

気固界面熱分解法による金属皮膜基板上への炭素成膜

Synthesis of Carbon Films on Metal Coated Substrates by a Gas-Solid Interface Thermal Decomposition Method

○岩波 隼也<sup>1</sup>, 新井 聡哉<sup>2</sup>, 胡桃 聡<sup>3</sup>, 松田 健一<sup>3</sup> 鈴木 薫<sup>3</sup>

\*Iwanami Junya<sup>1</sup>, Soya Arai<sup>2</sup>, Satoshi Kurumi<sup>3</sup>, Ken-ichi Matsuda<sup>3</sup>, Kaoru Suzuki<sup>3</sup>

Abstract: In this paper, we have tried to synthesis of carbon materials on metal-coated SiO<sub>2</sub> substrates, which applied to electrode of biofuel cells by a gas-solid interface thermal decomposition method. Thermograph measurement shows that substrate temperature was increased about 700 degree to 1000 degree by increasing current value. Carbon nanotube were obtained by this method. Raman spectra show that all growth carbon materials had G-peak and D-peaks, which structures were amorphous carbon.

1. はじめに

現在、環境問題から燃料電池、二次電池などの電池に関心が高まっている。その中でも酵素反応をベースとしたバイオ燃料電池が注目されている。バイオ燃料電池は酵素反応と電極反応を共役させ、酵素を電極触媒として利用するバイオエレクトロカタリシス反応を基礎としている。安全性が高く、酵素の組み合わせによりエネルギー変換効率のが向上する電池である。しかし、酵素の安定性は無機触媒に比べて低いため失活しやすい。この問題点を解決するために電極基板上に酵素を固定化することで不安定性が改善され高出力化することが可能である。また電極にナノ構造炭素素材を用いることで極めて大きな電極面積を得ることができる。特に金薄膜基板上に優れた導電性と比表面積を持つカーボンナノチューブ(CNT)を用い、電極を作製することを目指している。CNTの生成には化学気相成長法を用い、炭素を含むエタノールが供給源とし、金属固有触媒下で炭素を含むガスを 500℃~1000℃の温度で熱分解している。

本稿では化学気相成長法を用い、温度を変化させた際に金薄膜基板上へ生成される。炭素系物質について実験的に検討を行った。

2. 実験方法

Figure 1.に本実験で作製する燃料電池の電極について断面構造を示す。石英基板(1 × 1 cm)をエタノールとアセトンを用い超音波洗浄する。バッファ層として Cr 薄膜を真空蒸着法によって石英基板上に膜厚させる。燃料電池の主電極として Au を、CNT の触媒として Co を直流グロー放電スパッタによって成膜する。膜厚については、Au は 200 nm, Co は 200 nm である。Figure 2 に気固界面熱分解法の概略図を示す。前述で説明した金属が積層されている。

基板を真空チャンバー内の Si 基板(n型 1-10 Ω・cm)上に設置する。チャンバー内を真空ポンプによって排気した後、エタノールを 300 sccm 流入し気圧を 200-400Pa とした。直流電源(Takasago ZX-1600 HA)を用いて 6, 8, 10, 12A の電流を Si 基板に 10 分間流した。通電する際に発生するジュール熱によって金属が積層された基板が加熱され、炭素物質が生成がされる。

炭素物質の評価方法として、電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM, HITACHI 社製, S-3000N)による観察と顕微レーザーラマン分光分析装置(Renishaw system-1000)による結晶構造の解析を行った。通電時の Si 基板の温度をサーモトレーサ (NEC A v i o

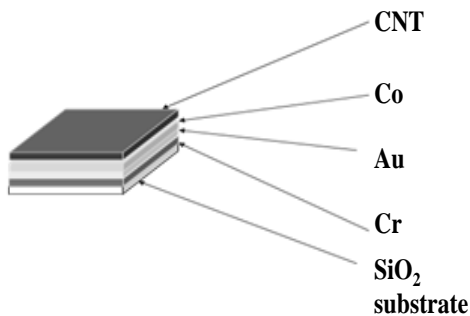


Figure 1. Electrode

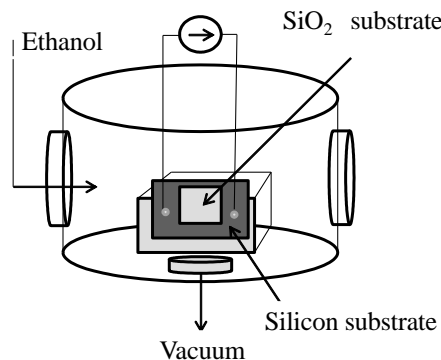


Figure 2. Chamber

赤外線テクノロジー株式会社, G120E X) によって測定した。

### 3. 実験結果と検討

#### 3.1 SEM による表面観察結果

Figure 3. に気固界面熱分解法により生成した炭素物質の表面観察結果を示す。電流値 6, 8 A の試料では、膜状の炭素生物が確認され CNT や繊維状炭素といった立体構造を有するような物質は確認されなかった。10, 12 A の試料では、金属薄膜の剥離や、それに起因する異物が観測され、CNT は得られなかった。

