

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

木島 剛 (宮崎大学工学部教授)

主たる共同研究者

川崎 英也 ((関西大学化学生命工学部准教授)平成16年4月～

大坪 昌久 (宮崎大学工学部教授)

### 3. 研究内容及び成果

エネルギー高度利用技術のひとつである固体高分子型燃料電池(PEFC)の実用化には白金触媒の使用量を減らすなどの技術的飛躍が求められ、炭素を電極材とする電気二重層キャパシタもその高容量化が望まれている。本研究は、独自の分子鑄型法を基礎に新規の白金およびカーボン系ナノ材料を合成し、燃料電池および電気二重層キャパシタの高性能化を図ることを目的として進めた。主な研究成果は以下の通りである。

#### 三次元液晶を鑄型とする白金ナノチューブ・ナノ構造体の合成

本研究ではまず、3本鎖型のポリエチレンオキシド基(PEO)を親水部とする非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンソルビタン-モノステアレート(Tween60)と1本鎖型のノエチレングリコールドデシルエーテル( $C_{12}EO_9$ )を組み合わせた円筒状ミセルからなるヘキサゴナル液晶を鑄型とするナノ金属の合成法を開発し、Tween60/ $C_{12}EO_9$ 複合系での白金塩のヒドラジン還元により外径6nm、内径3nmの白金ナノチューブを合成することに成功した。ついで、同様組成の液晶を用いた水素化ホウ素ナトリウム(SBH)還元によって、厚さ約3.5nmで、幅約1nmの溝ネットワーク構造をもつシート状単結晶である白金ナノグループを合成し、熱的にも極めて安定であることを示した。さらに、カーボンと混合した液晶のヒドラジン還元により、幅約5nmのワイヤが三次元的に連結した直径20～40nmの白金架橋ナノワイヤを合成した。一方、Tween60の疎水部をオレイル基で置換した界面活性剤であるTween80の単独または複合系のヘキサゴナル液晶を用いたSBH還元では、幅～1.8nmの擬六角形のくぼみをもつシート状単結晶である白金ナノホールが生成することを見いだした。以上のように、親水部に3本鎖型PEOを有することを特徴とする三次元液晶を鑄型とする還元反応により4種類の新規白金ナノ構造体を創製した。しかし、ナノチューブについてはその収率が20～30%に留まり合成法の改善に課題を残している。

#### 二次元液晶を鑄型とする白金ナノシートの合成

黒鉛/溶液界面に形成させたTween60の半円筒ミセルから成る二次元液晶内での白金塩のヒドラジン還元により、厚さ約3nmの単結晶質ナノシートが生成することを見いだした。これに対してSBH還元では、シート状多結晶体が生成した。一方、Tween80系のヒドラジン還元では厚さ10～20nm、直径～50nmの白金ナノディスク、SBH還元では厚さ10～30nm、直径数 $\mu\text{m}$ の白金ナノシートが得られた。イオン性二次元液晶を反応場として、直径5～10nmの白金ナノディスクと白金ナノネックレスも合成した。

#### 液晶を反応場とする白金ナノチューブ・ナノ構造体の生成機構の解明

X線回折測定とモデル計算により、上記の二次元液晶はいずれも厚さ～2nmの水和殻をもつ円筒状ミセルのヘキサゴナル構造体であることを示すとともに、二次元液晶系に関するAFM観察結果を総合して上記の各種ナノ構造体の生成機構を解明した。すなわち、ナノグループ、ナノホールなどのシート状あるいはワイヤ状白金は還元剤がヘキサゴナル液晶の円筒ミセル側面方向から浸透し、一様な二次元等濃度層あるいは数層にまたがる枝分れ状拡散路を主反応場として生成し、さらに同じシート状であっても白金塩の還元によって生じた金属表

面に、液晶成分から派生した分子が吸着するタイミングや吸着分子種の構造によりシート形態が異なることを明らかにした。一方、白金ナノチューブについては、二・三次元液晶場に関わる一連の結果をもとに、還元剤が円筒ミセル軸方向から浸透する条件下ではチューブ状成長が優先的に進行する機構を提案した。これは、ナノチューブの低収率の原因が当初想定された反応過程での Tween60 の加水分解にあるのではなく、通常の液晶場では軸方向からの浸透確率が低いことに起因することを示唆するものであり、この指針に沿った合成法の検討が今後の課題である。

