

整理番号	H27-J-139	報告者氏名	徳留 靖明
------	-----------	-------	-------

研究課題名

表面微細構造を有するカーボンを用いた親水性インク材料の開発

<代表研究者> 機関名：大阪府立大学 職名：准教授 氏名：徳留 靖明

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

親水化カーボン材料は、水系インク・水系キャパシタへの応用が期待されておりその開発が広く求められている。従来のカーボン親水化プロセスは化学的表面処理を伴うため、親水化と引き換えにカーボンの表面機能が犠牲となってきた。本研究では、「材料表面のラフネスが表面濡れ性を変化させること」に着目し、ナノ/メソ微細構造を有する親水化カーボン材料の作製をおこなった。

これまでの申請者らの研究の中で、特異なナノ構造体を導入することでカーボンが親水化することを確認している。一方で、これら構造体はアモルファスカーボンから構成されており、カーボンの **intrinsic** な特性を生かしたインクの物理的・化学的特性の向上には、ナノカーボンのグラファイト化およびグラフェン化が望まれる。

本研究では、金属蒸着膜を触媒として種々の熱処理条件下におけるカーボンの結晶化をおこない、ナノ構造を有するカーボン系材料の作製を試みた。前駆体アモルファスカーボンに対して適切な膜厚の金属触媒 (Ni および Cu) を蒸着し熱処理することで金属を触媒としてカーボンがグラファイト化することを明らかにした。また、金属触媒粒子の過度の粒成長とカーボンの燃焼の両者を抑制することで、メソ構造を保持した上でのカーボンのグラファイト化に成功した。

研究の中では異なるアプローチでの材料合成もおこなった。層状水酸化物結晶の層間にカーボン原料をインターカレートし、それを前駆体として用いて不活性雰囲気中で熱処理することで、カーボン/金属ナノコンポジット材料を得ることに成功した。得られたナノコンポジット中のカーボンと金属の比率は層間に取り込ませる有機分子の分子量に応じて変化した。このような材料系は、ナノ構造を有する結晶化カーボン材料の合成に利用可能であるだけでなく多孔性触媒としての利用も期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

1. （口頭発表）徳留靖明・森本剛司・樽谷直紀、Pedro D. VAZ・Calra D. NUNES、Vanessa PREVOT、高橋雅英、「層状複水酸化物ナノクラスターの合成とナノ触媒特性評価」、第 29 回 日本セラミックス協会秋季シンポジウム（2016 年 9 月 7～9 日、広島大学）
2. （口頭発表）寄能大佑・徳留靖明・高橋雅英、「Co-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の合成」、第 29 回 日本セラミックス協会秋季シンポジウム（2016 年 9 月 7～9 日、広島大学）
3. （ポスター発表）樽谷直紀・徳留靖明・Matias Jobbagy・Federico A. Viva・Galo J. A. A. Soler-Illia、「メソ構造体形成に向けた層状水酸化物ナノ結晶の成長制御」、日本ゾルゲル学会第 14 回討論会（2016 年 8 月 8 日～9 日、早稲田大学）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

水溶媒インク材料は、VOC を発生させないクリーンプロセスに有用であり、ハイテク分野をはじめとして近年注目を集めている。特に、親水化カーボンインクは、水溶媒環境で使用可能な電極材料として応用が期待されている。現状のところ、化学表面処理に基づいた親水化が試みられており、表面へのカルボキシル基の導入や表面酸化がカーボン親水化手法として浸透している[例えば、V. A. Sinani et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3463; C. Eisermann et al., *Powder Technol.*, 2014, 253, 338]。一方で、これら化学的 surface 処理プロセスは、カーボン表面を「改質」することにはよかならず、媒質に対するカーボンの分散性と引き換えにその表面機能が犠牲となる。界面における電子の授受を伴う反応や π 共役系に由来する電気特性は、表面改質により大きく劣化する。本申請研究では、「材料表面のラフネスが表面濡れ性を変化させること」に着目し、ナノ/メソ微細構造の導入によるカーボン親水化を試みる。特に、カーボン系の種々の材料において構造誘起の表面濡れ性が発現するナノ構造形成を試みた。

