



配向性炭素ナノチューブの電気化学的エネルギー変換デバイスへの展開

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): aligned carbon nanotube, hydrogen electrode, electrochemical energy storage device 作成者: 田邊, 博義, 後藤, 大輔 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/65

配向性炭素ナノチューブの電気化学的エネルギー変換デバイスへの展開

その他（別言語等） のタイトル	Electrochemical Investigation of Vertically Aligned Multi-Wall Carbon Nanotube Electrodes for Energy Conversion Devices
著者	田邊 博義, 後藤 大輔
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	54
ページ	47-53
発行年	2004-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/65

配向性炭素ナノチューブの電気化学的 エネルギー変換デバイスへの展開

田邊 博義^{*1}, 後藤 大輔^{*2}

Electrochemical Investigation of Vertically Aligned Multi-Wall Carbon Nanotube Electrodes for Energy Conversion Devices

Hiroyoshi TANABE and Daisuke GOTO

(論文受理日 平成 16 年 8 月 25 日)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are attracting worldwide attention as hydrogen electrodes/suppliers to electrochemical energy storage devices, such as fuel cells, and super capacitors, to come true the environmental friendly world. However, several kinetic problems of CNT electrode remain to be solved before practical use is possible. In this study, the film electrodes of vertically aligned multi-wall carbon nanotube (MWNT) synthesized by catalytic chemical vapor deposition were employed for electrochemical hydrogen charging/discharging experiments, to correctly evaluate the electrode performances and to better understand the electrode kinetics. The current-potential curves during charging/discharging were studied using cyclic voltammetry. A clear reproducible anodic peak for the oxidation of hydrogen in the electrode was found between -0.9 V and -0.7 V. The heat treatments at 400°C under the air atmosphere produced significant changes in the anodic peak whose behavior reflects electrochemical kinetic properties and hydrogen storage capacity. The electrochemical impedance spectroscopy measurements were conducted successfully on the electrodes under the potentiodynamic polarization at the scan rate of 0.1 mV/s. The impedance spectra consisted of a small semicircle at high frequencies and a large depressed semicircle at low frequencies. Around the -0.85 V, the total reaction resistance reached a minimum. An equivalent circuit for the aligned MWNT electrode was proposed to elucidate the reaction mechanism for electrochemical hydrogen charging/discharging.

Keywords : Aligned carbon nanotube, Hydrogen electrode, Electrochemical energy storage device

1 緒言

Iijima¹⁾によって発見されたカーボンナノチューブは、幾何学的なユニークさからもたらされる物理的、化学的に優れた特性のみならず卓越した機械的強度を有することから、エネルギーからエレクトロニクスまで様々な分野への応用が期待され

ている²⁾⁻⁸⁾。中でも、低環境負荷型社会構築のためのシステム・技術として大変注目されている電気化学的エネルギー変換デバイスの電極材料としての有用性から、基礎から応用にいたる研究が多数進められている⁹⁾⁻¹⁵⁾。しかし、その熱い研究ブームとは別に、特性についての情報が交錯しているのが現状である^{7),16)-18)}。これまでは、導電体や結着剤などを用いた CNT 粒子のマクロな集合体電極による特性評価が中心であり^{19),20)}、CNT のもつ大きな特徴である幾何学的構造からもたらさ

*1 応用化学科

*2 博士前期課程応用化学専攻

れる空間-チューブ内部、多層 CNT の層間、チューブ間などを有効に活用した電極反応設計を仕切れていない。我々は、これまで、CNT のこれらの空間を積極的に活用でき、かつ、様々な添加剤を用いずに CNT の電極特性を精密に評価できる配向性 CNT 電極の作成について反応ガス、CVD 法の化学工学的条件、基板材料および触媒などの観点から実験を積み重ねてきている。本研究では、熱分解 CVD 法により作成した配向性 CNT 薄膜電極を用いて電気化学的水素の吸蔵・放出反応を精密に検討し、燃料電池に代表される電気化学的エネルギー変換デバイス用の電極材料の探索と高性能化に対する基礎的知見—不可逆的容量の発生、電極過電圧の低減など—を得ることを目的とした。このとき、電極の高純度化と活性化をもたらす方法としてカーボン材のガス処理があるが、ここでは空気酸化処理を行い、その CNT 電極特性に及ぼす影響についても検討した。

