

一般セッション(ポスター講演) | 6 薄膜・表面：6.2 カーボン系薄膜

2025年3月16日(日) 16:00 ~ 18:00 皿 P09 (森戸記念体育館)

[16p-P09-1~15] 6.2 カーボン系薄膜

[16p-P09-1]

Ir/sapphire基板上ヘテロエピタキシャル成長(001)ダイヤモンド膜中のホウ素が結晶構造に及ぼす影響

○篠崎 照英¹、毎田 修¹、望月 梧生¹、金 聖祐²、アン ジェフリ²、佐田 晃²、田畑 博史¹、片山 光浩¹
(1.阪大院工、2.Orbray(株))

[16p-P09-2]

熱フィラメント気相成長法におけるボロンドープ単結晶ダイヤモンドの基板温度依存性に関する実験的研究

○川崎 昂輝¹、嶋岡 毅紘¹、重森 啓介²、山田 英明¹ (1.産総研、2.阪大レーザー研)

[16p-P09-3]

ダイヤモンド光学冷却に向けたNVセンターにおける発光ダイナミクスの励起光強度依存性の解明

○(M1)間中 遥希¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[16p-P09-4]

有機溶媒のバブリング供給により生成したマイクロ波励起プラズマの回転温度と振動温度の検討

○(B)橋口 魁人^{1,2}、石島 達夫^{1,2}、中野 裕介^{1,2}、田中 康規^{1,2} (1.金沢大理工、2.環境電力工学研)

[16p-P09-5]

Cu-DLC膜の銅徐放量における水中温度の影響

○瀧澤 健太郎¹、中嶋 隆剛²、大澤 敦¹、金杉 和弥¹、平栗 健二¹ (1.東京電機大学、2.ナノテック株式会社)

[16p-P09-6]

圧力勾配型スパッタリング法がDLC膜の密度に与える影響

米澤 健^{1,3}、○小佐野 芳寿^{2,3}、中谷 達行³ (1.ケニックス、2.三菱鉛筆、3.岡山理科大学)

[16p-P09-7]

スペクトルデータ駆動科学に基づくDLC膜の炭素構造解析と膜密度予測

○小佐野 芳寿^{1,2}、中谷 達行¹ (1.岡山理大、2.三菱鉛筆)

[16p-P09-8]

極低温で合成したフルオロカーボン薄膜のNEXAFS解析

○北原 広貴¹、菅野 拓海¹、塩澤 佑一郎²、佐藤 哲也¹ (1.梨大工、2.山梨県産技センター)

[16p-P09-9]

水素含有がDLC電極の酸素還元反応特性に与える影響

○(B)萌出 大道¹、大越 康晴¹、平栗 健二²、向山 義治¹ (1.電大理工電工、2.電大工電電)

[16p-P09-10]

DLC膜を用いたQCM型水素ガスセンサの開発

○植村 皇介¹、石黒 康志²、金杉 和弥¹、立木 隆²、平栗 健二¹ (1.東京電機大、2.防衛大)

[16p-P09-11]

H₂Oから高効率に水素発生可能なピリジン型N含有電極触媒の創成

○岡田 みづき¹、本多 謙介² (1.山口大理、2.山口大学院創成科学)

[16p-P09-12]

アモルファス炭素薄膜を用いたQCMガスセンサによる一酸化炭素の検出

○一條 瑛巴¹、松田 昂大¹、植村 皇介¹、金杉 和弥¹、石黒 康志²、大澤 敦¹、平栗 健二¹ (1.電機大、2.防衛大)

[16p-P09-13]

CO₂還元によるC₂,C₃化合物合成のための表面構造規制光触媒の創成

○増原 悠人¹、本多 謙介¹ (1.山口大学院創成科学)

◆ 英語発表

[16p-P09-14]

Effect of Stacked Structure of GO and MMT Composite on Proton Pathways in Proton Exchange Membranes

○(D)Beshoy Thapet Nasr¹, Chinnasamy Sengottaiyan¹, Gagan Bhatt¹, Jeganathan Chellamuthu¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Technological Institute)

[16p-P09-15]

CO₂還元によるC₃化合物生成可能な電極触媒の創成と還元機構の解明

○砂原 一恵¹、本多 謙介² (1.山口大理、2.山口大学院創成科学)

**Ir/sapphire 基板上ヘテロエピタキシャル成長
(001)ダイヤモンド膜中のホウ素が結晶構造に及ぼす影響
Effect of boron doping on the crystal structure of (001) diamond films
heteroepitaxially grown on Ir/sapphire substrates**

阪大院工¹, Orbray(株)²

篠崎 照英¹, 毎田 修¹, 望月 梧生¹, 金 聖祐², アン ジェフリ², 佐田 晃², 田畑 博史¹, 片山 光浩¹

Osaka Univ.¹, Orbray Co., Ltd.²

°S. Shinozaki¹, O. Maida¹, K. Mochizuki¹, S. -W. Kim², A. Jeffery², A. Sada², H. Tabata¹ and M. Katayama¹

E-mail: shinozaki@nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp

[はじめに] ダイヤモンド結晶は、高い絶縁破壊電界やキャリア移動度などの優れた特性から次世代デバイス用材料として期待されている。ダイヤモンド半導体デバイスの実用化に向けて大面積かつ導電性が制御された結晶が求められており、我々はこれまでに、Ir/sapphire 基板上ヘテロエピタキシャル成長ダイヤモンド結晶の大面積化に関する報告を行ってきた[1]。本報告では、大面積な p 型ダイヤモンドの作製を目指し、Ir/sapphire 基板上に(001)ホウ素ドーピングダイヤモンド(Boron doped diamond : BDD)を製膜し、ホウ素ドーピングが結晶構造に及ぼす影響を評価した。

[実験方法] バイアス促進核形成法による核形成処理を施した 30 mm 角の Ir/sapphire 基板上に、マイクロ波プラズマ CVD 法により製膜温度 1010°C、CH₄ 濃度 4% の条件で、原料ガス中の [B]/[C] 比がそれぞれ 0 ppm (unintentional doping)、261.5 ppm、1046 ppm の BDD 試料(膜厚約 300 μm)を製膜し、得られた試料を励起波長 532 nm のレーザーを用いたラマン分光測定、X 線ロックイン曲線(X-ray Rocking Curve : XRC)測定等で評価した。

[結果と考察] 製膜した BDD 試料のラマンスペクトルを Fig.1 に示す。HPHT 基板上ホモエピタキシャル成長 BDD と同様に、ホウ素ドーピング量の増加にともない 1332 cm⁻¹ 付近に確認されるダイヤモンドの F2g 対称性に由来するピーク(Diamond-line)の FWHM の増加が観測され、このことはホウ素ドーピングによりダイヤモンドの結晶構造が乱れた結果と考えられる。一方、製膜した BDD 試料の(004)および(311)回折における XRC-FWHM の [B]/[C] 比依存性(Fig.2)では、ホウ素ドーピング量の増加にともない、(004)および(311)回折における XRC-FWHM の減少が確認され、特に(311)回折における XRC-FWHM は 604 arcsec ([B]/[C] = 0 ppm) から 287 arcsec ([B]/[C] = 1046 ppm) まで減少した。他材料において、非対称反射面での XRC-FWHM は膜中転位密度と相関を持つことが報告されており[2]、(001)ダイヤモンドの非対称反射面である (311)回折における XRC-FWHM の減少は、転位密度の減少に起因すると考えられる。さらに、ホウ素ドーピング量の増加にともなう Diamond-line ピーク位置の低波数シフトが観測された(Fig.1)ことから、ホウ素ドーピングダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長においては膜中応力が転位形成に影響を及ぼすことが示唆された。

[謝辞] 本研究の一部は JSPS 科研費 19K05293, 22K04951 の助成を受けたものです。

参考文献

[1] S.-W. Kim *et al.*, *Applied Physics Express* **14**, 115501 (2021).

[2] T. Metzger *et al.*, *Philosophical Magazine A* **77**, 1013 (1998).

