

セラミックスのカーボン被覆 Carbon Coating of Ceramics

稲垣 道夫
Michio Inagaki

Abstract : Carbon coating of ceramic particles were successfully performed by a simple process, *i.e.*, heat treatment of powder mixture of thermoplastic carbon precursor (such as poly(vinyl alcohol), PVA) and ceramic s (such as MgO, TiO₂, etc.). The experimental results obtained since 1985 were summarized. Preparation conditions of mesoporous carbons from carbon-coated MgO through the dissolution of MgO by diluted acid were established. Mesopore size could be controlled by MgO precursor. Carbon-coated TiO₂ was found to give various merits for photocatalyst, hybridization of adsorptivity with photoactivity, suppression of phase transformation from anatase to rutile, fixation by using organic binder. From the mixture of SnO₂, MgO and carbon precursor, the dispersion of metallic Sn nanoparticles in porous carbon was successfully performed. In these carbons, some space neighboring Sn particle was always formed after the dissolution of MgO particle, which was advantageous to absorb some expansion and shrinkage due to alloying of Li into Sn. From the mixture of K₂WO₄ and K₂MoO₄ with carbon precursor, carbon-coated WC and Mo₂C were synthesized, which gave a high volumetric high capacitance in electrochemical capacitor. From the mixture of (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ with PVA, on the other hand, carbon-coated W₁₈O₄₉ could be prepared, which had a photocatalytic activity in visible light. The mixtures of Fe₂O₃ and NiO with carbon precursors gave either carbon-coated Fe or Ni, in which graphite crystals formed even at 900 °C. Carbon coating of ceramic tiles gave a possibility to produce Japanese roof tile with a new process, which was completely different from conventional one.

1. 緒言

カーボン材料は前史時代から人類の生活に密接な関係を持ち、科学・技術の進歩を支えるとともに、カーボン材料の種類も作成法も大きく変化してきた¹⁾。最近では、フラーレンおよびカーボンナノチューブと云う新しいカーボン材料が発見され、それがナノテクノロジーの発展に対して大きなインパクトを与えた。

我々は1985年頃に偶然、セラミックスとポリ塩化ビニルの粉末混合物を、不活性雰囲気中で1000

°C付近まで加熱処理することによって、セラミックス粒子をカーボン被覆し得ることを発見した^{2,3)}。カーボン被覆され真黒となったセラミックス粒子は粉末状で得られ、凝集することはなかった。その後、種々のセラミックス基材とカーボン前駆体との組み合わせについて多くの研究を行い、それぞれが有望な用途を持つ可能性を確かめることができた。用いたセラミックス、それからの生成物そしてそれらの用途をFig. 1としてまとめた。

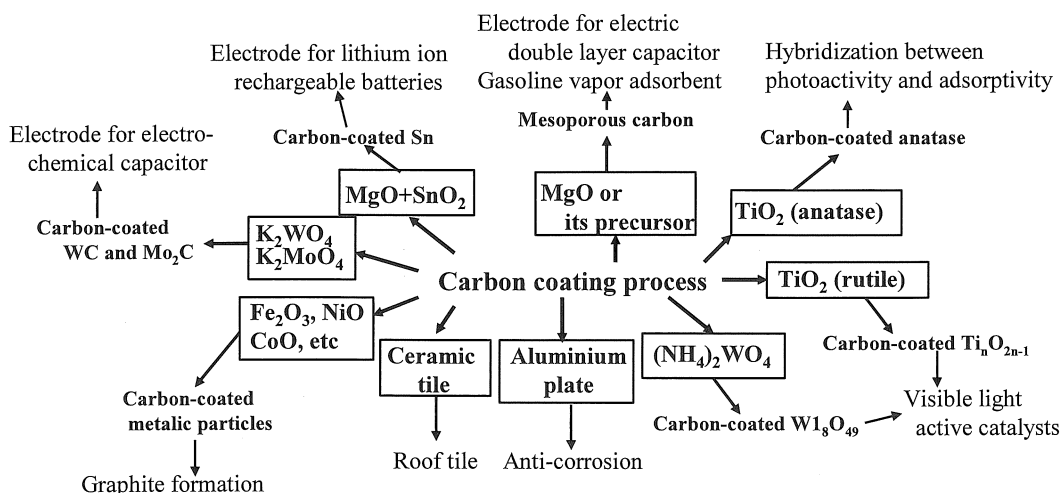


Fig. 1 Development and application possibility of carbon-coated ceramics studied.

2. カーボン被覆プロセス

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, カーボン前駆体とセラミックス基材を混合し, 不活性雰囲気中で $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 Fig. 2 として示した.

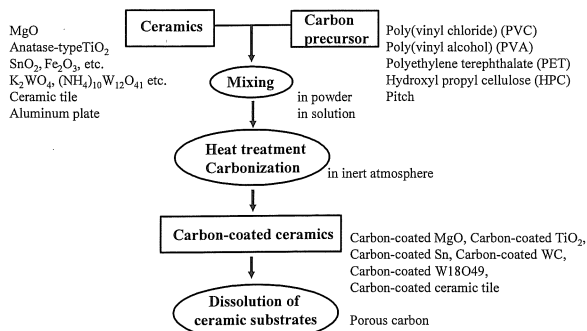


Fig. 2 Procedure for carbon coating of ceramics.

本法の特徴はそのプロセスの簡単さ, 簡便さにある. セラミックスあるいはその前駆体とカーボン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. 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, カーボン前駆体としては, 熱可塑性であることが望まれる. 我々が用いた主なカーボン前駆体を Fig. 2 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, 排ガス中に塩素が含まれること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, カーボン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. カーボン被覆によって, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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, 本法のもう一つの特徴であろう.

3. 多孔質カーボンの作製

(賦活を用いない細孔構造制御)

酸化マグネシウム MgO は高温まで安定である上, 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, 多孔質カーボンが得られることを見出した⁴⁻¹¹⁾.

粒子の大きさが約 100 nm の MgO 粉末と 3 種のカーボン前駆体 (PVA, HPC, PET) を種々の割合で混合し, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 Fig. 3a) に示した. 賦活に相当する処理を通過していないにもかかわらず, $1000\text{ m}^2/\text{g}$ に近い表面積が得られる. Fig. 3b) および c) には, 最も高い BET 表面積を与えた混合比 7/3 のものについて細孔径分布をマイクロ孔およびメソ孔領域に分けて示した.

MgO 粒子の後に残った細孔は 100 nm 前後の大きさであり, Fig. 3b) および 3c) の細孔径分布曲線の範囲からはずれており, 検知できない. PVA から作られたカーボンは 0.8 nm 付近のマイクロ孔のみが認められるのに対して, PET および HPC からのカーボンはメソポーラスである.

