

## 研究論文

## アーク放電によるナノカーボン粒子の合成と Pt-Ru 触媒担持

豊橋技術科学大学 東 敬亮, 丹羽宏彰  
 滝川浩史, 榊原建樹  
 双葉電子工業株式会社 伊藤茂生, 山浦辰雄  
 湘南合成樹脂株式会社 徐 国春  
 東海カーボン株式会社 三浦光治 吉川和男

## Synthesis of Nanocarbon Particle by Arc Discharge Plasma and Pt-Ru Catalyst Dispersion

Keisuke HIGASHI, Hiroaki NIWA, Hirofumi TAKIKAWA, Tateki SAKAKIBARA,  
 Shigeo ITOH<sup>1</sup>, Tatsuo YAMAURA<sup>1</sup>, Guochun XU<sup>2</sup>  
 Koji MIURA<sup>3</sup>, Kazuo YOSHIKAWA<sup>3</sup>

Toyohashi University of Technology, <sup>1</sup>Futaba Corporation,  
<sup>2</sup>Shonan Plastic Mfg Co., Ltd., <sup>3</sup>Tokai Carbon Co., Ltd.

### Abstract

Carbon nano-particle (as arc-soot) was prepared by arc discharge plasma with graphite-rod electrode in nitrogen (N<sub>2</sub>) ambient at 80 kPa and 100 kPa. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Laser Raman Spectroscopy revealed that the arc-soots produced at 80 kPa and 100 kPa dominantly contained bud-like carbon nanohorn (CNH) and dahlia-like CNH particle, respectively. Pt and Ru catalytic particles (Pt-Ru particle) were dispersed on the arc-soot by colloidal method after chemical surface modification, in order to use that as electrodes in direct methanol fuel cell (DMFC). The arc-soot, prepared at 80 kPa, supported the finer Pt-Ru particles with better dispersion than that at 100 kPa. The Pt-Ru supported arc-soot, prepared at 80 kPa, intensely reacted and burned in air immediately after being dropped on the methanol impregnated wiper-paper, but not at 100 kPa.

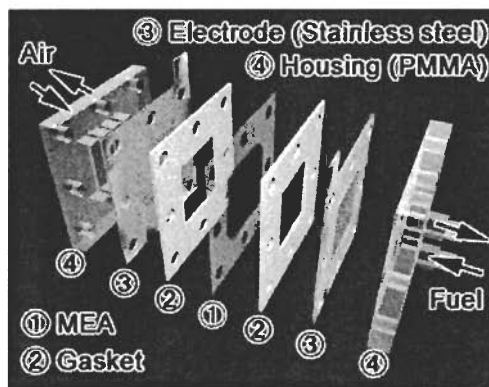
**Keywords:** Arc discharge, Arc soot, Carbon nanohorn, Catalyst dispersion, Activity with methanol

### 1. はじめに

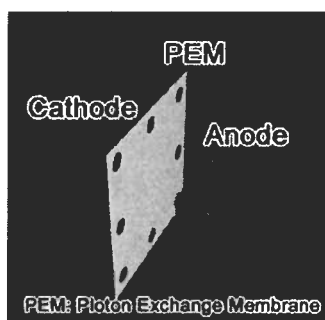
ナノカーボンの合成法として、古くからレーザ蒸発法<sup>1)</sup>やアーク放電法<sup>2)</sup>が使用されてきた。アーク放電法においては、当初用いられた減圧容器内のアーク放電法以外にも、トーチアーク法<sup>3)</sup>、キャビティアークジェット法<sup>4)</sup>、水中アーク法<sup>5)</sup>など様々な方法が発表され、フラーレン<sup>2)</sup>、カーボンナノチューブ<sup>2)</sup>、カーボンナノホーン<sup>1), 4), 5)</sup>などのナノカーボン粒子が合成できることが報告されている。これらのナノカーボンは、他の材料とは異なる特有のサイズ・形

状、大きな比表面積、高い熱伝導性・電気伝導性・強度などの特徴を持つことから、燃料電池の電極やガス吸蔵、ドラッグデリバリシステム、センサなどへの応用研究が進められている<sup>6)</sup>。

ナノカーボンのエネルギー分野への応用として、燃料電池電極への実用化が期待されている。燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーへ変換するシステムであり、理論変換効率は約70%と極めて高い。燃料電池の一つである直接メタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) の構成および発電の心臓部で



(a) Unit cell of DMFC



(b) Membrane electrode assembly (MEA)

Fig.1 Illustration of direct methanol fuel cell (DMFC).

