

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月29日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560691

研究課題名（和文）カーボンナノウォールの構造制御と応用研究

研究課題名（英文）Structural control and applications of carbon nanowalls

研究代表者

橘 勝（TACHIBANA MASARU）

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：80236546

研究成果の概要（和文）：研究成果として主に下記の3つの成果を得た。

- (1) 成長制御の観点から、CNWの成長過程を明らかにした。グラフェン層が基板に平行に成長して、その後、垂直に成長することを明らかにした。さらに、成長初期にはナノダイヤモンドが生成されることも明らかにした。
- (2) いくつかの基礎物性についても観測に成功した。電気伝導特性ではナノグラファイト特有のアンダーソン弱局在が起こることを明らかにした。その他にも水素吸着のシミュレーションではドメイン境界への優先的吸着を明らかにした。
- (3) 応用研究では、特に触媒電極への応用において重要な成果を得た。白金触媒のユニークな吸着状態やその高い触媒活性は実用化を期待させるものである。また白金代替触媒電極の可能性について提案することができた。

研究成果の概要（英文）：We obtained main three results as mentioned below.

- (1) The growth process of CNWs was investigated. It was found that the preferred orientation of graphene layers constituting carbon nanowalls (CNWs) is perpendicular to the substrate surface. It should be noted that, before the vertical growth, the graphene layers are horizontally oriented. Furthermore, it was found that nanodiamond particles are formed over the substrate at the initial growth stage. Such understanding of the interface layers between the substrate and CNWs will be useful for not only the growth control but also device applications.
- (2) The physical and chemical properties such as transport properties and hydrogen absorption were investigated. It was found that CNWs exhibit Anderson weak localization which can be explained from domain structure of CNW. The hydrogen absorption properties at domain boundary and terrace of CNWs were characterized by quantum chemical calculation.
- (3) Platinum catalysts supported on carbon nanowalls (Pt/CNW) were prepared by a solution-reduction method. It was found that Pt nanoparticles with a mean diameter of 3.5 nm are well dispersed along domain boundaries in each CNW. In addition, it was shown that the Pt/CNW has high electrochemical active surface area and utilization, comparable to those for commercially available T-Pt/CB with good performance. Such high electrocatalytic activity could be attributed to the high electric conductivity of CNW and the improvement of electronic properties of Pt nanoparticles on the domain boundaries, in addition to the high dispersion of Pt particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ物性・カーボン材料

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノウォール (CNW) とは基板に垂直に配向した二次元のシート状物質である。CNW は“ナノグラファイト”ドメインから構成された特異な構造をとり、これまでに知られている様々なグラファイト系カーボン材料とは全く異なる新しい材料である。この CNW のユニークな構造は、申請者のグループによって世界に先駆け明らかにされた。この CNW の構造上の特徴から、基礎物性だけでなく、電極材料をはじめとして様々な分野への応用が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では主には下記の3つを目的とした。

- (1) 基礎応用研究の基盤となる CNW の大量合成と成長制御に向けて、CNW の成長メカニズムを明らかにする。
- (2) CNW の構造上の特徴を反映した伝導特性や水素吸着特性といった基礎物性を明らかにする。
- (3) 応用研究として、特に、CNW の燃料電池の触媒電極の白金担持体としての特性を調べる。

3. 研究の方法

- (1) プラズマ CVD による反応時間を変えた CNW を作製して、それらのサンプルに対して Spring-8 の BL46XU の斜入射 X 線回折 (GIXD) を用いて構造評価を行った。
- (2) (1)でのさらに初期成長つまり核形成を明らかにするために、原子間力顕微鏡法およびラマン分光法によって成長初期の形態および構造評価を行った。
- (3) CNW の電気伝導率や磁化率の温度依存性の測定や水素吸着の量子化学計算を行った。
- (4) 成長制御された CNW を用いて燃料電池の

白金触媒電極の担体としての特性を明らかにするために、電子顕微鏡法、X 線回折、やサイクリックボルタンメトリー法といった電気化学測定を行った。

4. 研究成果

- (1) 成長メカニズムかに関して、成長初期ではグラファイトのベール面が基板に平行に成長し、その後ある時点で、垂直に転移すること明らかとなった。さらに、このようにベール面が平行から垂直に転移する際に、新たな結晶相が形成されることを明らかにした (図 1 中の 3 min 後参照)。この結晶相の詳細な構造は未だ明らかになっていないが、成長初期において基板に平行なベール面を含んだ結晶粒が大きく成長し、それらが互いに衝突することによって高圧状態が形成され、その境界領域から基板に垂直なベール面からなる CNW が成長しはじめるものと考えられる。これらの結果は CNW の成長制御において重要な知見となる。

