

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560324

研究課題名（和文） カーボンナノウォールを基盤とするエネルギーデバイスの開発

研究課題名（英文） Development of carbon nanowall-based energy devices

研究代表者

平松 美根男（HIRAMATSU MINEO）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：50199098

研究成果の概要：種々のプラズマ CVD 法を用いてカーボンナノウォールの製造を行い、構造制御を実現するとともに、カーボンナノウォールの表面修飾と電気化学的評価を行った。さらに、超臨界二酸化炭素を用いた新規白金ナノ粒子担持方法を開発し、カーボンナノウォール表面への均一かつ高分散な白金ナノ粒子の担持を実現した。この成果は、金属ナノ粒子の合成とカーボンナノ構造体の表面修飾への新規プロセス技術として有用である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：カーボンナノウォール、プラズマ CVD、カーボンナノ構造体、ラジカル注入、超臨界流体、触媒担持

1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンナノチューブに代表されるカーボンのナノメートル構造体は電界電子放出源や水素貯蔵などへの応用が期待されている。カーボンナノチューブが1次元に成長するナノ構造体であるのに対して、2次元に広がったグラフェンシートを単位としたナノメートル構造体（カーボンナノウォール）も注目され、ガスセンサやバイオセンサ、燃料電池電極等、電気化学的応用が期待される。グラフェンシート数枚という量子論が適用される領域においては、バルクのグラファイ

トには現れない新しい物性の発現が期待できる。

(2) 申請者代表者の平松美根男は、ラジカル制御プラズマ CVD 技術を開発し、触媒を用いないでカーボンナノウォールを低温（600℃）形成することに成功した（Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4708）。シート状カーボンナノ構造物が基板に垂直に配列する形状は、CF_x および CH_x ラジカル中に H ラジカルを注入することによって形成することが可能であり、壁の厚さや壁と壁の間隔、壁の形状の制御も実現した。カーボンナノウォールの核発生なら

びに成長メカニズムの解明を行うために、プラズマ中の水素原子ならびにフロロカーボンラジカルの密度を計測し、カーボンナノウォールの成長に重要な働きをするラジカルを明らかにするとともに、これらラジカルの振る舞いと、カーボンナノ構造体の諸特性との相関関係を系統的に調べ、カーボンナノウォールの物性を明らかにした(Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 5522)。

これらの結果を基に、ナノ構造モフォロジーを有するカーボンナノウォールを基盤として、表面修飾や触媒担持技術と組み合わせ、新規のエネルギーデバイスを開発することを着想するに至った。

2. 研究の目的

カーボンナノウォールを基盤とする次世代エネルギーデバイスの実現に向けて、以下の項目について研究を実施する。

- (1) プラズマ CVD を用いたカーボンナノウォールの製造における初期成長過程の解明と構造制御ならびに電気特性評価
- (2) カーボンナノウォールの表面修飾と電気化学的評価

3. 研究の方法

(1) カーボンナノウォールの初期成長過程の解明と制御ならびに電気特性評価

分光エリプソおよび原子間力顕微鏡を用いて、カーボンナノウォール成長の初期過程を観察し、プラズマ中の重要なイオンやラジカル種の振る舞いと関連付け、カーボンナノウォールの核発生・成長メカニズムを明らかにする。初期成長過程の解明と制御は、カーボンナノウォールの構造をコントロールするために重要なファクターと考えられる。

さらに、ラジカル注入プラズマ CVD システムを用いて製造したカーボンナノウォールについて、導電性、バンドギャップ等の電気特性を系統的に評価する。水素ラジカル注入を用いた高周波フロロカーボンプラズマ中の各種ラジカルの系統的測定と組み合わせ、ナノ構造体の諸特性（成長速度、モフォロジー、結晶構造、電気的・機械的性質、電気化学特性等）との関連について明らかにする。

