

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246014

研究課題名(和文) カーボンナノウォールの超高速・超精密形成と次世代燃料電池デバイスへの応用

研究課題名(英文) Ultrahigh speed and ultraprecise synthesis of carbon nanowalls and its application to next-generation fuel cell device.

研究代表者：

堀 勝 (HORI MASARU)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：80242824

研究成果の概要(和文)：カーボンナノウォール(CNW)の超高速・超精密形成技術確立と、固体高分子型燃料電池への応用に取り組んだ。イオンとラジカルの照射を独立制御可能な装置を用いることで、CNWの初期成長過程における、ナノグラフェンの核発生と垂直成長に対するイオン照射の効果を明らかにした。また、大気圧非平衡プラズマを用いたCNW合成技術確立した。更に、超臨界流体化学堆積法を用いたCNW表面へのPtナノ微粒子の超高密度担持プロセスにおける、グラフェン表面の欠陥の影響を、プラズマ照射したグラファイト表面との比較から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ultrahigh-speed and ultraprecise synthesis of carbon nanowalls (CNWs) and their application to fuel cell electrodes were studied. By independent control of ion and radical irradiations during the growth, effects of ion irradiation on nucleation and vertical growth of nanographene at the initial stage were clarified. Synthesis techniques of CNWs employing atmospheric pressure plasma were also established. In addition, supporting mechanisms of ultrahigh-density Pt nanoparticles on the CNW surfaces employing supercritical fluid were clarified based on comparisons with plasma irradiated graphite surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2009年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2010年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
総計	37,400,000	11,220,000	48,620,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：カーボンナノウォール, 超臨界流体化学堆積法, 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

現在、太陽電池パネルや燃料電池デバイスなどのエネルギー分野において、高効率化・低コスト化を実現するための新規材料としてカーボンナノ構造体の研究が盛んになされている。カーボンナノウォール(CNW)は、グラフェンシートが垂直に並んだ2次元構造を持ち、非常に大きな表面積を有することから、燃料電池触媒層に応用することで、そのデバイス効率を革新的に向上できる。しかし、

触媒層への応用には10 μ m以上の膜厚が必要であり、また新たな発想に基づいた革新的高速成長技術の創成が必要である。

2. 研究の目的

そこで本研究では従来の低圧プラズマよりも3桁以上高い密度を有する大気圧非平衡プラズマ技術を用いて、ナノウォールプロセスに応用するためにレーザー気相計測および表面

動的計測技術を構築し、非常に複雑な反応場での成長反応過程を学術的に解明することで、ナノウォールの超高速超精密成長技術を確立する。また、超臨界流体を用いた Pt 担持とナノウォールの表面状態制御を融合した超アスペクト比ナノウォール全面の Pt 微粒子高密度担持技術の構築を行い、次世代の高効率燃料電池デバイスの創出を目的とする。

3. 研究の方法

CNW の初期成長過程（核発生、凝集、成長）を解明するために、ラジカルやイオンを選択的に照射可能で、それらのフラックスやエネルギーを計測可能であり、また成長表面の形態や化学組成の変化を分析可能な表面反応計測システムを構築する。これに、AFM/STM 装置やラマン分光装置などによる解析を組み合わせることで、ナノグラフェンの核発生から垂直成長に至るまでの過程と、それぞれの素過程における支配的要因を明らかにする。更に、それらの基礎的研究で蓄積した基本的な成長過程、成長機構に関する知見を踏まえ、更に基板バイアスや第3ガス添加がカーボンナノウォールの成長に及ぼす効果を解明する。それらの制御、工夫によってカーボンナノウォールの結晶性、配向性、伝導性の制御を実現する。更に、大気圧非平衡プラズマを用いたカーボンナノウォールの成長において、このような結晶学的および電気的特性が、どのような成長機構・成長過程によって顕在化するのかを明らかにする。カーボンナノウォールからなる理想的な燃料電池用電極構造形成技術の確立に向けて、リソグラフィ技術と等方性ラジカルエッチングを駆使した高精度パターンニング技術を検討する。それに加え、ラジカルエッチングなどによるカーボンナノウォールの結晶性の変化を評価し、それによる Pt 触媒担時の高密度化、制御性向上の技術を確立する。

4. 研究成果

CNW の成長におけるイオンおよびラジカルの照射の寄与を明らかにするために、イオンとラジカルを独立に制御できる成膜装置（Multi-beam CVD システム）を用い、イオン照射による効果を調べた。CNW の成長条件は CF_x ラジカル照射 ($C_2F_6=10\text{sccm}$, 200 W)、H ラジカル照射 ($H_2=6\text{sccm}$, 200 W)、 Ar^+ イオン照射 ($Ar=5\text{sccm}$, 150-250 W、Acceleration voltage=160-250 V)である。

