

炭化物より創成されるナノサイズ細孔を有する炭素材料

Carbon Materials with Nano-sized Pores Derived from Carbides

石川 真二*
Shinji Ishikawa

斎藤 崇広
Takahiro Saito

桑原 一也
Kazuya Kuwahara

ナノスケールの細孔構造を持つ素材は、化学原料やイオンの吸着などに特異な特性を持つ。ここでは、炭化物を塩素雰囲気中で処理して得られるナノ構造炭素を評価した結果を示す。原料としてSiC、TiC、Al₄C₃を用い、1000℃以上の温度領域にて塩素雰囲気ガス処理を行うことで、ナノ多孔質構造を生成した。TiC、Al₄C₃由来炭素は、グラファイト構造が形成し処理温度上昇に従いサブナノ細孔の減少と結晶成長が観測された。それに対し、SiC由来炭素は、グラファイト層構造をとらず、1400℃の高温処理でもサブナノ空孔を安定的に保持できることが確認された。本手法は原料と雰囲気処理温度の調整により様々な特性の多孔質炭素材料を形成することが出来、ガス吸着や電力貯蔵など様々な用途に適用することが可能である。

Materials that have a nanoscale pore structure show specific characteristics in absorbing raw materials or ions. This paper presents evaluation results of nano structure carbon materials that were obtained by treating carbide in a chlorine atmosphere. We generated the nano porous structure by processing SiC, TiC, and Al₄C₃ in a chlorine controlled atmosphere at over 1,000 degrees Celsius. With carbon derived from TiC and Al₄C₃, graphite structures were formed, and sub-nano pores and crystal growth reduced with increasing treatment temperature. In contrast, SiC-derived carbon did not form a graphite layer structure and maintained sub-nano pores even at high temperature of 1,400 degrees Celsius. With this process, we can form porous carbon materials with various characteristics by using different raw materials and temperatures. These materials can be used for a wide range of applications such as gas absorption and electricity storage.

キーワード：多孔質、炭素、炭化物、細孔

1. 緒言

ナノサイズの細孔を有する構造体は、古くは活性炭やシリカorアルミナゲル、ゼオライトなど、各種物質の吸着や、触媒担体などの化学反応の場を提供する素材として活用されている。近年ナノテクノロジーの発展により、細孔サイズをより精密に制御したナノ構造体の検討が進められている。このような素材は、エネルギー貯蔵、化学反応の省エネルギー化など今後必要とされる低炭素社会実現に向けた素材として、精力的に開発が進められている^{(1),(2)}。多孔質体は細孔のサイズにより、表1のように名称が設定されている。本報告ではこの細孔名称を今後使う。

炭素材料は、C-C結合の多様性から、様々なナノ構造体が形成可能である。活性炭やカーボンブラックのような非晶質ナノ構造体は、高分子の改質、吸着剤、蓄電電極材など様々な用途に活用が進められている⁽³⁾。最近、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンに代表される低次元ナノ構造炭

素材料を、水素などガス貯留、導電性を活用した電子材料、イオン吸着を利用した蓄電材料への適用が進められている。しかし結晶構造体であることから、生成速度が充分大きいとはいえず、実用化には、さらなる開発が必要となっている。

無機炭化物である炭化珪素などを分解して得られるナノ構造炭素としては、熱分解で得られるグラフェンやCNTがある。それ以外に、式1に示すような、M_xCの化学式で表される炭化物を、塩素雰囲気中で加熱処理する化学反応処理で多孔質炭素を形成する手法がある。このプロセスでは、図1に示すように、炭素以外の成分Mを塩素と反応させて除去し、残留炭素成分が再配列して、細孔を形成する。

