

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750209

研究課題名(和文) シリカナノ構造体をテンプレートとする導電性ダイヤモンド多孔質体の作製

研究課題名(英文) Fabrication of Porous Conductive Diamond Using Silica Nanotemplates

研究代表者

近藤 剛史 (KONDO TAKESHI)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：00385535

研究成果の概要(和文)：石英ウールなどの石英繊維材料をテンプレートに用い、マイクロメートルサイズの径を持つ導電性ボロンドープダイヤモンド(BDD)中空ファイバー材料を作製した。電気化学測定の結果、これらの材料は水溶液系で 10 F g^{-1} 程度の電気二重層容量を示すことが分かった。さらに、表面グラファイト化を介した熱処理によるBDD表面多孔質化技術を確立し、これを応用することにより、BDD中空ファイバー表面に厚さ 100 nm程度の薄片構造を付与することができ、比表面積を増大させることができた。

研究成果の概要(英文)：Conductive boron-doped diamond (BDD) hollow fibers with a micrometer-sized diameter were fabricated by using quartz fiber templates. The BDD hollow fibers were found to show the double-layer capacitance of ca. 10 F g^{-1} in an aqueous electrolyte. Moreover, we developed a thermal treatment method for fabrication of porous BDD thin films. By using this method, thin flake structure with a thickness of ca. 100 nm was formed on the surface of the BDD hollow fibers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：物理化学、電気化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：導電性ダイヤモンド、多孔質体、電気化学、電気二重層キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

ホウ素を高濃度にドーピングして得られる導電性ダイヤモンド薄膜(以下、BDD電極)は、極めて高い機械的・熱的・化学的安定性、生体親和性といった優れた基礎物性を有する導電材料であり、グラファイト系炭素や貴金属など従来の一般的な電極材料よりも物理的・化学的な長期安定性に優れるため、これらの後継材料になりうるポテンシャルを持

っている。このような特性に加えて、BDD電極は、広い電位窓・小さいバックグラウンド電流といった優れた電気化学特性を有することから、実際に高感度な電気化学分析や高効率で安定な電気分解などに応用できることが示されてきた。しかしながら、触媒活性がほとんどない、加工性に乏しい、基板材料の選択肢が極めて限られるといった欠点もあり、これらが応用の拡大・深化の妨げとな

っている。本研究者は、これらの欠点を補う解決策を「表面・界面の機能化」に求め、研究に取り組んできた。表面機能化としては、共有結合を介する表面分子修飾法の確立およびその電気化学分析応用やナノ粒子の位置選択的担持法などについて報告した。また、近年では、BDDの形態多様化を目的として、BDDパウダーの作製とその成型法の開発、BDD薄膜の低温合成法の開発などに取り組んできた。

BDD電極は、電気化学分析や電解用電極などへの応用が多く研究されているが、二次電池、燃料電池、電気二重層キャパシタなどの電気化学エネルギーデバイスへの応用はほとんど研究されていない。その大きな理由は、高比表面積のBDD電極を得ることが困難なことである。特に、これらの応用を考慮すると、薄膜状の多孔質BDDではなく、高比表面積を有するバルク体としての多孔質BDDの作製が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、比表面積の大きな多孔質導電性ダイヤモンドモノリス体の作製を目的として、シリカナノ構造体をテンプレートとする多孔質構造の作製を目指した。

平成21年度では、様々な外径の石英繊維材料をテンプレートとしてBDD中空ファイバー膜(BDD-HFM)の作製を行い、このような基材上でのダイヤモンドの成長機構の検討および、BDD-HFMの基礎電気化学特性の評価を目指した。

平成22年度では、BDD多孔質体のためのテンプレートとしてシリカナノポーラス構造体を新規に作製し、数百nmから数十nm程度の細孔を有するメソポーラスBDDの作製を目指した。

