

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82502
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2018～2021
課題番号：18K11938
研究課題名(和文) イオン注入法によるカーボン前駆体高分子からのグラファイト高効率合成に関する研究

研究課題名(英文) Study on high-efficient graphitization of carbon precursor polymers with 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・上席研究員

研究者番号：10370355
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：カーボン前駆体高分子から高効率にグラファイト構造を形成する技術を確立するために、nmオーダーの金属微粒子を導入する方法としてイオン注入法を検討した。金属イオン注入法を利用して、カーボン前駆体高分子へ5～30nmの範囲で粒子径を制御して金属微粒子を導入する技術を確立した。これにより、カーボン前駆体高分子の炭素化過程において、乱層構造を含むグラファイト構造を効率的に形成できることを明らかにした。さらに、この技術を応用し、酸素還元触媒性能を有するカーボン材料を合成する技術を確立し、従来よりも高性能な窒素含有カーボンアロイの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、カーボン前駆体高分子からカーボン材料を合成するプロセスにおいて、微小な金属ナノ粒子の導入が乱層構造を含むグラファイト構造を効率的に形成させるために非常に有用であることを明らかにしたものであり、これを応用して、酸素還元触媒性能を有する窒素含有カーボンアロイの高性能化に成功した。窒素含有カーボンアロイは、燃料電池の電極触媒として使用されている白金に替わる触媒として期待されており、本研究の成果は、燃料電池の低コスト化への足掛かりとなると期待される。

研究成果の概要(英文)：Ion implantation technique was employed to introduce metal nanoparticles (NPs) into carbon precursor polymers with the aim of high-efficient graphitization of the polymers. The particle size of introduced metal NPs with 5-30 nm can be controlled by the ion fluence. It was found that the introduced metal NPs promote formation of graphite structure with turbostratic structure in the carbonization process of the carbon precursor polymers. This technique was applied for the synthesis of a nitrogen-doped carbon material with catalytic performance on an oxygen reduction reaction (ORR). The obtained nitrogen-doped carbon material showed higher performance than that of the conventional materials.

研究分野：材料工学

キーワード：イオン注入法 金属ナノ粒子 乱層グラファイト構造 窒素含有カーボンアロイ 酸素還元触媒性能

1. 研究開始当初の背景

イオン注入法は、数十～数百 keV のイオンビームを材料に照射することによって材料の表面改質を行なう方法であり、金属の表面処理や半導体製造における不純物導入などに広く利用されている。イオン注入法の利点は、多種多様なイオン(元素)を任意のエネルギー・量に制御して、表面に限定的に非熱平衡的にエネルギーを付与して材料の改質が可能な点である。これまで、イオン注入法を利用した機能性高分子材料の研究開発においては、テフロンやエポキシ樹脂の微細加工、ポリイミドの表面改質に関する研究が行なわれてきた。ところが、これらは、イオンビームのエネルギー付与による高分子の分解・架橋・化学結合変化の反応に基づくものであり、これまで、注入するイオン(元素)そのものを利用した機能性付与に関する研究はほとんど行なわれてこなかった。この観点から、イオン注入法の最大の利点である多種多様なイオン(元素)の導入を利用した機能性材料開発の研究には未だ潜在的な応用可能性が残されている。研究代表者はこれまで、燃料電池用電極触媒材料として期待されている窒素含有カーボンアロイの新奇な合成プロセスの確立を目指し「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」(科研費 基盤研究(C) 15K04736、H27～H29年度)において、構造中に窒素を含まないカーボン前駆体高分子に窒素イオンを注入・炭素化することにより、酸素還元反応($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)において触媒活性を有するカーボン材料の合成に成功し、注入したイオンを利用した機能性材料の合成が可能であることを実証した⁽¹⁾。しかしながら、得られたカーボン材料の酸素還元電位(上記反応が起こる時の電位。高電位ほど高性能である。)は0.7 V vs RHE であり、従来報告されている0.8 V vs RHE よりも低い性能であった。高性能化のための最大の課題は、以下に述べるグラファイト構造形成の制御にあると考えた。