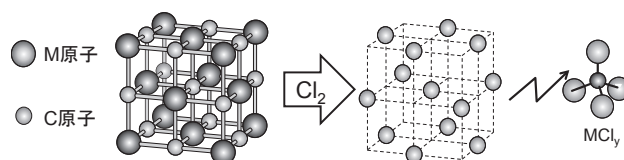


図1 炭化物由来炭素の形成プロセス模式図

表1 サイズによる細孔の分類

細孔名称	細孔サイズ
マクロ孔	50nm以上
メソ孔	2~50nm
ミクロ孔	2nm以下

このプロセスは文献(4)、(5)などに示されており、比表面積の非常に大きな炭素が生成することが確認され、炭化物由来炭素(Carbide Derived Carbon、CDC)と呼ばれている。近年精力的に研究が行われ、ガス吸着素材、電気二重層キャパシタ電極材、ナノダイヤモンドの生成などへの応用検討が行われてきている^{(6)~(9)}。

本報告では、無機結晶体を原料とした多孔質炭素材料である、炭化物由来炭素について、炭化物原料として炭化珪素(SiC)、炭化チタン(TiC)、炭化アルミニウム(Al_4C_3)の3種を用い、塩素雰囲気処理温度の細孔構造への影響を評価した結果を示す。

2. 実験方法

2-1 原料および処理方法

市販高純度試薬のSiC、TiC、 Al_4C_3 を原料炭化物に用いた(以下、SiC-CDC、TiC-CDC、AlC-CDCと称する)。反応速度の評価には、密度99%以上の多結晶SiC板を使用した。

粉末をグラファイト容器に入れて電気抵抗加熱により塩素ガス雰囲気熱処理を行い、多孔質炭素を作製した。塩素ガスと窒素ガスの混合比は1:10とした。加熱温度は、1000~1500°Cの範囲で行った。

2-2 分析方法

サンプルの結晶構造解析は、Cu- α 線による粉末X線回折(XRD)により行った。得られた回折波形より、グラファイト002面の回折波形の半値幅から結晶子サイズ、小角散乱を除去した波形から得たピーク角度により面間隔の評価を行った。

細孔特性の評価には、液体窒素温度における N_2 ガスの吸着等温線^{*1}より、比表面積をBET法^{*2}によって算出し、2nm以下のマイクロ細孔容積を t 法^{*3}で、細孔径2~50nmのメソ細孔容積をBJH法^{*4}により導出した。

微細構造評価は、集束イオンビームまたは粉碎により薄片加工したサンプルの透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノ構造評価と走査型電子顕微鏡(SEM)による粉体のマイクロ構造の評価を行った。

3. 炭化物由来炭素の特性

3-1 結晶構造

図2~4にSiC-CDC、TiC-CDC、AlC-CDCのXRD波形を原料の波形と合わせて示す。すべてのサンプルにおいて、初期の炭化物結晶構造は消失し、非晶質炭素の特徴である $2\theta \approx 20\sim 30^\circ$ の領域のグラファイト(002)面の回折、 $42\sim 43^\circ$ における(01)面回折ピークが確認される⁽¹⁰⁾。TiC-CDC、AlC-CDCにおいては、グラファイト(002)のピーク位置が 26° 付近とグラファイト結晶面間隔に近い構造となっているが、SiC-CDCでは 20° 付近にピークがあり、グラファイト層構造が発効物質により大きく変化することが確認された。

SiC-CDCでは、処理温度を高くしても結晶構造に大きな変化は見られない。それに対しTiC-CDCでは処理温度を高めるに従い、結晶ピークが急峻になることから、結晶が成長していくことが見て取れる。AlC-CDCでは1000°C処理ですでに(002)面形状が形成され、温度を上げてピーク幅の変化は小さい。また、ピーク形状が非対称系になっている特徴がある^{(11)、(12)}。