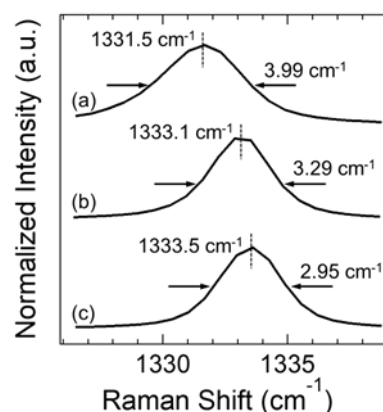


Fig.1 Raman spectra of boron-doped diamond films grown with [B]/[C] ratio of (a) 1046 ppm, (b) 261.5 ppm and (c) 0 ppm (unintentional doping).

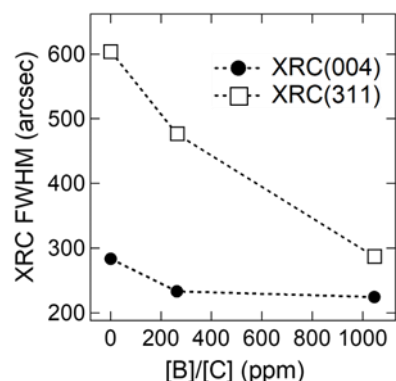


Fig.2 Dependence of XRC-FWHM for (004) and (311) on [B]/[C] ratio.

熱フィラメント気相成長法におけるボロンドープ単結晶ダイヤモンドの 基板温度依存性に関する実験的研究

Experimental study of boron doped single-crystal diamond on the effects of the
substrate temperature in hot filament chemical vapor deposition

産総研¹, 阪大レーザー研² ◯川崎 昂輝¹, 嶋岡 毅紘¹, 重森 啓介², 山田 英明¹

AIST¹, ILE², ◯Koki Kawasaki¹, Takehiro Shimaoka¹, Keisuke Shigemori², Hideaki Yamada¹

E-mail: k-kawasaki@aist.go.jp

単結晶ダイヤモンドは特異な物性を数多く有しており、半導体や量子応用が期待されている。ダイヤモンドの成膜方法として気相成長法 (Chemical vapor deposition: CVD) が広く普及しており、特にマイクロ波気相成長法が単結晶ダイヤモンドの成膜に使われてきた。一方で近年、多結晶の成膜に用いられてきた熱フィラメント気相成長法 (Hot filament CVD: HFCVD) で成膜した単結晶ダイヤモンドの電子デバイスが報告される等、HFCVD 法による単結晶ダイヤモンドの研究が活発化している^{1,2}。重要な成膜パラメータの一つに基板温度が挙げられるが、HFCVD 法においては放射の影響で基板温度を評価することが比較的難しく、これまでに HFCVD 単結晶ダイヤモンドにおいて、基板温度依存性を評価した研究は無かった。

本研究では、サンプルステージ下に熱絶縁物質を挿入することで基板温度を制御した。またダミーサンプルの温度を熱電対により直接測定する予備実験を実施した。図 1 に温度の測定結果を示す。熱絶縁物質の数を増やすことで有意に基板温度の上昇が達成され、またフィラメント温度によって基板温度の収束値が決まるという妥当な結果が得られた。

次に同じ実験セットアップにおいて実際にダイヤモンドを合成した。得られたサンプルの特性評価として、成長速度、抵抗率、表面形状、および B や W 等の元素濃度を評価した。基板温度の上昇と共に成長速度が増加することが確認された。また結晶特性に関しても基板温度依存性があることが明らかになった。図 2 に一例として抵抗率の結果を示す。講演ではより詳細な結果について報告する。以上のように本研究においては、結晶成長および結晶特性が基板温度に依存することが明らかになった。これらの結果は、所望の結晶特性を得るためには、最適な基板温度を選択することが重要であることを示しているといえる。

1 Ohmagari, S., *Functional Diamond*, 3(1), 2259941, (2023)

2 Yamada, H. et al., *Functional Diamond*, 2(1), 46-52, (2022)

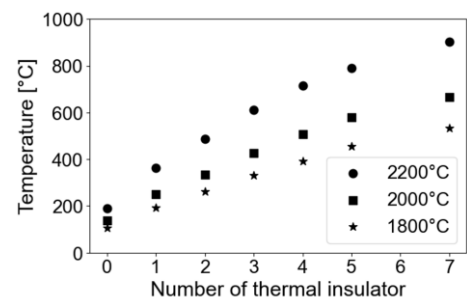


Fig. 1 Temperature measurements

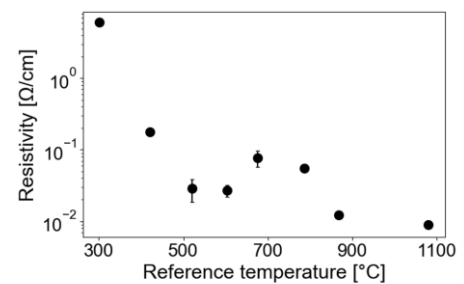


Fig. 2 Resistivity measurements

ダイヤモンド光学冷却に向けた NV センターにおける 発光ダイナミクスの励起光強度依存性の解明

Excitation-intensity dependence of photoluminescence dynamics of NV centers for optical cooling of diamond

千葉大院理

○(M1)間中 遥希, 山田 泰裕

Chiba Univ.

°Haruki Manaka, Yasuhiro Yamada

E-mail:24wm2107@student.gs.chiba-u.jp

フォノン吸収を伴う光吸収過程があると、励起光よりもエネルギーの高い発光であるアンチストークス (AS) 発光が見られることがある。もし発光効率が十分に高ければ光吸収とそれに続く AS 発光により、物質内部のエネルギーは減少し、温度が下がる。これを AS 光学冷却といい、実際に希土類ドーパの結晶や半導体で実現されている[1]。AS 光学冷却を実現するためには高い発光効率と強い電子-フォノン相互作用が必要である。ダイヤモンド窒素欠陥中心 (NV センター) は発光効率が高く、実際にアンチストークス発光も確認されている[2]。また、毒性のないダイヤモンドは生体親和性が高く、凍結手術のような医療分野への AS 光学冷却の応用も期待されている[3]。さらに、量子コヒーレンスを制御することで、通常の AS 光学冷却を超えた冷却がダイヤモンド量子欠陥で実現できるという予測もあり[4]、NV センターは興味深い研究対象である。しかし、発光励起スペクトル測定やその温度依存性などの NV センターの AS 光学冷却の実現可能性を評価するためのデータが報告されていない。そこで本研究ではダイヤモンド NV センターでの AS 光学冷却のポテンシャルと限界を明確に示すことを目的として AS 発光特性の評価を行った。

まず、励起スペクトルから冷却ゲインスペクトル (冷却パワーの励起波長依存性) を算出し、NV を用いた AS 光学冷却には 98% 以上の発光効率が必要であることを見出した。また、発光寿命の励起光強度依存性を調べたところ、高密度励起で発光寿命の低下が見られた。この発光寿命の低下が光イオン化 (励起状態の時にもう一つ光子を吸収し、NV⁻ から NV⁰ に変化すること。) が原因である可能性がある[5]。NV⁰ は NV よりエネルギーギャップが大きいため、励起波長を NV⁻ で AS 発光するように調整すると発光せず、冷却パワーが小さくなってしまう。このように発光寿命の低下が NV センターの特性に起因する場合、AS 光学冷却の障害となる。この結果に基づく励起光強度を上げた際の発光ダイナミクスから、光学冷却の実現性について議論する。

本研究の一部は公益財団法人 旭硝子財団 研究奨励の支援による。

[1] Y. Yamada, et al., *Nano. Lett.* **24**, 26, 11255-11261(2024). [2] T. T. Tran, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaav9180 (2019). [3] M. Kern, et al., *Phys. Rev. B* **95**, 235306 (2017). [4] L. Tude, et al., *Phys. Rev. Lett.* **132**, 266901 (2024). [5] L. Hacquebard, et al., *Phys. Rev. A* **97**, 063408 (2018).

