

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 12 月 10 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654202

研究課題名（和文）超臨界流体中でのプラズマ反応を利用した新奇炭素系材料の合成と物性に関する研究

研究課題名（英文）Studies on synthesis and evaluation of physical properties of novel carbon materials fabricated by plasma reaction in super critical fluid

研究代表者

渡辺 敏行 (WATANABE TOSHIYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10210923

研究成果の概要（和文）：超臨界流体中でのプラズマ放電を可能とする反応容器を作製した。電極としてグラファイト、超臨界流体として窒素を用いてプラズマ放電を行うと、カーボンチューブが生成した。カーボンチューブに対する窒素の導入量は最大で 9.1at%であった。Quaternary 部位に導入された窒素の割合は放電圧力に依存しており、6.5MPa で最大となった。これらのカーボンファイバーを透過型電子顕微鏡で観察したところ、竹のような節をもっていることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Reaction vessel that can generate plasma discharge in super critical fluid was fabricated. Carbon nanotubes were obtained on graphite electrode by use of plasma discharge in super critical fluid of nitrogen. Maximum loading ratio of nitrogen found to be 9.1 at %. Obtained chemical structure of carbon depends on pressure of super critical fluid. Content of quaternary position of nitrogen reached their maximum values at 6.5 MPa. TEM observation reveals that nano tubes have many nodes like a bamboo.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：マテリアルサイエンス

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：ダイヤモンド、カーボンチューブ、超臨界流体

## 1. 研究開始当初の背景

現在、CO<sub>2</sub>削減のために数多くの技術開発が行われているが、その中でも燃料電池の技術開発はパラダイムシフトをもたらす水素経済社会の中心的技術を形成するものとして大いに期待されている。しかし燃料電池のコストと耐久性に関しては克服すべき課題が数多くある。

燃料電池の正極触媒として使用される白金は、燃料電池の酸性雰囲気下でイオンとなって溶解してしまう。燃料電池のコストダウン、寿命の増大をはかるためには、白金に代わる高い酸素還元特性と安定性を有する新

触媒の開発が必要不可欠である。

最近、群馬大学の尾崎らが、含窒素カーボン材料に酸素還元性能があることを発見した(T. Ikdea et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14706(2008))。尾崎らはこの物質をカーボンアロイ触媒と命名した。この触媒は白金触媒よりも耐久性が良く、開放端電圧 0.8V、最大出力電流 800mA/cm<sup>2</sup>、出力 210mW/cm<sup>2</sup>（白金触媒の開放端電圧 0.9V、最大出力電流 1,600mA/cm<sup>2</sup>、出力 300mW/cm<sup>2</sup>）を記録している。このカーボンアロイ触媒はグラフェンのジグザグエッジに窒素が入ることにより触媒活性が発現する。しかし、既存のカー

ボンアロイ触媒は窒素含有高分子材料を焼結して作製するために、グラフェンの化学構造、窒素原子の導入位置、窒素原子の導入割合が制御できない。

一方、申請者らは超臨界状態の二酸化炭素中でのプラズマ放電(PE-CSCFD 法)により、二酸化炭素を分解し、ダイヤモンドとして固定化することに成功している(Y. Suga et al, *J. Mater. Res.*, in press)。この方法を応用し、超臨界窒素雰囲気下でグラファイト電極を使用してプラズマ放電を行えば、窒素および電極であるグラファイトが原子状態で分解し、窒素含有炭素化合物が合成できると考えた。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、超臨界窒素中においてプラズマ放電を行い、電極のグラファイトと反応させるプラズマ増強化学超臨界流体堆積法(Plasma Enhanced Chemical Supercritical Fluid Deposition(PE-CSCFD))を改良し、PE-CSCFD 法でカーボンアロイ触媒を合成する。PE-CSCFD 法は原料を原子状態まで分解し、再構築する手法なので、グラフェンの構造制御、窒素と炭素の割合および窒素の導入部位が制御された、カーボンアロイ触媒が合成できると考えられる。グラフェンの生成をサポートする電極の種類、投入するプラズマのパワー、原料である、窒素とグラファイトの割合を変えることにより、合成されるカーボンアロイ触媒の構造と、酸素還元特性の相関性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究室では高圧プラズマプロセスを利用した。この製法は図1の反応系を用い、高圧力雰囲気下で高周波電力により放電して反応を行う方法である。この製法を窒素含有カーボン材料の合成に適用する利点は2つある。(1)高圧力下の反応であるため、活性種の密度が高いため高導入率が期待される。(2)プラズマを発生させるので高エネルギー状態の活性種を生成でき、なおかつ放電出力も調整できることから導入部位や導入率といった化学構造の制御も可能であると考えられる。反応ガスとしては窒素ガスを用いた。圧力は最大 7.5 MPa、流速は圧力調整器に背圧弁を用いたため約 0 sccm で使用した。電極はグラファイト平板(15 mm x 15 mm x 2 mm) (東京炭素工業(株))を用いた。放電は高圧電源で出力 70-80 W、約 105 分間行った。