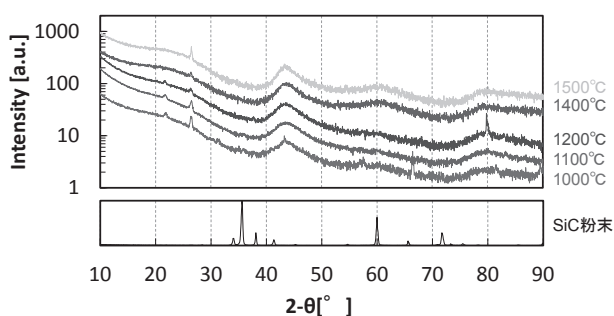


図2 SiC-CDCのXRD波形の処理温度変化

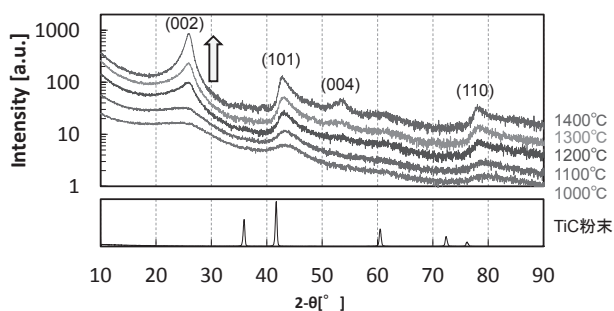


図3 TiC-CDCのXRD波形の処理温度変化

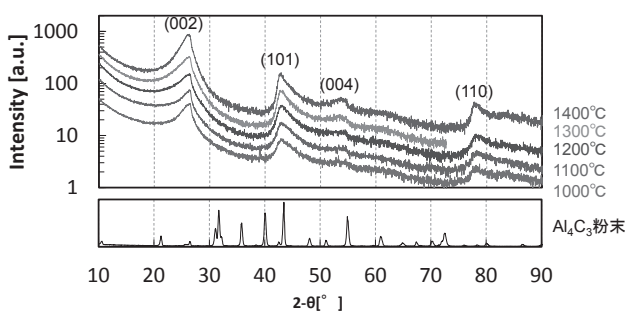


図4 AlC-CDCのXRD波形の処理温度変化

結晶子サイズの温度依存性を図5に示す。TiC-CDCでは処理温度上昇に従い、結晶子サイズが大きくなり1400°Cでは7nmまで成長している。それに対しAlC-CDCでは温度による結晶子サイズの変化はほとんどなく、1000~1400°Cの

範囲で2nmとなる。

図6に面間隔の温度依存性を示す。TiC-CDCでは結晶子が成長するに従い面間隔はグラファイト面間隔である0.335nmに近づいていくこと、AlC-CDCでは面間隔も結晶子サイズと同様に温度の影響が小さいことが確認された。

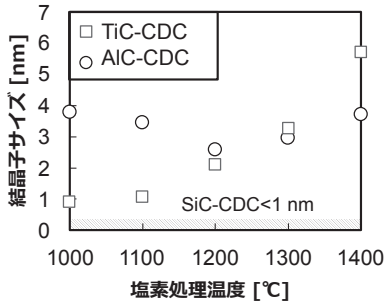


図5 結晶子サイズの温度依存性

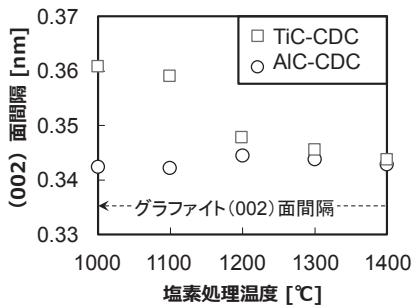


図6 グラファイト(002)面間隔の温度依存性

3-2 細孔構造

SiC-CDCの吸着等温線を処理温度1000~1500°Cの範囲で図7に示す。1500°Cでも吸着等温線はI型のみである。XRD解析の結果と合わせ、SiC-CDCのサブナノ細孔構造の熱的な安定性を示している。

