

炭素材を用いた酸化物ナノ結晶の作製と応用

高温高压流体技術研究所

湯 衛 平

池 田 和 弥

1. 緒 言

酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化マンガンは光触媒やリチウム二次電池の電極材料として用いられている。これらの酸化物の光触媒特性や充放電性能を高めるためにはその結晶をナノサイズに微粒子化する必要があり、そのため、従来から酸化物ナノ結晶の製造法が検討されている。これまで、ゾル*ゲル法や水熱化学反応法などが確立されているが、どちらのプロセスも手順が煩雑で長時間を必要とし、また合成過程では多量の溶媒や廃液が発生する問題がある。

本研究では、操作が簡便で溶媒を使わないクリーンなナノサイズ酸化物結晶調製法を開発した。この方法はアセチレンブラックなどの炭素材と金属化合物とを混合し前駆体を作製した後、加熱焼成するものでナノサイズの酸化物結晶を得ることができる。

2. 実験方法

Zn、Fe、Mnなどの金属酸化物結晶を合成する場合には、硝酸化合物と日本電化社製アセチレンブラックを原料として用いた。硝酸化合物の濃厚溶液或いはその常温溶融塩とアセチレンブラックとを良く混合した後、空気乾燥或いは真空乾燥を行う。その後、設定温度下で8時間加熱すると、酸化物ナノ結晶が得られる。硝酸化合物とアセチレンブラックの割合は生成物中の金属酸化物とアセチレンブラックの重量比を7:2になるように算出した。

酸化チタンナノ結晶を合成する場合には、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) と日本電化社製アセチレンブラックとを N_2 充満したクローブボックス中で所定の量でよく混合する。その後、混合物を大気中で取り出し、自動乳鉢装置を用いて室温でさらさらな粉末になるまで攪拌し続ける。この粉末を所定の温度下で8時間加熱することによって TiO_2 ナノ結晶が得られる。

結晶相や構造分析はXRD、形状観察はSEMやTEMを用いた。平均結晶サイズはXRD回折線の広がりからScherrer式を用いて算出した。またアセチレンブラックの残存量は加熱法或いは化学分析法で測定した。

3. 結果及び考察

各々の金属化合物原料及び三種類の異なった比表面積 (SAB) を有するアセチレンブラックを用いて得られた酸化物の結晶相やサイズ、含有量を表1に示す。XRD回折線から計算して得られた結晶のサイズはいずれも

32 nm以下であり、これらはSEM或いはTEMで観察されたサイズと同程度であった。このことから、本研究で開発したプロセスを用いてナノサイズ酸化物結晶が得られることが分かった。本プロセスは混合、乾燥或いは空気中の自然加水分解処理及び加熱結晶化の三段階操作からなり、ゾル*ゲル法や水熱法等の従来の合成法と比較すると、操作が簡便、合成時間が短く、溶媒は一切使わないなどの特徴を有することが明らかである。

表 1 酸化物ナノ結晶のサイズ

酸化物 種類	原料		加 熱 温度	結晶相	酸化物		炭素 含量
	金属化合物	S _{AB} ^a			サイズ ^b	含量	
Fe ₂ O ₃	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	60	240	Hematite	25	79.8	20.2
	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	300	240	Hematite	18	82.5	17.5
CuO	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60	240	CuO, Tenorite	31	81.4	18.6
	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300	240	Cu ₂ O + CuO	27	84.2	15.8
MnO ₂	Mn(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	60	240	β-MnO ₂	36	79.5	20.5
	Mn(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	60	320	β-MnO ₂	26	81.7	18.3
	Mn(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	131	240	β-MnO ₂	31	81.9	18.1
	Mn(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	300	240	MnO+Mn ₃ O ₄	--	--	--
NiO	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60	240	不明	--	--	--
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60	350	Bunsenite	24	89.6	10.4
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300	240	Bunsenite	20	83.2	16.8
ZnO	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300	240	Zincite	28	82.5	17.5
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	300	500	Zincite	32	98.8	1.2
TiO ₂	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	300	300	Anatase	10	88.4	10.6
	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	300	500	Anatase	18	97.7	2.3
	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	300	600	Anatase+Rutile	21	99.8	0.2

^a アセチレンブラック原料の比表面積

^b XRD パターンで一番強い回折線の半価幅から算出した。単位は nm

表 1 に示したアセチレンブラックの含量から分かるように加熱の際には炭素源が一部或いは殆ど自燃し、熱源となっている。炭素源が完全自燃するまで加熱温度を上昇すると、純粋な酸化物ナノ結晶が得られるが、炭素源の一部の自燃によっては導電性の良い炭素/酸化物ナノ結晶複合体が得られる。加熱の際のアセチレンブラック自燃により前駆体の温度が迅速且つ均一に上昇するため、前駆体はより低温で分解することができる。例えばCu(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂Oを単独に240℃まで加熱してもNiOとCuOは得られないが、このプロセスを用いると、NiOとCuOの単一相のナノ結晶が得られる。また、迅速且つ均一な加熱過程は均一なサイズを持つ酸化物結晶を形成も可能である。一方、炭素源の自燃は燃焼炉の雰囲気還元雰囲気にし、これを利用して酸化物の結晶相を制御することができる。

発表の際には、加熱温度やアセチレンブラックの比表面積に及ぼす生成物の相やサイズへの影響、また得られた一部の酸化物の性能にも言及する。