

論文の内容の要旨

論文題目 **Electrochemical Studies at Nano-Honeycomb Diamond Electrodes**
(和訳 ナノ構造化ダイヤモンド電極における電気化学反応に関する研究)

氏 名 本多 謙介

1. はじめに

天然ダイヤモンドは、高熱伝導率、高硬度、高屈折率、化学的安定性など優れた材料特性を示し、この特徴を活かしてさまざまな分野で応用されている。ダイヤモンドの特筆すべき特性の一つは、 $10^{16} \Omega \text{cm}$ 程度の絶縁体であるということである。しかし、不純物としてボロンをドーピングすることで、抵抗率を $10^{-2} \Omega \text{cm}$ まで低減し、導電性を付与することができる。これにより電極材料としての利用が可能となる。導電性ダイヤモンド電極の電気化学的特徴としては、グラッシーカーボンなどの他の電極に比べて、電位窓が広く、容量・残余電流が低く、電気化学的な安定性が高いことである。現在、これらの特性から、微量分析用センサー材料としての応用研究が広く行われている。本研究では、ダイヤモンド電極に新たな機能を付加することを目的として、導電性ダイヤモンド表面にナノ構造を構築し、さらに表面修飾を試みた。このナノ構造体内部の電気化学反応プロセスに関して、構造パラメータの与える影響を明らかにした。

2. ナノ構造化ダイヤモンド電極の電気二重層充電に対する交流インピーダンス特性

2.1 緒言

導電性ダイヤモンドは、水溶液中で 3.5V にわたる電位窓をもつ。この特性は、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタへの応用が期待されるものである。電気二重層キャパシタの高エネルギー化手法としては、電位窓の広い有機溶媒を使用するのが一般的であるが、導電率が水溶液に対して約一桁低い有機溶媒を使用すると、高出力放電が不可能となる。水溶液系で広い電位窓を持つダイヤモンド電極は、高エネルギー・高出力を兼ね備えた電気二重層キャパシタを実現可能であると期待される。しかしながら、ダイヤモンドの材料特性として、二重層容量が非常に小さいというデメリットがある。本研究では、ダイヤモンド電極表面に、化学的・幾何的微小加工を施すことにより、ダイヤモンド電極の容量増加を試み、さらにナノ構造体内での電気二重層充電プロセスの解明を目的とした。

2.2 実験

ボロンをドーピングしたダイヤモンド薄膜表面をナノオーダーの規則性をもつ多孔質アルミナによりマスクし、マスクを介して酸素プラズマによりエッチングを行うことにより、ダイヤモンド表面にナノ構造を転写した。エッチング時間とマスクの形状を変化させ、ポアタイプ(直径×深さ)が、(30×50nm)、(60×500nm)、(400nm×3 μ m)、のホールアレイを持つ、3種類のナノハニカムダイヤモンド電極を作製した。

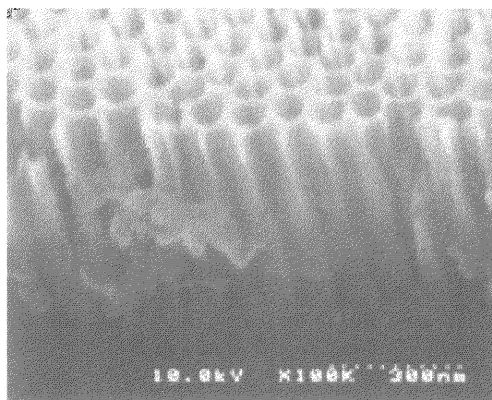


Fig. 1. SEM image of the pore type 60×500nm nano-honeycomb diamond electrode.

AC インピーダンス計測には TOHO T. R. 製ポテンショガルバナスタット (model 2020) を用いた。測定した周波数領域は 0.01Hz-100kHz であり、交流振幅は 10 mV、各測定ポイントにおいて、10 サイクル分の平均値を計測データとした。電気化学測定はすべて、電極面積 0.071cm² にて、電解液は硫酸水溶液 (1M) を用いた。

2.3 結果と考察

(1) ナノハニカムダイヤモンド電極 (60×500nm) 断面の SEM 像を図 1 に示す。電極表面には直径 60nm、深さ 500nm、間隔 100nm のホールアレイが構築されているのがわかる。

このナノハニカム電極の電位窓は加工前のダイヤモンド (as-deposited ダイヤモンド) と変化がない。したがって、酸素プラズマを用いた表面加工前後で、広い電位窓というダイヤモンド特性が保たれることを確認した。

