

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」

平成14年度採択研究代表者

木島 剛

(宮崎大学工学部 教授)

### 「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」

#### 1. 研究実施の概要

ナノチューブ材料は、骨格成分固有の特性に加えて、極微サイズ特有の物性、高い表面活性、物質輸送・分離・貯蔵機能、細孔の内外壁の役割分担機能など、多彩な機能の発現が期待できる。本研究では、2種類の界面活性剤を用いる複合鋳型法など独自の手法に基づく白金および高分子ナノチューブならびに関連するナノ構造体の創製技術を確認するとともに、これら新規素材を燃料電池用触媒と電解質ならびに電気二重層キャパシタに応用し、性能の飛躍的向上を図ることをねらいとしている。これまで、白金、パラジウム、銀などの貴金属ナノチューブを合成する一方、X線測定と構造モデル計算を行い、鋳型となる液晶の構造を解明するとともに、共存イオン効果の検討も行った。高分子系についても新規ナノチューブを合成するとともに、ナノ構造へのスルホン酸基の導入を検討した。さらに、従来法では不可能な有用ナノ物質を複合鋳型法を用いて創製することも重点課題の一つであり、これまで高表面積アパタイトナノ構造体を合成するなどの結果を得ている。

#### 2. 研究実施内容

##### (1) 白金ナノチューブの生成機構の解明および白金担持電極の開発に関する研究

界面活性剤を用いる従来の鋳型合成法では、ほとんど例外なく単一種の界面活性剤が用いられ、シリカ・チタニア系等多数のナノチューブ・ナノポーラス物質が合成されてきた。これに対して我々は、複合界面活性剤系を鋳型とする貴金属の生成反応について検討し、塩化白金酸を含むノナエチレングリコールドデシルエーテル ( $C_{12}EO_9$ ) / ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (Tween60) 混合液晶をヒドラジンで還元することにより、外径6~7 nmの白金、パラジウムおよび銀ナノチューブが得られることを発見し、すでに報告している。これら新規な形状を有する金属は、燃料電池用触媒のほか、自動車排ガス浄化、

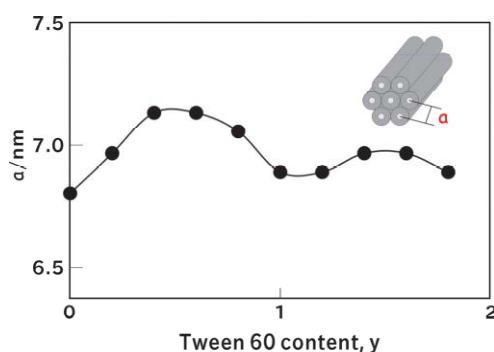


図1  $C_{12}EO_9$ /Tween60/ $H_2O$ 系液晶パラメータの組成依存性

合成ガス製造、医薬・油脂製造用触媒など様々な応用が考えられる。

そこで、合成条件の確立に必要な白金ナノチューブの生成機構を解明するため、2種類の界面活性剤を含む $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}$ 系液晶および $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ を除いた母相液晶の小角域での詳細なX線回折測定に加えて、分子パラメータを用いた液晶構造モデルの計算を行った。その結果、2種類の界面活性剤分子が1:1のモル比で複合して安

定なヘキサゴナル液晶を形成し(図1)、その構成単位である円筒状ミセル部の疎水性コアを取り囲む水和殻でチューブが成長することがわかった(図2)。この構造モデルによれば、複合系の水和殻の厚さは単一系の約2倍であり、これがチューブ状の成長に有利に働くと考えられ、他方、 $\text{C}_{16}\text{EO}_8/\text{H}_2\text{O}$ 単一系ではチューブ状ではなく、ヘキサゴナルポーラス白金が生成するとの既報告も水和殻が薄いことに帰着できることが分かった。

上記 $\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}$ 系液晶の $\text{C}_{12}\text{EO}_9$ 成分の一部を長鎖アルコールで置換すると液晶の安定性が著しく向上することを見いだすとともに、鑄型中での白金の成長に及ぼす共存イオン種の添加効果も検討した。さらに、カーボンブラックと $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 系前駆体溶液を混合・還元することにより白金担持カーボンを調製し、水素の接触反応をモデル反応とする予備的触媒評価実験を行った。

### (2) 複合鑄型法による各種ナノ構造体の合成

アパタイトは、歯科・骨補填材料や生体物質の吸着剤として有用であるが、これまで $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積をもつ例は報告されていない。これに対して、白金系と同様な複合鑄型法をリン酸カルシウム系に適用すると、約 $360\text{m}^2/\text{g}$ の高表面積を有するヒドロキシアパタイトが得られることを見いだした。酸化物系についての検討も進めている。

