

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：127-2403128T

B L 番号：BL15

(様式第 5 号)

同軸アークプラズマ蒸着法を用いて金属基板上に直接形成した

電気化学電極用カーボン膜の構造解析

Structural Analysis of Carbon Films for Electrochemical Electrodes Formed Directly on Metal
Substrates by Coaxial Arc Plasma Deposition

原 武嗣、荻島 真澄、太田 順一郎

Takeshi Hara, Masumi Ogishima, Jun-ichiro Ohta

有明工業高等専門学校

National Institute of Technology, Ariake College

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

利用者らは、電気化学基礎特性に優れたカーボン膜の形成に成功しており、その特性の由来を特定するために、高輝度光を用いた粉末 X 線回折（PXRD）測定を行った。粉末試料は、超硬工具を用いて膜を物理的に剥離することで調製した。粉末化した膜の PXRD 測定では、超硬工具材料や基板であるタングステン（W）に起因する回折ピークに加え、 $2\theta = 28^\circ$ 付近にダイヤモンド(111)に由来と考えられる回折ピークが確認された。しかし、このピークは、グラファイト(101)の回折角とほぼ同位置にあるため、どちらのカーボン結晶に由来するかを明確に特定することはできなかった。膜材料であるグラファイトの PXRD パターンと比較した結果、成膜時には $2\theta = 28^\circ$ 付近の回折ピークを除き、グラファイト結晶に起因するその他の回折ピークは全てが消失していた。成膜不良時には、この回折ピークを含め、グラファイト結晶に由来する全てのピークが観測されず、PXRD 測定からカーボン結晶の情報は得られなかった。従って、成膜不良時の膜はアモルファス構造を有することが示唆された。なお、 $2\theta = 28^\circ$ 付近の回折ピークは、上手く成膜できた場合にのみ観測されることも明らかとなった。

(English)

We succeeded in forming carbon films with excellent fundamental electrochemical characteristics, performed powder X-ray diffraction (PXRD) measurements using high-brilliance light to identify the origin of those characteristics. Powder samples were prepared by physically peeling off the film using a cemented carbide tool. PXRD measurements of powdered film confirmed diffraction peaks at around $2\theta = 28^\circ$ that are thought to be derived from diamond(111), in addition to the cemented carbide material and the tungsten (W) substrate. However, because this peak is located at almost the same position as the diffraction angle of graphite(101), it was not possible to clearly identify which carbon crystallites it originated from. In comparisons with the PXRD measurement results of the graphite which is the material of the films, all the diffraction peaks due to graphite crystallites, excepted for this peak, were disappeared in the film measurements. When the film was poorly formed all diffraction peaks due to graphite crystallites including this one disappeared and no information on carbon crystallites were obtained from PXRD measurement. This suggests that the film in the case of poor film preparation has an amorphous structure. It was found that the diffraction peak at around $2\theta = 28^\circ$ was observed only when the film was successfully formed.

2. 背景と目的

申請者は、同軸型アークプラズマ蒸着 (CAPD) 法により、タングステン (W) 基板上でのカーボン膜の直接形成に至っている。基板前処理には、人体・環境に極めて優しい技術を提案しており、さらに膜形成条件は、基板への熱付与を行わず、反応ガスも一切使用しないという特徴がある[1],[2]。これらは従来の膜形成法と大きく異なる点である。本研究の目的は、CAPD 法で形成したカーボン膜の膜構造と電気化学特性を詳細に解明することである。現段階では、作製膜が水処理電極や電気センサ用電極として注目されるダイヤモンド電極やアモルファス炭素 (a-C) 電極に近い電気化学基礎特性を有していることが確認できている[1],[2]。本課題では、この特性の由来を明らかにすべく、膜構造の詳細を調査することとした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

