

明 細 書

発明の名称：金属を担持するナノグラファイトの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属を担持するナノグラファイトの製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノウォール（CNW）は、湾曲したシートが基板上に直立した形状の二次元カーボン材料である。このカーボンナノウォールは、結晶性の良い結晶子で構成されている（例えば、非特許文献1参照）。

[0003] カーボンナノウォールは、その構造に由来する比表面積の大きさから、金属担体としての応用が期待されている。金属担体のカーボン材料を応用した燃料電池の電極の研究が進められており、カーボンナノウォールも燃料電池の電極として利用する研究が進められている。具体的には、カーボンナノウォールに白金を担持させることで、燃料電池の電極に利用することができる。

[0004] 従来、カーボン材料に均一に分散して白金を担持させるため、水溶液中にカーボン材料と白金の前駆体を分散させ、還元によってカーボン材料に白金を担持させる方法が一般的に用いられてきた。一方、カーボンナノウォールは、基板上に幅よりも高さが長い高アスペクト比で形成されるものであるため、基板に近い底部まで均一に分散させて白金を担持させることが困難な問題がある。

[0005] したがって、例えば、超臨界CO₂に溶解させた白金化合物をカーボンナノウォールと接触処理し、300～800℃に加熱して、カーボンナノウォール表面に析出させることが検討されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-273613号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1: K. Kobayashi、他6名、「Nanographite domains in carbon nanowalls」、J. Appl. Phys、2007年、101、094306-1、3頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載される技術では、超臨界流体を扱う為の装置が必要となり、装置が複雑化し、簡単に実現することは困難である。

[0009] 上記課題に鑑み、本発明は、容易な処理で実現する、金属を担持するナノグラファイトの製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、基板上に形成されたカーボンナノウォールを利用してカーボンナノウォールより微小な1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片を生成するステップと、生成されたカーボンナノウォール片が分散する液体に、担持させる金属を混合するステップと、カーボンナノウォール片及び金属を含む液体に還元剤を注入し、カーボンナノウォール片に金属を担持させるステップとを備える。

[0011] また、請求項2の発明は、カーボンナノウォール片を生成するステップでは、前記基板からカーボンナノウォールを剥離するステップと、剥離したカーボンナノウォールを粉砕するステップとを備える。

[0012] また、請求項3の発明は、金属を混合するステップでは、白金を混合する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、容易な処理で金属を担持するナノグラファイトを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]カーボンナノウォール及びナノグラファイトの構造を説明する概略図である。

[図2]ナノグラファイトの生成を説明する概略図である。

[図3]カーボンナノウォール片のSEM像の一例である。

[図4]カーボンナノウォール片のSEM像の他の例である。

[図5]カーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルの一例である。

[図6]カーボンナノウォール及びカーボンナノウォール片のサイクリックボルトモグラムの一例である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施形態に係る金属を担持するナノグラファイトの製造方法では、基板上に形成されたカーボンナノウォールを利用してカーボンナノウォールより微小な1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片を生成するステップ（ステップ1）と、生成されたカーボンナノウォール片が分散する液体に、担持させる金属を混合するステップ（ステップ2）と、カーボンナノウォール片及び金属を含む液体に還元剤を注入し、カーボンナノウォール片に金属を担持させるステップ（ステップ3）とを備えている。

[0016] カーボンナノウォール2aは、図1（a）に示すように、複数のナノグラファイト2bで構成されている。ここで、カーボンナノウォール2aを粉砕した場合、図1（b）に示すように、複数のカーボンナノウォール片2cとなる。このカーボンナノウォール片2cも、複数のナノグラファイト2bで構成されている。仮に、このカーボンナノウォール片2cをさらに粉砕した場合、ナノグラファイト2b単体を得ることができる。すなわち、カーボンナノウォール2aより微小なグラファイト構造の物質としては、ナノグラファイト2b単体と複数のナノグラファイト2bで構成されるカーボンナノウォール片2cとがある。

[0017] （ステップ1）

はじめに、図2を用いて、カーボンナノウォール2aから金属を担持させるナノグラファイトを生成する処理（ステップ1）の一例について説明する。このカーボンナノウォール2aは、シリコン（Si）基板1等の基板上に

プラズマCVD等の方法で生成することができる。シリコン基板1には、複数のカーボンナノウォール2aが密集して配置されている。

[0018] まず、図2(a)に示すようにシリコン基板1上に形成される複数のカーボンナノウォール2aを、図2(b)に示すように、スクレーパ3によって剥離する。図2(b)及び図2(c)に示すように、シリコン基板1から剥離されたカーボンナノウォール2aは、非帯電ケース4の中に集められる。

