

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「**環境保全のためのナノ構造制御触媒  
および新材料の創成**」

研究課題「**表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境  
触媒機能**」

## 研究終了報告書

研究期間 平成 14年 11月～平成 20年 3月

**研究代表者：持田 勲**  
**(九州大学産学連携センター、教授)**

## 1.研究実施の概要

触媒として単体又は合金の鉄系金属微粒子、炭素源としてCO又はエチレン、補助ガスとして水素を用いると、350–650℃の低温域でヘキサゴン炭素面配列、直径、形状を制御した炭素ナノ繊維(Carbon Nano-Fibers: CNF)が合成できる基礎知見に基づき、CNFの大量合成、多様なCNFの選択合成、微細構造解析、金属微粒子の調製とCNFへの担持を基盤研究とした。そして多様なCNFの中から、エネルギー貯蔵、電子放射材、省エネルギー構造材、エネルギー輸送媒体、大気環境保全材料、グリーン合成・精製触媒担体としての最適なCNFを選択調製し、応用研究をチーム内外で有機的に連携させて、以下のようなCNFの実用化基盤の構築を目指した。

- ①触媒固定床、原料ガス上界流のCNF製造装置を設計・運転し、段階的なスケールアップによる1バッチ(温度の昇降を含む)3-5時間で最大0.4kgのCNFの大量製造に合成に成功した。これにより学界・産業界に試料提供ができる。
- ②製造条件および原料ガスの調整により、多様な構造を持つCNFを選択合成でき、CNF活用目的に合わせた最適構造を抽出できる。黒鉛化処理できる構造・特性の変化も最適化に含められる。また、窒素を含む原料の適切な選択により、窒素含有量~10%のCNFを合成できた。さらに、窒素以外で触媒担持時のアンカリング特性を高めるために、酸素官能基の導入法として電解酸化法を開発し、CNF構造を破壊することなく効率的に官能基の導入ができる方法を開発した。
- ③製造したCNFの機能特性をさらに高めるために、CNFのアルカリ賦活による高表面積化、メソ細孔化をすることによって、VOCの吸着や燃料電池の触媒活性を向上することに成功した。
- ④CNFの機能性およびハンドリング性等を向上するために、既存の材料との複合化を行い、CNF-既存材料の機能ハイブリッドによって、DeSO<sub>x</sub>性の向上、電池材料のサイクル特性の大幅な向上を実現した。
- ⑤大量合成したCNFの微細構造をSEM、TEM、STM、XRDおよびラマン散乱を利用して解析した。多様な形態・構造の規定を行うとともに、CNFがヘキサゴナル面8枚を単位とすることを見出し、繊維単位をナノロッドとナノプレート単位と命名した。CNFがこれらの構造単位が集合したものであり、集合形態により多様性が生じることを明らかにした。
- ⑥マイクロ波の瞬間加熱性を利用し、金属微粒子の選択的析出に成功し、CNFで担持を可能にした。
- ⑦CNFに貴金属やモリブデン硫化物等を担持して選択的高活性なグリーン合成をすれば、クリーン燃料製造に利用できることを見出した。
- ⑧直接メタノール型燃料電池の燃料極(負極)の触媒担体として最適CNFを選択合成・適用し、市販触媒に比べて、白金使用量は40%以下で活性は150%以上の物性を実現した。現在、更なる実証実験を行っている。空気極については、現時点で最適化の段階にあるが、黒鉛化CNFの酸化安定性が高いことから、最初の実用性の担体として注目される。実現できれば、白金の使用量を同一活性で5倍以上低減できる。
- ⑨石油、特に重質油の脱硫・脱硝は、環境保全に重要な意味を持つ。本研究では、特別に調製した無機物ナノチェーンとCNF-アルミナ複合体を担体として利用し、重質油の脱硫・脱硝実験を行い、芳香族性を堅持しながら脱硫活性を向上する方法を探っている。現在、延長課題として研究を継続中である。
- ⑩リチウムイオン電池の負極としてシリコンやシリコンモノオキシドが次世代材料として期待されているが、膨張によるサイクル特性の低下のために実現されていない。そこで、その材料の膨張を効果的に抑制しながら導電機構を維持する修飾材として、CNFが優れた材料であることを確認した。活物質上に直接CNFを成長させ、現在まで実現できなかった粒子状のシリコンモノオキシドのサイクル特性を実用レベルまで上げることができた。松下電池工業は、この技術を移転し、2つの特許をとり、実証実験を行っているが、シリコンモノオキシドの高価格と大量生産遅延のため、商業化が遅れている。現在、半導体工業の副産物として大量供給可能なシリコン粒子への適用を研究している。
- ⑪これまでカーボンナノチューブ(CNT)を中心に放電子放射材料の研究が数多く行われてきたが、発光強度、均一性および寿命のいずれかで欠点を示し成功できなかった。さらに、成功したとしても知的財産権の問題は厳しい状況である。特別に設計した直線性の極細ヘリングボーン型

CNFを表面処理し、分散することにより、高耐久性で均一性の高い放電子材料を見出した。ソナック株式会社が本研究の技術を基に特許を出願し、実用化のための実証研究を産学連携で継続している。

- ⑫ 大気から SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> あるいはホームシックハウスガスを捕捉・無害化できる CNF を用い、環境保全材料としての実証を行った。
- ⑬ 水中又は熱媒体に CNF を分散させることで熱伝導性を大幅に向上できた(ナノ流体)。
- ⑭ セラミックス、ゴム、プラスチックの強度、電気ならびに熱伝導性の向上のため、CNF の混合や直接成長の手法により、転炉壁や自動車タイヤの応用可能性を見出している。

## 2.研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

黒鉛化炭素はヘキサゴナル面が集合した大小の黒鉛様構造単位から構成され、その表面は基底面と端面とからなる。炭素材は高表面積が達成できることに加えて、端面の反応性が高いことから、長年に亘って吸着材、触媒、触媒担体として広く利用されてきている。しかし、従来の炭素材では基底面あるいは端面を選択的に露出させた高表面積化を達成できなかった。我々は、CNF の合成を研究する過程で、炭素面が繊維軸に対して垂直、平行あるいはその中間(つまり繊維軸に対して一定の角度で)配列できることを見出した。そして、これらのナノ繊維を用いることで基底面または端面の選択的露出と高表面積化の同時達成が可能になることに着目し、優れたナノ環境材料としての活用を発想した。製造においては、触媒・原料ガス・温度によって多様な CNF が合成でき、その多様性を各繊維の構造特徴を微細に同定することによって、仕様用途に合わせた表面機能の最適化が可能になる。また、CNF は高温処理により高黒鉛化が可能となるため、強い強度に加えて、電気や熱の伝導性に優れたナノ繊維材料として、省エネルギー分野への応用利用も注目できる。こうした発見に基づき、別紙のように研究チームを構成し、さらに CNF の提供を含む密接な産学連携により、早期の実用化を目指している。

### (2) 実施体制





### 3. 研究実施内容及び成果

#### 3-1 CNFの製造、制御及び試料供給

(九州大学先導研グループ 尹サブグループ)

##### 研究概要と目標:

新規環境保全触媒に最適応用可能な CNF の合成、構造制御及び新物質調製に関するフローチャートを図 0 に示した。研究の流れは、(1)標準試料として製造する三種の CNF (プレートレット、ヘリングボーン、チューブラー) の合成及び物性解明、(2)標準三種 CNF の大量合成と応用試料提供、(3)応用物性向上のための多様な組織と繊維径を持つ小・中繊維径の CNF の開発 (例えば、燃料電池触媒用 NMF と CM、FED 用 FMM 等)、(4)DeSOx、DeNOx、ナノ粉塵の吸着除去のためのナノハイブリッド材料として活性炭素繊維 (ACF)-CNF の調製と構造最適化、(5)電池とキャパシタ材としての SiO-CNF 複合体、黒鉛-CNf 複合体、超黒鉛化及び KOH 活性化 (高表面積化) CNF の調製、(6)石油脱硫・脱硝及び脱メタル触媒担体としてアルミナ-CNf の複合体の調製、(7)新規物質としてメソ細孔性 CNF、高表面積金属酸化物ナノチェーン及び高表面積 SiOx と SiC ナノファイバーの調製、そして(8)窒素を 6%以上含有する CNF の大量製造と試料供給を行ってきた。

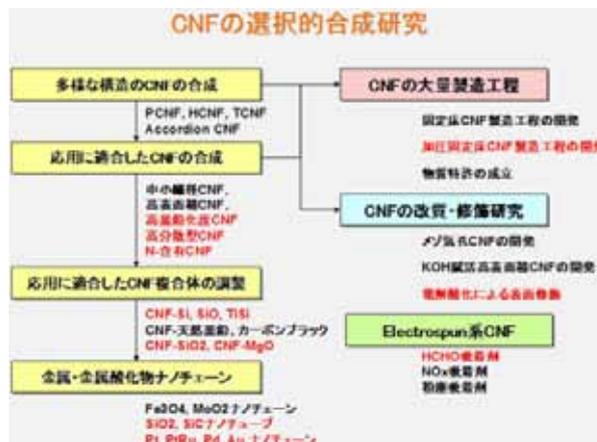


図 0 持田チームの CNF 合成、構造制御及び新規物質調達のフローチャート

こうした CNF と新規ナノチェーン等の物質を用いて、(1)省エネルギーデバイス材料としてリチウムイオン電池、スーパーキャパシタへの応用研究、(2)低温型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell(DMFC)、Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(PEMFC))の負極及び正極材としての応用研究、(3)SOx、NOx 及び代表的なシックハウスガスであるホルムアルデヒドの吸着除去の研究、(4)石油脱硫・脱硝用触媒担体としての適用研究、(5)水素化・脱水素化グリーン化学用触媒担体としての適用研究、及び将来型省エネルギー型照明とディスプレイ用バックライタールとしての電界放射用電極への適用研究等を行ってきた。さらに、実施 4 年目から広範な応用を目的とし、CNF のマグ

ネシア断熱材の強度補強及びタイヤ等のゴムの熱伝導度の改善研究にも応用している。研究チームメンバーへの試料提供と共に、産学間の共同研究のため、トヨタ、松下電池工業、東芝、ブリジストン、黒崎播磨、ジェムコ、住友商事(株)、住友ベークライト、及びソナック(株)等に大量生産の技術移転及び試料提供を続けてきた。学-学間の研究では、東工大、東大等に燃料電池用及び触媒単体用 CNF 試料の提供を行った。国際共同研究のためには、韓国のソウル大学にナノ流体と燃料電池用 CNF 試料の提供を行い、カーボンナノチューブ (CNT) を上回る高い物性を達成している。平成 18 年から平成 19 年度の 2 年間は、九州大学医学部と連携し、CNF の人体に及ぼす基礎的な毒性などの影響を調べている。

こうした CNF の構造特定とモデル化研究は、CNF の構成単位として特定されたナノロッド、ナノプレートの生成機構の解明とナノロッド、ナノプレート構成の CNF の選択的調製法確立とともに行ってきた。

本研究グループでは、以下の点を研究目標として、プロジェクトを進めてきた。

- (1) 多様な組織と物性を持つ CNF の選択的大量合成法開発
- (2) 大量合成装置の開発
- (3) CNF の表面と物性の制御(機能性の付与)
- (4) CNF の改質と複合化(機能性とハンドリング性付与)
- (5) 機能性 CNF の合成法開発
- (6) ナノチェーンの合成

以下に、これまでの進捗状況と今後の見込みを項目ごとに列挙していく。

## 研究実施内容及び成果:

### (1) 多様な組織と物性を持つ CNF の大量合成法開発

#### a) 標準 CNF の製造技術開発

炭素ナノ繊維(Carbon nanofiber, CNF)が複合材料と触媒担体等の用途に用いるためには、(1) 各々の目的に適した CNF と CNT の物性、形態及び表面の最適化、(2) コスト削減による価格の低下、(3) 量産化による需要に対する適切な対応などの処置が必須である。このような要求に対応するためには、より単純化した経済的な製造工程による多様な組織と物性を持つ CNF 合成法と適切な分析法を確立しなければならない。一般的に、均一かつ多様な CNF の合成法は、金属カルボニルの気化による触媒調製、担体触媒及び薄膜金属などが使われている。しかし、金属カルボニルのハンドリングの困難さ、合成後担体の除去、低生産性などの商業化には致命的な欠点を持つので、安定的な大量生産法としては望ましくない。本研究では、比較的安価で、ハンドリング性も優れており、触媒の組成を変化して多様な組織と物性の CNF の調製が簡単にできるプロセスの研究を行い、組織的には、チューブラー (Tubular)、プレートレット (Platelet)、ヘリングボーン (Herringbone)、アコーディオン (accordion) 等、物性的には高黒鉛化性 ( $d_{002} < 0.3370 \text{ nm}$  以下、 $600^\circ\text{C}$  合成)、高表面積 (Surface Area  $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$  以上) 等の特異な物性の具現ができると共に CNF の表面を最大に利用できるクリーンな表面を得ることに成功した。(図 1 参照)

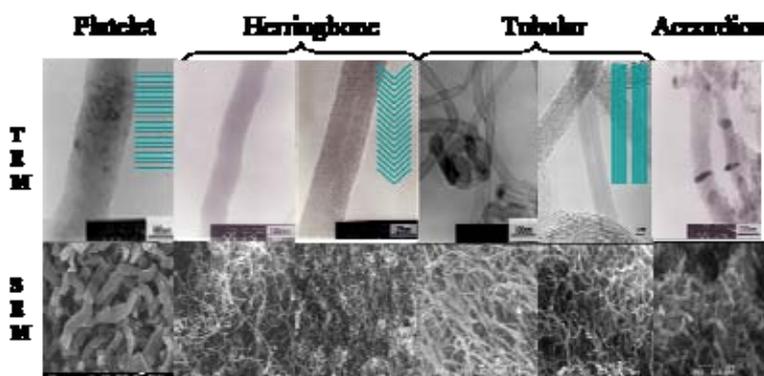


図 1 本研究で合成された多様な組織の CNF

CNF の組織と物性の選択合成を行うと共に、同一組織のヘリングボーン CNF でも繊維断面の形態を制御することによって CNF 外面の利用度を上げることに成功している。

### b) 窒素含有 CNF の新規調製

CNF の触媒及び触媒担体機能を向上することを目的とし、合成段階で窒素源反応物を導入することによって構造内に窒素原子が含まれた CNF の one-step 合成を試みた。製造した CNF は典型的なヘリングボーン構造で繊維全体に窒素が均一に分布していることが確認できた。表 0 には、合成条件による窒素含有率と収率をまとめた。アセトニトリルを原料とし、10% にいたるまで窒素が含有された CNF の合成を可能にした(表 1 参照)。

表 0 N-含有 CNF の合成条件及び結果

Sample	C2H4	H2	He	N(liq.)	N/C	RCN	Conv.	N/C	CxN
	mL/min (g)			uL/min	(at.%)	(at.%)	(%)	(%)	x
ET01	160	40	0	0	0.0	20.8	16	0.0	-
ET02	40	40	160	0	0.0	12.1	38	0.0	-
ACN01	160	40	0	35	4.6	23.1	16	0.6	167
ACN02	40	40	120	35	14.5	17.5	38	1.9	54
ACN03	0	40	160	35	50.0	7.4	57	4.8	21
ACN04	0	40	160	70	50.0	6.8	25	5.7	18
ACN05	0	0	200	35	50.0	1.4	11	9.9	10
ACR01	40	40	120	35	10.9	17.0	36	1.7	59
ACR02	0	40	160	35	33.3	9.0	58	3.7	27
ACR03	0	0	200	35	33.3	1.4	9	8.8	11

### c) 極細 CNF の合成と触媒副金属の影響

既に合成に成功した極細 CNF の繊維径をさらに精密に制御することを目的とし、酸処理で簡単に除去できるマグネシウム酸化物を担体として多様な合金触媒を調製し、極細カーボンナノファイバーの合成を試みた。触媒選択、合金効果によって繊維径、表面構造、形状を精密に制御できる技術を確認した。

CoMgO と NiMoMgO 触媒を用いて極細 CNF (平均繊維径 10nm) と中繊維 (平均繊維径 30~40nm) を調製できた。さらに、Mo の適量添加によって CNF の直線性が大幅に改善できた。

### d) PAN 系活性 CNF の調製

電界紡糸した平均繊維径 800 nm の PAN ナノ繊維を前駆体として用いて 600°C で低温賦活することにより、18% の高い窒素含有量を持つ PAN 系活性 CNF の調製に成功した。

### e) プレートレット CNF を用いた超高黒鉛化度 CNF の合成

高黒鉛化性を示すプレートレット CNF にホウ素を添加し、黒鉛化することによって天然黒鉛に近い黒鉛化特性を持つ CNF の調製を試みた。製造した超高黒鉛化度 CNF は、電気化学的酸化に高い安定性を示すことから、低温型燃料電池の正極用触媒担体と小型リチウムイオン電池の負極材として応用が期待できる。調製した黒鉛化 PCNF は、ホウ素の添加・熱処理によって天然黒鉛と同等の面間距離を示す。

このような合成を達成するためには、CNF の組織、物性の制御が可能な触媒開発と合成工程の開発が必須である。CNF 合成において金属触媒の種類と状態は生成炭素の物性を本質的に支配する。本研究では、合金触媒及び担体触媒の利用、さらに触媒調製法の選択により、多様な CNF を選択的に合成した。図 1 には本研究の合成の特徴をまとめた。

バルク金属触媒を用いた多様な CNF の低温合成法は既

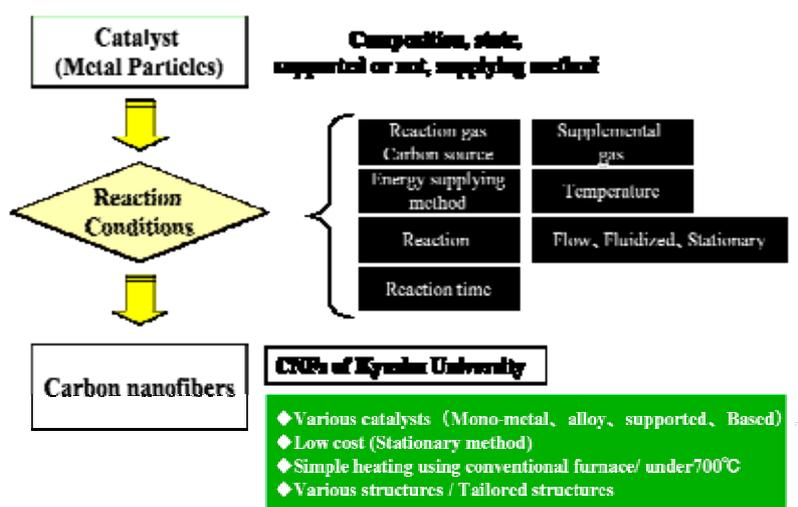


図 1 CNF の合成プロセスと因子

に開発完了し、標準試料として提供している。本研究で開発され、提供されている CNF は、高黒鉛化性のプレートレット、高表面積のヘリングボーン、高黒鉛化性のチューブラー CNF の 3 種が標準である。同一繊維径を持ちながら低表面積のヘリングボーン CNF、アコーディオン組織の CNF も試料として提供可能である。上記の標準試料に加えて、更に高表面積のヘリングボーン CNF (表面積 400 m<sup>2</sup>/g 以上) の CNF も標準化作業を終え、試料提供を開始している。

## (2) 大量合成装置の開発

合成に成功した CNF を触媒又は触媒担体として利用するためには、大量合成による適切な試料の大量供給が必要である。本研究では、開発した合成法の特徴を生かしながら更に経済的に優れた大量合成工程の開発を行い、固定床縦型加圧型バッチ式大量合成装置を開発した(図 1 参照)。開発した装置に更なる研究を加え、1.5 気圧の加圧型バッチ式合成炉が更に収率を 30% 程高めることを見出した。この結果を基に平成 17 年度から、400 g/バッチ(2 回/日)の生産が可能な準プラントの工程を完成して試料を提供している。平成 18 年だけでチームメンバーを含め、国内外に 26 回サンプルを提供している。

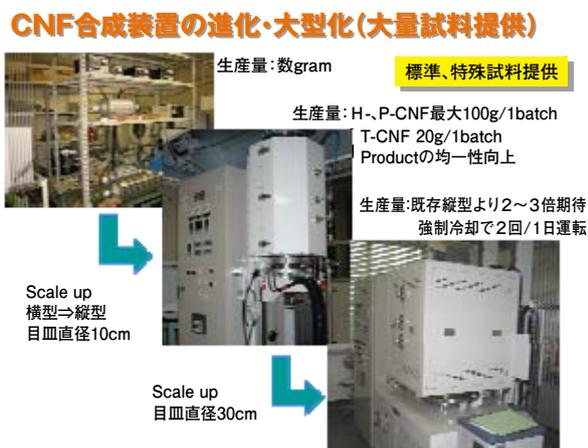


図 1 本研究で開発した加圧縦型大量合成装置

## (3) CNF の表面と物性の制御(機能性の付与)

### a) CNF の表面端面制御

化学的処理及び機械的処理による構造の変化に従って、結晶性や表面積等、カーボンナノファイバーの物性を制御する技術を確認し、CNF 構造の多様性を広げた。一例としてプレートレット型 CNF を黒鉛化-硝酸処理して調製したものは黒鉛化度が非常に高くエッジ面がきれいに現れており、炭素材料のエッジ面研究に標準試料として重要な役割が期待できる(図 2 参照)。

