

保田 諭

北海道大学・大学院理学研究院

1. 研究目的

近年、カーボンナノチューブやグラフェンに代表されるナノカーボン材料内に異種元素置換および欠陥構造導入を行うことにより、酸素還元触媒活性を大幅に制御できることが明らかになってきた。これにより非貴金属燃料電池用カソード触媒材料として注目を集めている。将来的にこれら構造導入による機能化を最大限に発現させるために、欠陥・異種元素置換構造を精密に制御・導入する合成技術を確立することが課題となっている。一般的に従来のカーボン材料の合成法は、600~1000°Cといった高温気相合成プロセスが主流であるが、窒素原子などのドーパントが脱離しやすく、ナノカーボン材料への導入量や置換構造を厳密に制御することが困難である。本研究課題では、従来の高温気相合成プロセスで課題であった異種元素置換・欠陥構造制御の困難さを克服するため、室温でかつ原料分子の化学反応の高速制御が可能な電気化学的手法を用いてグラフェン骨格をもつナノカーボン合成を試みる。これにより高効率燃料電池酸素還元用カソード触媒材料を新しく創製する基礎的合成手法の知見を得る。

2. 研究方法

図 1(a)は、本研究で用いた三電極方式の電気化学システムである。参照電極および対極にはそれぞれ Ag/AgCl と Pt を用い、作用極には火炎溶融法により作製した Au(111)ファセット面を有する Au 電極を用いた(図 1(b))。図 1(c)に示すように、Au フォアセット面は、原

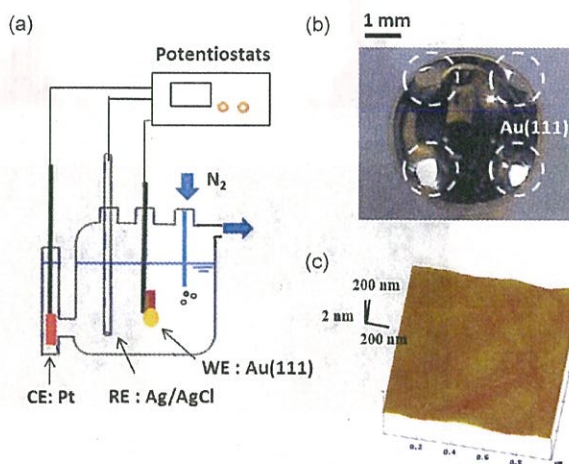


図 1. (a) 電気化学プロセスの実験装置図. (b) 火炎溶融法により作製した Au 電極. (c) Au(111) ファセット面の AFM 像.

子レベルで平坦なテラスや単原子ステップが形成されるのが AFM により確認できる。カーボンの電析はこの Au(111)フォアセット表面上で行い、顕微ラマン分光や AFM、STM による評価を行った。カーボンナノチューブ生成のための触媒ナノ微粒子は、金属電析プロセスにより Au 表面上に電析し担持した。触媒金属には Ni を用い、10mM NiSO₄、10mM H₃BO₃、0.1mM H₂SO₄ 混合溶液中において、電位を -1.0V、電析時間 5 ~ 100ms の条件で Au 電極上に Ni ナノ微粒子を電析し、そのサイズの最適化も行った。カーボン材料の炭素源には酢酸を用い、1%酢酸を含む 0.1M Na₂SO₄ 水溶液下で Au 電極上に -1V、30 分のカソード電析によりカーボンナノチューブの合成を試みた。