[0019] 図2(c)に示すようにシリコン基板1上のカーボンナノウォール2aが全て剥離されて非帯電ケース4に集められると、カーボンナノウォール2aは、粉碎手段によって圧搾粉碎され(図示せず)、1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片を生成する。ナノグラファイトはカーボンナノウォール2aを構成する物質であって、カーボンナノウォール2aと同様グラファイト構造を有するが、カーボンナノウォール2aよりもサイズが小さい物質である。

[0020] なお、カーボンナノウォール片の生成方法については、上述したシリコン基板1からの剥離と粉碎とを別々に行なう方法に限定されず、シリコン基板1からカーボンナノウォール2aを剥離すると同時に、粉碎する方法を採用してもよい。

[0021] (ステップ2)

次に、カーボンナノウォール片が分散する液体に担持させる金属を混合する処理(ステップ2)の一例について説明する。まず、ステップ1の処理で得られたナノグラファイトを、蒸留水等の液体に分散させる。その後、カーボンナノウォール片が分散される液体中に、白金前駆体等の金属を混合させる。

[0022] ここで、カーボンナノウォール片及び金属の混合に利用する液体には、蒸留水その他、イオン交換水等の不純物が除かれた純水を利用することができる。また、蒸留水に混合する金属としては、例えば、白金前駆体である塩化白金酸六水和物を利用することができるが、その他、カーボンナノウォール片の用途に応じて選択することができ、ニッケル等の金属であってもよい。

[0023] (ステップ3)

続いて、カーボンナノウォール片に金属を担持させる処理（ステップ3）について説明する。ここでは、カーボンナノウォール片及び金属を含む液体に還元剤を注入し、カーボンナノウォール片に白金を担持させる。例えば、還元剤としては、ホルムアルデヒドを利用することができる。

[0024] 上述したように、実施形態に係る金属を担持するナノグラファイトの製造方法は、カーボンナノウォールから生成された1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片と金属を液体中で混合し、還元を利用して容易に実現することができる。

[0025] なお、例えば、金属担体のカーボン材料を電極に利用する場合、電極となる金属箔、カーボンペーパー等に塗布する。したがって、仮にカーボンナノウォールを利用する場合であっても、基板に配置されるカーボンナノウォールを加工せずに電極とすることはできない。したがって、実施形態に係る製造方法のように、先にカーボンナノウォール片を生成し、このカーボンナノウォール片に金属を担持させることで、最終的には同様の効果をもつ金属担体のカーボン材料を容易な処理で製造することができる。

[0026] 製造処理を容易にするのに加え、カーボンナノウォールをより微細なカーボンナノウォール片とすれば、カーボンナノウォールと比較して白金の担持量が増加するとともに、担持した白金の表面積の合計が大きくなる。したがって、例えば、電極材料とした場合の性能も向上する。

[0027] 〈実施例〉

続いて、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ のシリコン基板上に生成したカーボンナノウォールを用いてカーボンナノウォール片を生成した実施例について説明する。ここで、基板温度約 500°C 、放電電流 70 A 、ガス流量 $\text{Ar} : 80 \text{ sccm}$ 、 $\text{H}_2 : 10 \text{ sccm}$ 、 $\text{CH}_4 : 10 \text{ sccm}$ 、反応時圧力 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、反応時間 360 min の条件下での生成が3回繰り返され、合計約 100 mg のカーボンナノウォールが得られた場合を例に説明する。

[0028] 図3及び図4は、得られた約 100 mg のカーボンナノウォールを図2を

用いて上述した方法でシリコン基板から剥離し、手動によって粉砕して得られたカーボンナノウォール片のSEM像の一例である。具体的には、図3は、メノウ乳鉢及び乳棒を利用して手動で5分間粉砕して得られたカーボンナノウォール片のSEM像であって、図4は、同様に手動で20分間粉砕して得られたカーボンナノウォール片のSEM像である。なお、図4(a)と図4(b)とは同様のカーボンナノウォール片を観察した画像であるが、拡大率が異なっている。

[0029] 図3の画像と図4の画像とを比較すると、粉砕時間を長くした場合には、より微細なカーボンナノウォール片が得られることが分かる。なお、粉砕前のカーボンナノウォールの平均サイズは、 $18\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m} \times \text{数nm}$ 、図4にカーボンナノウォール片の平均サイズは、 $5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m} \times \text{数nm}$ であった。ここで、ナノグラファイトのサイズは得られたカーボンナノウォール片のサイズよりもさらに微小であるため、カーボンナノウォール片もナノグラファイトで構成されることになる。

