

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-137408
(P2015-137408A)

(43) 公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 5 B 1/00 (2006.01)	C 2 5 B 1/00	Z 4 G 1 4 6
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02	1 O 1 Z 4 K O 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-10794 (P2014-10794)
(22) 出願日 平成26年1月23日 (2014.1.23)

(71) 出願人 504157024
 国立大学法人東北大学
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 (74) 代理人 100087480
 弁理士 片山 修平
 (74) 代理人 100137615
 弁理士 横山 照夫
 (72) 発明者 本間 格
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内
 (72) 発明者 筈居 高明
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

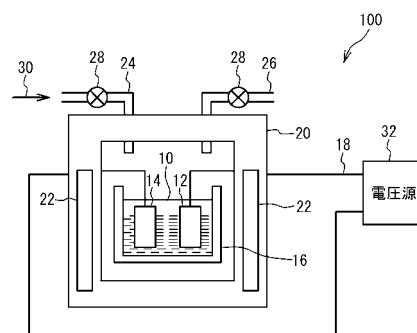
(54) 【発明の名称】 炭素材料の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 比較的低温状態で、多量の炭素材料を生成する方法の提供。

【解決手段】 温度が100以上であり、圧力が1気圧より大きく、溶質が炭素化合物である水溶液10から作用極12に対極14に対し直流電圧を流す電気化学法を用い作用極12の表面に炭素材料を生成する炭素材料の製造方法。水溶液10の温度は250以上であり、水溶液10の圧力は11MPa以上であることが好ましい。水溶液10は超臨界流体ではないことが好ましい。これにより、例えばダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドおよびフラーレンの少なくとも1つを含む炭素材料を生成する方法。炭素化合物は酢酸を含み、水溶液は液体であり、かつ超臨界流体ではなく、炭素材料はグラフェンを含む炭素材料の製造方法。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

温度が 100 以上であり、圧力が 1 気圧より大きく、溶質が炭素化合物である水溶液から電気化学法を用い炭素材料を生成することを特徴とする炭素材料の製造方法。

【請求項 2】

前記水溶液の温度は 250 以上であり、前記水溶液の圧力は 1 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の炭素材料の製造方法。

【請求項 3】

前記水溶液は超臨界流体ではないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の炭素材料の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素材料は、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドおよびフラーレンの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の炭素材料の製造方法。

【請求項 5】

前記炭素材料は、グラフェンを含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の炭素材料の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素化合物は酢酸を含み、前記水溶液は液体であり、かつ超臨界流体ではなく、前記炭素材料はグラフェンを含むことを特徴とする請求項 2 記載の炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は炭素材料の製造方法に関し、例えば電気化学法を用いた炭素材料の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

炭素材料を生成する方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が知られている。また、非特許文献 1 から 4 のように、電気化学法を用いナノカーボンを生成する方法が知られている。

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0003】**

【非特許文献 1】Thin Solid Films 293 (1997) 87-90

【非特許文献 2】Proceedings of the 1st IEEE international Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (2006) 484-487

【非特許文献 3】Thin Solid Films 476 (2005) 288-294

【非特許文献 4】Carbon 50 (2012) 4184-4191

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

CVD 法では、炭素を供給する物質を分解するため、高温下で炭素材料を生成する。非特許文献 1 から 4 のように、電気化学法を用いることにより、CVD 法に比べ、低い温度での炭素材料の生成が可能となる。しかしながら、電気化学法では、炭素材料の生成量が微量である。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、比較的低温において、多量の炭素材料を生成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0006】

本発明は、温度が100以上であり、圧力が1気圧より大きく、溶質が炭素化合物である、水溶液から電気化学法を用い炭素材料を生成することを特徴とする炭素材料の製造方法である。

【0007】

上記構成において、前記水溶液の温度は250以上であり、前記水溶液の圧力は11MPa以上である構成とすることができる。また、上記構成において、前記水溶液は超臨界流体ではない構成とすることができる。