触媒性能の発現には、炭素の一部が窒素に置換された湾曲した乱層構造を有するグラファイト結晶の成長が不可欠である⁽²⁾。多くの従来法において窒素含有カーボンアロイは、カーボン前駆体高分子と含窒素化合物、Fe, Co, Ni 等の金属化合物の混合物を原料として合成されている。金属化合物から生成する金属粒子はグラファイト結晶成長のための触媒として作用するが、グラファイト結晶成長の制御のための最大のポイントは、金属粒子径である。乱層構造を有するグラファイト結晶を成長させるためには金属粒子径を最大約 20 nm までに制御する必要があることが報告されている⁽³⁾。しかしながら、従来は粉末状の金属化合物が原料として用いられていたため、得られる金属粒子径は小さくても数十 nm が限界であった。

そこで本研究では、ボトムアッププロセスであるイオン注入法を利用したカーボン前駆体高分子への nm オーダーの粒径を有する金属微粒子の導入技術、およびこれを利用した、触媒性能発現に不可欠な乱層構造を有するグラファイト構造の高効率合成技術の確立を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、金属イオン注入を利用したカーボン前駆体高分子への nm オーダーの粒径を有する金属微粒子の導入技術を確立するとともに、これを利用した、酸素還元触媒性能を有するグラファイト構造の合成技術を確立することを目的とし、以下の研究に取り組んだ。

- (1) 金属イオン注入によるカーボン前駆体高分子の化学構造変化の解明
- (2) カーボン前駆体高分子中での金属微粒子析出挙動の解明
- (3) 金属イオン注入がグラファイト構造成長に及ぼす影響の解明
- (4) 金属イオン注入法を利用した窒素含有カーボンアロイの合成

3. 研究の方法

本研究では、カーボン前駆体高分子であるフェノール樹脂やポリアクリロニトリル等の高分子膜材料に対し、鉄(Fe)イオン注入後、溶媒に浸漬してイオン注入された部分のみを単離して試料とした(図1)。非注入試料や塩化鉄($FeCl_3$)を混合した試料の場合と結果を比較しながら、イオン注入の効果を検討した。

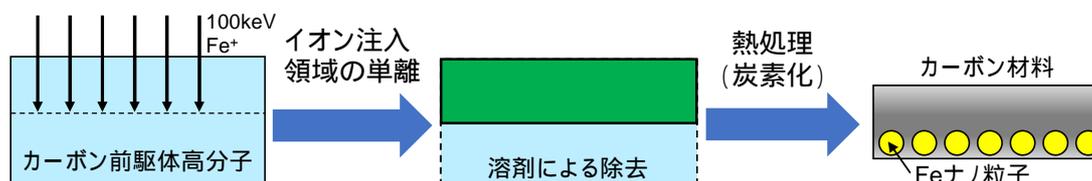


図1 イオン注入法を利用したカーボン材料の合成プロセス

(1) 金属イオン注入によるカーボン前駆体高分子の化学構造変化の解明

100 keV Fe イオンをフェノール樹脂膜に $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ ions/cm² 注入後、化学構造変化を赤外分光分析 (FT-IR) 装置により分析するとともに、炭素収率の変化をヘリウムガス中における熱重量分析 (TGA) 装置により分析した。

(2) カーボン前駆体高分子中での金属微粒子析出挙動の解明

Fe イオン注入・単離後のフェノール樹脂について、透過型電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光分析 (TEM / EDS) 装置を用いて、フェノール樹脂中の Fe の分布を調べるとともに、窒素ガス中で熱処理した時の Fe ナノ粒子の析出挙動を調べた。

(3) 金属イオン注入がグラファイト構造成長に及ぼす影響の解明

Fe イオン注入・単離後のフェノール樹脂について、窒素ガス中 800 °C で熱処理を行ない、TEM とラマン分光装置を用いてグラファイト構造の形成挙動を調べた。