ある膜/電極一体構造 (MEA) を Fig.1 に示す。DMFC は燃料として希釈メタノールを使用し、空気と反応させて発電するものである。構造が簡単で小型化が可能であるため、携帯電話などのモバイル機器への電力供給装置として期待されている。DMFC の発電能力を決定する主要素の一つは、電極内に分散してある金属触媒である。一般に、陽極 (燃料極) にはプラチナ (Pt) 微粒子とルテニウム (Ru) 微粒子 (以後、Pt-Ru 粒子)、陰極 (空気極) には Pt 粒子をカーボン素材 (触媒金属担持体) に付着させ、電池反応の場所となる三相界面を形成する。これらの触媒金属粒子が、小さく、数多く、かつ分散しているほど、電池性能は向上する。カーボンナノホーン (carbon nanohorn: CNH) はその触媒金属担持体として好適であろうと考えられている<sup>7)</sup>。つまり、ホーンとホーンとのナノオーダーの隙間が、適切な担持空間であろうということである。

以上のような背景のもと、本論文では、アー

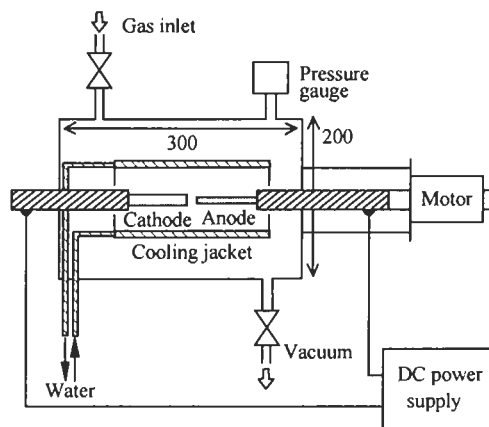


Fig.2 Apparatus of arc discharge.

ク放電法において、実験条件を変えた場合に得られるナノカーボン粒子を含むすす (以後、アークスート) を分析するとともに、Pt-Ru 金属触媒粒子を担持し、メタノールとの反応活性を簡易的な方法で評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 アークスートの合成

実験に用いたアーク放電装置を Fig.2 に示す。同装置は、チャンバ内に 2 本の棒状黒鉛電極を対向配置し、接触点弧によってその電極間にアーク放電を発生させるものである。陽極は電子衝突によって激しく蒸発し、その蒸発物は陰極表面に堆積したり、アークスートとなってチャンバ内壁に付着したりする。なお、熱の外部流出を防ぐため、アーク放電部周囲に冷却管 (cooling jacket) を備えている。アークスートのほとんどは、この内壁に付着する。

アークスートの合成条件は、陰極径: 10 mm, 陽極径: 6 mm, アーク電流: 150 A, 放電時間: 60 s, 雰囲気ガス:  $N_2$  とし、圧力を 80 kPa および 100 kPa と変化させた。それぞれの圧力でのアーク電圧は、32 V および 35 V であった。

### 2.2 アークスートの表面修飾処理

アークスート表面に触媒金属粒子を担持しやすくするため、合成したアークスート表面に

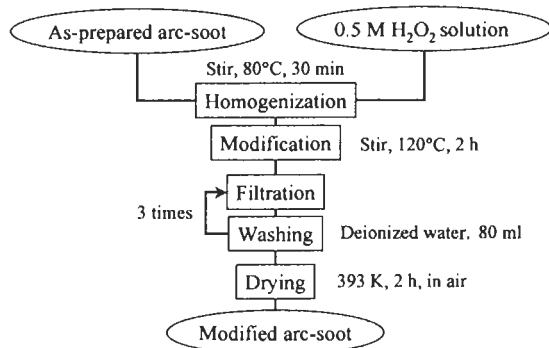


Fig.3 Modification process of arc-soot.