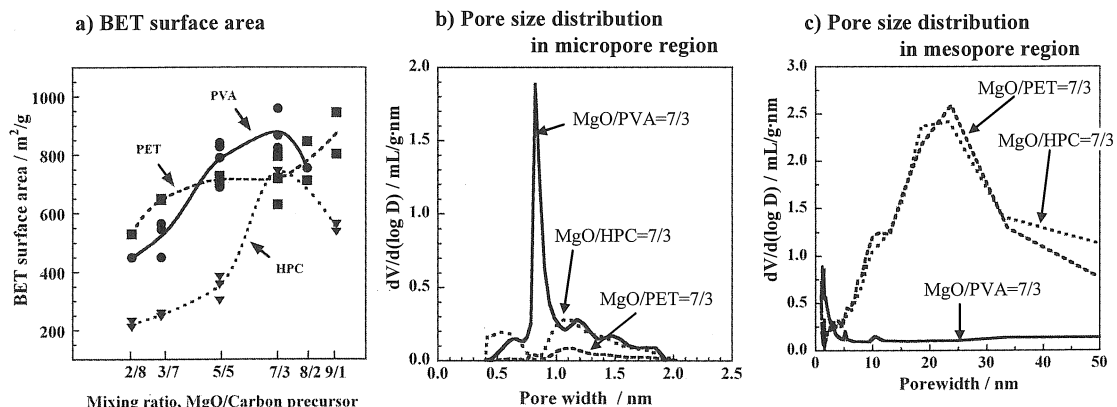


Fig. 3 Porous carbons prepared from MgO with 100 nm size and different carbon precursors.

カーボンおよび MgO 前駆体の混合方法も細孔構造に大きな影響を与える. Fig. 4a) および b) は,

PVA と酢酸マグネシウムを粉末で混合した場合と水溶液として混合した場合の表面積およびメソ

孔領域での細孔径分布を示した。

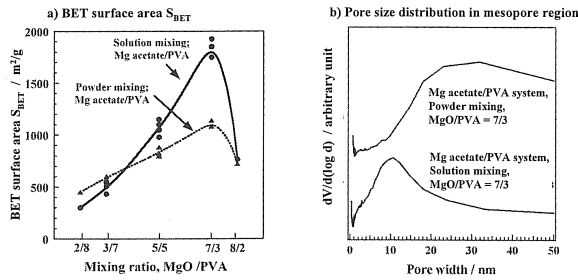


Fig. 4 Effect of mxing method on pore structure.

粉末混合の場合、表面積は 1000 m²/g までであり、MgO を用いた場合とほとんど差はないが、細孔の大きさは非常に違っており、MgO (粒子サイズ 100 nm) では、PVA から生じたカーボンが本来持つ細孔 (約 0.8 nm 径) のみであるのに対して、酢酸マグネシウムを前駆体として用いた場合は、10 nm 以上の広い範囲のメソ孔が生成している。溶液混合の効果は、表面積値は勿論、細孔サイズにおいてもさらに顕著であり、表面積は 1800 m²/g にまで達し、約 10 nm 付近に細孔径が集中している。

次に、MgO 前駆体としてクエン酸マグネシウムを選び、PVA と粉末および溶液混合法によって混合した後、炭素化することによってカーボンを作製した。Fig. 5a)および 5b)に、溶液混合法によ

て作製したカーボンについて、表面積および細孔容量をマイクロ孔およびメソ孔に分けて測定し (S_{micro} , S_{meso} , V_{micro} および V_{meso})、混合割合に対してプロットした。 S_{meso} および V_{meso} はクエン酸マグネシウム混合割合の増加とともに急激に増加し、その混合割合 (MgO/PVA に換算) が 6/4 以上では飽和する傾向を示す。飽和値は S_{meso} で、約 1600 m²/g、 V_{meso} で約 2.0 mL/g と非常に高い。これに対して、 S_{micro} は約 300 m²/g、 V_{micro} は約 0.1 mL/g 程度までしか増加しない。

これらのカーボンについての細孔径分布は Fig. 5c)に示したように、約 5 nm を中心としたシャープな分布を示した。混合割合が増加し、 S_{meso} および V_{meso} が増加するとともに、分布の極大値は高くなり、その径は小さくなる。そして、 S_{meso} および V_{meso} が飽和する混合割合では、ほぼ 5 nm 付近に極大値を与えるシャープな分布となる。

グルコン酸マグネシウムを MgO 前駆体とすることも可能であり、その場合は、2~4 nm に極大値を持つシャープな細孔径分布が得られた。また、 S_{micro} および V_{micro} は、クエン酸マグネシウムを用いた場合よりは大きな値を示した。

クエン酸およびグルコン酸マグネシウムを前駆体として用いた場合には、粉末混合法と溶液混合法とでは、細孔構造に大きな違いは生じなかった。

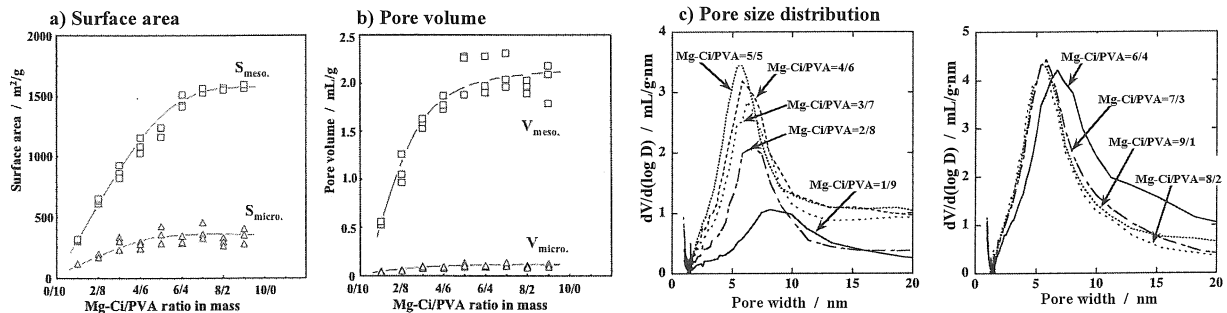


Fig. 5 Mg citrate and PVA systems

Table 1 Particle size of MgO and mesopore size (nm)

MgO precursor	MgO particle size		Average mesopore size
	L_{X-ray}	L_{TEM}	
MgO	100	100	101
Mg acetate (Powder mixing)	30	30	28
Mg acetate (Solution mixing)	17	15	13
Mg citrate	9	6	5
Mg gluconate	4	---	2

カーボン中のメソ孔径は MgO 粒子の大きさによって決まっている。Table 1 に、X 線回折線の半

価幅から求めた結晶子の大きさ L_{X-ray} と透過電子顕微鏡像から求めた MgO 粒子サイズ L_{TEM} を、窒素ガス吸着等温線から求めた平均メソ孔サイズと比較して示した。

これら 3 つの値はほぼ一致しており、MgO 粒子の溶解によって残された孔がメソ孔となっていることを示している。

MgO は 1 規定の酢酸あるいはクエン酸を用いても溶解させることができる。そしてその洗浄液は酢酸あるいはクエン酸マグネシウム溶液である。そこへ再度 PVA を加えた後乾燥させ、900 °C で炭

素化させることによってカーボン被覆 MgO が得られる. Table 2 は, このようにして, MgO をリサイクルして使用することによって得られた多孔質カーボンの収率と BET 表面積を示したものである.