(2) カーボンナノウォールの表面修飾と電気化学的評価

超臨界堆積法やパルスアークプラズマを用いた堆積法により、白金を中心に種々の触媒金属・無機材料クラスターを、カーボンナノウォール表面上へ堆積させ、カーボンナノウォールを基本骨格としたナノ構造体を形成する。また、燃料電池電極や各種センサへの応用を考えた場合、電気化学特性の評価および制御は不可欠である。カーボンナノウォールの担持能力および構造体の電気化学特性を評価し、カーボンナノウォールの燃料電池

電極ならびにガスセンサ・ケミカルセンサへの応用可能性について検討する。

(3) カーボンナノウォール/カーボンナノチューブコンポジットの表面修飾と電気化学的評価

上記(2)および(3)と同様の実験について、カーボンナノチューブやカーボンナノウォール/カーボンナノチューブコンポジット等についても実施し、新しいカーボンナノ構造物質の電気化学的応用の実現可能性について検討を行う。

4. 研究成果

(1) カーボンナノウォールの電気特性評価

シリコンよりも1桁高い電子移動度を持つなど、グラフェンシートが優れた特徴を有することで注目を集めているが、カーボンナノウォールも本質的にはグラフェンシートの積層であり、数層のものであれば、グラフェンの持つ優れた特徴も兼ね備えていると考えられる。カーボンナノウォールの集合体をバルクフィルムと見なしたとき、ホール測定の結果、フロロカーボンガスから作製したカーボンナノウォール膜は半導体特性を示し、さらに窒素ドーピングが可能であることを示した。また、酸素添加により、カーボンナノウォールの結晶性や導電性が改善されることを明らかにした。

さらに、カーボンナノウォールの窒素プラズマ後処理により、電界電子放出特性が電流値の面で大きく改善されることを示した。

(2) 電子ビーム励起プラズマ CVD を用いたカーボンナノウォールの形成

電子ビーム励起プラズマ (Electron Beam Excited Plasma: EBEP) は、各種気体の電離・解離断面積が極めて大きい約 60~100eV のエネルギーに加速した大電流の電子ビームを外から打ち込むことにより生成され、低圧下において高密度のプラズマが得られる。さらに、電子ビームのエネルギーと密度は、加速電圧と電流により独立に制御することができる。

原料としてメタンと水素の混合ガスを用い、基板温度を 570°C としてカーボンナノウォールの形成を行った。図 1 は、メタンと水素の混合ガスを原料に用いて、電子ビーム励起プラズマ CVD 法により 90 分間成長させたカー

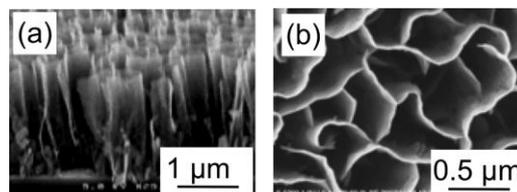


図 1 電子ビーム励起プラズマ CVD により作製したカーボンナノウォールの SEM 像

ボンナノウォールのSEM像である。枝分かれが少なく、明確なシート形状を有し、垂直性に優れている。

図2は、TEM像である。個々のカーボンナノウォールはミクロンサイズであり、さらに、1枚の厚さも3-5nmと薄いのが特徴である。また、図3のようにリボン状のナノシートを剥離することや、基板のパターンニングにより孤立したカーボンナノシートの作製も可能であった。