3. 研究の方法

(1) 導電性ダイヤモンド中空ファイバー膜の作製

繊維径 0.4-2 μm 程度の石英繊維からなる石英ろ紙(直径 32 mm、厚さ 0.45 mm)をBDDの成長基材として用いた。前処理として、0.5 g/Lダイヤモンドナノ粒子溶液中に2時間浸漬し、乾燥させることでシーディングを行った。BDDの製膜にはマイクロ波プラズマ化学気相成長(MPCVD)法を用いた。70%トリメトキシボラン/メタノール溶液とアセトンをB/C原子比 20,000 ppmとなるように混合した溶液を原料とし、水素ガスによるバブリングにより、CVDチャンバ内に導入した。マイクロ波出力 1300 W、ステージ温度 500 $^{\circ}\text{C}$ で6時間以上の製膜により、多結晶BDDを石英繊維表面に成長させた(BDD/QF)。得られたBDD/QFサンプルを濃HF/NO₃(1:1, mol/mol)水溶液に2-3時間浸漬することにより、基材を除去し、

BDD-HFMを得た。得られたBDD-HFMは、走査型電子顕微鏡(SEM)により形状観察を行い、ラマン分光法により結晶性の評価を行った。電気化学特性は、0.1 M H₂SO₄中におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)および交流インピーダンス法により評価した

(2) 導電性中空ファイバーウールの作製

繊維径が数 μm の石英繊維からなる石英ウールを基材に用い、BDD-HFMと同様の手順でBDD中空ファイバーウール(BDD-HFW)を得た。キャラクタリゼーションおよび電気化学特性評価も同様に行った。

(3) 2段階熱処理によるダイヤモンド電極の多孔質化

導電性シリコンウエハを基板として、MPCVD法により多結晶BDD薄膜を作製した。作製したBDD薄膜を、石英管炉を用いてAr気流下で1000 $^{\circ}\text{C}$ 、12時間加熱し、表面をグラファイト化した。さらにマッフル炉にて空气中425 $^{\circ}\text{C}$ 、5時間加熱することにより、グラファイト成分を選択除去することにより、多孔質BDD薄膜を作製した。SEMおよびラマンスペクトルによるキャラクタリゼーションの他、電気化学測定による電気二重層容量の評価を行った。

(4) 導電性ダイヤモンド中空ファイバーの表面ナノ構造化

(2)の方法で作製したBDD-HFWに対し、(3)の方法による2段階熱処理を施し、表面多孔質化を行った。作製したサンプルをSEMにより観察した。

4. 研究成果

(1) 導電性ダイヤモンド中空ファイバー膜の作製

① BDD-HFMの作製

MPCVD法により、石英ろ紙上に6時間のBDD成長を施したサンプルでは、結晶粒径 300 nm程度の多結晶BDD薄膜が石英繊維表面上に成長していることがわかった。さらに成長時間を増加させることにより、1-2 μm 程度にまで結晶が成長した。石英ろ紙表面へのダイヤモンドの成長は、ラマンスペクトルの結果からも示された。1341 および 1592 cm^{-1} 付近に、グラファイト不純物に由来するDおよびGバンドが見られるが、1334 cm^{-1} に鋭いダイヤモンドのフォノンバンドが見られ、ダイヤモンドの成長が確認された。

図1に、HF/NO₃処理後に得られたBDD-HFMの断面SEM像を示す。ファイバー中心部は空洞になっており、基材である石英繊維が完全に除去されていることがわかる。中空ファイバーの内径は基材の石英繊維径と一致しており、またその形状も保たれていることから、

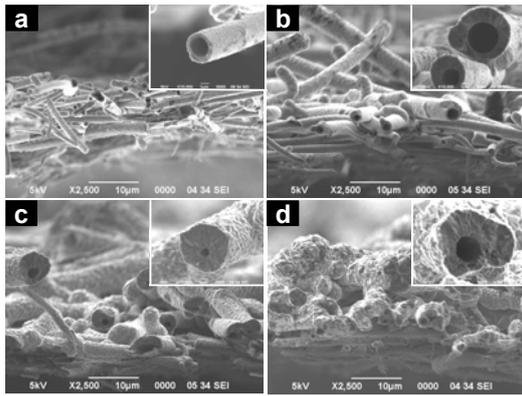


図 1 BDD-HFM の断面 SEM 像. 成長時間: (a) 6, (b) 12, (c) 18, (d) 24 時間.

