低温CF₄プラズマプロセッシングによるPVCカーボンの 表面修飾と特性評価

李 旭, 堀田紀好

(平成12年1月27日受理, 平成12年3月23日採択)

Surface Modification of PVC Derived Carbon by Cold CF₄ Plasma Processing and Its Characterization

Xu Li and Kiyoshi Horita

The authors have investigated the surface properties which are electric conductivity, wettability, the rate constant of H₂O₂ decomposition, and surface functional groups of surface modified poly (vinyl chloride) carbon (PVCC) by cold CF₄ plasma. This paper also describes the relations between the surface properties and the electrochemical behavior in an aqueous KOH solution of the gas diffusion electrodes with the plasma processed PVCC. The results are as follows: i) The conductivity of PVCC decreased with processing time. ii) The PVCC surface changed from hydrophilic to hydrophobic. iii) The PVCC with high H₂O₂ decomposition ability was obtained by the plasma processing. These facts would be explained by the increase of fluorine-containing functional groups on PVCC surface. The polarization and discharge characteristics of oxygen electrode with PVCC were much improved by the plasma processing. These can be explained by the formation of the stable three phase zone owing to moderate water repellency, the high H₂O₂ decomposition ability, and the developed fine pore structure of the plasma modified PVCC electrode.

KEYWORDS : Plasma processing, Surface modification, PVC derived carbon, Oxygen electrode

1. 緒 言

一般に, 各種材料に対する低温プラズマプロセッシングは, 次のような特徴をもっている。すなわち, イオン, 原子, 電子およびラジカル種による乾式法であること, 反応時間の短縮が可能なこと, 材料のバルクの性質を変化させることなく, その表面においてのみ反応を起こさせることができること, 酸化性, 還元性あるいは不活性雰囲気中でのプロセッシングが容易であることなどである。カーボンブラックやガラス状カーボン, 炭素繊維などの炭素材料に対するプラズマプロセッシングに関する報告がいくつか見られる^{1)~6)}。小駒ら⁵⁾は, 酸素-フッ素化合物混合気体プラズマを用いてグラファイト表面を処理し, そのぬれ性質の変化を調べている。Millerら⁶⁾は, 酸素, 水蒸気あるいは二酸化炭素プラズマプロセッシングによるガラス状カーボン表面の活性化について報告している。

本研究では, 燃料電池⁷⁾や空気電池⁸⁾あるいは工業電解用ガス拡散電極⁹⁾など気体を活物質とする多孔性電極の原料となるカーボン材料としてポリ塩化ビニルカーボン (以後,

PVCCと略記する)を用い, これを低温四フッ化炭素プラズマにより表面修飾し, その電気伝導性, ぬれ性, 表面官能基量, 過酸化水素分解能などの表面特性を評価した。また, 得られたPVCC試料を原材料とするガス拡散電極を作成して, アルカリ水溶液中における酸素の電気化学的還元を行い, その電極性能を表面物性と関連づけて比較検討した結果, 興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 物性測定

PVCC試料は次のようにして調製した。PVC粉末を150~170℃の熱濃硫酸中, 約50時間炭化処理し, ついで炭化物をろ別した後, 温水を用いて洗浄, 乾燥した。さらにこの炭化物を窒素气流中, 900℃で2時間熱処理して炭化脱塩素を完全に示す。試作した高周波電源を用いるプラズマ処理装置をFig.1に示す。パイレックスガラス製の反応容器中の平行平板電極は, 半径35mmのステンレス製の円盤で電極間距離は約50mmに調整した。プラズマ発生には13.56MHzの高周波電源を使

Fig.1 Apparatus for RF plasma processing. a: Matching network, b: RF generator, c: Pyrex glass reactor, d: Electrode, e: Sample stage, f: Vacuum gauge, g: Rotary pump, h: CF_4 gas.

Fig.2 Construction of the oxygen electrode. a: Acrylic resin holder, b: Reaction-layer, c: Gas supplying layer, d: Ni mesh, e: O-ring, f: O_2 gas.

用した。処理操作手順は次のようである。PVCC粉末をあらかじめ 120°C の恒温乾燥器中で24時間乾燥後、その100mgを秤量してシャーレに入れ、電極間の試料台にセットした。次いで反応容器内を油回転真空ポンプにより減圧し、 CF_4 圧100Pa、出力15Wの条件でプラズマを発生させ、処理時間を変えて数種の試料を準備した。電気伝導率測定は、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末15wt%を含むPVCCを直径14mm、厚さ0.5mmの円盤状に成型し、LCRメータを用い周波数1kHzの交流2端子法で測定した。ぬれ性は試料100mgを正確に秤量し、バイレックスガラス製H型セルに入れ、 50°C の飽和水蒸気中に10時間放置後の重量増加から評価した。過酸化水素分解速度は、 25°C の恒温空気浴中、酸素を飽和した 1mol/dm^3 -KOH水溶液中に試料を分散させた後、これに3%- H_2O_2 を滴下し、発生する酸素ガスをガスビュレットで測定することによって求めた。細孔分布曲線は水銀ポロシメータ（湯浅アイオニクス社製、測定下限6nm）による測定から得た。表面化学構造はXPS（島津X線光電子分析装置750型、線源： $\text{MgK}\alpha 1253.6\text{eV}$ ）スペクトルの情報から求めた。

