

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：33501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14009

研究課題名（和文）液相一段プロセスによるメタルフリーの異元素ドーパカーボン複合材料の創製

研究課題名（英文）Synthesis of metal-free carbon nanomaterials and carbon alloys by one-step liquid-phase process

研究代表者

山際 清史（Yamagiwa, Kiyofumi）

帝京科学大学・生命環境学部・講師

研究者番号：20711443

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）：本研究では、メタルフリーのカーボンナノ材料やカーボンアロイを液相抵抗加熱プロセス（液相一段合成法）によって合成を試み、燃料電池やバイオセンサの電極材料として評価をした。特に炭素繊維基材であるカーボンペーパーに形成したカーボンアロイや特徴的な形態のナノ構造体は、カーボンペーパーの電極特性を効果的に向上させた。また、対照実験として化学気相成長（CVD）法による繊維基材へのカーボンナノ材料の合成も検討し、液相法とCVD法の共通点と相違点をまとめ、ナノ材料の生成メカニズムや、基材が表面に形成するナノ構造に与える効果を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、メタルフリーまたは必要最小限の添加剤を用いた条件でのカーボン系ナノ材料の合成を、独自の液相抵抗加熱プロセスにより種々の基材表面に合成を試みた。またそれらが電極などの実用材料として見込まれる電気化学的特性を有するかを評価し、気相合成法による比較実験も含め、包括的に検討をした。合成過程からメタルフリーを念頭に置いたナノ構造体の創製という学術的意義を持ち、将来型の新しい低環境負荷のナノ材料および複合材料の合成プロセスの提案へとつなげるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, metal-free carbon nanomaterials and carbon alloys were synthesized through one-step liquid-phase process and examined as electrode materials for fuel cells and biosensors. In particular, carbon alloys and characteristic nanostructures formed on carbon paper substrates, which are composed of micro-sized carbon fibers, effectively improved electrode properties. The mechanism for the formation of carbon-based nanostructures and the effects of the substrate materials were further discussed through comparative studies utilizing chemical vapor deposition methods using various fibrous substrate materials.

研究分野：機能性無機材料

キーワード：ナノカーボン カーボンアロイ 炭素繊維 電極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年注目され広く研究される機能性電極として、特に酵素電極はバイオセンサやバイオ燃料電池への適用が試みられている。電極には主に炭素系素材が使用され、酵素が電流生成に係る触媒作用を担うが、高活性条件の発現および特性の長期維持には、酵素が担持される上で適切な表面状態(形態、細孔、表面積)が必要であり、各種ナノカーボンを用いた検討が進んでいる。また炭素表面における官能基や異種元素のドーピングが触媒特性を向上させることが報告されている。

カーボンナノチューブ(CNT)をはじめとするナノカーボンの合成は、主に化学気相成長(CVD)法により合成されるが、一般に真空系を含む煩雑な工程が必要である。研究代表者は、市販の導電性基板を、金属錯体(ナノカーボン成長触媒前駆体)が溶解した炭素源のアルコール溶液中で電気抵抗加熱することにより、基板表面に簡単にナノカーボンを常圧合成する「液相一段合成法」を開発し、一連の研究を行っている。液相一段合成法は、(i) 炭素源、(ii) 基材、(iii) 触媒前駆体、(iv) 添加剤の選択と組み合わせの自由度が、CVD法に比べて高いという利点をもつ。これらを踏まえ、液相合成法の利点である合成条件の多様性を活かした、バイオセンサ電極等への応用を志向したメタルフリーの機能性炭素複合材料の創製についての発案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、メタルフリーまたは必要最小限の金属や添加剤の使用を念頭に置き、窒素などの異元素を含むカーボン複合材料を液相一段合成法によって簡易合成し、電極材料としての適用を試みることを目的とした。具体的にはカーボンペーパーなどの炭素繊維構造体を基材として用い、その繊維表面にナノファイバーやウォール状(ひだ状)カーボンといったナノマテリアルを直接成長させ、さらに窒素などがドーピングされたカーボンアロイの合成へとつなげ、3次元的に高比表面積を有するマイクロおよびナノカーボン複合体の創製と、燃料電池やバイオセンサの電極としての評価を試みた。さらに、より包括的な生成メカニズム等の提案を行う上で、積極的に類似条件での対照実験をCVD法においても試み、ナノ構造の生成形態や電気化学特性の比較をした。