2 実験

2.1 配向性 CNT 薄膜電極の作成

CNT 薄膜の作成基板には、メタノール、アセトンで十分に洗浄された石英板および Si 単結晶 (1,1,0) 板を用い、これに高速マグネトロン型高周波スパッタ装置 (日電アネルバ (株) : RF210H) により約 20nm の Ni 薄膜を蒸着させた。これを試料台にのせチューブ型電気炉の中央部に設置した後、窒素雰囲気下で昇温する。所定温度 (700°C ~ 1000°C) に到達後、窒素ガスによって所定の流速で搬入された炭化水素ガスを自作の熱分解 CVD 装置により 10-60 分間反応させ、配向性多層 CNT 薄膜電極を作成した。また、配向性多層 CNT 薄膜の空気酸化処理は、CNT 作成反応終了後、炉温を 400°C で保持し、導入ガスを窒素ガスから空気に切り替え所定時間実施した。

2.2 電気化学的測定

図 1 に測定に用いたセルとブロックダイアグラムを示す。セルは、通常の三電極式のもので、測定はすべて窒素雰囲気下のグローボックス内で 23°C 常圧下で行った。試験極は、2.1 で作成した配向性多層 CNT の所定面積だけを残してエポキシ樹脂で被覆したものである。まず、試験極の基本特性として、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 中における $1 \text{ mM} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ レドックス反応のサイクリックボルタンメトリー (CV) による電流—

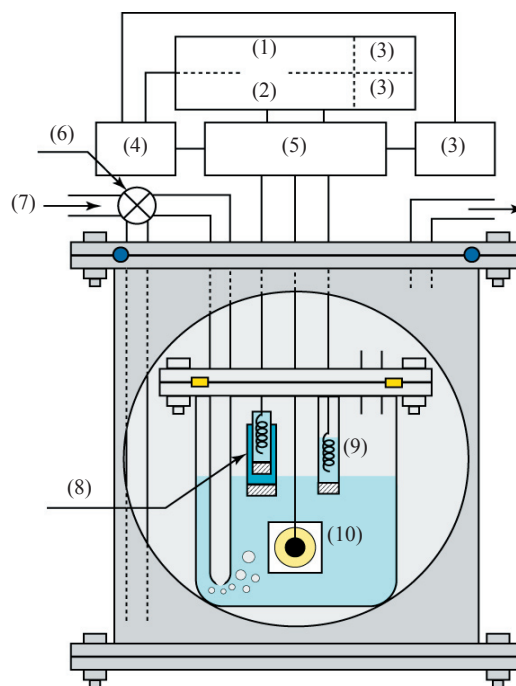


図 1 セルとブロックダイアグラム

(1)FFT サーボアナライザー (2) ロックインアンプ
(3) 発振器 (4) パソコン (5) ポテンショスタット
(6) バルブ (7) 窒素ガス導入口 (8) 銀 / 塩化銀参
照電極 (9) 白金対極 (10) 試験電極

電位曲線から電子移動速度定数を求めた。これに基づき、試験極の水素電極反応の電流-電位特性をポテンショスタット (Solartron 社 : SI1287) 及び発振器 (NF 回路設計ブロック : WF1945) を用い、電極への水素の吸蔵時間や掃引速度を変化させて CV を測定した。界面インピーダンスは、ポテンショスタットにより所定分極下において FFT サーボアナライザー (アドバンテスト : 9211B) あるいは二位相型ロックインアンプ (NF 回路設計部ロック : 5610B) を用いて測定した。このとき、重畳した正弦波は、内部発振器を用い周波数範囲 0.01Hz ~ 10KHz、大きさ 3 mV_{pp} である。ただし、 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の電位掃引下におけるダイナミックインピーダンス測定下では 1Hz ~ 10KHz を重畳した。対極には白金線、参照電極にはダブルジャンクション型の銀 / 塩化銀を用いた。電解液は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化カリウム溶液で、調整は超純水 ($18.2 \text{ M}\Omega$, MilliQ) で行った。

2.3 配向性 CNT のキャラクタリゼーション

走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所 : S2360N) を用い作成した CNT の配向状態、CNT 密度、長さ、

