

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560807

研究課題名(和文)カーボンナノウォールの構造制御による物性とその応用に関する研究

研究課題名(英文)Structure control of carbon nanowalls and its physical properties and applications

研究代表者

橘 勝 (TACHIBANA, MASARU)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：80236546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究における主な成果は下記の3つにまとめられる。(1)ドメインサイズの異なるカーボンナノウォール(CNW)を用いることによって、それに担持されるPt粒子のサイズを制御できることがわかった。その酸素還元反応(ORR)活性は市販触媒よりも優れていることがわかった。(2)衝撃圧縮急速冷却法によってCNWから透明グラファイトタイルといった新規材料の創製に成功した。(3)プラズマ化学気相蒸着法によってカーボンアロイ触媒の開発に成功した。特に、リニアスイープボルタモグラフにおける開始電圧は0.85 Vを超え、世界最高レベルのORR活性を得た。

研究成果の概要(英文)：Main three achievements in this work are as follows. (1) We found that the particle size of Pt supported on CNWs (Pt/CNW) depends on the domain size. In addition, it should be noted that the oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pt/CNW is higher compared with that of commercial available T-Pt/CB even with smaller Pt particle size. (2) We found that transparent graphitic tiles are synthesized from CNWs by shock compression and rapid quenching. It is suggested that the transparent tile is a mixture of amorphous diamond and superhard graphitic material with the transparency. (3) We developed nitrogen-doped carbon alloy catalysts by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition. The onset voltage exhibiting the ORR activity exceed 0.85 V which correspond to highest one in this field.

研究分野：材料科学

キーワード：カーボンナノウォール ナノグラファイト 燃料電池 プラズマCVD 白金代替触媒 酸素還元反応 白金電極触媒

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。この CNW は図1のように“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。研究代表者は、前回の基盤研究(C)の主な成果として、世界に先駆け CNW を電極に用いたリチウムイオン二次電池および燃料電池において良好な特性を得た。これは CNW の特異な構造を実証するとともに、実用化研究を一気に加速させるものと期待される。

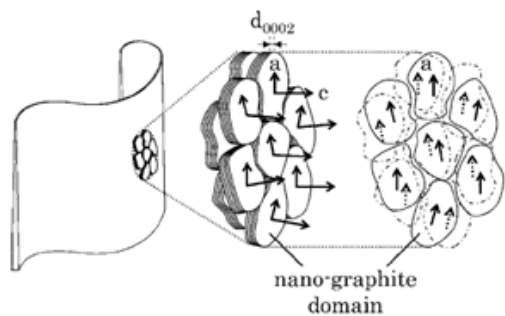


図1 CNW の構造モデル

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究代表者の CNW に関する先導的研究をさらに発展させるために、下記に示す3つを主な目的として研究を行った。(1) CNW の形状や構造と電極特性との相関を明らかにして、さらなる性能の向上を目指す。さらに、(2) CNW の構造上の特徴を活かした新たなカーボン材料の創製も行う。特に、(3) 窒素ドーピングによる貴金属を用いない触媒カーボン材料の生成を目指した。

3. 研究の方法

(1) CNW は Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> の流量を変化させ DC プラズマ CVD 法により作製した。また、ラマン分光測定法により CNW のドメインサイズを算出し、XRD により Pt 粒子サイズを算出した。また、サイクリックボルタンメトリー法によりアノード反応 (水素酸化反応) の活性評価を行い、リニアスイープボルタンメトリー法により、カソード反応 (酸素還元反応: ORR) の活性評価を行った。

(2) これまでの CNW の成長過程の観察から、成長時の局所的な高圧状態の形成が最終的な CNW の形態や構造を左右していることがわかってきた。そこで本研究では、高圧下での CNW の構造変換といった基礎物性の理解を目的とした。高圧実験では、衝撃圧縮急速冷却による CNW の構造変換の詳細を調べた。

(3) 先行研究において、カーボン材料への窒素および金属のドーピングは、主に化学反応や化学的な後処理によるウエットプロセスによって行われてきた。一方で、研究代表者の手法は、CNW の生成時に使用するプラズマ CVD 装置を用いたいわゆるドライプロセスによって行われた。具体的には、窒素ドーピングはプラズマ中に窒素ガスを導入することによって行われ、金属ドーピングはスパッタリングを利用して行われた。

4. 研究成果

(1) CNW のドメインサイズの減少に伴い、Pt 粒子サイズが減少し、水素酸化反応の活性評価を示す Pt の電気化学的有効比表面積 (ECSA) [m<sup>2</sup>/g] が増加傾向を示した。さらに、ORR 活性評価を示す Mass Activity [A/g] も増加傾向を示した (図2および表1参照)。つまり、Pt 粒子サイズ、ECSA、Mass Activity はドメインサイズに依存していることがわかった。ドメインサイズを小さくすることで、燃料電池の反応において律速となっている、ORR 活性を示す Mass Activity が増加することがわかった。また、これらの活性は一般のケッチェンブラック上に担持された同じサイズの Pt 触媒より高い活性を示した。このことは Pt 担体としての CNW はより触媒能を高める効果を持つことを示している。今後の燃料電池電極の実用化に向けて有望な材料であることを示唆される。