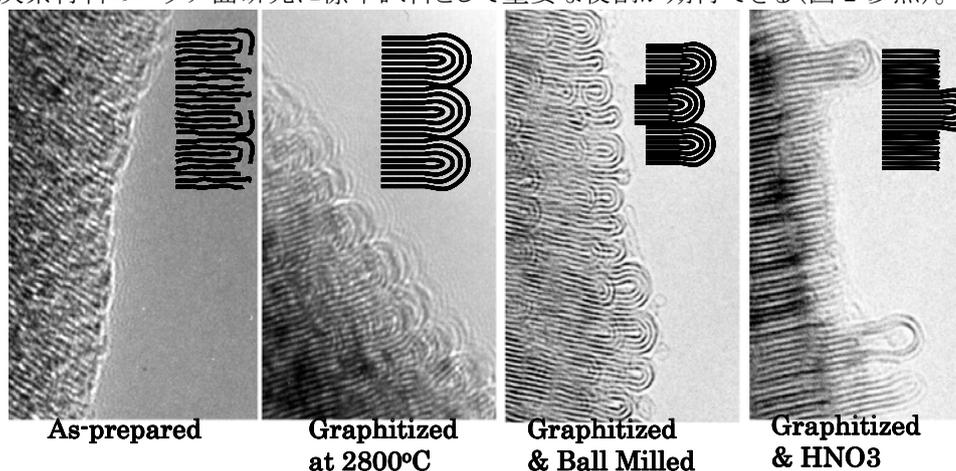


図 2 プレートレット CNF の化学・機械的処理による表面改質

### b) 活性化による高表面積の実現

アルカリ賦活によって高表面積の活性 CNF を調製すると共に、CNF の応用時のハンドリング性を改善するために活性炭素繊維 (ACF) 上に CNF を成長させる方法をさらに研究し、1000 m<sup>2</sup>/g を超える比表面積 (N<sub>2</sub>-BET 法) の活性化 CNF を得ることに成功した。ACF の表面上に CNF を成長させ

たACF-CNF複合体の調製は、触媒の含沈条件並びにガス反応の条件を制御することで行った。これにより、表面積500 m<sup>2</sup>/g以上のハンドリング性が良い複合体を得ることができた。

CNFの活性化による高表面積化を行い、1000 m<sup>2</sup>/g以上の表面積を持つ活性化したCNFの調製に成功した。活性化したCNFの表面積は、原料CNFの表面積と関係があり、高い表面積をもつCNFを原料にした場合が同一賦活条件でも高い表面積を示した。賦活したCNFは、活性化した一般のコークスと異なるアコーディオン像の組織を示す。さらに賦活を進めるとCNFの基本構造が破壊され、繊維状形状を失った。

### c) メソ細孔性 CNF の調製

大量合成に成功しているプレートレット及びヘリングボーン CNF を基材として用いて、新規の触媒ガス化法によって CNF を構成しているロッド型の炭素ナノ素単位を選択的に除去し、トンネル型のメソ細孔をもつメソ細孔性 CNF の調製に成功した。メソ細孔性 CNF の調製は、(1)CNF の製造、(2)CNF への触媒担持、(3)触媒ガス化の3段階反応で行う。As-prepared ヘリングボーン CNF は 280 m<sup>2</sup>/g の比表面積を示すが、生成したメソ細孔性 CNF は 184 m<sup>2</sup>/g の比表面積を示す。メソ細孔性 CNF は主にメソ細孔で表面積を構成している。メソ細孔性 CNF の 気孔径は3~10nm に分布している。図 6 には、トンネル型メソ細孔の生成機構を示した。本研究者の提案した CNF の構造モデルから、ガス化と触媒黒鉛化による細孔形成過程を示した。

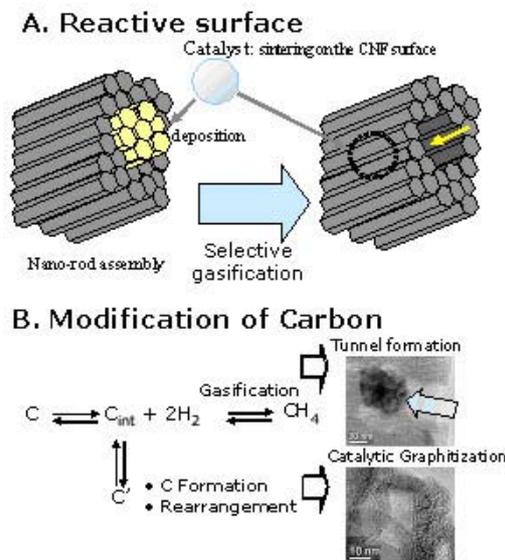


図 2 メソ細孔性 CNF の生成機構

### d) CNF 表面の酸素官能基制御

触媒担体と複合材の充填材として使用するためには、CNF 自体の高分散性と、担持する触媒金属粒子の高分散及び安定性を維持することが求められ、CNF 表面に適切な官能基の導入が要求される。CNF への官能基の導入には、硫酸を含むスーパー酸の処理、酸化性ガスを利用した高温処理及び高分子によるペンダント化等が知られているが、CNF の構造に損傷を与えず、選択的に表面に官能基を導入する方法はまだ開発されていない。

本研究では、酸素官能基を導入する方法として、新規の電気化学的反応を利用し、適切な官能基を効果的に導入する方法の開発を目的とする。本報告では、その予備実験として、Binderless 電極の調製、反応器の設計と製作、KOH を利用した予備実験の結果をまとめた。原理としては、水系の電解質を使い、炭素電極へ電気化学的に充電と放電を繰り返すと理論的には、電位ウィンドウが 1.2 V までは安定にキャパシタの反応を繰り返す。しかし、1.2 V 以上で反応させると電極炭素の一部分解と共に電解液の分解が一緒に起きる。こうした反応系で水系電解質では電気化学的酸化によって炭素表面に酸化官能基が導入される。特に、電解質の種類(イオンの種類)によって生成される官能基の種類が変わることが予測される。表 1 に、未処理の CNF を 2.0 V まで処理した CNF の元素分析結果を示した。

表 1 未処理の CNF を 2.0V まで処理した CNF の元素分析結果

試料	H	C	N	O(diff.)	Sample	Ash(%)	O/C
HCNF	0.8	94.39	0	4.8	746.5	2.20	0.038
2.0(+)	1.06	91.54	0	7.4	785.1	0.60	0.061
2.0(-)	1.06	92.91	0	6.0	785.2	0.82	0.049

電気化学的酸化処理によって、CNF に酸素を含有する酸化官能基が導入されたことの確認ができる。特に、OH<sup>-</sup>アニオンが反応にかかわる(+)極が酸素の増加率が大きいことが興味深い。2.0 V までの電気化学処理によって CNF の表面に酸素を含む官能基が導入されたことが分かる。CO

と H<sub>2</sub>O の昇温脱離プロファイルの解析から、CNF の表面に水酸化基が選択的に導入されたことが推定できる(脱水-脱 CO 反応)。以上の結果から新規の電気化学法によって、常温で CNF の表面に酸化性の官能基の導入に成功したことが明らかとなった。特に、この反応によって、官能基の種類を選択的調整も可能であることが確認できる。

#### (4) CNF の改質と複合化(機能性とハンドリング性付与)

##### a) CNF の複合化

調製した CNF の触媒担体としての機能を積極的に利用した、複合材の調製に成功した。活性炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、黒鉛等の多様な炭素材料に、特定の構造を持った CNF の成長ができる。さらに構造の制御及び応用探索に集中していく。(図 2 参照)

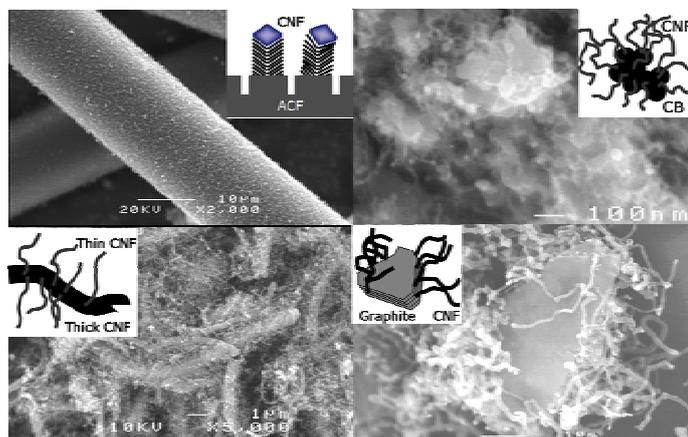


図 2 ACF-CNF, Carbon Black, CNF-CNF 及び天然黒鉛-CNF 複合体

##### b) シリカ又はシリコン系粒子との複合化

シリカ又はシリコン粒子に CNF を成長させ、シリカ及びシリコン粒子の機能性と CNF の機能特性がハイブリッドされた複合体の合成を行った。シリカは SiO<sub>2</sub> では Fumed シリカと一般シリカを区別し、CNF の成長実験を行った。Fumed silica はシリカの表面特性によって合成金属の均一な担持が難しく、CNF の成長率もシリカの 10% 以下と低い。しかし、一般シリカは Fumed シリカと異なり、5%Ni 担持触媒の 30 分反応によってシリカ重量の 100 倍以上の CNF 成長を示す。シリカ-CNF の複合体は、こうしたシリカの粒子径、表面特性と触媒種・量によって敏感に変化する。ゴム添加用のシリカ-CNF 以外に Li-ion 電池負極材としてシリコンモノオキシド-CNF、シリコン-CNF の複合材の合成も行い、合成条件、粒子のサイズによる影響等を調べた。最適化が進んだシリコンモノオキシド-CNF、シリコン-CNF の複合材は、Li-ion 電池の局在として優れた電極特性を示し、これからの実用化が期待できる。

#### (5) 機能性 CNF の合成法開発

CNF の実用化のためには、応用面から求められる機能性に応じて CNF を設計・合成することが、最も重要であることを認識した。そこで、各々の応用が求める CNF に対する特性を精密に分析し、その要請に近い特性を持った試料を合成する研究を行った。表 2 には、応用に主に要求される特性と機能性 CNF の制御因子の例を纏めた。例えば、本研究で目的としている、燃料電池触媒担体としては、(1)多量の白金が十分微分散可能な、広い有効表面積と分散性、(2) 電気化学反応における安定性と耐久性、(3)白金粒子の微分散と安定性が向上できる適切な表面官能基の導入、及び(4) 触媒活性を最大化できる炭素六角網面の配列と高黒鉛化性などが求められる。

表 2 応用に主に要求される特性と機能性 CNF の制御因子の例

応用	要求される特性	CNF の制御因子	合成された CNF
燃料電池用触媒	高有効表面積、多量の端面、官能基、高伝導性	低繊維径、ヘリングボーン組織、メソ細孔	メソ細孔性ヘリングボーン CNF
酸化・還元触媒担体	多量の端面、黒鉛化	高黒鉛化性、プレート	低繊維径プレートレット

	特性	レット	CNF
FED 電極用 CNF	多量の端面、高分散特性	低繊維径、高表面積、高分散	MgO 担体 CoCu 系触媒による CNF
Li-ion 電池電極	高黒鉛化性、低表面積	高黒鉛化性、高密度	大繊維径、プレートレット
高分子複合材料	高分散性、低繊維径	小繊維径長繊維、高分散	CoMgO 系触媒による CNF, 酸処理

### (6) ナノチェーンの合成

CNF をテンプレート(鋳型)として使用し、多様な組成と高い表面積を有する無機物又は金属ナノチェーン及びナノファイバー(inorganic nano-chain and nano-tube)の調製に成功し、生成機構の解明を試みた(図3参照)。

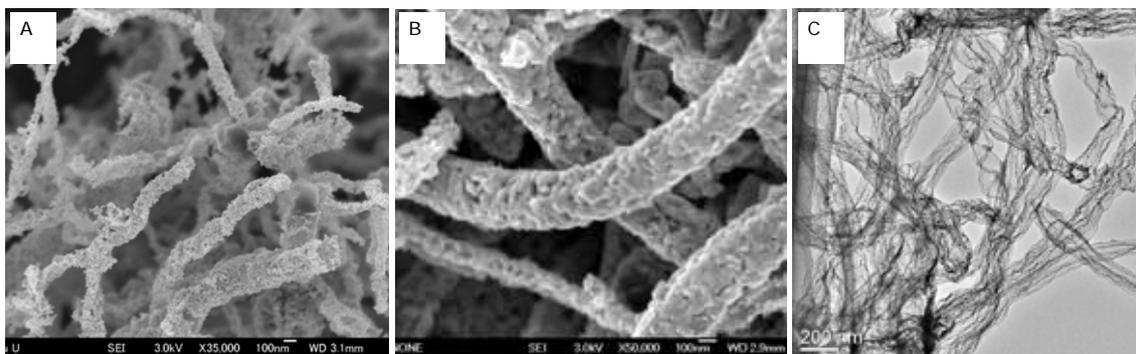


図3 ナノチェーンの電子顕微鏡写真 magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a), molybdenum oxide  $\text{MoO}_3$  (b), and silica  $\text{SiO}_2$  (c)

シリカ又はシリコンカーバイドナノチェーンは、高表面積ヘリングボーン CNF をテンプレートとして利用し、シラン樹脂を含浸した後、低温で選択酸化することによって高表面積のナノチューブ形のナノチェーンが調製できる。調製したシリカナノチェーンは、TEM 像で観察した結果、非常に薄い膜で構成され、80~200 nm 繊維径のチューブを示した(図3参照)。CNF(鋳型)の種類によって形成されたナノチェーンの形態は異なるが、400~900  $\text{m}^2/\text{g}$  の高表面積と100%のメソ細孔性を示した。特に、適切な酸化条件で生成したシリカナノチューブは非常に均一なメソ細孔を有し、吸着剤、石油脱硫などの触媒担体としての優れた機能が期待できる。

### 3-2 CNF の構造解析とモデル化研究

(TEM による構造解析: 九大先導研グループ 持田・尹サブグループ)

(STM による構造解析: 産総研グループ)

#### 研究概要と目標:

CNF のさまざまな優れた性能はその特異な微細構造によって決められる。本研究では、走査トンネル顕微鏡を用いて、原子・分子レベルで、当該プロジェクトの根幹をなす新規 CNF の微細構造及び成長機構を解明し、CNF に担持された触媒の分散性、形状、大きさ、基板との関係などを三次元的に分析して、次のような成果を得た。

- ① CNF の 3 種類の典型的構造である Platelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF は「Nano-Rod」と「Nano-Plate」の 2 種類基本構造単位から構成されたことを明らかにした。この 2 種類構造単位の量の比と繊維軸との関係によって、「Nano-Rod」集積型或は「Nano-Plate」集積型或は両者混合型の Platelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF 等の多様な構造を構築する新しい構造モデルを提出した。この二種類の基本構造単位は、Platelet CNF では繊維軸と垂直に配置されており、Herringbone CNF では繊維軸と所定の角度を持って配置されており、Tubular CNF では繊維軸に平行して配置された。

- ②活性炭素繊維(ACF)の表面空孔モデルを提案すると共に、ACF 表面に成長した CNF は主に「Nano-Plate」集積型の構造を持つことを明らかにした。
- ③触媒誘導ガス化方法によって新規CNFに生成されたメソ細孔性組織は基本構造単位に沿って形成されたことを三次元的に明らかにした。
- ④還元法によりCNF表面に担持されたPt-Ru 触媒は 2-10nm の多面体のナノ粒子状であり、最初に炭素ナノ繊維のヘキサゴナル面のエッジ部分や CNF の境界などの欠陥に析出し、その後徐々に全表面に広がることを明らかにした。
- ⑤新方法で合成した PAN ナノ繊維は表面に不電導性膜を持ち、炭素化によってナノ粒子構造になることを明らかにした。また、バイオマス系炭素の構造は同種類バイオマスにも関わらず、産地によって異なることが分かった。

走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、新規 CNF の基本構造単位とその配列による繊維の構造及び成長機構を解明し、CNF に担持された触媒の分散性、形状、大きさ、基盤との関係などを三次元的に分析して、表面最適化 CNF の制御および新構造 CNF の創製に寄与する。

- ①平成 14 年度: 原子レベルで CNF の三次元構造が観察できる方法を確立し、高黒鉛化 Platelet CNF の基本単位素の三次元構造の解析を行なう。
- ②平成 15 年度: 前年度の高黒鉛化 Platelet CNF の三次元的特定に続いて、高黒鉛化 Herringbone と Tubular CNF の基本構造単位の三次元的特定を行い、CNF の基本構造単位の新規構造概念の普遍性を探求する。また、新合成・制御したヘキサゴナル末端(先端面)分布が異なる CNF の三次元表面構造の解析を行なう。
- ③平成 16 年度: 前年度の CNF 基本単位素の普遍性探求の続きとして、Herringbone と Tubular CNF の基本単位素の特定及び新合成・制御する CNF の表面特定を行なう。また、還元法により CNF に担持した燃料電池用 Pt-Ru 金属触媒の分散性、形状、大きさ及び担持繊維との関係などを三次元的に分析する。
- ④平成 17 年度: 新規に触媒誘導ガス化によって CNF に生成されたメソ細孔の構造特定と三次元モデルの確立を行う。また、活性炭素繊維の表面構造及びその表面に成長させた CNF の構造解析を行う。
- ⑤平成 18 年度: ホウ素及び表面化学処理を利用して表面制御した超高黒鉛化度 PCNF シリーズ、極細 CNF、PAN 系ナノ繊維、バイオマス系炭素等の構造解析を行う。
- ⑥平成 19 年度: 前年度に続いて新規合成・処理した極細 CNF の構造解析を行うと共に、最終年度として結果のまとめを行う。

#### **研究実施内容及び成果:**

STM は原子分子レベルで材料の表面構造を三次元的に観察できる有力な手段として、発明当初から黒鉛や活性炭素等の構造解析に応用されており、CNF の構造解析にも期待されて来た。しかし、CNF の安定且つ効率的な STM 観察は、巨視的に粉末試料である CNF の STM 測定向けの固定方法が未確立なために非常に困難であった。本研究では、CNF を超音波分散→噴射→圧縮空気強化により黒鉛基板上に分散固定する試料制作方法を開発して、STM と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、さまざまな CNF の表面構造及び担持した触媒を安定且つ効率的に観察し、次のような成果を得た。

##### **①新規 CNF の微細構造解析**

当該プロジェクトの根幹をなす新規 CNF の三種類の典型的構造である Platelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF の三次元構造解析を行い、三種類ともに「Nano-Rod」と「Nano-Plate」の二種類の基本構造単位から構成されたことを初めて明らかにした。この二種類の基本構造単位の量の比と繊維軸との関係によって、「Nano-Rod」集積型或は「Nano-Plate」集積型或は両者混合型の Platelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF 等のさまざまな構造を構築する新しい構造モデルを提出した。この二種類の基本構造単位は、Platelet CNF では繊維軸と垂直に配置されており、Herringbone CNF では繊維軸と所定の角度を持って配置されており、Tubular CNF では繊維軸に平行して配置された。(図 3, 図参照)

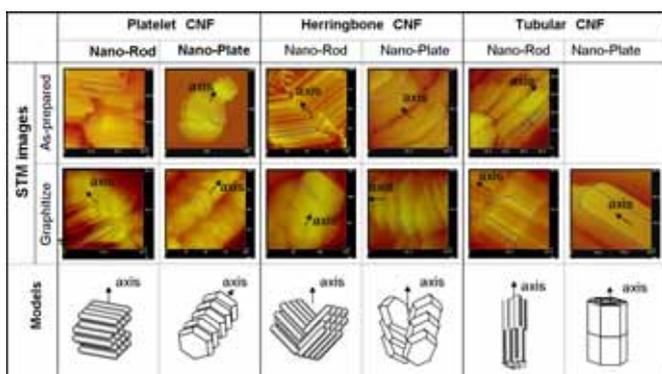


図3 CNFのSTM像と構造モデル

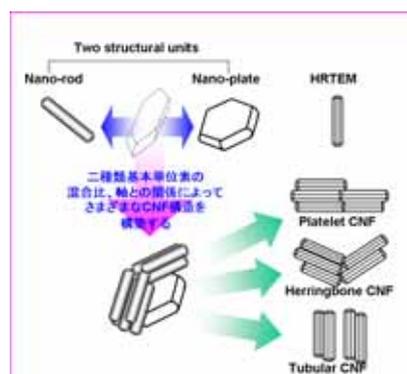


図10 CNF構造の成長モデル

### ②活性炭素繊維とその表面に成長させたCNF構造解析

Pitch系とPan系の活性炭素繊維(ACF)の表面構造を三次元的に観察して、活性炭素繊維の表面空孔モデルを提案した。また、ACF表面に成長させたCNF構造を解析し、ACF上に成長させたCNFはACFの表面積に関係なく主に「Nano-Plate」集積型の構造を持つことを明らかにした。

### ③メソ細孔性CNFの構造解析

先導研グループはCNFの基本構造単位を利用して、触媒ガス化方法によって一定方向のメソ細孔の生成と制御を実現し、燃料電池触媒担持材料として優れた機能を持つメソ細孔性CNFを製造した。産総研グループはSTMにより、この触媒誘導ガス化によって創製されたメソ細孔はNano-Rodの端のところだけに形成され、Nano-Rodの側面には形成されないことを見出した。STM観察結果はメソ細孔がCNFの基本構造単位に沿ったガス化によって形成されるというモデルを実験的に証明した。

### ④CNFに担持したPt-Ru触媒

燃料電池触媒開発のために還元法によりCNFに担持させたPt-Ru触媒の分散性、形状、大きさ、基盤との関係などを三次元的に分析した。CNFに担持させたPt-Ru触媒は2-10nmの多面体のナノ粒子状を示し、最初にCNFのヘキサゴナル面のエッジ部分やCNFの境界などの欠陥に析出して、徐々に全表面に広がることを明らかにした。

