

MATERIALS INTEGRATION ELECTRONIC CERAMICS

特集

カーボンマイクロコイル--ヘリカル状炭素繊維が
拓く輝かしい世界

大宇宙からの贈り物

--カーボンマイクロコイルの発見と無限の可能性

カーボンマイクロコイルの成長メカニズム

マイクロコイル・スプリングに関する最新の研究開発動向

電磁波媒質としての"螺旋構造"

マイクロ波発熱材及び電磁波の見える化材への応用

超高感度触覚・近接センサへの応用

CMCのがん予防・治療への応用

コリ緩和材への応用

カーボンナノコイルの電子材料応用

柔軟ひずみセンサ

2012

12

カーボンナノコイルの電子材料応用

Application of carbon nanocoils to electronic materials

須田 善行*, 滝川 浩史, 田上 英人 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
Yoshiyuki SUDA, Hirofumi TAKIKAWA, Hideto TANOUE

Abstract

カーボンナノコイルを燃料電池の触媒担持体ならびにキャパシタの活物質として用いた研究結果を紹介する。まず、燃料電池の応用では、コロイド法によってカーボンナノコイル上に PtRu 触媒を 40 wt.% 担持できた。この触媒は CO 被毒に対する耐性が高く、カソード電極の触媒担持体として組み込んだ燃料電池は高い発電特性を示した。一方、EDLC の応用では、カーボンナノコイルを活物質としたキャパシタは高電圧掃引速度において高い充放電特性を示した。

キーワード：カーボンナノコイル (Carbon nanocoil: CNC), 直接メタノール型燃料電池 (Direct methanol fuel cell: DMFC), 電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor: EDLC)

1 はじめに

ヘリカルカーボンナノファイバ (Helical carbon nanofiber: HCNF) とは、ナノメートルオーダの直径をもつファイバが螺旋状に成長したものの総称である。HCNF はコイル径やファイバ表面形状によって 4 種類に分けられる¹⁾が、本研究で取り扱うのは、ファイバ径が 100~200 nm, コイル外径が 400~1000 nm, 長さ数 μm のカーボンナノコイル (Carbon nanocoil: CNC) である (図 1)。ファイ

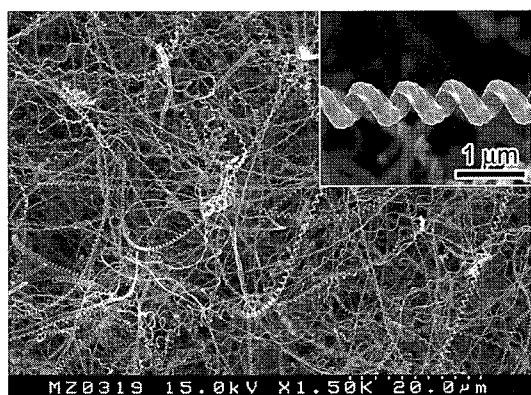


図 1 CNC の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

バ直径が 50 nm 程度まで細くなると、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) のような筒状グラファイト構造を持つ螺旋構造が得られることも分かっており²⁾, これを多層カーボンナノコイル

(Multi-walled CNC: MWCNC) と呼んでいる。螺旋状ではなく直線状の炭素繊維としては CNT やカーボンナノファイバ (Carbon nanofiber: CNF) がある。これらの物質の特徴を表 1 にまとめた。

CNC はその形状から、電磁波を吸収する材料、MEMS (Micro electro mechanical systems) や NEMS (Nano electro mechanical systems) 分野でのばね材料、ナノインダクタや電界電子放出素子といった電子材料など、幅広い応用が期待されている。筆者らはこれまでに、HCNF の一種であるカーボンナノツイスト (Carbon nanotwist: CNTw) による電界電子放出素子の作製³⁾, 一本の CNC の引っ張り変形の観察⁴⁾, といった HCNF の電気・機械的応用の開発研究に取り組んできた。本稿では、エネルギーデバイスとして燃料電池やキャパシタに CNC を応用した例を紹介する。

