

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04736

研究課題名(和文) イオン注入法を利用した窒素含有カーボンアロイ合成に関する研究

研究課題名(英文) Study on synthesis of nitrogen-containing carbon alloy utilizing ion implantation technique

研究代表者

出崎 亮 (Idesaki, Akira)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：10370355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：イオン注入法を利用してカーボン前駆体高分子から触媒性能を有する窒素含有カーボンアロイを合成するプロセスの開発を目指し、分子構造中に窒素を含まないフェノール樹脂の化学状態変化や得られるカーボン材料の特性に対する窒素イオンの注入効果を調べた。その結果、(1)炭素-窒素結合生成によるフェノール樹脂への窒素導入が可能であること、(2)炭素化後も注入した窒素は残存し、触媒活性に必要なピリジン型窒素を含むグラファイト乱層構造を形成すること、(3)得られたカーボン材料は0.7 V vs RHEの酸素還元電位を示すことを明らかにし、本研究で提案するプロセスに対してイオン注入法が有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Changes in chemical and structural properties of a phenolic resin after nitrogen-ion implantation and subsequent carbonization were investigated in order to develop synthesis process of a nitrogen-containing carbon alloy with catalytic activity. It was found that (1) nitrogen was incorporated into molecules in the phenolic resin forming C-N bonds, (2) the implanted nitrogen was remained after the carbonization to form turbostratic graphite-structure including pyridinic nitrogen, and (3) obtained carbon material showed oxygen reduction reaction (ORR) potential of 0.7 V vs RHE. According to these results, it was demonstrated that ion implantation technique is effective to synthesize a nitrogen-containing carbon alloy from a precursor polymer.

研究分野：材料工学

キーワード：窒素含有カーボンアロイ イオン注入 有機-無機転換

1. 研究開始当初の背景

グラファイト骨格内に窒素を含む窒素含有カーボンアロイは、酸素還元反応($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)において触媒活性を示すことから、白金代替触媒として燃料電池用電極への応用が期待されている。現在、窒素含有カーボンアロイは、主に、炭素源であるカーボン前駆体高分子と窒素源かつグラファイト生成助剤として働く金属フタロシアニンの混合物を窒素雰囲気中 800°C程度の温度で炭素化させ、その後金属成分を塩酸等により溶解除去することによって合成されている^[1]。この窒素含有カーボンアロイの合成プロセスは熱平衡的な手法であり、触媒活性を示さない窒素含有グラファイト骨格も生成する。触媒性能を最大化するためには、触媒活性な窒素含有グラファイト骨格を優先的に形成することが必要であり、この点が大きな課題となっている。

一方、イオン注入法は、材料表面において非熱平衡的に高エネルギーを付与すると同時に異種元素を導入できる方法であり、従来の熱平衡的なプロセスでは成し得ない反応も誘起させることが期待できる。もしカーボン前駆体高分子に窒素(N)イオンを注入後、炭素化することによって有効な触媒活性点を優先的に形成することができれば、カーボンアロイの触媒性能を飛躍的に向上させることができる。さらに、金属化合物の添加が不要になれば、製造プロセスの簡略化にもつなげることができる。

そこで本研究課題では、イオン注入法を利用してカーボン前駆体高分子から窒素含有カーボンアロイを合成するプロセスの開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究課題の提案を実現するためには、触媒活性点の形成に必要な炭素-窒素結合をカーボン前駆体高分子へ導入するイオン注入技術および前駆体炭素化技術を開発することが必要である。そこで本研究では、以下の点について明らかにすることを目的とした。

(1) N イオン注入がカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響

(2) N イオン注入が炭素化処理後のカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響

(3) N イオン注入法を用いて得られるカーボン材料の触媒性能

3. 研究の方法

(1) N イオン注入がカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響の解明

カーボン前駆体高分子として、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂を用いた。イオン注入は、(国)量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所の 400keV イオン注入器を用い、50 keV N⁺を真空中室温でカーボン前駆体高分子膜に最大 1×10^{15} ions/cm²まで注入した。