TiC-CDCの77KにおけるN₂の吸着等温線を図8に示す。1000°C~1100°Cでの処理では吸着等温線の形状は相対圧(P/P₀) < 0.1以下の低圧領域で吸着量がほぼ飽和する典型的なI型で、ミクロ孔が主に存在することがわかる。処理温度を高めるに従い、P/P₀ < 0.1以下の吸着容積が大幅に減少するとともに、P/P₀ = 0.2~0.9の領域に傾きが生じている。この変化は、ミクロポアの消失と並行してメソポアの発達が進行してI型とIV型の複合型吸着等温線となり、最も処理温度の高い1400°Cでは細孔がない或いはマクロ孔が主構造のII型になったと解釈できる。現象的には、熱処理による焼結または結晶成長に起因して、ミクロ細孔部分が潰れるとともに統合してメソ孔に発達したと考えられる。TiC-CDCで特異

なところは1000°Cと1100°Cの等温線比較で1100°C処理では全細孔容積が増加している点である。重量減少率がほぼ同一であることから、結晶構造の崩壊とともにカーボン骨格が膨張するような現象も生じていると考えられる。

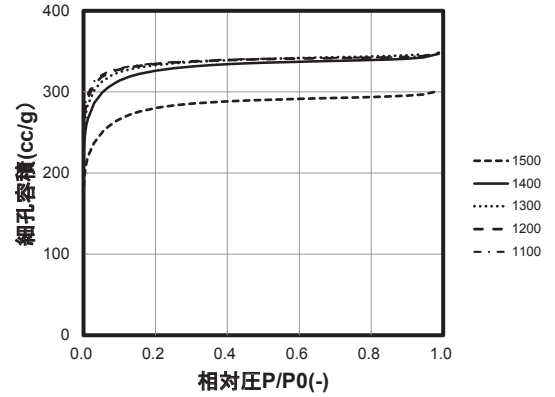


図7 SiC-CDCの吸着等温線温度変化

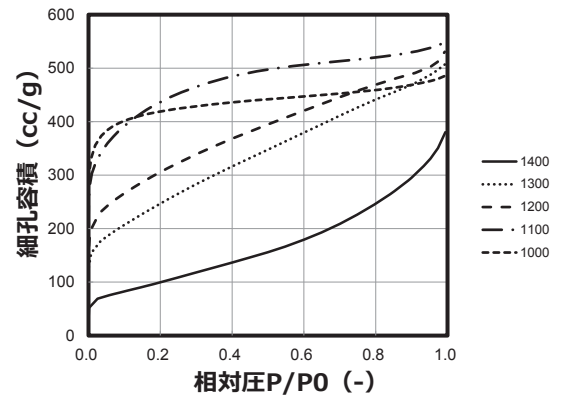


図8 TiC-CDCの吸着等温線温度変化

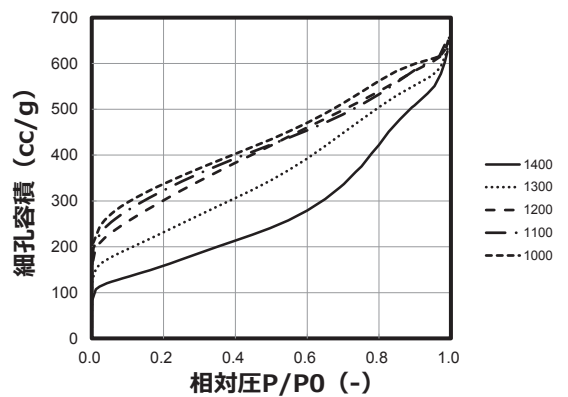


図9 AlC-CDCの吸着等温線温度変化

AIC-CDCにおいては、1000℃の処理で、すでにI型とII、IV型の複合吸着等温線となっている。処理温度上昇に伴うミクロ孔の減少はTiC原料と同様である。

処理温度と比表面積、細孔構造の関係を図10~12に示す。TiC-CDC、AIC-CDCでは、処理温度の上昇に伴いBET比表面積が減少し、ミクロ孔容積が減少、メソ孔容積が増加することが判明した。一方でSiC-CDCでは、1000~1500℃の範囲においてBET比表面積、メソ孔容積の温度依存性はほとんど見られなかった。