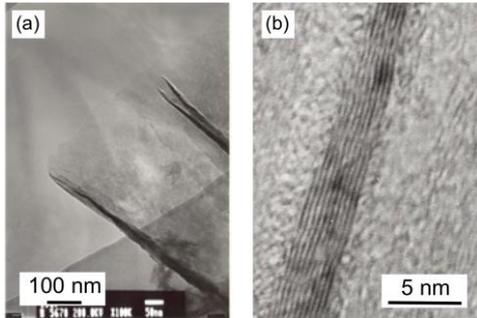


図2 カーボンナノウォールのTEM像

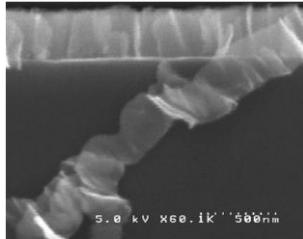


図3 リボン状のナノシート

(3) 超臨界CO₂堆積法を用いた白金ナノ粒子の担持

カーボンナノウォール表面に白金等の金属微粒子を担持させることは、燃料電池電極への応用の観点だけでなく、カーボンナノ構造体を利用したデバイスの性能を向上させる、あるいはカーボンナノ構造体へ新機能を付加する手段として期待される。しかし、カーボンナノウォールや配向カーボンナノチューブ膜などのカーボンナノ構造体は高アスペクト比を有する極微細ナノ構造であるため、従来の液中処理やスパッタリング等を利用した気相堆積法では構造体表面全体に均一に金属微粒子を担持することは困難である。これを克服する手法として、超臨界流体を利用した新規白金ナノ粒子担持方法を開発し、超臨界CO₂中での有機白金の熱分解により、1-2nmのサイズの白金ナノ粒子をカーボンナノ構造体表面に均一に担持させた。

超臨界流体は、様々な物質を溶かし込む液体の性質と、狭い隙間にも入り込む気体の性質を兼ね備えている。CO₂の超臨界点は7.48 MPa、31.1°Cであり、頑丈な容器を用いて、実験中の圧力と温度は9MPaおよび70°Cとし、

原料として有機白金(CH₃C₅H₄)(CH₃)₃Ptを用いた。通常の超臨界流体を用いた堆積法は、原料を溶かし込んだ超臨界流体中に数時間以上サンプルを保持することにより、入り組んだ構造体表面の奥深くまで有機金属などの前駆物質を浸透させたのち、超臨界流体から取り出して窒素等の雰囲気中で数時間加熱することにより有機分を飛ばして金属クラスターを析出させる方式で、全工程で10時間以上を要する。一方、本研究では、有機金属を溶かし込んだ超臨界CO₂雰囲気中に置かれたカーボンナノウォールサンプルは、ヒータを用いて120-170°Cに加熱されており、超臨界CO₂を用いた有機白金の輸送とカーボンナノウォール表面上での選択的な熱分解による堆積が1つの工程で実施できるため、わずか30分で白金ナノ粒子の高分散形成が可能である。

図4および図5は、それぞれ、超臨界CO₂を用いた白金ナノ粒子担持後のカーボンナノウォールおよびカーボンナノチューブのTEM像である。平均粒径2nmの白金ナノ粒子が凝集することなく、根本までも高分散で構造体表面に形成されていることがわかる。

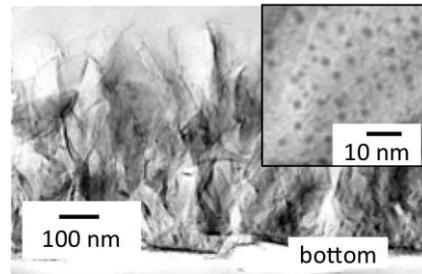


図4 超臨界CO₂を用いた白金ナノ粒子担持後のカーボンナノウォールのTEM像

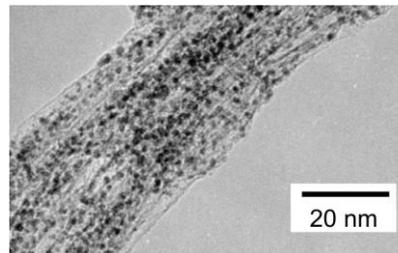


図5 超臨界CO₂を用いた白金ナノ粒子担持後のカーボンナノチューブのTEM像

白金ナノ粒子をまとったカーボンナノウォールおよびカーボンナノチューブの電気化学評価を実施したほか、白金ナノ粒子担持による電子放出特性への影響についても検討を行った。図6は、白金ナノ粒子担持の有無によるカーボンナノウォール膜からの電子放出特性の違いを示している。白金ナノ粒子の担持によって電子電流は250%増加した。