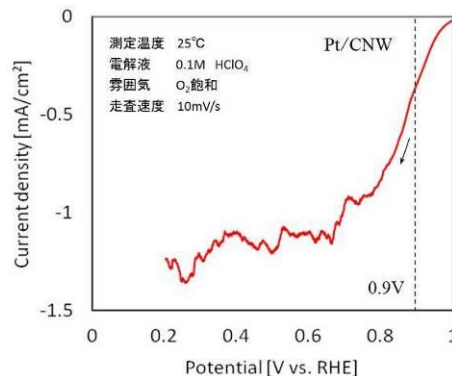


図2 Pt/CNW のリニアスイープボルタモグラム

表1 Pt/CNW の質量活性 (市販触媒: T-Pt/CB)

試料	質量活性 [A/g-Pt]
Pt/CNW 18 wt%	14.5
T-Pt/CB 45.7 wt%	10.8

(2) 50 GPa 以下の衝撃圧縮から回収されたサンプルでは、特に色の変化は観察されず、黒色を示した (図 3 参照)。また、その構造は、CNW の特異な構造が壊れ、アモルファスカーボンのようになることが分かった。一方、注目されることは、57 GPa 以上の衝撃圧縮から回収されたサンプルでは、透明なタイル状の物質が支配的に観察された (図 3 参照)。ラマン分光法や電子エネルギー損失分光のスペクトルの特徴から、スーパーハードグラファイト (SG) と呼ばれている新物質に非常に良く似ていることがわかった。

同様の観点から、静水圧高温高压実験による CNW の構造変換を調べた。結果として、衝撃圧縮とは異なり立方晶ダイヤモンドへの構造変換が観察された。これはグラシーカーボン等の非晶質カーボンから立方晶ダイヤモンドへの構造相転移と類似している。このように、静水圧実験では出発物質の違いによる合成物の違いは表れないが、衝撃圧縮のような動的な一軸加圧では出発物質による合成物の違いがより顕著に表れることがわかった。この結果は、炭素材料の構造相転移プロセス解明に新たな知見を与えると考えられる。

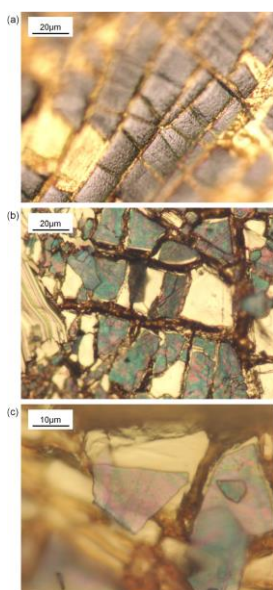


図 3 衝撃圧縮によって生成されたグラファイトタイル (a) 55 GPa, (b) 67 GPa, (c) (b)の薄い部分

(3) 窒素ドープの CNW が、開始電圧 0.8 V 以上といった高い触媒活性を示すことを明らかにした (図 4 参照)。そのメカニズムを明らかにするために、組成、構造、電子状態を各種機器分析より評価した。結果としては、窒素以外に微量の鉄の導入が触媒活性の促進に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。この CNW に配位した鉄-窒素の組成、構造、電子状態の解明は触媒活性のメカニズムの理解に向けた最重要課題となる。

また、実用化に向けた応用研究として、これまで燃料電池電極作製には、生成した窒素ドープの CNW を一度基板から剥がして電極作製を行っていた。そこで本研究では、実用化に向けて、カーボンメッシュの電極に直接窒素ドープの CNW を生成して、これを剥がすことなくそのまま電極として利用する手法の開発を行った。結果として、窒素ドープの CNW のカーボンメッシュへの直接生成とその高い ORR 活性の観測にも成功した。また、その開始電圧は、窒素ドープの CNW を基板から剥がして作製した電極とほぼ同じ性能であった。この ORR 活性の評価に加え、最終的な電池としての性能 (電流-電圧特性) を評価し、実用化に向けた基礎データの構築を行った。

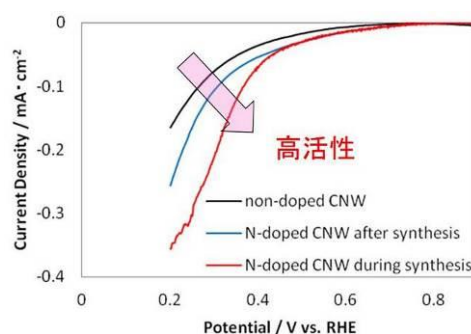


図 4 窒素ドープ CNW のリニアスイープボルタモグラム

## 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 7 件)

(すべて査読有り)