レゾルシノール、PS-P4VP ($M_n(\text{PS block})=1.60 \times 10^4$ 、 $M_n(\text{P4VP block})=1.50 \times 10^4$) をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、密閉条件で 60°C で 24 時間静置することで前駆体溶液を得た。前駆体溶液を Si 基板上にスピコートすることで得られる薄膜試料を 100°C のパラホルムアルデヒド(PFA)飽和雰囲気中に 4 時間曝露した。これを Ar 雰囲気において 500°C で 1 時間熱処理を行うことによりメソポーラスカーボン薄膜を得た (図 1)。次に、この薄膜に Ni あるいは Cu を $15 \sim 300 \text{ nm}$ 真空蒸着し、Ar、 H_2 雰囲気において $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で $20 \sim 60$ 分保持したのち急冷することでグラフェン化(グラファイト化)を試みた。作製した試料のグラファイト化の程度はラマン分光測定装置を用いて評価した。カーボン材料のラマンスペクトルでのうち、そのうち D バンドと G バンドのピーク強度比 I_D/I_G (R 値)を用いてグラフェン化の程度を評価した。メソポーラスカーボン薄膜を得るための熱処理を前熱処理、メソポーラスグラフェンおよびグラファイトを得るための 2 回目の熱処理を後熱処理と表記する。以下、Cu に対して優れた触媒特性を示した Ni 系に関する結果を以下に示す。

Ni 金属触媒を用いずに後熱処理を行った場合、後熱処理後の R 値は $1.0 \sim 1.3$ の値を示し、メソポーラスグラフェンの過去の報告例における R 値である 0.6 よりも大きい値を示した。このことは、金属触媒を用いずに熱処理をした場合、 SP^3 カーボンの割合が高く、グラファイト化(グラフェン化)の程度が低いことを示している。

Ni を 15 nm 蒸着したカーボン薄膜に対して種々の熱処理を検討しグラファイト化(グラフェン化)を試みた。いずれの熱処理条件においても R 値の変化はみられず、蒸着した金属が触媒として有効に作用していないことが示唆される。後熱処理後の試料から金属をエッチングし表面微細構造を観察した (図 2)。熱処理前にはなかったマクロ孔が熱処理後には観察され、Ni を 15 nm 蒸着したカーボン膜においては、グラフェン化が進行しないだけでなくナノ微細構造も崩壊していることが分かった。

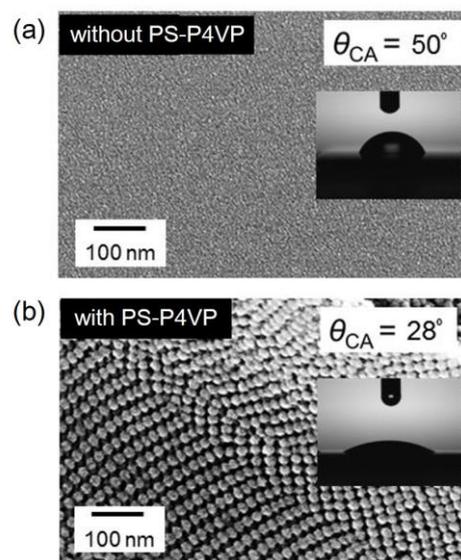


図 1. アモルファスカーボンへのナノ構造の導入による材料表面の構造誘起親水化。(a, b) PS-P4VP の有無によるナノ構造の違いと水の表面濡れ性。

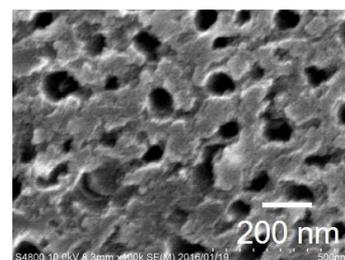


図 2. Ni を 15 nm 蒸着させたカーボン薄膜の後熱処理後 (800°C) の電子顕微鏡写真。

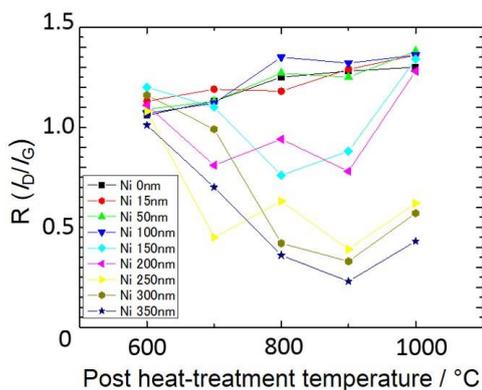


図3. 蒸着するNi膜の膜厚とR値の相関。

カーボン薄膜の膜厚、前熱処理条件、後処理条件、Ni金属膜厚を種々に変更し、得られた材料のR値を評価したところ、Ni金属膜厚がR値の低減に寄与することを見出した。Ni蒸着膜の膜厚を変更した際に得られる試料のR値を図3に示す。図3の結果より、Ni蒸着膜の膜厚を150 nm以上としたときに、R値の低減が見られグラファイト化（グラフェン化）が進行していることが明らかになった。Ni蒸着膜の膜厚を150 nmとして、後処理温度を変化させた場合のラマンスペクトルを図4に示す。熱処理条件の上昇に伴い、アモルファスカーボンの結晶化に由来するピーク半値幅の減少とR値の減少が確認できる。これに加え、700 °C以上の高温熱処理をした場合、sp²カーボンに特徴的な2Dバンドも見られ、結晶化の進行が示唆される。熱処理前後におけるナノ多孔構造の変化を確認するために、Ni蒸着膜厚を150 nmとして800 °Cで20分間後熱処理をおこなった試料の電子顕微鏡観察をおこなった。