2.2 電気化学測定

ガス拡散型カーボン電極はガス供給層と電極反応層とからなる二層構造とし、つぎのように作成した⁸⁾。PVCCを水-メタノール混合溶媒中によく分散させ、これにPTFE懸濁液の所

定量を加え十分攪拌した。沈殿物をろ過、乾燥した後、アセトンによる洗浄、液体窒素による凍結粉碎を順次行った。ガス供給層として30wt%のPTFEを含むPVCC、電極反応層として15wt%のPTFEを含むPVCC試料を調製した。ついで電極反応層用PVCC50mgを加圧成型器に入れ、上部にガス供給層用PVCC50mg、ニッケル網集電体の順に置き、 200°C 、10MPaの条件下で2時間ホットプレスすることにより、二層構成のPVCC電極を作成した。得られた電極は直径10mm、厚さ0.6mmであった。酸素の電気化学的還元は次のようにして行った。**Fig.2**に示すように、二層構成の電極をアクリル製ホルダーに固定し、これを既報⁹⁾の放電セルに組み込み、大気圧下の酸素を $100\text{cm}^3/\text{min}$ の流速でガス供給層側から流した。電解液は 150cm^3 の 1mol/dm^3 -KOH水溶液、参照電極は $\text{Hg/HgO}/1\text{mol/dm}^3$ -KOH、対極は純ニッケル板とし、測定は 25°C の恒温水槽中、電位走査法により走査速度 20mV/min で分極曲線を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 XPSスペクトル

原料PVCCおよび CF_4 プラズマ処理したPVCCの広域XPSスペクトルを**Fig.3**に示す。 CF_4 プラズマ処理するとフッ素に基づくピークが現れ、これを含む官能基がPVCC表面に形成

Fig.3 XPS spectra of PVC carbon. a: Untreated, b: Treated for 5 minites.

Fig.4 Typical example of wave separated C_{1s} XPS spectrum of PVC carbon. a: -C-C-, b: >C-OH, c: >C=O, d: -COOH, e: >CF, f: >CF₂.

されたことがわかる。F_{1s}スペクトルから、このピークの結合エネルギーは688.8eVであると見積もられた。炭素とフッ素との結合において、最も結合力が強いと考えられる共有結合の場合には、極めて低い表面エネルギーをもち疎水性を示す。このときF_{1s}のピーク位置は、たとえばフッ化グラファイトでは690~692eV付近に現れる¹⁰⁾。共有結合よりも炭素とフッ素との相互作用が弱いと考えられるイオン結合ないしは部分的共有性を有する半イオン結合の状態では、CxFなどのイオン性層間化合物にみられるように極性を有し、親水性に寄与すると云われている。この場合のF_{1s}ピークは、フッ化グラファイトのピークと684eV付近に現れるKFやLiFなどのイオン性フッ化物のピークの間中に存在する¹¹⁾。以上の考察から本実験の場合、導入されたフッ素は共有性とイオン性の中間的な結合状態にあると推定される。つぎに、処理によりPVCC表面に導入された官能基の定性定量をするためにC_{1s}ピークの波形分離を試みた。カーボンブラックや炭素繊維などカーボン材料のXPSスペクトルの波形分離法は、まだ確立されたものがなく、また、表面分析についても [F]/[C] や [O]/[C] で示される元素量とC_{1s}スペクトルを波形解析して得られるそれらとの割合は、一致しない場合が多く、定量精度には問題点も残されており、C_{1s}スペクトルの非対称性を考慮した波形解析からの検討も必要であろう。しかし、ここでの波形分離は、各構成ピークは一定の半値幅をもち、左右対称形のGauss分布とし、炭素-炭素骨格の結合エネルギーを285.0eV、>CFは289.7eV、>CF₂は291.8eVに化学シフトすると仮定して波形解析を行った。一例として、5分間処理した試料の波形解析したスペクトルを Fig.4に示す。これをもとに各構成ピークの面積から求めた官能基量を他の結果と併せてTable 1にまとめた。これより処理時間の経過に伴って導入されるフッ素量は増加しているのがわかる。初期反応段階で生成する官能基は主に>CFで、さらに反応が進むと>CF₂の生成も見られるようになる。>CF₂よりさらに安定な結合エネルギーをもつ-CF₃の生成は本実験の範囲では認められなかった。酸素を含む官能基量はいずれの試料もほぼ一定で、処理時間による変化も認められなかった。

3.2 表面性質

PVCC試料のプラズマプロセッシングに伴う電気伝導率の変化をFig.5に示す。PVCCの電気伝導率は処理時間の増加に伴

Table 1 Fractions of fluorine containing functional groups and [F]/[C] ratio obtained from XPS spectra of CF₄ plasma treated PVC carbons.