【0008】

上記構成において、前記炭素材料は、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドおよびフラーレンの少なくとも1つを含む構成とすることができる。また、上記構成において、前記炭素材料は、グラフェンを含む構成とすることができる。さらに、上記構成において、前記炭素化合物は酢酸を含み、前記水溶液は液体であり、かつ超臨界流体ではなく、前記炭素材料はグラフェンを含む構成とすることができる。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、比較的低温において、多量の炭素材料を生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

20

【図1】図1は、水の相図である。

【図2】図2は、温度に対する水のイオン積を示す図である。

【図3】図3は、炭素材料を形成するための生成装置の例を示す図である。

【図4】図4は、本実施形態に係る炭素材料の製造方法の例を示すフローチャートである。

【図5】図5は、サンプル1の作用極の表面のSEM像である。

【図6】図6は、サンプル4の作用極の表面のSEM像である。

【図7】図7は、サンプル5の作用極の表面のSEM像である。

【図8】図8は、サンプル6の作用極の表面のSEM像である。

【図9】図9は、サンプル5および6のラマンスペクトルを示す図である。

30

【図10】図10(a)は、サンプル6のTEM画像であり、図10(b)は、図10(a)の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施形態について説明する。

【0012】

図1は、水(H₂O)の相図である。横軸は温度、縦軸は圧力を示す。図1に示すように、圧力が高くなると水の沸点が高くなる。水は臨界点を越えると超臨界流体(水の場合は超臨界水)となる。水の臨界点は、 $T_c = 374.14$ 、 $P_c = 22.12$ MPaである。超臨界流体近傍の液体相の状態を亜臨界流体(亜臨界水)という。

40

【0013】

図2は、温度に対する水のイオン積を示す図である。横軸は水の温度、縦軸は、水のイオン積Kの対数wである。複数の線はそれぞれ水の圧力を示す。図2に示すように、室温では、水のイオン積は約 10^{-14} である。温度が高くなると、水のイオン積は大きくなる。温度が100では、イオン積は 10^{-12} 程度となる。温度が200以上では、イオン積は 10^{-11} を越える。温度が300以下では、水のイオン積は圧力にほとんど依存しない。水が気体または超臨界水となると、水のイオン積は急激に低下する。また、水の常温常圧における比誘電率は約78であるが、温度が高くなると誘電率が低下することが知られている。

【0014】

50

このように、水温が室温より高くなると、イオン積が増えかつ誘電率が低下する。このため、高温の水では、室温付近の水とは異なる特殊な反応場が形成される。図2のように、100 を越えると、水のイオン積が大きくなる。しかしながら、1気圧の水は、100 を越えると、気体となってしまふ。図2のように、気体ではイオン積が小さくなる。そこで、図1のように、圧力を1気圧より高くする。これにより、100 以上においても水を液体相の状態とすることができる。図2のように、亜臨界水（例えば温度が200 以上の液体）においては、イオン積を 10^{-11} 以上とすることができる。

【0015】

本実施形態においては、室温付近の水と異なる温度の高い反応場において電気化学法を用い炭素材料を生成する。これにより、CVD法に比べ低い温度において、炭素材料の生成速度を高めることができる。よって、多量の炭素材料を生成することができる

10

【0016】

図3は、炭素材料を形成するための生成装置の例を示す図である。図3に示すように、生成装置100は、主に、密閉容器20、ヒータ22、導入管24、排出管26、バルブ28、配線18および電圧源32を備えている。密閉容器20中には水溶液10を保持する容器16が配置されている。容器16は、例えばピーカである。水溶液10中に、作用極12と対極14が浸漬されている。作用極12および対極14は、配線18を介し電圧源32に電氣的に接続されている。電圧源32は、作用極12に対極14に対し直流電圧を印加する。ヒータ22は、例えば密閉容器20の壁内に設けられており、密閉容器20内を加熱する。導入管24は、密閉容器20内を加圧するためのガス30を導入する。排出管26は、密閉容器20内のガスを排出する。導入管24および排出管26には、開閉バルブ28が設けられている。排出管26のバルブ28を閉じ、導入管24のバルブ28を開けることにより、密閉容器20内を加圧することができる。