有機溶媒のバブリング供給により生成した マイクロ波励起プラズマの回転温度と振動温度の検討

Investigation of rotation and vibration temperature of microwave-excited plasmas generated by bubbling feed of organic solvent

金沢大学 [○](B)橋口 魁人, 石島 達夫, 中野 裕介, 田中 康規

Kanazawa Univ., (B)Kaito Hashiguchi, Tatsuo Ishijima, Yusuke Nakano, Yasunori Tanaka

1. まえがき

薄膜材料としての非晶質炭素膜のうち代表的な DLC は高高度、低摩擦係数、優れた耐食性などの性質をもち、自動車分野から工作機械分野まで幅広く利用されている。様々な機能性を有する炭素薄膜は、高速かつ低コストで成膜する技術が求められている。我々は、マイクロ波プラズマ支援による化学気相成長法(MW-PECVD 法)の原料ガスとして有機溶媒を用い、高い薄膜堆積速度と堆積面内での高均一性の実現に向けた研究開発を進めている。

MW-PECVD プロセスにおけるプラズマ中の分子の回転温度(T_{rot})や振動温度(T_{vib})はプラズマの内部状態にかかわる物理量であり、堆積する薄膜の特性に関わる重要なパラメータであると考えられる。そこで、本研究では、プラズマ生成時のチャンバ内部の圧力を変化させ、温度への依存性を調べた。

2. 実験装置、温度の算出方法

本研究で用いたマイクロ波励起プラズマの生成装置の概略図を図 1 に示す。矩形波変調した 2.45 GHz のマイクロ波を、導波管を用いてアンテナから放射させ、プラズマを生成した。変調周波数は 1 kHz とした。プラズマ生成部には、導入ガスである Ar とともに、ガラス容器内で減圧し気化させた有機溶媒が供給される。有機溶媒にはトルエンを用いた。生成したプラズマに対し発光分光計測を行い、活性種の調査を行った。

発光分光計測の出力結果である放射強度は放射計数に比例した値である。上準位にある励起種の数密度が Boltzmann 分布に従うと仮定することにより、放射強度の理論計算が可能になる。発光分光計測の結果から観測された C_2 Swan system の電子状態の上準位と下準位の分子定数と放射係数の計算式を用いると、放射係数は T_{rot} と T_{vib} の関数となるため、適当な T_{rot} と T_{vib} を決定することでその温度での放射係数が計算できる。

T_{rot} と T_{vib} の評価方法として、実測値として実験で取得した発光スペクトルから任意の 2 つのスペクトルの強度比と任意のスペクトルの勾配を算出する二点強度比法を採用した。理論値として、理論計算より導出した発光スペクトルからも同様に強度比と勾配を算出する。そして、実測値と理論値を比較したとき、2 つの誤差の和が最も小さいときの温度を評価温度に採用した。

3. 実験結果

チャンバ内圧力が大きくなるにつれ T_{rot} は増加、 T_{vib} は減少した。これは、チャンバ内圧力の上昇により分子間の衝突頻度が増加し、熱平衡状態へと近づいていることを示していると推察される。ガス温度は、 T_{rot} と近い温度となると考えられるため、圧力が増加すると、被照射物への熱的なダメージが増大すると考えられる。一方で、 T_{vib} が圧力増加に伴い減少していることから、電子エネルギーの減少が考えられる。従って、高い圧力条件下では電子衝突による分子の解離レートが低下し、成膜に寄与するラジカルの生成レートが減少すると考えられる。したがって、投入するマイクロ波電力を一定とした条件下における炭素膜の高速堆積には、低圧力下でのマイクロ波プラズマ生成が望ましいと考えられる。

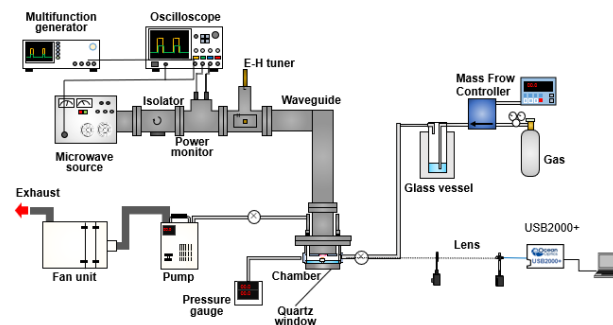


図 1 マイクロ波励起プラズマ装置の概略図

Fig 1. Experimental setup for microwave excited plasma generation

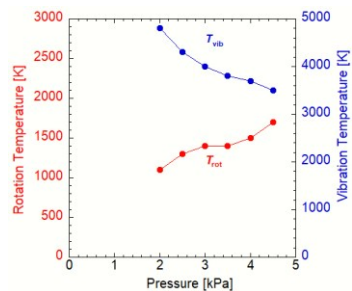


図 2 回転・振動温度の圧力依存性

Fig 2. Pressure dependence of rotation and vibration temperature

Cu-DLC 膜の銅徐放量における水中温度の影響

Effect of water temperature on the amount of copper released in Cu-DLC

東京電機大学¹, ナノテック株式会社²

○(M2)瀧澤 健太郎¹, 中嶋 隆剛², 大澤 敦¹, 金杉 和弥¹, 平栗 健二¹

Tokyo Denki Univ.¹, Nanotec Co. Ltd.²

○(M2) Kentaro Takizawa¹, Nakajima takayoshi², Atsushi Ohsawa¹, Kazuya Kanasugi¹, Kenji Hirakuri¹

E-mail: 23kmj22@ms.dendai.ac.jp

【背景】 Diamond-like carbon (DLC) 膜は、優れた膜硬度やトライボロジー特性、表面安定性などを有することから、さまざまな産業分野で応用されている[1]。一方、銅 (Cu) は高い抗菌性、抗ウイルス性を有することから衛生材料として有用とされている。我々は、これら 2 つの優れた特徴を併せ持った Cu 含有 DLC (Cu-DLC) 膜に着目し、これまでに Cu/C 混合ターゲット型 Ar スパッタリング法で作製した Cu-DLC 膜について、優れたトライボロジー特性と良好な抗菌性を確認している。Cu-DLC 膜の抗菌効果は、湿式環境下に存在する Cu-DLC の表面および膜中から銅イオンが徐放されることで引き起こされると考えられているが、環境条件が銅の徐放量に与える影響は十分に調査されていない。本研究では、Cu-DLC 膜の銅の徐放量と湿式環境温度の関係を調査した。

【実験方法】 Cu/C 混合ターゲット (Cu:C = 50:50) を用い、SUS304 基板上に Cu-DLC 膜をスパッタリング成膜した。作製した Cu-DLC 膜を純水に浸漬させた後、40°C、50°C、60°C、70°C でそれぞれ調整された恒温室内に配置した。24 時間浸漬した後、Cu-DLC を浸漬させていた純水を回収し、ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いて純水中に存在する銅徐放量を測定した。また、純水浸漬前後の各 Cu-DLC 膜の構造と銅含有率、表面粗さは、Raman 分光法、EPMA 分析、AFM 分析により評価した。

【結果】 Cu-DLC 膜の ICP-OES の試験結果を Fig.1 に示す。Fig.1 より、恒温室温度 (40°C、50°C、60°C、70°C) に依存して、Cu-DLC 膜の銅徐放量が減少する傾向が見られた。これは水中温度に応じて Cu-DLC 膜の表面組成が変化 (表面酸化が進行) したことが影響している可能性がある。

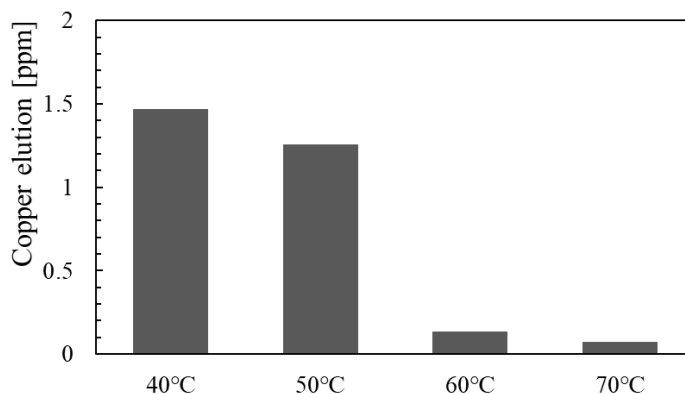


Fig.1 Temperature dependence of copper release

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費 21K04667、24K08062 の助成を受けたものである。

【参考文献】 [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. 37, (2002), 129-281