Designation	Treating time (min)	Oxygen containing functional groups	>CF	>CF ₂	[F]/[C]
PVC-0	0	0.22	0	0	0
PVC-0.5	0.5	0.22	0.17	0.02	0.28
PVC-2	2	0.23	0.19	0.05	0.45
PVC-5	5	0.20	0.26	0.12	0.74

Fig.5 Change of electric conductivity of PVC carbon with CF_4 plasma processing.

って減少し、5分間の処理では未処理の場合の2分の1に低下した。これは前述のXPS分析の結果から判断して、フッ素を含む表面官能基の導入によるカーボン表面の π 電子密度の減少によるものであろう。

過酸化水素分解速度は、アルカリ水溶液中でのカーボン電極を用いる酸素還元反応に関係する極めて重要な因子の一つである。酸素電極反応

で生成する HO_2^- はカーボン電極上での触媒活性点により

のように O_2 と OH^- とに不均化するが、この反応は遅く、電極反応を律速する場合がしばしばある。いま、(2)の反応が、 H_2O_2 の濃度に対して一次と仮定すると、以下のように取り扱うことができる。 H_2O_2 の初濃度を a 、時間 t での反応量を x とすると反応速度は速度定数を k として

$$dx/dt = k(a-x) \quad \text{..... (3)}$$

のように表される。初期条件 $t=0$ で $x=0$ より (3) を解くと

$$-\ln \{(a-x)/a\} = kt \quad \text{..... (4)}$$

を得る。各種PVCC試料についての実験データをもとに (4) 式の関係をプロットし、これをFig.6に示す。直線関係が成立しているから、(4) 式の関係を満足している。直線の傾きから k を求め、試料1g当たりの値としてTable 2に示す。過酸化水素分解能力はプラズマプロセッシングにより最高3.5倍にまで増大し、酸素電極性能の向上が期待される。

各種PVCC表面への水蒸気吸着量の測定結果をTable 2に示す。水蒸気吸着量は処理時間の増加に伴って減少していく様子がみられ、PVCCの表面が親水性から幾分疎水性へと変

Fig.6 Rate of H_2O_2 decomposition plotted according to the first order reaction, $-\ln \{(a-x)/a\} = kt$
▲: PVC, ●: PVC-0.5, △: PVC-2, ○: PVC-5.

Table 2 Rate constant of H_2O_2 decomposition and amount of H_2O adsorption of CF_4 plasma treated PVC carbons.

Designation	Amount of H_2O adsorption (mg/g)	Rate constant of H_2O_2 decomposition ($10^{-5}/\text{s} \cdot \text{g}$)
PVC-0	515	2.55
PVC-0.5	421	4.61
PVC-2	402	8.22
PVC-5	241	8.98

化していくことがわかる。これはプラズマプロセッシングによりカーボン表面に生成した比較的安定な >CF や >CF_2 などによる表面エネルギーの低下によると推定される。このぬれ性の変化は酸素電極反応場の形成にとって重要な役割を演じることになる。

次に、PVCCおよびそのプラズマプロセッシングにより得た試料を原材料として作成した電極反応層の細孔分布曲線の一例と細孔容積の変化をFig.7およびFig.8に示す。Fig.7の細孔径 $0.2\mu\text{m}$ 以下の細孔を1次孔、PTFE粒子で部分的に疎水化された $0.2\mu\text{m}$ 以上の細孔を2次孔と呼ぶことにする¹²⁾。1次孔は、カーボン微粒子が1次構造を形成する集合体の空隙であり、2次孔は、1次粒子集合体が直接ならびに部分的にはPTFE粒子を介して連絡した2次構造を形成する粒子集合体間の空隙とされている。Fig.7およびFig.8から、プラズマプロセッシングにより細孔分布はより小孔径側に移行し、細孔容積の増加、とくに1次孔の発達が発著であることがわかる。主たる電極反応場と考えられる1次孔の発達は、電極活物質である酸素ガス、アルカリ電解液およびPVCC電極の3者が互いに接するいわゆる三相界面の形成を促進し、電極性能の向上に寄与するであろう。

Fig.7 Pore distribution curves of electrode reaction layers. a: Untreated, b: Treated for 2 minutes.

Fig.8 Change of pore volume of electrode reaction layers with plasma processing. ■: Primary pore ($d < 0.2 \mu\text{m}$), ●: Secondary pore ($d > 0.2 \mu\text{m}$).

