

「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、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立するとともに、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。

今年度は、複合鋳型法により、新規の白金ナノ構造体であるスポンジ状白金ナノシート単結晶を合成し、さらにこれを担持したカーボンが酸素還元活性とメタノール酸化活性の両方に優れた特性を示し、とりわけカソード電極材料として著しく高い性能を持つことを見いだした。一方、白金ナノチューブについては、収率の向上を図るため、生成機構の解明を当面の課題としており、このため、鋳型となる液晶の構造解明に続いて、今年度は水溶液から調製した鋳型成分の二次元液晶内での白金塩の還元過程を調べた。その結果、Tween60を主成分とする系では単結晶状白金ナノシートが特異的に生成することを発見し、併せてTween60特有の分子構造がナノチューブの生成に不可欠の役割をしていることが明らかとなった。また、複合鋳型法により、金ナノロッド、真球状酸化スズマイクロ粒子、高表面積ヒドロキシアパタイト等の新材料を創製した。高分子・カーボン系については、レゾルシノール系高分子の合成、積層型キャパシタの内部電荷分布、カーボンへの金属酸化物ナノ粒子の分散担持に関する新知見が得られた。

### 2. 研究実施内容

#### 2.1 白金ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

##### (1) 前駆体液晶の構造

白金ナノチューブの生成機構を解明するため、すでに前駆体液晶  $C_{12}EO_9/H_2O$  (1:1:60) が二種類の非イオン界面活性剤  $C_{12}EO_9$  と Tween60 が複合してきた円筒状ミセルからなるヘキサゴナル (Hex) 相であることを明らかにしている (図1)。この液晶モデルの妥当性は、液晶へのドデシルアルコール DOH の添加あるいは  $C_{12}EO_9$  の部分

置換に伴う層状構造への転移挙動によっても裏付けられた。特に、30%置換系では規則性の高いHex相となり、長鎖DOHによるC<sub>12</sub>E<sub>9</sub>の部分代替が可能であることもわかった。

### (2) スポンジ状白金ナノシートの合成

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を白金源とする前駆体液晶ではTween60の加水分解により構造の不規則化が起こり、これがナノチューブ収率低下の要因と推定される。これに対して、Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を白金源とするNa<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/C<sub>12</sub>E<sub>9</sub>/Tween60/H<sub>2</sub>O(1:1:1:60)系液晶では安定なヘキサゴナル構造が保持され、これを水素化ホウ素ナトリウム(SBH)で還元すると、幅〜2.6nmの骨格と幅〜1nmの間隙からなる直径50〜60nmのスポンジ状白金粒子が生成することを新たに見いだした(図2)。Pt骨格はa=0.393nmのFCC構造であり、しかもHRTEM像では、骨格部と間隙部を貫く幅0.23nm(111面間隔に相当)の格子縞が粒子全体にわたって観察され、スポンジ状ナノ粒子は単結晶であることがわかった。還元過程で多量に生成するH<sup>+</sup>によってTween60の分解が進み、これら有機成分が鋳型となって間隙が形成されるものと考えられる。

また、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/C<sub>12</sub>E<sub>9</sub>/C<sub>18</sub>E<sub>20</sub>+Tween60/H<sub>2</sub>O(1:1:0.8+0.2:60)3元複合界面活性剤系のヒドラジン還元では直径2〜3nmの白金ナノドット膜状凝集体が生成し、SBH還元ではスポンジ状ナノ粒子を生じることも見いだした。

### (3) 固液界面二次元液晶構造を反応場とする白金ナノシートの合成とAFMによる直接観察

Tween60単独系ならびにC<sub>12</sub>E<sub>9</sub>/ Tween60複合系について、界面活性剤水溶液に浸した黒鉛(HOPG)基板表面のAFM観察を行ったところ、固液界面で、約7nmの直径をもつ半円筒ミセルが配列した二次元液晶が形成されることがわかった。さらに、この二次元液晶を反応場として、溶液から供給した白金塩のヒドラジン還元により単結晶質白金ナノシートが生成することを見いだした(図3)。Tween60単独系では、