#### 3.2 顕微ラマンによる測定結果

Figure 4. に顕微ラマン分光測定結果を示す。すべての試料に対して 1380cm<sup>-1</sup> 付近に炭素の sp<sup>3</sup> 結合起因とされる D-peak と、1580nm cm<sup>-1</sup> 付近に炭素の sp<sup>2</sup> 結合起因とされる G-peak を持つブロードな波形が観測された。これは DLC 特有の波形であることから生成された炭素物質はすべて DLC であった。

#### 3.3 サーモトレーサによる温度測定

Figure5 に Si 基板の通電した電流値と基板温度の依存性を示す。電流値が 4 A の時、基板温度は約 700 °C であった。また電流値を増加させると約 1000 °C 近くまで達しており、熱 CVD による CNT の成長に十分な温度を示した。本実験では、この Si 基板上に金属を積層された SiO<sub>2</sub> 基板を設置し、これに CNT を生成を試みている。そのため、CNT が生成されなかった原因として、Si 基板上で発生した 1000 °C 近いジュール熱が、積層電極基板の表面に伝わらず、温度が不足していたことが考えられる。

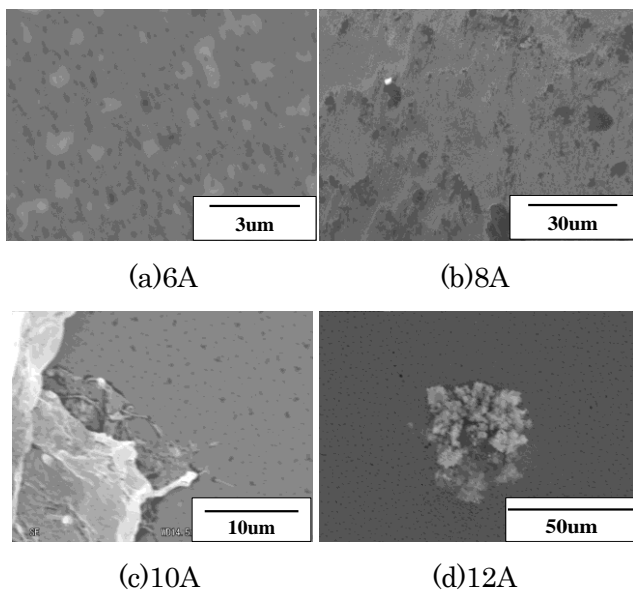


Figure 3. SEM images of samples

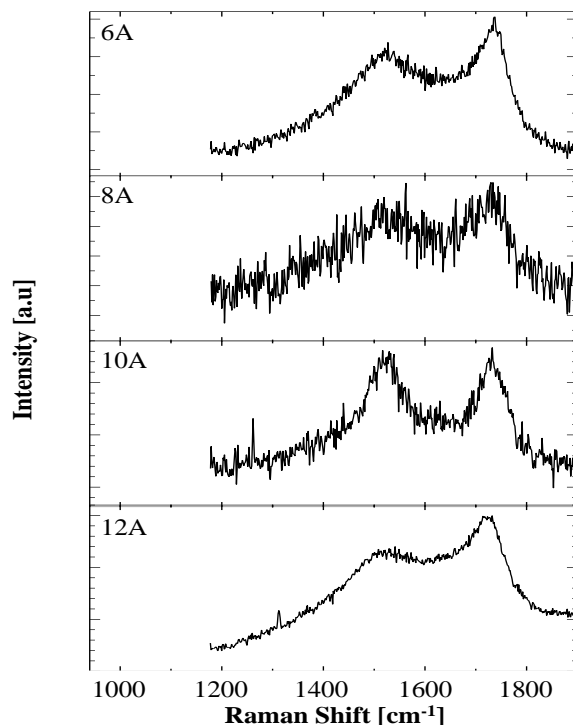


Figure 4. Raman spectra of samples

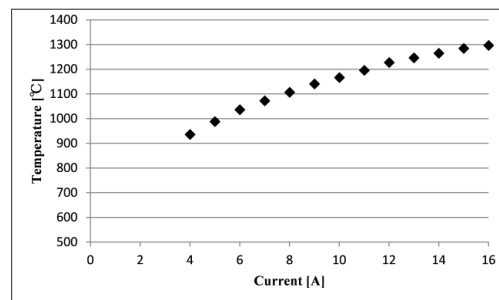


Figure 5. Temperature-Current characteristic

### 4. まとめ

今回の実験では CNT の伝導性や表面積に注目し酵素固定化電極の作成を目指した。今回は気固界面熱分解法により金薄膜基板上に CNT の作成を目指した。熱 CVD 法を行うことで高純度の CNT を電極に生成することを目指した。測定結果は Figure 4.より金薄膜基板上に DLC の生成を確認できた。熱 CVD 法による作製は電池の効率化が期待される。今後は酵素固定化電極を用いたバイオ燃料電池の実用化も将来的には追及していく。

### 5. 参考文献

- [1] 斎藤弥八 著:「カーボンナノチューブの基礎」コロナ社, p. 17, 19 (1998).
- [2] 高分子学会, 南條 光章 編:「最先端材料システム One Point1 カーボンナノチューブ・グラフェン」共立出版, pp. 5-20, (2012).
- [3] 篠原久典 著: 2007 年「カーボンの科学」講談社 p.189(2007)