ナノハニカムダイヤモンドについて AC インピーダンスを計測、電気化学的応答性と静電容量の測定を行った。図 2 にポアタイプ (60×500nm) と (30×50nm) のハニカムダイヤモンドの Cole-Cole プロットを○で示す。ポアタイプ (60×500nm) はポーラス電極に特徴的な 2 つのドメイン構造をとる。高周波側では 45° に近い角度を描き、低周波側では平坦な電極に近い垂直なラインを描く。これに対し、ポアタイプ (30×50nm) はこのドメインのうちの高周波部分のみが観測されている。このポアタイプは、ポアインピーダンスが高いため、ポアの底まで二重層が形成されないと推測される。静電容量値としては、3 種類のハニカム電極の中で (400nm×3μm) が最大の容量値 3.9 mFcm⁻² を示した。

酸素プラズマによる表面ナノ構造化により、ハニカム電極の容量は as-deposited ダイヤモンド (12.9 μFcm⁻²) の約 400 倍に増加することができることが

示された。このハニカム電極の二重層充電に対するエネルギー密度を二重層容量 C と電位窓の計測値 V を用いて $E = 1/2 CV^2$ により算出すると、ポアタイプ (400nm×3μm) のエネルギー密度は、

225 J g⁻¹ となる。通常、電気二重層コンデンサーで用いられる活性炭電極のエネルギー密度は 50-200 J g⁻¹ であるので、得られた結果と比較すると、ナノハニカム加工により、ダイヤモンドのエネルギー密度は従来の炭素材料と同じオーダーまで引き上げられたと結論づけられる。

(2) ナノハニカム電極のポア径変化に対する AC インピーダンスの応答性変化を解釈するため、ポーラス電極に用いられる transmission line モデルに、実際のポアパラメータを適用し、AC インピーダンスの数値シミュレーションを行った。シミュレーション結果を実線で図 2 に示す。図から明らかのように、測定で得られたインピーダンスは数値シミュレーションにより再現可能であり、ハニカム電極は理想的なシリンダリカルポアとして挙動していることが明らかになった。

シミュレート結果に用いたポア内部の微分容量は 140 μFcm⁻² であり、as-

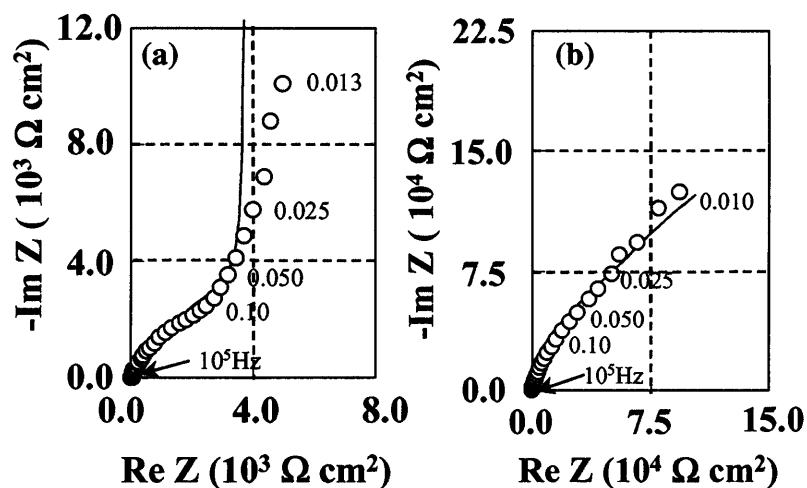


Fig. 2. Complex-plane impedance diagram of the pore type (a) 60×500nm and (b) 30×50nm nano-honeycomb, (○) experimental and (—) theoretical.

deposited ダイヤモンド ($12.9 \mu\text{Fcm}^{-2}$) の約 10 倍である。この微分容量はダイヤモンド表面に酸素プラズマを 1 分間照射した場合の微分容量 $238 \mu\text{Fcm}^{-2}$ に近い。ナノハニカム電極の容量増加には、酸素プラズマエッチングにより電極表面に導入された炭素-酸素官能基が大きく寄与しているものと推測される。また、ポアタイプ ($30 \times 50\text{nm}$) 内部の電解液の導電率 ($70 \mu\text{Scm}^{-1}$) は、ポアタイプ ($60 \times 500\text{nm}$) (15mScm^{-1}) の $1/200$ の値を用いることによって、実測を再現可能である。したがって、ポアタイプ ($30 \times 50\text{nm}$) 内では、イオンの移動度が極端に抑制されることが明らかになった。本研究の結果は、ナノポア内部の電気化学プロセスが、transmission line モデルでモデル化可能であることを示している。また、ナノオーダーのポア内部でのイオンの移動度は、ポアサイズに敏感であり、ポア内部は分子の移動に関して抑制された環境であることを示している。