#### 白金ナノ構造体担持カーボンの酸素還元活性と燃料電池への応用

加熱濃縮物の還元により調製した白金ナノグループ担持カーボンについて、サイクリックボルタメトリー (CV) 測定を行い、市販の燃料電池用ナノ粒子型触媒に比べて高い酸素還元活性を発現することを見いだした。また、カーボンに担持された白金架橋ナノワイヤおよび加熱濃縮により得た白金ナノホール/カーボン混合体も、その有効白金表面積が市販触媒の半分以下であるにも拘らず、それを上回る酸素還元活性を発現することを示した。

さらに、Nafion を電解質、これら白金担持カーボンをカソード極とする膜電極接合体(MEA)の I-V 特性を測定し、白金ナノグループおよびナノホール触媒では、ナノ粒子触媒に匹敵する出力を観測し、白金架橋ナノワイヤもナノ粒子型を凌ぐ活性化過電圧を与えることを示した。このように、ナノ構造型触媒が燃料電池のカソード触媒として従来のナノ粒子型触媒に匹敵する活性をもつことを明らかにした。

#### ナノカーボンの新規合成法の開発

陽イオン界面活性剤と触媒および2種類の助剤を添加したレゾルシノール-ホルムアルデヒド系会合場で重合させたポリマーは形態を保持したまま炭化され、スフィア、ワイヤを含む多様な形態をもつナノカーボンが生成することを見いだすとともに、単分散ナノスフィアの最密充填構造体と 3400m<sup>2</sup>/g 超の高比表面積カーボンの合成にも成功した。このようなカーボンの形態変化は、原料成分間の相互作用に基づいて形成された各種ベシクル状会合体の鑄型効果によるものであり、さらに多様な形態制御が期待できる。本法によって得られる単分散カーボンナノスフィアは、電気二重層キャパシタ電極ならびに燃料電池の三相界面の構造制御に有効な触媒担体として応用できる可能性がある。

#### 電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定法の開発

キャパシタの高性能化のための技術的指針を得る上で蓄積電荷分布の測定は極めて重要である。本研究では、蓄積電荷分布の測定法を世界に先駆けて開発し、これを応用して電極材への元素ドーピング効果や導電体の配合効果を解明した。今後、測定分解能の向上を図ることにより、高容量キャパシタの開発に繋がる指針の提案も期待できる。

#### 複合界面活性剤液晶法による新材料の創製

上記の複合界面活性剤液晶法を用いて、従来の2倍以上の比表面積 364m<sup>2</sup>/g をもつ高表面積ヒドロキアパタイトナノ粒子、~0.4nm のマイクロ孔と~5nm のメソ孔を有する直径 40~80nm のマイクロ・メソ二重多孔質シリカナノ粒子、および直径~2μm の真球状酸化スズマイクロ粒子を創製し、白金系で開発した液晶鑄型法が従来法では困難な酸化物系あるいは酸素酸塩系新規素材の合成手法としても有用であることを示した。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究の成果は、論文発表64件(和文7、英文57)、著書・解説9件、招待講演8件(国内5 / 国際3)、口頭(ポスター含)181件(国内133 / 国際48)を通じて広く公表され、その主要な成果は評価の高い国際誌に発表されている。特許は、20件(国内19件、海外1件)が出願された。

本研究では独自の視点から非イオン性分岐型界面活性剤の三次元液晶を鑄型とする独創的な合成法を開発し、まず世界で最も細い外径 6nm の白金ナノチューブを合成した。本研究課題提案の端緒ともなったこの新素