20

【0017】

炭素材料の生成装置としては生成装置100以外の装置を用いてもよい。例えば、水溶液10を加熱する加熱手段として、ヒータ22以外の手段を用いてもよい。水溶液10を加圧する加圧手段として、ガス30以外の手段を用いてもよい。

【0018】

図4は、本実施形態に係る炭素材料の製造方法の例を示すフローチャートである。図4に示すように、溶質が炭素化合物であり、溶媒が水である水溶液10を生成する（ステップS10）。炭素化合物は、無機炭素化合物または有機化合物である。水溶液とするため、炭素化合物は、水溶性であることが好ましい。炭素化合物としては、例えば、アルコール類、エノール類、フェノール類、カルボニル類、スルホニル類、ニトリル類、カルボン酸類（ジカルボン酸類等含む）、ヒドロキシ酸類（例えば乳酸類またはクエン酸類）、および有機塩類（例えばピリジン類またはアミン類）の少なくとも1つを含む。

30

【0019】

次に、水溶液10内に作用極12および対極14を配置する（ステップS12）。作用極12及び対極14は、導電体であり、例えばPt（白金）、Cu（銅）、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Ag（銀）またはPd（パラジウム）等の金属である。作用極12には触媒が付着していてもよい。また、作用極12が触媒でもよい。触媒としては、例えばPt、Cu、Ni、Co、Fe、AgまたはPd等を用いることができる。

40

【0020】

次に、水溶液10の温度および圧力を設定する（ステップS14）。ヒータ22が水溶液10の温度を設定温度に設定する。導入管24が導入するガス30により、密閉容器20内が設定圧力となる。これにより、水溶液10の圧力が設定圧力となる。水溶液10の温度を100 以上、圧力を1気圧より大きくする。

【0021】

次に、電圧源32を用い、作用極12に対極14に対し電圧を印加する（ステップS16）。電圧は、例えば直流の負電圧である。電圧は、例えば-1V以下-100V以上で

50

ある。電気化学反応により、作用極 1 2 の表面に炭素材料が生成する。炭素材料は、例えばグラファイト、アモルファスグラファイト、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンド、およびフラーレンの少なくとも 1 つを含む。

【0022】

次に、設定時間を経過した時点で作用極 1 2 への電圧印加を停止する（ステップ S 1 8）。これにより、炭素材料の生成が停止する。

【0023】

次に、水溶液 1 0 の温度および圧力を下げる（ステップ S 2 0）。例えば、ヒータ 2 2 の電源を遮断する。導入管 2 4 のバルブ 2 8 を閉じ、排出管 2 6 のバルブ 2 8 を開ける。

【0024】

次に、密閉容器 2 0 内の圧力が 1 気圧となり、水溶液 1 0 の温度が十分低下した後、作用極 1 2 を取り出す（ステップ S 2 2）。

【0025】

本実施形態によれば、ステップ S 1 4 のように、溶質が炭素化合物である水溶液 1 0 を、温度が 1 0 0 以上かつ圧力が 1 気圧より大きく設定する。その後、ステップ S 1 6 のように、水溶液 1 0 から電気化学法を用い炭素材料を生成する。水溶液 1 0 の圧力が 1 気圧より大きいため、水溶液 1 0 の温度を 1 0 0 以上に設定できる。これにより、水溶液 1 0 のイオン積が向上する。よって、電気化学法を用いた場合でも炭素材料の生成速度を向上できる。このように、CVD法に比べ比較的低温において、多量の炭素材料を生成できる。