燃料電池は、電解質膜を触媒層とガス拡散層で挟んだ膜・電極接合体を集電極とガスケットで挟んだ構造を取る (図 2)。本研究で試作した直接メタノール型燃料電池 (Direct methanol fuel cell: DMFC) では、メタノールと電解質膜、触媒金属が交わる三相界面でメタノールが分解され、発電を行う。炭素材料は燃料電池電極内で使用される触媒を担持する担持体として広く用いられている。一般的には球状のカーボンナノ微粒子 (Vulcan XC-72 など) が使用される。これに替わるものとして、CNT を使用した例などが報告されている⁵⁾が、CNC についてはほとんど報告例がない。CNC の 3 次元的な構造は電極などとして集積させたときに内部に空隙が形

*〒 441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
tel 0532-44-6726 fax 0532-44-6757
E-mail/suda@ee.tut.ac.jp

表 1 繊維状カーボンナノ物質の特徴

	カーボンナノチューブ (CNT)	カーボンナノファイバ (CNF)	多層カーボンナノコイル (MWCNC)	カーボンナノコイル (CNC)	カーボンマイクロコイル (CMC)
ファイバ径	1~50 nm	100~500 nm	10~25 nm	100~200 nm	~100 nm
長さ	数 μm~数 mm	数十~数百 μm	数~数十 μm	数~数百 μm	0.2~10 mm
形状	直線状	直線状	コイル状	コイル状	コイル状
コイル径	—	—	20~120 nm	400~1000nm	1~10 μm
結晶性	グラファイト	アモルファス	グラファイト	アモルファス	アモルファス

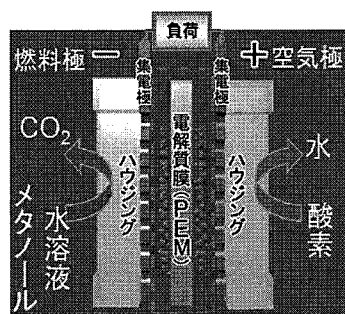


図 2 DMFC の構成

成されるため、燃料や水などの流体の拡散がスムーズにできることが期待できる。このような CNC の利点を活かすことで燃料電池の触媒使用量を低減できる可能性がある。

一方、電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor: EDLC) は、電解液-電極界面に生じるイオン-電子対からなる電気二重層を用いて蓄電するデバイスである。リチウムイオン電池等の二次電池と比較すると、EDLC は電力密度 (高いほど大電力で充放電が行える) が高い、化学反応を用いないため高速な充放電が可能、劣化せずに長寿命、という利点がある。逆に EDLC の欠点として、エネルギー密度 (高いほど蓄えられるエネルギー量が多い) が低いことが挙げられる。本研究では、電極材料を一般的に用いられている活性炭 (Activated carbon: AC) から CNC へ変更することによって性能向上を目指した。

2 試料作製

2.1 燃料電池の作製

2.1.1 CNC の合成

本研究のように CNC を材料として応用するとなるとデバイスを試作するだけでも相当量が必要となる。CNC の材料応用を開拓する目的で、著者らの研

究室では逐次基板式化学気相合成 (Chemical vapor deposition: CVD) 装置を開発した⁶⁾。一般的に、CVD によるカーボンナノ材料合成では高温に加熱した炉内に触媒と原料である炭化水素ガスやアルコール蒸気などを入れて、触媒反応によって炭素を析出する。通常の CVD 装置では炉を冷却しないと合成試料を取り出せないが、本 CVD 装置はゲートバルブによって炉を触媒付き基板供給モジュールや試料回収モジュールから隔てて、炉を加熱したまま触媒付き基板の交換ができる。炉への搬入出はロボットアームによって行い、プログラム制御によって自動的に 8 枚の触媒付き基板上に CNC を合成することができる。この合成装置を用いて、CNC の触媒である Fe/Sn のモル比ならびにモル量、また原料として用いた C₂H₂ ガスならびに希釈ガスである N₂ ガスの供給条件を最適化することで CNC の合成速度 2 g/hour を達成した。