材は、世界に先駆けた発見としてその意義は評価できるが、収率向上に課題を残し特性評価に至っていない。課題解決への糸口を示唆する知見は得られており、今後の進展を期待したい。これに対して、ナノチューブの発見を起点として、新たな白金素材である幅～1nmの溝ネットワーク構造をもつ白金ナノグループ、幅～2nmのホールをもつ白金ナノホール、および直径20～40nmの白金架橋ナノワイヤが相次いで創製され、今後の更なる新規白金素材の創出も期待できる。さらに、ナノ構造型触媒である白金ナノグループ、白金ナノホールおよび白金架橋ナノワイヤが従来のナノ粒子型触媒を上回る高い酸素還元活性を発現し、膜電極接合体(MEA)のカソード触媒としてこれに匹敵する出力特性をもつことが示された。単結晶であるナノ構造型触媒は、耐熱性に特に優れていることも確認された。世界でも例をみない同一系での数種の新規白金素材の合成と特性に関わるこれら一連の知見は、白金量の低減技術を含む燃料電池触媒研究の今後につながる特筆すべき成果として評価できる。また、二次元液晶上での反応解析を基礎にして、三次元液晶系における白金の生成機構の解明と併せて、新規の白金ナノ構造体である白金ナノシート、白金ナノディスクおよび白金ナノネックレスを創出したことは、グループ間の効果的な連携による共同研究の成果である。

ベシクル状反応場を利用したレゾルシノール系カーボンの合成法は、ナノカーボンの形態を多様かつ連続的に制御できる新規の合成プロセスを開発したものであり、大いに評価できる。単分散ナノスフィア等、燃料電池の触媒担体や電気二重層キャパシタへの応用可能な新規ナノカーボン材料を創製した意義も大きい。キャパシタの蓄積電荷分布の測定法を世界に先駆けて開発し、これを応用して電極材への元素ドーピング効果や導電体の配合効果を解明したことは有意義であり、キャパシタの高容量化に向けた今後の発展を期待したい。また、複合界面活性剤液晶法を用いた新材料の創製は、白金系で開発した合成法の非金属系への波及性を示す成果である。

以上総合すると、本研究では、合成上のバリアーもあり当初計画されたナノチューブ材料を基軸にした研究を十分展開するには至らなかったが、二次元液晶系に取り組むなど研究戦線を拡大することにより、ナノグループ、ナノホール等の新規白金素材を創出し、さらにこれらナノ構造型白金触媒が燃料電池のカソード極として高いパフォーマンスを有することを実証しており、その成果は研究領域の趣旨にてらしておおむね評価できる。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

エネルギーの高度利用システムの一翼を担う次世代発電技術としての固体高分子型燃料電池(PEFC)では、従来、ナノ粒子型白金触媒が電極触媒として広く用いられ、研究対象とされてきている。本研究においては、数種のナノ構造型白金触媒を新規に開発し、それらが膜電極接合体(MEA)のカソード触媒として従来のナノ粒子型触媒に匹敵する出力特性を示し、CV評価ではそれを上回る高い酸素還元活性を観測した。これは燃料電池用白金触媒の低減技術の開発研究に貢献する成果である。

代表的な触媒材料である白金は、薬品製造・自動車排ガス浄化など化学反応の関与する広範な分野で利用されるとともに、近年特に、その資源的稀少性から、触媒としての利用率の向上が必須の課題となっている。本研究で開発した新規白金素材は、これらの分野においてもその特異構造由来の高活性を発揮し、白金使用量の低減に寄与し、ひいては稀少資源である白金を確保するための国家的な元素戦略に貢献することが期待される。

本研究で独自に開発した界面活性剤液晶がナノテク素材を合成するため反応場として極めて有効であることが示された。これは、コロイドおよび界面科学の発展に貢献する成果である。また、ベシクル状反応場を利用したナノカーボンの新規合成法の開発は、循環可能な元素である炭素の高度利用技術の発展に貢献する成果である。

本研究で出願した白金ナノグループ、白金ナノワイヤ、白金ナノホール、球状ナノカーボンに関する特許については、すでにスタートした科学技術振興機構の産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージ研究「白金ナノグループをベースにした炭素系触媒の開発」(シーズ顕在化プロデューサー、関西熱化学株式会社

社)に加えて、応用展開に関わる本研究グループと企業との共同研究が予定されており、燃料電池分野ならびに新素材開発分野での今後の発展が待たれる。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究では、燃料電池触媒である白金と触媒担体材料であるカーボン各々のナノ構造制御に関する研究を行った。これらの技術を基礎に、今後、白金と担体の両方を構造制御した、より効果的に働く触媒系の構築に展開できる可能性がある。また、本 CREST 研究の成果の一部が基礎となって、科学研究費補助金・萌芽研究「分子鋳型法による高分子およびカーボンナノヘリックスの合成と特性」がスタートしており、高機能素材の新規開発が期待される。