図5に(a)後熱処理後、(b)ケミカルエッチングによりNi金属を除去した後のカーボン薄膜の構造、(c)前駆体カーボン薄膜の3種類の電子顕微鏡写真を示す。後熱処理後の膜上には数百ナノメートル程度の金属粒子の凝集体が見られた。これは、後熱処理過程の後期において金属粒子の粗大化が進行したためであると考えられる。一方で、Ni金属をエッチングにより除去すると、メソ構造は崩壊することなく保持されていることが明らかになった。

以上、適切な膜厚を有する金属Niを蒸着し熱処理することに

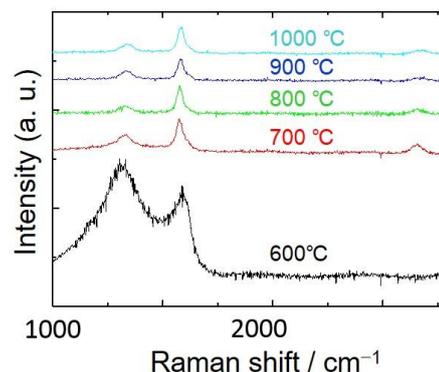


図4. Ni蒸着膜の膜厚を150 nmとして後熱処理をおこなったカーボン薄膜のラマンスペクトル。700 °C以上の熱処理では2Dバンドが見られる(2700 cm⁻¹)。

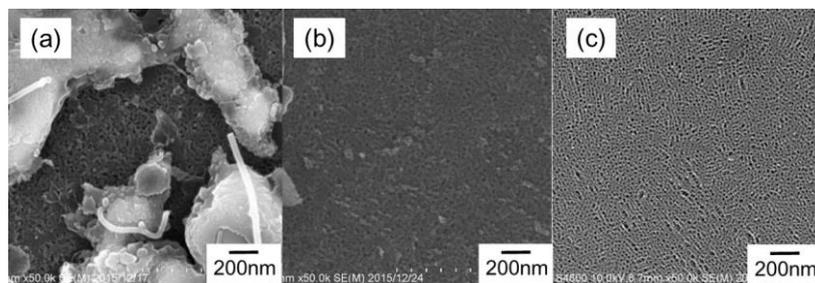


図5. (a) 後熱処理後、(b) ケミカルエッチングによりNi金属を除去後、(c) 前駆体のカーボン薄膜の3種類の電子顕微鏡写真。

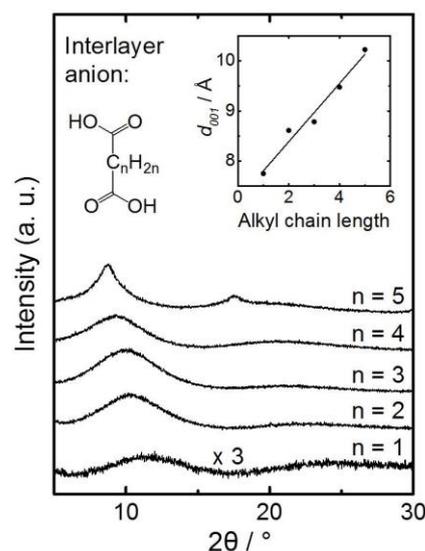


図6. 異なる長さのアルキル鎖を有するジカルボン酸をインターカレートした α -Ni(OH)₂ナノ結晶のXRDパターン。

よって、メソ多孔構造を有する結晶性カーボンの作製に成功した。得られた材料のメソ構造はカーボン前駆薄膜の構造を保持していることから、**図 1** と同等の構造誘起親水化の発現が期待される。今後、これら材料の表面特性を調査することを計画している。

ナノ構造を有するカーボン系材料の合成に向けて上記とは異なるアプローチも試みた。層状水酸化物である $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ の層間に有機分子を導入し不活性雰囲気中熱処理することでカーボン-ニッケルコンポジット及びメソ構造を有するカーボン系材料の合成を試みた。**図 6** に $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ の層間にジカルボン酸

