

導電ネット-ナノ粒子複合体の形成

内藤理恵*1 関根正裕*2 鈴木昌資*3

Formation Material with Conductive Fiber and Nano-particle

NAITO Rie*1, SEKINE Masahiro*2, SUZUKI Masashi*3

抄録

次世代電池や排気ガス浄化フィルターに使用される、高導電性で大比表面積をもつ触媒として、導電性カーボン繊維の交点に金属ナノ粒子を凝集させた新規材料の開発を試みた。セルロース中である一定の条件で還元析出を行うことにより直径50nmの金属ナノ粒子を得ることができ、カーボンフェルトの組み合わせにより、電極材料として用いられる活性炭の1/20の比表面積である37m²/gと、250倍の導電率である250S/m得た。

キーワード：ナノ材料，複合材料

1 はじめに

燃料電池や二次電池の電極、排気ガスや汚水の浄化フィルターには、表面に多量の触媒を担持でき、内部の電子移動が容易な触媒担持材料が求められる。従来の金属平板電極では、表面積が足りず、また活性炭やCNTなどの炭素系素材には炭素の連続構造に欠損があるため、導電性、集電性が不十分であった^{1), 2)}。そこで、従来材料の欠点を全て解決するために、導電性カーボン繊維の交点を凝集金属ナノ粒子により結着させた、新機能性複合材料の開発を試みた。この材料は導電性カーボン繊維と金属ナノ粒子による骨格構造により導電性を付与し、金属ナノ粒子により表面積を付与する構造であり、高導電性と大比表面積を兼ね備えた材料となることが期待される。

2 実験方法

2.1 金属ナノ粒子の生成

金属ナノ粒子は、ナノセルロースゲル（樹木やパルプなどを構成するセルロース分子の最小単位であるセルロースマイクロフィブリルを水中でネットワーク化させたもの）中でPdイオンを触媒とし金属イオンを還元および析出させることにより生成した。以下に具体的な粒子形成方法を示した。

2.1.1 ナノセルロースゲル調製

水酸化リチウム8.05g、尿素15g、純水78.95gの配合にて水酸化リチウム-尿素水溶液を作成した。この溶液10g に対し0.2g のセルロース繊維（ベンコットン：旭化成）を加え、-10℃で30分静置して分散させ、セルローススラリーとした。これをガラス板上で2mm の厚さに伸ばし、大量のエタノールに20分浸した後、水道水でエタノールを洗いナノセルロースゲル（以下ゲルと略す）を得た(図1)³⁾。

*1 技術支援室 機械技術担当

*2 技術支援室

*3 技術支援室 化学技術担当

2.1.2還元析出の前処理

表 1 の組成の硫酸 Pd 硫酸水溶液にゲルを入れ、30 分間静置した。その後ゲルを純水中にて 10 分間 2 回静置することでゲルおよび溶液の pH を 7 前後とした。これら一連の Pd による前処理を 1 度行った場合と複数回行った場合、また硫酸 Pd 水溶液中の Pd 濃度を変更した場合について、粒子生成への影響を検討した。

2.1.3 還元析出によるナノ粒子の生成

前処理を行ったゲルを表 2 の Cu めっき液 150mL に入れて、液温 30°Cにて Cu の還元析出を行った⁴⁾。Cu の還元析出時間による粒子生成への影響を検討した。

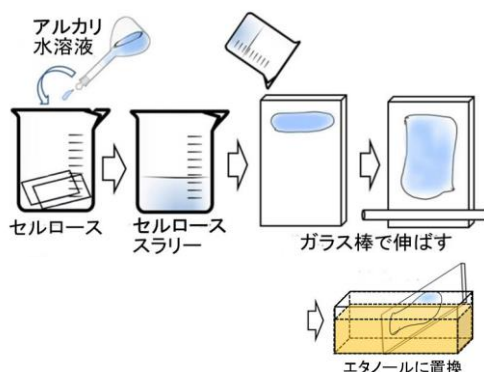


図1 ナノセルロースゲル作製法³⁾

表 1 硫酸 Pd 硫酸水溶液

使用薬品名	重量%	Pd濃度(ppm)
PdSO ₄	0.008	48
	0.08	484
	0.16	883
H ₂ SO ₄	22.00	
純水	77.92	

表2 Cuめっき液⁵⁾

使用薬品名	重量%
CuSO ₄ ・5H ₂ O	1.3
HCHO	4.5
NaOH	1.0
EDTA・2Na	1.8
純水	91.4

2.2 複合体の作製

導電カーボン繊維として、カーボンフェルト（日本カーボン）を用いた。カーボンフェルトは、凝集を防ぐため、5%次亜塩素酸ナトリウムに 24 時間浸し、純水で洗浄し乾燥させ、回転刃式ミキサーで粉碎しメッシュ 200μm の篩を通したものをを用いた。前節のゲル作成において水酸化リチウム-尿素水溶液 10g にカーボン繊維 0.5g をあらかじめ分散させて用いることにより、カーボン繊維を均一に分散させたゲルを作製した。その後、Cu 粒子を析出させた。