圧力勾配型スパッタリング法が DLC 膜の密度に与える影響

The Effect of Pressure Gradient Sputtering on the Density of DLC Films

ケニックス¹, 岡山理大², 三菱鉛筆³, [○](D)米澤 健, (D)小佐野 芳寿^{2,3}, 中谷 達行³

Kenix Co.,Ltd.¹, Okayama Univ. of Sci.², Mitsubishi Pencil Co., Ltd.³,

[○]Ken Yonezawa^{1,2}, Yoshihisa Osano^{2,3}, Tatsuyuki Nakatani¹

E-mail: kenix@leto.eonet.ne.jp

【緒言】本研究グループでは、圧力勾配型スパッタリング (Pressure Gradient Sputtering ; PGS) 法を開発し提唱している。PGS 法は、圧力勾配現象を応用したスパッタ法であり、従来のスパッタ法が抱えていた課題の克服が期待できる。PGS 法による成膜は、これまで主に金属素材で研究されてきたが、DLC (Diamond-Like Carbon) 膜への適用例は報告されていない。そこで本研究では、DLC 膜の成膜に PGS 法を適用し、膜密度への影響を評価した。

【実験方法】本研究では、一般的な圧力勾配無し(ノーマルモード)と圧力勾配有り(PGS モード)で成膜を行い、膜密度測定と炭素構造解析を行った。動作圧力は、ノーマルモード では 0.5 Pa、PGS モードでは、 7×10^{-2} Pa に設定した。また、成膜時間は 180 min、RF 出力は 90, 110, 130, 140, 150, 170 W とした。炭素構造の解析には、ラマンスペクトルの 5 ピーク分離解析法を用いた。膜密度は X 線反射率測定法(X-Ray Reflectivity ; XRR)で測定した。

【結果と考察】RF 出力 150 W で成膜した DLC 膜のラマンスペクトル解析結果を Fig. 1、膜密度の測定結果を Fig. 2 に示す。ラマンスペクトル解析によって導かれた N バンドの面積比は 12% であったことから sp^3 C-C 結合比率が高いことが示唆された[1]。また、 G^-/G^+ 比も 0.7 と低く、膜密度の高さを裏付けている[1]。XRR 法で測定した膜密度は 2.17 g/cm^3 となった。これは硬さに換算すると約 23 GPa に相当し、従来の HiPIMS 法を上回る数値である。さらに、膜厚はノーマルモードが 55 nm であったのに対し、PGS モードでは 94 nm となった。成膜レートは 71%向上しており、PGS 法の適用により高速成膜が可能となった。

以上の結果から、PGS 法による DLC 膜の密度向上効果が示された。また、特殊な電源を必要とすることなく、従来の高コストな成膜法を上回る膜特性および生産性が得られることも明らかとなった。ノーマルモード成膜との比較も含め、詳細はポスター発表で報告する。

[1] H. Fukue *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **142** (2024) 110768.

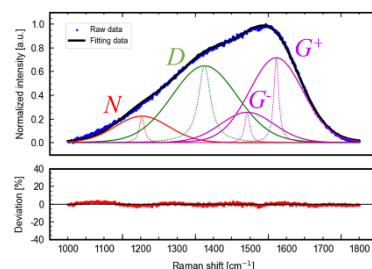


Fig.1 Raman spectrum fitting result (PGS mode 150W)

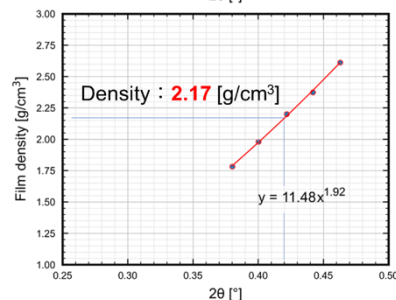
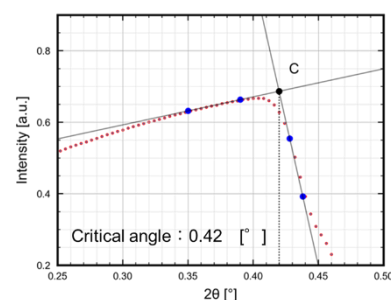


Fig.2 Film density of DLC film (PGS mode 150W)

スペクトルデータ駆動科学に基づく DLC 膜の炭素構造解析と膜密度予測 Spectral Data-Driven Science for DLC Films: Structural Analysis and Density Prediction

岡山理大¹, 三菱鉛筆²,

○(D)小佐野 芳寿^{1,2}, 中谷 達行²

Okayama Univ. of Sci.¹, Mitsubishi Pencil Co., Ltd.², °Yoshihisa Osano^{1,2}, Tatsuyuki Nakatani¹

E-mail: osanoy@mpuni.co.jp

【緒言】本研究では、Diamond-like Carbon (DLC) 膜の研究開発プロセスの効率化と高精度化をさらに推進することを目的に、スペクトルデータ駆動科学による炭素構造解析と物性予測を試みた。

【実験方法】本研究では、RF-CVD (Radio Frequency Chemical Vapor Deposition) 法により DLC 膜を成膜した。成膜条件は、圧力を 0.5~5 Pa、RF 出力を 30~110 W、CH₄ 流量を 5 sccm、成膜時間を 28 min.とした。続いて、成膜した DLC 膜の膜密度とラマンスペクトルを測定した。その後、最新の自動解析プログラムを用いて、ラマンスペクトルの 5 ピーク分離解析を行い、N, D, G⁻, G⁺, D'の各バンドの解析パラメータに基づいて膜構造を解析した[1,2]。さらに、PLS (Partial Least Squares) 回帰を用いてラマンスペクトルからの膜密度予測を試みた。

【結果と考察】Fig.1 に、膜密度とラマンスペクトルの解析パラメータの成膜条件に対する分布を可視化した。膜密度は RF 出力 30 W、圧力 2 Pa で最大となり、この条件からはずれるほど膜密度が低下する。5 ピーク分離解析パラメータは、膜密度との相関分析の結果、D バンド強度と G⁺バンドの半値全幅を重要指標として抽出した。これらに加え、Fig.1 には先行研究で sp³C-C 結合比率との相関が報告されている N バンド面積比も示している[3]。膜密度の分布と比較すると、膜密度は D バンド強度と負の相関を示し、G⁺バンドの半値全幅とは正の相関を示し、一方で、N バンド面積比との明確な相関は顕在化していないことがわかる。

これらの結果から、本研究で成膜した DLC 膜では、膜密度の変化は、グラファイト構造の影響をより強く受けており、アモルファス性が高く構造欠陥が少ないほど高密度化しやすいことが示唆された。また、Chemometrics を適用して精度と効率を高めたラマンスペクトルの 5 ピーク分離解析と、新たな可視化手法を組み合わせることで、膜物性と膜構造との関連性をより効率的に把握できることが示された。※ 膜密度予測についてはポスター発表にて詳細を報告する。

[1] S.Takabayashi *et al.*, *Diamond & Related Materials*, **81**, (2018) 16-26.

[2] Y. Osano *et al.*, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **37**, (2024), pp. 391-396.

[3] H. Fukue *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **142** (2024) 110768.

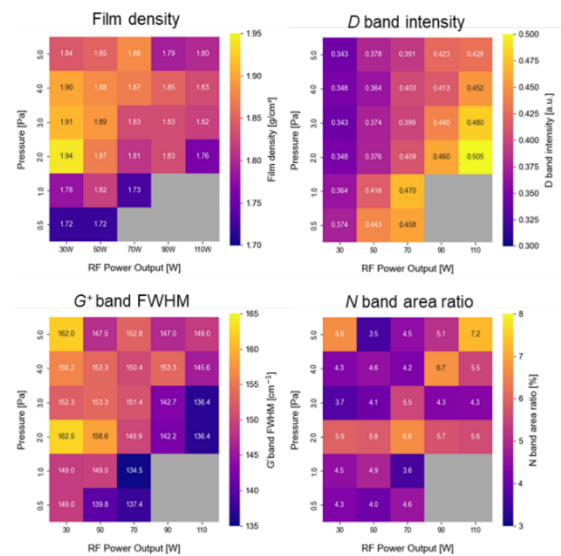


Fig. 1 Film density and Raman analysis parameters vs. deposition conditions

極低温で合成したフルオロカーボン薄膜の NEXAFS 解析

NEXAFS analysis of fluorocarbon thin films synthesized at cryogenic temperature.