N イオンを注入後のカーボン前駆体高分子について、赤外分光(FT-IR)分析、絶縁物対応型 X 線光電子分光(XPS)分析により化学状態の変化を調べた。また、本研究では分子モデリングソフトウェアを用いて前駆体高分子に窒素が結合した時の予測 FT-IR スペクトルを作成し、実際に得られた FT-IR スペクトルと比較することにより、窒素の化学結合状態の同定を試みた。

ここで、カーボン前駆体高分子への N イオン注入において、N イオンは図 1 に示すように表面から深さ約 180 nm をピークに分布を持つ。厚さ数 μm の高分子膜に対してイオン注入領域の割合が少ないため、N イオン注入の効果を明確に検出することが困難であった。そこで本研究では図 2 に示す方法でイオン注入された領域のみを単離し、各種分析・測定を行なった。

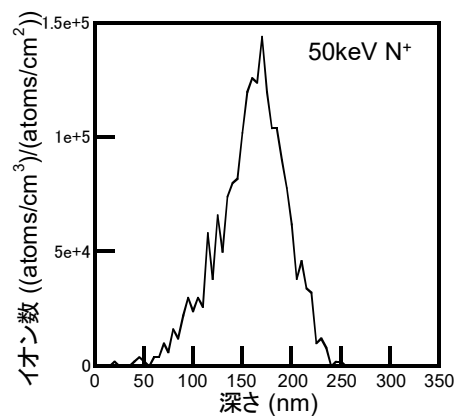


図1 フェノール樹脂に対する 50 keV N⁺の侵入深さ(計算値)。

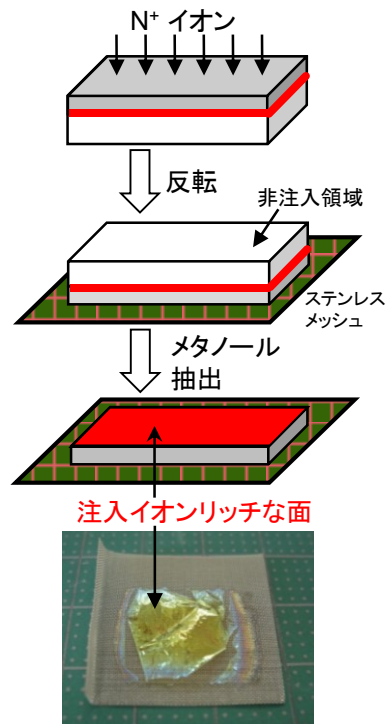


図2 イオン注入領域の単離方法。

(2) N イオン注入が炭素化処理後のカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響の解明

(1)の条件で N イオンを注入したカーボン前駆体高分子を窒素雰囲気中 800°C で炭素化し、XPS 分析により化学状態の変化を調べるとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてカーボンの組織を観察した。

(3) N イオン注入法を用いて得られるカーボン材料の触媒性能の評価

得られたカーボン材料について、電解質：0.1 M HClO₄、作用極：グラッシーカーボン回転電極 (1500 rpm)、対極：Pt 電極、参照極：可逆水素電極 (RHE)、掃引電位：1.2→0.1 V vs RHE、雰囲気：酸素または窒素ガス飽和の条件下において電流を測定し、窒素飽和における電流曲線 (バックグラウンド電流) と酸素飽和における電流曲線が別れる電位 (酸素還元電位) を評価した。なお、一般的な白金触媒は約 0.9 V vs RHE の酸素還元電位を示す。

4. 研究成果

まず、ポリイミド樹脂に対し N イオン注入および炭素化処理を行なって得られたカーボン材料は酸素還元活性を示すことを明らかにした (学会発表⑤)。しかしながら、ポリイミドは分子構造中に N を含むため、イオン注入の効果が分かりづらい課題があった。そこで、分子構造中に N を含まないフェノール樹脂を対象に N イオン注入の効果を調べた。