Table 2 Recycle of MgO

Cycle No.	Using acetic acid		Using citric acid	
	Mg acetate/PVA=5/5		Mg citrate/PVA=5/5	
	S _{BET} (m ² /g)	Carbon yield (mass%)	S _{BET} (m ² /g)	Carbon yield (mass%)
1	1210	9.8	1402	26.8
2	1185	9.6	1468	25.2
3	1262	9.3	1423	25.4
4	1203	10.1	1415	26.1
5	1249	9.1	1481	25.4

5 サイクル繰り返し行っても, ほとんど一定の収率で, BET 表面積で評価した細孔構造が同一の多孔質カーボンを得ることができる.

得られたカーボンについて, 電気二重層キャパシタの電極材としての性能を評価した. 測定には 1 規定硫酸を電解液とした 3 極式のセルを用いた. Table 3 にその静電容量を, 充・放電過程での電流密度が 50 および 1000 mA/g の場合について示した. また, いくつかの試料について, 静電容量を電流密度に対してプロットしたものを Fig. 6a) に示した.

Table 3 Electric double layer (EDLC) capacitance of carbons prepared.

Mixing method	Mixing ratio	EDLC capacitance (F/g)	
		50 mA/g	1000 mA/g
Powder mixing	MgO/PVA=7/3	103	34
	MgO/PVA=5/5	88	39
	MgO/PVA=2/8	65	28
	Mg acetate/PVA=7/3	184	96
	Mg citrate/PVA=5/5	296	144
	Mg citrate/PVA=10/0	208	151
	Mg gluconate/PVA=5/5	191	138
Solution mixing	Mg gluconate/PVA=10/0	250	174
	Mg gluconate/Mg citrate=5/5	248	198
	Mg citrate/PVA=7/3	320	154
	Mg acetate/PVA=7/3	338	198
	Mg acetate/PVA=5/5	238	210
	Mg acetate/PVA=2/8	89	68

酢酸塩などの MgO 前駆体を用いて作製したメソポーラスなカーボンについては, 電流密度 50 mA/g でゆっくり充・放電した場合に, 200 ~ 300 F/g のかなり高いキャパシタ容量を示す. Fig. 6a) 中の比較試料 (キャパシタ電極材として市販されている活性炭) よりも大きな容量を示すものも多い. また, 本法で作製したカーボンでは, 電流密

度が 200 mA/g 以上ではほとんど一定の容量を示すことも, 市販活性炭とは異なっている. このことは, 電流密度を 1000 mA/g とし急速に充放電しても, 容量の低下が少ないことを示している.

そこで, キャパシタの充・放電速度に対する性能のパラメータとして, 1000 mA/g の時の容量値 C₁₀₀₀ の 50 mA/g の時の容量 C₅₀ に対する比 C₁₀₀₀/C₅₀ を求め, それをメソ孔表面積の全表面積に対する相対的割合 S_{meso}/S_{total} に対してプロットし, Fig. 6b) に示した.

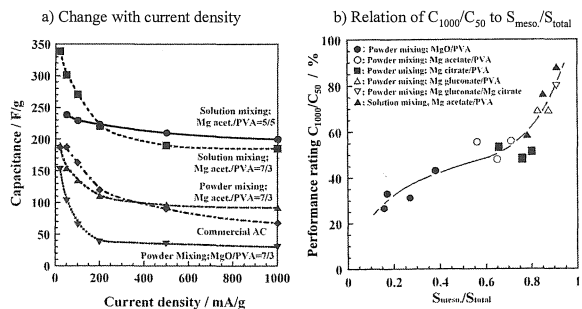


Fig. 6 Dependence of EDLC capacitance on charge/discharge rate.

メソ孔の相対割合 S_{meso}/S_{total} の増加とともに C₁₀₀₀/C₅₀ は大きくなり, 約 90 % にまで達する. 電気二重層キャパシタは急速充・放電に耐えることが特徴であり, リチウムイオン二次電池とは異なる分野での利用が期待されているが, そのためには急速充・放電による容量低下を少なくする必要があり, 本研究で作製したメソポーラスカーボンはその要求に応え得る材料と云える.

クエン酸およびグルコン酸マグネシウムからも多孔質カーボンを得ることができ, それぞれが約 5 nm および 2 ~ 4 nm の大きさのメソ孔を持っている. この両者の混合粉末からは, Fig. 7a) に細孔径分布を示したように, 約 2 および 10 nm に 2 つの極大値を持つカーボンが得られた. その EDLC 性能を, クエン酸およびグルコン酸マグネシウム単独から作製したカーボンと比較して, Fig. 7b) に示した.

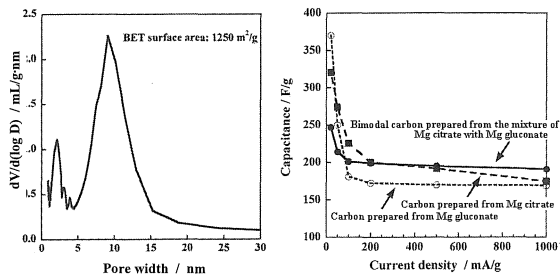


Fig. 7 Bimodal carbon from the mixture of Mg citrate and gluconate, and its EDLC capacitance.

ゆっくりとした充・放電 (20~100 mA/g) では、それぞれの前駆体単独で作製したカーボンの方が高い容量を持つが、急速充・放電 (1000 mA/g) では両者の混合物から作製したカーボンの方が高い容量値を示している。この結果は、電気二重層キャパシタ電極材としての細孔構造の重要性を示唆している。

現在、環境保護のためにも石油資源節約のためにも、駐停車中の自動車から放出されるガソリン蒸気を回収して、エンジンへ送るためのキャニスタの重要性が指摘され、ガソリン蒸気の吸着材としての活性炭が注目されている。そこで、本研究で作製した多孔質カーボンの、自動車用キャニスタへの適用の可能性を探るため、ガソリン蒸気の吸着に伴う重量増加を測定した。

蒸気吸着に伴う重量増加は、Fig. 8a)に示したように、初期に急激に起こり、その後飽和する傾向にある。そこで、カーボン単位重量当たりのガソリン蒸気吸着量の125分後の値を飽和吸着量と見なし、細孔パラメータとの対応関係を検討した。その結果、10 nm以下の細孔の容量に対して、ほぼ良好な依存性を認めることができた。Fig. 8b)に、クエン酸マグネシウム/PVA および酢酸マグネシウム/PET 混合物から作製したカーボンの飽和吸着量を、キャニスタ用として市販されている活性炭と比較した。

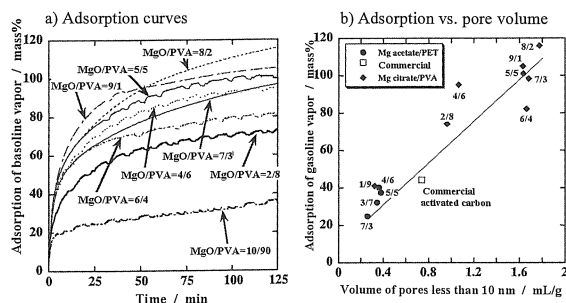


Fig. 8 Adsorption of gasoline vapor.