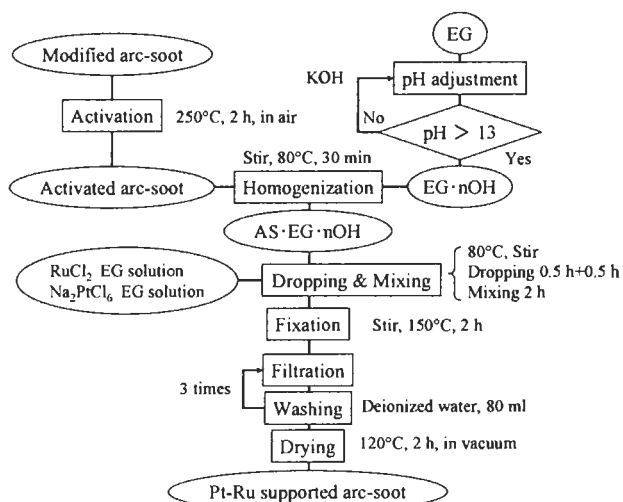


Fig.4 Preparation process of catalyst dispersion.

官能基を修飾した。今回は、酸による表面修飾法<sup>8)</sup>を採用した。修飾処理の行程を Fig.3 に示す。合成したアークスートと 0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液とを混合し、攪拌させながら 120°C で 2 時間加熱した。その後、ろ過と脱イオン水洗浄とを 3 回繰り返し行い、乾燥機で 120°C、2 時間、大気中乾燥を行った。

### 2.3 アークスートへの Pt-Ru 粒子担持

表面修飾を施したアークスートに Pt-Ru 触媒粒子を担持する方法として、コロイド法<sup>9)</sup>を用いた。その行程を Fig.4 に示す。

まず、表面修飾済みのアークスート 300 mg を、再度 250°C、2 時間、大気中で加熱して汚染物質を除去した。平行して、エチレングリコール (EG) に水酸化カリウム (KOH) を滴下

し、水素イオン指数 (pH) が 13 以上の強アルカリ EG (EG·nOH) を作製した。その後、両者を混合し、80°C で 30 分攪拌し、アークスート含有強アルカリスラリー (AS·EG·nOH) を作製した。

次に、80°C 一定に保持し攪拌している AS·EG·nOH 中に、塩化ルテニウム(III)·n 水和物 (RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O) 280 mg を EG に溶かしたもの (Ru·EG) を約 30 分かけて滴下し、その後、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム六水和物 (Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) 580 mg を EG に溶かしたもの (Pt·EG) を同様に滴下した。滴下終了後、触媒金属の還元を行うため、150°C で 2 時間、攪拌しながら加熱した。最後に、ろ過と脱イオン水洗浄とを 3 回繰り返し行い、120°C、2 時間、真空乾燥を行った。

### 2.4 金属担持アークスートの活性評価法

Pt-Ru 金属触媒担持アークスート (以後、Pt-Ru/AS) の活性を簡易的に判断する方法として、筆者らが考案したメタノール浸紙燃焼法を利用した。同法は、化学実験などで使用する拭き取り紙 (例えば、キムワイプ) の上にメタノールを一滴滴下し、その上に触媒担持カーボンを約 5 mg 載せると、Pt の反応熱によって拭き取り紙が燃焼するという現象を利用したものである。載せてから燃焼までの時間、および燃焼の激しさによって、触媒の活性を判断するという簡便な方法である。なお、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM, JEOL, JEM-2010, 加速電圧: 200 kV) で金属触媒の分散状態を観察したところ、激しく燃焼する触媒担持カーボンほど、金属触媒の直径が小さく、また良く分散していることを確認した。