3. 研究の方法

液相一段合成法*については、例えば、炭素源のエタノールに添加剤として天然成分由来のタンパク質(窒素源)や無機系ナノ粒子を添加し、炭素繊維基材(主にカーボンペーパー)を用い、溶液中で直流電圧を印加して基材表面温度が900-950°Cとなるように調節して抵抗加熱した。基材表面の炭素生成物を走査型および透過型電子顕微鏡(SEMおよびTEM)により形態観察をし、またX線光電子分光法(XPS)により窒素ドーピングの有無を確認した。電気化学的特性は、合成後の炭素生成物/炭素繊維基材を直接電極として用い、主にサイクリックボルタムメトリー(CV)により評価した。

対照実験としてのCVD法によるナノカーボンの合成は、炭素繊維や石英繊維、また金属線材を基材として使用し、炭素源に樟脳を用いたプロセスにより行った**。

* K. Yamagiwa et al., *JJAP*, **56**, 06GE05 (2017) 等を参照

** K. Yamagiwa et al., *JJAP*, **61**, SB1014 (2022) を参照

4. 研究成果

天然成分由来のタンパク質をエタノールに添加して、炭素繊維基材(カーボンペーパー)を用いて液相合成実験を行ったところ、炭素繊維表面に特徴的な形態を有するカーボンナノファイバー(CNF)の形成が確認された(図1(a))。CNFは直径が数百ナノメートル~1マイクロメー

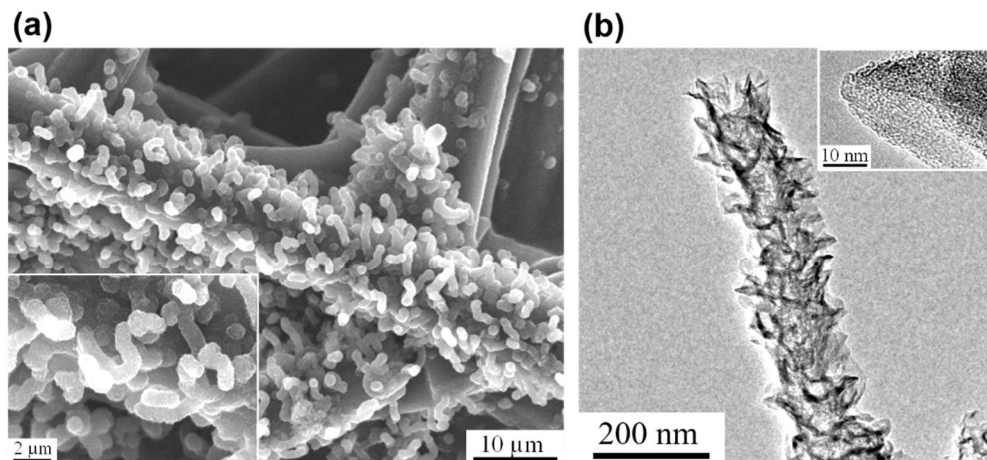


図1 天然成分由来のタンパク質を添加したエタノール系において、液相合成法により炭素繊維基材の表面に生成したカーボンナノファイバーの(a) SEMおよび(b) TEM画像。

トルでありアスペクト比は小さく、また表面にはひだ状のナノ構造を有した。生成機構は考察を進めているが、天然成分由来のタンパク質にごく少量含まれる遷移金属(蛍光 X 線分析により存在を確認)が触媒源として機能し、エタノールまたはタンパク質の炭素を炭素源として成長したと推測される。CNF 表面のひだ状形態は、グラフェン構造の端部(エッジ部)が露出した構造であることが透過型電子顕微鏡による観察(図 1(b))やラマンスペクトル測定で明らかになった。このようなエッジ部は種々の化学反応や金属ナノ粒子担持における活性サイトとして有効に機能することが知ら