2.1.2 実験で使ったカーボンナノ材料

本研究では、CNC と比較するために 2 種類のカーボンナノ材料を触媒担持体として用いた。筆者の所属する研究室でアーク放電法によって合成したアークブラック (Arc-black: AcB)⁷⁾ と、燃料電池の触媒担持体として広く使われている Vulcan XC-72 (Vulcan) である。それぞれのカーボンナノ材料の特徴を表 2 にまとめた。

表 2 CNC との比較に用いたカーボンナノ材料

カーボンナノ材料	粒径	結晶性	形状
アークブラック (AcB)	約 50 nm	アモルファス	繭玉状
バルカン XC-72 (Vulcan)	約 30 nm	アモルファス	球状

2.1.3 コロイド法による触媒担持

コロイド法とは触媒化合物をコロイド状にして分散させる手法である。本研究ではコロイド法を用い

◎特集

てカーボンナノ材料の表面に触媒微粒子を担持した。まず表面修飾したカーボンナノ材料を 250 °C で 2 時間加熱し、カーボンナノ材料を活性化させた。その後、pH を 13 以上に調整したエチレングリコール中にカーボンナノ材料を攪拌しながら 80 °C まで加熱して、金属触媒溶液を少しずつ滴下した。金属触媒溶液は pH 調整していないエチレングリコールに金属触媒化合物（ヘキサクロロ白金酸 (H_2PtCl_6) と塩化ルテニウム (RuCl_3)）を溶解して作製した。滴下の順番は Ru, Pt の順とした。滴下が終了した後は、Ar 雰囲気中で溶液を 150 °C で 2 時間加熱した。溶液を冷却してから、ろ過 → 洗浄 → 真空乾燥の順で粉末状触媒を作製した。この担持法によって PtRu を担持した各々のカーボンナノ材料について熱重量分析を行い、いずれの担持体も重量比 40~50% 程度の PtRu 触媒を担持できたことを確認した。

2.1.4 膜-電極接合体 (Membrane electrode assembly: MEA) の作製

電解質膜として Nafion® 膜を用い、濃度 3% の過酸化水素水と濃度 1 mol/L の硫酸中でそれぞれ 1 時間煮沸したものを使用した。燃料極（アノード）には PtRu、空気極（カソード）には Pt をそれぞれ触媒として用いて、カーボンペーパー上への触媒層の形成はドライスキージ法^{8),9)}によって行った。両極の触媒層で電解質膜を挟みホットプレスして、MEA を作製した。

2.2 キャパシタの作製

2.2.1 活物質電極の作製

カーボンナノ材料を活物質電極に用いたキャパシタを作製し、その特性を評価するために二電極セル（図 3）を用いた。活物質電極の原料として、カーボンナノ材料 80 wt.%、導電性改良剤（ケッチェンブラック）とバインダ（PTFE）をそれぞれ 10 wt.% 使用した。これらを乳鉢にて混練したのち金型に入れ、プレス機にて 14 MPa の圧力で 30 分間圧粉成形した。電極 1 枚あたりの重量は 200 mg、直径は 20 mm とした。作製した 2 枚の電極を二電極セルに封入した。電解液は 1 mol/L の H_2SO_4 水溶液を用いた。

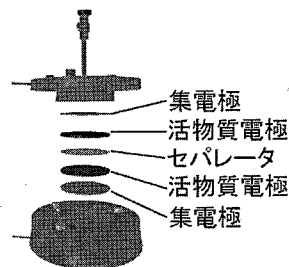


図 3 EDLC(二電極セル)の構成

表 3 各触媒の 2 ピーク電流値の比率 I_b/I_f

触媒	I_b / I_f
PtRu/AcB	0.69
PtRu/CNC	0.84
PtRu/Vulcan	0.74

3 性能評価

3.1 燃料電池の性能評価

3.1.1 3 電極セルによる触媒活性の測定

図 4 に、1M H_2SO_4 +1M CH_3OH 中での PtRu 触媒のサイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry: CV) を示す。電圧走査速度は 50 mV/s で