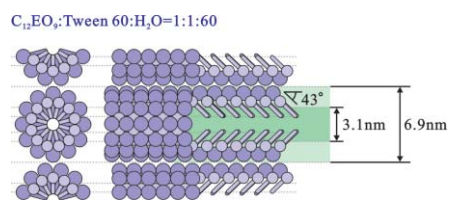


図1 C<sub>12</sub>E<sub>9</sub>/Tween60/H<sub>2</sub>O液晶の構造モデル

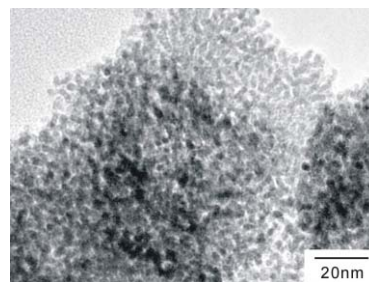


図2 NaBH<sub>4</sub>還元により生成したスポンジ状白金単結晶ナノ粒子

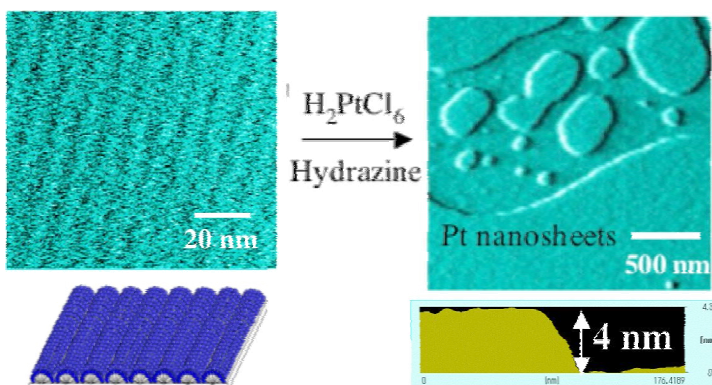


図3 HOPG/水溶液界面に形成された半円筒ミセル膜を反応場として生成した白金ナノシート(反応条件 Tween60 : 0.5mM, 塩化白金酸:0.1mM, ヒドラジン : 5mM)

得られた白金ナノシートの厚さはTween60半円筒ミセルの水和殻の厚さ（ $\sim 3\text{nm}$ ）とほぼ一致した。 $\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween60}$ 系では、ナノシートの厚さがTween60のモル分率  $\gamma$ （バルク溶液の組成）によって変化し、 $\gamma=1$ では $2\sim 5\text{nm}$ 、 $\gamma=0.8$ では $2\sim 4\text{nm}$ 、 $\gamma=0.7$ では $1\text{nm}$ 程度と減少した。これに対して、 $\gamma < 0.5$ の混合系および $\gamma=0$ の $\text{C}_{12}\text{EO}_9$ 単独系では白金ナノ粒子の生成は認められず、塊状の白金粒子が生成した。FT-IR-ATR、及び $\zeta$ 電位測定により、二次元液晶に捕捉された塩化白金塩は、Tween60分子に特徴的なポリオキシエチレン（EO）3本鎖と相互作用していることも判明した。以上の結果は、Tween60分子を含む半円筒ミセルから成る二次元液晶の水和EO鎖殻において白金塩の選択的な還元が進行し、極薄形の白金ナノシートが特異的に形成されることを示している。したがってまた、円筒状ミセルの三次元液晶場においても、Tween60分子は単に水和殻の厚さを増大させるに留まらず、EO鎖由来の類似の立体効果により極薄形白金ナノチューブの形成を誘導する役割をも果たしているものと考えられ、ナノチューブの生成機構を解明する上で極めて重要な事実が今回の二次元液晶の実験で明らかになったことになる。