石英ろ紙はCVD法によるダイヤモンド成長におけるテンプレートとして利用できることが確かめられた。また、隣り合う石英繊維上のBDD薄膜は、成長に伴って互いに融合するため、全体として1枚のモノリス膜として得られることがわかった。基材除去後のラマンスペクトルは、除去前とほとんど変化のないことから、石英繊維基材をテンプレートとする多孔質BDDの作製が可能であることが示された。

② BDD-HFM の成長機構

断面 SEM 像から BDD-HFM の管厚を測定し、最適な成長時間について調べた。まず、基材である石英濾紙の厚さが $450 \mu\text{m}$ であるのに対し、膜全体の厚さが $20 \mu\text{m}$ 程度であることから、基材表面部分のみしか BDD が成長していないことがわかる。また、成長時間にしたがって、表面付近の平均管厚が大きくなっているのに対して、表面から $10 \mu\text{m}$ 以上の深い部分では、成長時間にほとんど依存性がないことがわかった。CVD 法において、ダイヤモンド成長の直接の原料である励起炭素種は、水素プラズマ中で生成し、供給されるので、基材上面から内部に向かって、炭素濃度は減少していくものと考えられる。さらに、上面のファイバーが成長するにしたがって、空隙が減少するため、成長時間にしたがって、ろ紙内部気相中の炭素濃度の減衰は著しくなると考えられる。したがって、より均一な管厚で、より厚い BDD-HFM を得るためには、現状のものよりも空隙の大きい基材を用いる必要があると考えられる。

③ BDD-HFM の電気化学特性

水溶液中での BDD-HFM の電気化学特性を評価した。BDD-HFM の薄片をカーボンテープ上に貼り付けて電極を作製し (図 2A)、 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中で CV 測定を行った。図 2B に、BDD-HFM 電極および比較として直径 $8 \mu\text{m}$ 程度の炭素繊維からなるカーボンペーパー (CP) 電極における CV を示す。CP 電極と比較して、BDD-HFM

電極では、水素・酸素発生過電圧が大きく、電位窓が広いことがわかる。BDD-HFM 電極における $+0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近の電気二重層容量は、BDD-HFM 電極では 13 F g^{-1} であり、CP 電極 (0.6 F g^{-1}) よりも大きな電気二重層容量を持つことがわかった。成長時間の異なるサンプルを比較すると、18 h のサンプルに比べて、6 h および 12 h のサンプルのほうが、容量が大きかった。これは、成長時間の短い BDD-HFM のほうが、管厚が薄く、重量あたり表面積が大きいためであると考えられる。

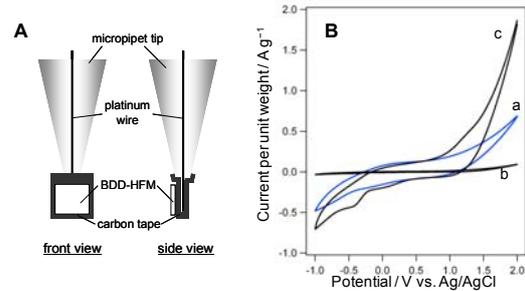


図 2 (A) BDD-HFM 電極の模式図. (B) (a) BDD-HFM 電極 (成長時間 12 時間)、(b) CP 電極の $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中の CV. (c) は (b) の電流値を 20 倍拡大したデータ. 走査速度 10 mV s^{-1} .