(1) 窒素イオン注入がカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響の解明

図 3 に N イオン注入後のフェノール樹脂の FT-IR スペクトルを示す。

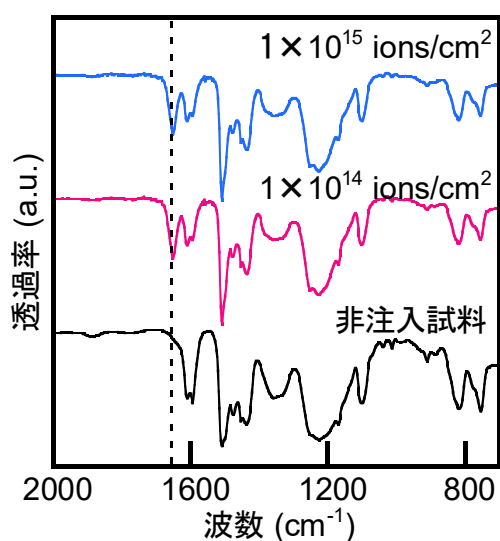


図 3 N イオン注入後のフェノール樹脂の FT-IR スペクトル。

文献を基に、-OH 伸縮 (3331 cm⁻¹)、ベンゼン環中の C=C 振動 (1610, 1510 cm⁻¹)、-OH 変角 (1359 cm⁻¹)、C-C-O 非対称伸縮 (1224 cm⁻¹)、C-O-C 非対称伸縮 (1101 cm⁻¹)、ベンゼン環中の C=C 振動 (1650 cm⁻¹) のピークを同定したが [2]、C-N 結合に起因するピークの同定はできなかった。一方、C-N 結合について分子モデリングソフトウェアを用いて得られたスペクトルの再現・予測を試みたが、測定結果と一致する計算スペクトルが得られなかった。これはベンゼン環中の C=C 結合と C-N 結合の吸収波数域が近く分離が困難なこと、また実際の試料のスペクトルが複雑であることが原因と考えられる。この課題を解決するためには、計算パラメータ等のさらなる検討が必要であり、今後も検討を続ける。

1650 cm⁻¹における吸収ピークはネットワーク構造に取り込まれたベンゼン環中の C=C 振動に起因するものであり、N イオンを注入することによって現れ、N イオンのエネルギー付与によってフェノール樹脂中の分子の架橋が進み、ネットワーク構造が形成されたことを示している。

一方、図 2 の方法により、注入した N イオンがリッチな面の XPS 分析が可能になった。図 4 に示すように、N イオンを注入したフェノール樹脂において、397~401 eV にかけて C-N 結合に由来するブロードな N 1s スペクトルが観測された。窒素の化学状態として、シアン化物 (-CN; 397.5~400.3 eV)、アジ化物 (R-N₃; 397.9~398.7 eV)、有機マトリックス中の N (398.9~401.0 eV) が報告されており [3]、注入した N によりこれらが混在した化学状態が形成されたと考えられる。

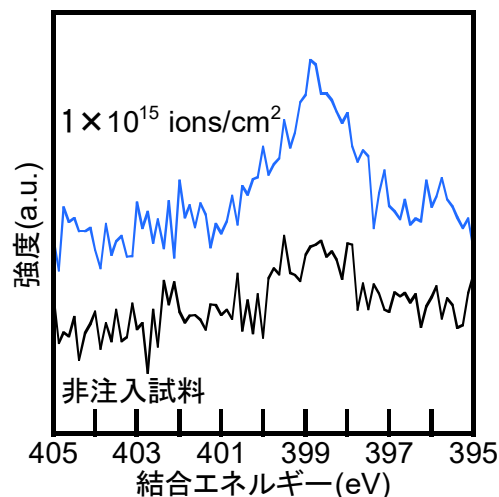
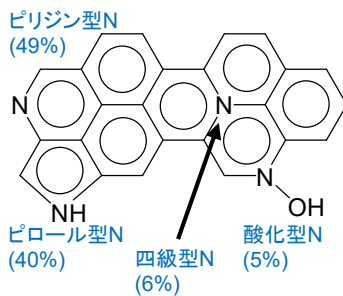
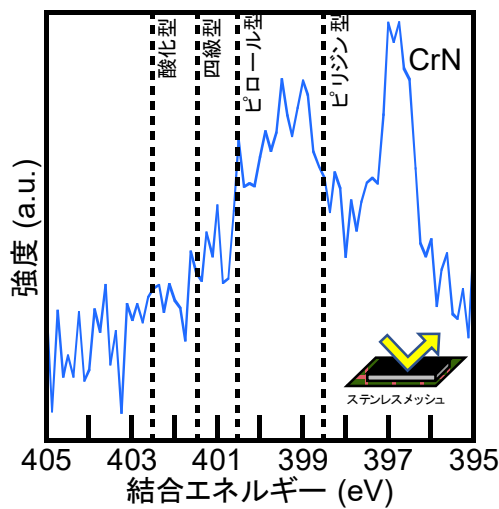