径などを観察した。顕微ラマン測定では、CNT の化学的狀態や純度の検討、ならびに分極下 in-situ での CNT 水素化物相の検出も試みた。

3 結果及び考察

3.1 配向性 CNT の SEM 観察

図 2 は、作成した CNT の典型的な SEM 像である。長さ約 25 μm 、直径数十 nm ～ 100nm 前後の形状をもつ CNT がほぼ垂直に配向していることが観察される。試験には、ほぼ同じ幾何学的形状をもつ CNT 薄膜を電極として供した。なお、電極活性向上のために行った空気酸化処理前後での SEM 像の変化は見られなかった。

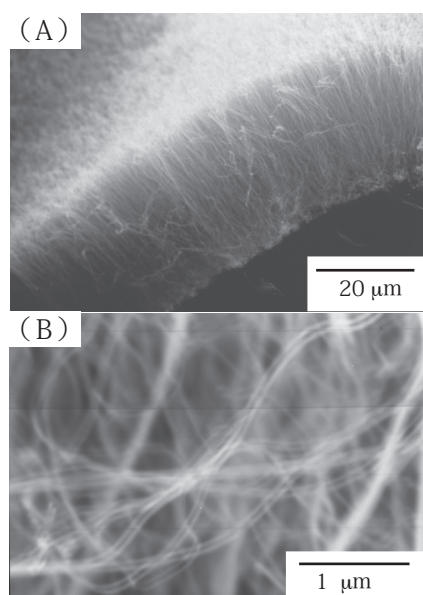


図 2 作成した CNT の SEM 像
(A) 配向性 CNT (B) 拡大図

3.2 ラマンスペクトル

作成したどの配向性 CNT のスペクトルも、図 3 に示すように、多層 CNT で観測が報告²¹⁾されている波数 1590 cm^{-1} 付近の明瞭なシングルピークの G ラインと波数 1350 cm^{-1} 付近の D ラインが観測される。単層 CNT で現れる G ラインの doublet 構造 (1590 および 1530) は観測できず、作成した CNT は多層 CNT (MWNT) であることがわかる。ここで、G ラインは、CNT におけるグラファイト構造などの規則正しいカーボン (ordered carbon) で、D ラインは、アモルファスカーボンなどの構造の不規則な乱れたカーボン (disordered carbon) である^{22),23)}。G ラインに対

する D ラインの強度比 (I_D/I_G) は、400 $^{\circ}\text{C}$ での空気酸化処理時間の増加とともに減少し、空気酸化処理は、試料 CNT の高純度化に有効である。しかし、3 時間以上の処理は、 I_D/I_G 値を増加させ、酸化によりもたらされる CNT の構造変化が示唆された。

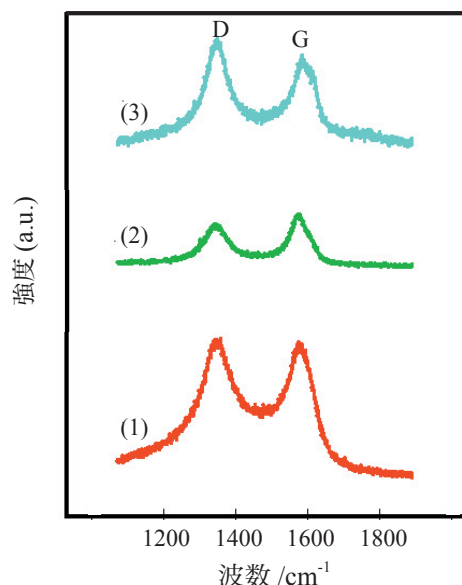


図 3 ラマンスペクトルの空気酸化処理時間依存性
処理時間: (1) 処理無し (2) 3 時間 (3) 10 時間

3.3 電子移動速度

表 1 に空気酸化処理なしの配向性 MWNT 電極の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ レドックス反応の電子移動反応パラメータを示す。CV で得られた電流-電位曲線は、大きさの等しいアノード電流ピークとカソード電流ピークを示し、ピーク分離 ΔE_p は 61mV であることから、反応はほぼ可逆系である。標準速度定数 k^0 は、白金に近い値を示し^{24),25)}、見かけの面積のみから考えられるカーボン電極の値よりかなり大きい。これは、試験 MWNT の先端領域だけでなく、他の領域も反応に大きく寄与していることを示唆するものである。