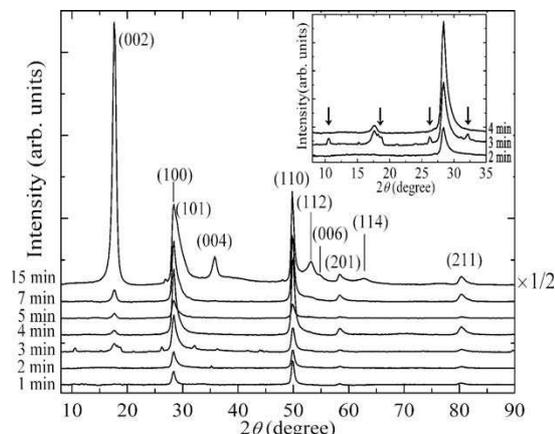


図 1. 種々の反応時間で得られた CNW の GIXD パターン

(2) dc プラズマ CVD 法によるカーボンナノウォール (CNW) の成長メカニズムを解明するために、成長初期過程すなわち CNW の成長前の薄膜形状および構造を調べた。結果として、最初の 5 秒間に 3 nm 程度のナノダイヤモンド (ND) が形成され、その後、ND を覆うように直径 80 nm で厚さ 8 nm 程度の円盤状のナノグラファイト (NG) が形成されることがわかった。これらの NG は蒸着時間とともに融合してグラファイト薄膜に成長する。これらの結果は、図 2 に示されているように、ラマンスペクトルの結果からも支持される。これらの結果は、dc プラズマ CVD 法によって CNW だけでなく ND や NG といったナノカーボンの生成やそれらの複合体の生成も可能であることを示している。本成果は、dc プラズマ CVD 法の応用範囲を広げるものであり、実用的にも大変意義がある。

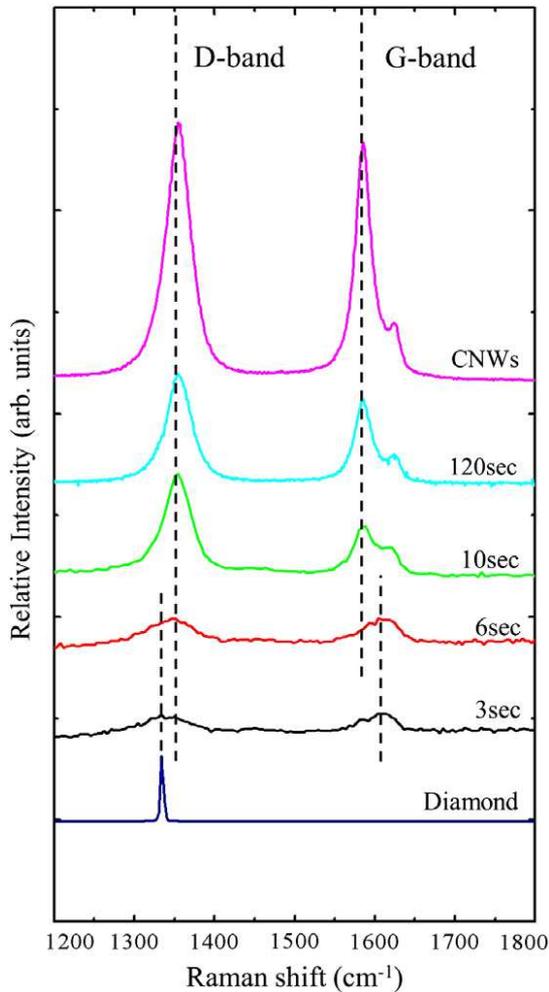


図 2. 種々の反応時間で得られた CNW のラマンスペクトル

(3) CNW の基礎物性として、電気伝導特性と水素吸着特性が調べられた。電気伝導特性ではナノグラファイト特有のアンダーソン弱局在が起こることを観測した。また、水素吸着特性はでは、CNW の構造上の特徴であるドメイン境界への吸着エネルギーが、テラスへの吸着と比較され、吸着特性が明らかにされた。