クエン酸マグネシウムを用いて作製したカーボンの多くは、細孔容積も大きく、ほぼ自重に相当する量 (吸着量 100%) のガソリン蒸気を吸収し得る。これに対して、酢酸マグネシウムを用いて作製したカーボンの吸着量は 40%以下であり、細孔容量も低い。比較に用いた市販活性炭も細孔容積はそれほど大きくなく、ガソリンの吸着量も 40%程度である。クエン酸マグネシウムを MgO 前駆体として用いると、約 6 nm の大きさのメソ孔が大量に生成する (Fig. 5c) のに対して、酢酸マグネシウムを用いると、10 nm 以上のメソ孔が主体 (Fig. 4b) である。また、市販活性炭は 2 nm 付近に極大値を持つ細孔分布を持っているが、細孔

量としてはクエン酸マグネシウムから作製したカーボンに比べると少ない。クエン酸マグネシウムを前駆体として使用することが、ガソリン蒸気の吸着に適した大きさの細孔を大量に作製することに適していると云える。

この多孔質カーボン作製法は、従来の活性炭の作製法に比べて、熱可塑性前駆体を用いながら不融化プロセスを必要としない、賦活も必要ないためより高い収率が得られる。また、ゼオライトなどの鋳型を用いた作製法に比べると、鋳型に相当する MgO が弱酸で溶解、除去できること、MgO をリサイクルできることなどの特徴を有している。

4. 光触媒 TiO₂ のカーボン被覆

(光触媒能と吸着能の融合)

光触媒であるアナターゼ型酸化チタンを基材セラミックスとして選ぶことによって、光触媒能と吸着能のハイブリッド化を達成し得た。それと同時に多くの利点を得ることができた¹²⁻²⁶⁾。

作製した試料を Table 4 にリストアップした。原料には市販の光触媒 ST-01 (石原産業製) を選び、それとポリビニルアルコール粉末を種々の割合で混合し、アルゴン気流中で 500~1100 °C の温度に 1 時間保持することによってカーボン被覆を行った。原料とした ST-01 は一次粒子が約 70 nm、凝集二次粒子が約 60 μm の大きさで、BET 表面積は 300 m²/g を持っている。

Table 4 Carbon-coated TiO₂ samples prepared.

Sample code	Mixing ratio	HTT (°C)	Phase	Carbon content (mass%)	Apparent S _{BET} (m ² /g)
ST-01	100/0	---	A	0	300
ST-01-500	100/0	500	A	0	60
ST-01-700	100/0	700	A+R	0	31
ST-01-900	100/0	900	R	0	2
SP50-700	50/50	700	A	16	130
SP50-800	50/50	800	A	14	164
SP50-900	50/50	900	A+Rt	10	170
SP50-1000	50/50	1000	A+Rt	12	166
SP50-1100	50/50	1100	A+Rt	9	145
SP70-700	70/30	700	A	9	120
SP90-700	90/10	700	A	5	60
SP95-700	95/5	700	A	2	40
SP60-900	60/40	900	A+Rt	10	196
SP70-900	70/30	900	A+Rt	8	130
SP80-900	80/20	900	A+Rt	5	100
SP90-900	90/10	900	A+Rt+ Ti _n O _{2n-1}	2	50

* A: anatase phase, R: rutile phase, Rt: trace amount of rutile phase and Ti_nO_{2n-1}: reduced phase of TiO₂.

Fig. 9 に、カーボン被覆 TiO₂ および原料 ST-01 を用いた場合の水中のモデル汚染物質、メチレンブルー (MB)、レアクティブブラック 5 (RB5)、

フェノール (Ph) およびイミノクタデン三酢酸塩 (IT), の濃度変化を紫外光の照射時間の関数として示した。

汚染物質の溶液中での残留濃度を紫外光照射前の濃度を 100 とした相対値 c/c_0 で表し, その対数を照射時間に対してプロットしたものは, いずれの場合も直線で近似できた. すなわち, 一次反応速度式

$$c/c_0 = kt$$

が成立している. したがって, 光触媒による水中汚染物質の分解反応は速度定数 k で表すことができる. なお, 吸着による濃度変化を除外するため, 光触媒はあらかじめ高濃度の汚染物質溶液中に充分の時間保持し, 吸着を飽和させている. したがって, 試験溶液に移した際に汚染物質が溶け出す場合もあり, 直線の切片は必ずしも 100% を通っていない.

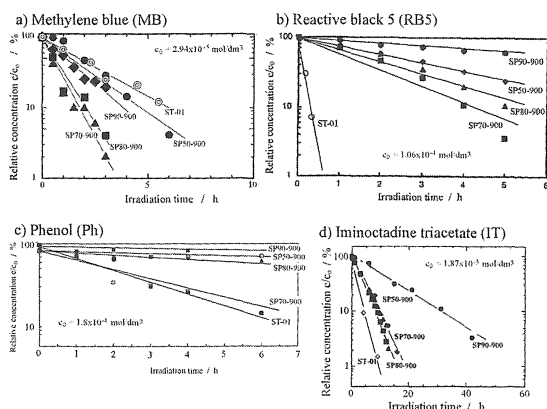


Fig. 9 Changes in relative concentration of pollutants with irradiation time of UV rays.

Fig. 9 においてはいずれの場合も, カーボン被覆をしていない ST-01 と比較としている. MB の場合はカーボン被覆によってその分解反応が著しく促進されているのに対して, RB5 の場合は分解反応が著しく遅らされている. Ph および IT の場合は, ST-01 に匹敵する速度定数 k を持つカーボン被覆 TiO_2 もあるが, 多くのものは, より小さい k 値を持っている.

カーボン被覆の効果が最も顕著であった MB の場合について, 分解速度定数 k_{MB} を 700 ~ 900 °C で作製したカーボン被覆 TiO_2 のカーボン被覆量に対してプロットしたものを Fig. 10 として示した. 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 °C 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 °C でカーボン被覆を行った場合はカーボン被覆量が 4 mass% 付近で極大値を示す. これは 850 °C 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, 850 °C では, 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ために, 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 °C 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_{MB} の極大値が高カーボン被覆量側にシフトすると同時に低い値となっている.

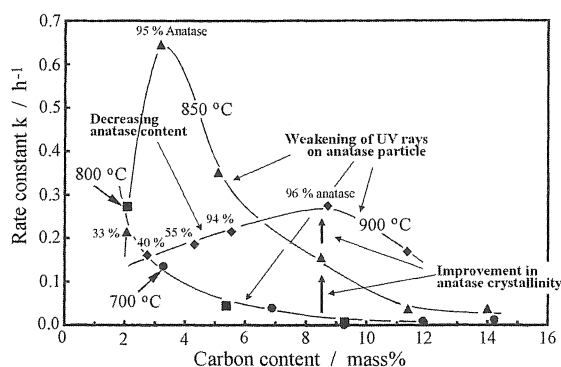


Fig. 10 Rate constant for MB decomposition as functions of carbon content and heat treatment temperature of carbon-coated TiO_2 .