表 1 配向性 MWNT 電極の電子移動反応パラメータ

k^0	4.3e-2
ΔE_p	61mV

k^0 : 標準反応速度定数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

3.4 アノード分極 (水素放電) 特性

配向性 MWNT 電極を用いることにより、これまでの導電材や結着剤を使った電極系では全く得られなかった鋭く明瞭なアノード酸化ピークをもった特徴ある電流-電位曲線が観測された。これにより、電極容量や反応の可逆性を精密に評価できることとなる。

図4は、空気酸化処理なしの配向性 MWNT において、 -1.2V でのカソード分極時間に対するアノード分極特性の変化を示したものである。カソード分極時間の増加とともに水素のアノード酸化ピークが大きくなっていることがわかる。カ

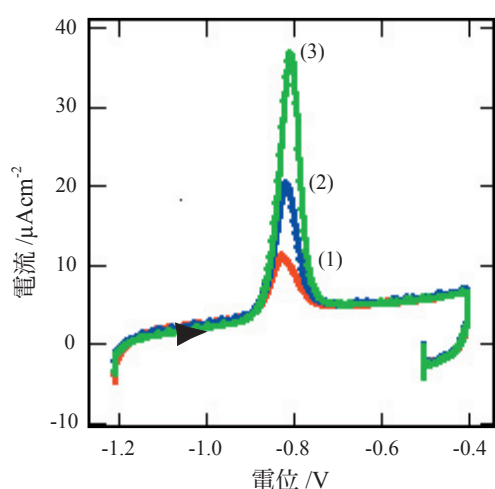


図4 充電時間に対するアノード分極特性の変化
(分極電位: -1.2V 、走査速度: 3mVs^{-1})
分極時間: (1)30分 (2)60分 (3)90分、

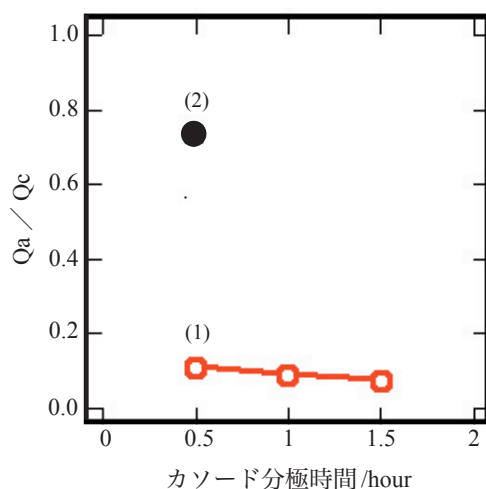


図5 カソード分極時間に対する Q_a/Q_c の変化
(1) 処理無し (2) 1 時間処理

ソード分極電気量 (Q_c) に対するアノード分極電気量 (Q_a) の比、 Q_a/Q_c 値のカソード分極時間依存性を検討したものが図5である。カソード分極時間が30分と短い場合でも、 Q_a/Q_c 値は10%前後であり、反応の可逆性は良くない。水素の MWNT 空間への吸蔵速度が小さく、MWNT 外部への発生水素の放出が進行することがわかる。また、 Q_a/Q_c 値は、カソード分極時間とともに徐々に減少し、約20時間の分極後では、 Q_a 値は極く僅かしか増加しないようになる。しかし、図5中、●印で示したように、空気酸化処理により反応の可逆性は大きく向上し、前述した MWNT の水素吸蔵空間の利用度が拡大したことが理解される。

また、 Q_a/Q_c 値は、アノード分極の掃引速度に大きく依存し、同じカソード分極電気量で掃引速度を $3\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ から $0.1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の間で変化させると Q_a/Q_c 値は3倍以上大きくなる。水素のアノード酸化反応は遅く、反応サイトへの拡散の重要性がうかがえる。

ここでは、電流密度の計算には見かけの面積を用いたが、通常行われている 1g あたりの重量特性に換算するとその値は、約 $10^4 \sim 10^5$ 倍になると推定される。(試験電極 MWNT の重量は、電極何個かの総重量の平均値から推算した。)

3.5 電極/電解質界面のインピーダンス

3.4の結果を考慮し、吸蔵水素の反応可逆性への影響(不可逆容量の発生)について理解するため、配向性 MWNT 電極/電解質界面の動特性について界面インピーダンスの検討を行った。