(2) 導電性ダイヤモンド中空ファイバーウールの作製

① BDD-HFW の作製

BDD-HFM における検討の結果、石英繊維基材表面上に多結晶 BDD 薄膜を成長させることができることが示された。しかし、その膜厚は不均一であり、その原因は基材繊維間の空隙の大きさが不十分であると考えられた。そこで、 HF/HNO_3 水溶液を用いて石英ろ紙のエッチングを行い、石英繊維の細線化および空隙増加を試みたが、不均一成成長の問題は解決しなかった。そこで、空隙の大きな基材として石英ウールを利用し、BDD の均一成成長を試みた。

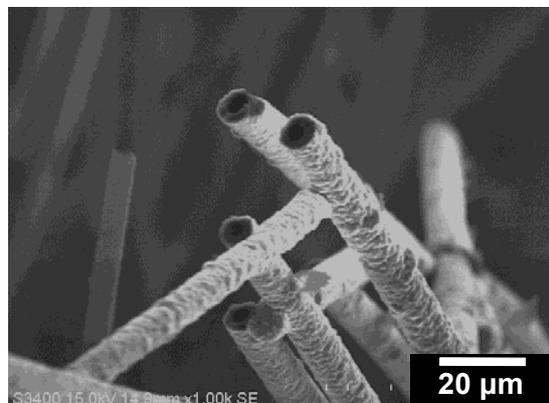


図 4 BDD-HFW の SEM 像.

基材として石英ウールを用いた場合も、MPCVD法により繊維表面に多結晶BDDが成長し、ファイバー状のBDDが得られた。HF/HNO₃水溶液によるエッチング後のSEM像では、繊維断面から中空構造が確認され、基材が除去されていることがわかった。また、BDD-HFMでは、BDDが2次的に成長し、全体として膜を形成したが、BDD-HFWでは、長時間の成長でも2次元膜にはならず、3次元的な形状であることがわかった(図4)。石英ろ紙を基材として用いた場合、石英繊維が密なため、CVDプロセスにおいて原料である炭素原子が基材表面の石英繊維あるいはその表面に成長したBDD表面で捕捉され、基材内部では成長せず、2次元膜を形成したと考えられる。一方、石英ウールを基材として用いた場合、石英繊維間の空隙が十分なため、基材全体の石英繊維表面上で比較的均一なBDD成長が起き、3次元的な構造体を得られたのだと考えられる。

BDD-HFMおよびBDD-HFWのラマンスペクトルを比較すると、いずれのサンプルでも、1332 cm⁻¹付近に鋭いダイヤモンドのフォノンバンドが見られることから、ダイヤモンド結晶成長が確認できる。しかし、1360 および 1580 cm⁻¹にグラファイトのDおよびGバンドが見られ、CVDプロセスにより、ダイヤモンドとともにグラファイト不純物の生成も起きていることがわかった。各バンドのピーク面積と相対的な散乱断面積を考慮してダイヤモンドの割合を算出すると、BDD-HFMでは69%、BDD-HFWでは76%であった。

② BDD-HFWの電気化学特性

24時間成長させたBDD-HFMとBDD-HFWを用いて電極を作製し、0.1 M H₂SO₄中でCV測定した(図5)。CVの電流値はBDD-HFMおよびBDD-HFWの単位重量当たりの相対値として表示した。+0.5 V vs. Ag/AgClにおける電気二重層充電電流(アノード掃引)からキャパシタンスを見積もると、BDD-HFWでは12.7 F g⁻¹であり、BDD-HFMの3.0 F g⁻¹よりも大きな値

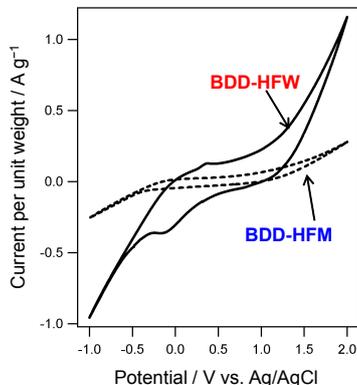


図5 BDD-HFM, BDD-HFW電極の 0.1 M H₂SO₄中でCV. 走査速度: 10 mV/s.