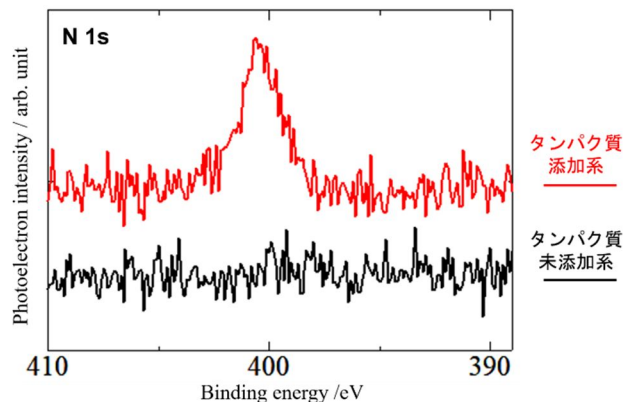


図2 天然成分由来のタンパク質を添加したエタノール系およびタンパク質未添加系における、液相合成後の炭素繊維基材の表面の XPSスペクトル(N 1s)。

れているため、非常に興味深い。また XPS による表面分析から、生成物の表面には窒素の存在(主にピロール型(~400.5 eV)または 4 級型窒素(~401.3 eV)と考えられる)が確認され、CNF がカーボンアロイであることが示唆された(図 2)。このようなカーボンアロイは、バイオセンサ電極等の他にも、例えば脱白金化が望まれている固体高分子形燃料電池の新しい電極触媒としても期待されており、現在も継続して合成条件の最適化や電気化学的特性の評価を進めている。このように、不純物の金属が極めて少ないカーボンアロイ/炭素繊維複合材料の創製に成功している。

炭素繊維基材(主にカーボンペーパー)を用いた液相合成法においては上記以外にも、無機系ナノ粒子を予め合成溶液中に適量分散させておくことにより、形成するナノ構造に与える効果も検討している。炭素源にエタノールを使用した場合や、また特に特定の種類の無機系ナノ粒子(非金属系)をエタノールに分散した系で、炭素繊維の表面にウォール状(ひだ状)構造が発達した特徴的な形態の発現が確認された(図 3、SEM 画像)。現状、炭素繊維基材表面のこのような構造は、対照実験としての CVD プロセスによる系では見られておらず、液相合成法の反応場において形成が促進される特有の形態であることが示唆されている。この実験系では特に、基材ごと電極として用いた場合の電気化学的特性に与える効果も検討している。例えばバイオアノード(グルコース酸化系、メディエータ利用型)としての特性を評価したところ(図 3、サイクリックボルタモグラム)ウォール状構造体/カーボンペーパー電極ではグルコース酸化特性が顕著に向上し、特にナノ粒子添加系の電極ではミリアンペアオーダーの高い酸化電流密度が得られ、表面のウォール状(ひだ状)の構造体が酵素型のグルコース酸化反応に効果的に寄与することが示唆されている。

対照実験としての CVD 法によるナノカーボンの合成では、比較をする上で場合により金属触媒も使用し、炭素繊維や石英繊維、またステンレスメッシュ等の金属線材を基材に用い、基材が生成物の収量や形態に与える影響を検討している。それぞれ合成条件を最適化することで、石英繊維や金属線材には多量のナノカーボン(主にカーボンナノチューブ(CNT))が生成したが、炭素繊維基材の場合はナノカーボンの生成は非常に少量であった。この結果は、特に炭素繊維が、その表面にナノカーボンが生成しにくい基材であることを示唆している。上述のように液相合成法では炭素繊維基材の表面に種々の生成物やナノ構造体を容易に合成することができるため、このことは液相合成法の大きなメリットと言える。一方で、炭素繊維以外の基材では、液