3.5.1 カソード分極下

-1.2V で20時間カソード分極状態下にある界面複素インピーダンスを図6に示す。低周波数側と高周波数側に大小二つの容量性インピーダンスの円弧挙動がみられる。高周波数側の円弧は、直径数 Ω と大変小さく、空気酸化処理の有無によっても変化しないことから、Volmer 反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$) による吸着水素 H_{ad} の形成とそれに伴う表面官能基の緩和のインピーダンスと考えられる。低周波数側の円弧は、直径約十 $\text{K}\Omega$ の大きな反応抵抗をもった複雑なインピーダンスである。CVの結果および後述するダイナミックインピーダンス挙動を考慮すると、吸着水素が MWNT に吸蔵される過程や吸蔵された水素が拡散することによって生じるインピーダンスといえる。これらの結果から界面構造は、図7に示す等価回路で表現できる。吸着水素の容量 C_{ad} と、吸

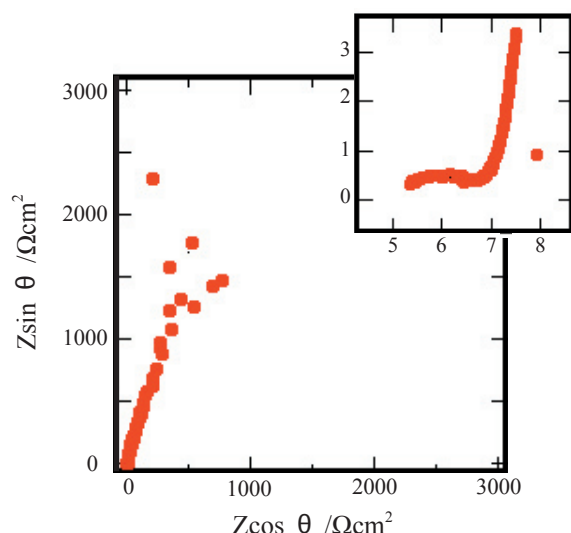


図6 カソード分極時の複素インピーダンスプロット
(分極電位: -1.2V 、測定周波数: $0.01\text{Hz} \sim 50\text{kHz}$ 、
試験極: 500°C 30分)

着水素が MWNT に吸蔵されるときの抵抗 R_{ab} と配向性 MWNT が形成する幾何学的空間への吸蔵水素の有限拡散抵抗 Z_d の直列成分が並列に動作する。

空気酸化処理電極系もインピーダンス値こそ違い、基本的にはほぼ同じ挙動であるため同型等価回路でパラメータ解析が可能である。

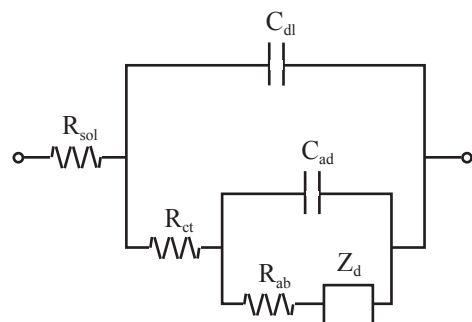


図7 等価回路

R_{sol} : 溶液抵抗、 R_{ct} : 電荷移動抵抗、 C_{dl} : 電気二重層容量、 C_{ad} : 吸着容量、 R_{ab} : 吸蔵の抵抗、 Z_d : 拡散による抵抗

3.5.2 アノード分極下のダイナミックインピーダンス

これまでの結果で示唆された反応動特性に及ぼす吸蔵／吸着水素の影響を解明するため、水素のアノード酸化に対する過電圧の発生要因について検討した。 -1.2V で 20 時間カソード分極後、 0.1

$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の走査速度で所定アノード分極状態にある界面のインピーダンスを測定した。分極の浅い -1.05V 付近までは理想分極性の界面状態に近い挙動を示すが、それ以降徐々に円弧挙動に伴う容量性のインピーダンスを示しはじめ、水素のアノード酸化ピーク直前で明瞭な非常に小さな円弧挙動を示す。観測される円弧の大きさ－反応抵抗の大きさ－は、電極の処理条件により明瞭な差が見られた。しかし、各電極の -1.0V 付近までのインピーダンスを見ると、変化は小さいが徐々に容量性のインピーダンスを示している。そこで、界面微分容量に着目し、吸蔵水素の分極（アノード酸化）に伴う挙動を、界面微分容量 vs. 電位関係から検討した。図8は、この関係の重畳周波数依存性を検討した結果である。アノード電流がほとんど観測されない $-1.15\text{V} \sim -1.0\text{V}$ の電位領域においても、界面微分容量は徐々に増加している。これは、吸蔵水素がアノード酸化される前に反応サイトへの non faradic な吸着プロセスが存在することを示唆するものである。