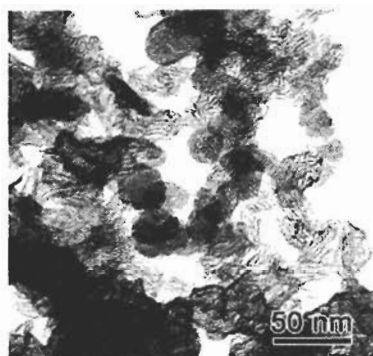
## 3. 結果および考察

### 3.1 アークスートの合成結果

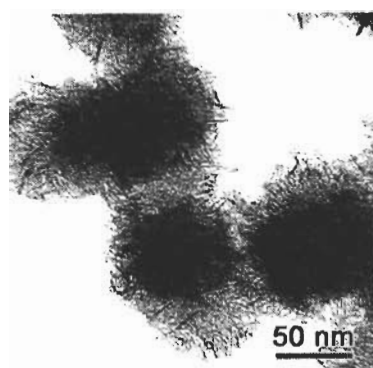
装置内壁から回収したアークスートの量とそれを放電時間で除した合成速度を Table 1 に

**Table 1** Arc-soot production (during 60 s).

Pressure	Collection amount (mg)	Production rate (mg/s)
80 kPa	1,810	30.2
100 kPa	1,542	25.7



(a) 80 kPa production arc-soot

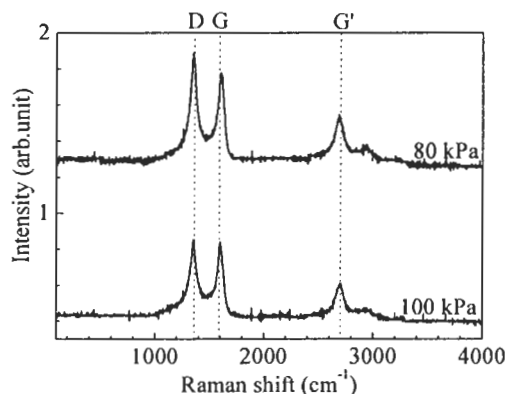


(b) 100 kPa production arc-soot

**Fig.5** TEM micrographs of as-prepared arc-soot.

示す。圧力 80 kPa の方がアークスートの合成量（回収できる量）が多いことがわかる。**Fig.5** にアークスートの TEM 写真の一例を示す。80 kPa 合成のアークスートは、粒子の外周に棘状の角をほとんど持たない、いわゆるつぼみ状 CNH が支配的であった。一方、100 kPa 合成のアークスートは、外周に角を持つ、いわゆるダリア状 CNH が支配的であった。

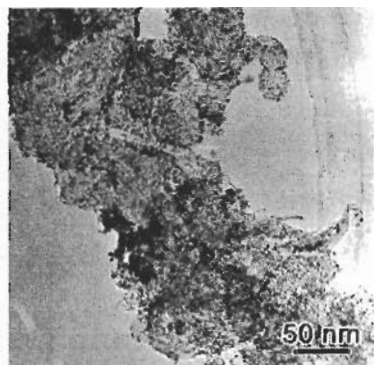
レーザー蒸発法による CNH 合成において、ラマンスペクトルの、G ピーク ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) と D ピーク ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) との比から、次の傾向にあることが示されている<sup>10)</sup>。つぼみ状 CNH の場合、