### (3) 高分子ナノチューブの生成条件の検討と骨格組成の拡張

スチレンスルホン酸/クロロメチルスチレン系共重合体(分子量85万)をアルキルアミン架橋剤とともに界面活性剤と反応させ、ナノ構造を有する複合体を合成した。しかし、プロトン交換すると構造が崩壊し、プロトン交換量も最大で $0.6\text{mmol}/\text{g}$ であった。なお、生体由成分を骨格とする高分子ナノチューブを新たに合成した。

### (4) 大容量電気二重層キャパシタの開発に関する研究

市販の多孔質材料を用いて試作した小型の電気二重層キャパシタの充放電および自己放電特性を調べ、電気二重層キャパシタの内部電荷の分布状態を明らかにするとともに、電極材料を真空処理して

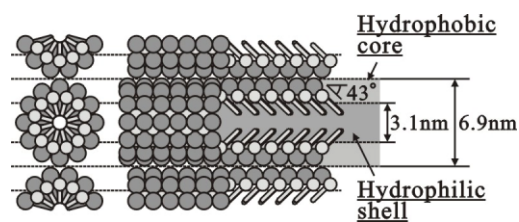


図2  $\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}$ 系液晶構造モデル

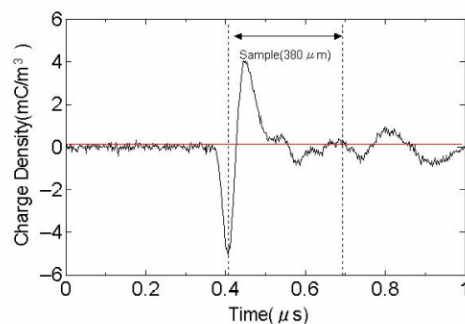


図3 キャパシタの内部電荷分布(矢印は分極性電極の厚さに相当)

水分を除去することによって、効率よく多量の電荷蓄積できることを示した（図3）。印加電圧に加えて充電時間を増加することによっても電気二重層の分布幅が広くなり充電電氣量が増加することが分かった。

### 3. 研究実施体制

#### 1) ナノチューブ合成・燃料電池応用グループ

① 研究分担グループ長：木島 剛（宮崎大学工学部、教授）

② 研究実施項目：

- (1) 金属ナノチューブの合成と機構解明及び複合鋳型法の応用
- (2) 燃料電池用白金族ナノチューブ担持電極の開発
- (3) 高機能高分子ナノチューブの合成と機構解明
- (4) ナノチューブ構造型高分子電解質の開発
- (5) ナノチューブ集積化技術の開発

#### 2) 大容量電気二重層キャパシタ開発・燃料電池評価グループ

① 研究分担グループ長：大坪昌久（宮崎大学工学部、助教授）

② 研究実施項目：

- (1) 大容量電気二重層キャパシタの開発
- (2) 燃料電池の性能評価

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- M. Uota, D. Fujikawa, S. Mouri, M. Kuroki, K. Kaikake, M. Yada, M. Machida, T. Kijima, “Synthesis of Phenol / Furfural Polymer Nanotubes”, MRS. Symp. Proc., 775, 29-34 (2003).
- T. Kijima, K. Iwanaga, T. Hamasuna, S. Mohri, M. Yada, M. Sekita, M. Machida, “Luminescence Properties of Europium-Doped Yttrium Oxides Derived from Their Mesoporous and Nanotubular Dodecylsulfate-Templated Forms”, MRS. Symp. proc, 775, 153-157 (2003).
- T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, S. Mouri, S. Uoyama, “Noble Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed Surfactant Liquid-Crystal Templates”, Angewndte Chemie International Edition, 143, 228-232 (2004).
- Y.-Gyu Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, N. Yamazoe, “Wet Process-Prepared Thick Films of WO<sub>3</sub> for NO<sub>2</sub> Sensing”, Sensors and Actuators B, 95, 258-265 (2003).
- N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, “Formulation of Gas Diffusion Dynamics for Thin Film Semiconductor Gas Sensor Based on Simple

Reaction-Diffusion Equation” , Sensors and Actuators B, 96, 226-233 (2003).

- U.-Sung Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, “Sensing Properties of SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites to CO and H<sub>2</sub>” , Sensors and Actuators B, 98, 166-173 (2004).
- D. Tashima, M. Otsubo, C. Honda, T. Bouno, “Characteristics of Charge and Discharge of Electric Double Layer Capacitor and Distribution of Inner Charge” , Proc. of 2003 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering, No.P23, 309-312 (2003).
- 大坪昌久、田島大輔、本田親久、房野俊夫、 “PEA法を用いた電気二重層キャパシタの内部電荷分布の測定” , 静電気学会誌 28, No.2, 143-144 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 1 件