### ⑤新チャレンジ炭素の構造解析

先導研グループは、新しい合成方法のチャレンジとして、新しく合成したPANナノ繊維とバイオマス系炭素等の三次元構造解析を行った。PANナノ繊維はこれまでのCNFと異なって、生成直後は厚さ1.8-3.6nmの不電導性連続膜を持つが、炭素化によって電導性の微細粒子構造になることを明らかにした。バイオマス系炭素は同種類バイオマスにも関わらず産地によってナノ粒子の集合体やナノ筋状の集合体のような異なる構造を構築することが分かった。

## 3-3 応用(1) 新規金属ナノ環境触媒の合成・担持法の開発と応用

(九州大学先導研グループ 辻サブグループ)

### 研究実施内容及び成果:

#### a)マイクロ波加熱による研究

新規金属ナノ環境触媒の新規合成とその担持法の開発を目的としてマイクロ波(MW)加熱やオイルバス加熱を用いてAu, Ag, Pt, Au@Agコアシェルナノ微粒子の合成実験を行った。その結果、Auでは10面(図11a)や20面体(図11b)、Agではキュービック(図11c)やロッド、ワイヤー(図11d)などの一次元構造体、Ptでは8面体(図11e)や針状構造を有する微粒子(図11f)の高収率合成に成功した。AuとAgの合成において、Auでは $AuCl_4^- + Cl^-$ による形状選択的エッチングを利用し、Agでは $Cl^-$ による形状選択的エッチングを利用するという新手法を用いた。それは $Cl^-$ がMWを吸収しエッチングが加速されるという実験事実を見出し、それをAu, Ag微粒子の形態選択的合成に適用した結果である。一方、Ptの新規非球形異方性粒子の合成はオイルバス中で少量の

NaNO<sub>3</sub>を添加することによりPtの還元速度を制御することにより初めて成功したものである。

近年2成分の金属から成るバイメタリック微粒子が新規触媒としても注目されているが、当サブグループは世界に先駆けて図12に示すような金と銀の新規Au@Agコアシェルナノ微結晶の2段階合成に成功した。これにより金コア上への銀シェルのエピタキシャル成長機構を解明すると共に、面心立方格子の金属ナノ微結晶の形状選択的合成に不可欠な基礎的知見を得た。なおAu@Agコアシェル微粒子の精密結晶構造解析には本CREST予算で設置された高分解能透過型電子顕微鏡によるEDS解析が不可欠であった。

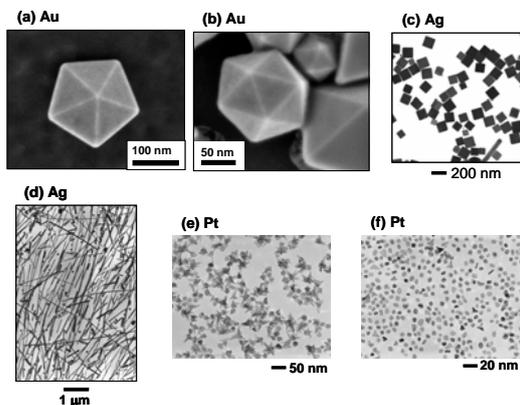


図 11 Au、Ag、Pt 触媒微粒子の TEM 画像

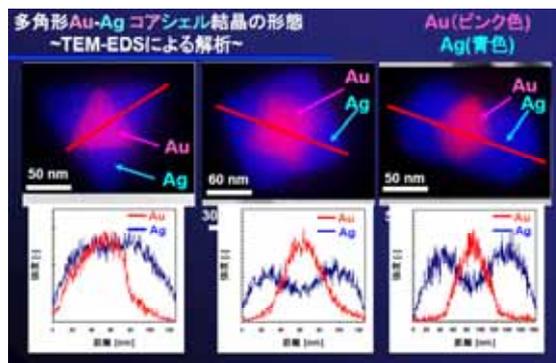
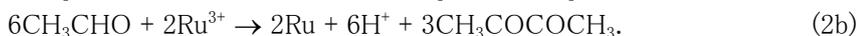
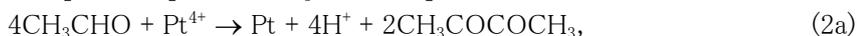


図 12 Au@Agコアシェル微粒子のTEM-EDS解析

上記の研究に加えて炭素材料がMWを吸収し表面が加熱されることに着目し、MW-ポリオール法によるPt, PtRu合金ナノ微粒子の炭素繊維(Carbon Nanofiber:CNF)表面上への担持と燃料電池触媒への応用研究を実施した。本研究ではPt/CNF, PtRu/CNF系では表面積が大きく高分散のPt, PtRu触媒をCNF表面に担持させることで高効率の燃料電池を開発することを目的とした。本最終報告書では研究成果の代表例としてPtRu/CNF触媒の結果を報告する。

MW加熱でCNF担持PtRu(20 wt % Pt, 10 wt % Ru)触媒を合成するには、その担体となる炭素材料として3種類のCNF, 金属塩としてH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O、溶媒および還元剤としてEG、賦活剤としてKOHを使用した。まずH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>OとRuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>OをEGに溶解し、これにKOH/EG溶液を加え、さらにCNFを攪拌しながら加えた。MW照射下では最初にEGの熱分解(1)でCH<sub>3</sub>CHOが生成し、これとPt<sup>4+</sup>, Ru<sup>3+</sup>との還元反応(2)でPt, Ru金属が生成する。



各CNF上に担持したPtRu触媒のTEM像を図13(a)-(c)に示す。MW加熱を利用することで、わずか3分という短時間で、それぞれ平均粒径 $3.4 \pm 0.3$ ,  $3.5 \pm 0.3$ ,  $3.7 \pm 0.5$  nmのPtRuナノ微粒子をplatelet, herringbone, tubular型CNF表面に担持できた。カーボン誘電損失係数が大きいのでMWを吸収し、抵抗性損失により炭素材料の表面温度は液

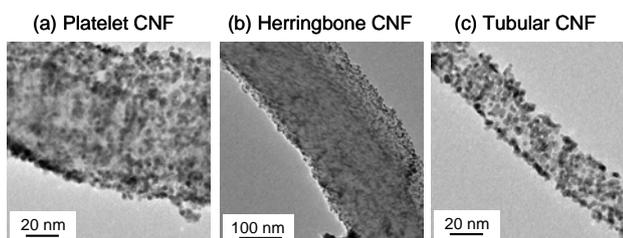


図 13 マイクロ波加熱で各種 CNF 上に 3 分間照射で迅速担持 PtRu 触媒の TEM 画像

体中でも上昇すると考えられる。その効果でMW加熱ではCNF表面に選択的に触媒の析出したものと思われる。オイルバス加熱で合成するとCNF表面以外の溶液中にも触媒が析出した。よってMW加熱の方がCNF表面への選択的触媒調製という観点から優れていることが判明した。

各 CNF 上に担持した PtRu 触媒の電気化学的特性はメタノール酸化反応における CV 測定を 30, 60, 90°C で行うことで評価した。図 14 に得られた結果を標準触媒として Johnson Matthey 社製の Vulcan XC72R カーボンブラック上に担持させた PtRu(20 wt % Pt, 10 wt % Ru)触媒と比較して示す。標準条件である 60 °C の結果を比較するとピークパワー密度は platelet, herringbone, tubular CNF について、それぞれ約 90, 50, 60 mW/cm<sup>2</sup> であり、触媒活性は platelet > tubular > herringbone CNF であることがわかる。本研究で CNF を用いて得られた燃料電池特性は約 30 mW/cm<sup>2</sup> のピークパワー密度を与える Johnson Matthey 社製の触媒の 1.7-3.0 倍であり、MW 加熱による PtRu/CNF 触媒は従来の触媒と比較して高い活性を有していることがわかった。本研究でマイクロ波加熱という新手法を用いることで高性能 PtRu/CNF 触媒の合成に 3 分という短時間で成功し、従来の含浸法では最低一日を要していた触媒調製時間を大幅に短縮できた。この結果は触媒調製に必要なエネルギーの大幅節減という観点からも評価できる。

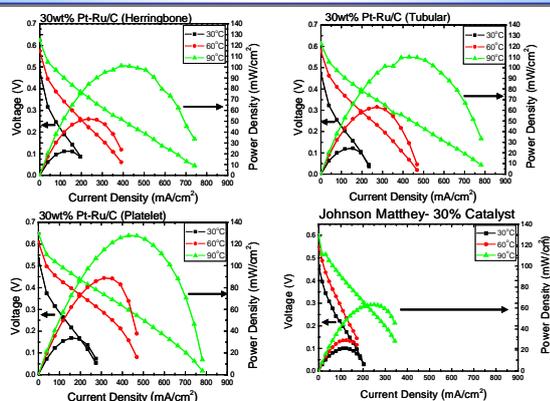
#### b)カーボンナノチューブ担持触媒に関する研究

カーボンナノチューブは高い表面積や優れた電気・熱伝導性、そして機械的安定性などの優れた特徴を持つことから、触媒担体としての応用が期待されている。しかし、ナノチューブの高いコストや溶媒への不溶性など、その触媒応用には大きな課題が存在する。一方、近年マイクロリアクターが高効率で連続的な有機合成を行う場として注目を集めている。マイクロリアクター内での触媒担持は一般にゾルゲル法や真空蒸着などによって行われるため、触媒反応は流路壁面にある触媒層でのみ起こる。そこで本研究ではマイクロリアクターの流路に垂直配向カーボンナノチューブを合成し、金属ナノ粒子を担持させることで、高活性なマイクロリアクターを作製することを試みた(図 4、図 17)。この試みは以下のような利点を有し、上述のナノチューブの課題をクリアできるものと考えられる。

- (1)ナノチューブは流路に固定化されるので溶媒に分散させる必要がない
- (2)ナノチューブは流路全体に成長しているため高い接触面積が期待できる
- (3)ろ過などの反応後の触媒の回収が不要である

マイクロリアクターの作製は、シリコン基板の流路内に CVD 法によって垂直配向カーボンナノチューブを合成し、白金ナノ粒子を種々の方法で担持した後、パイレックスで蓋をした。オレフィンのヒドロシリル化反応(スキーム1)をモデル反応として検討を行

#### Single cell test data for 30 wt.%PtRu/CNFs catalysts



Catalytic activity : Platelet > Tubular > Herringbone > Johnson Matthey

図 14 マイクロ波加熱で各種 CNF 上に合成した PtRu 触媒の燃料電池特性

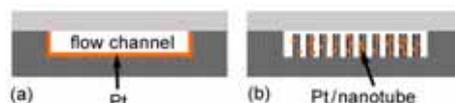


図 15 一般的なマイクロリアクターと垂直配向ナノチューブを組み込んだマイクロリアクターのイメージ

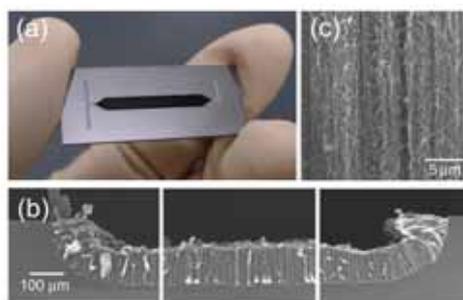


図 4 ナノチューブ固定マイクロリアクター (a)とその断面 SEM 写真(b,c)

った。

結果を図 17 に示す。通常のマイクロリアクターは活性が低く、すぐ失活してしまったのに対し、垂直配向ナノチューブを担体として用いたケースでは 100 % の高いシラン転化率を 40 時間以上にわたって持続することが出来た。この高い活性は、ナノチューブ表面で白金ナノ粒子が安定化されるとともに、反応物と白金ナノ粒子の接触が促進されたためと考えている。本研究の結果は垂直配向ナノチューブがマイクロリアクターの触媒担体として優れた機能を有することを示す、世界でも初めての結果である。

上記の他にも、単結晶基板上で単層カーボンナノチューブの水平配向成長という興味深い現象を見出し、センサーなどの環境への応用に向けた研究も展開した。

### 研究成果の今後期待される効果:

#### a) マイクロ波加熱による研究

MW 照射下での無機化合物の合成研究は、省エネ、低コストの実用技術として活発な研究が行われている。本 CREST 研究では MW-ポリオール法を新規迅速触媒合成多角形金ナノ微粒子、銀ロッド・ワイヤー、金・銀コアシェル微結晶、CNF 担持 PtRu 触媒の新規合成に成功した。MW の高効率短時間加熱や非熱的照射効果を活かしたナノ材料の創製はナノテクを支える基盤技術として今後さらに広範な応用が期待される。実際に CREST 研究開始後民間企業がこの技術に着目し、現在民間企業 4 社と金属ナノ微粒子の新規合成法の開発研究を進めており実用化研究へ発展させている。これらの実用化研究に成功すれば社会への波及効果は大きいと考えられる。

#### b) カーボンナノチューブ担持触媒に関する研究

マイクロリアクターは、省資源・省エネルギー型の反応器として注目を集めており、垂直配向ナノチューブを担体として組み込むことで飛躍的にマイクロリアクターの転換率と寿命を高めることができた。本成果は今後のナノチューブのマイクロチップや MEMS への応用にとっても大きな効果が期待できる。

## 3-4 応用(2) CNF を用いたグリーン化学触媒の合成・担持法の開発と応用(1)

(九州大学先導研グループ ティーマンサブグループ)

### 研究概要と目的:

CNF 担持触媒を用い、次に示す多種の有機反応を行った。

- a) Pt-Ru ドープ CNF 上での diene-yne 環化反応
- b) Pd ドープ CNF 上での Suzuki クロスカップリング反応
- c) Pd ドープ CNF 上での Heck 反応
- d) Pt-Ru ドープ CNF 上でのベンジルアルコールおよびシンナミルアルコールの酸化およびエーテル化反応
  - i. Pt-Ru ドープ CNF を用いたベンジルアルコールの酸化反応
  - ii. アルコキシ置換ベンジルアルコールの単一エーテル化反応
  - iii. シンナミルアルコールの単一エーテル化反応 (アルコキシまたはポリフルオロ置換シンナミルアルコールおよび 1,3-ジフェニルプロペン-1-オールを含む)
  - iv. 1,3-ジフェニルプロペン-1-オールおよびジアリルカルビノールと一級および二級アルコールとの混成エーテル化反応

CNF 担持触媒は非常に特異的な反応活性および選択性を示した。

### 研究実施内容と成果:

#### a) Pt-Ru ドープ CNF 上での diene-yne 環化反応

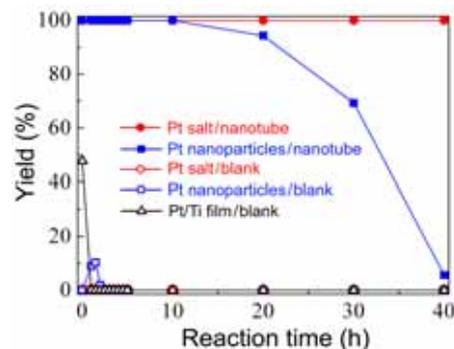
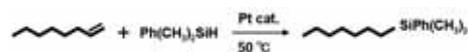


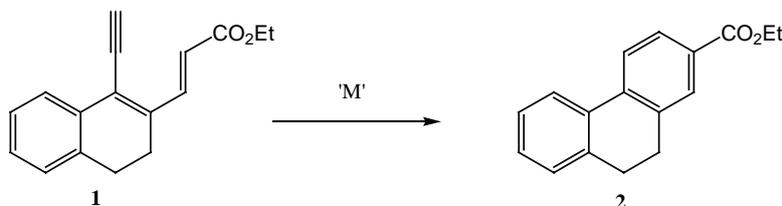
図 17 ナノチューブ固定マイクロリアクターと汎用マイクロリアクターとの比較



スキーム 1 ヒドロシリル化反応

化合物1をRu[p-cymene]Cl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>を用いて均一条件化で環化すると、生成物2を41%の収率で与える(図18)。これはこの種の反応において報告されたうちで、最も高い。この環化反応は、おそらく金属カルベン複合体を経由して進むと考えられる。

同様の反応を、PtCl<sub>2</sub>をドープしたCNF (CN28-580C, Fe5%-850-3)上で行うと、均一系の場合と比べわずかに低い収率で生成物2を与えた。不均一系でのこの種の反応は、これが初めてのことである。ここでの反応は、CNF上の白金と出発物質1の三重結合との $\pi$ - $\pi$ -複合化によって進むと考えられる。均一系触媒に対して、不均一系触媒は再利用が可能という大きなアドバンテージがある。

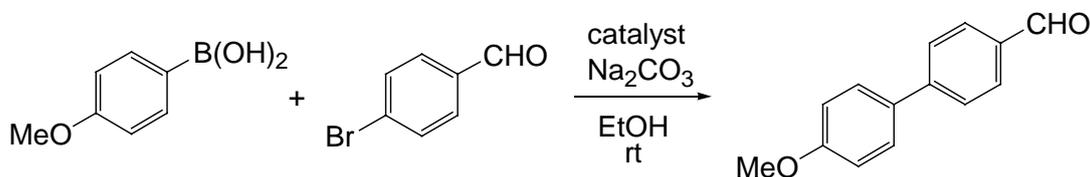


Ru[p-cymene]Cl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux, 90h, Yield 41%  
PtCl<sub>2</sub> on CNF, Cl<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>, reflux, 40h, Yield 30%

図18 PtCl<sub>2</sub>ドープ CNF 上での diene-yne 環化反応

#### b) Pd ドープ CNF 上での Suzuki クロスカップリング反応

Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応用の、多様な Pd ドープ CNF を開発した。tubular、herringbone、および platelet の 3 種の CNF を使い、担持は polyvinylpyrrolidone (PVP) のような界面活性剤がある場合、及びない場合の両方の条件下で、マイクロ波照射下または静置条件において行った。最も良い結果は、herringbone CNF へ PVP を用いてマイクロ波照射下で担持した触媒において得られた。その活性は、これまで本研究室において調製した最も良い Pd/C 触媒 (活性炭へ PVP 存在下で Pd を浸透させて調製、TOF of 16.4 h<sup>-1</sup>) よりも高かった。



Commercial 10w% Pd/C (Kishida), TOF 1.8 h<sup>-1</sup>

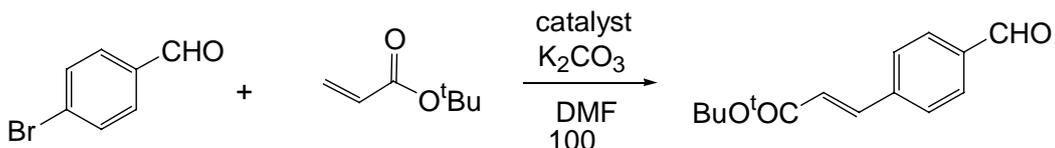
Pd/tubular CNF/prepared under silent conditions with PVP, TOF 5.8 h<sup>-1</sup>

Pd/herringbone CNF/prepared under microwave irradiation with PVP, TOF 21.0 h<sup>-1</sup>

図19 エタノール中でのSuzuki-Miyaura反応.

#### c)

Heck 反応を用いてスクリーニングした結果、最も良い活性を示した Pd ドープ CNF 触媒は tubular CNF に PVP 存在下で静置条件で Pd をドープして調製したものだ。その触媒活性は商用 Pd/C 触媒のもよりも高く、また、これまで本研究室で調製した最も活性が高かった Pd/C 触媒をも上回った。また、Pd 担持 tubular CNF は 4 連続使用後もその活性を失わなかった。



Commercial 10w% Pd/C (Kishida) TOF 4.3 h<sup>-1</sup>

Pd/active C (freshly prepared under silent conditions with PVP) TOF 31.3 h<sup>-1</sup>

図 20 Heck 反応.