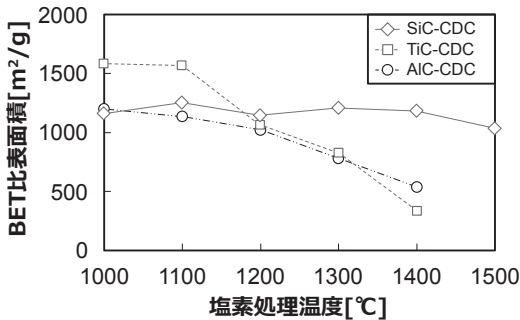


図10 BET比表面積の温度依存性

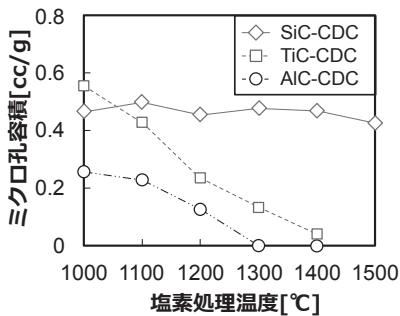


図11 ミクロ孔 (<2nm) 容積の温度依存性

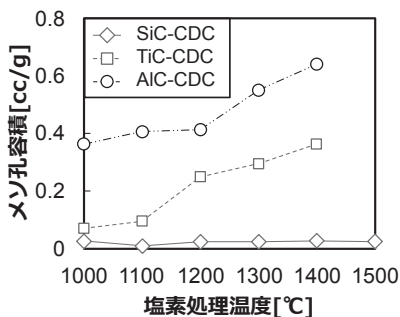


図12 メソ孔 (2~50nm) 容積の温度依存性

3-3 炭素構造に関する考察

これまで示したように、CDCでは出発原料により様々な細孔構造の多孔質炭素材料が形成できる。炭化物が炭素化した後の構造変化を模式的に図13に示す。TiC-CDCでは、炭素化時にグラファイト層構造の元となる2次元配列が形成されていると考えられ、処理温度を上げていくことによりグラファイト構造が成長していくとともに、固体部分の収縮に伴うメソ細孔構造が形成されていく。それに対し、SiC-CDCでは、炭素化時に炭素面が3次元に折り重なった配列を形成することにより、熱による再配列が阻害され、僅かな収縮はあるものの、ランダムな配列を維持していると考えられる。

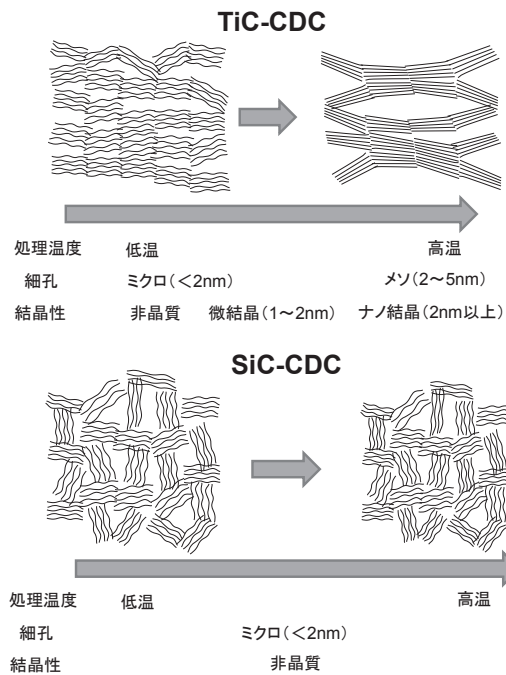


図13 TiC-CDC、SiC-CDCの構造温度変化イメージ

3-4 微細構造

写真1にSiC-CDCの粉末試料端部の高分解能TEMによる観察結果を示す。写真より、層間隔約0.5nmの乱層構造の炭素構造となっていることがわかる。この乱層構造はXRDにおける20°付近のブロードな回折ピークに対応すると考えられる。また乱層構造は数nmのドメインを形成しており、このナノ構造がXRDにおける小角散乱要因となると考えられる。写真2は反応界面付近を観察したもので、灰色部が炭素化した部分で、黒色部がSiCである。写真より反応界面は数nm程度の切れのよい界面となっていることがわかる。