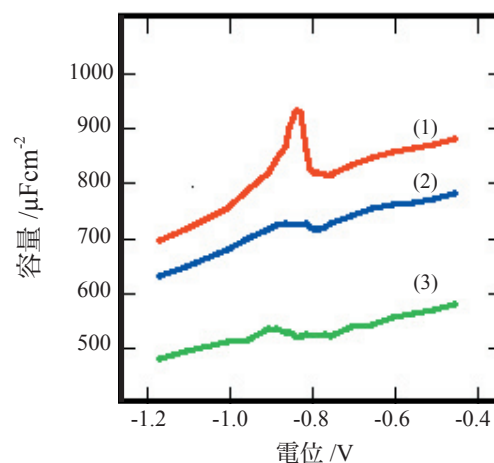


図8 ダイナミックインピーダンスの周波数依存性
重畳周波数: (1)2Hz (2)10Hz (3)100Hz
(電極: 処理時間 3 h)

また、重畳周波数が低くなるにつれ、アノード分極時の電流－電位関係により良く対応した界面容量ピークが観察されるようになる。この容量ピークの出現電位および形状は、電極の酸化処理条件に大きく依存する。処理を施さない電極系では、ピーク電位がかなり卑な電位 ($-0.7\text{V} \sim -0.6\text{V}$) にシフトしたブロードな曲線しか示さない。したがって、試験電極の水素は、単純に吸着され

た一種類の状態下にあるのではなく、複数の状態を経て反応に関与することがうかがえる。実際、電位制御下で吸蔵水素の放出（アノード酸化）前後の電位（ -1.2V および -0.5V ）におけるラマンスペクトルを比較すると、波数 $2800 \sim 2900\text{ cm}^{-1}$ の領域（ $-\text{CH}_2$ の伸縮振動として知られている）に、はっきりとしたピーク（複雑で幅広い形状）存在有無の違いが観測でき、炭素-水素間の相互作用をもった状態、相の存在が示唆された。

図9に、カソード分極時間を少なくし、界面容量ピークに関与する水素種を分離することを試みた結果を示した。水素のアノード酸化ピーク前後の -0.9V 付近と -0.6V 付近に一つずつ明瞭なピークが得られた。より小さい過電圧で酸化される状態のものとより大きい過電圧で酸化される状態の少なくとも2種類存在することがわかる。本酸化処理は、より小さい過電圧で酸化される吸蔵水素による界面微分容量の増加に寄与し、得られるア

ノード酸化電流に大きな影響を与える。

4 結言

CNT のもつ幾何学的空間を積極的に活用できる配向性 MWNT 薄膜電極を作成し、電気化学的エネルギー変換デバイスへの展開を図るための基礎知見として水素電極特性を電気化学的手法により評価した。さらに、in situ ラマン分光法による水素の吸蔵・放出反応下にある電極のその場測定も試み、以下の知見を得た。

(1) 配向性 MWNT の形状は、反応ガス流速、分圧、反応時間、および触媒層の厚さなどに依存するが、その制御は、比較的容易で再現性も良い。

(2) 配向性 MWNT 電極の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ レドックス系の電子移動速度定数は、 $4.3 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で、配向性の良くないものに比べ 150 倍程度高い値を示し、可逆性も極めて良好であった。

(3) 試験に供したどの配向性 MWNT 電極系も、これまでのマクロ集合体電極では観測できなかった -0.85V 付近の明瞭で鋭い水素のアノード酸化ピークをもった特徴ある電流-電位関係を示す。また、観測電流密度の評価に、見かけの面積ではなく、通常一般に行われている単位重量当たりで評価した場合、約 $10^4 \sim 10^5$ 倍の値になることが推算され、大容量をもつ電極としての可能性が示めされた。