## d)Pt-Ru 担持 CNF 上でのベンジルアルコールおよびシナミルアルコールの酸化およびエーテル化反応

i. D/L-1-フェニルエタノールおよびテトラヒドロナフタレンはジフェニルエーテル飽和空気中で、それぞれアセトフェノンまたはテトラロンに Pt-Ru 担持 CNF (CN28-580C-Fe5%-850-3 PtRu 20 wt%)を用いて酸化した。同様に、ベンズヒドロールと置換されたベンズヒドロールを、ベンゾフェノンに酸化した。この反応はフェノール基上の置換基の電気的特性に強く依存するが、同時に立体因子にも同様に影響を受ける。D/L-フェニルエタノールの酸化反応は 135°Cにおいて 30 分以内に完了することが知られているが、ベンズヒドロールやテトラヒドロナフタールを含む反応では反応速度が遅くなる(135°Cでは、3 mol% Ru で上記の触媒を用いるとベンズヒドロールから 3 時間後においてもベンゾフェノン収率は 88%)。なお、特に D/L-1-フェニルエタノールからアセトフェノンへの変換では、触媒は再利用可能であった。

ii および iii. 先に示したように、Pd(C)はベンジルアルコールをベンズアルデヒドに酸化することが知られている。ニトロメタンを溶媒として用いた、Pd(II)触媒によるベンジルアルコールのエーテル化反応も報告されている (K. J. Miller, M. M. Abu-Omar, Eur. J. Org. Chem. 2003, 1294.)。本研究において、Pd(0)および Pt(0)触媒も溶媒がない条件でベンジルアルコール (R' = H, alkyl) またはシナミルアルコールのエーテル化を起こすことが初めて明らかになった。反応初期では等量の meso-および DL-エーテル異性体(R' = alkyl)が生成するが、反応が進むにつれ、DL 異性体がより多く生成するようになった。反応の副生成物はベンズアルデヒドとスチレンであった。様々な Pt, Pd, Pt-Ru 触媒担持炭素をこの反応に用いたところ、メソ細孔性炭素に担持下 Pt-Ru 触媒および市販の Pt/C and Pd/C は、持田グループより供された Herringbone CNF 上に担持した Pt-Ru または Pt 触媒よりも触媒活性が高いことが明らかとなった。シナミルアルコールの場合は、フロロ置換体を含む、様々な置換体がアリル基に見られた。生成物として得られたエーテルはスチレンのようなオレフィンの調製に用いることができる。よって、アルコールやオレフィンにより反応性に富むため、安定に貯蔵可能なオレフィン調製の出発原料として適している。1,3-ジアリルプロペノールもまた単一エーテル化反応の出発物質として用いることができる。

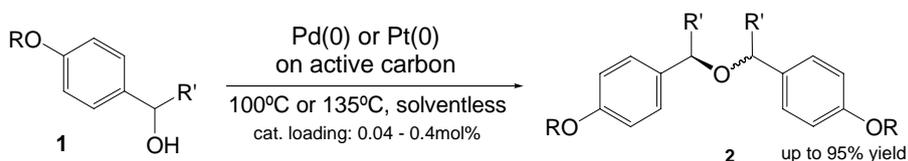
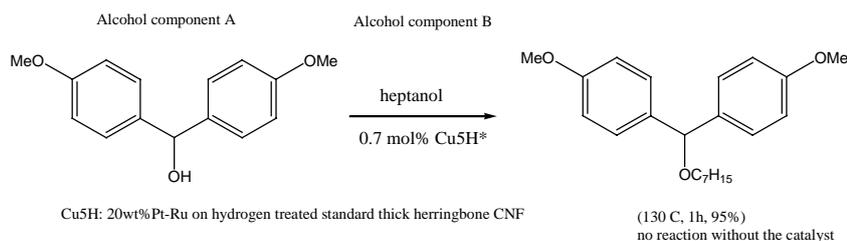


図 21 アルコキシ置換ベンジルアルコールの単一エーテル化反応

iv. 我々は、ジアリルメタノールが一級および二級アルコール(10 等量)と、Pt/C または Pt-Ru/C 触媒存在条件では 130°Cで(溶媒を追加することなく)反応することを報告している。ビス(*p*-メトキシフェニル)メタノールと 10 等量のヘプタンとの反応においても、0.7 mol% Pt-Ru ドープ herringbone CNF 上で 130°Cで 1 時間加熱すると、95%の収率で混成エーテル化反応性生物を与えることがわかった。



other typical substrates for the cross-etherification reaction (studied thus far)



図 22 ビス(*p*-メトキシフェニル)メタノールと 10 等量のヘプタンとの反応

### 3-5 応用(3) CNF を用いたグリーン化学触媒の合成・担持法の開発と応用(II)

(九州大学先導研グループ 本山サブグループ)

#### 研究の概要と目的:

ナノサイズの金属粒子は、金ナノ粒子の化学で示されているように、その粒子サイズにより反応性や物理特性が劇的に変化し、特に触媒反応において分子触媒やバルク金属に比べ特異的な反応性を示す。近年、界面活性剤等を用い、粒子径の制御されたコロイド状金属ナノ粒子の開発が盛んに行なわれているが、これらコロイド触媒は熱的に不安定であり、さらに溶液の極性変化により容易に粒子の凝集が観測される。さらには反応後の生成物と触媒の分離ならびに再利用性においても、触媒として用いた際の大きな問題点として挙げられる。これら触媒の安定性や再利用性を考えると、固体担体に固定化した不均一系担持触媒が望ましいが、固体表面に金属ナノ粒子を高分散かつサイズ制御して担持した固定化触媒の例は数少ない。この要因として、古くから金属微粒子の担持媒体として用いられている活性炭に代表される炭素材料が、複雑な表面ならびに細孔構造を有していることに起因すると考えられる。本研究は、「ナノ粒子を精密構築するにはナノ制御された担体」が必須である、という「ナノ on ナノ」の基本構想のもと、表面微細構造が制御可能な3種の炭素ナノ繊維(CNF)を金属ナノ粒子の担持媒体として用い、その表面構造とナノ粒子の形状や触媒特性相関を明らかにすると共に、環境調和型触媒反応へと展開できる実用的な新規炭素担持金属微粒子触媒の開発を目的とした。

#### 研究実施内容及び成果:

まず、表面酸素官能基のほとんどない、しかも比較的均質な表面構造を有する3種[炭素ヘキサゴン平面が筒状(CNF-T)、魚骨状積層(CNF-H)、平板積層(CNF-P)]の CNF、金属微粒子前駆体としてルテニウムカルボニル錯体を用い、これを CNF 存在下に熱分解することで、ナノサイズのルテニウム粒子を界面活性剤無しに CNF 上に比較的均一に担持できることを見出した(特許出願、論文報告)。この際、得られたルテニウムナノ粒子の形状は、用いた CNF の構造で大きく異なる。すなわち Ru/CNF-T では表面以外にも筒の内部に、Ru/CNF-H ではグラファイトシートの層間にもナノ粒子(1.5–4.5 nm)が確認される。さらにこれら2種では、50–150 nm にまで凝集した塊の生成が確認された。一方、図 23 に示したように、Ru/CNF-P では比較的均一な粒子径(2.5±1 nm)でグラファイトシートの末端(エッジ部)に均質に担持されている(担持量 1.6–1.7 wt%)。さらに本合成法に超音波照射を併用することで、金属担持量は 1.0 wt% に低下するものの、粒子径のさらなる制御(2.1±0.5 nm)を達成した。

得られた Ru/CNF は芳香環の水素化において高い反応再現性を示すと共に、既存の触媒をはるかに凌駕する高い触媒活性、基質汎用性ならびに繰り返し耐久性を示し、生成物中への金属のリーチングも観測されない([Ru] < 1ppm)ことを確認した。なお、市販の Ru/C 触媒では反応に再現性が得られず、特に 40 °C、30 気圧より穏和な条件下では、反応そのものが進行しない。Ru/CNF-P の特筆すべき点として、常温常圧でも水素化能を示すほど高活性であり、また水素化

分解などの副反応が一切併発せず、幅広い基質に対し高い触媒効率を達成したことが挙げられる。

また、CNF は微粉末であるために、触媒反応後、Ru/CNF 触媒は反応容器の壁面に飛び散り、回収・再利用が極めて困難であった。そこで CNF が極性溶媒に高度に分散する性質に着目し、CNF 担持触媒を極性溶媒に固定化した2相系相分離による容易な触媒分離システムの構築を検討した。その結果、常温液体であるポリエチレングリコール (PEG200 や PEG300) を用いて水素化を行なうと、反応終了時には PEG 相と生成物の液

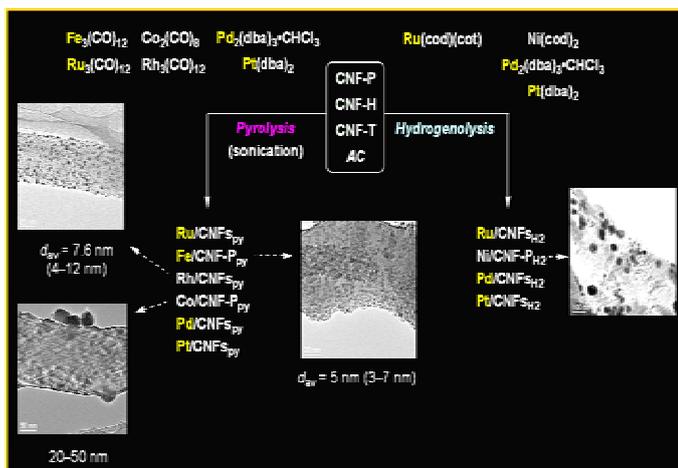


図 23 CNF 担持錯体触媒の開発

一液 2 相に分離し、Ru/CNF-P 触媒は PEG 相に分散することを見出すと共に、容易に生成物を分取することに成功した。一方、常温固体の PEG1000 を用いた場合、反応中は融解して均一となるが、反応終了時は触媒を固定化した PEG の固相と生成物の固一液2相となった。なお、いずれの場合も生成物はほぼ定量的に得られ、生成物中に Ru の溶出がないことを ICP-MS で確認した。さらに PEG 相に分散した Ru/CNF-P 触媒は、5 回までの再利用において触媒活性の低下は観測されないことも確認した(論文報告)。さらに本 Ru/CNF-P は、ビナフチル誘導体の部分水素化にも有効な触媒となり、光学純度を損なうことなく、高効率で多様な光学活性 H8-ビナフチル体を与える(特許出願、論文報告)。ここで得られる H8-ビナフチル体は、不斉合成反応を開発する上で今日注目をされている光学活性配位子であるが、既存の手法では多量の触媒を必要とし、さらに光学純度の低下が問題となっていた。

一方、カルボニル錯体が合成困難な Pd および Pt においては、オレフィン錯体を前駆体とし、水素化分解ならびに熱分解により Pd/CNF ならびに Pt/CNF が合成できる。特に Pt/CNF は水素化分解では平均 3 nm 前後、熱分解では 2 nm 前後と、合成法により粒子径の制御が達成できた。得られた Pd ならびに Pt/CNF はオレフィン類の水素化ならびにベンジル基を有する化合物の水素化分解において、Ru と異なりチューブラー型 CNF (CNF-T) が高い触媒活性を示すことを見出した(特許出願)。

さらに Pt/CNF はニトロ化合物の還元にも有効な触媒となり、特に Pt/CNF-P を用いることで、医薬品や色素原料となるハロゲンを有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基選択的還元を高効率かつ高選択的に、さらに再利用ならびにグラムスケールの反応を達成した(論文報告)。

#### 研究成果の今後期待される効果:

本研究では、今日注目されている「ナノ微粒子触媒」の開発において、「ナノ on ナノ」の概念を基に、有機金属錯体の分解によりナノ粒子を発生させる本手法の有効性を Ru、Pd、および Pt 触媒による反応で明らかにできた。炭素担持微粒子触媒は上記以外の金属種も数多く知られており、今後は様々な金属種への拡張と高効率の触媒反応へと展開できるものであり、既存の反応系の改善が期待されるものとする。現段階では、まだ粒子サイズ制御は完全には達成できていないものの、Fe、Rh、Co、Ni 等のナノ粒子の CNF 上への担持にも既に成功している。

### 3-6 応用(4) CNF 析出活性炭素繊維による脱硫、脱硝の高活性化 (九州大学先導研グループ 持田・尹・光来サブグループ)

#### 研究概要と目的:

気体が共存する排気ガスの系では、CNF 単独で固定床の触媒に利用すると、液層により凝集して著しい圧損失さらには目詰まりをおこす。元々脱硫、脱硝触媒能を有する活性炭素繊維(ACF)に高活性なナノファイバーを析出させ、フェルトもしくは布状の高活性触媒を製造して、排気ガス中に含まれる硫黄ならびに窒素酸化物を効率良く取り除くプロセスの実現を目指した。

## 研究実施内容及び成果:

### 実施方法

2種類の ACF、脱硫活性の高いピッチ系 ACF (OG15A) と窒素及び酸素含有量が高い PAN 系 ACF (FE300) を主に使用した。OG15A は、表面に結晶性の高い CNF を導入することにより高い脱硫特性が期待できる。FE300 は、窒素及び酸素含有量が高いことから、CNF 合成における金属触媒の高分散が可能になり、CNF の繊維径が細くなり、高収率が期待できる。

CNF の金属触媒は、硝酸鉄/硝酸ニッケルを用い、鉄/ニッケルの割合を 2/8 で使用した。部分酸化後、CNF をエチレン/水素 (1/1) 気流下、昇温速度 5°C/min、合成温度 600°C、合成時間 5～20 分で ACF 上に合成した。酸処理により CNF-ACF 表面上の金属触媒を除去した後、アルゴンガス気流下、1100°C で熱処理した。

担持の際に、硝酸塩は溶媒に溶解した際、触媒であるニッケル・鉄はイオン化するため、凝集しやすいなど分散性に問題がある。そこで硝酸塩とは異なる構造を持つメタロセン触媒を用いる方策を検討した。メタロセンは電荷移動錯体であるため、イオン化せず、また構造として両サイドに五員環がついており、硝酸塩に比べて凝集が起こりにくい可能性があるためである。このことから、メタロセンを用いることで更なる高表面積の CNF-ACF 複合材料の製造が得られる可能性があると考えた。

脱硫反応は固定床流通型反応装置を用い種々の反応温度で行った。モデルガスの流量は 100 ml/min、組成は、SO<sub>2</sub>:1000 ppm、O<sub>2</sub>:5%、H<sub>2</sub>O:10 wt%、N<sub>2</sub>balance とした。反応管の入口と出口における SO<sub>2</sub>濃度は FPD で測定した。

### 実施内容

CNF の析出については、合成時間 20 分では、FE300 が 210%、OG15A が 10% の収率を得た。合成時間 60 分では、FE300 が 380%、OG15A が 110% の収率を得た。CNF の担体には、FE300 を使用したほうが高収率を得ることがわかった。表面積については、合成時間の増加とともに表面積の低下がみられた。

熱処理した OG15A (OG15A-H)、ACF 上に CNF を合成した CNF-ACF (OG15A-5%-CNF20min-H) の脱硫能を調べた。ACF の完全脱硫時間は 17 時間、CNF-ACF の完全脱硫時間は 5 時間と CNF 析出による活性の低下が認められたが、これは ACF の表面積が、CNF 析出により大幅に減少するためであることがわかった。

ACF 上に CNF を析出させても高表面積を維持できるように ACF をあらかじめ部分酸化し、CNF 析出量を減少する方策を検討した。部分酸化後 ACF 上に CNF を 20 分間合成した CNF-ACF (OG15A-5%-PO-CNF20min-H)、部分酸化後 ACF 上に 5 分間 CNF を合成した CNF-PO-ACF (OG15A-5%-PO-CNF5min-H) の脱硫活性を示した。ACF が 17 時間の完全脱硫時間を示したのに対し、部分酸化を施し、5 分間の短時間析出の CNF-ACF が 28 時間の完全脱硫時間を示した。部分酸化と CNF の合成時間を減らすことにより、高い脱硫活性を達成できることがわかった。さらに触媒量を減少させて、高表面積を維持する方策も検討した。触媒担持量 1% で CNF を合成した CNF-ACF、金属担持量 5 および 10% で CNF を合成した ACF の脱硫活性を比較した。完全脱硫時間は、ACF が 17 時間、1%CNF-ACF が 28 時間、5%CNF-ACF が 28 時間、10%CNF-ACF が 11 時間だった。1%CNF-ACF と 5%CNF-ACF の完全脱硫時間が最も長く、同等だったが、定常脱硫率は、1%CNF-ACF が約 10%、5%CNF-ACF が約 20% となり、5%CNF-ACF で約 10% の活性向上が見られた。

触媒の高分散、生成複合体の高表面積化を目指し、触媒をフェロセン・ニッケロセン (2/8) とした合成方法を試みた。触媒量を ACF の重量あたり 0.5 と 1% とし、ガス流量を 200 ml/min、反応ガスをエチレンと水素の混合ガス流量の割合 (1/1)、還元・反応温度を 600°C で、反応時間を 5 分、20 分で合成を行った。SEM 写真から、硝酸塩に比べて触媒の凝集が抑制されている事が確認できた。TEM 観察でも硝酸塩に比べてメタロセンの方が触媒の凝集が抑制されていることがわかった。触媒凝集が抑制されたことを反映し、CNF の繊維径が 10～30 nm から 7～20 nm 程と小さくなっていることがわかった。CNF-ACF の表面積と収率は、メタロセン 0.5% 担持 5 分合成で硝酸塩に比べても非常に高い 1790 m<sup>2</sup>/g の CNF/ACF を得ることができ、硝酸塩に比べ高収率で CNF を得ることができた。これはメタロセンが持つ五員環が炭素源になり収率が増加したとも考えられる。得られた

CNF は硝酸塩と同じヘリングボーン型 CNF であったが、メタロセンによって得られた CNF は中空のない構造をしていた。

硝酸塩とメタロセンにより得られた CNF/ACF の完全脱硫時間を比較した。後者がおよそ 13 時間と硝酸塩 10 時間に比べて長く、また定常状態での脱硫率が 60%以上から 55%へと低いこと、すなわち活性が高いことがわかった。メタロセンでは高分散担持が可能で、触媒量を 0.5%と減らすとさらに脱硫活性が向上した。0.5%とすることによりさらに完全脱硫時間が数時間向上することがわかった。

上記では、ACF 表面にヘリングボーン型 CNF を析出させた CNF/ACF 複合体を使用することにより ACF の脱硫能を高活性化したことを示した。ヘリングボーン型以外の CNF 析出を ACF 上で試みた。数十 nm～数百 nm の繊維径、高い黒鉛化度ならびにヘキサゴンエッジが露出した構造を有するプレートレット型 CNF と基底面が表面にあるチューブラー型 CNF 複合体の製造と脱硫活性について調べた。また、分散剤を添加した際の CNF の表面構造の変化や脱硫特性についても検討を行った。Ni:Cu:Mg:Al=2:8:5:5 触媒を用いて 550, 600, 650°C で合成した CNF/ACF 複合体では、全ての温度で細い CNF が高分散・均一性に優れたプレートレット型が調製できることがわかった。プレートレット (Ni:Cu:Mg:Al=2:8:5:5 触媒) とヘリングボーン (Fe:Ni=2:8 触媒) を 600°C で合成した CNF/ACF 複合体の脱硫試験の結果、プレートレットを用いることにより、ヘリングボーンより完全脱硫時間は 2 時間、定常脱硫率は 25% 増加する高い脱硫活性が得られた。Co:Mg=9:1 触媒と Co:Mo=9:1 触媒を用いて 600°C で新しい CNF/ACF 複合体を合成を試みた。Co:Mg=9:1 触媒と Co:Mo=9:1 触媒で触媒のみの場合、チューブラー型の CNF が析出されることが報告されているが、ACF 上では、チューブラーではなく共にヘリングボーン型の CNF の生成が確認された。その他、Cu:Ni, Fe:Ni, Fe:Ni:Mg などの触媒を ACF 上で試みたが、いずれもヘリングボーン型の CNF が析出した。

NO の脱硝、無害化反応では、高濃度 (>500 ppm) NO に対して、不活性ガス中で 1100°C の熱処理を行った pitch 系活性炭素繊維 (ACF) による NO から NO<sub>2</sub> への酸化反応と尿素担持した ACF による NO<sub>2</sub> から N<sub>2</sub> への還元反応との二段階反応によって NO を高効率に無害化除去できることを報告されている。しかし、低濃度 (<100 ppm) NO に対しては、一段階目の NO の酸化活性が低く二段階反応が不完全である。そこで、カーボンナノファイバー (CNF) の析出や酸素官能基の導入により表面改質した ACF を調製し、低濃度 NO の酸化反応の高活性化を目指した。

## 成果

ACF 上の CNF 合成では、合成時間の増大とともに CNF の成長、収率の増大が確認できたが、CNF 析出量の増加とともに表面積の低下も見られた。担体として FE300 を使用した場合、高収率で CNF を得ることができた。これは、FE300 が窒素含有率が高く CNF 金属担持時に、金属が高分散したためだと考えられる。担体として OG15A を使用した場合は、金属担持量を減らすことにより繊維径の細い CNF を合成することができた。金属担持量を減らすことにより、細かく金属触媒が ACF 上に担持されたために合成された CNF の繊維径が、細くなったと考えられる。

ACF 表面の芳香族窒素官能基は非共有電子対を有しており、比較的高い電気陰性度に起因する極性があるので、OG15A と比較して窒素含有率の多い FE300 が高い SO<sub>2</sub> 吸着量を持つと考えられる。よって、FE300 は OG15A より高い脱硫活性を持っていると思われるが、実際には OG15A のほうが高い脱硫活性を示すことがわかった。これは、硫酸回収型の排煙脱硫が単純に SO<sub>2</sub> 吸着だけによるものではなく、SO<sub>2</sub> を硫酸として連続的に回収することにより高い活性を示しているからである。FE300 は確かに高い SO<sub>2</sub> 吸着量を持つと考えられるが、窒素官能基と SO<sub>2</sub> との吸着が強く、硫酸として脱離されにくい。結果として吸着サイトが SO<sub>2</sub> などで埋まりやすく、すぐに破過にいたる。一方、含窒素環構造をほとんど含まない OG15A は疎水性が高く SO<sub>2</sub> が硫酸になった後、速やかに活性点から脱離する。よって、活性点が回復するために高脱硫活性が発現する。このことから、ACF を用いた排煙脱硫の高活性化には、吸着と脱離の両方に着目しなければならない。

表面に CNF を析出させた ACF は、活性の低下がみられた。部分酸化により活性が改善されたが、CNF の析出量とともに、表面積が急激に低下するためと考えられる。部分酸化後、CNF を ACF 上に薄く析出させることにより高い脱硫活性を示した。これは CNF 合成時間、金属触媒担持量を

制御することで ACF の表面積低下を制御し、高い結晶性を持つ CNF を ACF 表面に析出することにより高い脱硫活性が発現したと考えられる。また、FE300 においても、ACF 表面に CNF を析出することにより脱硫活性の向上が見られたが、これも同様の理由によるものと考えている。

触媒として硝酸ニッケル・硝酸鉄いわゆる硝酸塩による担持をおこなってきた。しかし、硝酸塩は担持をする時に ACF 細孔内に侵入し、その状態で CNF を析出すると CNF-ACF の表面積が小さくなるという問題が発生した。また担持の際に、硝酸塩は溶媒に溶解した際、触媒であるニッケル・鉄はイオン化するため、凝集しやすいことも表面積減少、活性低下する。硝酸塩とは異なる大きな構造を持つメタロセン触媒を用いることを考案した。メタロセンは電荷移動錯体であるため、イオン化せず、また構造として両サイドに五員環をゆ有する構造により、硝酸塩に比べて凝集が起こりにくいのである。こうしたことから、メタロセンを用いることで高表面積で高脱硫活性を有する CNF-ACF 複合材料の製造が可能となると考えられる。脱硫結果より、硝酸塩により得られた CNF/ACF よりもメタロセンにより得られた CNF/ACF は、完全脱硫時間がおよそ 13hr と硝酸塩の 10hr に比べて長く、また定常状態でのリークした  $\text{SO}_2$  は 60% 以上から 55% と低く、活性が高いことがわかった。