写真3に平均粒子径100μmのSiC-CDCのSEM観察結果を示す。SiC粒子は粉碎して製造されることから破断面が貝殻構造となるが、CDCとなってもその構造が保持されており、

炭化によるマクロ構造変化がない。これは、樹脂の炭素化のように炭化によるサイズ変化を考慮しなくてもよいことを示している。すなわち、CDC形成プロセスは、マイクロ細孔構造を持つ構造体の形状制御性に優れている。

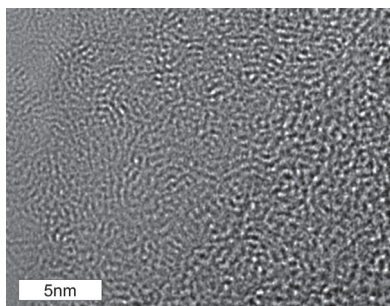


写真1 SiC-CDCのTEMによる微細構造

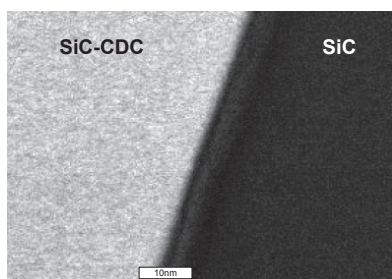


写真2 SiC-CDC反応界面の微細構造

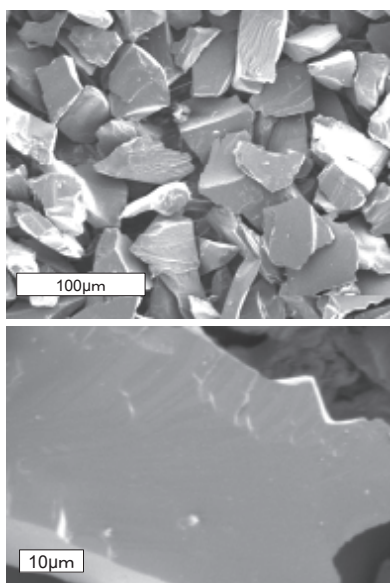


写真3 SiC-CDCのSEMによる粒子構造観察

4. 生成反応速度の評価

炭化物と塩素ガスとの反応の自由エネルギー変化は、SiCにおいて常温以上で発熱反応となっている。工業的に材料を活用していくためには、温度や反応ガス濃度などの反応条件を明確化していく必要がある。ここでは、反応速度の評価を、板状緻密サンプルにおける反応生成炭素層の厚みより評価を行った結果を示す。900℃での炭素層の生成速度で規格化した反応速度に対し、絶対温度の逆数でプロットしたグラフを図14に示す。図より反応速度は非常によいアレニウス式に従う温度依存性を示した。得られた反応速度の温度依存性より得られた活性化エネルギーは約160KJ/molとなった。この値は、SiC半導体における塩素ガスによるエッチングレートの温度依存性とほぼ同一であった⁽¹³⁾。