図 4 N イオン注入後のフェノール樹脂の N 1s XPS スペクトル。

以上の結果から、フェノール樹脂に N イオンを注入すると、エネルギー付与によりネットワーク構造を形成すると同時に、C-N 結合の生成による N の導入が可能であることを明らかにした。

(2) N イオン注入が炭素化処理後のカーボン前駆体高分子の化学構造変化に及ぼす影響の解明

図5に示す800°Cで炭素化処理後の試料に対するXPS分析結果から、注入したNは炭素化処理後も残存し、Nが取り込まれたグラファイト骨格を形成することが明らかになった。ここで図中、CrNによるピークは試料台に使用したステンレス鋼に由来するコンタミネーションである。CrNを除き、ピリジン型N(398.5 eV)、ピロール型N(400.5 eV)、四級型N(401.5 eV)、酸化型N(402.5 eV)のピーク位置^[①]においてピーク面積を比較した結果、それぞれ、49%、40%、6%、5%となり、注入したNは炭素化処理後、主にピリジン型Nとピロール型Nに転換されることが分かった。



()内: CrN由来を除くピーク面積比

図5 N イオン注入・炭素化処理後のフェノール樹脂の N 1s XPS スペクトル。

さらに、図6に示すTEM像から、Nイオン注入試料において、グラファイト結晶相による縞状組織が観察された。観察された縞状組織は湾曲しており、グラファイトの乱層構造と呼ばれる。このような構造の生成はNイオン注入によってフェノール樹脂中の分子が架橋されたことに起因すると考えられる。従来方法では、800°Cの温度でグラファイト結晶相を生成させるための助剤として金属化合物が添加される。そのため、炭素化処理後に塩酸等による溶解除去の行程が不可欠であるが、本研究の結果は、イオンを注入する

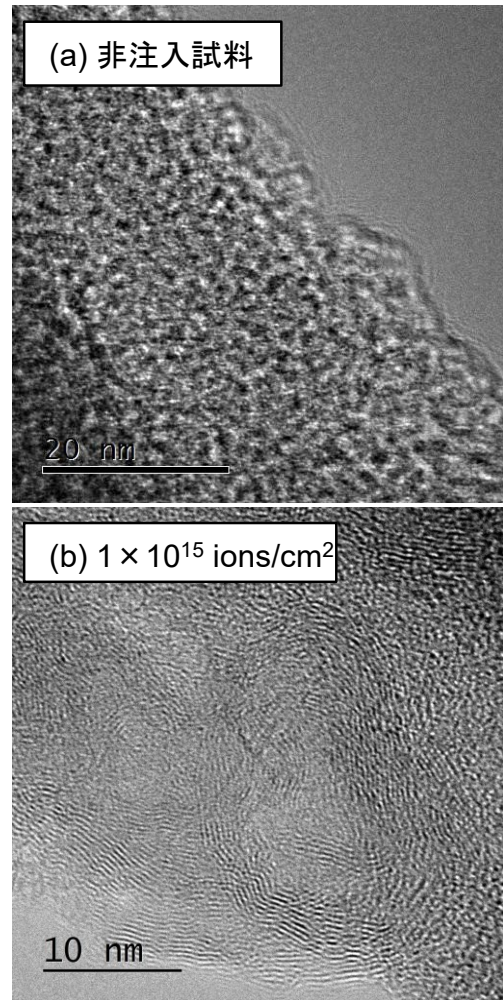


図6 N イオン注入・炭素化処理後のフェノール樹脂の TEM 像。

だけで炭素化処理後にグラファイト結晶相が生成すること、つまり「メタルフリー」プロセスの実現性を示すものであり、従来方法では成し得ないイオン注入の効果を示すものである。