**Fig.6** Raman spectra of as-prepared arc-soot.

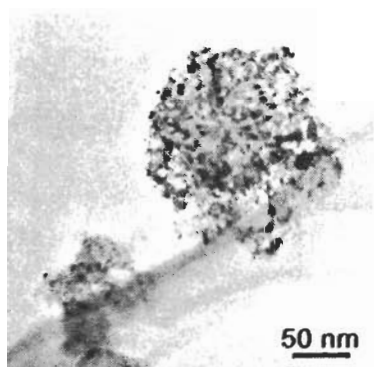
D ピークの強度が強く、ダリア状 CNH の場合、D と G ピークの強度はほぼ等しい。なお、G ピークはグラファイト構造に起因するピークであり、D ピークはグラファイト構造の欠陥を示すものである。今回合成したアークスートのラマンスペクトル（レーザー顕微ラマン分光器、JASCO, NRS-1000；レーザー波長: 532 nm, レーザ出力: 0.1 mW）を **Fig.6** に示す。80 kPa 合成のアークスートは D ピークの方が強く、100 kPa 合成のアークスートは D と G ピークの強度がほぼ同じ程度であることがわかる。この結果は、TEM 観察の結果と一致している。

### 3.2 Pt-Ru 担持アークスート

2.2 および 2.3 に示したプロセスにしたがって製作した Pt-Ru/AS の TEM 観察写真の一例を **Fig.7** に示す。写真の黒い点が Pt あるいは Ru の微粒子である。**Fig.7** を見ると、80 kPa 合成のつぼみ状 CNH アークスートには Pt-Ru 粒子が均一に分散されていることがわかる。これに対し、100 kPa 合成のダリア状 CNH アークスートの場合、Pt-Ru 粒子が凝集している傾向にあることがわかる。**Fig.8** に、TEM 写真から得た Pt-Ru 粒子の粒子径分布を示す。同図から、80 kPa 合成のアークスートに担持した Pt-Ru 粒子は 1.5~2.25 nm の範囲に多く分布しているのに対し、100 kPa 合成のアークスートに担持し



(a) 80 kPa production arc-soot



(b) 100 kPa production arc-soot

Fig.7 TEM micrograph of Pt-Ru supported arc-soot.

た Pt-Ru 粒子は 2.0~3.0 nm の範囲に分布していることがわかる。

Pt-Ru/AS が高い活性を持つためには、前述したように、高担持（より小さな触媒粒子が数多く分散して存在）が必要である。そこで、担持状態の程度を次式で評価することにした。

$$\text{担持指数 (個/100 nm}^2\text{/nm)} = \frac{\text{数密度 } n \text{ (個/100 nm}^2\text{)}}{\text{平均粒子径 } d \text{ (nm)}}$$

この式は、数値が大きいくほど高担持であることを意味している。Fig.8 から平均粒子径を、TEM 写真から数密度をそれぞれ求め、担持指数を算出した結果を Table 2 に示す。この結果から、80 kPa

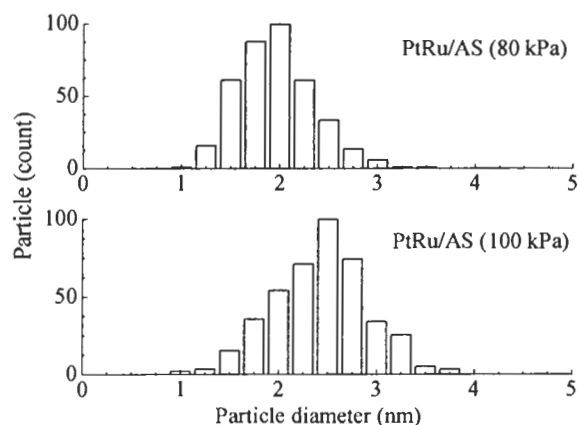
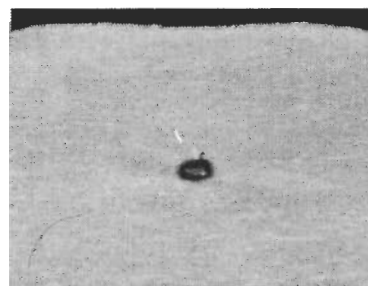


Fig.8 Size distribution of Pt-Ru particles.



(a) 80 kPa production arc-soot



(b) 100 kPa production arc-soot

Fig.9 Activity evaluation of Pt-Ru supported arc-soot by doropping it on ethanol-impregnated paper.