2.3 物性評価

試料外観はデジタルカメラで撮影した。破断面は走査型電子顕微鏡(SEM) を用いて観察した。電気抵抗率は乾燥した試料 1×1.5cm に対し、低抵抗率計（ロレスタ GX、三菱化学リアナテック製）を用いて中心部を四端子法により測定した。比表面積は乾燥した試料の約 20mg を比表面積計（NOVA3000、ユアサイオニクス製）を用いて BET 法⁵⁾にて測定した。強度試験は万能材料試験機（島津：オートグラフ）を用いて引張試験を行った。透水性は、接触角測定装置（協和界面化学）により、純水 1.5 μL を試料に滴下したときの経過を撮影した。

3 結果及び考察

3.1 粒子形成条件の検討

析出条件を変化させたときの Cu 粒子の粒径と粒子数を SEM 画像より計測し、その変化を図 2(a)~(c)に示した。前処理溶液の Pd 濃度が高くなるにつれ粒子数が増え、粒子径が小さくなった（図 2 (a)）。Pd の処理回数を増やした場合も同様の傾向がみられた（図 2 (b)）。Cu の析出時間を増やした場合、析出時間が増えるにつれ粒径が大きくなり、最終的に 2 時間後に 150nm 前後の粒径となった（図 2 (c)）。

3.2 導電カーボン繊維による骨格形成と複合体の形成

カーボンフェルトを分散させたゲルの外観を図3に示した。未処理のカーボンフェルトは凝集して沈降した(図3(a))。ゲルへの親和性を良くするためにカーボンフェルトを5%次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬させて表面を酸化処理したところ、均一に分散した(図3(b))。

このゲルにCu粒子を析出させた複合体のSEM写真を図4に示した。導電カーボン繊維の表層にCuナノ粒子が析出していることが観察され、繊維の表層状態がCu析出に影響していることが示唆された。

3.3 カーボンフェルトを分散させたゲルの物性評価

導電率はカーボンフェルトの添加量の増加に伴い大きくなる傾向がみられ、最大で250S/mであった(図5)。目標とする活性炭の250倍の導電率であり、電極へ応用するにあたり十分な導電性が得られたと考えられる。比表面積は37m²/gであり、活性炭の800 m²/gと比較すると1/20の値であった(図6)。透水性試験では1秒後に純水が試料に吸収される様子が確認された(図7)。引張試験の結果は48MPaであり、純アルミの53MPaに匹敵する値を得た(図8)。

