

カーボンおよびセラミックス系ファイバー／チューブの 作製、構造、物性と機能発現

東原秀和、沖野不二雄、川崎晋司

(信州大学 繊維学部 素材開発化学科)

1. 緒言

炭素材料やセラミックス系材料にファイバーあるいはチューブという形態を付与し、それらのサイズと次元性を制御することによって、新たな物性や機能が発現する。カーボンナノチューブは、その典型的な例である。裏面が選択的にフッ素修飾されたカーボンナノチューブの細孔構造、吸着物性、カーボンナノチューブ電池の電気化学的性質および GeO_2 を母体とする中赤外線ファイバー作製を目指したゾルゲル法による $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 系ガラスの合成を中心に本年度の成果を報告する。

2. 結果と考察

2.1 カーボンナノチューブの裏面フッ素修飾と構造的性質、表面物性

鋳型炭素化法で生成する多層カーボンナノチューブ (MWCN) に対しては、明確に表面 (凸面) と裏面 (凹面) が定義できることに注目して、裏面の選択的フッ素修飾を行い、裏面組織が C-F 共有結合の sp^3 混成軌道炭素、表面およびバルクは sp^2 炭素の MWCN (直径 30 nm、内径 22 nm、長さ 75 μm) を創製した。その構造的性質を XPS、TEM、SEM、ラマン分光法等によって詳細に調べた。

裏面フッ素修飾を行ったナノチューブに関する TEM 明視野像は、直径約 30 nm、厚さ 5 nm 程度のチューブが観測されたことから、フッ素処理後もチューブの形状が保持されていることがわかった。高分解能 TEM 像からは、フッ素処理したチューブ裏面の格子フリッジの大きさと配向性が、未処理チューブのそれと比較して小さく、より乱れていることが確認された。フッ素処理後に見られたこのチューブ裏面微細構造の変化は、チューブ裏面へのフッ素修飾を強く支持する結果である。また SEM 像から、フッ素処理された鋳型付試料は、余分な炭素堆積膜が化学的に洗浄されて、アルミナ薄膜中に多数の開口チューブが美しく配列

し、貫通したカーボンナノチューブ膜 (CNM = carbon nanotubule membrane) とみなすことができる。また CNM は、裏面によって形成されたメソ孔を有していることから、裏面フッ素化された CNM は、フッ素修飾ナノスペースを有する膜と考えることができる。そこでフッ素処理 CNM に関して、77 K における窒素吸着等温線からフッ素修飾ナノスペースの物理化学的キャラクタリゼーションを行った。CNM の吸着等温線および BJH 法で評価したメソ孔分布は、両端の開口した内径 20 nm のシリンダー状細孔という CNM の構造的特徴を反映した結果となった。窒素吸着量、BET 表面積 (26.4 m^2/g) は、フッ素化温度 (50、100、200 $^\circ\text{C}$) の上昇に伴って、20.5 m^2/g (50 $^\circ\text{C}$)、15.5 m^2/g (100 $^\circ\text{C}$)、0.8 m^2/g (200 $^\circ\text{C}$) と著しく減少した。また未フッ素処理の CNM のメソ孔分布では、そのピークが 25 nm 付近にあるが、フッ素処理によってメソ孔分布は孔径のより小さな方向へシフトする。これらの結果は、裏面フッ素処理による表面エネルギーの減少を反映した現象と理解することができる。

2.2 カーボンナノチューブ膜電池によるエネルギー貯蔵

カーボンナノチューブ膜は、そのナノ空間、メソ空間に高密度でイオン貯蔵が期待できる。更に膜という形態にはこれを電極として組み込んだ電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池の構成が容易であるという利点があり、エネルギー貯蔵・変換材料としての評価が興味深い。このような観点から、試験セル; $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC+DEC/CNM}$ 、 F-CNM (F-CNM = fluorinated carbon nanotubule membrane) を構築し、サイクリックボルタンメトリー (CV)、充放電特性によってリチウムのインターカレーション/ドーピングの容量とその可逆性を調べた。

Fig. 1 に、微分クロノポテンシャルグラムをそれぞれ示す。CNM へのリチウムの可逆的な吸蔵は明らかである。CNM の構造的特徴を考慮する

と、CNM への可逆的なりチウム吸蔵サイトは、グラファイト類似の微結晶子ナノ空間と結晶子間空隙の2種類のサイトが存在すると考えられる。ナノ空間へのリチウムのインターカレーション/脱インターカレーションは、それぞれ Fig. 1 (a)の 0-0.5 V および Fig. 1 (b)の 0.25 V に観測されるピークに対応している。また空隙へのリチウムのドーピング/脱ドーピングは、それぞれ Fig. 1 (a)の 0.83 V および Fig. 1 (b)の 1.0 V に観測されるピークに対応している。Fig. 1 (a)の 1.36 V に観測されるピークは、リチウムと表面化学種との SEI (Solid Electrolyte Interface)生成反応によるものである。これらの結果は、CNM の構造的特徴を反映しており大変興味深い。CNM はソフトカーボンであり、高温熱処理による構造変化と可逆容量の増加が期待される。