図1に、 Ar^+ イオンフラックスと Ar^+ イオンエネルギーを変化させた場合の、成長膜表面の SEM 像を示す。 Ar^+ イオンのエネルギーが低い場合 (160 V) には CNW が成長せず、ま

た Ar^+ エネルギーが大き過ぎる場合 (200V 以上) においても、イオンフラックスが少ない時や多過ぎる場合には CNW が成長しないことがわかる。つまり、成長を促進させるための、ダングリングボンド生成には適度なイオンエネルギーが必要であり、イオンエネルギーが多過ぎればエッチングが支配的となり成長しないことが考えられる。また、エネルギーが十分であっても、フラックスが少なければダングリングボンドが十分に生成されないため、成長が進まない。一方、過剰であれば、エッチングと過剰のダングリングボンドの生成から膜として堆積し、CNW が成長しないと考えられる。これらの結果から、イオンとフラックスが CNW の成長に非常に密接に関わり、これらを制御することにより CNW の形状制御が可能であることがわかった。

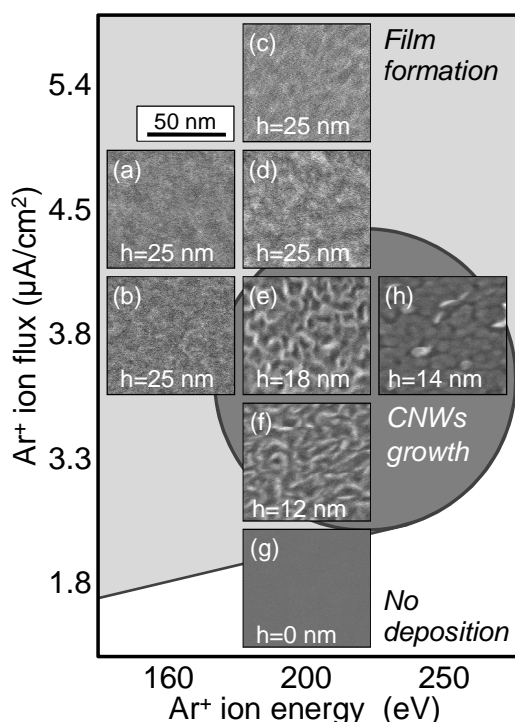


図1. イオン-ラジカル独立制御 Multi-beam CVD システムによって形成形成したカーボン材料の表面 SEM 像

将来の量産化を鑑みた場合、真空ポンプなどの高価な排気設備を必要とせず、また真空排気時間が無いためにプロセスのコストと時間を抑制できる大気圧プラズマを用いた CNW の成長が有望と考えられる。しかしながら、これまでに大気圧プラズマを用いて CNW を成長した例はない。そこで本研究では、Si 基板表面に Ti を蒸着してカーボンラジカルの表面付着を促進することで、大気圧下での CNW の成長を試みた。図2は、非平衡大気圧プラズマを用いて、Ti 蒸着した Si 基板表面に成長したカーボン材料の表面 SEM 像

うである。CNW 特有の、表面形態を確認することが出来る。Ti を蒸着していない Si 基板表面において、同一の成長条件で成膜を行った場合は、CNW の成長は生じなかったことから、Ti 蒸着によるカーボンラジカルの付着促進が、CNW の成長に寄与している者と考えられる。

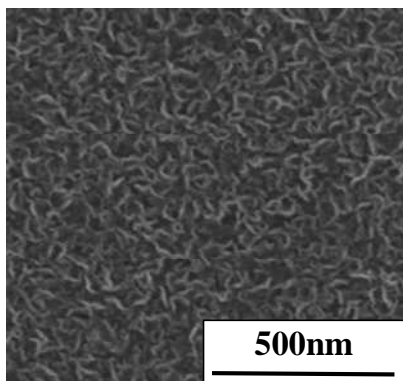


図 2. 大気圧非平衡プラズマを用いて成長した CNW の表面 SEM 像

CNW は、その大きな比表面積から、触媒金属微粒子を担持する燃料電池用電極としての応用が期待されている。しかしながら、極めて高いアスペクト比を有するナノ構造体である CNW では、従来の気相担持や液相担持によって表面全体に触媒金属微粒子を担持することは不可能であった。これに対し我々は、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界流体有機金属化学流体堆積(SCF-MOCFD)法により、粒径約 2.5nm の白金微粒子を CNW 表面全体に高密度($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)に担持することに成功している。本研究では、SCF-MOCFD 法における白金微粒子の密度と粒径の時間および圧力に対する依存性を体系的に調査した。更に、カーボン構造体(CNW、グラファイト)の表面状態が白金微粒子の密度に及ぼす影響を明らかにした。