## 4. 研究成果

(1)窒素含有カーボン材料のモルフォロジー

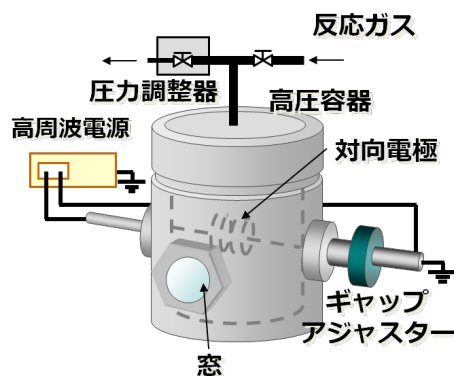


図1 高圧プラズマプロセスの反応系

の観察

生成物を高圧容器中の生成位置で取り分けた。次に、生成物を一定量のアセトン中に加え一週間放置させたのち分散状態を観察した。分散・沈殿成分の分離は次のように行った。まず、3 度上記の条件で合成と取り分けを行った。次にふたと側面の生成物を合わせた。合わせた生成物はアセトン中に分散させ一日放置し、デカントにより分離した。その分散成分についてはさらに2 回分散とデカントを行った。その後各成分を十分乾燥させ、試料を得た。生成物のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡(SEM) (JSM-6510, 日本電子(株))で観察した。SEM の試料は生成物に金を 10 分間スパッタして作成した。

生成物をアセトン中に分散させ一週間放置した。アセトンに良く分散する成分は電極付近より壁面に多いということが分かった。生成位置で分離した生成物のモルフォロジーを図2に示す。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察から、反応容器壁面には繊維や粒、繊維の塊が存在し、分散成分をほとんど含んでいない電極付近にはチューブが存在していることがわかった。また、沈殿成分には繊維と粒、数珠状繊維が、分散成分には粒が存在していることがわかった。

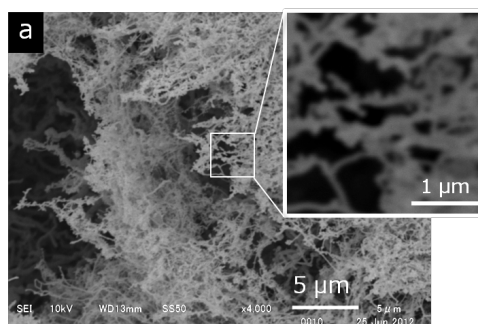


図2 窒素含有カーボン材料のSEM像

(2) 窒素導入率および窒素含有カーボン材料

の化学構造の評価

反応容器に導入する窒素ガスの圧力により、合成された窒素含有カーボン材料の窒素と炭素の割合、および窒素含有カーボン材料の化学構造がどのように変化するかを XPS により解析した。

窒素含有カーボン材料の化学構造は図 3 のように分類されている。

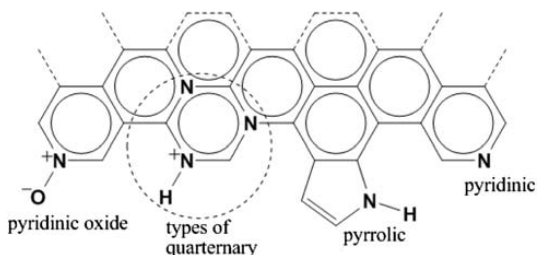


図 3 窒素含有カーボン材料の化学構造

図 4 に窒素含有カーボン材料の窒素/炭素(N/C)の割合の圧力依存性を示す。反応ガスの圧力の増加と共に、N/C の割合は減少した。最大で 9.1 at%の窒素が導入された。酸素還元触媒活性に一番効果があると指摘されている quaternary 部位の窒素導入率も圧力依存性を示し、窒素ガス圧が 6.5 MPa の時に一番導入率が高かった。この原因については現在解析中である。