【0026】

水のイオン積を高め、炭素材料の生成速度を高めるため、水溶液 1 0 は液体であり、かつ超臨界流体でないことが好ましい。水溶液 1 0 のイオン積を高くするため、水溶液 1 0 の温度は、1 5 0 以上が好ましく、2 0 0 以上がより好ましい。水溶液 1 0 のイオン積が低くなることを抑制するため、水溶液 1 0 の温度は 4 0 0 以下が好ましく、3 5 0

以下がより好ましい。水溶液 1 0 の圧力は、水溶液 1 0 を液体相に維持し、イオン積を高くするため 5 M P a 以上が好ましく、1 0 M P a 以上がより好ましい。水溶液 1 0 の圧力は、水溶液 1 0 を超臨界流体としないため、4 0 M P a 以下が好ましく、3 0 M p a 以下がより好ましい。

【0027】

炭素材料は、炭素を主に含む生成物であり、例えば、炭素を 8 0 重量%以上含み、好ましくは炭素を 9 0 重量%以上含み、より好ましくは 9 5 重量%以上含む。また、炭素材料は、炭素原子同士の S P 2 結合または S P 3 結合を有し、例えば炭素原子の結合の 5 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上、さらに好ましくは 9 0 % 以上が炭素原子同士の S P 2 または S P 3 混成軌道の結合である。このように、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドまたはフラーレンのような、強固な S P 2 または S P 3 混成軌道の結合を有する結晶を含む炭素材料において、炭素材料の生成速度を高めることができる。さらに、炭素材料の生成速度を高めることができるため、炭素材料を炭素膜として成膜できる。

【実施例 1】

【0028】

以下、本実施形態の実施例を説明する。

【0029】

図 3 に示した生成装置および図 4 に示した生成方法を用い炭素材料を生成した。炭素材料の生成条件を以下に示す。

対極 1 4 : P t 箔

水溶液 1 0 : CH_3COOH (酢酸 1 体積%) 水溶液 2 0 m l

対極 1 4 に対する作用極 1 2 の電位 : - 1 . 2 V

電圧印加時間 : 3 0 分

加圧用ガス 3 0 : A r (アルゴン) ガス

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

このような条件で、サンプル 1 からサンプル 7 を作製した。表 1 は、サンプル 1 から 7 の条件を示す表である。

【表 1】

サンプル番号	作用極	温度	圧力	炭素材料
1	Pt箔+Ni微粒子	室温	6.5MPa	アモルファスカーボン
2	Pt箔+Ni微粒子	100℃	6.5MPa	アモルファスカーボン
3	Pt箔+Ni微粒子	200℃	11MPa	アモルファスカーボン
4	Pt箔+Ni微粒子	250℃	11MPa	グラフェン
5	Pt箔+Ni微粒子	300℃	15MPa	グラフェン
6	Pt箔+Ni膜	300℃	15MPa	グラフェン
7	Ni箔	300℃	16MPa	グラフェン

10

【 0 0 3 1 】

表 1 に示すように、サンプル 1 から 5 の作用極 1 2 は、表面にナノ粒子である Ni 微粒子が付着した Pt 箔である。サンプル 6 の作用極 1 2 は、表面にメッキ Ni 膜が形成された Pt 箔である。サンプル 7 の作用極 1 2 は、Ni 箔である。サンプル 1 から 7 の水溶液 1 0 の温度は、それぞれ、室温、100、200、250、300、300 および 300 である。サンプル 1 から 7 の水溶液の圧力は、それぞれ 6.5MPa、6.5MPa、11MPa、11MPa、15MPa、15MPa および 16MPa である。

20

【 0 0 3 2 】

表 1 の炭素材料は、作用極 1 2 の表面に生成された生成物を、SEM (Scanning Electron Microscope) 観察およびラマン法を用い分析した結果を示す。表 1 に示すように、サンプル 1 から 3 では、微量のアモルファスカーボンが生成された。サンプル 4 から 7 では、グラフェンを含む炭素材料が生成された。