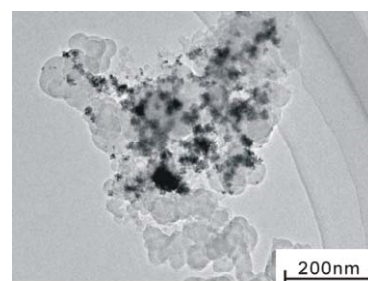
## 2.2 白金ナノ構造体担持カーボンの創製と電気化学特性評価

### (1) スポンジ状白金ナノシート担持カーボンの創製

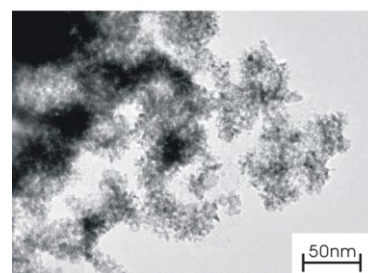
上述したスポンジ状Ptナノシートの電極特性を評価するため、カーボンへの担持を検討した。所定組成のミセル溶液にカーボンを添加・混合後、加熱濃縮することにより $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween60}/\text{H}_2\text{O}(1:1:1:60)$ 系カーボン含有液晶を調製し、これに水素化ホウ素ナトリウム（SBH）水溶液を滴下し白金塩を還元した。その結果、SBH/Pt（モル比）=2の場合はスポンジ状の白金粒子と、直径約 $5\sim 10\text{nm}$ の白金微粒子およびその凝集体が混在するのに対し（図4(a)）、SBH/Pt =7~20ではほぼスポンジ状白金のみが観察された（図4(b)）。このように、カーボンを分散させたミセル溶液の加熱濃縮とSBHの高濃度添加を特徴とするプロセスにより、スポンジ状白金担持カーボンが高収率で得られることが明らかになった。

### (2) スポンジ状白金ナノシート担持カーボンの電気化学特性

サイクリックボルタンメトリー測定の結果、得られたスポンジ状白金担持カーボンの有効白金表面積は、SBH添加量の増加とともに増大し、SBH/Pt比10以上でほぼ一定になることが



(a) Pt:SBH=1:2



(b) Pt:SBH=1:10

図4 合成したPt担持カーボンのTEM像

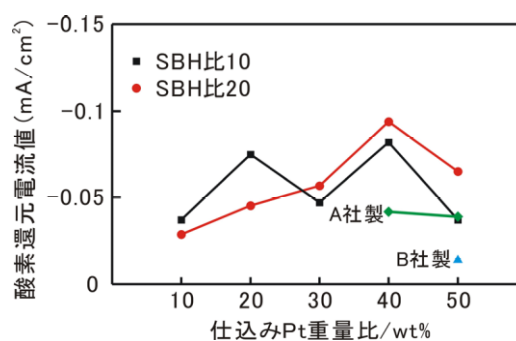


図5 酸素還元電流値の仕込みPt重量比依存性

わかった。さらに、有効白金表面積の増大に伴い、燃料電池のカソード特性としての酸素還元活性およびアノード特性としてのメタノール酸化活性が大きく向上することを見いだした。特に酸素還元活性については、SBH/Pt比10以上で調製した試料の酸素還元電流値（比活性）が、市販の燃料電池用触媒の2～5倍に相当する高い値を示すことがわかった（図5）。得られた数値をPt1gあたりに規格化すると、Pt/C比=10wt%で最大になることから、スポンジ状Ptドメインの大きさを最適化すれば、性能はさらに向上することが期待できる。これらの結果は、スポンジ状白金がカソード電極材料として高いポテンシャルを持ち、Pt使用量の大幅な低減につながる可能性があることを示しており、この新規電極を組み込んだ燃料電池の特性評価を早急に実施する必要がある。

また、燃料電池用電極触媒の材料設計では、これまで、Ptを主成分とする貴金属微粒子を高分散担持することによる三相界面の増大が性能向上の指針とされてきた。しかし、スポンジ状ナノシート担持カーボンにより、実用的に特に問題となっているカソード過電圧を低減できる可能性があることを示した今回の結果は、従来の材料設計コンセプトの見直しを迫るものともいえ、学術的にも極めて大きな意味をもつと考えられる。

### 2.3 高分子電解質ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

当初開発の高分子ナノチューブは、燃料電池素材としては化学的安定性に難点があることが判明したため、今年度は熱安定性に優れたレゾルシノール/ホルムアルデヒド高分子の一段階合成プロセスの開発に取り組み、新規知見が得られつつある。

### 2.4 複合鋳型（界面活性剤）法による新材料創製

複合界面活性剤液晶を鋳型または出発共存成分とする反応により、直径4-5nmの金ナノロッド、直径40-80nmのマイクロ・メソ複合多孔質シリカナノ粒子、直径 $\sim 2 \mu\text{m}$ の真球状 $\text{SnO}_2$ 粒子を合成し、さらに有機カプセル化を経て比表面積 $364\text{m}^2/\text{g}$ の高表面積ヒドロキアパタイトナノ粒子を合成することにも成功した。