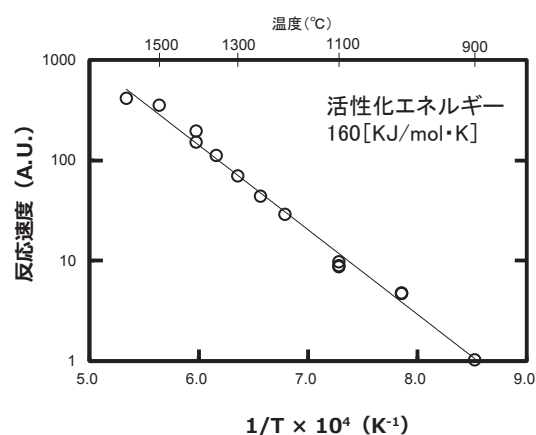


図14 SiC-CDC生成速度の温度依存性

5. 結 言

無機炭化物を原料とし、炭素との結合成分を塩素雰囲気処理によって除去して得られる、ナノ細孔構造を持つ多孔質炭素材料を試作評価した。得られる炭素材料は出発炭化物原料と処理温度によりその物性値を大きく変化できることが確認された。

SiC-CDCでは0.5~0.6nm程度の幅の細孔構造が得られ、1400℃での高温処理でも安定な構造が得られた。

TiC、AlC-CDCは、ナノサイズのグラファイト結晶からなる多孔質体が形成され、処理温度により、マイクロ細孔構造からメソ細孔へとサイズを調整できる。

この種の材料は、塩素処理による単純な反応系で素材形成が可能であり、比較的反応速度も大きく量産も可能である。今後、得られた細孔構造の応用を、電力貯蔵、分子フィルタ、吸着剤など各種応用分野に展開していく⁽¹⁴⁾。また反応成分の循環処理などで、製造プロセスのクローズド化が可能である^{(15)、(16)}。この素材を今後低炭素社会構築に向けた、効率的なエネルギー活用に向けた素材として展開を図っていく。

用語集

※1 吸着等温線

測定物を一定温度に保ち、圧力と吸着量の関係を測定したグラフ。国際純正・応用化学連合 (IUPAC) により下記6種類の典型的な等温線が定義されている。

I型：ミクロ孔を持つ材料、II、III型：無孔性材料、IV、V型：メソ孔を持つ材料、VI型：無細孔平板

※2 BET法

表面に窒素分子の多分子層が形成されるモデルから導き出された比表面積計算方式。

※3 t法

吸着量を、吸着分子の厚みに換算して解析するミクロ孔分布の算出方法。

※4 BJH法

毛管凝縮現象を仮定して全細孔容積中毛管凝縮していない細孔量を相対圧の高い領域から算出して分布を算出する方法。

参考文献

- (1) 「無機多孔質材料の新展開」、(株)東レリサーチセンター調査研究部 (2014)
- (2) 金子 ほか、ゼオライト、29、pp.10-21 (2012)
- (3) 稲垣道夫、「カーボン・古くて新しい材料」、森北出版 (2011)
- (4) W. A. Mohun, US patent No. 3066099 (1962)
- (5) 石川 ほか、特開平2-184511 (1990)
- (6) V. Presser et al., Adv. Funct. Mater. 21, pp.810-833 (2011)
- (7) J. Chmiola et al., Science 313, pp.1760-1763 (2006)
- (8) J. A. Fernández et al., Electrochimica Acta 53, pp.7111-7116 (2008)
- (9) S. Welz et al., J. Appl. Phys. 93, pp.4207-4214 (2003)
- (10) 稲垣道夫、「炭素材料工学」、pp.3-6、培風館 (1985)
- (11) 斎藤 ほか、第75回応用物理学会秋季学術講演会、19p-B1-5 (2014)
- (12) 石川 ほか、第41回炭素材料学会年会、PI02 (2014)
- (13) 畑山 ほか、信学技報SDM2012-116、pp.7-12 (2012)
- (14) 斎藤 ほか、電気化学会82回大会、1L08 (2015)
- (15) S. Ishikawa et al., WO2013/150941 (2013)
- (16) S. Ishikawa et al., WO2013/190945 (2013)

執筆者

石川 真二* : 光通信研究所 プロジェクトリーダー



斎藤 崇広 : 光通信研究所



桑原 一也 : 新事業マーケティング部 主幹



* 主執筆者