30

【 0 0 3 3 】

図 5 から図 8 は、それぞれサンプル 1、サンプル 4、サンプル 5 およびサンプル 6 の作用極の表面の SEM 像である。

【 0 0 3 4 】

図 5 に示すように、サンプル 1 においては、作用極 1 2 の表面に、生成物の粒子 5 2 が付着している。粒子 5 2 は、アモルファスカーボンである。少量のグラフェンが含まれているかもしれない。図 6 に示すように、サンプル 4 においては、作用極 1 2 の表面一面に生成物が堆積している。線状にみえるシート 5 4 がグラフェン様生成物である。このように、水溶液 1 0 の温度が 250 において、グラフェンシートが観察される。図 7 に示すように、作用極 1 2 表面一面に生成物が堆積している。シート 5 4 サイズがサンプル 4 より大きくなっている。このように、水溶液 1 0 の温度が 300 において、グラフェン結晶のサイズをより大きくできる。図 8 に示すように、作用極 1 2 の表面一面に生成物が堆積している。シート 5 4 サイズはサンプル 5 と同様に大きい。このように、サンプル 4 から 6 では、炭素を主に含む炭素膜が形成できる。

40

【 0 0 3 5 】

図 9 は、サンプル 5 および 6 のラマンスペクトルを示す図である。ピーク 6 0 は、炭素原子同士の SP² 結合のピークである。ピーク 6 2 は、欠陥を有する炭素の SP² 結合のピークである。図 9 に示すように、サンプル 5 および 6 いずれにおいてもピーク 6 0 が観察される。これにより、炭素原子同士の SP² 混成軌道による結合が形成されていることがわかる。特に、サンプル 6 においては、サンプル 5 に比べ、ピーク 6 0 が狭い。これは、サンプル 6 は、サンプル 5 に比べ結晶性がよくなっていることを示している。サンプル

50

6のピーク60の幅から、炭素材料中の炭素の結合のうち炭素原子同士のSP²結合の割合は95%以上と推定される。さらに、サンプル6のピーク62の高さはサンプル5より低い。これは、サンプル6がサンプル5より欠陥が少ない炭素結晶を含むことを示している。

【0036】

図10(a)は、サンプル6のTEM(Transmission Electron Microscope)画像であり、図10(b)は図10(a)の模式図である。図10(a)および図10(b)に示すように、シート状の箇所68に数層の縞66が観察できる。図10(a)では、箇所68の縞66は6層である。このように、シート状の箇所68に数層の縞66が観察できることから、シート状の箇所68はグラフェン系結晶であることがわかる。

10

【0037】

実施例1によれば、高温高圧下の水溶液10から電気化学法を用い炭素膜を生成することにより、グラフェンを含む炭素膜を形成できる。特に温度を250以上、圧力を11MPa以上とすることにより、作用極12の一面にグラフェンを含む炭素膜が形成される。

【0038】

作用極12、対極14、電圧、触媒、水溶液10の温度、水溶液10の圧力および炭素化合物を適宜設定することにより、水溶液10の温度が250より低くとも炭素材料を高速に生成することができる。また、上記条件を適宜設定することにより、グラフェン以外の炭素材料(例えばナノカーボンチューブ、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンドまたはフラーレン)を生成することができる。