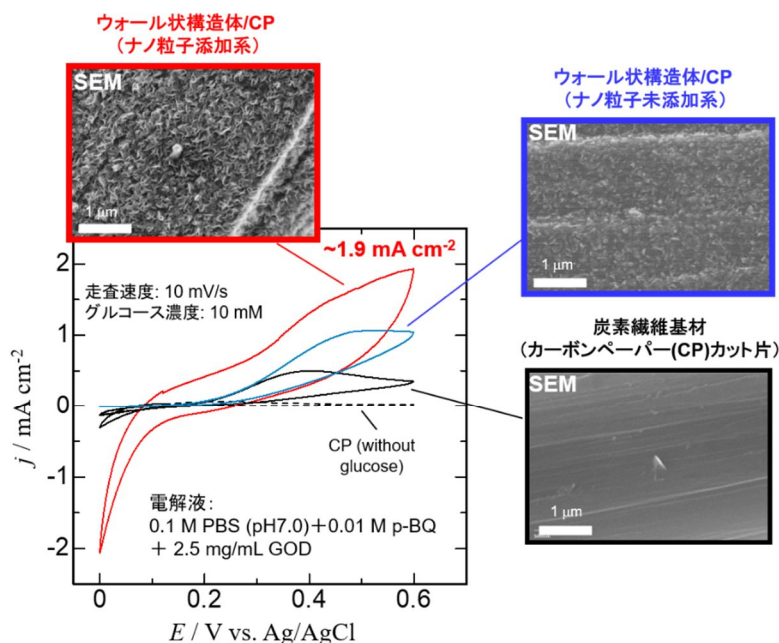


図3 合成後のウォール状構造体/炭素繊維(カーボンペーパー、CP)および比較として同サイズのCPカット片電極を用い、グルコースオキシダーゼ(GOD)とp-ベンゾキノン(BQ、メディエータ)によるメディエータ利用型のバイオアノードとして電気化学的なグルコース酸化特性を比較したサイクリックボルタモグラム。それぞれの表面のSEM画像も載せている。

相合成法とCVD法で類似の結果が得られた系もあり、興味深い比較結果と知見を多く得ている。
これらの得られた結果と知見を基に、学会発表や展示会への出展による成果の公開や、また学術論文の発表へとつなげている。

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 Kiyofumi Yamagiwa, Nobutomo Yamaguchi	4. 巻 61
2. 論文標題 Synthesis of carbon nanotube arrays on quartz-based fibrous materials and their morphological characterization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SB1014
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac2c51	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 -

1. 著者名 神戸 大、山口 宣朝、山際 清史	4. 巻 15
2. 論文標題 樹木由来の炭素源を用いたカーボンナノチューブのCVD合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 帝京科学大学紀要	6. 最初と最後の頁 129 ~ 133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高橋 陸斗、石井 愛子、山際 清史
2. 発表標題 金属線材へのCNT合成：ステンレスメッシュの検討
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会（炭素材料学会主催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kiyofumi Yamagiwa, Nobutomo Yamaguchi
2. 発表標題 Synthesis of carbon nanotube arrays on quartz-based fibrous materials and their morphological characterizations
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山際 清史
2. 発表標題 機能性ナノマテリアルの創製と応用 帝京科学大学 山際研究室
3. 学会等名 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 愛子, 大串 友香, 高橋 陸斗, 山際 清史
2. 発表標題 CVD法による人工コランダム表面へのカーボンナノチューブの合成とその形態評価
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井 愛子, 高橋 陸斗, 大串 友香, 浅見 穂乃花, 小笠原 基稀, 山際 清史
2. 発表標題 人工コランダムを用いたカーボンナノチューブの気相合成とその形態評価
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021 (日本化学会主催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神戸 大, 山口 宣朝, 山際 清史
2. 発表標題 炭素繊維基材へのCNT合成におけるナノジルコニア分散の効果
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会 (炭素材料学会主催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口 宣朝, 神戸 大, 山際 清史
2. 発表標題 樟脳を用いたCVD法による石英繊維基材へのCNT合成及びその形態評価
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会 (炭素材料学会主催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手塚佳輝, 佐久間光, 山際清史
2. 発表標題 シルクフィブロインを用いた液相一段合成法によるカーボンアロイの合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 (日本化学会主催)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神戸 大, 山口宣朝, 梅田千雅, 山際清史
2. 発表標題 樟脳を炭素源に用いたCNT/炭素繊維複合材料の作製とその特性評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 (日本化学会主催)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口宣朝, 神戸 大, 山際清史
2. 発表標題 樟脳を用いたCVD法によるシリコン系基材へのCNT合成及び形態評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 (日本化学会主催)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobutomo Yamaguchi, Dai Goudo, Kiyofumi Yamagiwa
2. 発表標題 Synthesis of aligned carbon nanotube arrays on quartz wool and its morphological characterization
3. 学会等名 第58回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会主催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Dai Goudo, Nobutomo Yamaguchi, Kiyofumi Yamagiwa
2. 発表標題 Synthesis of carbon nanotubes on nanozirconia-dispersed carbon paper
3. 学会等名 第58回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会主催)
4. 発表年 2020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
---------	---------