

電子移動機能アトムサイトの室温構造制御

研究代表者

村越 敬 北海道大学大学院理学研究院化学部門

共同研究者

池田勝佳 北海道大学大学院理学研究院化学部門

保田 諭 北海道大学大学院理学研究院化学部門



1. 研究の背景と達成目標

酸素還元反応の触媒活性点となる異種元素構造などを自在導入するナノカーボン材料創出の基礎技術を確認する。従来の高温合成プロセスで課題であった熱ゆらぎによる異種元素置換・欠陥構造制御の困難さを克服するため、熱ゆらぎが少ない室温下における電気化学合成法を用いて、ナノカーボン構造自在構築技術を開発する。顕微ラマン振動分光や走査型プローブ顕微鏡等により、上記手法で合成されたカーボン材料の幾何構造や触媒活性点となる異種元素置換構造、その酸素還元能について検証を行い、得られた知見を合成条件にフィードバックする。これにより、燃料電池のカソード触媒に必須な四電子酸素還元反応を可能とするナノカーボン構造創出のための技術を確認する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・酢酸の電気化学還元により単層カーボンナノチューブの合成に成功。
- ・イオン液体中での四塩化炭素の電気化学還元により高収率のカーボン合成に成功。
- ・鎖状 sp^2 炭素結合からなるポリアセチレンや、環状 sp^2 炭素結合からなるグラフィティックカーボンの選択生成法も開発し、カーボン材料の自在構造制御技術を確認。

以上の結果は、燃料電池カーボン触媒の新しい低コスト・高効率化デザイン技術となり、将来のエネルギー産業への波及効果が期待される。また、学術的にも電気化学プロセスによりカーボン結合を制御する試みは斬新であり、カーボン分野のさらなる発展へ貢献するものと考えられる。

3. 研究成果

酢酸水溶液中で電気化学還元をすることで、室温・溶液中で単層カーボンナノチューブ(SWNT)が生成することを明らかにした。参照電極、対極にはそれぞれ Ag/AgCl、Pt を用い、作用極には原子レベルで平坦な Au(111)ファセット面を有する Au 電極を適応した。SWNT 生成のため、金属電析プロセスにより SWNT の成長に最適な 1nm 程度の Ni ナノ微粒子を Au 電極表面上に電析した。この Ni ナノ微粒子を担持した Au 電極を用い酢酸水溶液中において、カソード分極によりカーボン電析を行った。酢酸共存下では酢酸の電気分解由来の大きなカソード電流が流れ(図 1(a))、ラマン分光測定において SWNT 特有のラマンスペクトルが観察されるだけでなく、AFM 測定においても明瞭な直径 1nm 程度の筒状構造が観察された(図 1(b))。以上、電気化学プロセスにより、室温・溶液中で SWNT の合成が可能であることを初めて明らかにした。さらに構造制御性に関

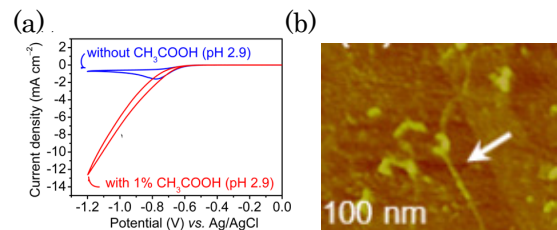


図 1.(a) 1 % 酢酸を含む 0.1M Na_2SO_4 水溶液中における Au 電極のサイクリックボルタモグラム. (b) Ni ナノ微粒子担持 Au 電極上で酢酸の電気化学還元反応により生成した SWCNT の AFM 像.

図 1.(a) 1 % 酢酸を含む 0.1M Na_2SO_4 水溶液中における Au 電極のサイクリックボルタモグラム. (b) Ni ナノ微粒子担持 Au 電極上で酢酸の電気化学還元反応により生成した SWCNT の AFM 像.

する知見を得るため、炭素源分子にギ酸、酢酸、プロピオン酸を用いて置換基効果について検証を行った。その結果、炭素源分子の置換基の炭素数が増加するとカルボキシル基への電子供与性が強くなることでカーボンの還元重合が抑制され、環状 sp^2 炭素結合からなるグラフィティックカーボン生成が抑制されるのが明らかとなった。この結果は、カーボン生成の基礎的反応機構に関する知見を得ることができた。

これら水溶液中での酢酸の電気化学還元反応プロセスは、プロトンの電気化学還元反応の競合により、収量が低いことが課題であった。さらなるカーボン材料の収量増加を目指し、プロトンの電気化学還元反応を抑制可能な非水溶液溶媒中における合成プロセスの開発を行った。作用極には Ni 基板を、溶媒にはイオン液体、炭素源には四塩化炭素を用いて電気化学還元を行った。その結果、Ni 基板表面上には明瞭な茶黒色の薄膜が形成し(図 2)、ラマン分光測定からグラフィティックカーボンが生成することを明らかにした。また、溶液中に微量な水分が混在する場合には四塩化炭素と水の混合還元反応が誘起し、ポリアセチレンが生成することも示した。以上、イオン液体中での四塩化炭素の電気化学還元により高収量のカーボン材料合成が可能であること、鎖状 sp^2 炭素結合からなるポリアセチレンや環状 sp^2 炭素結合のグラフィティックカーボンを選択合成可能であることも示した。これらの結果は、熱揺らぎが少ない室温・溶液下で炭素結合を自在に制御されたカーボン構造を作り出す基礎的知見および技術であり、酸素還元触媒活性点導入のためのカーボン材料創出の礎となるものである。

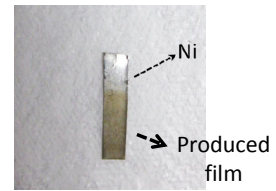


図 2. イオン液体中での四塩化炭素の電気化学還元により生成したカーボンフィルム。

4. 今後の展開

上記技術を発展させ、触媒活性点となる窒素やリン、硫黄などの異種元素をカーボン内にドーブする電気化学合成技術を確認し、現状の燃料電池カソード触媒と同等の四電子酸素還元反応特性を持つドーブカーボン触媒を創出する技術を確認する。本研究法による触媒電極が実現すれば、貴金属を使わない安価な高性能燃料電池用電極触媒の開発が可能となり、新しい環境・エネルギー産業の創出が実現するとともに、日本の経済とその発展、持続的発展性のある社会の実現に大きく貢献するものと期待される。

5. 発表実績

【論文】

1. M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi, "Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube," *Nature Photonics* in press(2013).
2. M. Takase, H. Nabika, S. Hoshina, M. Nara, K. Komeda, R. Shito, S. Yasuda, K. Murakoshi "Local Thermal Elevation Probing of Metal Nano Structure during Laser Illumination utilizing Surface-enhanced Raman Scattering from Single-Walled Carbon Nanotube," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 4270-4274 (2013).
3. T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, K. Murakoshi "Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009-1014 (2012).
4. A. Shawky, S. Yasuda, and K. Murakoshi, "Room-temperature synthesis of single-wall carbon nanotubes by an electrochemical process" *Carbon*, 50, 4184-4191(2012).

【特許】

村越敬、保田諭、アハマドシャウキィ、“カーボンナノチューブの製造方法”、北海道大学、特許、PCT/JP2011/055689 平成 23 年 3 月 10 日