($\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ ($n = 1-5$)) をインターカレートした試料の X 線回折 (XRD) 測定結果を示す。炭素鎖が長くなるにつれて (n が大きくなるにつれて) (003) 回折線は低角にシフトし、結晶層間にジカルボン酸が導入されていることが分かる。一つのアルキル鎖ユニット当たりの d_{003} の増加は 0.58 \AA であり、インターカレートされたアニオンは [001] に対して 62° 傾いた状態で層間に導入されていることが明らかになった。この結晶はその粒子サイズが極めて微細であるため ($< 5 \text{ nm}$)、ナノ構造やマクロ構造を形成するためのナノビルディングブロックとして利用することができる。**図 7** にカルボン酸をインターカレートした層状 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ をナノビルディングブロックとして、ソフトテンプレート法により作製したメソ多孔体の電子顕微鏡写真を示す。層間に挿入するアルキル鎖の種類に関わらずメソ多孔構造が形成することが明らかになった。この手法は組成汎用性が高く、様々なモノ、ジ、トリカルボン酸を結晶層間に取り込んだナノ結晶の合成とそのメソ多孔化が可能であった。

得られた材料を熱処理することによりナノ構造を維持した状態で金属、金属酸化物、金属硫化物、カーボンコンポジットへ変換

することが可能であった。**図 8** に種々のジカルボン酸をインターカレートした後に熱処理することで得られる材料の XRD 測定結果を示す。層間にインターカレートされたジカルボン酸は炭素源として働くため、その種類を変えることで得られる結晶相を変化させることが可能であった。空气中で熱処理すると全ての試料は NiO のメソポーラス薄膜を形成する一方で、不活性雰囲気中熱処理した場合、Ni、Ni/Ni₃C、Ni/C、および Ni₉S₈ が得られた。アルキル鎖の長さを長くなるにつれ材

料中により多くの炭素が取り込まれることになり金属/カーボンコンポジットが得られた。また、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{SH}(\text{COOH})_2$ をインターカレートした場合には金属硫化物が得られた。

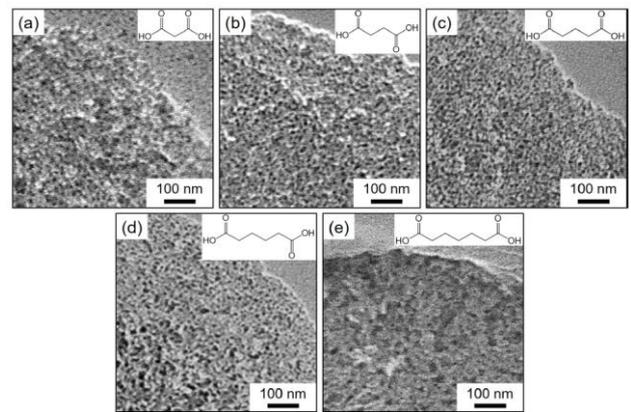


図 7. 種々のジカルボン酸をインターカレートした $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ナノ結晶をビルディングブロックとすることで作製したメソ多孔性材料の電子顕微鏡写真。

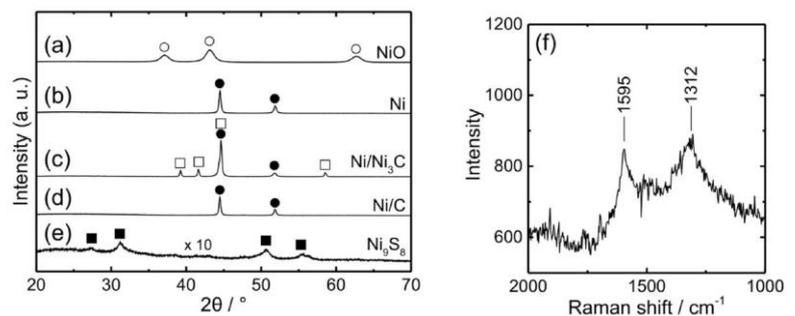


図 8. 種々のジカルボン酸をインターカレートしたナノ結晶性 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ の熱処理後の XRD パターン。(a) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, (b) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, (c) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, (d) $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$, (e) $\text{C}_2\text{H}_3\text{SH}(\text{COOH})_2$. ○: NiO; ●: Ni; □: Ni₃C; ■: Ni₉S₈. (f) (d) のラマンスペクトル; 1312 cm^{-1} (C-C, D band), 1595 cm^{-1} (C-C, G band). (a): 空气中で熱処理, (b-f) 不活性雰囲気中で熱処理。