(4) 金属イオン注入法を利用した窒素含有カーボンアロイの合成

分子構造中に窒素を含むポリアクリロニトリルに対し、Fe イオン注入・単離・800 °C 熱処理を行ない、電気化学測定により酸素還元触媒性能を評価した。

4. 研究成果

(1) 金属イオン注入によるカーボン前駆体高分子の化学構造変化の解明

Fe イオン注入後のフェノール樹脂の FT-IR スペクトルを図 2(a) に示す。未照射時のベンゼン環中 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) に加え、イオン注入後、1650 cm⁻¹ にポリマー状ベンゼン環中 C=C 振動による吸収ピークが現れた。これは、イオン注入によって、フェノール樹脂中にネットワーク構造が形成されたことを示しており、この効果によって、図 1 に示したようなイオン注入後の単離処理が可能になったと考えられる。また、この試料を He ガス中での熱分析に供したところ、イオン注入量の増加によってネットワーク構造形成が進むため、炭素収率が增加することを明らかにした (図 2(b))。

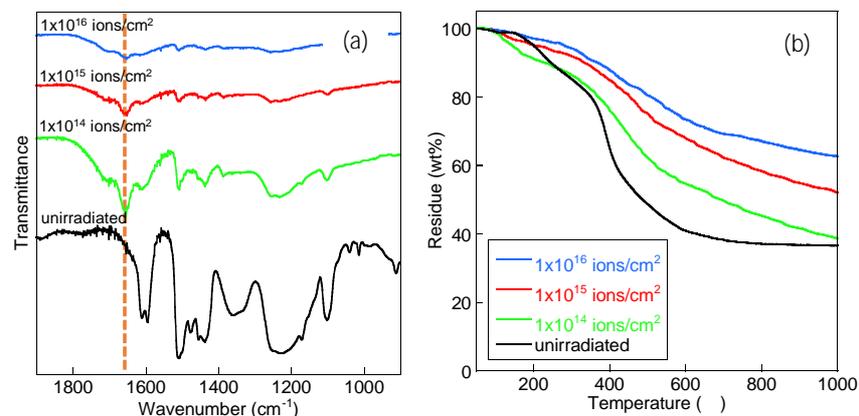


図 2 Fe イオン注入によるフェノール樹脂の物性変化 : (a) FT-IR スペクトル、(b) TGA 曲線

(2) カーボン前駆体高分子中での金属微粒子析出挙動の解明

100 keV Fe イオン注入後のフェノール樹脂について、TEM/EDS 分析により、フェノール樹脂の表面から深さ約 100 nm 付近を中心に Fe が分布していることを確認した (図 3(a))。この段階では、Fe ナノ粒子は形成されていないが、窒素ガス中 600 °C 以上で熱処理した時に明確に Fe

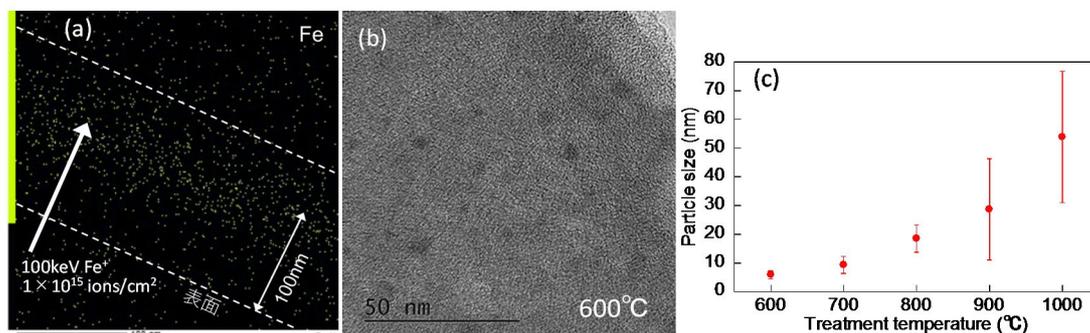


図 3 イオン注入法によって導入された Fe ナノ粒子の形成挙動 : (a) Fe の分布、(b) 熱処理後の TEM 像、(c) 熱処理温度と Fe 粒子径の関係

ナノ粒子が形成され(図3(b))、熱処理温度の増加とともに、粒径が大きくなることを明らかにした(図3(c))。

800 熱処理試料における Fe ナノ粒子形成挙動を、イオン注入試料と FeCl₃を混合した試料の間で比較した。図4(b)に示すように、FeCl₃混合試料においては、Fe量を変化させても得られる Fe ナノ粒子の粒子径は約 31 nm で変化しなかったが、イオン注入試料の場合、注入量によって粒子径を 5~30 nm の間で制御可能であることを明らかにした。1 × 10¹⁵ ions/cm² の注入量の場合、平均粒子径は 18.5 nm であり、同じ Fe 量を添加した FeCl₃混合試料の場合よりも小さな Fe ナノ粒子の導入が可能であった。