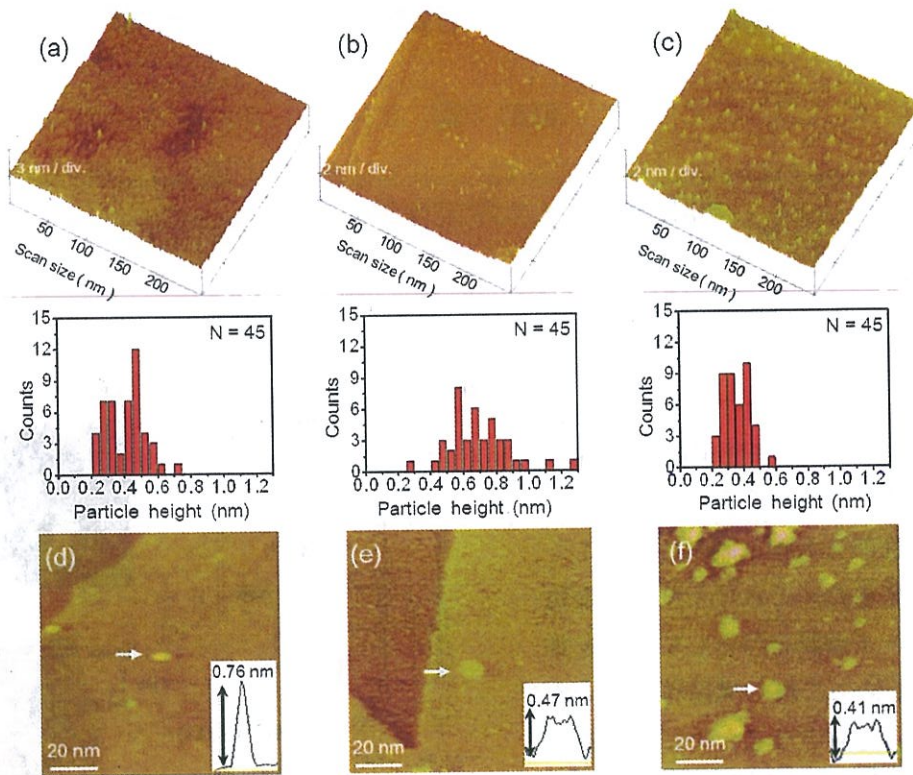


図2. Ni ナノ微粒子電析後の AFM 像と電析時間によるサイズ依存性. それぞれ(a) 5ms、(b) 10 ms、(c) 100 ms の電析時間による AFM 像.

3. 研究成果

カーボンナノチューブ合成のための金属ナノ微粒子を合成するため、 NiSO_4 を含む H_2SO_4 混合溶液中でカソード分極することにより、Au 電極上に Ni ナノ微粒子の生成を試みた。図3は、電析電位 -1V 、電析時間をそれぞれ 5、10、100ms で作製した Ni ナノ微粒子の AFM 像である。どの電析時間においても Ni ナノ微粒子が金電極表面上に一樣に担持されるのが観察された。また、電析時間により Ni ナノ微粒子の高さや幅が変化する傾向が観察され、電析時間を長くすると平均高さは、 $0.4 \sim 0.7 \text{ nm}$ と大きく変化しないが、微粒子幅は増加し、島状成長することが示された。AFM のカンチレバー先端の曲率半径が微粒子の幅に重畳される効果を考慮し、その制御可能なサイズはおよそ $1 \sim 10 \text{ nm}$ であった。これらの結果は、電析プロセスによりナノチューブ成

長のための Ni ナノ触媒微粒子を金電極上に担持させることが可能であること、また、電析時間を制御することにより Ni ナノ微粒子のサイズを高精度で制御可能であることを示す。

Ni ナノ微粒子の電析後、炭素源に酢酸を用いて Au 電極上にカーボンナノチューブ合成を試みた。図3(a)は、1%酢酸を含むとき、含まない時の $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液下での Au 電極のサイクリックボルタモグラムである。水溶液の pH はいずれも 2.9 に調整してある。酢酸を含まない水溶液の場合、カソード電流はほとんど観察されないのに対し、酢酸共存下では大きなカソード電流が観察される。このカソード電流の増加は、酢酸の電気化学還元由来のものであり、式(1)に示す還元反応が進むと考えられている。4 電子反応によりエタノールまで還元され³、エタノールはさらなる還元により炭化水素であるエタンや