となった。これは、長時間の成長により、BDD-HFMでは2次元膜状になるのに対し、BDD-HFWでは3次元構造を維持しており、比表面積が比較的大きくなっているからだと考えられる。したがって、繊維間の空隙の大きい石英ウールを基材として用いることにより、3次元基材全体をテンプレートとする中空ファイバーモノリス構造体を作製することができ、多孔質電極として利用できることが分かった。

(3) 2段階熱処理による導電性ダイヤモンド薄膜の多孔質化

石英繊維基材を用いたテンプレート法によりBDD多孔質体を作製しようとするとき、石英繊維を細線化しても、十分な空隙がなく基材全体に均一なBDD薄膜を得られないことが分かった。そこで、後処理によりBDD中空ファイバーにナノ構造を付与する方法を試

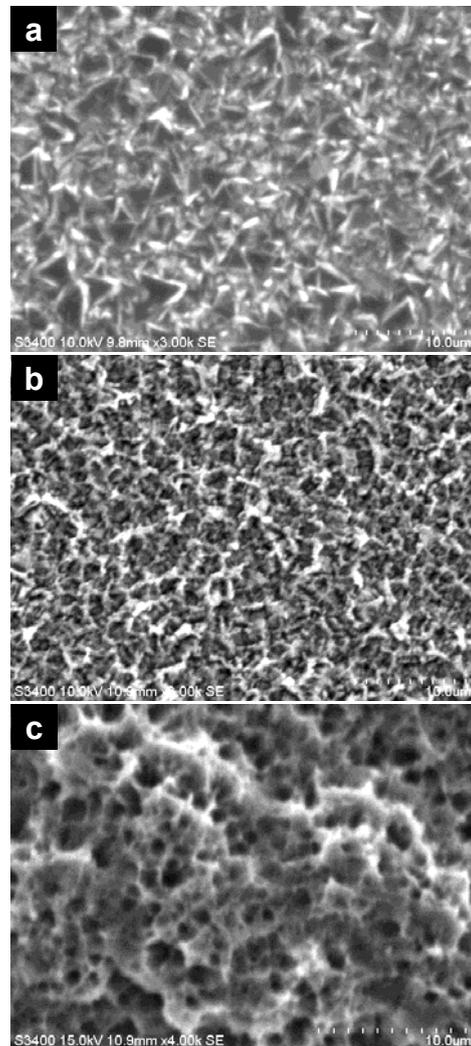


図6 多孔質BDD薄膜表面のSEM像。(a)未処理BDD薄膜、(b)グラファイト化後BDD薄膜、(c)グラファイト除去後の多孔質BDD薄膜。

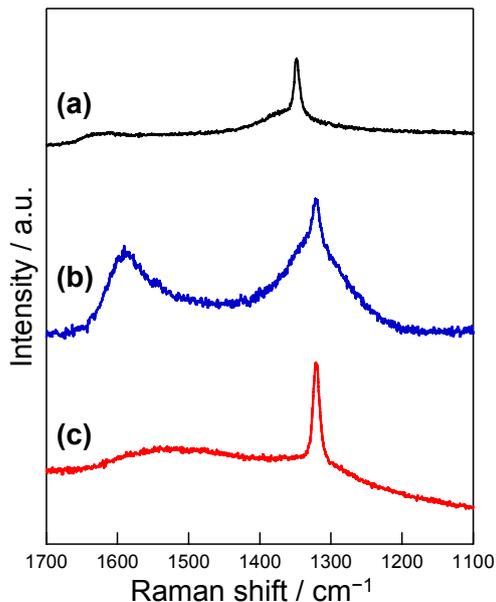


図 7 多孔質化 BDD 薄膜のラマンスペクトル。(a) 未処理 BDD 薄膜、(b) 表面グラファイト化 BDD 薄膜、(c) グラファイト除去後の多孔質 BDD 薄膜。

みた。その方法を検討するために、熱処理による BDD の多孔質化を試みた。

シリコンウエハ上に作製した多結晶 BDD 薄膜（結晶粒径：数 μm ）に対して、Ar 気流下で 1000°C 、12 時間の熱処理を施すと、表面モルフォロジーが変化し、数百 nm の構造が見られるようになった（図 6a, 6b）。ラマンスペクトルでは、 1600 cm^{-1} 付近のグラファイト G バンドおよび 1360 cm^{-1} 付近の D バンドの増加が見られたことから、BDD 表面がグラファイト化したことが確認できた（図 7a, 7b）。さらに、このサンプルに対して、 425°C 、5 時間の空気中加熱を施すと、表面に数百 nm 以下の細孔を密に生じていることが確認された（図 6c）。ラマンスペクトルでは、グラファイトを示すバンドが消失していることから、表面グラファイト成分が除去され、多孔質 BDD が得られたことがわかる。