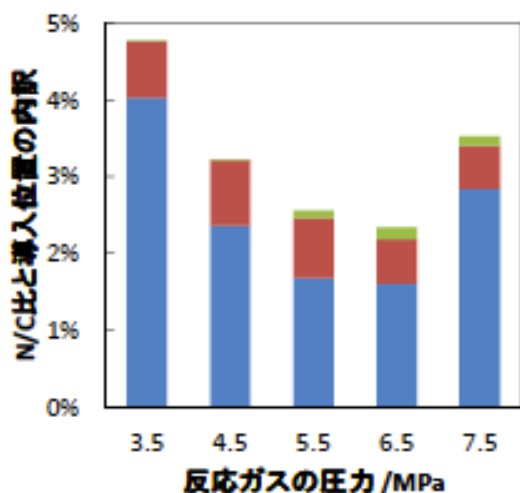


図 4 N/C の反応ガス圧依存性

青：Pyridinic 窒素 赤：Pyrrolic 窒素  
緑：Quaternary 窒素

(3) 透過型電子顕微鏡による窒素含有カーボン材料の解析

電極はグラファイト平板(15 mm x 15 mm x 4.0 mm) (東京炭素工業(株))にフェロセンアセトニトリル飽和溶液 30  $\mu$ L を 2 回に分け

て滴下したものを用いた。放電は出力 40-50 W、約 75 分間行った。

モルフォロジーの観察に透過型電子顕微鏡(TEM)を、窒素導入率の確認に XPS を使用した。TEM の試料は繊維状生成物の多い電極付近のものを用いた。

電極付近の生成物の TEM 像を図 5 に示す。節状のチューブが存在していることからバンブーライクカーボンナノチューブ(BCNT)が生成していることが分かる。この試料の XRD を測定した所、グラファイトの回折だけが確認された。

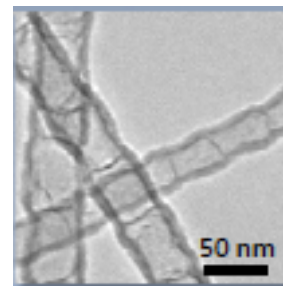


図 5 BCNT の TEM 像

このことより、窒素は BCNT の非晶部、特に節の部分に局在していると推定している。この材料の酸素還元電位は 0.6 V vs. SHE で、その際の電流密度は白金 20wt%担時触媒の約 1/10 であった。これまで BCNT の合成はバッチ方式で行ってきたが、窒素導入率が反応容器に導入する窒素の流速に依存することが明らかになった。窒素フロー下でプラズマ放電し、窒素導入率をさらに増加させることで酸素還元特性も向上すると思われる。

## 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 2 件)

- (1) Y. Suga, M. Sone, T. Watanabe, “Material transformation from carbon dioxide to nano-diamond and metal oxides by chemical supercritical fluid deposition, *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, 14巻, 2014 in press
- (2) K. Totani, Y. Okada, S. Hirata, M. Vacha, T. Watanabe, “Thermoresponsive Persistent Phosphorescence Color Change using Efficient Thermally Activated Reverse Energy Transfer with a Large Energy Difference” *Adv. Opt. Mater.*, 査読有, 1 巻, 2013, 283-288  
DOI: 10.1002/adom.201300013

[学会発表] (計 3 件)

- ①高橋裕、渡辺敏行 “有機溶媒に分散するナノカーボン材料の合成” ナノ学会第10回大会、大阪大学会館 (平成24年6月12日)
- ②村上光一、高橋裕、渡辺敏行 “窒素導入バンブーライクナノチューブの合成” ナノ学会第 11 回大会、東京工業大学 (平成 25 年 6 月)

8日)

③K. Totani, C. Adachi, S. Hirata, H. Kaji, S. R. Marder, T. Watanabe, J. Zhang, "Reversible on-off recording of long-lived room temperature phosphorescence", ICON012/ICOPE2011, Trinity College, Dublin, Ireland, (平成23年9月7日)

[図書] (計1件)

渡辺敏行、平田修造「高分子と光が織りなす新機能新物性」分担執筆第10章「感熱型蛍光記録材料」化学同人, 2012, 120-122

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~watanabe>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 敏行 (WATANABE TOSHIYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10210923

### (2) 研究分担者

戸谷 健朗 (TOTANI KENRO)

東京農工大学・大学院工学府・技術職員

研究者番号：50397014

### (3) 連携研究者

なし