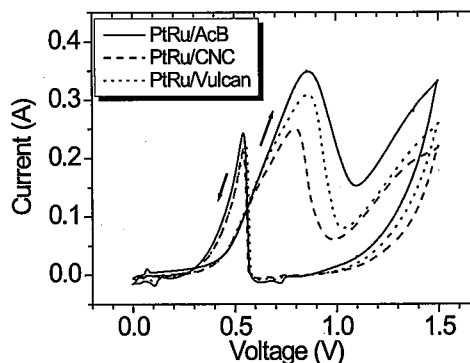


図 4 各触媒の CV 測定結果

ある。順方向ピーク電流 (I_f : 0.8 V 付近) を比較したところ、PtRu/AcB が最もピーク電流値が高く、次いで PtRu/Vulcan, PtRu/CNC の順であった。CNC に担持した PtRu の活性は必ずしも高くないが、CV の逆方向ピーク電流 (I_b : 0.5 V 付近) 値に対する順方向ピーク電流値の比を求めた (表 3) と、PtRu/CNC が最も高い値を示し、次いで PtRu/Vulcan, PtRu/AcB と順序が逆になった。

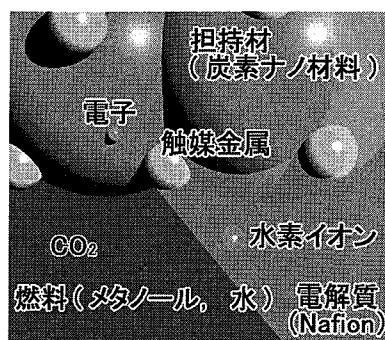
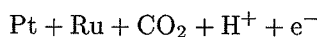
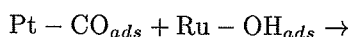
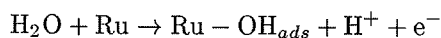
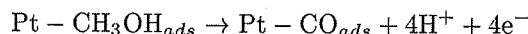
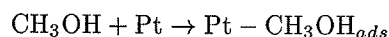


図5 三相界面の模式図

ここで、Pt-Ru 触媒によるアノードでのメタノール酸化過程を以下に示す¹⁰⁾：



メタノール酸化が進むと、その過程で発生するCOがPt粒子を被覆し(CO被毒)、三相界面(図5)が減少し、メタノール酸化が妨げられる。表3の比率(I_b/I_f)は触媒のCO被毒に対する耐久性の高さを示しており¹¹⁾、PtRu/CNCは触媒の耐久性が高いことが示唆された。

3.1.2 MEA 発電特性

カソードの触媒を変えてMEAの分極曲線を測定した結果を図6に示す。アノードはいずれもPtRu担持AcBである。カソード触媒の担持体をAcBからCNCに変更することで、開放電圧(電流密度が0における電圧)は変わらなかったが、最大電流密度が増加した。アノードの触媒を変えた場合のMEAの分極曲線も測定したところ、開放電圧の大きさはAcBとVulcanとでほとんど差はなかったが、CNCはこれらよりも約0.1V小さくなった。最大電流密度は3触媒ともほとんど差がなかった。これらの実験結果から、CNCをカソード触媒の担持体として用いることで、開放電圧を下げずに電圧降下を抑制することができた。