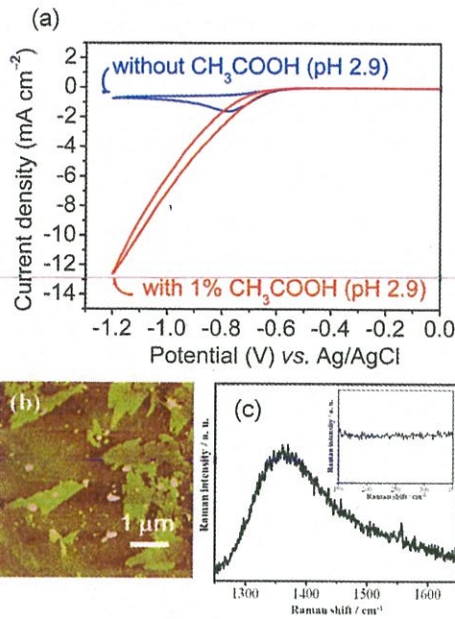


図 3. 1 % 酢酸を含む 0.1M Na₂SO₄ 水溶液中における Au 電極のサイクリックポルタモグラム。

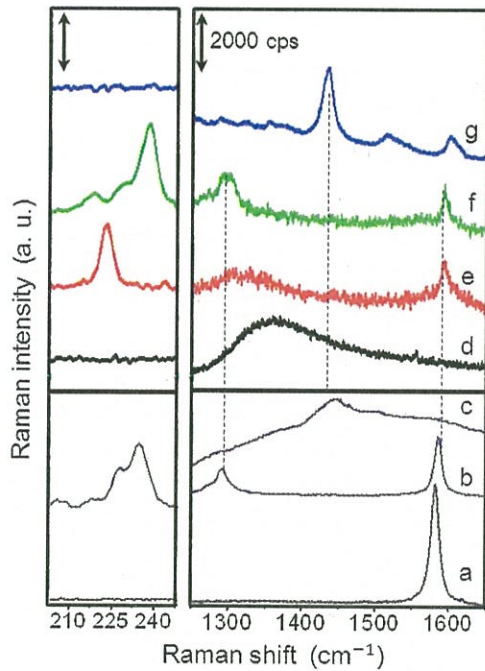


図 4. 酢酸の電気化学還元反応により生成したカーボンのラマンスペクトル。(a) ~ (c) は、それぞれ代表的なグラフェン、SWCNT、DLC のラマンスペクトル。それぞれ(d) Ni 担持無し、(e) 5ms、(f) 10ms、(g) 100ms での Ni 電析時間。

メタンが生成することも明らかとなっている(式(3))。⁴

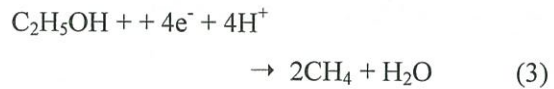
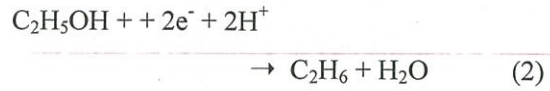
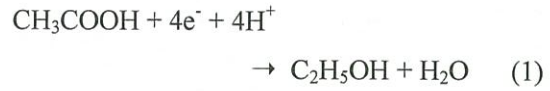


図 3(b)は、Au 電極上で酢酸の電気化学還元反応を行った後の AFM 像である。Au 表面上に数 nm 程度のカーボン薄膜が形成されるのが明らかとなった。顕微ラマン分光によってブロードな D バンドが観察されることから(図 3(c))、結晶性を有していないアモルファスカarbonが電析されたものと考えられる。これらの結果は、表面近傍に生成した一部のエタンやメタンがさらなる電気化学還元によりラジカル化し、Au 電極上でカーボンが重合生成することを明瞭に示す。

次に酢酸との高い親和性をもつ Ni を触媒金属として用い、Ni ナノ微粒子を担持した Au 電極上で酢酸の電気化学還元反応を行った結果、最適な Ni ナノ微粒子を担持した場合のみ、単層カーボンナノチューブが生成することを明らかにした。図 4 は、様々なサイズの Ni ナノ微粒子上で電気化学還元により生成したカーボンのラマンスペクトルを示す。図 4(a) および(b)、(c)は、グラフェンおよび単層カーボンナノチューブ、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の典型的なラマンスペクトルである。Ni ナノ微粒子を担持していない場合、ブロードな D バンドが観察されるのに対し(図 4(d))、5ms で Ni ナノ微粒子を電析した場合には、明瞭な G バンドと、224 cm⁻¹ の RBM が観察され、単層カーボンナノチューブが生成されるのが示された(図 4(e))。片浦プロットから、観察された単層カーボンナノチューブ

は、直径 1.03 nm の(10, 5)半導体ナノチューブであることが示唆された。10 ms の Ni ナノ微粒子を電析した場合においても、219、229、238 cm^{-1} にそれぞれピークをもつ複数の RBM が観察され、単層カーボンナノチューブの生成が示された。観察された複数の RBM から、よりサイズが大きい Ni ナノ微粒子上では、異なる直径をもつ単層カーボンナノチューブが生成する傾向があることが示唆される。一方、100 ms で Ni ナノ微粒子を電析した場合、単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルとは大きく異なるスペクトルが得られた(図 4(g))。RBM 由来のスペクトルは観察されないが、G バンド(1600 cm^{-1})や DLC 由来のラマンスペクトル(1433 cm^{-1}) が観察され、グラフィティックなカーボン構造だけでなく DLC 構造が混在したカーボンが生成していることが示唆された。100ms で電析した Ni ナノ微粒子は、高さ 0.3 nm、幅がおよそ 10 nm 程度の島状構造をしており、単層カーボンナノチューブ生成のための最適なサイズを有していないことに起因しているものと考えられる。

