

発達した規則的細孔を有する黒鉛化炭素垂直配向電極の作製

大阪産業技術研究所 丸山 純

Formation of Vertically-oriented Graphitized Carbon Electrodes with Regularly Developed Pores

Jun Maruyama

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology

高い導電性、安定性と、速やかな物質移動を可能にする多孔性を有する、発達した規則的細孔を有する黒鉛化炭素垂直配向電極の作製を目的として研究を開始した。自己組織化するポリスチレンナノ粒子 (PS NP) を第一の鋳型、垂直配向 ZnO ナノロッド構造体を第二の鋳型として細孔形成を試みたところ、鋳型が機能しないことが判明し、目的とする電極は作製できなかった。しかし、ZnO ナノロッドに替えて気相成長炭素繊維 (VGCF) を用いたところ、アルギン酸ナトリウムの共存下、VGCF に沿って PS NP が炭素源のフルクトースとともに自己組織化し、炭素化処理すると、ナノ細孔がらせん状に配列した円柱状炭素材料が得られることが分かった。この材料は光学活性を有し、偏光方向によって異なる光導電性を有するなど、これまででない材料であることが明らかとなり、当初の想定になかった成果が得られた。

An attempt to form vertically-oriented graphitized carbon electrodes with regularly developed pores was conducted to realize high electron conductivity, stability, and porosity enabling fast mass transfer in carbon electrodes. Self-assembling polystyrene nanoparticles (PS NP) and vertically-oriented ZnO nanorod assembly were used as the first and second templates, respectively, to form regularly developed pores; however, their formation was not successful due to absence of the function of the templates. When carbon nanofiber (VGCF) was used instead of ZnO, the self-assembly of the PS NP was attained along the VGCF with fructose as a carbon source under the coexistence of sodium alginate. After carbonization, a cylindrical carbon material with helically aligned nanopores was obtained. This carbon material was found to be unprecedented showing optical activity and circularly polarized light sensitivity in transient photoconductivity, which could be considered as a serendipitous achievement.

1. はじめに

炭素の一結晶形態である黒鉛は導電性、安定性に優れ、電極材料として古くから使用されてきたが、多孔質ではないため有効面積が小さい欠点がある。最近、報告者等は、炭素骨格が黒鉛化炭素ナノウォールとも呼べる壁面で構成され、規則的な細孔が発達した炭素材料を開発した¹⁾。黒鉛粉末と比較して、Li イオンを高速で挿入脱離し、電気化学的酸化に強い特性を有するが、現状では粒子が不定形であり、成形した電極内において粒子間の接触面積は小さく、不要な隙間が形成され、導電性、密度の面で不利となる欠点があった。

一方、共同研究者等は、フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 基板の上に、ナノロッド状に、か

つ基板に対して垂直に配向させて ZnO を析出させる方法を見出している²⁾。この ZnO ナノロッド構造体を電極構造形成のための第2の鋳型とし、黒鉛化炭素ナノウォール集合体を垂直配向させることにより、導電性、安定性、物質移動に優れた電極を作製することを本研究の目的とした。しかし研究を進める中で、ZnO ナノロッドが鋳型として十分機能しないことが明らかとなった。

鋳型の探索を改めて実施する中で、ZnO ナノロッドと同等の直径を有する気相法炭素繊維 (VGCF) を用いたところ、ナノ細孔がらせん状に規則的に配列し、光学活性を有する円柱状炭素材料の開発に成功した³⁾。そこで、派生的に得られた本材料の生成条件、特性を詳細に調べることに本研究の目的を変更した。その結果、他材料との複合化も容易にする細孔が発達し、照射する光の偏光方向によって異なる光導電性を有するなど、これまででない材料であることが明らかとなり、当初の想定になかった成果が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 ZnOナノロッド構造体の作製

ZnO ナノロッド構造体は既報²⁾に従って作製した。基材となる FTO 電極は 15 mm × 20 mm、電解液は 8.0 mM NH_4NO_3 -0.5 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -0.1 M NaNO_3 水溶液とした。空气中 500 °C で 1 時間焼成した試料も作製した。

