J212023

Ar プラズマ照射によるカーボンナノチューブ電極の 表面構造制御およびその電気化学特性評価*

伴場 善徳^{*1}, 清水 徹英^{*2}, 楊 明^{*2}

Structure Control of Carbon Nanotubes Electrode by Ar Plasma Irradiation and Its Electrochemical Property

Yoshinori BAMBA^{*1}, Tetsuhide SHIMIZU^{*2}, Ming YANG^{*2}

^{*1*2} Tokyo Metropolitan Univ. Graduate School of System Design
Asahigaoka 6-6, Hino-shi, Tokyo, 191-0065 Japan

Direct glucose fuel cells have attracted the interests as one of the promising power sources for portable electric devices. To improve the performance of the fuel cells, the addition to the enlargement of electrode, optimal surface structure design suitable for fuel supply is required. The present study aims to clarify the optimal surface structure by studying on the relationship between enlargement of the surface area of electrode and its structure suitable for fuel supply. Vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) were synthesized on the copper electrode (20×20×0.1 mm) by chemical vapor deposition. To control the density of CNTs, Ar plasma was irradiated on the CNTs/electrode as function of time. The jagged-shaped clumping structure was realized by using self-organization function of CNTs. With increasing of the irradiation time of the Ar plasma, the interval between the clumping structures becomes larger. Ar plasma irradiation is an effective method to control the structure size of CNTs. Gold nanoparticles was decorated on the clumping structure by deposition reduction method. In addition, the electrode property of different interval clumping structure was performed by cyclic voltammetry (CV) method. From CV measurement, the effective surface area of CNTs/electrode varied as the interval between the clumping structures was changed.

Key Words : Surface Improvement, Carbon Nanotubes, Catalyzer, Fuel Cell, Structure Control

1. 研究背景と目的

小型デバイスの次世代電源としてグルコース燃料電池が注目されている。グルコースは、サトウキビやトウモロコシなどの植物の光合成により生産されるため持続可能な燃料である。また環境に優しい、安価、取り扱いやすい、生産性が良いといったメリットが存在する一方で、燃料電池用の燃料としては、出力が不十分であるといった課題が挙げられる。その解決策として、比表面積の大きいカーボンナノチューブ (CNTs: Carbon Nanotubes) を、カーボンペーパー電極上に塗布し、電極表面積の拡大を図ることで、電流密度が向上することが報告されている⁽¹⁾。しかし、更なる出力向上のためには単なる電極表面積の拡大だけでなく、燃料供給に適した構造寸法を考慮した電極構造の最適化が求められる。

そこで本研究では、燃料電池の高出力化に向けた高性能電極を作製するために、三次元構造を有する電極の構造寸法が電極性能に及ぼす影響について検証する。具体的には電極上に化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) を用いて垂直配向 CNTs を合成し、間隔の異なる凝集構造を作製することで構造寸法が電極性能に与える影響を検証する。

^{*1} 学生員, 首都大学東京 システムデザイン研究科

^{*2} 正員, 首都大学東京 (〒191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6)

E-mail: yang@tmu.ac.jp

2. 研究アプローチと実験方法

供試材として電気伝導性，化学的安定性，機械的強度に優れたりん青銅板（20×20×0.10 mm）を電極基板に用いた．基板上に触媒補助材となるアルミニウム（Al），触媒となる鉄（Fe）をスパッタリングにより，順に堆積させた．成膜装置は，エリオニクス社製 ECR（Electron Cyclotron Resonance）イオンシャワー装置を用いて，表 1 に示すスパッタリング条件で Al を 7 分，Fe を 1 分間堆積させた．石英管 CVD 装置（マイクロフェーズ社製）を用いて，表 2 に示す合成条件で Al，Fe 成膜基板に垂直配向 CNTs を合成した．さらに，表 1 示す Ar 照射条件で CNTs 基板に Ar 照射を行い CNTs の密度を制御した．その後，液体介在下での CNTs の自己組織化により凝集構造を作製した．先行研究⁽²⁾に基づき，凝集構造の間隔制御は Ar プラズマ照射時間をパラメータとして行った．

次に，触媒として機能する金ナノ粒子を析出還元法で作製した．ここで，前処理として Ar プラズマ照射を行い，CNTs 表面にあらかじめ欠陥部を導入した．析出還元法は金エチレンジアミン錯体(3.8mg)を蒸留水(50 ml)に溶解させた溶液に基板を入れ 10 分間攪拌後還元剤 NaBH4 (1.7 mg)を加えることで CNTs 表面に金を析出した．