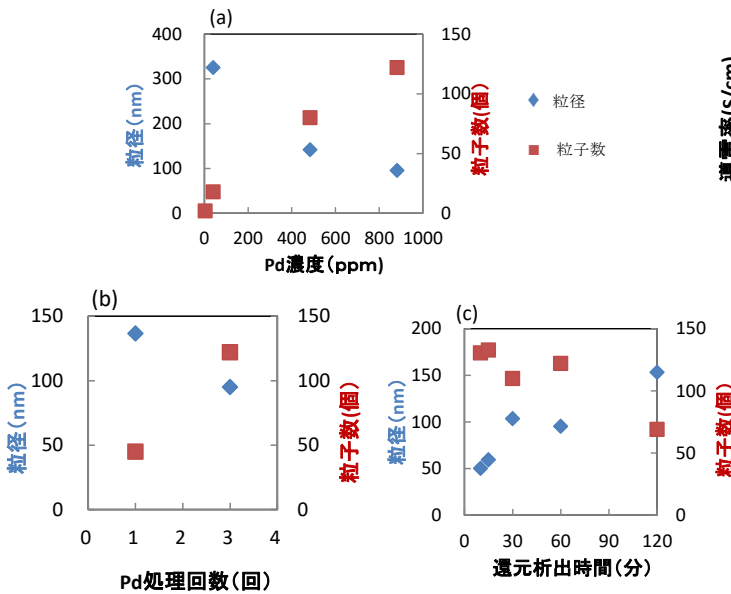


図2 Cuの粒子径および粒子数

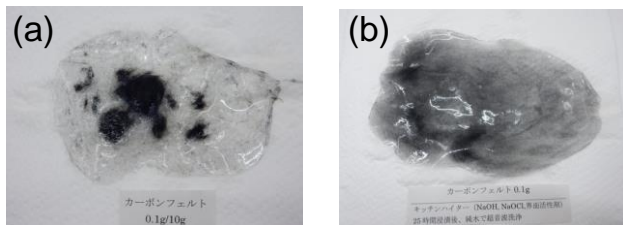


図3 導電カーボン繊維分散ゲル
(a)未処理、(b)次亜塩素酸Naに24時間浸漬

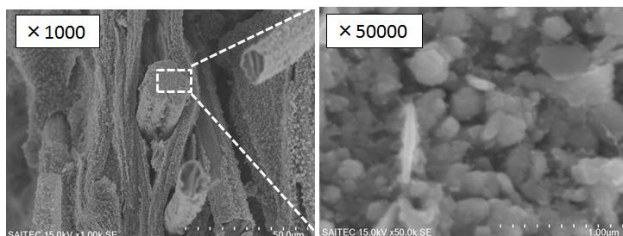


図4 Cu粒子析出済みゲル破断面のSEM画像

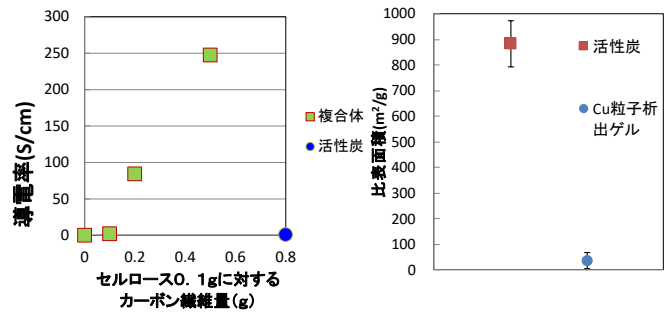


図5 導電率

図6 比表面積

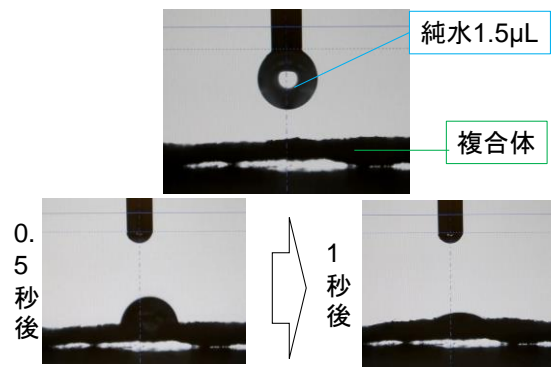


図7 透水性試験

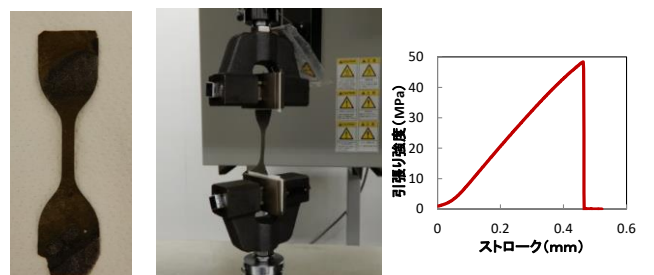


図8 強度試験

4 まとめ

次世代電池や排気ガス浄化フィルターに使用される、高導電性で大比表面積をもつ触媒として、導電性カーボン繊維の交点に金属ナノ粒子を凝集させた新規材料の開発を試みた。金属ナノ粒子生成において、Pd 前処理工程におけるPd 濃度と処理回数を増やすことで、粒子数を増やし粒子径を小さくできることを確認した。ゲル中への導電カーボン繊維の分散は、カーボンフェルトに次亜塩素酸 Na で表面酸化処理を施すことにより分散を可能にした。物性評価では比表面積 37m²/g、導電率 250S/m、引張強度 48MPa であり、透水性を有することを確認した。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました空閑重則東京大学名誉教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日立化成テクニカルレポートN0.51,2008-7
- 2) 極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂、産業技術総合研究所 2011年研究成果一覧
- 3) 空閑重則：無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体 およびその製造法 特願 2007-179064
- 4) 日本カニゼン株式会社：<http://www.kanigen.co.jp/>、(2011).
- 5) ISO 15901-1, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -Part 1: Mercury porosimetry