(3) 得られた窒素含有カーボンアロイの触媒性能

800°Cで炭素化処理後の試料の酸素還元電位を図7に示す。非注入試料の場合においても約 0.5 V vs RHE の酸素還元電位を示したが、50 keV N⁺を1×10¹⁵ ions/cm²注入した試料の場合、約 0.7 V vs RHE まで酸素還元電位の向上が見られた。窒素含有カーボンアロイにおける触媒活性点は、ピリジン型Nを含むグラファイト乱層構造であると報告されており^[①]、図5および6の結果より、窒素イオン注入・炭素化処理によってピリジン型Nを含むグラファイト乱層構造が形成されたことから、酸素還元電位が向上したと考えられる。しかしながら、従来報告されている窒素含有カーボンアロイの酸素還元電位は 0.7~0.8 V vs RHE であるため、イオン注入条件等の最適化による触媒性能の最大化が今後の課題である。

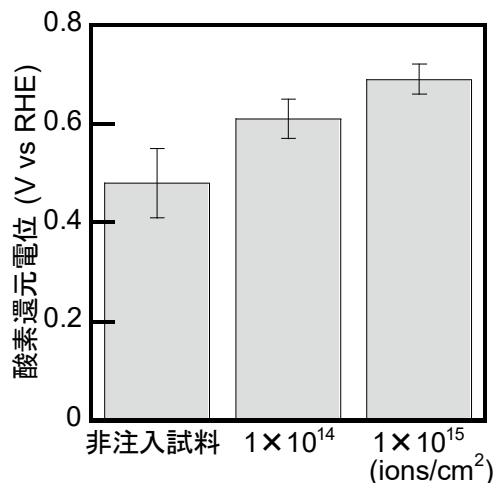


図 7 得られたカーボン材料の酸素還元電位.

以上の結果から、カーボン前駆体高分子から窒素含有カーボンアロイを合成するプロセスに対してイオン注入法が有効であることを明らかにした。また、イオン注入により 800°C での炭素化処理後にグラファイト結晶相が生成することを見出し、従来方法では成し得ない「メタルフリー」プロセスの実現性も示すことができた。

<引用文献>

- ①尾崎純一, *工業材料*, **54** (10), 2006, 42-47.
- ② I. Poljanšek, et al, *Acta Chim. Slov.*, **52**, 2005, 238-244.
- ③ J. Chastain, et al, Handbook of Photoelectron Spectroscopy. ULVAC-PHI, Inc., Japan and Physical Electronics USA, Inc., U. S. A. (1995).
- ④ S. Kundu, et al, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2009, 14302-14310.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ①A. Idesaki, M. Sugimoto, S. Yamamoto, and T. Yamaki, Effect of ion implantation on a precursor polymer for synthesis of carbon material with catalytic performance, *Ceramic Transactions*, 査読有, Vol. 264, 2018, 33-40.

[学会発表] (計 5 件)

- ①出崎 亮、山本春也、杉本雅樹、八巻徹也、前駆体高分子へのイオン注入を利用した窒素添加炭素系触媒の合成、第 44 回炭素材料学会年会、2017 年.

- ②出崎 亮、山本春也、杉本雅樹、八巻徹也、イオン注入法を利用した高分子材料からの

窒素添加炭素系触媒の合成、2017 年電気化学秋季大会、2017 年.

- ③出崎 亮、杉本雅樹、山本春也、田口光正、八巻徹也、イオン注入法を利用した前駆体高分子からの窒素含有カーボン材料の合成、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年.

- ④A. Idesaki, M. Sugimoto, S. Yamamoto, M. Taguchi, T. Yamaki, Fabrication of Nitrogen-doped Carbon Material from Precursor Polymer by Ion Implantation Technique, 6th International Congress on Ceramics (ICC6), 2016.

- ⑤A. Idesaki, M. Sugimoto, A. Shimada, S. Yamamoto, M. Taguchi, T. Yamaki, Synthesis of a nitrogen-containing carbon material with oxygen reduction activity from polymer precursors, PACHIFICHEM2015, 2015.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

出崎 亮 (IDESAKI, Akira)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員

研究者番号：10370355

(2) 研究分担者

()

(3) 連携研究者

杉本 雅樹 (SUGIMOTO, Masaki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員

研究者番号：90354943

(4) 研究協力者

()