構造評価は，走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) を用いて行い，電極性能はサイクリックボルタンメトリ法 (CV: Cyclic Voltammetry) を用いて行った．

Table 1 Conditions of sputtering and Ar irradiation

Condition	Sputtering		Ar irradiation
Target	Al	Fe	CNTs/Cu
Acceleration Voltage[V]	1250	1250	1000
Ion current density[mA/cm ²]	0.8	0.8	0.65
Ar flow rate[sccm]	0.6	0.6	0.6
Time[min]	7	1	0,10,20,30,45,60

Table 2 Synthesis conditions of CNTs

Synthesis temperature[°C]	750
Pressure[Pa]	1.13×10 ⁴
C2H2 flow rate [slm]	0.03
N2 flow rate [slm]	0.12

3. 実験結果および考察

3・1 Ar プラズマ照射による凝集間隔制御

図 1 は，Ar 照射時間と CNTs の凝集構造間隔の関係を示したグラフである．図 1 から，照射時間の増加とともに凝集間隔が線形的に拡大する傾向が示された．これは Ar 照射時間により CNTs の密度が変化し，CNTs の密度が低下するにつれ，CNTs が倒れやすくなるとともに凝集束中の CNTs の本数が減少し，凝集間隔が拡大したことに起因すると考えられる．

Figure 1 Relationship between irradiation time of the Ar plasma and interval of clumping structure

3・2 構造寸法の異なる電極の電気化学特性

CNTs の間隔が電極界面での電気化学反応に与える影響を検証するために、Ar 照射を 10, 30, 60 分行った凝集間隔の異なる三つの基板を用意した。それぞれの基板に対して析出還元法により、金ナノ粒子を CNTs 上に担持した。次に、その基板を用いて CV 法により電気化学測定を行った。その三つの基板の CV 測定結果を図 2 に示す。先行研究⁽³⁾から、0.3V 付近にグルコース酸化ピークが現れることが報告されているが、本研究で大きなピークは観測されなかった。これは、CNTs の側面に効率よく金ナノ粒子を担持できていないことにより、金ナノ粒子の担持量が不足していることに起因していると考えられる。

また図 2 に示すように、凝集間隔の異なる電極で CV 曲線の面積が異なることがわかる。一般に、CV 曲線の面積は反応に寄与する電極の表面積の大きさを示すことから、凝集間隔を変えることで電極の有効表面積が変化しているを示している。つまり図 2 から、Ar 照射 60 分の電極が最も有効表面積が大きいことを示している。しかし、単位面積当たりの凝集構造の山の数は Ar 照射時間が長くなるにつれ減少していくため、幾何学的に考えると表面積は Ar 照射時間が長いほど小さくなると推測できる。そのため、本結果から得られる傾向とは異なることがわかる。これは、Ar 照射 10, 30 分の電極は、CNTs の親水化処理が不十分であったことが考えられ、そのため疎水性の部分は電極表面として機能せず、有効に機能している電極表面が小さくなったことが考えられる。

Figure 2 electrochemical measurement of different interval of clumping structure

4. 結論

本研究では、燃料電池の高出力化に向け、構造寸法が電極性能に及ぼす影響を検証するために、Ar プラズマ照射を用いて、間隔の異なる CNTs の三次元構造電極の作製法を提案し、その構造評価および電気化学特性評価を行った。本結果から、Ar プラズマ照射時間を制御することで、簡易なプロセスで CNTs の間隔制御を行えることを確認した。さらに、凝集間隔を変化させることで、反応に寄与する電極表面積に影響を及ぼしていることを示した。今後、間隔と電極表面積の関係性についてより詳細に検証し、電極構造に最適な構造寸法を明らかにすることでさらなる電極性能向上が期待される。

5. 文献

- (1) J. Naruse, et al.: "Development of biofuel cells based on gold nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes", *Biosensors and Bioelectronics*, 30 (2011), 204-210.
- (2) Ming Yang, Takuya YABE, Katsumi UCHIYAMA, "Fabrication of Micro Device for Rapid and High-Sensitive Bio-Analysis", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol.7, No.2, 2013
- (3) M. Tominaga, et al.: "Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), 189-193.