$0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中で CV を測定し、電気二重層容量を比較した結果、未処理の BDD 薄膜では $27\ \mu\text{F cm}^{-2}$ であったのに対し、多孔質化後では、 $902\ \mu\text{F cm}^{-2}$ と 30 倍以上増加していることが分かった。ラマンスペクトルより、多孔質化後のサンプルはダイヤモンド以外の不純物はほとんどないと考えられるので、この容量増加は比表面積増加に起因するものと考えられる。したがって、2 段階熱処理による多孔質化は、BDD 表面の比表面積増加とそれに伴う電気二重層容量増加に桜花的であることが示された。

(4) 導電性ダイヤモンド中空ファイバーの表面ナノ構造化

これまでに確立した、導電性ダイヤモンド中空ファイバー材料 (BDD-HFM、BDD-HFW) の作製技術と熱処理による多結晶ダイヤモンドの多孔質化技術を組み合わせることにより、表面ナノ構造を持つ導電性ダイヤモンド中空ファイバーの作製を試みた。図 8 に、2 段階熱処理法により表面ナノ構造を付与した NDD-HFW の SEM 像を示す。全体的な中空ファイバー構造は変化していないが、表面を拡大すると、厚さ 100 nm 程度の薄片が密に集積した構造が確認された。熱処理によるグラファイト化は、ダイヤモンド (111) からグラファイト (001) への変化によるものと考えられ、したがって、この方法によるダイヤモンドのエッチングは結晶面構造に関して異方的であると考えられる。図 8 に見られる薄片構造は、そのような異方性エッチングの結果、形成されたものと考えられる。表面ナノ構造を付与した中空ファイバーに関しては、収量が少なく、比表面積などの評価を行うことができなかった。今後は、熱処理条件をさらに検討して、表面ナノ構造の制御を試みるとともに、詳細なキャラクタリゼーションを行っていききたい。

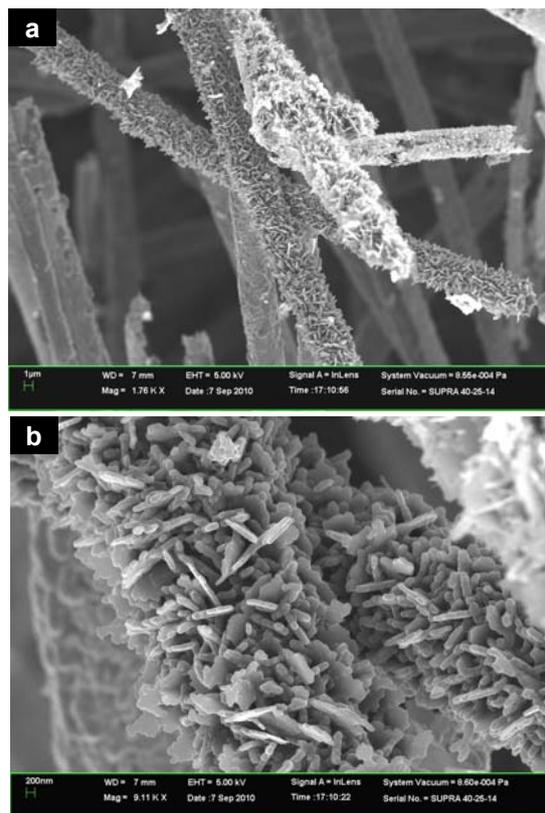


図 8 (a) 表面をナノ構造化した BDD-HFW の EM 像。(b) 拡大図。

(5) まとめ

本研究では、比表面積の大きな導電性ダイヤモンドモノリス構造体の作製を試みた。石

英繊維材料（石英ろ紙、石英ウール）をテンプレートとしてBDDを成長させ、基材を化学エッチングにより除去することにより、導電性ダイヤモンド中空ファイバー構造を作製した。さらに、熱処理によるBDDの多孔質化技術を確立し、これを中空ファイバー材料に応用することにより、表面ナノ構造を持つ導電性ダイヤモンド中空ファイバーの作製に成功した。今後は、これらの材料の詳細なキャラクター化の他、電気二重層キャパシタ用電極材料への応用などを検討していく。