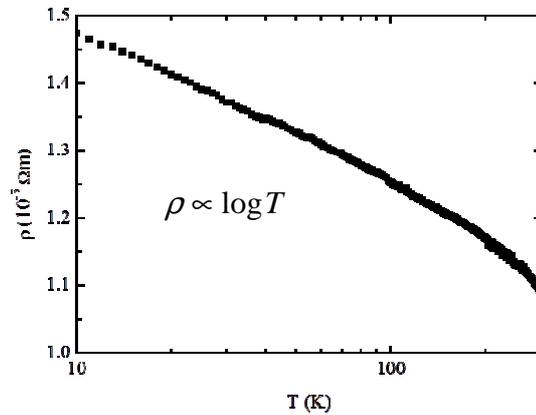


図 3. CNW の電気伝導特性 (二次元アンダーソン弱局在)

(4) 溶液還元法によって、CNW に白金ナノ粒子を効率よく担持させることにはじめて成功した。このときの白金ナノ粒子の平均粒子サイズは、3.6 nm 程度であり、その分布状態も比較的狭いものであった。さらに、注目されることは、白金ナノ粒子が CNW の構造上の特徴であるドメイン境界に優先的に吸着すなわち担持されることも明らかとした。このドメイン構造、例えば、サイズは、CNW のプラズマ CVD 法による生成条件によって容易に制御することができる。したがって、白金ナノ粒子の担持状態や活性状態の制御も可能であることが期待される。さらに、サイクリックボルタンメトリー法による電気化学測定を行うことによって、白金担持 CNW の触媒活性表面積が  $53.4 \text{ m}^2/\text{g-Pt}$  であることもわかった (図 3 参照)。また、その白金の利用率は 66.7 % であることが見積もられ、市販の最高性能の白金担持カーボン (57.3 %) と同程度あるいはそれ以上の性能を示すことも明らかにした。これらの結果は、CNW の実用化に向けた可能性を期待させるものである。

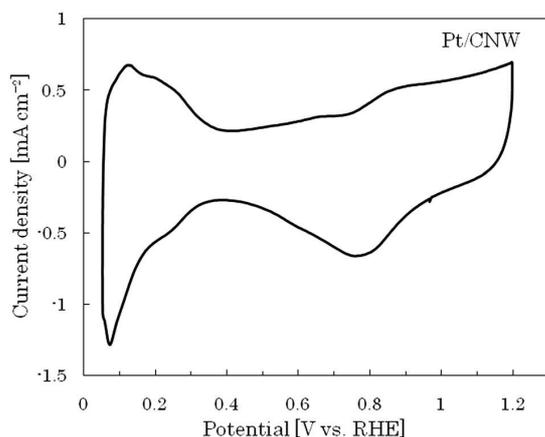


図4. CNWのサイクリックボルタモグラム

## 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10件)

- ① Akihiko Yoshimura, Hirofumi Yoshimura, Seog Chul Shin, Ken-ichi Kobayashi, Makoto Tanimura, Masaru Tachibana, Atomic force microscopy and Raman spectroscopy study of the early stages of carbon nanowall growth by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Carbon* **50**, 2698-2702 (2012) (査読有)
- ② 申ソクチョル、橘 勝、カーボンナノウォールの燃料電池用触媒担体への応用、*化学工業* **36**, 362-367 (2012) (査読無)
- ③ Seog Chul Shin, Akihiko Yoshimura, Takahiro Matsuo, Manami Mori, Makoto Tanimura, Akimitsu Ishihara, Ken-ichiro Ota, Masaru Tachibana, Carbon nanowalls as platinum support for fuel cells, *J. Appl. Phys.* **110**, 104308-1-4 (2011). (査読有)
- ④ Y. Kita, S. Hayashi, I. Kinoshita, M. Tachibana, M. Tachikawa, K. Kobayashi, and M. Tanimura, First-principles calculation and transmission electron microscopy observation for hydrogen adsorption on carbon nanowalls, *J. Appl. Phys.* **108**, 013703 (2010). (査読有)
- ⑤ Shigeki Yamada, Hirofumi Yoshimura, Masaru Tachibana, Anomalous Anderson Weak Localization of Graphite Thin Film Fabricated by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**(5), 054708 (4 pages) (2010). (査読有)
- ⑥ 橘 勝、リチウムイオン二次電池負極材用カ