本研究では、触媒金属に Ni 以外にも Fe や Cu を用いて単層カーボンナノチューブ合成を試みたが、単層カーボンナノチューブの生成は観察されなかった。一般に、Ni 金属は酢酸分子と高い親和性をもつ特徴を有していることが知られている。⁵ 酢酸の電気化学還元過程において、Ni ナノ微粒子表面上に選択的に酢酸分子が吸着し、効率よく電気化学還元反応が誘起した結果、単層カーボンナノチューブが生成したものと示唆される。また、Ni ナノ微粒子表面上でラジカル化した炭化水素が生成され、これらラジカル分子が重合化することで単層カーボンナノチューブが生成されたものと考えられるが、なぜグラフィティック構造が生成されていくのかなど、より詳細な成長機構の理解については今後の課題である。

以上の結果から、室温でかつ原料分子の化学反応の高速制御が可能な電気化学的手法により単層カーボンナノチューブの合成が可能であることを示した。また、生成するカーボン構造は Ni ナノ微粒子のサイズにより大きく依存すること、単層カーボンナノチューブ生成のためには、ある特定のサイズをもつ Ni ナノ微粒子が必要であることが明らかとなった。これらの結果をより発展させ、酸素還元活性な異種元素を自在に導入する技術を確立し、高効率燃料電池酸素還元用カソード触媒材料を新しく創製することを目指す。

参考文献

1. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **323** (2009) 760.
2. T. Konishi, M Kiguchi, K. Murakoshi, *Sur. Sci.* **602**, (2008) 2333.
3. H Lund and O. Hammerich. *Organic Electrochemistry*, 4th edition, New York : Dekker 2001, p453.
4. V. M. Schmidt, R. Ianniello, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17901.
5. E. W. Scharpf, J. B. Benziger, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5531.

[研究概要]

本研究では、熱ゆらぎが少なく室温下にてカーボン合成が可能な電気化学的手法を用いて、酸素還元活性サイトとなる異種元素置換構造の数や密度、分布を任意制御可能なナノカーボン構造自在構築技術の基礎的知見を得ることを目的とする。ナノチューブ成長の触媒となる Ni ナノ触媒微粒子を Au 電極上に担持し、その後、炭素源分子である酢酸分子をカソード分極した結果、電気化学還元重合反応により微量の単層カーボンナノチューブが Ni ナノ触媒微粒子から生成することを初めて明らかにした。

[研究成果]

学会発表

1. 保田 諭, Shawky Ahmed, 村越 敬, “溶液・気相化学合成法によるカーボン材料合成とその構造制御”、電気化学会第 79 回大会、2012.3.31, 浜松市
2. S. Yasuda, K. Ikeda and K. Murakoshi, “Local Electronic Characterization of Individual Single-walled Carbon Nanotube using Electrochemical STM”, *19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy*, 2011.12.20, 洞爺湖
3. 足達優太, 保田諭, 村越敬, “様々な含窒素化合物を用いた化学気相蒸着法による窒素ドーブグラフェンの合成と物性評価”、日本化学会第 92 回春季年会、2011.3.27, 川崎市
4. 足達優太, 保田諭, 村越敬, “化学気相蒸着法により合成された窒素ドーブグラフェンの酸素還元能評価”、化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会、2011.1.31, 札幌市

特許

1. 村越敬, 保田諭, アハマドシャウキィ, “カーボンナノチューブの製造方法”、北海道大学、特許、PCT/JP2011/055689 平成 23 年 3 月 10 日

論文発表

1. S. Yasuda, K. Ikeda, L. Yu, K. Murakoshi “Characterization of Isolated Individual Single-Walled Carbon Nanotube by Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy”
Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51, 08KB06-1 – 4
2. Shawky, S. Yasuda, K. Murakoshi “Room-Temperature Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by an Electrochemical Process” *Carbon*, 2012, 50, 4184-4191
3. L. Yu, S. Yasuda, K. Murakoshi “Synthesis of Nanometer Size Single Layer Graphene by Moderate Electrochemical Exfoliation” *Mat. Res. Soc. Jpn.* 2012, 37[2], 209 – 212