2.2 炭素ナノウォール-ZnOナノロッド複合体の作製

炭素ナノウォール原料としてのフルクトース、PS NP の分散液、ならびに PS NP 間距離制御のための界面活性剤 (Pluronic F127) を入れた容器に ZnO ナノロッド構造体も入れ、既報¹⁾に従って 180 °C で 48 時間水熱処理を行った。超純水とエタノールで洗浄、乾燥後、Ar 中 500 °C で熱処理を 2 時間行い、炭素ナノウォール-ZnO ナノロッド複合体の作製を試みた。

2.3 らせん状に配列した細孔を有する円柱状炭素材料の作製

フルクトース、PS NP の分散液、Pluronic F127 を入れた容器に、ZnO ナノロッド構造体に替えて VGCF、また、アルギン酸ナトリウムも入れ、同様に水熱処理を行った。超純水とエタノールで洗浄、乾燥後、Ar 中 900 °C で熱処理を 2 時間行い、らせん状に配列した細孔を有する円柱状炭素材料を作製した。

3. 結果と考察

3.1 炭素ナノウォール-ZnOナノロッド複合体作製の試行

炭素ナノウォール前駆体形成のための水熱処理の際、ZnO ナノロッド構造体を共存させると、ナノロッドが失われ、炭素ナノウォール前駆体のみが生成することが分かった。ZnO ナノロッドに耐性を付与するため、空气中 500 °C で 1 時間焼成すると、ナノロッドを反映した構造が残るものの (Fig. 1)、ナノロッド間では炭素ナノウォール構造が失われることがわかった。これらは水熱処理中の ZnO の溶解や、ロッド間での PS NP の自己組織化が困難であったためと思われる。

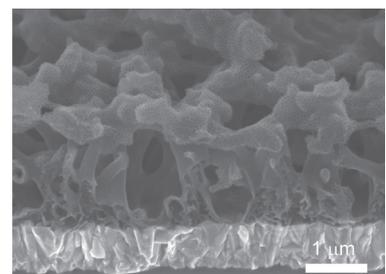


Fig. 1. FESEM image of porous carbon material formed on FTO substrate.

3.2 らせん状に配列した細孔を有する円柱状炭素材料の作製条件

Fig. 2 にらせん状に配列した細孔を有する円柱状炭素材料の作製法の模式図を示す。合成経路 **a** は、これまでに報告した炭素ナノウォールの合成法である。水熱処理時に単に VGCF を共存させても、炭素ナノウォールと VGCF の混合物が得られるだけであった (合成経路 **b**)。VGCF とともにアルギン酸ナトリウムを共存させると (合成経路 **c**)、水熱処理により PS NP が炭素ナノウォール前駆体とともに VGCF に沿って自己組織化することがわかった。アルギン酸ナトリウムは炭素材料と強く相互作用することが報告されており⁴⁾、また、炭素源のフルクトースと同様に糖類であることから、炭素前駆体と VGCF を結びつける役割を担ったと考えられる。水熱処理で得られた炭素前駆体を 900 °C で炭素化処理を行うと、PS NP が熱分解した跡にらせん状に規則配列した細孔を有する円柱状炭素材料が得られた。Fig. 3 に透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。

3.3 らせん状に配列した細孔を有する円柱状炭素材料の特性

配列した細孔のらせんピッチは左回りと右回りで異っており、光学活性を有することが電子顕微鏡写真から推測された。そこで、円柱状炭素材料の円偏光二色性 (CD) を法により調べた。Fig. 4 に拡散反射 (DR) CD スペクトルを示す。炭素源として D-フルクトースを用いた場合には、負のピーク、鏡像異性体の L-フルクトースを用いた場合には正のピークが現れ、円柱状炭素材料が光学活性を有していることが明らかとなった。ピーク位置が一致しないのは、フルクトースに加えて、PS NP の VGCF に沿った自己組織化に必須のアルギン酸ナトリ