20

【0039】

以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

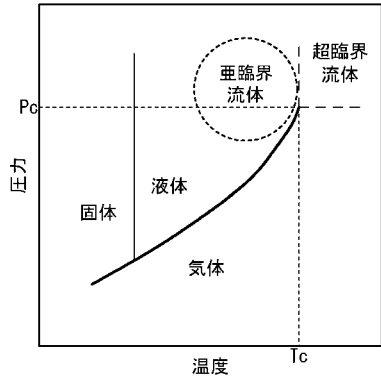
【符号の説明】

【0040】

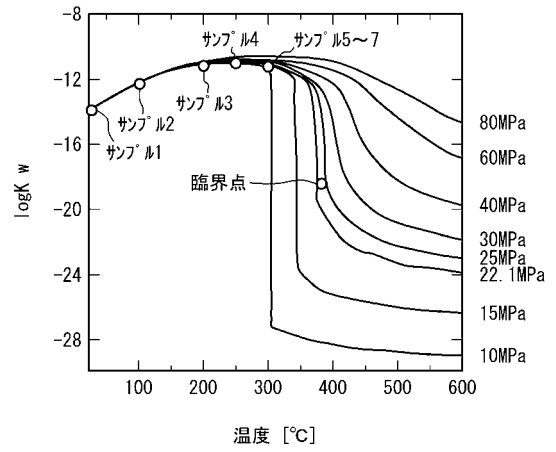
- 10 水溶液
- 12 作用極
- 14 対極
- 16 容器
- 18 配線
- 20 密閉容器
- 22 ヒータ
- 30 ガス
- 32 電圧源