3.3 電極特性

PVCCおよびプラズマプロセッシングにより得たPVCCを電極反応層にもつ酸素ガス拡散電極について、電位走査法（走査速度：20mV/min）で求めた分極曲線をFig.9に示す。オーム損による分極は、分極電流遮断後の時間-電位曲線をシンクロスコープで追跡し、1μs以内の電位変化を読みとるいわゆるカレントインターラプター法により補正した。アルカリ水溶液中におけるカーボン電極上の酸素還元反応は、(1)式のように過酸化水素イオンを生成する2電子還元で進行すると考えられている。図から、両電極とも低電流密度領域では、ほぼTafelの関係が成立しているから、酸素の還元が電荷移動過程すなわち活性化支配で進行しているのがわかる。ついで(2)式で示される過酸化水素イオンの不均化反応や活物質で

Fig.9 Polarization curves for oxygen reduction with plasma treated PVC carbon electrode (Sweep rate: 20mV/min). a: PVC carbon, b: Treated for 2 minutes.

Fig.10 Continuous discharge curves for oxygen reduction with plasma treated PVC carbon. a: PVC carbon, b: Treated for 2 minutes.

ある酸素の、活性点への拡散の遅れなどによる濃度分極が支配的となり、限界電流密度領域に近づく様子がみられる。プラズマプロセッシングの影響についてみると、処理電極では活性化分極が小さくなって電極の安定性が増し、また、Tafel直線の上限電流値も増加して電極性能の向上が認められる。これらの事実はプラズマ処理PVCC電極が適度の疎水性をもつこと、微細な細孔の発達により十分な酸素ガス供給ネットワーク確保され、安定な三相界面が形成されること、過酸化水素分解能力が高く(2)式の反応が速やかに進行することなどにより説明できる。

次に、酸素ガス拡散電極の寿命をその長時間連続放電実験から評価した結果について述べる。電流密度0.02A/cm²で行った連続放電曲線をFig.10に示す。両電極とも放電初期にわずかに電位の低下がみられるが、いずれも120時間以上わたって放電が可能であることがわかる。とくにプラズマプロセッシングで得たPVCC電極では、未処理電極に比較し150mVも分極が小さく良好な結果が得られた。

4. 結 言

PVCCを低温CF₄プラズマプロセッシングにより表面修飾し、その表面性質を調べ、次いでこれらを原料とするガス拡散電

極を構成して酸素極としての性能を比較検討した。得られた結果を要約すると次のようである。

PVCCはプラズマプロセッシングにより、電気伝導性が減少し、表面はいくぶん疎水性に変化し、過酸化水素分解能が増大した。これらの事実はフッ素を含む官能基の増加により説明された。PVCCを原料とする酸素電極はプラズマプロセッシングにより良好な分極挙動を示した。これは適度の疎水性、過酸化水素分解能力の増加、細孔発達による三相界面の効果的形成によると推定された。定電流連続放電実験の結果から、電極寿命を調べた結果、プラズマプロセッシングが有効であることを知った。しかし、プラズマプロセッシングによるより効果的な電極性能の向上を図るためには、処理時間に加えて CF_4 圧、プラズマ発生出力などについても詳細な検討を行い、最適条件を定める必要がある。

(1999年12月、第26回炭素材料学会年会にて発表)

文 献

- 1) T. Ihara, S. Ito, T. Kuwahara and M. Kiboku, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 1575-1581 [in Japanese].
- 2) T. Ohte, A. Kojima and A. Katoh, *Carbon* **32** (1994) 177-181.
- 3) T. Ohte, K. Shimizu, A. Kojima, S. Furukawa and S. Otani, *TANSO* **1993** [No.156] 2-9 [in Japanese].
- 4) T. Matsue, *Denki Kagaku* **59** (1991) 92-100 [in Japanese].
- 5) M. Kogoma, H. Kasai, K. Takahashi, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** (1987) 147-149.
- 6) C. W. Miller, D. H. Karwelk and T. Kuwana, *Anal. Chem.* **53** (1981) 2319-2323.
- 7) Y. Matsuda, K. Yamashita and Y. Takasu, *Denki Kagaku* **51** (1983) 925-930 [in Japanese].
- 8) K. Horita, G. Kano and Y. Nomura, *Denki Kagaku* **57** (1989) 582-586 [in Japanese].
- 9) N. Furuya, N. Mineo and S. Motoo, *Denki Kagaku* **55** (1987) 845-848 [in Japanese].
- 10) K. Horita, M. Nishikawa and K. Kawakami, *Nippon Kagaku Kaishi* **1987**, 2231-2235 [in Japanese].
- 11) H. Ohara, Y. Tei and N. Watanabe, Proceedings of the 45th Symposium on Graphite Compounds, SGC-45-3 [in Japanese].
- 12) M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **195** (1985) 81-93.