[0030] また、図5に、シリコン基板上のカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトル(図5(a))と、粉砕されて得られたカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトル(図5(b))とを示している。図5において、縦軸はラマン散乱強度(Intensity)、横軸はラマンシフト(Raman Shift)としている。

[0031] カーボン材料は、ラマン散乱スペクトルに現れるD-band(1350cm^{-1} 付近)とG-band(1580cm^{-1} 付近)の2つのピークを用いて得られるD-bandに対するG-bandの強度比 I_D/I_G と、G-bandの半値幅 W_G とを用いて結晶性を評価することができる。この場合、結晶性が低下するほど、 I_D/I_G の値は大きくなり、 W_G の値も大きくなる。

[0032] 図5(a)に示すシリコン基板上のカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルでは、D/Gが約1.7であり、 W_G が約32であった。また、図5(b)に示すラマン散乱スペクトルは、カーボンナノウォールを20分粉砕して得られたカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルであって、 I_D/I_G

I_G が約1.4であり、 W_G が約32であった。

[0033] すなわち、図5に示すラマン散乱スペクトルからは、粉碎前（カーボンナノウォール）と粉碎後（カーボンナノウォール片）で I_D/I_G と W_G に大きな変化はないため、粉碎によって得られたカーボンナノウォール片もカーボンナノウォールの結晶構造は破壊されていないことがわかる。

[0034] なお、図5（a）に示すスペクトルは、3回繰り返されることで得られた3種のサンプルの平均のスペクトルである。また、図5（b）に示すスペクトルは、3種のサンプルを混合して粉碎して得られたカーボンナノウォール片のスペクトルである。

[0035] 続いて、図6に、カーボンナノウォールに白金を担持させた場合のサイクリックボルタモグラム（図6（a））と、カーボンナノウォール片に白金を担持させた場合のサイクリックボルタモグラム（図6（b））とを示している。この、サイクリックボルタモグラムは、電流密度（Current density）と電極電位（Potential）を用いて電極材料を評価するものである。

[0036] 図6（a）に示す基板から剥離したカーボンナノウォールの特性を表すサイクリックボルタモグラムから得られた電気化学的実有効表面積（ECSA：electrochemical active surface areas）は26.7 [$\text{m}^2/\text{g-Pt}$]となる。また、図6（b）に示すカーボンナノウォールを20分粉碎して得られたカーボンナノウォール片の特性を表すサイクリックボルタモグラムから得られたECSAは53.5 [$\text{m}^2/\text{g-Pt}$]となる。

[0037] これによれば、カーボンナノウォールに白金を担持させた場合よりも、カーボンナノウォール片に白金を担持させた場合のほうが、担持された白金の表面積が大きくなることが分かる。したがって、電極として使用する場合には、カーボンナノウォールよりカーボンナノウォール片に白金を担持させた方が高性能な電極となることが分かる。

[0038] 以上、実施形態を用いて本発明を詳細に説明したが、本発明は本明細書中に説明した実施形態に限定されるものではない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載及び特許請求の範囲の記載と均等の範囲により決定されるもの

である。

符号の説明

- [0039]
- 1 シリコン基板
 - 2 a カーボンナノウォール
 - 2 b ナノグラファイト
 - 2 c カーボンナノウォール片
 - 3 スクレーパー
 - 4 非帯電ケース

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に形成されたカーボンナノウォールを利用してカーボンナノウォールより微小な1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片を生成するステップと、
- 生成されたカーボンナノウォール片が分散する液体に、担持させる金属を混合するステップと、
- カーボンナノウォール片及び金属を含む液体に還元剤を注入し、カーボンナノウォール片に金属を担持させるステップと、
- を備えることを特徴とする金属を担持するナノグラファイトの製造方法。
- [請求項2] カーボンナノウォール片を生成するステップは、
- 前記基板からカーボンナノウォールを剥離するステップと、
- 剥離したカーボンナノウォールを粉砕するステップと、
- を備えることを特徴とする請求項1に記載の金属を担持するナノグラファイトの製造方法。
- [請求項3] 金属を混合するステップでは、白金を混合することを特徴とする請求項1又は2に記載の金属を担持するナノグラファイトの製造方法。