(4) 反応の可逆性 (Q_a/Q_c) は、処理なしの電極系では、10%前後と小さい。空気酸化処理によって短時間域の特性は 70%程度まで向上させられるが、長時間特性は 10%前後の値まで低下する。これに関し、水素のアノード酸化反応中の動的インピーダンス特性および電位制御ラマン測定は、電極と相互作用をもった水素の動特性の重要性を示唆した。

謝辞

本研究の一部は、本学 21 世紀科学研究費の支援を受けて行ったものである。ここに記して謝意を表する。

文献

- (1) S. Iijima, *Nature*, **354**(1991) 56.
- (2) W.A. Deheer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science*, **270**(1995) 1179.
- (3) E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, *Science*, **277**(1997)

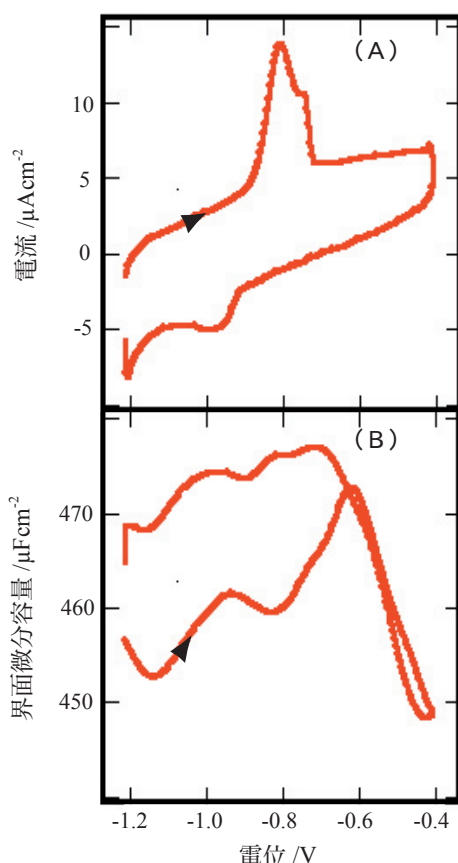


図9 電流電位曲線 (A) とダイナミックインピーダンス (B)

(カソード分極電位: -1.2V 、分極時間: 30 分、走査速度: 1mVs^{-1} 、処理時間: 30 分、重量周波数: 100Hz)

- 1971.
- (4) Z. Yao, CL. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000) 2941.
- (5) PG. Collins, A. Zettl, H. Bande, A. Tess, RE. Smalley, *Science*, **278**(1997)100.
- (6) A. C. Dillon, K. M. Janes, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature*, **386**(1997)377.
- (7) N. Rajalashmi, K. S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, *Electrochim. Acta*, **45**(2000)4511.
- (8) R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*, **284**(1999)1340.
- (9) J. N. Barisci, G. G. Wallace, D. Chattopadhyay, F. Papadimitrakopoulos, R. H. Baughman, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2003)E409.
- (10) G.-P. Dai, C. Liu, M. Liu, M.-Z. Wang, H.-M. Cheng, *Nano Lett.*, **2**(2002)503.
- (11) K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J. M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2001)387.
- (12) C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997)1480.
- (13) A. S. Claye, J. E. Fisher, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2000)2845.
- (14) G. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang, H. S. Yang, Z. F. Qi, P. M. He, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1999)1696.
- (15) S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2003)A889.
- (16) S. M. Lee, K.S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. G. Kim, T. Frauenheim, Y. H. Lee, *Synth. Met.*, **113**(2000)209.
- (17) G. G. Tibbets, G. P. Meisner, C. H. Olk, *Carbon*, **39** (2001)2291.
- (18) M. Hirsher, M. Becher, M. Haluska, U. D.-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y. M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, P. Bernier, *Appl. Phys. A*, **72**(2001)129.
- (19) C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(1999)32.
- (20) X. P. Gao, Y. Lan, G. L. Pan, F. Wu, J. Q. Qu, D. Y. Song, P. W. Shen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**(2001)A173.
- (21) Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys. Rev. B*, **59**(1999)62.
- (22) O. Nerushev, R. Morjan, D. Ostrovskii, M. Sveningsson, M. Jonsson, F. Romund, *Physica B*, **323**(2002)51.
- (23) W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997)2684.
- (24) McGreery, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard Ed., Marcel Dekker New York, Vol. **17**(1991).
- (25) L. M. Peter, W. Durr, P. Bindra, H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem.*, **71**(1976)31.