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. Fig. 11 は, 700 および 900 °C 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.

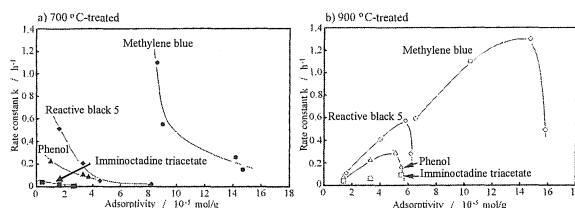


Fig. 11 Relations between rate constant k for photodecomposition and adsorptivity for model pollutants on carbon-coated TiO_2 .

光触媒粒子をカーボンで被覆することの利点の一つは, 高い吸着能が得られることにある. Fig. 11 は吸着能の重要さを示す結果の一つである. 光触媒粒子の近くの汚染物質濃度が, 吸着によって高くなり, 光分解反応が促進されると云える.

カーボン被覆のもう一つの利点は, アナターゼ

からルチルへの構造変化が抑制され、高温処理によってアナターゼの結晶性を高くすることが可能となることにある。Fig. 12 に、ST-01 とそれから種々の温度で作製したカーボン被覆 TiO₂ の X 線回折図形を示した。二酸化チタン TiO₂ の高温安定相はルチル型構造であり、光触媒能を持つアナターゼ構造は 500 °C での加熱処理によってルチルに相転移し始め、900 °C では完全にルチル相へ転移する。これに対して、カーボン被覆した試料では、1100 °C で処理しても、トレース程度のルチル相しか生成しておらず、ルチルへの相転移が強く抑制

されている。混合比 ST-01/PVA が大きいほど、言い換えればカーボン被覆層が厚ければ厚いほど強く抑制されている。この効果は被覆カーボン層が、TiO₂ 粒子同士の接触を阻害し、高温での焼結、結晶成長を妨げるためと考えられる。

アナターゼ型 TiO₂ の結晶性が、その光触媒能に強い影響を持ち、結晶性が高いほど光触媒能が高いことを実験的に明らかにした²⁷⁻²⁹⁾。実際には、結晶性が高くなると、高温安定相であるルチルへの相転移も促進されるため、光触媒能はルチルへの相転移の始まる直前で最大値を示すこととなる。

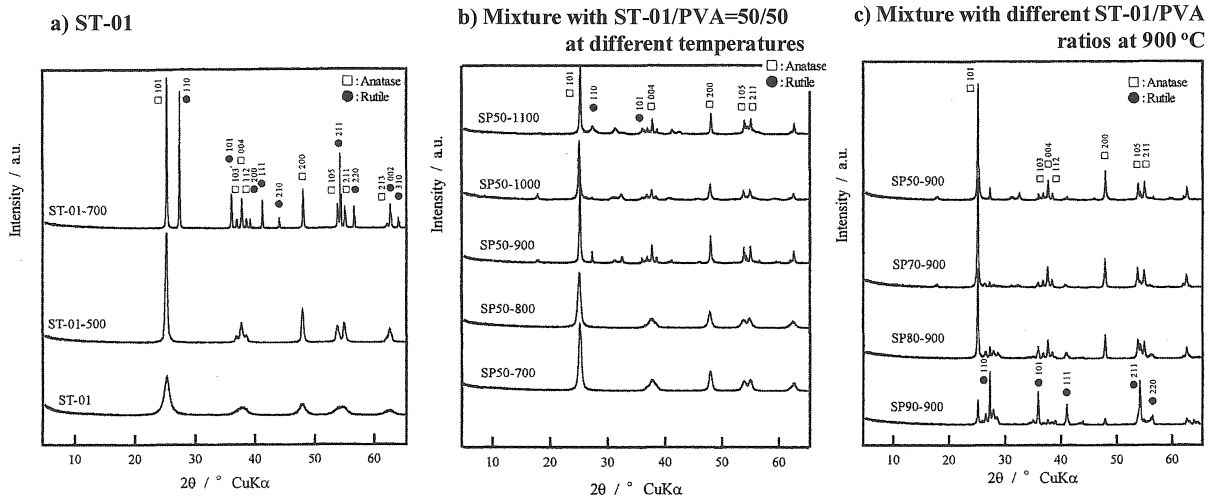


Fig. 12 Changes in XRD pattern of anatase-type TiO₂ and carbon-coated TiO₂ with heat treatment temperature.

Fig. 13a)には、カーボン被覆 TiO₂ 中のアナターゼ相の結晶性の目安として X 線 101 回折線の半価幅 β に対して、MB の分解速度定数 k_{MB} をプロットした。また、Fig. 13b)には、アナターゼ相の存在割合を同じく β に対してプロットした。

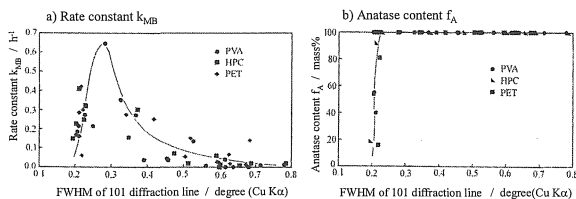


Fig. 13 Dependences of rate constant k_{MB} and anatase content f_A on half width of 101 diffraction line for carbon coated TiO₂.

分解速度定数 k_{MB} は β 値が 0.3° 付近で最大値を示し、そのあたりからアナターゼ相の割合が急激に少なくなる、すなわちルチルへの相転移が起きていることが分かる。

カーボン被覆 TiO₂ のもう一つの利点は、それらの粒子を有機バインダーを用いて固定できることである。有機系接着テープ上に固定することによ

って、水中のメチレンブルーの光分解を繰り返し行い得る事を示した。

光触媒であるアナターゼ TiO₂ をカーボン被覆することは、TiO₂ 表面に到達する紫外光を弱くすることになるため、不利であると考えられがちである。しかし、実際には、カーボン被覆によって光触媒能を有するアナターゼ相を安定化し、高結晶性を持たせ得ることによって、アナターゼの触媒能が向上する、カーボンへの汚染物質の吸着によってアナターゼ粒子周辺の濃度を高め、光分解速度を向上させ得る、など多くの利点を有することを明らかにした。実用化を考慮したとき、有機系接着剤によってカーボン被覆 TiO₂ 粒子を固定できることも利点の一つである。

5. 被覆カーボンと基材セラミックスの反応

(新規材料の創製)

被覆したカーボンと反応して基材セラミックスが還元され、新しい材料を作製することもできる。我々は、金属酸化物が金属まで還元される例としてスズおよび鉄、ニッケルなどの遷移金属微粒子

が生成する場合と, 還元が途中段階の酸化物還元相のとどまる例として $W_{18}O_{49}$ 相が生成する場合, さらに金属とカーボンが反応する例として, WC などのカーバイドが生成する場合を検討した.