山梨大工¹, 山梨県産技センター² ◯(M1) 北原 広貴¹, 菅野 拓海¹, 塩澤 佑一朗², 佐藤 哲也¹

Univ. of Yamanashi¹, Yamanashi Industrial Technology Center²

◯Hiroki Kitahara¹, Takumi Kanno¹, Yuichiro Shiozawa², Tetsuya Sato¹

E-mail: g24tz007@yamanashi.ac.jp

【目的】我々は水素化非晶質カーボン (a-C:H)やフッ素含有非晶質カーボン (a-C:F)を極低温下で成膜し、化学結合状態、光学定数等および NEXAFS 測定から得られた $sp^2 / (sp^2 + sp^3)$ 値の相関等の諸物性を明らかにしてきた^{1,2)}。今回、ジフルオロメタン (CH_2F_2)に TMS (テトラメルシラン、 $Si(CH_3)_4$)を添加し、a-C:F の $sp^2 / (sp^2 + sp^3)$ 値の Si 濃度依存性について検討した。C-K 吸収端および Si-L 吸収端全電子収量法 (TEY)、全蛍光収量法 (TFY)およびオージェ電子収法(AEY)により測定した。

【実験】クライオ冷凍機により 77 K に冷却した Si 基板に CH_2F_2 を真空蒸着しながら He や H_2 の直流 (DC)放電生起による低速電子や He^* を照射することにより成膜する“低速電子線誘起堆積法” (EBI-CVD)により、a-C:F を成膜した。同様に CH_4 , C_2H_2 を試料ガスとして用い a-C:H を堆積し、物性を比較した。XAFS は、あいちシンクロトロン光センター (BL7U)にて C-K、Si-L 吸収端を全電子収量法 (TEY)、全蛍光収量法 (TFY)およびオージェ電子収量法 (AEY)により測定した。XPS (NEXSA G2 (FEI 製))は、ワイドレンジおよび C 1s を測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 に a-C:F C-K 吸収端 NEXAFS スペクトル (TEY、TFY)を示す。ピークエネルギーの低い順から① $\pi^*(C=C)$ 、② $\pi^*(C-OH)$ 、③ $\sigma^*(C-H)$ 、④ $\pi^*(C=O)$ 、⑤ $\sigma^*(C-C)$ 、⑥ $\sigma^*(C=C)$ 、⑦ $\sigma^*(C\equiv C)$ の 7 本のピークで波形分離して面積積分を行い、 π^* 成分 / (σ^* 成分 + π^* 成分)値 (%)を算出した (Table 1)。ジフルオロメタン単体に比べ TMS 混合した場合、280~310 eV 付近の TEY 強度は TMS の濃度が高くなるにつれて減少し、 $sp^2 / (sp^2 + sp^3)$ 値は増大している。TFY の場合にも同様な傾向が認められた。

【参考文献】

- 北原広貴, 秋山恒樹, 佐藤哲也, 塩澤佑一朗, 第 71 回応物春季 24p-P02-6 (2024)
秋山恒樹 他, 第 70 回応物春季 15p-A408-11 (2023), 第 69 回応物春季 25p-E104-15 (2022)
- あいちシンクロトロン成果報告書 - 実験番号: 202306125, 202206107, 202205099

Table 1. A-C:F films obtained by EBI-CVD at 77K.

Sample	A	B	C	D
P(Torr)	30	100		130
CH_2F_2 :TMS	1:0	7:1	4:1	
t(min)	120	30		
thickness(nm)	145	880	556	503
TEY(%)	15.9	28.1	-	33.0
TFY(%)	29.2	30.9	-	35.7

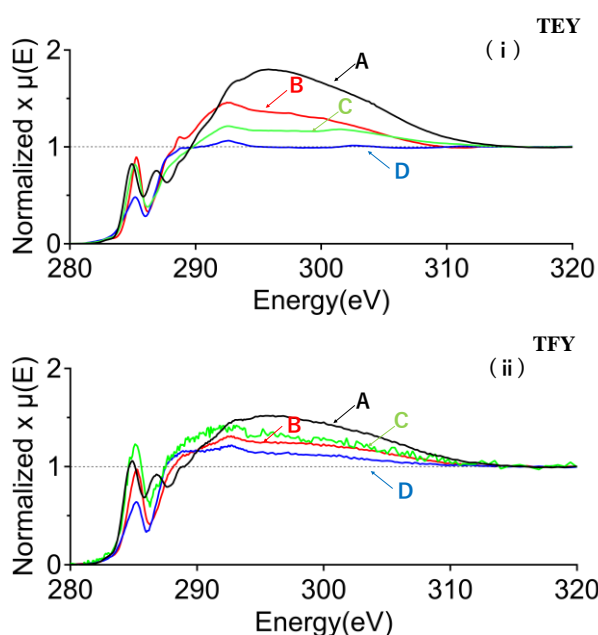


Fig.1 C-K absorption edge spectra of a-C:F films. (TEY (i), TFY (ii))

水素含有が DLC 電極の酸素還元反応特性に与える影響

Hydrogen content influences DLC electrode oxygen reduction characteristics

東京電機大学¹, ◯萌出大道¹, 向山義治¹, 平栗健二¹, 大越康晴¹

Tokyo Denki Univ¹, H. Moide¹, Y. Mukouyama¹, K. Hirakuri¹, Y. Ohgoe¹

21re083@ms.dendai.ac.jp

1. 研究背景

環境への負荷を和らげる電気化学電池として燃料電池が注目されている。しかし、現在普及しているイリジウム酸化物系や白金系電極材料は高価であり、また酸素還元反応(ORR: Oxygen reduction reaction)の効率改善が課題となっている⁽¹⁾。ダイヤモンド状炭素薄膜(DLC: Diamond-like carbon)は、ダイヤモンドとグラファイトの両方の構造と水素終端を有する非晶質炭素薄膜であり、広い電位窓と低バックグラウンド電流という優れた電気化学特性を持つ⁽²⁾。DLC膜を用いる利点として、耐久性が高く、コストが低いことが挙げられる。しかし、現在DLC膜が電極材料として広く応用されていない理由の一つに、ORR活性の改善が求められる点がある⁽²⁾。本研究では、燃料電池用電極へ応用するため、水素含有の違いがORRの活性化に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法

本実験では、低周波(100 kHz)プラズマCVD法を用い、原料ガスにメタンを使用してフッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板にDLC膜を成膜した。このとき、DLC膜の水素含有率を変化させるため、メタンガス圧力を10, 30, 50, 70, 100, 150 Paと可変し、膜厚300 nmを目標とした。

ガス圧力の変化がDLC膜のC-H結合(2750~3200 cm^{-1})に与える影響を詳細に評価するためにフーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4100 type A、日本分光)を用いてIRスペクトルを取得した。測定範囲は400~4000 cm^{-1} 、積算回数は100回とした。さらに、分光エリプソメーター(Auto SE, HORIBA)を用いて各DLC膜の光学定数を測定した。振幅反射率と位相差の波長依存性を基に光学モデルを適用してフィッティングを行い、 sp^2 構造を反映した消衰係数 k および sp^3 構造を反映した屈折率 n を算出した。測定条件は入射角 70° 、波長範囲250~400 nm、ステップ幅2.2 nmとした。また、DLC表面のORRを定量的に評価するため、Cyclic Voltammetry(CV)測定を行った。作用極にDLC膜、対極に白金、参照極に $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ を使用し、電解質としてNaOH水溶液を用いた。電位は-2.2~0.64 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ の範囲で掃引し、窒素バブリングによる溶解酸素除去後のCV測定と、酸素バブリングで飽和状態とした後のCV測定を比較、(各バブリング時間25分)。酸素バブリングによる電流密度の増加分 ΔJ をORR活性の指標として算出した。

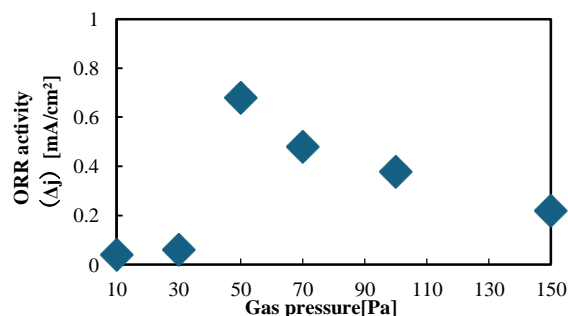


Fig.1. Relationship Between Pressure Variation of DLC an ORR Characteristics at -1.4 V