図3は、プラズマ表面処理(上部電極 500 W、下部電極 500 W、処理時間 15 s)したグラファイト基板表面に担持された白金微粒子の SEM 像である。粒径 1~2nm の微粒子が担持されていることがわかる。図4は、グラファイト基板表面および CNW 表面に担持された白金微粒子密度の I_D/I_G 比依存性である。 I_D/I_G 比が大きいほど、白金微粒子密度が大きくなることわかる。またプラズマ表面処理を施さず、表面欠陥が存在しないグラファイト表面($I_D/I_G=0$)では、白金微粒子の担持が確認されなかった。これらの結果は、白金微粒子がグラファイトや CNW の表面欠陥に担持することを示唆しており、カーボン構造体の表面欠陥の制御により、白金微粒子密度が制御可能となったことがわかった。また、透過型電子顕微鏡による白金微粒子の断面形状観察などに基づき、白金微粒子担持過程を考察した。白

金微粒子は基板表面において核生成するものと考えられる。



図 3. グラファイト上白金微粒子の表面 SEM 像

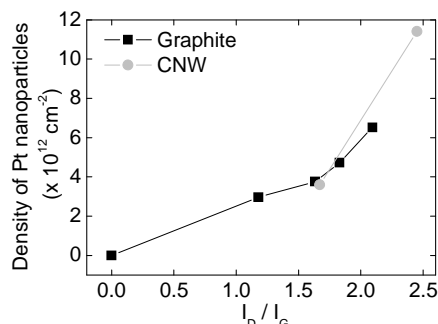


図 4. 白金微粒子密度の I_D/I_G 比依存性

これらの結果より、CNWs の超高速合成を可能にする CNW 成長機構の解明、大気圧非平衡プラズマを用いた低コスト CNW 成長技術の確立、超臨界流体を用いた CNW 表面への超高密度 Pt ナノ微粒子担持の機構の解明を実現した。これらの結果は、CNW を用いた次世代型の固体高分子型燃料電池の実現に道を開くブレイクスルーとなる知見および技術である。

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 13 件)

- ① H. Kondo, M. Hori, W. Takeuchi, M. Hiramatsu, "Controlled Synthesis of Carbon Nanowalls for Carbon Channel Engineering", Key Engineering Materials, Vol. 470, pp 85-91 (2011). [査読あり]
- ② K. Mase, H. Kondo, S. Kondo, M. Hori, M. Hiramatsu, H. Kano, "Formation and mechanism of ultrahigh density platinum nanoparticles on vertically grown graphene sheets by metal-organic chemical supercritical fluid deposition", APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 193108 (2011). [査読あり]
- ③ S. Kondo, H. Kondo, Y. Miyawaki, H. Sasaki, H. Kano, M. Hiramatsu, M. Hori, "Reactive Ion Etching of Carbon Nanowalls", Japanese Journal of Applied Physics, (2011), *in print*. [査