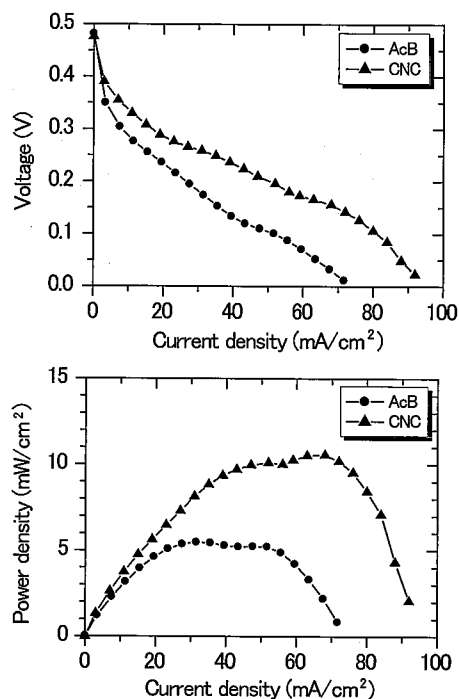


図6 カソード触媒の違いによるMEAの分極曲線(上: I-V, 下: I-P, アノード触媒: PtRu/AcB)

3.1.3 MEA 断面観察

3つの触媒担持体についてアノード触媒層を観察した。各MEAの断面SEM写真を図7に示す。AcBとVulcanの触媒層にはあまり空隙が見られないが、CNCの触媒層にはところどころに空隙が見られる。この空隙によって、燃料の拡散が良くなる反面、メタノールクロスオーバー(メタノールが酸化反応を経ずにカソードへ拡散してしまう現象)が増加することが予想される。これは、PtRu担持CNCをアノードに用いた場合に開放電圧が低かった結果と関連づけられる。

3.2 キャパシタの性能評価

3.2.1 定電流充放電試験

定電流充放電試験の結果を図8に示す。これは、キャパシタに一定電流を流しながら充電し、キャパシタの電圧が1Vに到達した時点で放電するという試験である。この結果から、キャパシタの内部抵抗、電力密度、エネルギー密度を算出した。電力密度ならびにエネルギー密度は、一般的にラゴンプロット

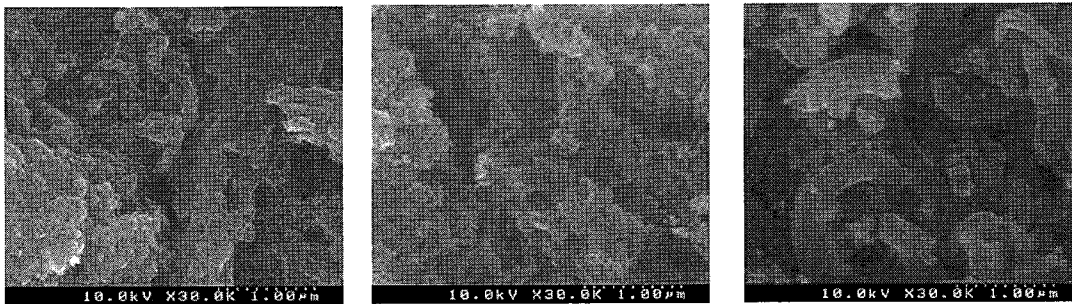


図7 アノード触媒層の断面SEM写真 (左: AcB, 中央: Vulcan, 右: CNC)

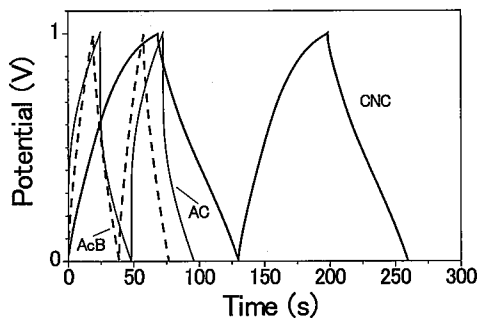


図8 定電流充放電の結果

を用いて結果を表す。ラゴンプロットとは、横軸にエネルギー密度、縦軸に電力密度でプロットしたグラフである。本実験で作製した電気二重層キャパシタのラゴンプロットを図9に示す。キャパシタの内