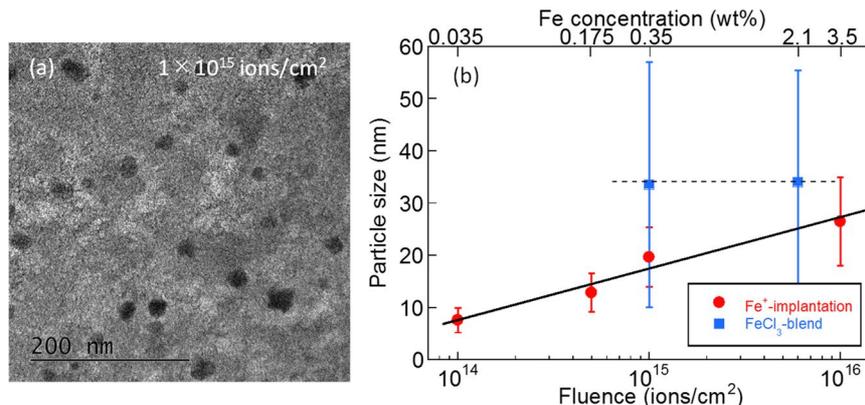


図4 イオン注入法によって導入された Fe ナノ粒子 : (a) TEM 像、(b) 平均粒子径

(3) 金属イオン注入がグラファイト構造成長に及ぼす影響の解明

Fe イオン注入・単離処理したフェノール樹脂を窒素ガス中 800 で熱処理し、TEM 観察を行なった結果、Fe ナノ粒子を取り囲むように湾曲した層状のグラファイトが形成されていることを明らかにした(図5)。グラファイト構造の層間距離を測定したところ、平均 0.3531 nm であった。同様の測定を FeCl₃混合試料について行なった場合、0.3508 nm、高配向熱分解グラファイト(HOPG)について行なった場合、0.3390 nm であり、イオン注入法を利用することによって層間の広いグラファイト構造、すなわち、乱層構造を有するグラファイト構造が得られることが分かった。また、ラマン分光分析の結果からも、イオン注入試料において欠陥やエッジを含むグラファイト構造の形成促進が明らかになった。

以上のことから、イオン注入法を利用したカーボン前駆体高分子への金属ナノ粒子導入技術を確認するとともに、本手法によって乱層構造を含むグラファイト構造の形成を促進できることを明らかにした。