- 読あり]
- ④ M. Hiramatsu, T. Machino, K. Mase, M. Hori, H. Kano, “Preparation of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanostructures Using Metal-Organic Chemical Fluid Deposition Employing Supercritical Carbon Dioxide”, J. Nanosci. Nanotechnol. 10, pp. 4023-4029 (2010). [査読あり]
- ⑤ S. Kondo, H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, “Critical Factors for Nucleation and Vertical Growth of Two Dimensional Nano-Graphene Sheets Employing a Novel Ar⁺ Beam with Hydrogen and Fluorocarbon Radical Injection”, Applied Physics Express, Vol. 3, No. 4, Article No. 045102 (2010). [査読あり]
- ⑥ M. Hiramatsu, M. Hori, “Preparation of Dispersed Platinum Nanoparticles on a Carbon Nanostructured Surface Using Supercritical Fluid Chemical Deposition”, Materials, 3, No. 3, 1559-1572 (2010) [査読あり]
- ⑦ S. Kawai, S. Kondo, W. Takeuchi, H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Hori, “Optical Properties of Evolutionary Grown Layers of Carbon Nanowalls Analyzed by Spectroscopic Ellipsometry”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, (2010) 060220. [査読あり]
- ⑧ S. Kondo, S. Kawai, W. Takeuchi, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, M. Hiramatsu, and M. Hori, “Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys. 106, 094302 (2009), published 5 November 2009. [査読あり]
- ⑨ W. Takeuchi, H. Sasaki, S. Kato, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, “Development of measurement technique for carbon atoms employing vacuum ultraviolet absorption spectroscopy with a microdischarge hollow-cathode lamp and its application to diagnostics of nanographene sheet material formation plasmas”, J. Appl. Phys., Vol. 105, pp. 113305-1-113305-6, June 8, 2009. [査読あり]
- ⑩ 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”, Appl. Phys. Express, Vol. 2, No. 2, pp. 025001-1-025001-3, January 23, 2009. [査読あり]
- ⑪ T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, K. Takeda, and M. Hori, Fabrication of Carbon Nanowalls using Electron Beam Excited Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Diamond & Related Materials, Vol. 17, Issues 7-10, pp. 1513-1517, October, 2008. [査読あり]
- ⑫ W. Takeuchi, M. Ura, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, and M. Hori, “Electrical Conduction Control of Carbon Nanowalls”, Appl. Phys. Lett., Vol. 92, pp. 213103-1-213103-3, May 28, 2008. [査読あり]
- ⑬ S. Kondo, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, M. Hiramatsu, and M. Hori, “Highly Reliable Growth Process of Carbon Nanowalls using Radical Injection Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 1294-1300, 2008. [査読あり]
- [学会発表] (計 138 件)
- ① S. Mitsuguchi, H. Kano, M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, “Synthesis of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanowall Surface by Supercritical Fluid Chemical Deposition”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan, March 6-9, 2011.
- ② H. Kondo, M. Hori, and M. Hiramatsu, “Synthesis and control of carbon nanowalls for their applications to future functional devices”, The 12th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics, Kyushu University, Fukuoka, Japan, Jan. 4-6, (2011). 招待講演
- ③ H. Kondo, M. Hori, M. Hiramatsu, “Control of Crystalline and Electronic Structures of Carbon Nanowalls for Their Device Applications”, 2010 IEEE Region 10 Conference (TENCON2010), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, Nov. 21-24, 2010. 招待講演
- ④ M. Hiramatsu, Y. Nishashi, T. Horaguchi, M. Hori, “Growth of carbon nanowalls

using inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition”, 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, Paris, France, October 4-8, 2010.

- ⑤ M. Hiramatsu, M. Hori, “Fabrication of Carbon Nanowalls and Their Application For New Functional Devices”, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC’ 2009), MARITIM Hotel, Berlin, Germany, Aug. 29, 2009. 招待講演

その他、招待講演（国際会議：12件、国内発表：6件）、一般講演（国際会議：73件、国内発表：42件）

〔図書〕（計2件）

- ① M. Hiramatsu, and M. Hori, “Carbon Nanowalls, -Synthesis and Emerging Applications-”, SpringerWein New York, 2010.
- ② 大気圧プラズマ基礎と応用―オーム社、堀 勝（分担 119-121, 172-176, 182-191, 204-210, 211-215, 349-357）, (2009) .

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

①名称：カーボンナノウォールの選択成長方法、およびカーボンナノウォールを用いた電子デバイス

発明者：堀勝、近藤博基、平松美根男、加納浩之

権利者：名古屋大学、名城大学、NUエコエンジニアリング株式会社

種類：特許

番号：特願2010-59472

出願年月日：平成22年3月16日

国内外の別：国内

②名称：カーボンナノチューブの製造方法

発明者：濱雄一郎、片山幸久、堀勝、平松美根男、加納浩之

権利者：トヨタ自動車、名古屋大学、名城大学、NUエコエンジニアリング株式会社

種類：特許

番号：特願2009-292952

出願年月日：平成21年12月24日

国内外の別：国内

③名称：カーボンナノウォールおよびその製造方法

発明者：堀勝、加納浩之、竹内和歌奈

権利者：名古屋大学、NUエコエンジニアリング株式会社

種類：特許

番号：PCT/JP2009/001255（特願2008-081314）

出願年月日：平成21年3月20日

国内外の別：国内、国外

④名称：カーボンナノウォールの製造方法

発明者：堀勝、平松美根男、加納浩之

権利者：名古屋大学、名城大学、NUエコエンジニアリング株式会社

種類：特許

番号：PCT JP2008/55441

出願年月日：平成21年9月24日

国内外の別：国内、国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/horilab/>

（業績欄）

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/horilab/contents/report/report.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 勝 (HORI MASARU)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：80242824

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

平松 美根男 (HIRAMATSU MINEO)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：50199098

竹田 圭吾 (TAKEDA KEIGO)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：00377863