3. ナノハニカム-金属複合電極における電気化学触媒反応

3.1 緒言

ナノハニカムダイヤモンド電極は、ダイヤモンドの優れた電気化学的特性とナノオーダーの表面幾何構造を合わせもつ電極材料である。ハニカムダイヤモンドは表面ナノ構造により、①広い電位窓かつ高い静電容量、②有機電解液中に対して高いポアインピーダンスを示し、③ポア内では特定酸化還元種に対してのみ反応電流増幅効果があり、幾何構造による反応選択性を示すことが報告されている。また、ダイヤモンドは、酸・アルカリ溶液中での高電圧印加に対して高い耐腐食性を示すことから、電池集電体・触媒保持体としての利用が期待されている。触媒保持体としては、一般的に、高表面積を利用して、多孔質材料が用いられている。本研究では、このナノハニカムポア内部に電気化学的触媒反応を起こす白金微粒子を担持し、反応分子サイズに対して選択的な電気化学的触媒反応場としての応用を検証する。

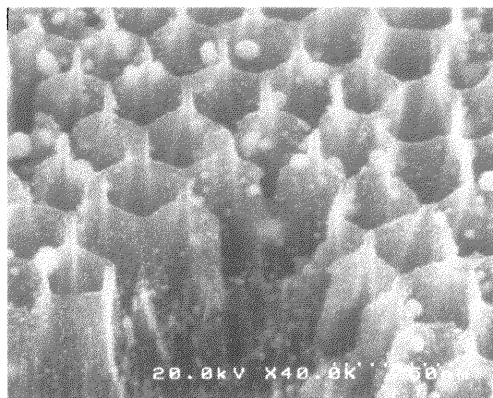


Fig. 3. SEM image of the Pt-modified nano-honeycomb ($400\text{nm} \times 3\mu\text{m}$) diamond.

3.2 実験

多孔質アルミナと酸素プラズマを併用した表面加工技術によりダイヤモンド表面に 2 種類のポア径 (60nm , 400nm) を持つナノハニカム構造を作製した。このハニカムダイヤモンドを塩化白金酸溶液に浸漬後、水素雰囲気下で熱的 (580°C) に還元することにより白金ナノ微粒子の担持処理を行った。

このハニカムポア内白金微粒子上でのアルコール類の酸化反応、酸素還元反応について、サイクリックボルタモグラム (CV) と AC インピーダンスにより電気化

学特性を計測した。

3.3 結果と考察

(1) ナノハニカム (400nm×3μm) / Pt 電極断面の SEM 像を図3に示す。直径 400nm、深さ 3μm、ホールアレイのポア内部に、直径 10 - 150nm の白金微粒子が担持されているのが確認される。さらにポアタイプ (60×500nm) のハニカムダイヤモンドと As-deposited ダイヤモンドに白金微粒子を担持した電極の3種の電極について、バックグラウンド CV を測定し、水素の吸・脱離波から白金表面原子数を算出した。白金表面原子数は電極ラフネスに比例し、実表面積あたり、 $1.07 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の白金原子が活性であることが確認された。

(2) ハニカム / Pt 電極はダイヤモンド電極にない、メタノールの酸化反応に対する高い触媒活性を示し、CV におけるピーク電流値は、同じマクロ表面積を持つ白金電極の約 16 倍となった。この高い触媒活性はハニカム電極の高表面積と、白金微粒子の高い触媒活性のためと考えられる。このハニカム / Pt 電極の触媒活性はハニカム幾何構造とアルコール分子サイズに依存する。

図4にメタノール、エタノール、2-プロパノールに対するハニカム / Pt 電極の As-deposited / Pt 電極に対するピーク電流密度比を示す。この値は各電極に担持された表面白金原子数で規格化してある。したがって、このピーク電流密度比はハニカム / Pt 電極で触媒反応に利用可能な白金原子数比に対応する。両ハニカム電極とも反応分子がメタノールの場合、担持された白金表面原子数をすべて利用可能であるが、エタノールになると、ポアタイプ (60×500nm) ハニカム内部での触媒活性が急激に低下、利用できる白金表面原子の割合が 0.2 と、ポアタイプ (400nm×3μm) の 1/3 となった。さらに、2-プロパノールでは、ポアタイプ (400nm×3μm) でもピーク電流密度比が 0.1 となった。これらの結果はハニカム / Pt 電極において、アルコール酸化反応に対する分子サイズ効果を示している。これは、アルコール分子の拡散係数の違いだけでなく、ナノオーダーの側壁との相互作用等の二次的な影響が強いものと推測される。