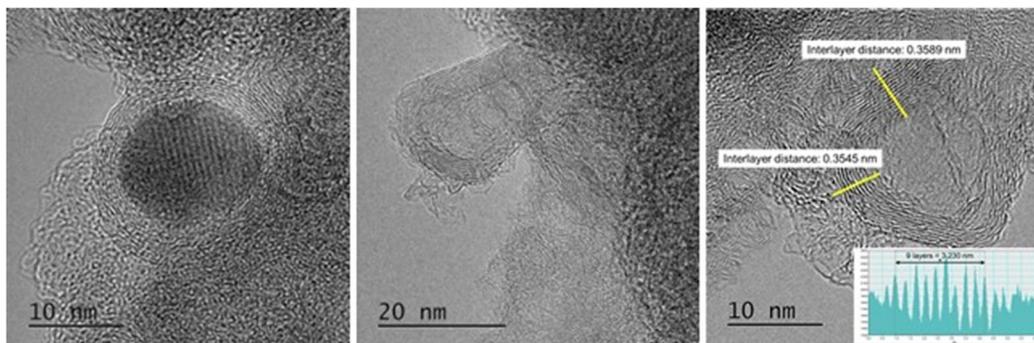


図5 イオン注入法を利用して合成したカーボン材料の TEM 像とグラファイト層間距離の測定

(4) 金属イオン注入法を利用した窒素含有カーボンアロイの合成

上述の知見を基に、構造中に窒素を含むポリアクリロニトリルに対し、100 keV Fe イオンを 1 × 10¹⁵ ions/cm² 注入し、単離処理後、窒素ガス中 800 で熱処理を行ない、窒素含有カーボン材料を合成した。得られたカーボン材料を塩酸で処理することによって Fe ナノ粒子を溶解除去し、その後、電気化学測定によって酸素還元触媒性能を評価した。電気化学測定は、電解液：酸素ガス飽和 0.5 M H₂SO₄、対極：炭素繊維、参照極：可逆水素電極とした回転電極法(1600rpm)により行なった。非照射試料の場合、酸素還元電流が観測される時の電位が 0.57 V vs RHE であったのに対し、FeCl₃混合試料では 0.81 V vs RHE、イオン注入試料ではさらに高い 0.84 V vs RHE まで増加することが分かった。これは、イオン注入法によって酸素還元触媒性能の発現に不

可欠な、炭素の一部が窒素で置換された湾曲した乱層構造を有するグラファイト構造の形成が促進されたためであると考えられる。

以上のことから、本研究で確立した、イオン注入法によるカーボン前駆体高分子への金属ナノ粒子導入技術が、酸素還元触媒性能を有するグラファイト構造を形成する上で有効であることを明らかにした。

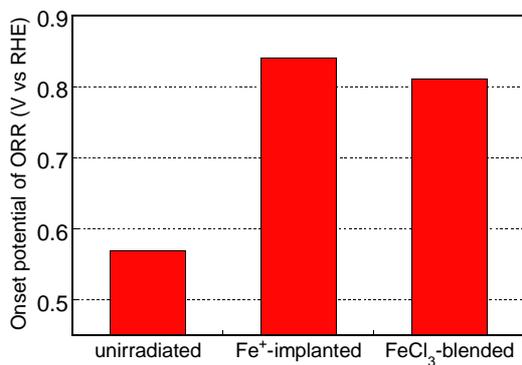


図 6 イオン注入法を利用してポリアクリロニトリルから合成したカーボン材料の酸素還元触媒特性

< 引用文献 >

- (1) A. Idesaki, et al., Ceramic Transactions, 264, 33-40 (2018).
- (2) N. Kannari, J. Ozaki, Carbon, 50, 2941-2952 (2012).
- (3) 大谷朝男, 炭素, 102, 118-131, (1980).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Idesaki, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki, Y. Maekawa	4. 巻 4(1)
2. 論文標題 Formation of Fe Nanoparticles by Ion Implantation Technique for Catalytic Graphitization of a Phenolic Resin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 11-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs4010011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Idesaki, Y. Kanuma, S. Yamamoto, M. Sugimoto, Y. Maekawa, T. Yamaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of a nitrogen-doped carbon catalyst from a precursor polymer using the electron beam irradiation technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDF03 ~ SDDF03
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab049e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 A. Idesaki, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki
2. 発表標題 The Study of Multi Energy-Ion Implantation Technique for Uniform Introduction of Fine Fe Nanoparticles into a Phenolic Resin
3. 学会等名 第30回MRS-J年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Idesaki, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki
2. 発表標題 Study of graphitization behavior of metal-ion implanted precursor polymer
3. 学会等名 CARBON 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Idesaki, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki
2. 発表標題 Synthesis of graphitic nanostructure from metal-ion implanted precursor polymer
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Idesaki, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki
2. 発表標題 Formation of Fe Nanoparticles for Catalytic Graphitization of a Phenolic Resin Utilizing Ion Implantation Technique
3. 学会等名 第29回MRS-J年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 出崎 亮、山本春也、杉本雅樹、八巻徹也
2. 発表標題 金属イオン注入したカーボン前駆体高分子のグラファイト構造形成挙動
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 出崎 亮、山本春也、杉本雅樹、八巻徹也
2. 発表標題 イオン注入法を利用して前駆体高分子から合成した窒素含有カーボン触媒
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Idesaki, Y. Kanuma, S. Yamamoto, M. Sugimoto, T. Yamaki
2. 発表標題 Fabrication of graphitic nanostructure with catalytic activity from precursor polymer utilizing high temperature-electron beam irradiation
3. 学会等名 2018 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 出崎 亮、山本春也、杉本雅樹、八巻徹也
2. 発表標題 カーボン前駆体高分子のグラファイト化に及ぼす金属イオン注入の影響
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------