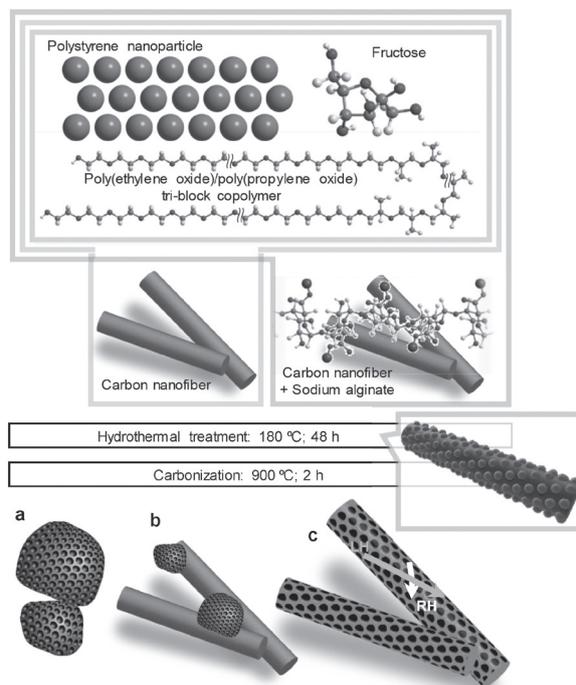


Fig. 2. Schematic diagram for producing porous carbons. (a) Irregularly-shaped particles with ordered pores derived from the self-assembly of PS NPs during the hydrothermal treatment and their decomposition. (b) Mixture of porous particles and carbon nanofibers. (c) Cylindrical carbon with helically-aligned pores. Light blue and white arrows on the cylindrical carbon show left- (LH) and right-handed (RH) helices, respectively. Raw materials for products (a) and (b) are shown in black and red enclosures, respectively. Blue enclosures show raw materials for product (c) and intermediate with self-assembled polystyrene nanoparticles and carbon precursor generated during hydrothermal treatment.

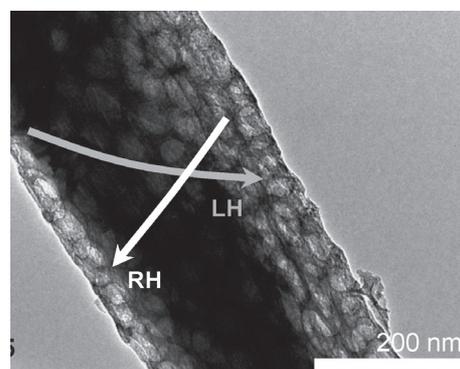


Fig. 3. TEM image of cylindrical carbon with helical pore alignment.

ウムも光学活性であり、炭素前駆体生成時に相互作用しているためである。また、水熱処理時の原料混合物組成を変えることで CD スペクトルが変化することも分かっている。これまでも光学活性な炭素材料は数少ないながらも報告されているが⁵⁻⁸⁾、細孔が外部に向かってらせん配列した材料における光学活性の報告は初めてである。

532 nm で負の CD を示す円柱状炭素材料に、532 nm の右 (RH) 円偏光と左 (LH) 円偏光を照射した際の光導電過渡特性を Fig. 5 に示す。円柱状炭素材料は照射した光の偏光方向によって異なる光導電性を有することが明らかになった。右円偏光を照射した方が大きな光導電性が得られており、右円偏光の吸収の方が大きいことを示す CD の結果と一致した。ナノ細孔のらせん配列による光学活性と、炭素材料としての導電性の双方が寄与した特性であり、本研究において初めて示された。

本研究で得られた円柱状炭素材料の細孔は外部からアクセスしやすく、他の材料との複合化が容易である。直径 10 nm の Au コロイド粒子と複合化させた材料の TEM 像を Fig. 6 に示す。濃く黒く見えているのが Au 粒子であり、数個凝集して一つの細孔に収まり、その凝集体がさらにらせん構造をとることがわかった。複合化による新たならせん構造形成のプラットフォームとして利用できる可能性があることが示された。

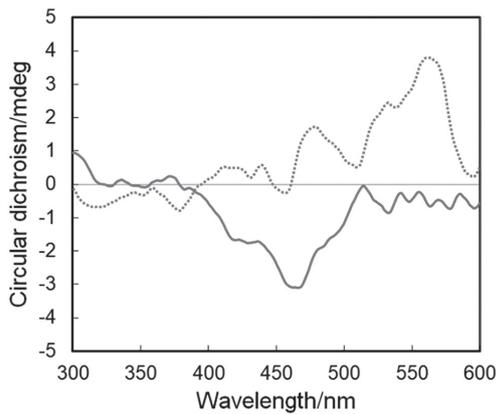


Fig. 4. DRCD spectra of cylindrical carbon formed from D-fructose (solid line) and L-fructose (dotted line).