CAPD法によりW基板上に形成したカーボン膜を超硬工具により剥離し、メノウ乳鉢内で粉末化を行った。粉末化した膜をHilgenberg 社製のX線結晶解析用キャピラリー (材質: ボロシリケートガラス、長さ: 20 mm、内径: 0.3 mm) に密封し、測定用試料とした。測定は、BL15の粉末X線回折 (PXRD) 装置により行った。測定手法は、デバイ・シェラー法である。XRDパターンは、2 次元X線検出器 (DECTRIS社製、PILATUS 100K) の 2θ 方向走査により測定し、X線エネルギーは12.4 keV、 2θ 回折角の範囲は $5^\circ \sim 75^\circ$ 、角度分解能は 0.01° とした。

4. 実験結果と考察

図 1(a)に作製膜の PXRD 回折パターンを示す。 $2\theta = 28^\circ$ 付近に見られるピークは、カーボン結晶からの回折であるが、ダイヤモンド(111)およびグラファイト(101)の回折角と一致している。従って、膜中に含まれるカーボン結晶がどちらの回折に起因しているのかを判断することはできなかった。併せて、タングステンカーバイド (WC)、ニオブ (Nb) そして W に起因する回折ピークが確認された。膜は W 基板上に極めて強い密着性を有しており、超硬工具を使用して、物理的に剥離を行っている。WC および Nb に関しては、その際に、超硬工具材の成分が混入したものと思われる。また、W は、超硬工具材からの混入と W 基板からの混入が考えられる。図 1(b)は同じカーボン膜ではあるが、成膜不良時の膜である。PXRD パターンでは、W の回折ピークは確認できたが、WC や Nb に起因する回折ピークは得られていない。膜を剥離する際、超硬工具が損傷するほどの力がかかっておらず、超硬工具材料の混入がなかったと考えている。また、カーボン結晶に起因する回折ピークが一切見られないことから、本試料で剥離したカーボン膜は非晶質であることが示唆された。図 1(c)は、膜材料であるホウ素 (B) 添加グラファイトを粉末化して測定した PXRD パターンであり、カーボンに関する情報としては、グラファイトに起因する回折ピークのみが多数確認されている。本材料より膜を形成すると、図 1(a)の試料については、 $2\theta = 28^\circ$ 付近以外からのカーボン結晶に関する回折ピークが、成膜不良である図 1(b)の試料については、カーボンに関する全ての回折ピークの情報が消失していた。つまり、上手く成膜できた場合に、ダイヤモンド(111)もしくはグラファイト(101)の何れかに起因する結晶が選択的に残っており、成膜不良時にはカーボンに関係する結晶が一切存在していないことが分かった。成膜が良好な場合にのみ、特定の面方位のグラファイト結晶のみが膜中に残留することは考えにくく、 $2\theta = 28^\circ$ 付近の回折ピークは、膜材料中のグラファイト結晶から別のカーボン結晶が成長する過程でできた物質に起因したものと考えている。膜中のカーボン結晶の結晶構造を特定すべく、更なる調査を進める必要がある。