- ① Shiyo Morisako, Marina Tsujimoto, Hidenobu Murata, Masaru Tachibana, Synthesis of graphene films on Cu foils by thermal annealing without a carbon-containing chemical flow, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* (in press)
- ② Kyohei Kato, Kunichi Miyazawa, Hidenobu Murata, Masaru Tachibana, Pressure-induced transformation of ferrocene-doped C60 nanosheets fabricated by liquid-liquid interfacial precipitation method, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* (in press)
- ③ Nagisa Hosoya, Yosuke Akaho, Miki Inoue, Satyaprakash Sahoo, and Masaru Tachibana, Temperature dependence of the Raman spectra of polycrystalline graphene grown by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 023108-1-5(2014)  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4890388>

- ④ Kana Osonoe, Ryosuke Kano, Kun'ichi Miyazawa, Masaru Tachibana, Synthesis of C70 two-dimensional nanosheets by liquid-liquid interfacial precipitation method, *J. Cryst. Growth* **401**, 458-461 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.056>
- ⑤ Kun'ichi Miyazawa, Ryota Kuriyama, Shuichi Shimomura, Takatsugu Wakahara and Masaru Tachibana, Growth and FIB-SEM analyses of C60 microtubes vertically synthesized on porous alumina membranes, *J. Cryst. Growth* **388**, 5-11 (2014). (IF:1.603) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.009>
- ⑥ Kazutaka Nakamura, Toshiyuki Atou, Keisuke Niwase, Kazutaka G. Nakamura, Akihiko Yoshimura, Makoto Tanimura, Ken-ichi Kobayashi, and Masaru Tachibana, Transparent graphitic tiles synthesized from carbon nanowalls by shock compression and rapid quenching, *J. Appl. Phys.* **113**, 044313-1-5 (2013). (IF:2.220)
- ⑦ K. Miyazawa, C. Hirata, R. Kano, T. Wakahara, H. Takeya, T. Yamaguchi, Y. Takano, J. Tang, Y. Lin and M. Tachibana, Structural characterization of the C60 nanowhiskers heat-treated at high temperatures for potential superconductor application, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **38** [4], 517-520 (2013).

[学会発表] (計3件)  
(国際会議の招待講演のみ記載)

- ① Masaru Tachibana, Potential Applications of Carbon Nanowalls for Energy Devices, 2014 EMN Spring meeting (Energy Material Nanotechnology), 2/27-3/2, 2014, Red Rock Casino Resort and Spa, Las Vegas, NV, USA
- ② Masaru Tachibana, Structural features of Carbon Nanowalls and their Potential Applications in Energy Devices, International Union of Materials Research Societies (IUMRS), International conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), September 23(Sun)-28(Fri), 2012, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan
- ③ Masaru Tachibana, Structural characterization of carbon nanowalls and its potential applications in energy devices, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

(STAC-6), June 26 - 28, 2012 in Yokohama, Japan.

[図書] (計2件)  
(洋書のみ記載)

- ① Masaru Tachibana, Structural Characterization of Carbon Nanowalls and their Potential Applications in Energy Devices, "Two dimensional carbon: Fundamental properties, synthesis, characterization, and applications", Editors Yihong Wu, Zexiang Shen, Ting Yu, Chapter 6, pp.121-152, Pan Stanford Publishing (2014)
- ② Masaru Tachibana, Characterization of laser-induced defects and modification in carbon nanotubes by Raman spectroscopy, "Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes", edited by S. Suzuki, Chapter 2, pp. 31-52, InTech (2013).

[産業財産権]  
○出願状況 (計2件)

名称：酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池  
発明者：吉村 昭彦、松尾 貴寛、河口 紀仁、義久 久美子、橘 勝、シン ソクチョル  
権利者：横浜市立大学、IHI  
種類：特許  
番号：特願 2013-021911  
出願年月日：平成 25 年 2 月 7 日  
国内外の別：国内

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：横浜市立大学、IHI  
種類：特許  
番号：特願 2012-034071  
出願年月日：平成 24 年 2 月 20 日  
国内外の別：国内

○取得状況 (計3件)

名称：リチウムイオン電池用負極材料及びそれを用いた急速充放電型リチウムイオン電池  
発明者：橘勝、棚池修  
権利者：横浜市立大学、産業技術総合研究所  
種類：特許  
番号：特許第 5412638 号  
出願年月日：2008 年 6 月 27 日  
取得年月日：2013 年 11 月 22 日  
国内外の別：国内

名称：フラーレン細線の製造方法  
発明者：宮澤薫一/加藤良栄/中村耕平/木塚

徳志/橘勝

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許登録第 5099310 号

出願年月日：2006 年 9 月 14 日

取得年月日：2012 年 10 月 5 日

国内外の別：国内

名称：フラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶及びその製造方法

発明者：橘勝、宮澤薫一、須賀唯知

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：8246926

出願年月日：2005 年 2 月 14 日

取得年月日：2012 年 8 月 21 日

国内外の別：米国

[その他]

ホームページ等

<http://tachibanalab.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