### 2.5 電気二重層キャパシタの開発

#### （1）鋳型法によるカーボン/ $\text{SnO}_2$ ナノコンポジットの合成

界面活性剤と $\text{SnO}_2$ 共存下でのフルフリルアルコール重合体を焼成処理することによりカーボン/ $\text{SnO}_2$ ナノコンポジットを合成した。

#### （2）積層型電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定と評価

試作した積層型電気二重層キャパシタの内部電荷分布を測定し、積層型プロファイルを初めて明らかにした（図6）。電荷分布に基づいて静電容量を計算した結果、並列型積層キャパシタは単層型の約2倍、直列型積層キャパシタは約半分であり、構造から予想される静電容量とほぼ一致することが確認された。さらに、蓄積電荷に対する反射波の影響を考慮した解析を行うため、単層型キャパシタの静電容量について調べたところ、反射波成分の減衰補正により静電容量が約30%増加することがわかった。

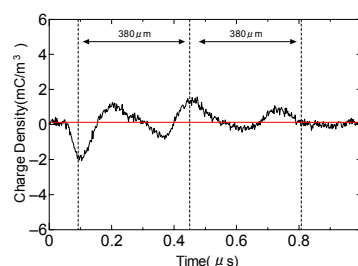


図6 直列型積層キャパシタの内部電荷分布

### (3) 燃料電池と電気二重層キャパシタの利用に関する研究

燃料電池を主電源とし、負荷変動追従用に電気二重層キャパシタを用いた家庭用電源システムを構築し、負荷変動対策について検討した。その結果、燃料電池の容量では対応できない瞬間的な負荷変動にも、電気二重層キャパシタの容量を増すことで安定な電力の供給ができることがわかった。急速な電力変動が予想される機器では、応答性が速い電気二重層キャパシタと燃料電池との併用が有効であると考えられる。

## 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) 液晶構造観察グループ

① 研究分担グループ長：川崎 英也 (九州大学大学院理学研究院化学部門、助手)

② 研究実施項目：

- (1) 界面活性剤液晶構造の直接観察に関する研究
- (2) 二次元液晶を反応場とする白金の還元

### 3) 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、教授)

③ 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. Sekita, k. Iwanaga, T. Hammasuna, S. Mohri, M. Uota, M. Yada, T. Kijima “Strong Eu emission of annealed  $Y_2O_3:Eu$  nanotube and nano-sized crystals” *Phys. Status Solidi(b)* 241, R71-R74, 2004年.
- M. Uota, M. Yada, M. Kuroki, M. Machida, T. Kijima “Carbons from furan-polymers prepared in the presence of double-chainamphiphile” *Carbon*, 42, 2207-2213, 2004年.
- S. Tanaka, H. Kawasaki, M. Suzuki, M. Annaka, N. Nemoto, M. Almgren, H.