ーボンナノウォールの高速充放電特性、ま  
てりあ **49**(7), 320-322 (2010). (査読無)

- ⑦ 橘 勝、棚池 修、カーボンナノウォールの構造とリチウムイオン二次電池負極特性、機能材料 (シーエムシー出版刊)、Vol.30, No.1, p.44-p.54, 2010年1月号 (査読無)
- ⑧ Hirofumi Yoshimura; Shigeki Yamada; Akihiko Yoshimura; Ichiro Hirose; Kenichi Kojima, Masaru Tachibana, Grazing incidence x-ray diffraction study on carbon nanowalls, *Chem. Phys. Lett.* **482** 125-128 (2009). (査読有)
- ⑨ Osamu Tanaike; Norihiro Kitada; Hirofumi Yoshimura; Hiroaki Hatori; Kenichi, Kojima; Masaru Tachibana, Lithium insertion behavior of carbon nanowall by dc plasma CVD and its heat-treatment effect, *Solid State Ionics* **180**, 381-385 (2009). (査読有)
- ⑩ 橘 勝、棚池 修、カーボンナノウォールの高速充放電リチウムイオン二次電池負極材への応用、NEW DIAMOND 第95号 Vol.25 No.4 p.34-p.36, (2009) (平成21年10月25日号) (査読無)

[学会発表] (計12件)

- ① M. Tachibana, Structural features of carbon nanowalls and their potential applications in energy devices, 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Oct. 23-26, 2011, Dalian, China
- ② 申 錫 澈, Characterization of platinum-supported carbon nanowalls International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2011), November 7-10, 2011, Jeju, Korea
- ③ 申 錫 澈, Pt 担持したカーボンナノウォールの評価, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 2011年8月29日~9月2日, 山形大学
- ④ 吉村 昭彦, カーボンナノウォールのPt触媒担体としての特性, 2011年秋季日本金属学会, 2011年11月7日~11月9日, 沖縄コンベンションセンター
- ⑤ H. Yoshimura, A. Yoshimura, M.Tachibana, The initial growth process of carbon nanowalls synthesized by dc-PECVD method, 20<sup>th</sup> MRS-Japan Academic Symposium, 2010年12月20日, Yokohama, Japan
- ⑥ H. Yoshimura, A. Yoshimura, M.Tachibana, Growth of carbon nanowalls by Plasma-enhanced

chemical vapor deposition, The 16-th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), 2010年8月12日, Beijing, China

- ⑦ 吉村博史、吉村明彦、橘勝、カーボンナノウォール初期成長プロセスの構造評価, 日本物理学会 2009 秋季大会, 2010年9月26日, 大阪府立大学
- ⑧ 吉村博史、吉村明彦、小島謙一、橘勝、プラズマ CVD 法で作製されたグラファイト薄膜の形状と構造評価, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月11日, 富山大学
- ⑨ 吉村博史、吉村明彦、小島謙一、橘勝、プラズマ CVD 法で作製されたグラファイト薄膜の構造評価, 日本物理学会 2009 秋季大会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑩ 山田重樹、吉村博史、橘勝、プラズマ CVD 法による作製されたグラファイト薄膜の電気伝導特性, 日本物理学会 2009 秋季大会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑪ 山田重樹、吉村博史、額田一利、橘勝、カーボンナノウォールの磁性, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月20日, 岡山大学
- ⑫ 額田一利、吉村博史、棚池修、橘勝、カーボンナノウォールの構造とリチウムイオン二次電池負極特性, 電気化学会第77回大会, 2010年3月29日, 富山大学

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称：窒素導入方法

発明者：吉村昭彦、松尾貴寛、橘 勝、シンソクチョル

権利者：公立大学法人横浜市立大学、株式会社 IHI

種類：特許

番号：特願 2012-034071

出願年月日：平成 24 年 2 月 20

国内外の別：国内

名称：金属を担持するナノグラファイトの製造方法

発明者：吉村昭彦、松尾貴寛、橘 勝、シンソクチョル

権利者：公立大学法人横浜市立大学、株式会社 IHI

種類：特許

番号：特願 2011-173995

出願年月日：平成 23 年 8 月 9 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://nanomate.sci.yokohama-cu.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橘 勝 (TACHIBANA MASARU)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：80236546