5.1 金属微粒子を分散したカーボン

(金属スズ分散リチウム二次電池負極材)

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持つことから, 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 SnO_2 と MgO および PVA の混合物に適用することによって, スズ微粒子を MgO を取り去った後の細孔中に保持することに成功した³⁰⁾.

SnO_2 は PVA の炭素化過程で還元され金属となるが, それは融点が低く熔融状態おなり, 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の中に残る. 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果たす.

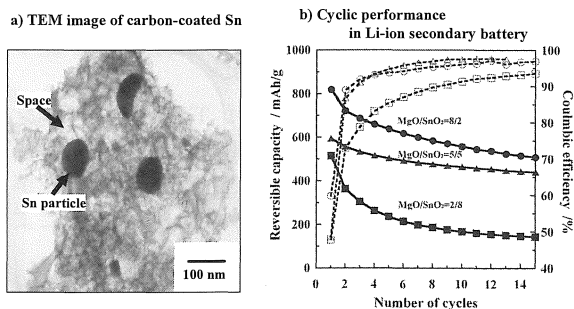


Fig. 14 Sn-dispersed carbons.

Fig. 14a)に $MgO/SnO_2=5/5$ として得た試料のTEM像を示した. Sn粒子の大きさは MgO/SnO_2 比に依存し, 比が大きくなるほど分散された金属Sn量は小さくなり, その粒子も小さくなる. Fig. 14b)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/SnO_2 比が大きくなるほど可逆容量は大きくなり, 500 mAh/g 以上となる. またクーロン効率も 100% に近い. MgO/SnO_2 比が大きくなるほど, Sn粒子が小さくなり, より効率的にLiの合金化に使われているといえる.

Fig. 15に, Sn分散カーボンをグラファイト共存下で作製したもののサイクル特性を, グラファイトのみを用いた場合と比較した. Sn分散カーボン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.

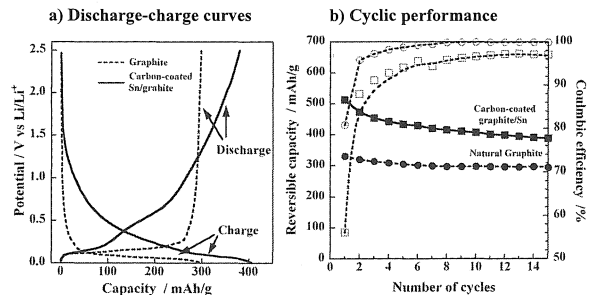


Fig. 15 Composite of Sn-dispersed carbon with natural graphite.

リチウムイオン二次電池の充・放電容量の向上が強く望まれており, シリコン, スズなどの金属が有効であることが示されている. しかし, これらの金属を微粒子として分散される必要があり, そのための多くの作製法が試みられてきた. 本研究のスズ微粒子分散法は簡便な手法であり, 有望な可能性と云える.

5.2 カーバイド微粒子を分散したカーボン

(スーパーキャパシタ電極材)

K_2WO_4 および K_2MoO_4 とカーボン前駆体 HPC をそれぞれの水溶液として後, 混合, 乾燥, 加熱処理することによってカーボン被覆 WC および Mo_2C を作製した³¹⁾. この WC および Mo_2C は硫酸電解質中で最初の放電プロセスで水酸化物となり, その後の充・放電で Redox 反応を示し, 多孔質カーボンによる電気二重層容量に, 疑似容量を付加することが可能である.

Fig. 16a および 16b の X線回折図形が示すように, WO_3 は W_2C , WC として W に還元されるが, 最終的には WC が主成分となる (Fig. 16a) のに対して, MoO_3 は直接 Mo_2C となり, それ以上還元は進まない.

このように作製した WC および Mo_2C 分散カーボンをキャパシタ電極として場合, その容量を電極材料の重量当たりで表すと, 添加されている金属が重いために, 大きな値が得られない. しかし, 電極材の体積当たりの容量とすると大きい値を示す. Fig. 16c には, キャパシタの充・放電サイクルを繰り返した場合の, 電極材体積当たりの容量変化を示した. キャパシタ容量が大きな値であることに加えて, 非常に安定したサイクル特性を示す

ことが分かる。この結果はカーバイドが微粒子であり、カーボンで被覆されているために、カーバイド粒子全体が Redox 反応に関与することができ

るうえに、サイクルによる粒子の接触や融合が阻害されていることに由来している。

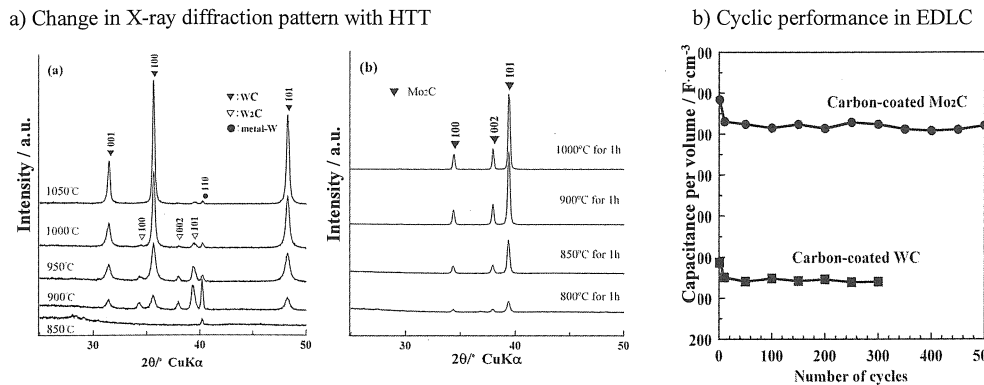


Fig. 16 Changes in X-ray diffraction pattern with heat treatment temperature and those in volumetric capacitance with cycling.

WC および Mo_2O が水酸化物に変化し、その Redox 反応に基づく疑似容量をスーパーキャパシタに与え得ることは、我々の研究³¹⁾で始めて示された。更なる容量の増加や作製条件の最適化など今後検討すべき問題も多いが、スーパーキャパシタの電極材料として有望な材料と考えられる。

5.3 カーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 微粒子

(次世代可視光活性触媒)

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 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ が作られた^{32, 33)}。

Fig. 17 は種々の温度で作製したものの XRD 図形を示した。800 °C 付近で $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ が生成している。このカーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ について、可視光下で光触媒能が認められた。Fig. 18 にメチレンブルーおよびフェノールの分解挙動を、他の試料と比較して示した。

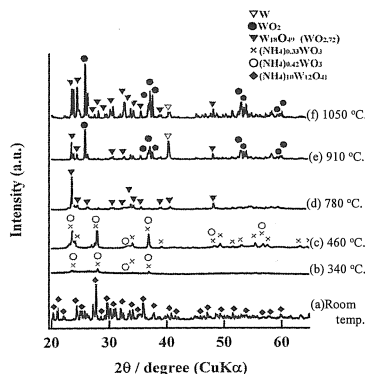


Fig. 17 Change in XRD pattern of the mixture of para-ammonium tungstate and PVA with heat treatment temperature.