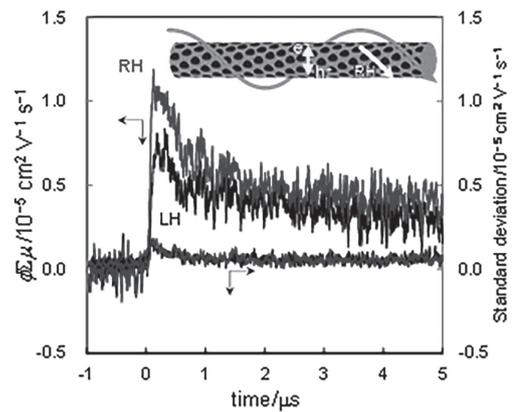


Fig. 5. Photoconductivity ($\phi \Sigma \mu$) transients at cylindrical carbon observed in flash photolysis time-resolved microwave conductivity technique⁹⁾ upon excitation by LH and RH circularly polarized laser light at 532 nm. The parameters, ϕ and $\Sigma \mu$, are the photocarrier generation yield and is the sum of the charge-carrier mobilities, respectively. Mean values and standard deviations of four measurements are shown. Inset shows schematic diagram of photocarrier generation by interaction between helicity of cylindrical carbon (white arrow) and RH circularly polarized laser light (green arrow).

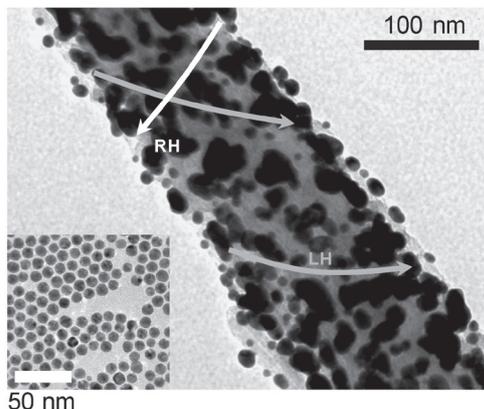


Fig. 6. Helical alignment of colloidal Au loaded on cylindrical carbon (Inset: TEM image of colloidal Au.)

4. 結論

当初目的とした規則的細孔を有する黒鉛化炭素垂直配向電極の作製は、細孔形成と垂直化のための鋳型が機能しなかったため不調に終わったが、派生的に、ナノ細孔が規則的かつらせん状に配列した円柱状炭素の開発に成功した。本材料は外部からアクセスしやすいナノ細孔の配列による光学活性を示すこれまでにない材料であり、このような細孔は新たならせん構造を有する複合材料の形成に有利である。また、偏光方向によって異なる光導電性が初めて示された。

5. 謝辞

本研究は日本板硝子材料工学助成会平成 30 年度研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝する。

6. 参考文献

- 1) J. Maruyama, S. Maruyama, T. Fukuhara, K. Chashiro, and H. Uyama, *Carbon*, 126, 452 (2018).
- 2) T. Shinagawa, M. Izaki, *RSC Adv.*, 4, 30999 (2014).
- 3) J. Maruyama, T. Shinagawa, M. Watanabe, Y. Kashiwagi, S. Maruyama, T. Nagaoka, W. Matsuda, Y. Tsutsui, S. Seki, and H. Uyama, *Small*, 16, 1905916 (2020).
- 4) I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science*, 334, 75 (2011).
- 5) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2466 (2010).
- 6) K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 10991 (2011).
- 7) S. Liu, Y. Duan, X. Feng, J. Yang, S. Che, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 6858 (2013).
- 8) C. Zhang, Y. Li, B. Li, Y. Yang, *Chem. Asian J.*, 8, 2714 (2013).
- 9) S. Dalapati, M. Addicoat, S. Jin, T. Sakurai, J. Gao, H. Xu, S. Irle, S. Seki, D. Jiang, *Nat. Commun.*, 6, 7786 (2015).