ヘリングボーン型以外のプレートレット型の CNF 析出が、Ni:Cu:Mg:Al=2:8:5:5 触媒を用いることにより可能であることがわかった。プレートレットでは、ヘリングボーンより完全脱硫時間が 2 時間、定常脱硫率は 25% 向上した脱硫活性が得られた。ヘキサゴンエッジが表面に多数露出した構造のプレートレット型の方が脱硫には有利であることがわかった。

$\text{NO}$  の完全除去、無害化を目指した  $\text{NO}_2$  への酸化活性について主に調べた。ACF 上への CNF の合成時間の増加に伴い CNF の収率が増加し、ACF/CNF の比表面積が減少するが、析出量(時間)によっては、ACF に比べ比表面積が減少したのにも拘らず、 $\text{NO}$  の酸化活性が向上することがわかった。CNF 析出により酸化活性が向上したと考えられる。それらの中でも高表面積の ACF/CNF が、 $\text{NO}$  の酸化反応で高活性を示した。 $\text{NO}$  の  $\text{NO}_2$  への酸化反応は、表面の酸化によっても向上することがわかった。特に表面を  $\text{HNO}_3$ -処理した  $\text{HNO}_3$ -ACF で最も高くなることがわかった。CNF 析出と表面を  $\text{HNO}_3$ -で酸化処理を組み合わせれば、さらに高活性化が期待できよう。

#### **研究成果の今後期待される効果:**

気液が共存する系では、ナノファイバー単独で固定床の触媒に利用すると、液層により凝集し著しい圧損失さらには目詰まりをおこす。元々脱硫、脱硝触媒能を有する活性炭素繊維に高活性なナノファイバーを析出させ、フェルトもしくは布状の高活性触媒を製造すれば、排気ガス中に含まれる硫黄ならびに窒素酸化物を効率良く取り除くプロセスの実現が可能となる。

### **3-7 応用(5) CNF を用いた石油高深度脱硫・脱硝触媒の開発**

(九州大学先導研グループ 持田サブグループ)

#### **研究の概要と目的:**

大気汚染改善のためのガソリン中の硫黄成分規制値が、30 ppm から 10 ppm に強まっている。高深度脱硫工程ではこうした規制に対応するために反応温度、圧力などの運転条件を強めざる得なくなり、水素の消費量が大幅増加している。一方、SRGO (straight run gas oil) 以外に(R)FCC 工程から発生する naphtha cut は芳香族化合物を多量含有しているため、既存脱の硫触媒は芳香族を水素化しながら脱硫をさせるために水素の消費量が増加する。こうした背景から、本研究は、最小限の水素消費量から選択的に高深度脱硫効率を示す触媒の開発をめざす。

#### **CNF 担持 NiMoS 触媒の開発**

Herringbone、platelet、tubular CNF を調製して担体として使用し、比表面積及び細孔径分布が脱硫性能に及ぼす影響を確認するため、メソ細孔性、低比表面積、高比表面積ヘリングボーン型 CNF を調製して使用した。一方、従来の脱硫触媒の担体として用いられる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  に CNF を成長させ CNF-Al 複合担体を調製した。担体として使用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  の特性を持ちながら、活性金属である NiMo を CNF の表面により均一に高分散させることができる長所を利用するのが狙いである。

#### **AB 担持 NiMoS 触媒の開発**

比表面積及び細孔径分布の異なる AB (acetylene black) と SAB (small AB) を酸化させて、表面酸

素官能基を持つ OAB (oxidized AB)及び OSAB を担体として使用した。ナノ分散装置及び sonicator を利用して活性金属の分散度を増加させて脱硫性能を高めるのが目的である。

・CNF 担持 NiMoS 触媒の調製

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> を用いて Ni 0.5~2 wt%、反応温度 400~700℃、合成時間 5~10 分に制御しながら CNF を合成した。CNF 及び CNF-Al 担体に Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 及び (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O を初期湿式含浸法で含浸した後、酸化、還元、熱処理を行い、最適分散度を決めた。

・AB 担持 NiMoS 触媒の調製

(O)AB 及び (O)SAB を電気化学工業 (株) から提供してもらい単体として使用し、Ni 及び Mo 前駆体を過剰溶液含浸法 (excess solution method) を用い含浸後、ナノ分散装置 (16,500 rpm, 30 sec/回、40 回)、または超音波 (60 Hz, 1 hr) を利用して活性金属である NiMo を炭素担持体の表面に均一に分散した。

・脱硫実験

触媒 1.5 g (粒度 < 45 μm) を 340℃ で維持しながら H<sub>2</sub>S 5 vol%/H<sub>2</sub> を流して硫化した後、SRGO (11,780 ppmS) 及び HSRGO (Hydrotreated SRGO, 340ppmS) 油分 15g を攪拌しながら H<sub>2</sub> 初期分圧 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 340℃ を 2 時間維持して脱硫実験を行った。

**研究実施内容と成果:**

**(a) CNF の物性が脱硫反応に及ぼす影響**

CNF の種類、細孔度、比表面積が脱硫に及ぼす影響を分析した結果、比表面積が高いほど脱硫性能が増加した。

一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面に CNF 10 wt% を成長させ、上記の SEM のように直径が細く均一に分散された CNF の合成ができた。しかしながら、BET 分析結果から本来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べて比表面積及び気孔度が減少したことが確認でき、NH<sub>3</sub>-TPD 分析結果から表面酸性度が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 類似であることがわかった。それで、脱硫性能も NiMo/CNF-Al が NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より若干減少した。

本研究室で合成したメソ細孔性 CNF の場合、目的の気孔に合わせた設計から、反応温度を低下させて脱硫反応を防ぎながら水素消費量を減らし、金属のみを効率的に除去できる脱金属触媒としての可能性を見出した。

**(b) NiMo 分散度の影響**

活性金属の NiMo を OAB に担持する時、ナノ分散装置を使用した上記の H<sub>2</sub>-TPR spectra で示すように、同量の担持量 (NiO 5wt%-MoO<sub>3</sub> 20wt%) でも水素消費量、即ち NiMo の還元度増加したことから NiMo の分散度が大幅改善されたことがわかる。さらに、脱硫反応終了後ナノ分散装置を使用すると、3.719 ppmS から 2.129 ppmS まで脱硫性能が増加した。

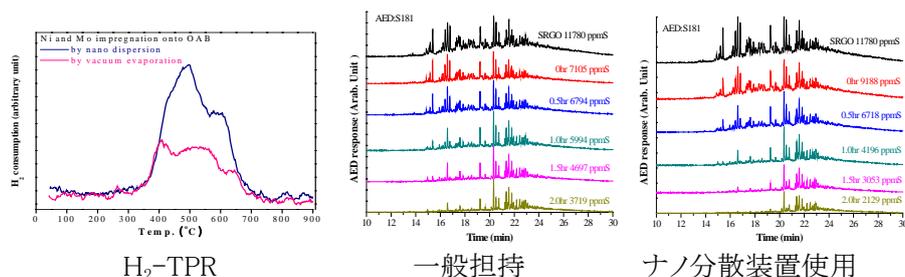


図 24 NiMo の分散度の影響

**(c) 比表面積の影響**

AB と SAB を酸化させると、細孔容量及び大きな細孔径は減少するが、微細細孔及び比表面積は増加することがわかる。一方、(O)AB に比べて粒度が小さく、比表面積の高い (O)SAB の場合、分散度は若干低いですが、脱硫性能が高い優秀な活性種の NiMoO<sub>4</sub> の生成率が高いことがわかった。これらの触媒の SRGO 脱硫実験結果、H<sub>2</sub>S による inhibition effect の影響で、反応初期の脱硫速度は低いですが、脱硫反応が進むことに従って脱硫速度が増加する。NiMo/OSAB (345 ppmS) の場合は NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (751 ppmS) より脱硫性能が高い。一方、これらの触媒はいずれも NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒より水素消費量が相対的に少ない。<sup>1</sup>H-NMR 分析結果での芳香族化合物の含有率は NiMo/OSAB、

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がそれぞれ3.20%、2.84%であり、NiMo/OSABの場合、芳香族化合物の水素化がより進んでないことがわかる。HSRGO脱硫実験の結果、NiMo/(O)SABの場合、反応初期から比較的に高い活性を示した。従って一次脱硫工程後のH<sub>2</sub>Sの濃度が低い二次高深度脱硫工程で、水素消費量は最少化されながら選択的な脱硫工程でこの触媒が利用できる可能性を見出した。

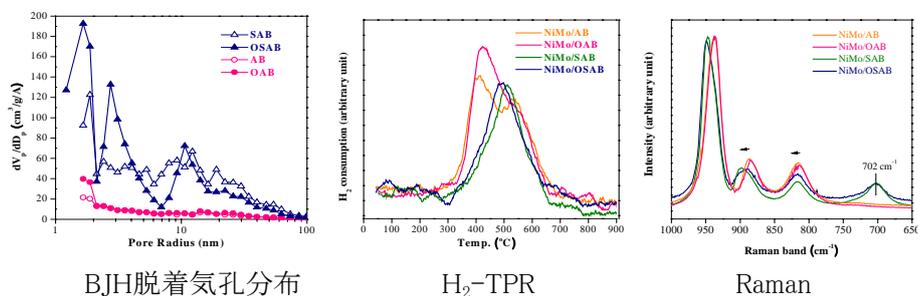


図 25 比表面積の影響

### 3-8 応用(6) CNF を用いた直接メタノール燃料電池触媒の開発

(九州大学先導研グループ 持田サブグループ)

#### 研究の概要と目的:

燃料電池は、環境にやさしい次世代のエネルギー技術として期待されており、その中で炭素材料は電極触媒の担体材料として電池性能を決定づける重要な材料である。炭素繊維は貴金属などの触媒を分散保持する役割に限らず、集電パスとなり、またその表面特性は電気化学特性にも影響を及ぼすことが経験的には知られている。しかし現状では、この重要な材料の微細構造や表面物性と電気化学的な触媒活性との相関は、定量的にはほとんど明らかになっていない。燃料電池用電極触媒担体として極細 CNF の新規調製および最適化、そして表面処理による高活性化を目指しながら、ナノ分散装置を利用した高分散と触媒化、新規の CNF/カーボンブラック複合体を用いた燃料電池触媒担体としての触媒の製作と改良を行った。

こうした目標設定の理由は、

- ① 有効表面積の増加と最適化効果の精密検証
- ② さらに有効表面積を持つ極細 CNF の高分散による担体機能の精密検証
- ③ 高有効担持面積を実現した CNF の表面における微粒金属のアンカリング効果付与(表面酸化官能基導入)
- ④ 高有効担持面積を実現した CNF の表面におけるイオン導電特性付与(スルホン官能基導入)
- ⑤ 白金-ルテニウム担持法の最適化(CNF に適した担持法)

等を行い、CNF の担体としての機能を精密に検証すると共に活性向上を目指すためである。具体的な研究内容は以下に詳細に記述する。

- 極細 CNF のナノ分散装置を利用した高分散と触媒化:40 nm 以下の粒子は、単分散が困難であることが知られている。特に、繊維が物理的に絡まっている CNF の単分散はほぼ不可能と知られている。燃料電池担体においては、如何なる分散材も触媒粒子と担体表面において不利に作用するので、使用は望ましくない。こうした分散の困難さを解決するために、合成段階で高分散が可能な極細 CNF の調製(MgO を担体とする方法)とナノ分散装置による高分散の誘導を行った。カーボンナノチューブとは異なり、高活性の炭素ヘキサゴナル面の端面が表面に配列露出しているヘリングボーン型の CNF の高分散に成功し、予想を超える触媒活性を達成している。
- 新規の CNF/カーボンブラック複合体を燃料電池触媒担体として用いた触媒の製作と改良: CNF とカーボンブラックの長所をハイブリッドすることを目的に、CNF-カーボンブラックの複合体を合成し、担体としての機能を調べた。合成では、カーボンブラック上に CNF の成長量と組織を制御することと CNF 合成によって低下するカーボンブラックの酸素官能基を回復すること

を試みた。

上記の CNF を世界で初めて製作に成功し、担体としての機能を調べた。いずれも(1)貴金属の担持における有効面積の向上と(2)電気化学反応における高導電性と安定化向上を目的としている。また、触媒担持において大きな影響を及ぼす因子である媒質の pH も最適化し、さらに影響する複数の因子の最適化による相乗効果の発現にも注目して、集中的に研究を進めている。こうした担体の使用によって、貴金属使用量の大幅な低減も実現する。触媒とプロトン導電粒子との最適相互作用の実現および膜の最適配置により、発電効率の向上を実現することができると判断し、上記の項目を目標とした。

#### 研究実施内容と成果:

ヘリングボーン型 CNF (H-CNF) の細孔のサイズ、形態、分布などの制御と最適化をし、さらに選択的に合成した高表面積の CNF に、ガス化によるメソ細孔導入を行い触媒担持ができる表面積を増加させることで、市販触媒に比べて触媒活性が 1.3 倍以上増加、並びに貴金属使用量を 20%減らしても貴金属 60%の市販触媒より高活性の触媒を開発した。さらに、新規開発した繊維径 40 nm の CNF の高分散に成功し、これを利用して、DMFC 用アノード触媒に対するさらに高い触媒活性を達成している。これらに加えて、PEFC 用触媒開発にも本格的に取り組み、DMFC アノードでの最高活性を示した細 H-CNF の PEFC アノード触媒の開発を行った。また、優れた電気化学的安定性を持った高酸化安定性 CNF (GP-CNF-NA) を用いた PEFC カソード触媒についても高い実現可能性を確認した。

詳細な項目を次に挙げる。

- (1) 40 nm 以下の繊維径かつ表面端面を持つ CNF の選択調製およびその高分散の成功
- (2) 触媒担持時における、pH・還元温度条件の最適化
- (3) 電解処理による CNF 表面への酸素官能基の導入
- (4) 開発した 2 種の新規 CNF への白金-ルテニウム 40%分散担持と単電池測定による高電力密度達成。白金-ルテニウム使用量は市販最新触媒 (60%) に比べて 40%に低減、電力密度 1.5 倍以上達成 (貴金属量を 40%に低減してもより高い活性達成)。特に、細 CNF の高分散と触媒担持最適化により、さらに高い活性達成
- (5) 細 H-CNF を用いた PEFC 用アノード触媒の開発
- (6) 優れた電気化学的安定性を持った GP-CNF-NA を用いた PEFC カソード触媒の開発

#### 極細 H-CNF の高分散による活性向上及び最適化

40 nm 以下のナノ粒子の分散に効果的なナノ分散装置を購入し、多種の繊維径と構造を持つ極細 CNF の分散性向上の研究を行った。購入したナノ分散装置 (科学技術振興機構の予算で購入) は、PRIMIX 社製フィルムミックス装置 (T.K. FILMICS® Model 56-50) であり、使用条件は予備実験によって、45 m/秒の回転速度で 1 分間分散を 30 回行った。表 1 にナノ分散装置による分散を行った極細 CNF を用いて調製した触媒の、単電池測定結果を示した。何れも、ナノ分散によって、大幅な電力密度の向上を示すが、ニッケル-鉄触媒によって調製した NFM415 が最も高い活性を示した。NFM415 は、CNF の中では中繊維径 (20~50 nm) を持ち、ヘリングボーン構造でありながら比較的直線性が良い繊維である。こうした結果から、今後分散性が高い媒質等を利用して分散効果を向上することによって、NM55 等より小繊維径の CNF による更なる高活性の達成が期待できる。表 4 に、さまざまな細 H-CNF の分散処理後調製した触媒の単電池測定結果を示す。

表 3 ナノ分散装置を用い、分散を行った細 H-CNF から調製した触媒の単電池測定結果、40wt%PtRu 触媒 (Pt1.33mg/cm<sup>2</sup>, Ru0.67mg/cm<sup>2</sup>)

CNF	直径 (nm)	単電池 - Max. Power density (mW/cm <sup>2</sup> )		
		30°C	60 °C	90 °C
従来分散	10-60	28	81	97
NM55	10-60	52	108	182
NMM415	20-50	34	95	168
FMM415	5-15	40	92	158

NFM415	20-50	66	131	223
CM55	7-20	49	108	176
Johnson Matthey (HiSPEC10100) 60wt%, Pt 2mg/cm <sup>2</sup>		55	121	162

表 5 には、表 4 において最も高い電力密度を示した NFM415 極細 CNF への白金-ルテニウム担持における担持温度の影響を調べた結果を示した。0℃で担持した触媒が最も高い活性を示し、本研究の今年度の目標値を超える結果を示した。今後、より低温での担持、酸素官能基の導入、及び表面のスルホン化等によってさらに高い性能が期待できる。

表 4 NFM415 極細 CNF への白金-ルテニウム担持における担持温度の影響、40wt%PtRu 触媒 (Pt1.33mg/cm<sup>2</sup>、Ru0.67mg/cm<sup>2</sup>)

NFM415 触媒調製温度(℃)	Single Cell Max. Power density (mW/cm <sup>2</sup> )		
	30℃	60℃	90℃
30 回、pH3-pH4, 60℃	56	118	184
<b>0</b>	<b>76</b>	<b>140</b>	<b>246</b>
10	68	129	227
25	68	144	236
60	66	131	223
JM-60wt% (HiSPEC10100)	55	121	162

### PEFC 市販触媒の活性評価

DMFC 触媒の活性評価で最高の活性を示した細 H-CNF の一種の NFM を用い、PEFC アノード触媒 (Pt20wt%(Pt のみ 0.45 mg/cm<sup>2</sup>)) の活性を評価した結果、図 26 に示すように最大電力密度 771 mW/cm<sup>2</sup> を示した。対極のカソードには Johnson Matthey の Pt Black (Pt 7 mg/cm<sup>2</sup>) を用いた。市販触媒の活性までは至っていないが、未だ電極や触媒調製の最適化の途中であり、担持体の最適化、分散、官能基制御など、触媒担持法の改善及び最適化、MEA 調製法の最適化などを通じた PEFC 活性増加研究が進んでおり、商用触媒の 1.5 倍の活性を目指している。

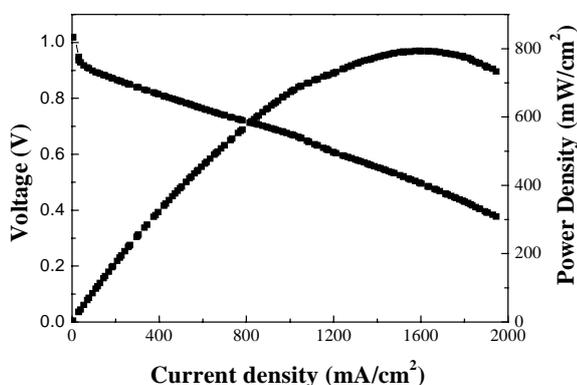


図 26 細 H-CNF の NFM を用いた PEFC アノード触媒の活性評価

### 3-9 応用(7) CNF を用いた PEFC 燃料電池触媒の開発

(九州大学物質研グループ 佐々木サブグループ)

#### 研究概要と目的:

本研究グループでは、燃料電池材料に関する 15 年間以上にわたる研究経験を生かして、CNF を構成する炭素素の形や大きさ、配列などを調整し、物性、表面、組織を正確に制御された(本 CREST で開発する)炭素ナノ材料を担体として用いた新規燃料電池電極触媒を開発しながら、ナノ触媒材料設計への基礎学理を構築することを目標とした。そのために、炭素繊維を構

成する微小単位までを制御し、表面特性も評価されているナノ炭素材料を用いて、燃料電池作動条件下において電極触媒特性を測定評価し、ナノ炭素材料を含む電極材料の触媒活性の本質とナノレベルでの材料設計指針を、ナノ界面化学を電極触媒に関する研究ベースに明らかにすることを目指している。

CNF の環境分野における重要な応用の一つが燃料電池であり、発電のための電気化学反応が起こる電極触媒材料として、炭素材料に担持された貴金属触媒が不可欠である。平成 14 年度は、表面状態や結晶構造などの制御を行った“オーダーメイド”のナノ炭素材料を用いた電極触媒を創製するための第一フェーズとして、まず市販のファイバー状の炭素材料を用いた触媒の調製法とその調製条件の最適化を行った。この成果を踏まえて、平成 15 年度は、本 CREST で開発された CNF に、コロイド法を用いて、白金触媒微粒子を高分散担持させ、実用レベルに近い固体高分子形燃料電池電極触媒を開発した。同時に、Fig. 2 に示すような結晶構造の異なる CNF (チューブ型、ヘリングボーン型、プレートレット型) 上への担持状態を、高分解能走査電子顕微鏡を用いて比較評価した。これらの成果をもとに、平成 16 年度、17 年度は当 CREST で開発された CNF に担持した固体高分子形燃料電池電極触媒を作製し、触媒活性を評価した。並行して、電極触媒層の電気伝導性も測定評価した。さらに、開発された触媒を用いた燃料電池セルを作製し、燃料電池発電の実証に成功するとともに、その電気化学特性を測定評価した。

これらの成果を踏まえ、平成 19 年度までに本プロジェクトで開発する電極触媒の実用化を目指して、固体高分子形燃料電池の実用作動条件に近い作動温度 80℃でフル加湿 (相対湿度 100%)・空気供給時で、200mA/cm<sup>2</sup> で 0.67V のセル電圧を達成し、市販の Pt/CB 触媒並みのセル電圧に達することが出来た。