F-CNM の CV から CNM と同様に、0.25 V 以下、0.5 V, 1.3 V (vs. Li/Li⁺) 付近にナノチューブの構造的特徴を反映したリチウムのインターカレーション/ドーピング電流が観測され、しかもかなりの可逆的脱インターカレーション/ドーピング電流も観測される。表面フッ素修飾後においても可逆的にリチウムを吸蔵できることから、リチウム吸蔵に最適なフッ素処理チューブの創製が現在の課題である。

2.3 ゼルゲル法による GeO₂ を母体とした中赤外線ファイバーの作製と評価

石英型 GeO₂ 結晶が水に可溶であることを利用して GeO₂ 水溶液を調整した。この溶液に Si(OCH₃)₄, CH₃OH を加えたものを出発溶液として SiO₂-GeO₂ 系ゲルおよびガラスを合成した。合成したゲル、ガラスの構造・物性上の特徴を XRD, TEM, TG-DTA, ESR, UV-VIS などにより評価した。

これまでゾルゲル法による GeO₂ 系ガラスの合成には Ge のアルコキシドが利用されており、今回採用した GeO₂ 水溶液を用いる方法は新しい試みである。合成プロセスを最適化することによりこの方法で目的組成の SiO₂-GeO₂ 系ガラスを合成可能であることを明らかにした。また、今回開発した方法により合成したゲルはアルコキシドを出発物質とする従来の方法で合成したものに比べより均一なゲルであることが熱分析等で判明した。これは GeO₂ 水溶液自体が酸性であり、Si(OCH₃)₄ のシラノール化を促進する自己触媒的働きによるものと考えられる。

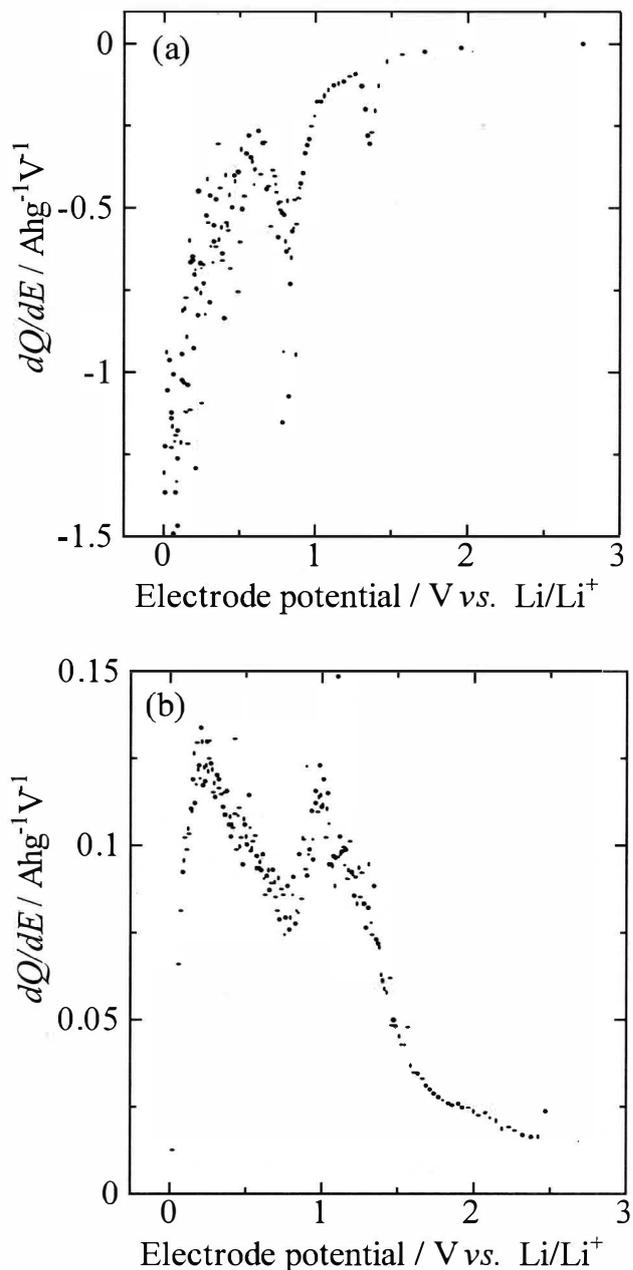


Fig. 1 Differential chronopotentiograms on (a) the reduction (discharge) of carbon nanotubule membranes and (b) the oxidation (charge) of lithium-carbon nanotubule membrane compounds.

謝辞

鋳型炭素化法によるカーボンナノチューブ試料をご提供いただいた東北大学反応化学研究所 B.K. Pradhan 博士、京谷隆 助教授、富田彰 教授に感謝する。