3. 実験結果および考察

IRスペクトルより、メタンガス圧力の増加に伴い、C-H結合の吸収ピークが増加し、水素終端の増加が示された。また分光エリプソメトリ測定より、消衰係数 k と屈折率 n が減少した。これより、150 PaではDLC膜がpolymer-like⁽³⁾へ変化した。図1は-1.4 Vにおける水素含有DLCのORR活性を示し、電位-2.0~-1.0 Vの範囲で活性が見られた。特に-1.4 V付近で、50 Pa成膜の水素含有DLCが最も高いORR活性を示し、メタンガス圧力が低下または増加するとORR活性が抑制した。これはサバティエの原理⁽¹⁾と言われるもので、DLC膜表面と同様に、触媒表面の反応活性には適切な吸着強度が必要と考えられる。低ガス圧力側での成膜ではDLC膜表面の水素終端が少なく、酸素吸着が過度に強くなり、高ガス圧力側での成膜では水素終端の増加が酸素吸着を妨げたと考えられる。

4. まとめ

本実験では、燃料電池用電極への応用を目指し、水素含有の異なるDLC膜を成膜し、ORRの活性化を検討した。その結果、水素含有がDLC膜の構造及びORR活性に大きく関与することが明らかとなった。適切な水素終端構造の最適化によって、DLC膜のORR活性を高める可能性が示唆された。

本実験での分光エリプソメトリ測定は、ナノテック株式会社の深堀様の協力により行ったものである。

参考文献

- (1) R. Ghadami, et al.: "Sabatier principle guiding the design of cathode catalysts for Li-CO₂ batteries", J. Energy Chem. 97, 8, 2024
- (2) A. Nisar, et al.: "Si diffusion induced adhesion and corrosion resistance in annealed RF sputtered Si films on graphite substrate", Ceram. Int., 48, 8, 2022
- (3) Y. Ohgoe, et al.: "Correlation between optical constants and cell adhesion on diamond-like carbon films" Sci. Direct., 145, 5, 2024

DLC 膜を用いた QCM 型水素ガスセンサの開発

Development of QCM-type hydrogen gas sensor with DLC film

東京電機大¹, 防衛大² °(M1)植村 皇介¹, 石黒 康志², 金杉 和弥¹, 立木 隆² 平栗 健二¹

Tokyo Denki Univ.¹, National Defense Acad.², °(M1) Osuke Uemura¹, Yasushi Ishiguro²,

Kazuya Kanasugi¹, Takashi Tachiki² and Kenji Hirakuri¹

E-mail: 24kmj03@ms.dendai.ac.jp

【緒言】安全な水素社会を実現するためには、水素ガス漏洩を迅速かつ正確に検知できるセンサが必要不可欠である。我々は、貴金属を使用せず、室温で動作可能な新しい水素ガスセンサの開発に取り組んでいる。本研究では、水晶振動子マイクロバランス (QCM: Quartz Crystal Microbalance) 法に着目し、水素分子吸着膜として、資源が豊富なダイヤモンド状炭素膜 (DLC: Diamond-Like Carbon) の適用を試みた。また、DLC 膜に窒素を含有させた N-DLC 膜も作製し、DLC 膜への窒素含有が水素ガスセンサ特性に及ぼす影響を評価した。

【実験方法】DLC 膜は、黒鉛ターゲットに Ar/N₂ 混合ガスを用いたスパッタリング法を用いて、水晶振動子基板上に成膜した。膜厚は約 100 nm に設定し、成膜条件として RF 電力 200 W、ガス圧力 3.0 Pa を固定とし、N₂ ガスの割合を 0%, 50% とした。水素ガスセンサ特性の評価は Fig.1 に示す構成で、水素を QCM 基板上に暴露した際の水晶の共振周波数変化を計測した。また、DLC 膜への水素ガス吸着メカニズム解明のため、水素ガス暴露前後の DLC 膜を全反射法を用いた赤外分光法 (ATR-IR) にて測定した。

【実験結果】DLC および N-DLC 膜を成膜した QCM 基板は水素暴露によって共振周波数が変化し、水素センサ特性を示した。Fig.2 には、DLC 膜に水素ガスを暴露させた前後の ATR-IR スペクトルを示す。炭素と水素の結合に対応するピークは 800 [cm⁻¹]及び 2760-3150 [cm⁻¹]付近で検出されるが^[1]、いずれの試料においても明確なピークは観察されなかった。この結果は、DLC 膜が水素に暴露されても化学的な結合が形成されず、物理吸着していることを示唆している。

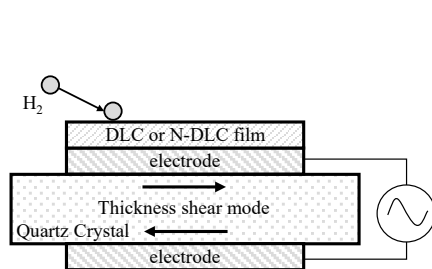


Fig.1 Diagram of H₂ gas sensor

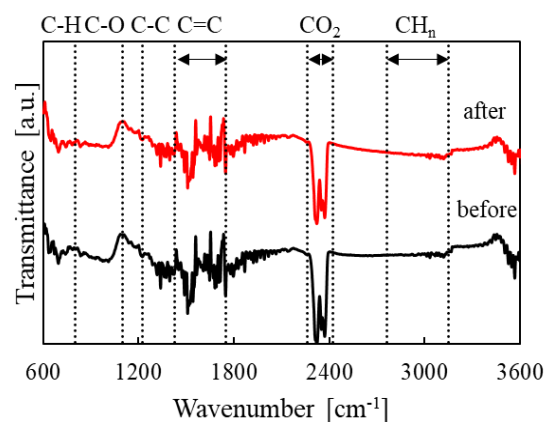


Fig. 2 ATR-IR spectra of the DLC films as H₂ purge.

【参考文献】

[1] S. C. Ray et al., *J. Mater. Res.*, **19**, 1126, (2004)

H₂O から高効率に水素発生可能なピリジン型 N 含有電極触媒の創成

Development of pyridinic N-containing electrocatalysts capable of highly efficient hydrogen generation from H₂O

山口大理¹, 山口大院創成科学² ◦(B)岡田 みづき¹, 本多 謙介²

Fac.Sci, Yamaguchi Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Technol. Innov., Yamaguchi Univ.²,

◦Mizuki Okada¹, Kensuke Honda²

1.緒言

現在光と H₂O から水素生成可能な光触媒が注目されている。H₂O と再生可能エネルギーから水素を生成することで、生産から使用までカーボンフリーとなり、クリーンな社会を実現できる。

既存の電極触媒である Pt 担持 TiO₂ や、鉄や銅などの卑金属電極は、水中の塩化物イオンと反応して腐食しやすく、金属フリーで可視光応答型の光触媒として注目されている g-C₃N₄ 粉末も耐久面に課題がある。ここで Si を添加した高耐久な a-C 電極を使用することでこの課題を克服できる。しかしこの a-C は活性が低く水素発生の過電圧が高いため、今回は a-C 電極の水素生成効率の向上を目的とした。この課題の解決手法として a-C 電極のグラファイト骨格中に、プラズマ照射によりピリジン型窒素を組み込むことを試みた。

原料気化方法は従来のベーキング方式では沸点の低い化合物がボトル内で優先的に気化される、沸点の高い化合物がパイプ内壁で液化するなどの理由から、2 種の化合物を原料とすることが困難であった。本実験では気化器を用いた直接気化方式を採用することでピリジン型 N をもつ原料を、構造を保った状態でチャンバー内に高濃度で導入し、高活性な電極触媒の実現を試みた。

2.実験

N-doped a-C 薄膜は、高周波プラズマ化学気相成長装置(SAMCO Co., Ltd. Model BP-1)を用いて導電性 Si 基板上に成膜を行った。気化器(KEMSTREAM Co. Model Vapbox 300)を用いて表面処理原料を導入し、事前に作成した N-doped a-C 電極に対してプラズマによる表面処理を行った。表面処理原料はピリジン,ピラジン,トリアジンと CH₃CN の混合液および CH₃CN のみとした。水素生成触媒活性評価は支持電解質として 0.1M H₂SO₄ を用いて CV 測定を行った。

3.結果と考察

還元電流が -150 μA/cm² に到達した時の電位を水素発生電位とすると、ピラジンで表面処理を行った電極の水素発生電位は -1.986V であり、CH₃CN のみで処理した電極から 0.204V の貴電位シフトが見られた。

また Tafel プロットから算出した交換電流密度はピラジンでは $1.4 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$, CH₃CN では $8.4 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ となり、ピリジン型窒素導入により、水素生成に対する触媒活性の向上に成功した。

さらなる表面構造の最適化により、活性向上を図る。

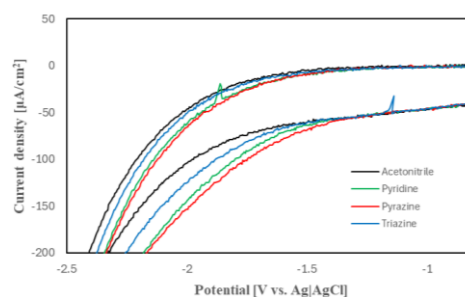


Fig. CV in 0.1 M H₂SO₄. Comparison of activity at a-C surface treated using various source material.