### 研究実施内容と成果:

#### CNF 上へ担持された白金触媒微粒子の分散状態

CNF 上の白金粒子担持状態の評価は、高分解能走査電子顕微鏡 (FESEM) を用いて行った。

##### (1) ナノチューブ (Tubular) 上への白金担持

白金微粒子は、主にチューブが折れ曲がった部分や、絡まった場所に多く分布していることも、明らかになった。また、担持後の白金担持量の測定から、担持量は当初設定した 20wt% に達していないこともわかり、この結果からも、カーボンナノチューブ上への貴金属触媒微粒子の高分散担持は、活性なコロイドを用いるコロイド同時担持法をもってしても、困難であることが確認できた。

##### (2) ヘリングボーン (Herringbone) 型繊維への白金担持

ナノチューブは、炭素六員環が規則正しく並んだ構造を有していることから表面が安定で、一般に貴金属微粒子が担持されにくいのに対し、グラファイト結晶面の方向と繊維長方向とが異なっているヘリングボーン型繊維やプレートレット型繊維では、より担持に適した表面を持つことが予想される。この形のナノ繊維には、白金微粒子が高分散担持されている部分と、ほとんど担持されていない部分が存在することがわかった。またこれに対し、らせんのような外見をもつ繊維上には、白金が比較的均一に分散担持されていることが明らかになった。

##### (3) プレートレット (Platelet) 型繊維への白金担持

本研究で用いた CNF のうち、グラファイト結晶面と繊維表面がほぼ垂直に近くなっているのがこの型のナノ繊維である。よって、表面に欠陥が多く存在し、貴金属担持により適すると予想される。実際に白金が担持された電極触媒の TEM 写真および FESEM 写真を図 28 に示す。

図 28 (a) からわかるように、繊維表面の白金微粒子は均一に分散されており、また Fig.5 (b) からわかるように各粒子がほとんど凝集せず約 3 nm 前後の粒子として存在していることがわかる。このことより、貴金属触媒微粒子の CNF 表面での分散担持性は、

高分散担持性: Platelet > Herringbone > Tubular

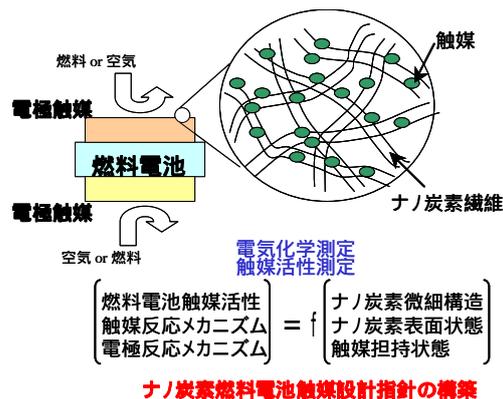


図 27 炭素ナノ材料を用いた PEFC

の順にあることが明らかになった。

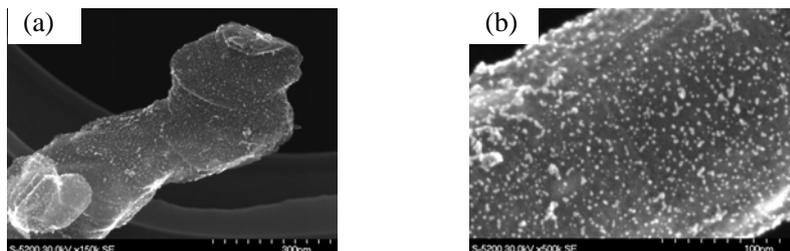


図 28 本 CREST で開発された、プレートレット(Platelet)型 CNF 上に白金を担持した電極触媒の FESEM 写真

### CNF 担持電極触媒の触媒活性

調製した触媒 Pt/CNF の酸素還元に対する活性化支配電流密度を表 6 に示す。触媒活性の指標となる活性化支配電流密度において、CNF の結晶構造依存性は

Herringbone > Tubular > Platelet

となった。このことより、CNF の導電性と Pt 触媒の分散担持性の両方が触媒活性に関係していると考えられる。Tubular は導電性が非常に高かったが、Pt 触媒の分散担持性は低く、FESEM 像から Pt/Tubular 表面にほとんど担持されていなかった。逆に Pt/Platelet は Pt 触媒が繊維上に高分散担持されていたが、導電性は低かった。これに対し、Pt/Herringbone については両方の特性をある程度満足しているため、最も触媒活性が高くなったと考えられる。Pt/Herringbone は高い触媒活性を示し、従来のカーボンブラック(Vulcan)担持 Pt 触媒よりも活性は高かった。

表 6 回転電極測定法で得られた活性化支配電流密度

電極触媒担体	活性化支配電流密度 (0.8V, mAcm <sup>-2</sup> )
Platelet	0.49
Herringbone	1.14
Tubular	0.38
Vulcan	0.80

### CNF 担持電極触媒(Pt/Herringbone)の電気化学特性

#### (1) 電解質成分比率依存性

CNF 担持触媒(Herringbone)と電解質成分である Nafion との比率を、Nafion 割合で 8%、12%、16%、20% と変えて電流-電圧特性を測定し、比較検討を行った。結果を図 29 に示す。また、セル全体の過電圧から、非オーミック過電圧とオーミック過電圧を分離した結果を図 30 に示す。

<測定条件>

アノード触媒: 46 wt%Pt/C(田中貴金属)

白金量: 0.6 mg/cm<sup>2</sup>

アノードガス: H<sub>2</sub>(80°Cで加湿)

ガス流量: 100 ml/min

カソード触媒: Pt/Herringbone

白金量: 0.2 mg/cm<sup>2</sup>

カソードガス: Dry Air(80°Cで加湿)

ガス流量: 100 ml/min

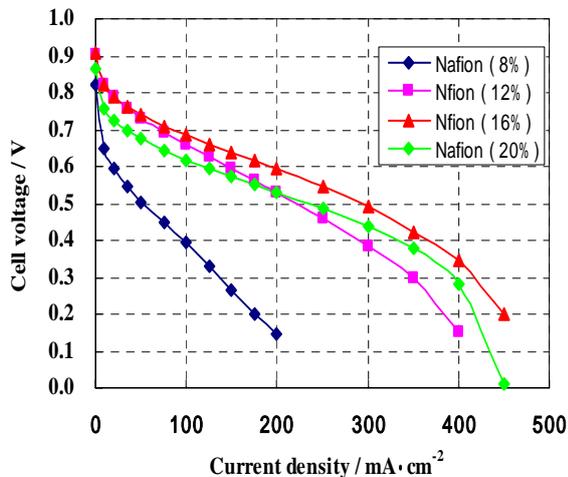
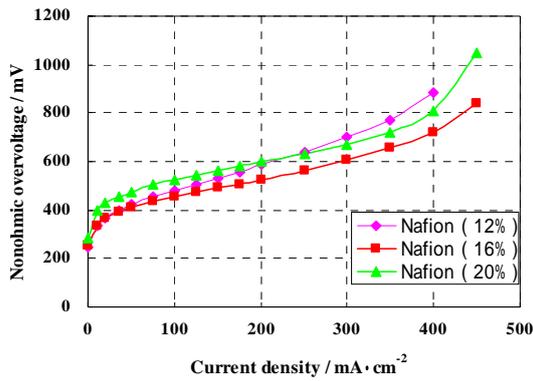


図 29 触媒-電解質成分比率(Nafion 割合)を変化させた場合の I-V 特性

(a) 非オーミック過電圧



(b) オーミック過電圧

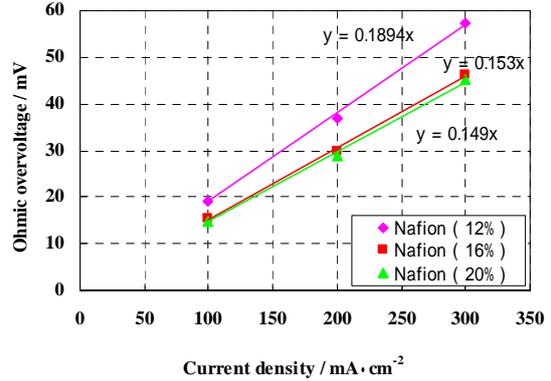


図 30 触媒-電解質成分比率(Nafion 割合)を変化させた場合の、(a)非オーミック 過電圧と(b)オーミック過電圧

図 29 から Nafion の添加割合が少ない場合には、電圧降下は大きく、200 mA/cm<sup>2</sup> でセル電圧が 0.1 V 程度にまで低下していることがわかる。Nafion の添加割合の増加とともにセル電圧も上昇し、Nafion 割合 16 wt% において 200 mA/cm<sup>2</sup> で電池セル電圧 0.59 V を達成した。Nafion 割合 20% の場合、Nafion 割合 16 wt% に比べ電圧降下が大きくなった。よって、Pt/Herringbone 触媒の電解質割合の最適量は 16 wt% であることが分かった。

また、過電圧成分の分離結果より、非オーミック過電圧が Nafion 割合 16 wt% で最小値を示している。

### (3) 電極製膜法の最適化

触媒と電解質膜との接触具合はセルの性能に大きく左右する。本研究ではカーボンペーパー上触媒印刷法、転写法、電解質膜上直接触媒印刷法、3 つの方法で MEA 作製し、セル性能を比較した。

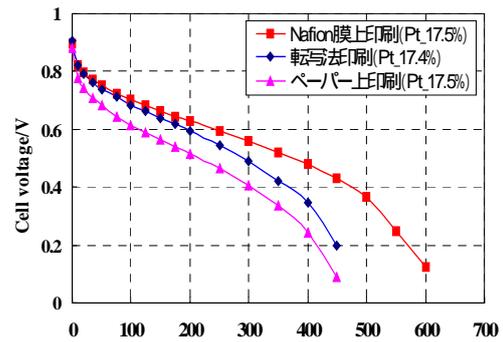
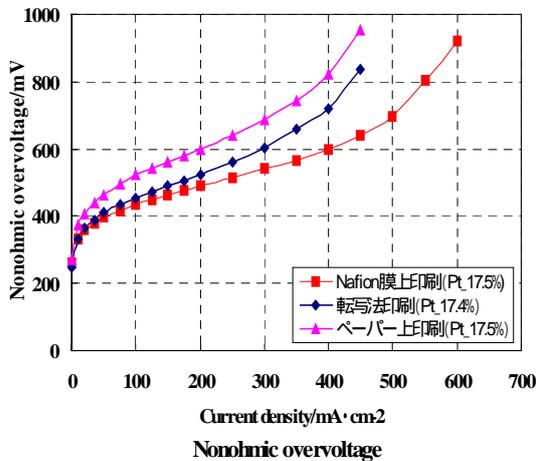


図 31 製膜法を変えた場合の I-V 特性

(a) 非オーミック過電圧



(b) オーミック過電圧

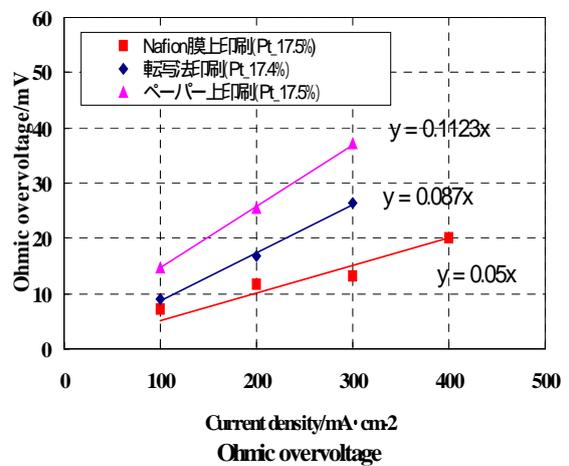


図 32 製膜法を変えた場合、(a) 非オーミック過電圧、(b) オーミック過電圧

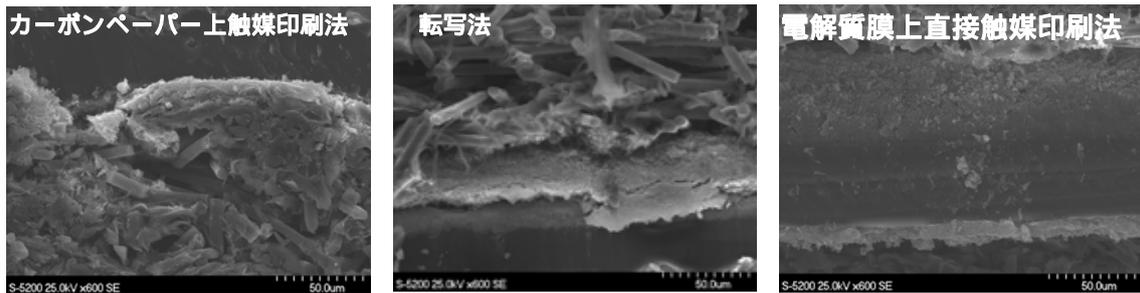


図 33 異なった製膜法のセル測定後の断面 FESEM 像

図 31-33 を見て分かるように電解質膜上に直接触媒印刷法で作製した MEA は従来の作製法に比べ電解質と触媒層の間の隙間は見られず、より接着性の良い MEA 作製に出来た。これによってオーミック過電圧、非オーミック過電圧ともに低下し、I-V 特性が大きく向上した。

#### (4) 電極触媒の白金担持率の依存性

CNF (Herringbone) 上に白金高分散することによって白金の有効利用表面積が増え、且つ、高担持することによって、電極の薄膜化に繋がり、燃料ガスの拡散抵抗が低減することができる。本研究では Herringbone 型 CNF 上にそれぞれ白金 20 wt%、40 wt% 担持の触媒を作製し、FESEM 観察を行い、電気化学特性を比較した。結果を図 34-36 に示す。

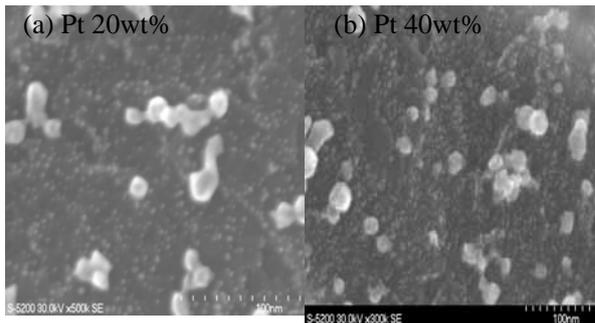


図 34 Pt/Herringbone 触媒の微細構造 FESEM 像

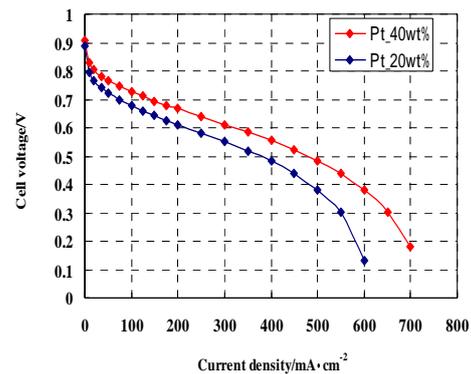
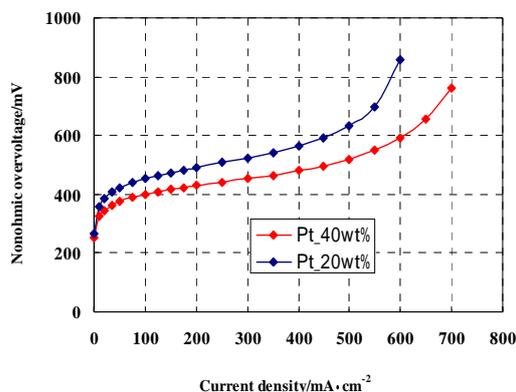


図 35 異なった I-V 特性

図 34 の Pt/ H-CNF 触媒の微細構造写真から分かるように白金担持率を上げても、かなり高分散した白金触媒作製することが出来た。所々、白金凝集した部分が見られたが大部分の白金粒子径は 2-3 nm であった。また、図 35、36 から分かるようにセルの I-V 特性は Pt 担持率に依存する。単位面積当たりの同一担持量で比較すると電極触媒の Pt 重量比が高いほうが高い I-V 特性を示す。

(a) 非オーミック過電圧



(b) オーミック過電圧

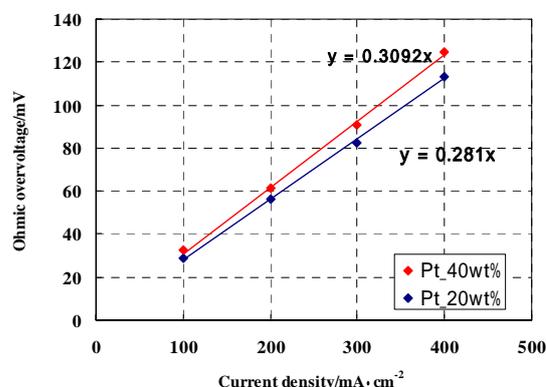


図 36 白金担持率を変化させた場合の、(a) オーミック過電圧、(b) 非オーミック過電圧

**結論と今後の方針:**

本研究では、CREST 製 CNF (CNF) の PEFC 電極担体としての適用性を検証し、さらに CNF の応用を目指してグラフェンシート面の方位を制御した CNF を担体として用いた新規燃料電池電極触媒を開発した。そして、その他の多様な最適化を行うことにより、作動温度 80°C でフル加湿・空気供給時という実用に近い条件で、200 mA/cm<sup>2</sup> で 0.67 V という実用レベルの高い電池セル電圧を達成することが出来た。

現在、今までの研究成果の再現性を確認しながら、学術的な基礎研究の視点から、CNF (Herringbone) の (結晶) 構造および表面構造と担持状態、触媒活性、電気化学特性、電池性能との関係を定量的かつ系統的に明らかにし、学術論文として成果を順次まとめている。

**3-10 応用(8) CNF を用いた CNF-Si 系粒子のハイブリッドによる超高容量 Li-ion 電池負極材の開発**

(九州大学先導研グループ 持田・尹サブグループ)

**研究概要と目的:**

現在、商用化しているリチウム 2 次電池用負極材は主に黒鉛系炭素材料が使われている。しかし、より大電力が要求される電気自動車、無線電子機器、ゲーム機器等の商品化によって、黒鉛系を超える高容量材料の開発実用化が早急に要求されている。

リチウム 2 次電池用の高容量負極材材料はリチウム金属、Si 系、金属酸化物系 (Sn 系等) 及び LiSi<sub>2</sub> などが知られているが、各材料が持つ問題点によって商品化が遅れている。特に、安全性が厳しく要求される電気自動車等の応用には、Li 系金属はまず利用できない。Si 系は、SiO で 4200 mAh/g (Li<sub>2</sub>SiO)、Si で 7200 mAh/g (Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>) の理論容量を示し、黒鉛 (372 mAh/g, LiC<sub>6</sub>) に比べて 10 倍以上高いため、実用化研究が活発に進行されている。しかし、リチウムイオンの insertion によって 300% 以上の体積膨張が発生し、Si 粒子表面が破壊されて抵抗が増加してサイクル特性が悪くなることが最も重要な問題点となっている。

最近の研究では、こうした問題点を改善するために Cu フィルムに Si 薄膜を sputtering させる方法、炭素材とのミックス、及び合金法等の方法によるサイクル特性の改善を行っている。しかし、このような研究は容量とサイクル特性にある程度の改善効果はあるが、根本的な電極膨張の解決はできない。さらに、大量生産において、既存の黒鉛工程を使えない問題もあり、商業化の根本的な解決策ではない。

本研究では、リチウム 2 次電池用負極材として Si 系を用い、体積膨張の抑制と導電性の付与する手段として、Si 系負極材に CNF を成長・複合することによって、膨張を黒鉛レベル以上抑制すると共に黒鉛の 2 倍以上容量と黒鉛に準ずるサイクル特性をもつリチウム電池用負極材の開発を目

指した。

## 研究実施内容と成果:

### 複合体の製造

平均粒子 8  $\mu\text{m}$  の SiO を用いて、一定量のエタノール又は蒸留水に SiO 当たり Ni 1 wt% の該当する  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を添加して溶解した後、SiO と一緒に攪拌して触媒 Ni を担持させる。担持後、filtering、120°C で 6 時間真空乾燥させて水分を除去した。

CNF は、水平炉でエチレンと水素(4;1、総 200 cc/分)を流しながら 500°C-20 分間を成長させ、SiO 対比 CNF 量が 100% 成長した SiO-CNF 複合体を製造した。比較評価をするため、導電材の KB 又は H-CNF を SiO と重量対比 100% を入れて機械的に混合した材料も調製した。

### 電極及びコインセルの製造

バインダーとして SBR(10%)と CMC(7%)を使用して slurry を製造し、それを電解銅箔にコーチンして 105°C で 6 時間を真空乾燥させた。その後、圧搾して  $\Phi 12$  mm のディスクにパンチした。対極は厚み 0.3 mm のリチウム箔を、電解液は 1M  $\text{LiPF}_6$ /(EC:DEC, vol%1:1, 宇部興産)を、セパレータは厚み 16  $\mu\text{m}$  の PE フィルムを使用した。電池の組立てはグローブボックスの中でコインセルタイプ(CR2032)に調製した。

### 分析及び特性評価

CNF 合成前後の状態変化を分析するため、XRD と XPS を行った。SEM 分析では、成長させた CNF 複合体の形態を観察し、充電前後の電極表面の変化と電極膨張率を確認した。同様の試料を TEM を使い、SiO 表面と成長した CNF の界面も観察した。

初期の効率を評価するため、60 mA/g の CC-CV 条件で 0 から 1.5 V まで 3 サイクルを進行させた。サイクルは 150 mA/g の CC 条件で 0 から 1.5 V まで 50 サイクルを行った。この時、充電と放電の間に 10 分間の休止時間を置いた。また、電流密度特性を確認するため、60 mA/g から 200 mA/g までの放電容量も観察した。