超臨界CO₂を用いた白金ナノ粒子の形成では、グラフェンエッジやナノドメイン間の境

界などの欠陥において核発生が起こり易い。従って、カーボンナノウォール先端付近では、グラフェンエッジに白金ナノ粒子が付着することにより、電子放出サイトが増加したと考えられる。一方、カーボンナノウォール表面では、グラフェンのナノドメイン間の境界で核発生した白金ナノ粒子により、電気伝導特性が改善されると考えられる。

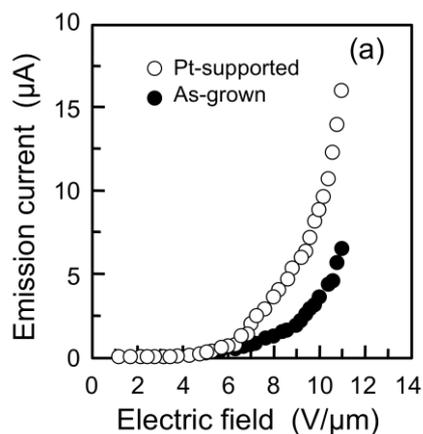


図6 白金ナノ粒子担持カーボンナノウォール膜からの電子放出特性

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4件)

- ① M. Hiramatsu, 他4名, “Preparation of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanostructures Using Metal-Organic Chemical Fluid Deposition Employing Supercritical Carbon Dioxide”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, (2009) (掲載決定) 査読有
- ② T. Machino, W. Takeuchi, H. Kano, M. Hiramatsu, M. Hori, “Synthesis of Platinum Nanoparticles on Two-Dimensional Carbon Nanostructures with an Ultrahigh Aspect Ratio Employing Supercritical Fluid Chemical Vapor Deposition Process”, *Applied Physics Express*, vol. 2, 025001 (2009) 査読有
- ③ T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, K. Takeda, M. Hori, “Fabrication of carbon nanowalls using electron beam excited plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 1513-1517, (2008) 査読有
- ④ 堀 勝, 平松美根男, 「プラズマ中のラジカル制御によるカーボンナノウォールの合成」, *応用物理*, Vol. 77, pp. 0406-0410,

(2008) 査読無

[学会発表] (計40件)

- ① M. Hiramatsu (invited lecture), “Carbon Nanowall Fabrication by Radical-Controlled Plasma Processing: Toward the Application for New Functional Devices”, First International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications, Nagoya (2009年3月11日)
 - ② M. Hiramatsu, 他4名, “Electrical Conduction Control of Carbon Nanowalls Fabricated by Radical-Controlled Plasma Processing”, IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, Kyoto, (2008年10月21日)
 - ③ M. Hiramatsu (invited lecture), M. Hori, “Carbon nanowall fabrication by radical-controlled plasma processing: Toward the application for new functional devices”, 2nd International Conference on Advanced Nano Materials, Mira, Portugal (2008年6月25日)
 - ④ M. Hiramatsu (plenary lecture), M. Hori, “Carbon nano material processing on the basis of plasma nano science”, International Symposium on Prospects for Physics and Chemistry in the Next Decade, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea (2008年2月18日)
 - ⑤ M. Hiramatsu (invited lecture), “Advanced Plasma Processing for New Carbon Materials”, 6th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics, Nagoya, (2008年1月9日)
- 他35件

[図書] (計1件)

- ① 堀 勝, 平松美根男, 「カーボンナノウォールの開発と応用技術」, 『ナノカーボンハンドブック』(遠藤守信・飯島澄男監修), 4編6章, pp. 802-808, エヌ・ティー・エス, (2007)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
平松 美根男 (HIRAMATSU MINEO)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号：50199098
- (2) 研究分担者
該当無し
- (3) 連携研究者
該当無し