アモルファス炭素薄膜を用いた QCM ガスセンサによる一酸化炭素の検出

Detection of carbon monoxide using QCM gas sensor coated with amorphous carbon film

東京電機大学¹, 防衛大²

Tokyo Denki University¹, National Defense Academy²

○(M2)一條 瑛巴¹, 松田昂大¹, 植村皇介¹, 金杉 和弥¹, 石黒康志², 大澤敦¹, 平栗 健二¹

○(M2)Eito Ichijo¹, Kota Matsuda¹, Osuke Uemura¹,

Kazuya Kanasugi¹, Yasushi Ishiguro², Atsushi Ohsawa¹, Kenji Hirakuri¹

E-mail: 23kmj05@ms.dendai.ac.jp

1. まえがき

我々は、貴金属レスで室温動作可能な水素ガスセンサの実現に向けて、アモルファス炭素薄膜を用いた水晶振動子型 (QCM: Quartz Crystal Microbalance) ガスセンサの開発を進めており、これまでに水素ガスに対する良好な応答性を確認している^[1]。一方で、日常生活に潜んでいる一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素、アンモニアなどの有害ガスに対する応答性については未確認であり、水素ガスセンサ以外の適用可能性についても検証する必要がある。本研究では、有害ガスの中で CO ガスに着目し、アモルファス炭素薄膜型 QCM ガスセンサによる CO ガス応答性を調査した。

2. 実験方法

試料は、C ターゲットと Ar ガスを用いたマグネトロンスパッタリング法において、QCM 基板の上にアモルファス炭素薄膜を作製した。QCM ガスセンサ構造を図 1 に示す。アモルファス炭素薄膜の構造は 532 nm レーザー Raman 分光分析、表面粗さは AFM 分析 (AC-mode)、表面組成は XPS 分析 (Mg K α 線) を用いて確認した。ガスセンサ特性は、N₂ キャリアガスに対して CO ガス (濃度 20 %) を ON/OFF で供給した時の応答性 (水晶の共振周波数変化 ΔF) を評価した。

3. 実験結果

Raman 分光分析ではアモルファス炭素薄膜特有の D-band peak と G-band peak が確認された。図 2 にアモルファス炭素薄膜成膜前後の CO ガス応答性を示す。その結果、未成膜品は CO ガスに対するセンサ応答を示さなかったものの、アモルファス炭素薄膜を成膜したものは顕著な CO ガス応答性を示すことを確認した。また、CO ガスに対する繰り返し応答性も見られた。このセンサ応答は、アモルファス炭素表面での CO ガスの物理的な吸脱着 (質量変化) に起因するものと考えられる。

【参考文献】

[1] O. Uemura, et al., Development of QCM-type hydrogen gas sensor with DLC film, 第 38 回ダイヤモンドシンポジウム, 208, 2024

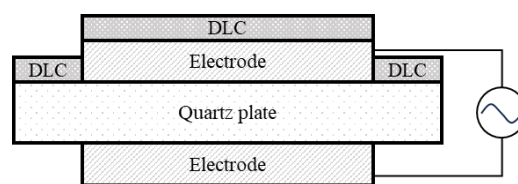


図 1 QCM デバイス構造

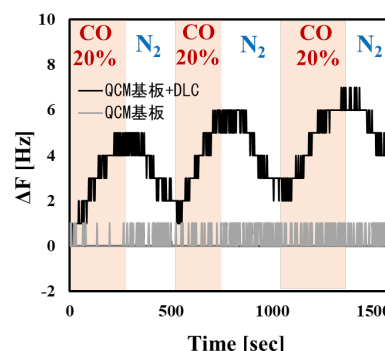


図 2 CO ガスに対するセンサ応答性

CO₂還元による C₂,C₃ 化合物合成のための表面構造規制光触媒の創成

Development of surface structure-controlled CO₂ reduction

photocatalysts for the synthesis of C₂,C₃ compounds

山口大学院創成科学¹, ○(M1)増原 悠人¹, 本多 謙介¹

Grad. Sch. Sci. Technol. Innov.¹, Yamaguchi Univ., °Yuto Masuhara, Kensuke Honda

E-mail: khonda@yamaguchi-u.ac.jp

緒言

地球温暖化やエネルギー問題を解決する技術として、光エネルギーを使用して二酸化炭素を有用物質へと変換するCO₂還元光触媒が注目されている。しかし、CO₂の還元電位はH₂生成反応の標準電位より負電位側であり、CO₂を水溶液中で還元することは困難なため、現状の光触媒反応系において、CO₂を直接C₂,C₃化合物へ変換することは不可能であり、標準電位を下げる助触媒を必要とする。先行研究において、我々はN-doped a-SiC電極に対し、NH₃プラズマ処理を行うことで、C₂化合物(シュウ酸および酢酸)を生成可能なCO₂還元光触媒の作製に成功した。しかし、生成物は複数となることから、官能基の役割の解明や生成物の単一化には至らなかった。本研究では、単一の表面官能基が存在する表面を作製し、その表面を用いて生成物を検証することで、表面官能基の生成物への影響を調べ、表面構造の役割と反応機構の解明により生成物の単一化することを目的とした。

実験

N-doped a-SiC 薄膜は、高周波プラズマ化学気相成長装置(SAMCO Co., Ltd. Model BPD-1)を用いて導電性 Si 基板上に成膜を行った。作製した N-doped a-SiC 電極に対して、水素(H₂)プラズマおよびアンモニア(NH₃)プラズマ処理による表面処理を行った。光触媒反応によるCO₂還元活性評価においては、CO₂の溶存した水溶液中でサンプルに365nmの紫外光を照射して、CO₂を光還元し、処理溶液と溶液の蒸気をHPLC、およびガスクロマトグラフィー(GC)により分析した。

結果及び考察

水素終端表面では、CO₂光還元においてギ酸が主生成物であったが、窒素終端化することで、シュウ酸、および酢酸が水溶液中で生成可能となった(Fig.1)。シュウ酸を同じ窒素終端表面で光還元した場合酢酸が生成しないことから、酢酸生成は逐次還元ではない。また、窒素終端表面においては、メタンが生成することが判明した (Fig.2)ことから、表面にアミノ基を導入することで、CO₂をメチル基まで還元できており、生成するメチルラジカルがCO₂・⁻と反応して酢酸が生成しているものと推測される。現状では、単一生成物化および官能基の役割の特定には至らなかったため、これらの明確化を図る予定である。

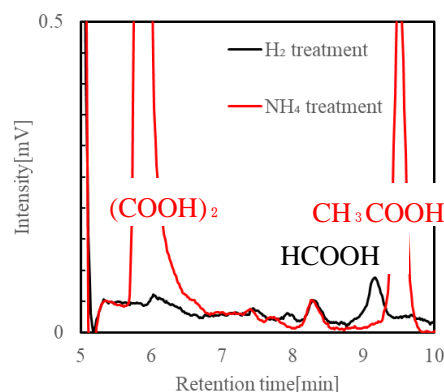


Fig.1. HPLC chromatograms of water treated by CO₂ reduction photocatalysts.