### 実験結果

図 37 に製造した複合体の XRD 分析結果を示した。SiO はアモルファス形態のピークを示すが、CNF が成長または H-CNF を混合した試料は炭素由来のピークが現れた。KB を混合した試料も炭素ピークが現れたが、CNF が成長した試料より結晶度が低いことが確認された。図 38 に CNF 成長させた SiO-CNF 複合体(a)、SiO と KB の混合品(b)及び HCNF の混合品(c)の表面を SEM で観察した結果を示した。複合体の場合、成長した CNF が SiO 表面を完全に包んでいるが、混合品は SiO と導電性材料(KB、HCNF)が SiO と分離されていることが確認される。

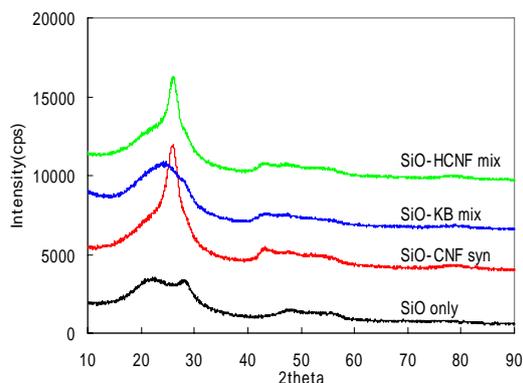


図 37 SiO とその複合体の XRD パターン

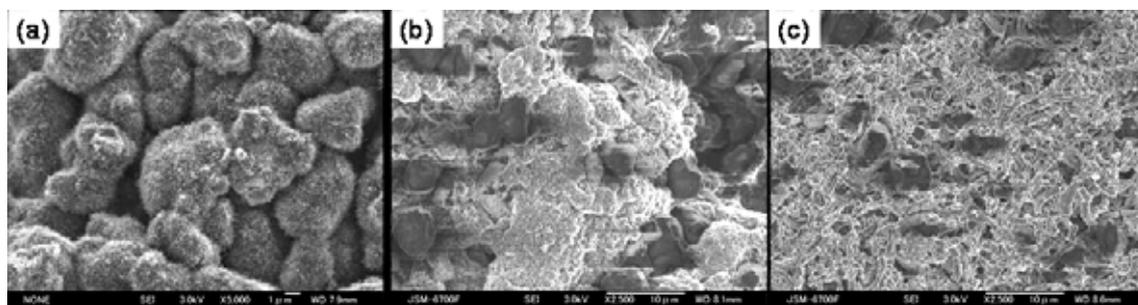


図 38 SEM 写真 a) CNF 成長された SiO-CNF 複合体, b) SiO-KB 混合品, c) SiO-HCNF 混合品

図 39 には XPS を使い、SiO と CNF 複合体、混合品などの Si 分析結果を示した。混合材料には Si の存在が検出されたが、CNF 複合体にはほとんど Si が確認できないことから、複合した SiO は成長した CNF によって SiO 表面が完全に覆われていることがわかる。

図 40 に、TEM で観察した SiO-CNF 複合体の表面を示した。写真から CNF が SiO 表面から成長し、表面が囲まれていることが確認できる。

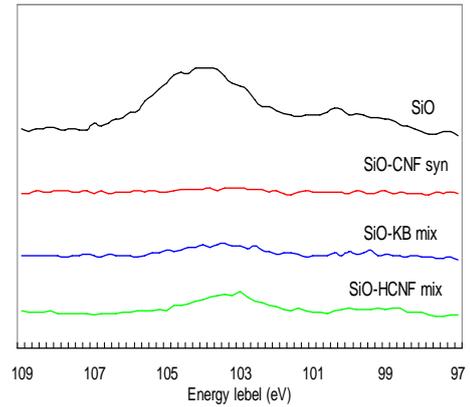


図 39 XPS による Si 元素分析結果

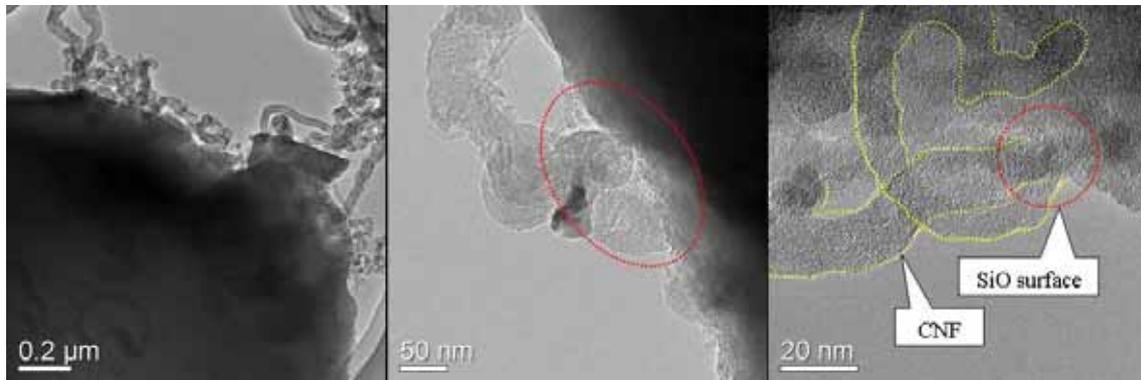


図 40 SiO-CNF 複合体の TEM 写真

図 41 と表 7 には、CC-CV 条件で 60 mA/g の電流密度で 3 サイクルまで充放電した結果を示した。CNF 複合体と HCNF 混合した試料は 1 サイクルの充電で非可逆反応がほとんど見えないが、KB 混合品は大きい非可逆反応が見られた。表 8 に示したように、初期充放電効率率は各 63.9%(CNF 複合体)、45.2%(KB 混合品)、64.1%(HCNF 混合品)であり、CNF 複合・ミッシングした試料が比較的良好である。一方、3 サイクルまでのサイクル特性は、CNF 複合体はほぼ 100%一致しているが、混合品は比較的良好な特性を示した。

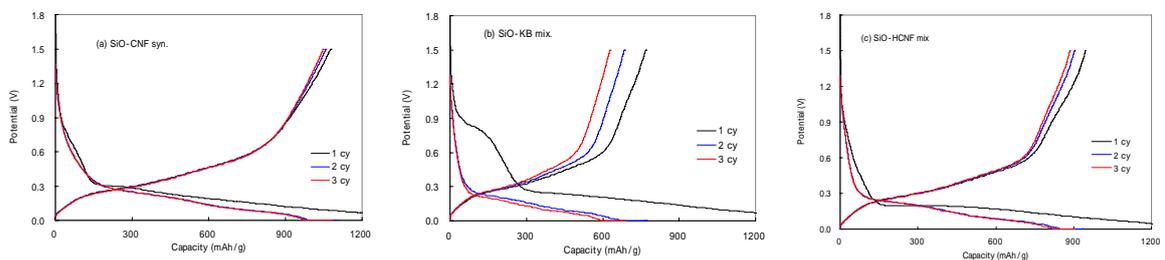


図 41 60 mA/g の CC-CV 条件で 3 サイクルまでの充放電カーブ  
a)CNF 成長された SiO-CNF 複合体, b)SiO-KB 混合品, c)SiO-HCNF 混合品

表 7 60 mA/g の CC-CV 条件で 3 サイクルまでの充放電容量と効率

Lot	項目	Capacity (mAh/g)		
		1cycle	2cycle	3cycle
SiO-CNF 成長品	充電容量	1685	1109	1081
	放電容量	1077	1059	1049
	充放電効率(%)	<b>63.9</b>	95.5	97.1
SiO-KB 混合品	充電容量	1700	777	688
	放電容量	769	686	629
	充放電効率(%)	<b>45.2</b>	88.3	91.3
SiO-HCNF 混合品	充電容量	1480	941	905
	放電容量	948	905	886
	充放電効率(%)	<b>64.1</b>	96.2	97.9

図 42 には CC 条件で 150 mA/g の電流密度で 50 サイクルまでの放電容量の変化と保存率を示した。CNF 複合体は、高い容量と比較的良好なサイクル特性を示した。HCNF 混合品は、放電容量が複合体より低い。長い CNF によって伝導ネットワークの維持と膨張を抑制できる空間確保が可能であることが原因として考えられる。50 サイクルまでの容量保存率はそれぞれ 78.5%、24.1%、71.6%であり、半電池ではまずまずの結果である。

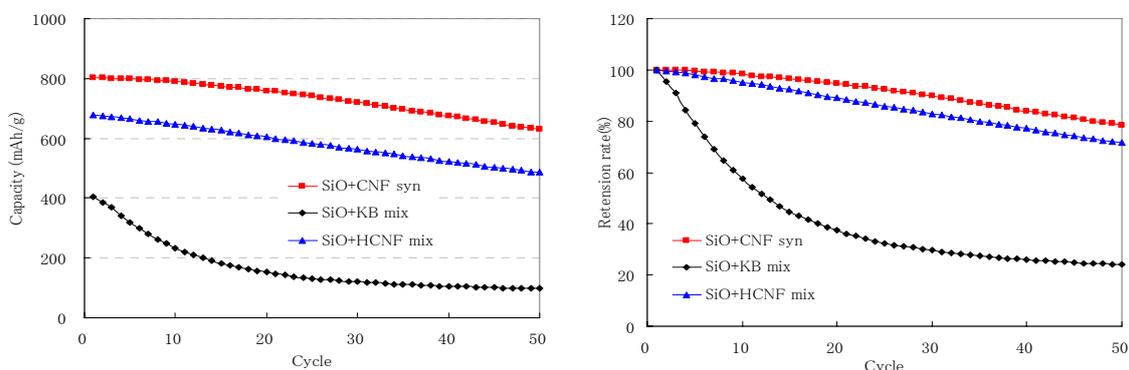


図 42 CC 条件で 150 mA/g の電流密度で 50 サイクルまでの放電容量の変化と保存率

図 43 と表 8 には SiO-CNF 複合体の電流密度影響(高電流特性; 高速放電特性)を示した。電流密度が高くなってもサイクル特性と容量の変化が殆ど見られないことがわかり、自動車等に要求される高速放電に適していることがわかる。

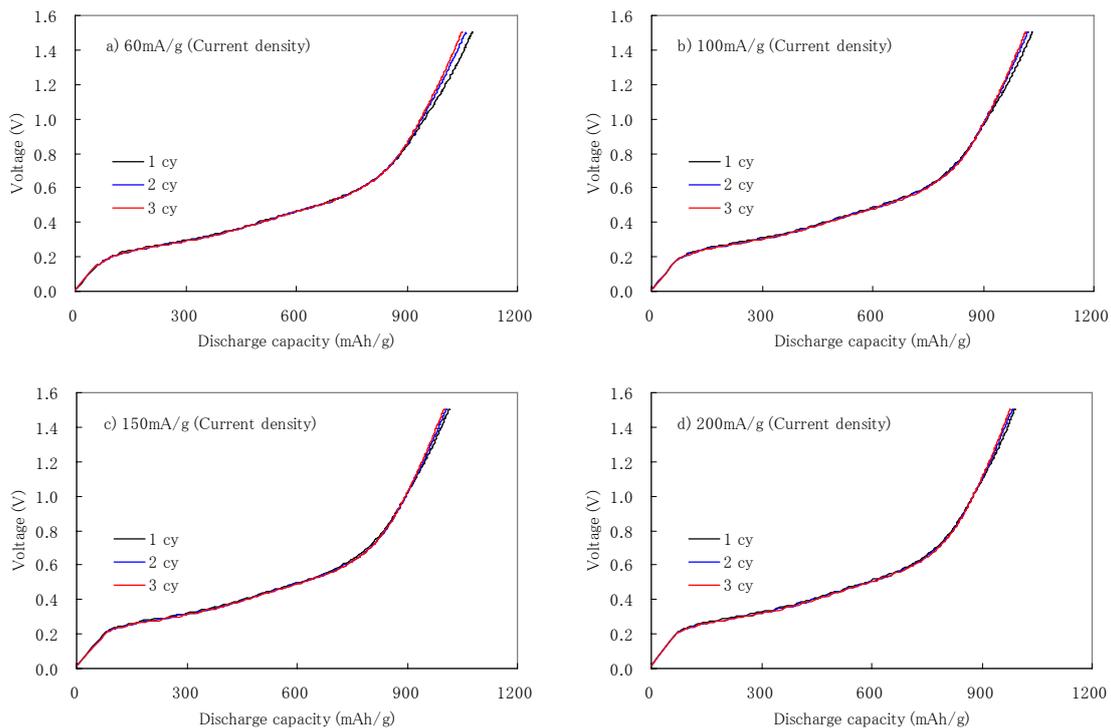


図 43 SiO-CNF 複合体の電流密度別 3 サイクルまでの放電曲線

表 8 SiO-CNF 複合体の電流密度別 3 サイクルまでのデータ

電流密度	項目	Capacity (mAh/g)		
		1cycle	2cycle	3cycle
60 mA/cm <sup>2</sup>	充電容量	1685	1109	1081
	放電容量	1077	1059	1049
	充放電効率(%)	63.9	95.5	97.1
100 mA/cm <sup>2</sup>	充電容量	1607.9	1066.5	1042.3
	放電容量	1031.9	1020.0	1014.1
	充放電効率(%)	64.2	95.6	97.3
150 mA/cm <sup>2</sup>	充電容量	1568.1	1053.9	1027.6
	放電容量	1012.5	1005.4	998.8
	充放電効率(%)	64.6	95.4	97.2
2000 mA/cm <sup>2</sup>	充電容量	1532.5	1028.1	1005.1
	放電容量	988.6	981.8	976.8
	充放電効率(%)	64.5	95.5	97.2

**結論と今後の計画:**

リチウム 2 次電池用負極材として SiO-CNF 複合体を用いた実験を行った結果、CNF 成長複合体は、SiO 表面に CNF が強く付着され、繊維状ナノ物質による導電性の付与と膨張空間確保による電極膨張抑制ができることが確認できた。さらに、高速放電特性も示し、電気自動車等の高電流放電が要求される電極の電極材として適していることが確認できた。今後、初期効率の改善(80%)

と安全性テストが進めば、実用化可能性が高い新規材料として期待できる。

- ①SiO-CNF 複合体のサイクル特性の改善、CNF の適正成長による容量向上、初期効率の向上
- ②Si 物質の複合化と電極特性の検討
- ③Si 合金の CNF 複合体の調製と電極特性の検討。

### 3-11 応用(9) CNF の Field Emission Back Lighter 電極材の研究 (九州大学先導研グループ 持田・尹サブグループ)

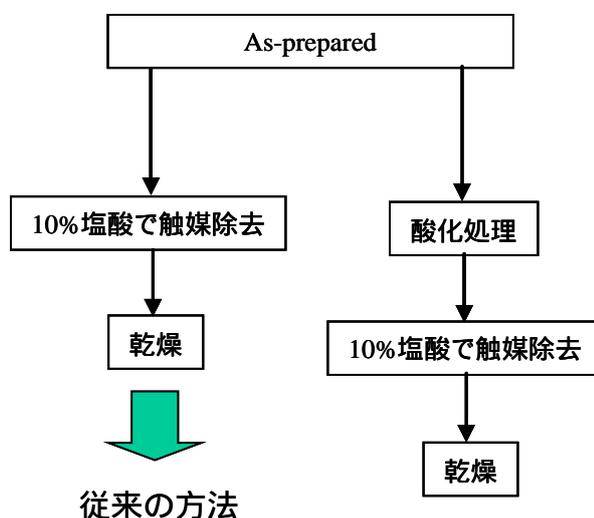
#### 研究概要と目的:

ソナックが作製している FED 用エミッタは、作製プロセスで 430℃の熱処理が入るため、それ以上の耐熱性のある CNF が要求されている。従来通りの方法により CoMgO 触媒で合成した CNF に関しては、空気雰囲気下において約 300℃で重量減少を始める。300℃付近で重量減少が始まる原因は、CNF 内に残留している触媒のガス化の影響だと考え、触媒を完全に除去することができれば、耐熱性も向上すると推測した。そこで、CNF 内に存在する触媒除去の実験を行った。また、CNF の耐久性を向上させるために、エージングによる影響を検討した。

#### 研究実施内容と成果:

##### a) 触媒除去研究

CNF 内部に存在し、10%塩酸では取り除けない触媒を除去するために、次のような実験を行った。まず、CoMgO 触媒を用いた合成直後の CNF の TG 測定を行い、重量減少が始まる温度 (TG-1) を確認した。次に、合成直後の CNF を (TG-1) 温度付近 (280、300、320、または 340) で空気雰囲気中において 30 分間酸化した。酸化処理を行った 4 種類の CNF は酸化処理していない従来の CNF に比べ、耐熱性が向上した。これは酸化処理により、CNF 表面の一部が燃焼し、ファイバー内部に存在していた触媒が表面近傍まで導かれ、塩酸でほぼ完全に除去されたために耐熱性が向上した効果と考えられる。



##### b) アニールによる超寿命化研究

FeMoMgO 系 CNF の耐久性を向上させるために、FED 組み立て前に真空チャンバー内でエミッタに強制的に電流を流すエージング処理を施し、電子放出の均一を図った(図 44 参照)。

装備電流限界が 2 mA であるので、電流密度は 2 mA 以下で実験を行った。エージングを 30 分行くと、初回での degradation は大きいですが、2、3 回目になると電流値は 1.6 mA、1.8 mA と低下するものの、degradation は顕著に小さくなった。エージングを 60 分行くと、30 分のもの比べて 2 回目の degradation は更に小さくなった。エージング 90 分では 2 回目の degradation はほぼ無くなった。これらの結果より、1 時間以上の十分なエージング処理で本 CNF の性能および寿命が改善されることが明らかとなっ

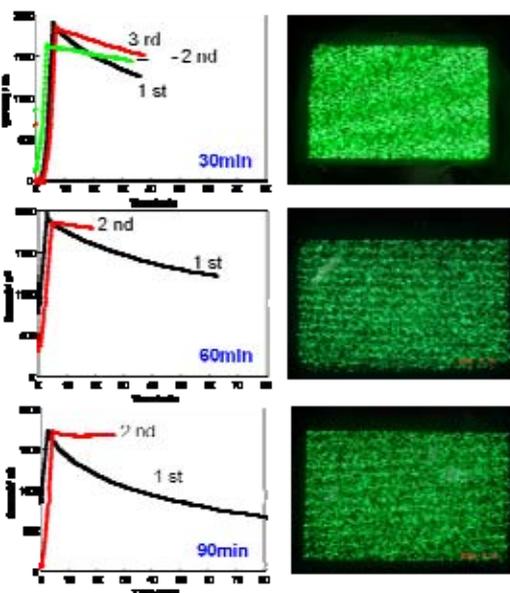


図 44 高耐久性のための CNF FED 電極のアニール効果

た。

### 3-12 応用(10) PAN系活性CNFを用いたシックハウス除去 (九州大学先導研グループ 持田・尹サブグループ)

#### 研究概要と目的:

これまでに大阪ガス製の Pitch 系活性炭素繊維 (ACF) と東邦テナックス製の PAN 系 ACF を用いて、ホルムアルデヒドの吸着実験を行ってきた。これまでの研究において、乾燥雰囲気下でのホルムアルデヒドの吸着に対して窒素含有率の高い PAN 系 ACF の吸着能が優れていることが明らかとなった。また、PAN 系 ACF のなかでも比表面積の最も小さい FE100 の破過時間が最も長かったことから、吸着能は比表面積には依存せず、細孔のサイズや N を含んだ表面特性に影響を受けると推測した。そこで、ホルムアルデヒドに対する吸着能の高い PAN 系 ACF に着目し、出発物質にエレクトロスピンニング法を用いて製造されたポリアクリロニトリルを用いて、吸着特性の優れている 1 nm 前後の細孔を有する高吸着能を有する新規材料 ACF の作製を試みた。

#### 研究実施内容と成果:

出発物質にはエレクトロスピンニング法を用いて製造されたポリアクリロニトリルを用いた。昇温速度 0.5°C/min でゆっくりと昇温し、Air 雰囲気中において 270°C で不融化した。その後 500°C から 800°C (昇温速度 10°C/min) で炭化 (He 雰囲気) 及び水蒸気賦活 (N<sub>2</sub> 雰囲気) を施した。水蒸気賦活の場合、所定温度に達した後、1.0 ml/min のフロー速度で水蒸気を導入した。このようにして調製した試料を用い、30°C において固定床流通型反応装置でホルムアルデヒド吸着実験を行った。試料 0.05 g を直径 8 mm 長さ 40 mm の反応管に充填し、湿度 0% と 25% のホルムアルデヒド標準ガスを 100 ml/min で流通させた。反応管の出口ガス濃度を測定し、破過曲線を求めた。

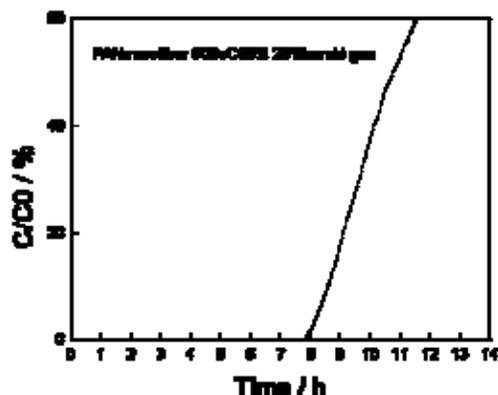


図 45 湿度 25%ホルムアルデヒド

図 45 に、湿度 25% で測定した、作製した PAN nanofiber のホルムアルデヒド 11 ppm に対する吸着特性を示す。乾燥したホルムアルデヒドのほうがより PAN nanofiber に多く吸着することが明らかとなった。

### 3-13 応用(11) 極細 CNF を高効率熱流送材の開発: ナノ流体用 CNF (九州大学先導研グループ 持田・尹サブグループ)

#### 研究概要と目的:

熱流送システムの革新的な材料としてナノ流体が関心を集めている。米国の S.U.S. Choi 博士が発見したナノ流体は、流体媒質の中に 1 wt% 以下のナノ物質を添加・分散することにより、30% 以上熱伝導度の向上が期待できる。分散質は、40 nm 以下のサイズの金属、金属酸化物及びカーボンナノチューブ (CNT) 等が使われている。こうしたナノ流体は、その実現と共に、自動車ラジエーターの媒体、冷却ポンプ媒体等に応用が期待されている。本研究では、調製した極細 CNF を分散したナノ流体の物性を CNT ナノ流体と比較し、CNT より高熱伝導度を実現することを目的とした。

#### 研究実施内容と成果:

図 46 に 3 種の極細 CNF の 0.5% 分散によるナノ流体の分散状態とナノ流体の熱伝導性を示した。CNF は分散性を向上させるため、特別な表面酸化を行った。熱伝導性は、繊維径が細いほど高く、添加量と直線的な関係を示した。特に、モデル物質である、8 nm 繊維径の CNT より 2 倍以上の熱伝導性を示し、実用化の可能性を示した。

## A Novel Nanofiller for Nanofluid Applications

Small, Volume 3, Issue 7, Date: July 2, 2007, Pages: 1209-1213

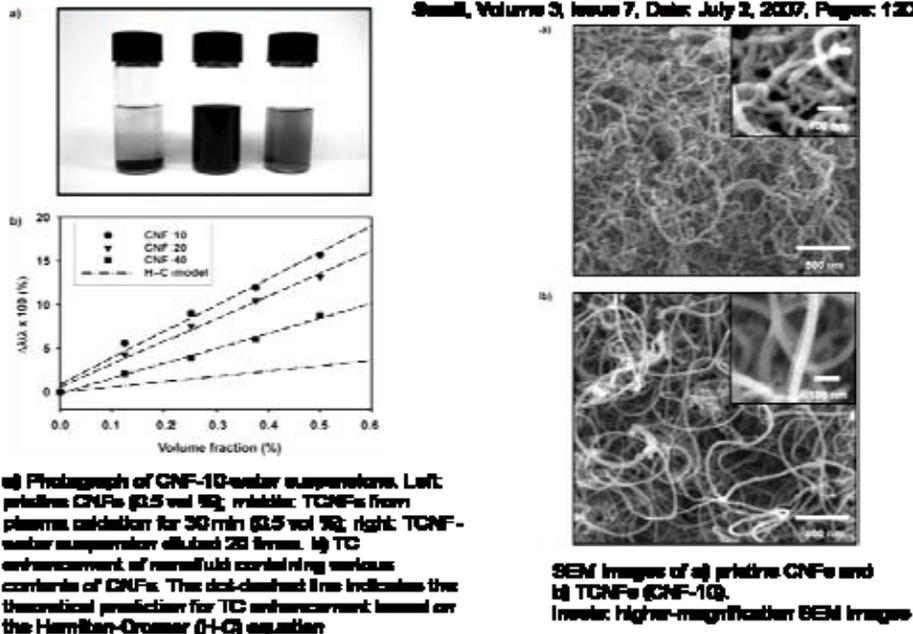


図 46 極細 CNF の分散によるナノ流体の形成と熱伝導特性 (Small, 3, 1209-1213 (2007).)

