂(アナターゼ)結晶が生成していることが明らかとなった。Scherrer 式から見積もった結晶子サイズは、500°C、600°C、700°C で焼成した試料についてそれぞれ 5.3nm、6.2nm、6.8nm であった。このことから、試料中にはナノサイズの微結晶が生成しており、また、焼成温度が高いほど結晶成長が促進されていることがわかる。

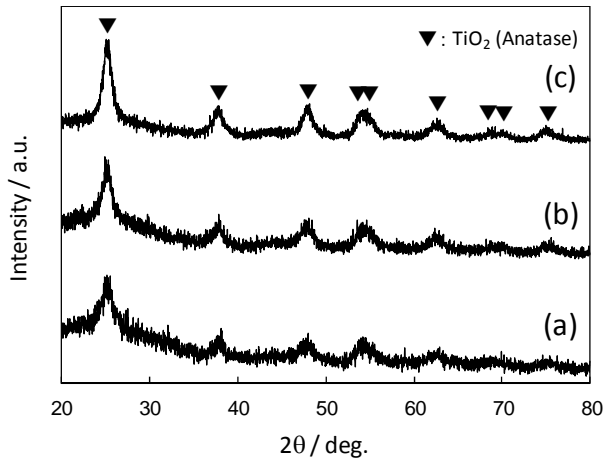


図 1 試料の XRD パターン
(a) 500°C, (b)600°C, (c) 700°C

試料中の TiO₂ 含有量を調べるため、600°C で熱処理して作製した試料について大気雰囲気下で DTA-TG 測定を行った。炭素分の燃焼による重量減少は 34%であり、試料中には重量比で 66%程度 TiO₂ が含まれていることがわかった。

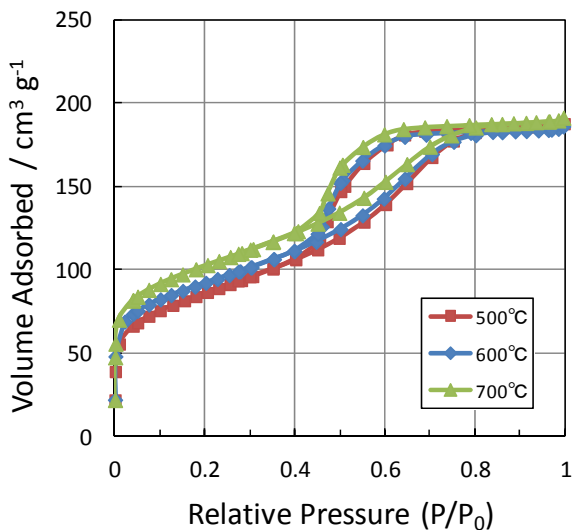


図 2 試料の窒素ガス吸脱着等温線

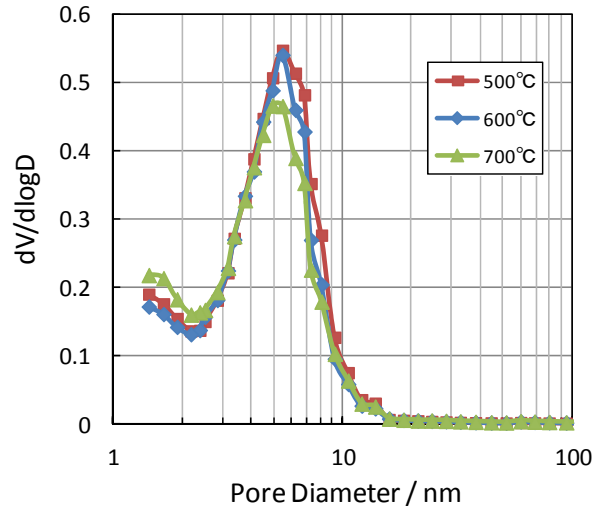


図 3 BJH 法により求めた細孔径分布

次に、試料中の細孔を確認するため、窒素ガス吸着法により比表面積および細孔径分布測定を行った。図 2 に窒素ガス吸脱着等温線、図 3 に BJH 法により解析して求めた細孔径分布を示す。図 2 の吸脱着等温線はメソ孔の存在を示す典型的な IV 型の曲線を示した。また、BET 法により求めた試料の比表面積は 500°C、600°C、700°C で熱処理したものでそれぞれ、308m²/g、322m²/g、368m²/g であり、大きな比表面積を有していることがわかった。図 3 の細孔径分布曲線は比較的シャープであり、5-6nm を中心とした細孔が形成されていることがわかった。

4. 結び

3成分共組織化法により組織化し、窒素雰囲気下 500°C、600°C、700°C の熱処理により得られた試料はいずれも、メソ孔を有するアナターゼ型 TiO₂ ナノ結晶-カーボン複合体となっていることが示唆された。今後は 2 次電池電極への応用ならびに、TiO₂ 以外の酸化物とカーボンの複合体の合成を目指す。

謝辞

本研究は、愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業にて実施した内容の一部である。ご指導・ご協力をいただいた名古屋工業大学大学院工学研究科川崎晋司教授、石井陽祐氏に感謝致します。

文献

- 1) Y. Ishii, Y. Kanamori, T. Kawashita, I. Mukhopadhyay and S. Kawasaki : *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 511-514 (2010)