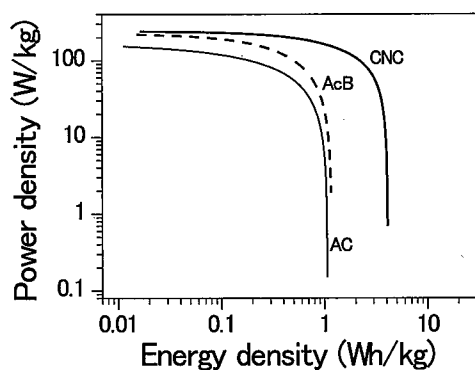


図9 ラゴンプロット

部抵抗は、図8における放電開始時の急峻な立ち下がりから比較ができる。CNCを用いた電気二重層キャパシタはACやAcBを用いたものより内部抵抗が低くなった。このため、キャパシタ内部でのエネルギーロスが小さくなり、図9に示すラゴンプロットにおいて、出力されたエネルギー量を示すエネルギー密度が増加したと考えられる。

3.2.2 スキャンレート依存性

電圧を掃引させながら電流を測定するサイクリックボルタンメトリによって、キャパシタの比容量を算出した。活物質の重量あたりの比容量を計算した結果を図10に示す。このグラフから、いずれの材

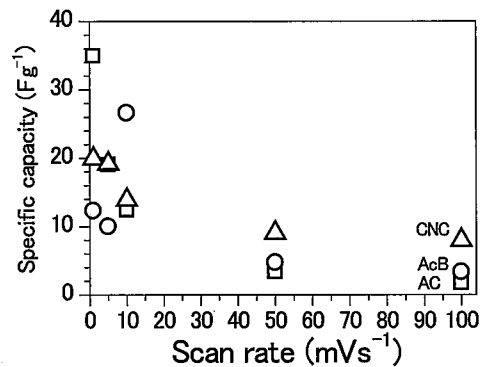


図10 比容量のスキャンレート依存性

料においても電圧掃引速度が上昇すると比容量が減少した。ACは低い掃引速度では高い比容量を得ることができているが、高い掃引速度になると比容量が著しく低下する。一方、電極材料にAcBとCNCを用いた場合、低い掃引速度における比容量はACには劣るが、高い掃引速度における比容量は、低い掃引速度での比容量と比較して著しく低下することはなかった。従って、低い掃引速度ではACが有利で、高い掃引速度ではAcBとCNCが有利であることがわかった。

4 まとめ

CNCを用いたエネルギーデバイスとしてDMFCとEDLCに関する実験結果を紹介した。これらの応用に対して、CNCは他のカーボンナノ材料と同様に電極材料として使用できること、また動作条件に

よっては他のカーボンナノ材料よりも高い特性を示すことが明らかとなった。今後は、CNCに表面処理(賦活化)を加えるなどして、さらにエネルギーデバイスとしての性能を高め、量産性やコストも含めた上で既存のカーボンナノ材料に対する優位性を示すことが目標である。

謝辞

本研究は、著者らが所属する豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系プラズマエネルギーシステム研究室にて行われたものであり、関係の皆様へ感謝する。CNCの合成からDMFCセルの発電性能評価までの実験は、本研究室修士課程の甲斐田翔太君と川畑貴博君によるもの、EDLCセルの充放電特性の実験は同じく泉陽嵩君によるものである。共同研究者として本研究に携わっている東海カーボン株式会社の植仁志様、株式会社湘南合成樹脂製作所の清水一樹様には日頃から有用なディスカッションを頂いており、ここに謝意を表す。本研究の一部は、豊橋技術科学大学外部資金プロジェクト、ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究、文部科学省グローバルCOEプログラム「インテリジェントセンシングのフロンティア」、科学研究費補助金、日本学術振興会(JSPS)拠点大学交流事業、財団法人東海産業技術振興財団、財団法人材料科学研究助成基金、ならびに中部科学技術センターの支援を受けて行われた。