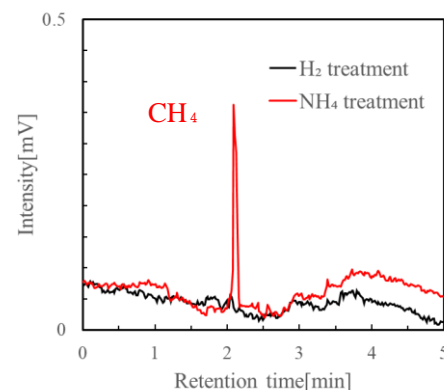


Fig.2. Gas chromatograms of gas components after photocatalytic treatment of CO₂ reduction.

Effect of Stacked Structure of GO and MMT composite on Proton Pathways in Proton Exchange Membranes

Beshoy Nasr, Chinnasamy Sengottaiyan, Gagan Bhatt, Jeganathan Chellamuthu, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura

Toyota Technological Institute, Nagoya, 468-8511, Japan

Email*: sd24503@toyota-ti.ac.jp

Fuel cell membranes are crucial for proton conductivity, which directly impacts fuel cell performance. Recent studies have focused on improving proton conductivity and mechanical properties by incorporating fillers like graphene oxide (GO)¹ and montmorillonite (MMT)² clay into polymer membranes. These fillers enhance proton conductivity through their unique structures and ability to increase water uptake. However, the alignment and orientation of the membrane's internal structure, a key factor in proton pathway efficiency, have been largely overlooked. This study addresses this gap by investigating how the stacked arrangement of GO and MMT fillers influences proton conductivity.

Two types of membrane structure were fabricated using the solution casting technique with identical filler ratios: one employing a layer-by-layer (LBL) assembly method and the other incorporating fillers directly blended into the polymer matrix. Electrochemical impedance spectroscopy revealed that the LBL-assembled membrane exhibited a significantly higher proton conductivity of 0.319 S/m, compared to 0.078 S/m for the blended membrane **Fig.1(a,b)**. This result underscores the critical influence of structural alignment and filler orientation on proton transport efficiency within the membrane. The study introduces a novel approach by demonstrating that controlled, ordered assembly of fillers, as achieved through LBL fabrication, can markedly enhance proton conductivity and overall membrane performance.

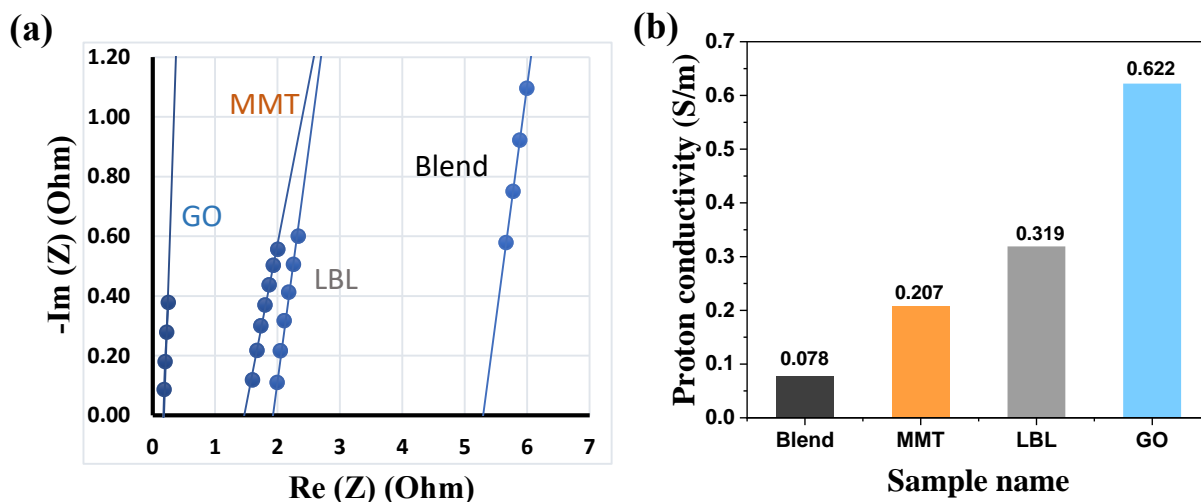


Figure 1: (a) impedance measurements results, (b) proton conductivity for different membranes.

References:

- [1] Meng, Ziyi, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* 6 (2023) 1771-1780.
- [2] Wang, Bei, *et al.* *ACS Applied Nano Materials* 6 (2023) 20355-20366.

CO₂還元による C3 化合物生成可能な電極触媒の創成と還元機構の解明

Development of electrocatalysts capable of producing C3 compounds by CO₂ reduction and elucidation of the reduction mechanism

山口大理¹, 山口大院創成科学² ◯(B) 砂原 一恵¹, 本多 謙介²

Fac. Sci., Yamaguchi Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Technol. Innov., Yamaguchi Univ.²,

◯Kazue Sunahara¹, Kensuke Honda²

1. 緒言 電気化学的 CO₂還元において CO₂から C3 以上の化合物の合成が可能であれば、資源が枯渇しても C3 以上の化合物合成を CO₂で代用可能となり石油を必要としない社会の実現が可能となる。Cu 電極では CO やエチレンの合成が可能であるが、電極表面の腐食や生成物の付着により C が 3 つ結合できないため C3 化合物の合成は困難である。また Pt 電極では水溶液中において水素生成反応により CO₂還元反応が阻害されるため水溶液中での C3 化合物合成は困難である。これらの問題に対して、導電性アモルファスカーボン電極を利用することで解決可能である。アモルファスカーボン電極はアモルファス構造により高耐久性を示し、電極表面が水素原子で終端化されているので酸素や水素の発生反応に過電圧が高くなり CO₂還元反応は阻害されない。しかし吸着サイトが少ないため吸着サイトの付与が必要である。a-C 表面に CO₂と強く吸着する窒素含有官能基と求核性をもつ酸素含有官能基を密度高く存在させることでそれぞれの官能基上での CO₂還元物同士を結合させ C3 化合物を合成することが可能になると考えられる。そこで本研究で吸着サイトを高密度で修飾し、導電性アモルファスカーボン表面を用いて CO₂の還元により C3 化合物を生成可能な電極触媒の創成と官能基の役割特定による CO₂還元機構の解明である。

2. 実験・結果及び考察 未処理の窒素ドーピングのアモルファスカーボン電極を用いて CO₂を電解処理した溶液にはギ酸が主生成物となり、シュウ酸、乳酸が副生成物となった。表面にアンモニア水プラズマを照射し、窒素含有官能基と酸素含有官能基を導入した導電性アモルファスカーボン電極では主生成物が乳酸となり、副生成物はシュウ酸となった。気体中にはメタンとプロパノールが生成し、また pH を変えた電解液では、pH 1 ではシュウ酸が主生成であったものが、pH13 では乳酸が主生成物に変化した。以上のことからシュウ酸生成には酸素含有官能基が必須である。また乳酸生成には酸素含有官能基と窒素含有官能基の両方が寄与することが明らかになった。この表面ではメタンまで還元可能であることから乳酸生成にはメチルラジカルが関与していると考えられる。さらに pH13 より pH7 の方が乳酸の電流効率が高いことから、イオン化しない酸素含有官能基が吸着サイトとなっていると考えられる。

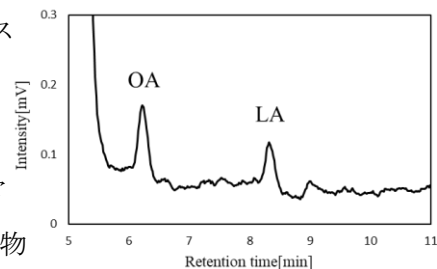


Fig.1 HPLC results of electrolytes from constant potential electrolysis using Nitrogen-doped amorphous carbon electrode.

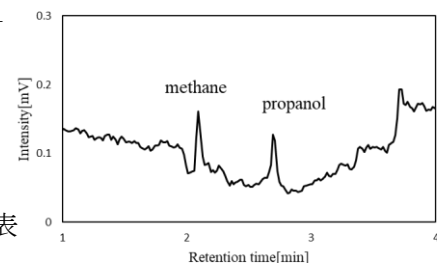


Fig.2 GC results of electrolytes from constant potential electrolysis using Nitrogen-doped amorphous carbon electrode.