(3) さらに、ハニカム / Pt 電極の触媒反応に対する AC インピーダンスを計測、transmission line モデルを用いた等価回路シミュレーションにより、反応が進行可能なポア深さ (ペネトレーションデプス) と反応抵抗の解析を行った。図

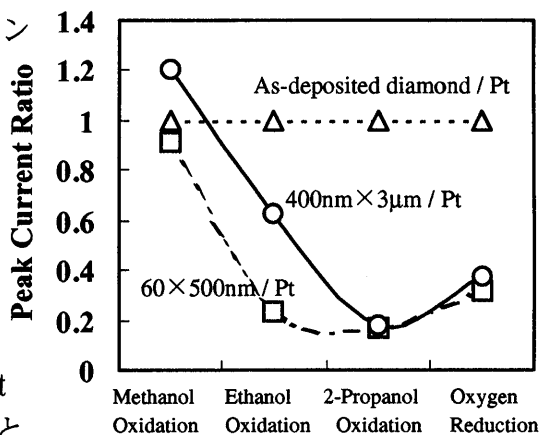


Fig. 4. Relationship of peak current ratio for Pt-modified nano-honeycomb electrode.

5にメタノール・エタノールの酸化反応に対するCole-Coleプロットを示す。ポアタイプ(400nm×3μm)では、いずれの触媒反応に対しても、ペネトレーションデプスはそのポア深さ3μmまで到達している。ポアタイプ(60×500nm)のメタノール酸化反応では、460nmとポア深さ程度まで到達しているが、エタノール酸化反応では、190nmと40%程度にとどまった。また、メタノール酸化反応に対する反応抵抗値は各電極ともほぼ等しい値をとるが、エタ

ノール酸化反応の反応抵抗値は、ポアタイプ(400nm×3μm)ではAs-deposited/Ptの4倍に、ポアタイプ(60×500nm)では10倍となった。この反応抵抗の上昇値は、ポア内部でエタノール濃度がそれぞれ1/10、1/200程度になっていることに相当する。反応分子サイズとナノ構造による触媒活性の変化は、反応分子の拡散障害によるペネトレーションデプスと反応抵抗の変化が要因となっていると推測される。本研究では、ナノハニカムダイヤモンドにアルコール酸化反応に対する高い触媒活性を付与し、ポア内部での触媒活性をナノ構造と分子サイズにより制御することが可能であることを示すことができた。

4. まとめ

- (1) ダイヤモンド表面にナノ構造を付与することにより高容量化を達成、電気二重層充電に対するエネルギー密度を、既存の炭素材料に匹敵するレベルまで上昇させることが可能なことを示した。ハニカムダイヤモンドのACインピーダンス結果から、ナノ構造体内部でのイオンの移動度は、その形状変化に対して敏感であり、ポア内部はイオンの動きが抑制される空間であることが明らかにした。
- (2) ハニカムポア内に白金微粒子を担持することにより、アルコール酸化反応および酸素還元反応に対して高い触媒活性を付与できた。その触媒活性はバルク白金電極に対して約16倍であった。ハニカム/Pt電極は、アルコール分子のサイズにより触媒活性の制御が可能である。ハニカム形状と反応分子サイズのコントロールにより電気化学触媒反応に対する選択性の発現の可能性を示した。

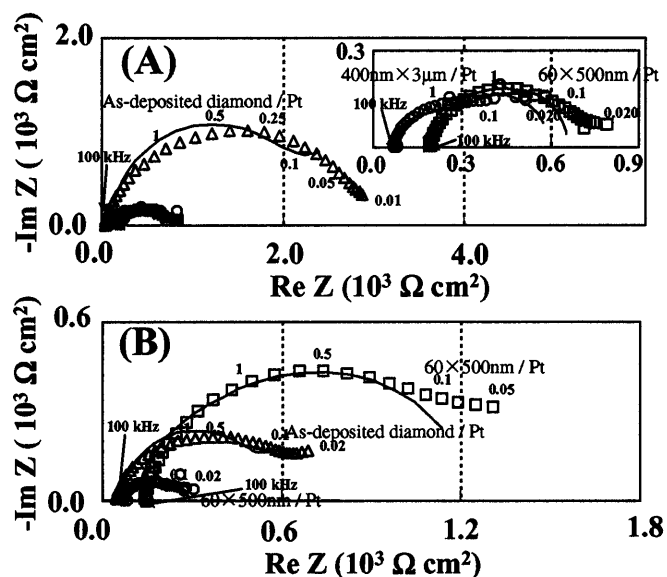


Fig. 5. Impedance plots for (A) methanol and (B) ethanol oxidation for (Δ) as-deposited/Pt, pore type (\square) 60 × 500nm/Pt, and (\circ) 400nm × 3μm/Pt. The simulated curves are shown as lines.