30

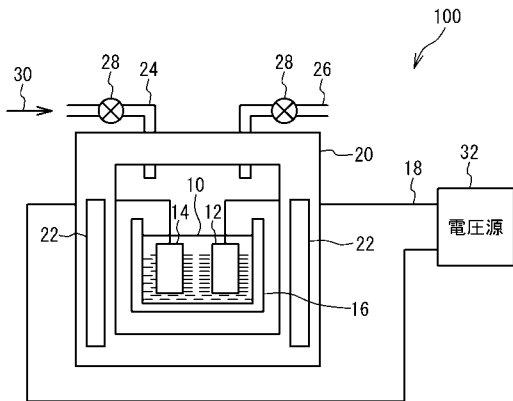
【 図 1 】



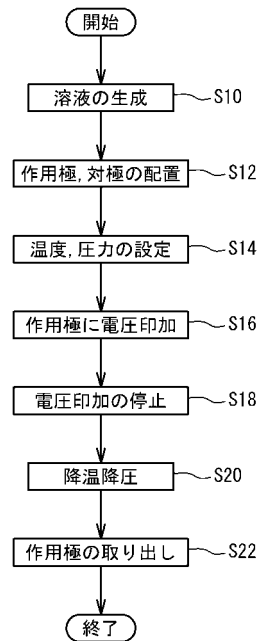
【 図 2 】



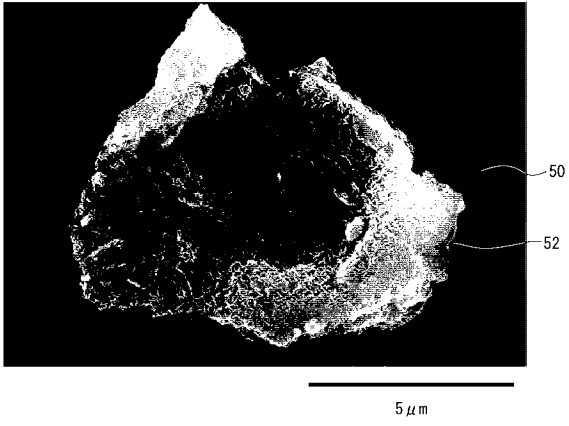
【 図 3 】



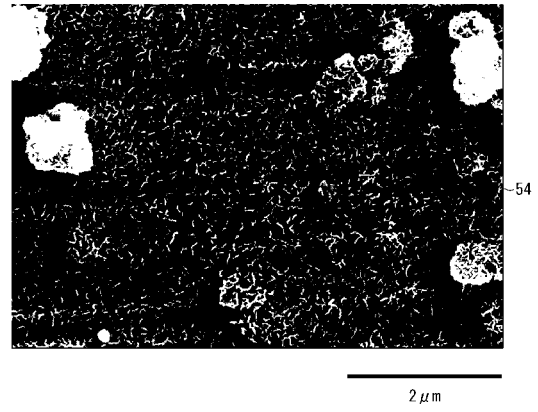
【 図 4 】



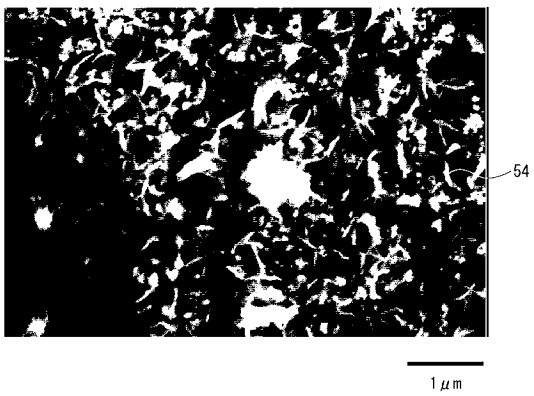
【 図 5 】



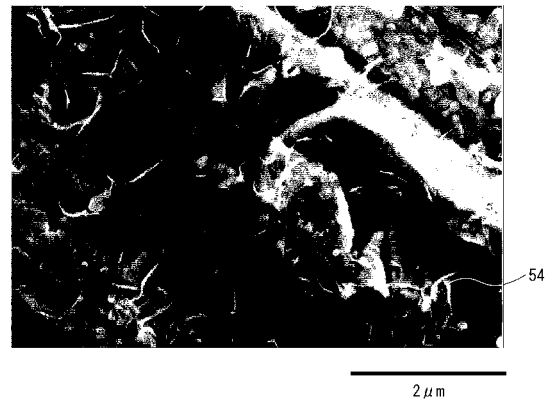
【 図 6 】



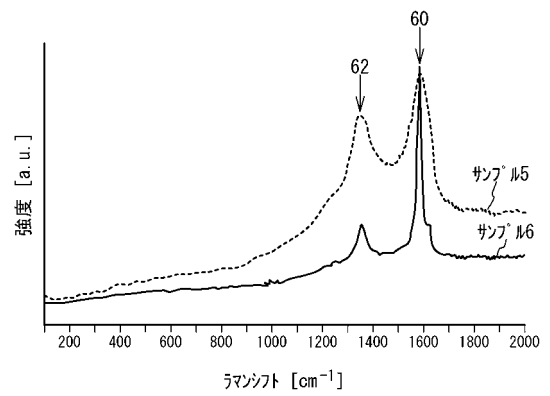
【 図 7 】



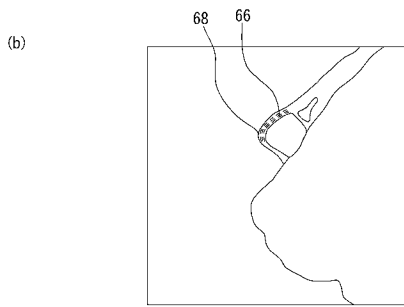
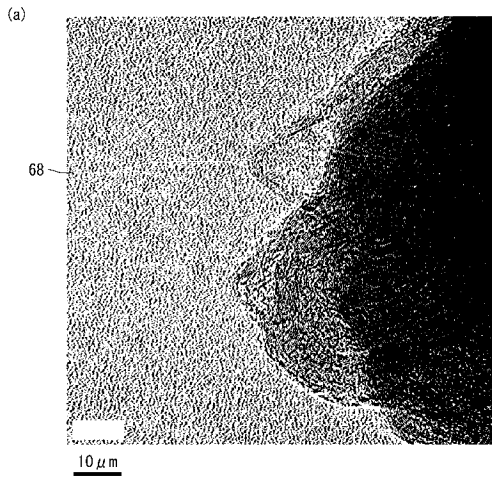
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AC16B BA11 BC01 BC18 BC28 BC32A BC32B BC33A
BC34A BC35A BC36A BC38A BC38B BC42 BC44 DA03 DA22 DA33
DA34 DA40
4K021 AA09 BA02 BA10 BB01 BB03 BB05 DA13 DA17 DC15