Fig. 18a は、カーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ は暗所でもメチレンブルー (MB) 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、紫外光照射下で暗所より急速に濃度が減少し、可視光下ではさらに急速に濃度が減少し、MB の分解が進んでいる。Fig. 18b において、 WO_3 を還元雰囲気中で 900 °C に加熱することによって作製した $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ は、 WO_3 と同様に、フェノール (Ph) に対しては全く活性を示さない。これに対してカーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ は、可視光下で顕著な濃度減少、すなわち分解を示す。カーボン被覆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ が Ph 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 Ph が吸着されて $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 粒子の周囲の Ph 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。

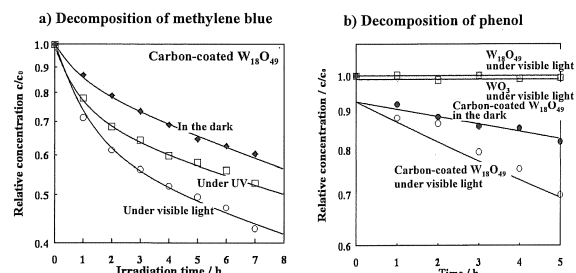


Fig. 18 Photocatalytic activity of carbon coated $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

太陽光中には 4% 以下しか紫外光が含まれておらず、可視光下で活性の高い光触媒が次世代材料と考えられる。 WO_3 が可視光活性を持つことが示されたが、水への溶解度が高いなどの理由から実用化されていない。我々は、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ が水に難溶性

であるとともに, 可視光活性であり, カーボン被覆によって触媒能が向上することを示し, そしてその簡便な作製法を提案した.

5.4 遷移金属微粒子分散カーボン

(黒鉛化触媒)

Fe, Ni, Co などの遷移金属酸化物は, カーボン前駆体の炭素化と同時に還元されて, 微粒子で非常に活性な金属となる. カーボン前駆体から生じた熱分解物がこの金属微粒子と反応して 1000 °C 付近の低温で黒鉛が生成することが見出された^{3, 34-36}.

Fig. 19 に, NiO/PVA=4/6 混合物を 1000~1100 °C 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 °C 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黒鉛構造に由来する 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 °C 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.

Fig. 20 に, Fe₃O₄/PVP=7/3 混合物から 1200 °C に加熱処理して得られた黒鉛粒子の高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像を示した. 100 暗視野像ではモワレ縞が観察され (Fig. 20a), 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 (Fig. 20b), 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 (Fig. 20c). これらの結果は高い結晶性を持つ黒鉛結晶が生成していることを示している.

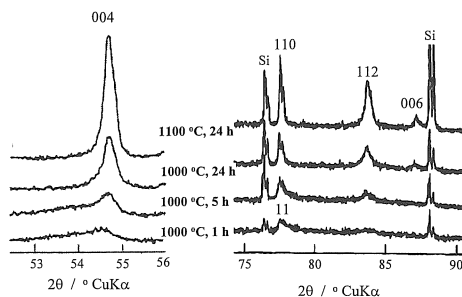


Fig. 19 Change in XRD pattern with heat treatment temperature.

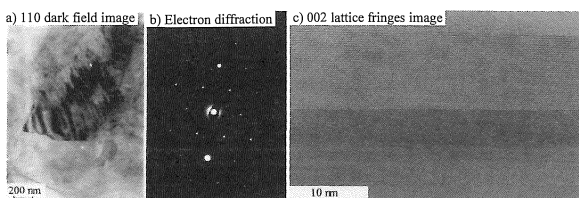


Fig. 20 HRTEM images on graphite crystal formed. Fe₃O₄/PVP = 30/70, at 1200 °C for 5 h

炭素の黒鉛化には原料の選択と 3000 °C 近い高

温を必要とする. そこで, 触媒を用いてより低温での黒鉛化が古くから試みられ, 鉄, ニッケルなどの遷移金属が有効であることが示されている. 本研究では, カーボン前駆体中に混合した遷移金属酸化物が還元されることによって金属微粒子が生成し, それが触媒として働き, 1000 °C 前後の低温で黒鉛が生成することを示した. カーボン前駆体からの熱分解生成物と還元直後の微粒金属が接触することによって, 低温での黒鉛化が可能となったと考えられる.

6. セラミックタイルのカーボン被覆

(日本瓦の新規作製法)

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ることによって作られている. 本法を用いることに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³⁷⁻⁴⁰.

Fig. 21 に, カーボン前駆体 (PVA あるいは PET) 粉末をタイル (35 mm×20 mm, 厚さ 4 mm) の下に敷いた状態 (Fig. 21a) で 1000 °C 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 (Fig. 21b). タイル上面は余分のカーボンの付着もなく, 均質である (Fig. 21c) 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 (Fig. 21d). 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.

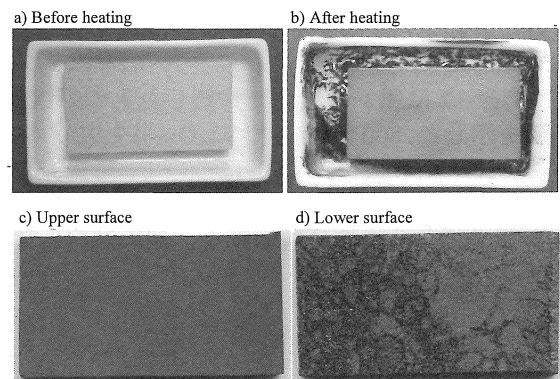


Fig. 21 Carbon coating on ceramic tile.

Fig. 21 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は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云われ、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(「焼き瓦」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(5.5)。そこで、酸化鉄をカーボン前駆体に加え、Fig. 22a)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焼き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。

7. 結言

セラミックスとカーボン前駆体の混合物を加熱処理するという簡単な操作でカーボン被覆セラミックスを作製することができる。そして、それぞれが種々の用途を持っていることを示した。

カーボン被覆 MgO の場合は、MgO 粒子径の制御によって、それを除去した跡に同じ径の細孔を作ることができる。また、光触媒 TiO₂ は、カーボン被覆によって、光触媒能を向上させるとともに、有機接着剤による固定化が可能になる、水中での沈降が急速に起こるなどのパフォーマンスも向上させることができる。また、セラミックスがカーボンと反応することによって、新しい機能を持つ材料へ変換し得ることを、SnO₂ さらに K₂WO₄ などを用いた場合について示した。

最近、このカーボン被覆をセラミックス微粒子の合成に利用した研究成果も報告されている。たとえば、 γ -Al₂O₃ とカーボン前駆体混合物を加熱処理することによってカーボン被覆 α -Al₂O₃ を作製した後、カーボンを酸化、除去することによってサブミクロンサイズの高結晶性アルミナを作製した⁴¹⁾。また、カーボン被覆 TiO₂ とアルミニウムの混合粉末を、アルゴン気流中で 1000 °C に加熱処理することによって、50~100 nm のサイズを持つ Al₂O₃/TiC 複合粒子を合成した⁴²⁾。逆に、コロイド状カーボン粒子を酸化物(SiO₂, TiO₂, SnO₂ など)の酸化物で被覆した後、カーボンを酸化、除去することによって、約 2 μ m のサイズを持つ中空酸化物粒子を作製した⁴³⁾。