合成のアークスートの方が指数の値が大きく、高担持できていることがわかった。

### 3.3 Pt-Ru 担持アークスートの活性

前述のメタノール浸紙燃焼法に従い、Pt-Ru/AS の活性評価を行った。Pt-Ru/AS がメタ

Table 2 Characteristics of catalyst particle dispersion of Pt-Ru supported arc-soot (Pt-Ru/AS).

Preparation pressure of arc-soot	Average diameter $d$ (nm)	Number density $n$ (pcs/100 nm <sup>2</sup> )	Index of dispersion $n/d$ (pcs/100 nm <sup>2</sup> / nm)
80 kPa	2.0	3.2	1.6
100 kPa	2.5	3.0	1.2

ノールと反応し、紙が燃焼している様子の写真を Fig.9 に示す。80 kPa 合成アークスートの場合、Pt-Ru/AS をメタノール浸紙に載せた直後、Fig.9(a)のように火柱が高く上がり、激しく反応した。つまり、高担持が達成されているため、メタノールを分解する反応サイトが多く、大量の反応熱を一度に放出し、紙が激しく燃焼したと判断してよい。一方、100 kPa 合成アークスートの場合、燃焼反応を開始するまでに遅延があり、かつ、穏やかな燃焼であった。

#### 4. まとめ

黒鉛陽極を蒸発させるアーク放電法でアークスートを合成し、アークスートを分析するとともに、コロイド法により、Pt-Ru 粒子をアークスートに担持した。更に、Pt-Ru 担持アークスートのメタノールに対する触媒活性を、メタノール浸紙燃焼法により評価した。本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 80 kPa 合成のアークスートはつぼみ状 CNH, 100 kPa 合成のアークスートはダリア状 CNH が支配的である。
- (2) コロイド法による Pt-Ru 触媒担持は、つぼみ状 CNH である 80 kPa 合成のアークスートの方が高担持できる。
- (3) 触媒金属が高担持されたアークスートは、メタノール浸紙と激しく反応、燃焼する。これまで、ダリア状 CNH が Pt 触媒担持体として有用であると考えられ、レーザー蒸発法ではダリア状 CNH の量産プロセスに重点が置かれている。しかし、今回の結果は、ダリア状よりもつぼみ状の方が担持体としての好適であることを示唆しており、今後、MEA を作製し燃料電池としての性能を評価する必要がある。

#### 謝辞

本研究の一部は、豊橋技術科学大学未来技術流動センター重点研究プロジェクト、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 21 世紀 COE プログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」、および日本学術振興会科学研究費補助金の援助を受けて行われた。

#### References

- 1) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chem. Phys. Lett.*, Vol.309 (1999) pp.165-170
- 2) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman: Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon, *Nature*, Vol.347 (1990) pp.354-357
- 3) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P. A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh, S. Iijima: Fabrication of single-walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a toach arc in open air, *Physica B*, Vol.323 (2002) pp.277-279
- 4) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh, T. Sakakibara: Preparation of carbon nanohorn aggregates by cavity arc jet in open air, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41 (2002) pp.L 852-L854
- 5) N. Sano: Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.37 (2004) pp.L17-L20
- 6) S. Iijima: Carbon nanotubes: past, present, and future, *Physica B*, Vol.323 (2002) pp.1-5
- 7) T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kudo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima: Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application, *Physica. B*, Vol.323 (2002) pp.124-126
- 8) Y-C. Liu, X-P. Qiu, Y-Q. Huang, W-T. Zhu, G-S. Wu: Influence of preparation process of MEA with mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalysts on methanol electrooxidation, *J. Appl. Electrochem*, Vol.32 (2002) pp.1279-1285
- 9) W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin: Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell, *Carbon*, Vol.40 (2002) pp.787-803
- 10) D. Kasuya, M. Yudasaka, K. Takahashi, F. Kokai, S. Iijima: Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism, *J. Phys. Chem. B*, Vol.106 (2002) pp.4947-4951