【参考文献】

- 1) Masashi Yokota, Yuichiro Shinohara, Takahiro Kawabata, Kotaro Takimoto, Yoshiyuki Suda, Shinichiro Oke, Hirofumi Takikawa, Yohei Fujimura, Tatsuo Yamaura, Shigeo Itoh, Koji Miura, and Masakatsu Morioki, "Splitting and flattening of helical carbon nanofibers by acid treatment", *The Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10** (6) (2010) 3910-3914
- 2) Masashi Yokota, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, Hitoshi Ue, Kazuki Shimizu, and Yoshito Umeda, "Structural analysis of multi-walled carbon nanocoils synthesized with Fe-Sn catalyst supported on zeolite", *The Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (3) (2011) 2344-2348
- 3) Yuji Hosokawa, Yuichiro Shinohara, Masashi Yokota, Hajime Shiki, Yoshiyuki Suda, Shinichiro Oke, Hirofumi Takikawa, Takashi Ina, Masakatsu Morioki, Yohei Fujimura, Tatsuo Yamaura, Shigeo Itoh, and Koji Miura, "Filament discharge enhances field emission properties by making twisted carbon nanofibres stand up", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41** (20) (2008) 205418
- 4) Taiichiro Yonemura, Yoshiyuki Suda, Hideto Tanoue, Hirofumi Takikawa, Hitoshi Ue, Kazuki Shimizu, and Yoshito Umeda, "Torsion Fracture of Carbon Nanocoils", *Journal of Applied Physics*, **112** (2012) 084311
- 5) King-Tsai Jeng, Chun-Ching Chien, Ning-Yih Hsu, Shi-Chern Yen, Shean-Du Chiou, Su-Hsine Lin, and Wan-Min Huang, "Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition", *Journal of Power Sources*, **160** (2006) 97-104
- 6) Yuji Hosokawa, Hajime Shiki, Yuichiro Shinohara, Masashi Yokota, Hirofumi Takikawa, Takashi Ina, Fumio Okada, Yohei Fujimura, Tatsuo Yamaura, Shigeo Itoh, Koji Miura, and Kazuo Yoshikawa, "Preparation of Powdery Carbon Nanotwist and Application to Printed Field Emitter", *Research Letters in Materials Science*, **2007** (2007) 59167
- 7) S. Oke, K. Higashi, K. Shinohara, Y. Izumi, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh, T. Yamaura, G. Xu, K. Miura, K. Yoshikawa, T. Sakakibara, S. Sugawara, T. Okawa, and N. Aoyagi, "Dispersion of Pt/Ru catalyst onto arc-soot and its performance evaluation as DMFC electrode", *Chemical Engineering Journal*, **143** (2008) 225-229
- 8) Shinichiro Oke, Yuuki Izumi, Takashi Ikeda, Hikaru Uruno, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, Sigeo Itoh, Tatsuo Yamaura, Hitoshi Ue, Toshihiro Sakakibara, Shuichi Sugawara, Takashi Okawa, and Nobuyoshi Aoyagi, "DMFC Catalyst Layer Prepared Using Arc-Soot Nano-Carbon by Dry-Squeegee Method and Its Impedance Analysis", *Electrochemistry*, **77** (2009) 210-213
- 9) Takashi Ikeda, Shota Kaida, Toshiyuki Satou, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke, Hitoshi Ue, Takashi Okawa, Nobuhiro Aoyagi, and Kazuki Shimizu, "Preparation of Arc Black and Carbon Nano Balloon by Arc Discharge and Their Application to a Fuel Cell", *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 01AF13
- 10) C. Bock, M. -A. Blakely, B. MacDougall, "Characteristics of adsorbed CO and CH₃OH oxidation reactions for complex Pt/Ru catalyst systems", *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 2401-2414
- 11) Zhao Fu, Weishan Li, Weiguang Zhang, Fengqiang Sun, Zhihui Zhou, and Xingde Xiang, "Preparation and activity of carbon-supported porous platinum as electrocatalyst for methanol oxidation", *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 8101-8105