図 1(a)に作製膜の PXRD 回折パターンを示す。 $2\theta = 28^\circ$ 付近に見られるピークは、カーボン結晶からの回折であるが、ダイヤモンド(111)およびグラファイト(101)の回折角と一致している。従って、膜中に含まれるカーボン結晶がどちらの回折に起因しているのかを判断することはできなかった。併せて、タングステンカーバイド (WC)、ニオブ (Nb) そして W に起因する回折ピークが確認された。膜は W 基板上に極めて強い密着性を有しており、超硬工具を使用して、物理的に剥離を行っている。WC および Nb に関しては、その際に、超硬工具材の成分が混入したものと思われる。また、W は、超硬工具材からの混入と W 基板からの混入が考えられる。図 1(b)は同じカーボン膜ではあるが、成膜不良時の膜である。PXRD パターンでは、W の回折ピークは確認できたが、WC や Nb に起因する回折ピークは得られていない。膜を剥離する際、超硬工具が損傷するほどの力がかかっておらず、超硬工具材料の混入がなかったと考えている。また、カーボン結晶に起因する回折ピークが一切見られないことから、本試料で剥離したカーボン膜は非晶質であることが示唆された。図 1(c)は、膜材料であるホウ素 (B) 添加グラファイトを粉末化して測定した PXRD パターンであり、カーボンに関する情報としては、グラファイトに起因する回折ピークのみが多数確認されている。本材料より膜を形成すると、図 1(a)の試料については、 $2\theta = 28^\circ$ 付近以外からのカーボン結晶に関する回折ピークが、成膜不良である図 1(b)の試料については、カーボンに関する全ての回折ピークの情報が消失していた。つまり、上手く成膜できた場合に、ダイヤモンド(111)もしくはグラファイト(101)の何れかに起因する結晶が選択的に残っており、成膜不良時にはカーボンに関係する結晶が一切存在していないことが分かった。成膜が良好な場合にのみ、特定の面方位のグラファイト結晶のみが膜中に残留することは考えにくく、 $2\theta = 28^\circ$ 付近の回折ピークは、膜材料中のグラファイト結晶から別のカーボン結晶が成長する過程でできた物質に起因したものと考えている。膜中のカーボン結晶の結晶構造を特定すべく、更なる調査を進める必要がある。

5. 今後の課題

$2\theta = 28^\circ$ 付近の回折がグラファイト結晶、ダイヤモンド結晶のどちらに由来するものなのかをカーボンの結合状態を解明することで明らかにする。また、今回の測定では、極めて密着性の強い膜を、物理的に剥離したこともあり、粉末試料に基板材料や超硬工具材料の混入が見られた。膜形状のまま

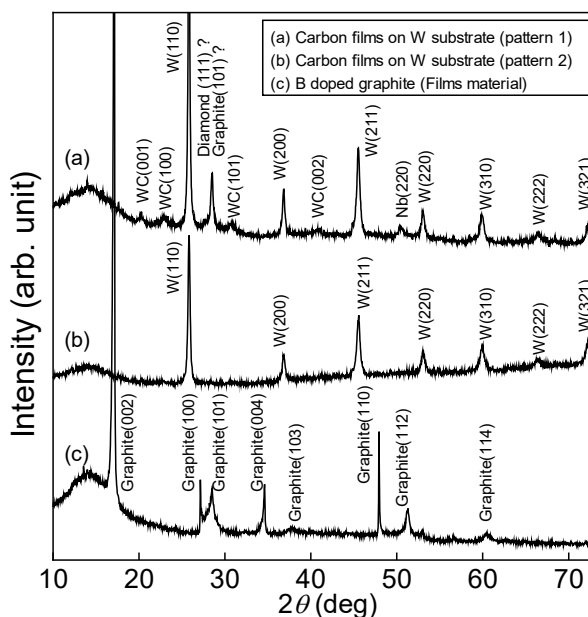


図 1 (a)作製膜、(b)作製膜 (成膜不良時) および(c)膜材料である B 添加グラファイトの粉末 XRD 測定結果

での構造解析を行い、膜情報のみを取得するための測定条件を探索する。

6. 参考文献

[1] Takeshi Hara, Hiroaki Moriya, Masumi Ogishima, Satoki Nagano, Tsuyoshi Yoshitake: “Direct Deposition of Carbon Films on Tungsten Substrates using Coaxial Arc Plasma Deposition for Electrochemical Electrode Applications”, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering* 19 (2024) pp.1743-1745.

[2] Takeshi Hara, Hiroki Hashiguchi, Masumi Ogishima, Daisuke Fujimoto, Tsuyoshi Yoshitake
“Electrochemical Detection Characteristics of the Composite Films of Boron-doped Nanocrystalline Diamond and Amorphous Carbon Prepared using the Coaxial Arc Plasma Deposition Method”,
IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering 15(7) (2020) pp. 1121-1122.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

同上

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

カーボン膜、ダイヤモンド結晶、グラファイト結晶、電気化学電極

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

トライアル利用