- Maeda "Vesicle Formation in Oleyldimethylamine Oxide / Sodium Oleate Mixtures" *Colloid & Polymer Science*, 282 1140-1145, 2004年1月.
- S. Ishimaru, M. Togawa, E. Shinohara, R. Ikeda, H. Kawasaki, H. Maeda "Structures and dynamics of dodecyldimethylamine oxide intercalated into RUB-18" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2-3): 425-427 , 2004年3月.
  - A.Mounir, H. Kawasaki, and H. Maeda "Gel Shrinking Resulting from Uneven Distribution of Ionic Micelles Between the Inside and the Outside the Polymer Gel Network" *Applied Polymer Science*, 93, 2001-2006, 2004年9月.
  - M. Miyahara, H. Kawasaki, R. Imahayashi and H. Maeda "Micelle-Vesicle transition of the Oleyldimethylamine Oxide in water" *Colloid and Surface B*, 38(3-4), 131-138 , 2004年9月.
  - H.Kawasaki, H.Maeda "Electrophoretic mobility of the polymer-like micelles of tetradecyldimethylamine oxide hemihydrochloride" *Colloid and Surfaces A*, 250, 479-483, 2004年9月.
  - H. Kawasaki, K. Ban and H. Maeda "Investigation of the Stability of Graphite Particles Dispersion and the Hemimicelle Formation at Graphite-Solution Interface Using Atomic Force Microscopy" *J. Phys. Chem B*, 108, 16746-16752, 2004年10月.
  - M. Miyahara, H. Kawasaki, R. Imahayashi and H. Maeda "Vesicle formation of tetradecyldimethylamine oxide in water with respect to the protonation by adding aromatic sulfonic acids" *Prog. Collid. Polym. Sci*, 129, 62-69, 2004年12月.
  - H Kawasaki, M. Shinoda, M. Miyahara and H. Maeda , "Reversible Transformation of Micellar Aggregates between Hemicylinders and Flat Layers at Graphite-Solution Interface by Changing pH" , *Colloid & Polymer Science*, 283, 359-366, 2005年1月.
  - H. Kawasaki, M. Miyahara and Hiroshi Maeda , "Temperature-Induced Sedimentation / Dispersion of Spontaneously Formed Vesicles" , *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 349-353 , 2005年3月.
  - S. Tanaka, H. Kawasaki, and H. Maeda , "Complex Formation in Alkyldimethylamine Oxide / Sodium Palmitate/Water Mixtures" , *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 238-244 , 2005年3月.
  - H. Nakahara, S. Nakamura, H. Kawasaki and O. Shibata, "Properties of Two-component Langmuir Monolayer of Single Chain Perfluorinated Carboxylic Acids with Dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC)" , *Colloid and Surface B*, 41, 285-298 , 2005年3月.



- Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, and S. Yamada, “Effects of Ammonium Salts and Anionic Amphiphiles on Photochemical Formation of Gold Nanorods”, *Colloid and Surfaces A*, 257-258, 161-164 , 2005年3月.
- S. Tanaka, H. Kawasaki, and H. Maeda, “Acid Soap Formation of Oleic Acid and Catanionic Complex Formation in The Alkyldimethylamine Oxide / Sodium Oleate equimolar mixtures” , *Colloid & Polymer Science*, 282 468-475 , 2004年.
- Y.-G. Choi, G. Sakai, K. Shimanoie, N. Yamazoe, “Wet process-based fabrication of WO<sub>3</sub> thin film for NO<sub>2</sub> detection” , *Sensors and Actuators B*, Vol. 101, 107-111, 2004年6月.
- U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoie, 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*, Vol.98, 166-173, 2004年3月.
- N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimanoie, N. Yamazoe, ” Formulation of gas diffusion dynamics for thin film semiconductor gas sensor based on simple reaction-diffusion equation” , *Sensors and Actuators B*, Vol.96, 226-233, 2003年.
- Y.-G. Choi, G. Sakai, K. Shimanoie, N. Miura, N. Yamazoe, ” Wet process-prepared thick films of WO<sub>3</sub> for NO<sub>2</sub> sensing” , *Sensors and Actuators B*, Vol.95, 258-265 , 2003年.
- M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimanoie, Y. Teraoka, N. Yamazoe “Reverse Micelle-Based Preparation of carbon-supported La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3+</sub> for Oxygen Reduction Electrode” *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1477-A1482, 2004年.
- M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimanoie, Y. Teraoka, N. Yamazoe “Exploration for reverse micelle synthesis of carbon-supported LaMnO<sub>3</sub>” *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1477-A1482, 2004年.
- Kengo Shimanoie, Kohei Goto, Kenji Obata, Seiji Nakata, Go Sakai, Noboru Yamazoe, “Development of FET-type CO<sub>2</sub> sensor operative at room temperature” , *Sensors and Actuators B*, Vol. 102, 14-19, 2004年.
- Ana M. Ruiz, Go Sakai, Albert Cornet, Kengo Shimanoie, Joan Ramon Morante, Noboru Yamazoe, “Microstructure control of thermally stable TiO<sub>2</sub> obtained by hydrothermal process for gas sensors” , *Sensors and Actuators B*, Vol. 103,. 312-317, 2004年.
- Dang Duc Vuong, Go Sakai, Kengo Shimanoie, Noboru Yamazoe, “Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application” , *Sensors and Actuators B*, Vol. 103,. 386-391, 2004年.

- 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Vol. 28、No. 2、PP. 143-144, 2004年.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：7件（CREST研究期間累積件数：8件）