これまでに取り上げてきたセラミックスおよびカーボン前駆体は限られた数でしかなく、さらに多くの組み合わせが考えられよう。今後ののはっ底を期待する。

謝辞 この一連の研究は北海道大学在任中に始まり、愛知工業大学で大きく発展させることができた。その発展は多くの方々のご協力の下で可能になったものであり、ここに感謝の意を表する。ま

た、文部科学省の科学研究費およびフロンティア学術推進事業、環境省の環境技術開発推進費および日本板硝子研究会からの研究助成を頂いた。

文献

- 1 M. Inagaki and F. Kang, Carbon Materials Science and Engineering –From Fundamentals to Applications- Tsinghua Univ. Press. (2006)
- 2 M. Inagaki, H. Miura and H. Konno, J. Europ. Ceram. Soc., 18 (1998) 1011-1015.
- 3 M. Inagaki, Y. Okada, H. Miura and H. Konno, Carbon, 37 (1999) 329-334.
- 4 M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita, B. Tryba, Carbon, 42 (2004) 3153-3158.
- 5 森下隆広, 鈴木理恵子, 西川哲男, 津村朋樹, 稲垣道夫, 炭素, 2005 [No. 219] 226-231.
- 6 森下隆広, 鈴木理恵子, 津村朋樹, 幅崎浩樹, 稲垣道夫, 炭素, 2006 [No. 223] 220-226.
- 7 T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura and M. Inagaki, Carbon, 44 (2006) 2360-2367.
- 8 T. Morishita, K. Ishihara, M. Kato and M. Inagaki, Carbon, 45 (2007) 209-211.
- 9 森下隆広, 石原香, 加藤雅也, 津村朋樹, 稲垣道夫, 炭素, 2007 [No. 226], 19-24.
- 10 M. Inagaki, M. Kato, T. Morishita, K. Morita and K. Mizuuchi, Carbon, 45 (2007) 1121-1124.
- 11 J. A. Fernandez, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, F. Stoeckli and T. A. Centeno, J. Power Sources, 175 (2008) 675-679.
- 12 泉生一郎, 黒田久美子, 大西康幸, 津村朋樹, 岩下哲雄, 水処理技術, 42 (2001) 461-465.
- 13 T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda and M. Inagaki, J. Mater. Chem., 12 (2002) 1391-1396.
- 14 T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda and M. Inagaki, Appl. Surface Sci., 196 (2002) 429-436.
- 15 M. Toyoda, T. Tsumura, Y. Nambu, M. Omura and M. Inagaki, J. Jpn. Soc. Water Environ., 26 (2003) 209-214 [in Japanese].
- 16 M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, Carbon, 41 (2003) 2619-24.
- 17 B. Tryba, T. Tsumura, M. Janus, A. W. Morawski and M. Inagaki, Appl. Catal. B: Environ., 50 (2004) 177-83.
- 18 B. Tryba, A. W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda and M. Inagaki, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 167 (2004) 127-135.
- 19 M. Toyoda, Y. Yoshikawa, T. Tsumura and M. Inagaki, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 171 (2005) 167-71.
- 20 M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba and M. Toyoda, Carbon, 43 (2005) 1652-1659.
- 21 稲垣道夫, 松永貴文, 津村朋樹, 豊田昌宏,

- 炭素, 2005 [No. 219] 217-220.
- 22 M. Toyoda, B. Tryba, F. Kojin, S. Mozia, T. Tsumura, E. Itoh and M. Inagaki, TANSO 2005 [No. 220] 289-299.
- 23 M. Toyoda, B. Tryba, E. Ito, T. Tsumura and M. Inagaki, J. Jpn Soc. Water Environ., 29 (2006) 9-14 [in Japanese].
- 24 T. Matsunaga and M. Inagaki, Appl. Cataly. B: Environ., 64 (2006) 9-12.
- 25 M. Toyoda, B. Tryba, F. Kojin, T. Tsumura and M. Inagaki, Advances in Sci. Tech., 46 (2006) 180-187.
- 26 M. Inagaki, M. Nonaka, F. Kojin, T. Tsumura and M. Toyoda, Environ. Tech., 27 (2006) 521-528.
- 27 M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi and M. Toyoda, J. Inorg. Mater., 3 (2001) 809-811.
- 28 M. Inagaki, T. Imai, T. Yoshikawa and B. Tryba, Appl. Catal. B: Environ., 51 (2004) 247-54.
- 29 M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba and A. W. Morawski, Chemosphere, 64 (2006) 437-445.
- 30 T. Morishita, M. Hirabayashi, Y. Nishioka, T. Okuni, N. Ota and M. Inagaki, J. Power Sources, 160 (2006) 638-644.
- 31 T. Morishita, Y. Soneda, H. Hatori and M. Inagaki Electrochim. Acta. 52, 2478-2484 (2007).
- 32 F. Kojin, M. Mori, T. Morishita and M. Inagaki, Chem. Lett., 35 (2006) 388-389.
- 33 F. Kojin, M. Mori, Y. Noda and M. Inagaki, Appl. Cataly. B: Environ. 78 (2008) 202-209.
- 34 M. Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata and H. Konno, Carbon, 39 (2001) 921-929.
- 35 M. Inagaki, T. Imase, H. Iwata, K. Fujita and H. Konno, TANSO 2002 [No. 201] 12-15.
- 36 H. Konno, K. Fujita, H. Habazaki and M. Inagaki, TANSO, 2002 [No. 203] 113-116.
- 37 稲垣道夫, 広瀬由美子, 竹内繁樹, 愛工大・総合技術研究所・研究報告, No. 4 (2002) 7-10.
- 38 稲垣道夫, 永坂龍太, 竹内繁樹, 津村朋樹, 愛工大・総合技術研究所研究報告 No. 5 (2003) 83-86.
- 39 稲垣道夫, 山下智, 竹内繁樹, 津村朋樹, 愛工大・総合技術研究所・研究報告 No. 6 (2004) 27-31.
- 40 M. Inagaki, R. Nagasaka, T. Tsumura and S. Takeuchi, J. Ceram. Soc. Japan, Supplement, 112 (2004) S1509-S1512.
- 41 P. Wang, L. Lin, Y. Zhu and Y. Xie, Effect of pore size distribution of carbon-covered alumina on the preparation of submicrometer α -alumina powders. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 402-406
- 42 H. Kaga and R. Koc, Formation of Al_2O_3 -TiC composite nano-particles synthesized from carbon-coated precursors. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 407-411
- 43 M. Zheng, J. Cao, X. Chang, J. Wang, J. Liu and X. Ma, Preparation of oxide hollow spheres by colloidal carbon spheres. Mater. Lett. 60 (2006) 2991-2993.