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3件）

- ① 近藤剛史、ダイヤモンド電極の表面機能化と電気化学応用、査読有、NEW DIAMOND、Vol. 26、No. 2、2010、pp. 10-17
- ② 近藤剛史、表面・界面制御による導電性ダイヤモンドの機能化、化学と工業、査読有、Vol. 62、No. 12、2009、pp. 1268-1270
- ③ Takeshi Kondo, Sangchul Lee, Kensuke Honda, Takeshi Kawai, “Conductive diamond hollow fiber membranes”, Electrochem. Commun., 査読有、Vol. 11、2009、pp. 1688-1691

〔学会発表〕（計10件）

- ① Yasutaka Kodama, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, “Fabrication and electrochemical properties of conductive diamond hollow fibers”, Pacificchem 2010 (2010. 12. 15-20) Honolulu, USA
- ② 近藤剛史、児玉泰孝、湯浅 真、「熱処理によるダイヤモンド電極の多孔質化」、第24回ダイヤモンドシンポジウム(2010. 11. 17-19) 東京工業大学大岡山キャンパス
- ③ Takeshi Kondo, Yasutaka Kodama, Makoto Yuasa, “Fabrication of Porous Diamond Electrode via Thermal Graphitization”, The 17th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME' 17) (2010. 9. 23-25) Beijing, China
- ④ 児玉泰孝、近藤剛史、湯浅 真、「中空ファイバー構造を持つ導電性ダイヤモンド多孔質体の作製と電気化学特性評価」、2010年電気化学秋季大会(2010. 9. 2-3) 神奈川工科大学
- ⑤ 近藤剛史、「ダイヤモンドの表面機能化とその電気化学応用」(受賞講演)、電気化学会第77回大会(2010. 3. 29-31) 富山大学五福キャンパス

- ⑥ 近藤剛史、児玉泰孝、湯浅 真、「導電性ダイヤモンド中空ファイバーウールの作製と電気化学特性」、電気化学会第77回大会(2010. 3. 29-31) 富山大学五福キャンパス
- ⑦ 近藤剛史、「ダイヤモンド電極の表面・界面機能化」(依頼講演)、2009年材料技術研究協会討論会/第8回東京理科大学総合研究機構ものづくり・先端計測科学研究部門シンポジウム(2009. 12. 4-5) 東京理科大学野田キャンパス
- ⑧ 児玉泰孝、近藤剛史、湯浅 真、「中空ファイバー構造からなる導電性ダイヤモンド多孔質体の作製と評価」、第23回ダイヤモンドシンポジウム(2009. 11. 18-20) 千葉工業大学
- ⑨ Takeshi Kondo, Yasutaka Kodama, Sangchul Lee, Takeshi Kawai, Makoto Yuasa, “Fabrication and Electrochemical Properties of Conductive Diamond Hollow Fiber Membranes” (依頼講演), The 16th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME' 16) (2009. 9. 26-28) Changchun, China
- ⑩ Takeshi Kondo, Sangchul Lee, Takeshi Kawai, “Electrochemical Properties of BDD Hollow Fiber Membranes”, 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2009) (2009. 9. 6-10) Athens, Greece

〔その他〕

近藤剛史、「ダイヤモンドをベースとする機能材料の創製」(依頼講演)、JST Innovation Bridge 東京理科大学研究シーズ発表会(2010. 3. 16) 秋葉原コンベンションホール

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 剛史 (KONDO TAKESHI)
東京理科大学・理工学部・助教
研究者番号：00385535

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：