### 3-14 応用(12) CNF のセラミック複合材への適用: CNF の添加によるマグネシア煉瓦強度向上研究

(九州大学先導研グループ 持田・尹サブグループ)

#### 研究概要と目的:

高熱断熱材として使われているマグネシア煉瓦は、延伸率を保つために天然黒鉛類の炭素材を 1~5 wt% 添加する。しかし、天然黒鉛の添加によって断熱性が悪くなり、延伸率を保ちながら断熱性を維持することが望まれる。本研究では、こうした目的を達成するために、CNF 又は CNT を 1~5 wt% 添加したマグネシア煉瓦を作り、その延伸率と強度の変化を黒崎播磨(株)と共同で調べた。

#### 研究実施内容と成果:

図 47 に 3 種の単層 CNT (SWNT)、多層 CNT (MWNT) (本研究グループ製造)、および極細 CNF を適量添加したマグネシア煉瓦の強度-延伸率の変化を示した。図に示すように、繊維状ナノ炭素の添加によって延伸率は大幅に浄化することが確認できた。特に、MWNT を添加すると延伸率と共に強度が非常に向上することが確認でき、現在大量の試料を作成し、実際煉瓦による実証試験を行っている。今後、1%程度の添加によって同一効果が得られれば、実用化も可能であると期待できる。

	サンプル量(g)	CNT含有量(wt%)	備考
KNF-MgO-001	70	5~7	CNT-MgO-001と同一条件で調製 単層/二層CNT
KNF-MgO-003	70	測定中(2~5推定)	多層CNT
KNF-MgO-004	70	測定中(5~10推定)	Herringbone 極細CNT(直径5-10nm)

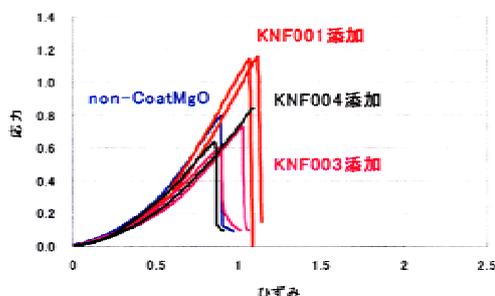


Fig.2-1 応力-ひずみ曲線(700°C還元焼成後)

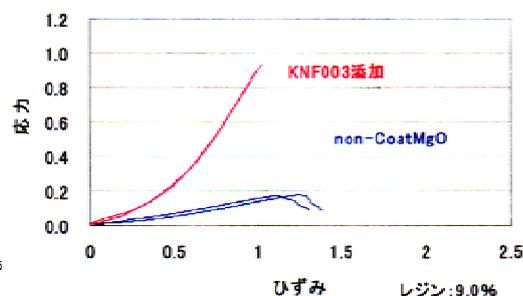


Fig.3-2 応力-ひずみ曲線(1400°C還元焼成後)

図 47 3種の繊維状ナノ炭素を添加したマグネシア煉瓦の強度-延伸率の変化

#### 4.研究参加者

(A) 先導研グループ

持田 サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
○持田 勲	九州大学産学 連携センター	特任教授	研究総括、ナノ炭素 触媒の設計・解析	H14,11~H20,3	研究代表者
○洪 聖和	科学技術振興 機構	博士研究員	TEM によるナノ構造 分析	H15,4~H20,3	継続使用
○宋 燕		研究員	De-H <sub>2</sub> O とシックハウ スガス	H16,4~H17,8	8月から九大所 属
○白濱 升章	九州大学産学 連携センター	博士研究員	DeSO <sub>x</sub> 、DeNO <sub>x</sub>	H15,4~H20,3	九大雇用
○黒田	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員	DeSO <sub>x</sub>	H15,4~H17,3	九大雇用
○全 文錫	九州大学総合 理工学府	D1	燃料電池	H19,4~H20,3	進学
○柳 承鎬	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員	燃料電池	H16,4~H18,3	九大雇用
○杉本 理恵	科学技術振興	研究補助員	総合事務と研究補助	H15,4~H20,3	継続使用

○林 成輝	科学技術振興 機構	博士研究員	燃料電池、CNF 合 成、FED 用 CNF 研究	H15,4~H20,3	継続使用
○喬 文明	九州大学	博士研究員	脱硫・脱硝研究	H17,4~H18,3	九大雇用
○白鳥 菜々子	科学技術振興 機構	技術員	シックハウスガス吸 着、FED 用 CNF 研究	H17,4~H20,3	継続使用
○李 真九	九州大学産学 連携センター	博士研究員	脱硫・脱窒素研究	H18,8~H20,3	継続使用

辻 サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
○辻 正治	九州大学先導 物質化学研究 所	教授	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H15,4~H20,3	ハルピン師範 大学派遣
○吾郷 浩樹	九州大学先導 物質化学研究 所	助教授	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H15,4~H20,3	
○辻 剛志	九州大学先導 物質化学研究 所	助手	ナノ炭素触媒の合成 と形態制御	H15,4~H20,3	
○張 旭	九州大学先導 物質化学研究 所	訪問教授	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H18,4~H18,9	
○江 鵬	九州大学先導 物質化学研究 所	外国人客員 助教授	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H19,4~H19,6	
○石神 直樹	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H17,4~H20,3	
○吉原 直記	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H18,4~H20,3	
○上原 直保	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H17,4~H18,3	
○久保川雅俊	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 電気化学特性評価	H17,4~H18,3	
○品川 直嗣	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H17,4~H19,3	
○仙田 慎	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素による NO <sub>x</sub> の分解処理	H18,4~H19,9	
○今本 健太	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H18,4~H20,3	
○白石 祐介	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H18,4~H20,3	

○矢野 隆斗	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 電気化学特性評価	H18,4~H20,3	
○植山 大輔	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素担持触媒の 合成と応用	H19,4~H20,3	
○加茂 直大	九州大学総合 理工学府	大学院生	ナノ炭素による NO <sub>x</sub> の分解処理	H19,4~H20,3	

光来 サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
光来 要三	九州大学先導 物質化学研究 所	助教授	脱硫、脱硝評価	H15,4~H20,3	
三谷 諭	九州大学先導 物質化学研究 所	博士研究員	CNF 析出と構造解 析	H19,4~H20,3	九大雇用
小椋 学	九州大学総合 理工学府	M2	脱硫活性試験	H19,4~H20,3	
中尾 進	九州大学総合 理工学府	M2	脱硫活性試験	H19,4~H20,3	

ティーマン サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
○ティーマン テイス	九州大学 先導物質化学 研究所	助教授	ナノ炭素触媒の応用	H17,4~H20,3	
山本 恭子	九州大学総合 理工学府	大学院生	有機反応	H18,4~H19,3	
大学院生	九州大学総合 理工学府	M1	有機反応	H19,4~H20,3	

研究グループ名： 本山 サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
本山 幸弘	九州大学先導 物質化学研究 所	助教授	金属担持触媒の応 用	H17,4~H20,3	
高崎 幹大	九州大学総合 理工学府	D2	金属担持触媒の調 整・水素化反応	H17,4~H20,3	
土谷 和寛	九州大学総合 理工学府	D1	金属担持触媒によ る反応開発	H16,4~H17,3	

東 賢志	九州大学総合 理工学府	M2	金属担持触媒の調 整・解析	H17,4~H19,3	
大学院生	九州大学総合 理工学府	M1	金属担持触媒の調 整・反応開発	H19,4~H20,3	

尹サブグループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
○尹 聖昊	九州大学先導 物質化学研究 所	教授	ナノ炭素触媒の合成	H14,11~H20,3	
全 文錫	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員		H16,4~H17,3	持田グループ に移動
林 成華	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員	ナノ炭素触媒の試料 提供	H15,4~H18,3	研究員(九大 雇用)
張 相敏	九州大学総合 理工学府	D1	ナノ炭素触媒の試料 提供	H18,10~H20,3	進学
Pang Weiwei	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員	CNF 複合体の研究	H17,4~H19,12	研究員(九大 雇用)
Lui Tao	九州大学先導 物質化学研究 所	研究員	電池用炭素の製造	H17,4~H20,3	研究員(九大 雇用)
金 泰坤	九州大学総合 理工学府	D1	キャパシタの研究	H18,10~H20,3	進学

(B) 九大物質研グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
○佐々木 一成	九州大学大学 院工学研究院・ 九州大学水素 利用技術研究セ ンター	教授	ナノ炭素材料を用い た燃料電池用触媒開 発	H14,11~H19,3	研究代表者
古川 敦史	九州大学大学 院総合理工学 研究府	修士課程2年	燃料電池用 触媒の 調製	H14,11~H15,3	修士課程修了
田中 修平	九州大学大学院 総合理工学研究	修士課程2年	燃料電池用触媒のコ	H14,11~H16,3	修士課程修了

進矢 憲司	府 九州大学大学院総合理工学研究府	修士課程2年	ロイドプロセッシング ナノ炭素材料を用いた燃料電池電極触媒の調製と電気化学評価	H15,4~H17,3	修士課程修了
高田 康平	九州大学大学院総合理工学研究府	修士課程2年	炭素ナノ材料を用いた燃料電池電極触媒の調製法と電気化学特性に関する研究	H16,4~H18,3	修士課程修了
伊藤 衡平	九州大学大学院工学研究院	助教授	燃料電池の電気化学特性の解析	H18,4~H19,3	
白鳥 祐介	九州大学大学院工学研究院	助手	燃料電池の電気化学測定評価	H18,4~H19,3	
大嶋 敏宏	九州大学大学院工学研究院	技術職員	燃料電池の実験評価手法の最適化研究	H18,4~H19,3	
的場 武	九州大学大学院工学研究院	技術職員	燃料電池測定方法の最適化研究	H18,4~H19,3	
周 致霆	九州大学大学院工学研究院	COE 学術研究員	微細構造観察評価	H18,4~H19,3	
野田 志雲	九州大学大学院工学研究院	技術補佐員	電池作製条件の最適化研究	H18,4~H19,3	
修士課程学生	九州大学大学院工学府	修士課程1年	CNF 担持 PEFC 電極触媒の電気化学	H18,4~H19,3	

(C)産総研グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
横川 清志	産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター水素脆化評価研究チーム	主幹研究員	CNF および担持触媒の構造解析	H15.4~H20.3	研究代表者
福山 誠司	同上	チーム長	CNF の表面観察	H16.4~H20.3	
安 白	同上	主任研究員	CNF および担持触媒の表面構造	H15.4~H20.3	

(D) 事業団が雇用し派遣する研究員等

氏名	現職	派遣先	担当する研究項目	参加時期	備考
○洪 聖和	博士研究員	九大産学連携センター	ナノ炭素の分析	H15,4 - H20.3	継続使用
○宋 燕	博士研究員	九大先導物質化学研究所	DeSOx, De-H2O	H15,4 - H16.7	帰国
○文 矛	博士研究員	産総研(中国)	触媒担持 CNF の STM 解析	H15,8 - H18,7	産総研雇用
○杉本 理恵	研究補助員	九大産学連携センター	総合事務・研究補助	H15,4 - H20.3	継続使用
○林 成燁	博士研究員	九大産学連携センター	CNF 合成、燃料電池の研究	H15,4 - H20.3	継続使用
○白鳥 菜々子	技術員	九大産学連携センター	シックハウスガス・FED 用 CNF 研究	H15,4 - H20.3	継続使用

5. 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Rhee Chung-Kyun(韓国忠南国立大学、教授)	CNF を利用した燃料電池触媒の電気化学的解析	九州大学先導研	平成18年8月1日~9日 平成18年12月13日~20日
Yang Kapseung(韓国全南国立大学、教授)	電界紡糸 PAN ナノ繊維に関するセミナーと研究打ち合わせ	九大先導研	平成19年2月7日~9日

6. 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内誌 3 件、国際誌 61 件) 【JST が Acknowledge されているもののみ】  
[国内誌 3 件]

1. マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御, 九州大学大学院総合理工学報告, 27, No. 2. pp. 219-228 (2005).  
辻 正治, 橋本昌幸, 西澤 幸, 久保川雅俊, 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 引野幸枝, 尹 聖昊, 持田 勲
2. 辻 正治, 橋本昌幸, 西澤 幸, 久保川雅俊, 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 引野幸枝, 尹 聖昊, 持田 勲 “マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御” 九州大学大学院総合理工学報告, 27, No. 2. pp. 219-228 (2005).
3. 吾郷浩樹 “単層カーボンナノチューブの集積化成長と構造制御” ナノ学会誌, 4, No. 1, 9-15 (2005).

[国際誌 61 件]

1. Preparation of microporous carbon nanospheres

- Carbon*, 41, 1652–1654(2003)  
S. I. Lee, S. H. Yoon, C. W. Park, Y. Korai, I. Mochida
2. Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries ,  
CARBON 42 (1): 21–32 2004  
Yoon SH, Park CW, Yang HJ, et al.
  3. Preparation of highly crystalline nanofibers on Fe and Fe–Ni catalysts with a variety of graphene plane alignments,  
CARBON 42 (3): 591–597 2004  
Tanaka A, Yoon SH, Mochida I,
  4. Surface modification of carbon nanofiber with high degree of graphitization  
J PHYS CHEM B 108 (5): 1533–1536 FEB 5 2004,  
Lim S, Yoon SH, Mochida I, et al.
  5. Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride  
*Carbon*, 42, 1327–1331 , 2004  
W. M. Qiao, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, S. Inoue, T. Sakurai and T. Shimohara
  6. High yield preparation of tubular carbon nanofibers over supported Co–Mo catalysts”  
*Carbon*, 42, 1279–1283, 2004  
Seongyop Lim, Atsushi Shimizu, Seong–Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida
  7. Formation of fine Fe–Ni particles for the non–supported catalytic synthesis of uniform carbon nanofibers”  
*Carbon*, 42, 1291–1298, 2004  
Atsushi Tanaka, Seong–Ho Yoon and Isao Mochida
  8. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor “  
*Journal of Power Sources*, 133, 298–301,2004  
Satoshi Mitani, Sang–Ick Lee, Seong–Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida
  9. Surface Control of Activated Carbon Fiber by Growth of Carbon Nanofiber”  
*Langmuir*, 20(13), 5559 – 5563, 2004  
Seongyop Lim, Seong–Ho Yoon, Yoshiki Shimizu, Hangi Jung, and Isao Mochida
  10. KOH activation of carbon nanofibers”  
*Carbon*, 42, 1723–1729, 2004  
Seong–Ho Yoon, Seongyop Lim, Yan Song, Yasunori Ota, Wenming Qiao, Atsushi Tanaka and Isao Mochida
  11. Selective synthesis of thin carbon nanofibers: I. Over nickel–iron alloys supported on carbon black”  
*Carbon*, 42, 1765–1781, 2004  
Seongyop Lim, Seong–Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida
  12. Selective synthesis of thin carbon nanofibers: II. Over nickel–iron of nanoparticles prepared through burning of support”,  
CARBON 42 (8–9): 1773–1781 2004, Lim S, Yoon SH, Mochida I
  13. Preparation of spherical activated carbon with high electric double–layer capacitance”  
*Carbon*, 42 (11): 2332–2334, 2004.  
Sang–Ick Lee, Satoshi Mitani, Seong–Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida
  14. Carbon nano–rod as a structural unit of carbon nanofibers”,  
*Carbon*, 43, 2004, pp 3087–3095,  
S.–H. Yoon, S. Lim, S.–h. Hong, I. Mochida, B. An, K. Yokogawa
  15. Electric double–layer capacitance of microporous carbon nano spheres prepared through precipitation of aromatic resin pitch”,

- Journal of Power Sources*, 139, 379–383, 2005  
Sang-Ick Lee, Satoshi Mitani, Chul Wan Park, Seong-Ho Yoon, Yoza Korai and Isao Mochida
16. The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode”  
*Journal of Power Sources*, 143, 256–264, 2005  
Bui Thi Hang, Minato Eashira, Izumi Watanabe, Shigeto Okada, Jun-Ichi Yamaki, Seong-Ho Yoon and Isao Mochida
  17. A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers”  
Seong-Ho Yoon, Seongyop Lim, Seong-hwa Hong, Wenming Qiao, D. Duayne Whitehurst, Isao Mochida, Bei An and Kiyoshi Yokogawa  
*Carbon*, 43, 2005, Pages 1828–1838.
  18. The electrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes”,  
Bui Thi Hang, Tomonori Watanabe, Minato Eashira, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki, Satoshi Hata, Seong-Ho Yoon and Isao Mochida  
JOURNAL OF POWER SOURCES 143,256–264,2005
  19. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor”,  
*Journal of Power Sources*, 133, 298–301, 2004  
Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Yoza Korai and Isao Mochida
  20. Preparation of PVC pitch from waste pipe”,  
*Carbon*, 43, 2022–2025, 2005,  
W.M. Qiao, Y. Song, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida and O. Katou,
  21. Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures”,  
NEW CARBON MATERIALS 20 (3): 198–204 SEP 2005,  
Qiao WM, Song Y, Yoon SH, Mochida I
  22. The electrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes”,  
JOURNAL OF POWER SOURCES 150: 261–271 OCT 4 2005,  
Hang BT, Watanabe T, Eashira M, Okada S, Yamaki J, Hata S, Yoon SH, Mochida I
  23. Activation of coal tar derived needle coke with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor”,  
CARBON 43 (14): 2960–2967 NOV 2005,  
Mitani S, Lee SL, Saito K, Yoon SH, Korai Y, Mochida I
  24. Development of carbon precursor from bamboo tar”,  
Qiao WM, Song Y, Huda M, Zhang X, Yoon SH, Mochida I, Katou O, Hayashi H, Kawamoto K ,  
CARBON 43 (14): 3021–3025 NOV 2005
  25. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor”,  
CARBON 43 (13): 2730–2736 NOV 2005,  
Jang J, Bae J, Choi M, Yoon SH
  26. Toluene adsorption on various activated carbons with different pore structures”,  
NEW CARBON MATERIALS 20 (4): 294–298 DEC 2005,  
Song Y, Qiao WR, Yoon SH, Mochida I
  27. Carbon fibers and films based on biomass resins”,  
ENERGY & FUELS 19 (6): 2576–2582 NOV–DEC 2005,  
Qiao WM, Huda M, Song Y, Yoon SH, Korai Y, Mochida I, Katou O, Hayashi H, Kawamoto K
  28. Toluene adsorption on various activated carbons with different pore structures”,  
NEW CARBON MATERIALS 20 (4): 294–298 DEC 2005

- Song Y, Qiao WR, Yoon SH, Mochida I
29. Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process”,  
CARBON 44 (1): 187–190 JAN 2006,  
Qiao WM, Song Y, Lim SY, Hong SH, Yoon SH, Mochida I, Imaoka T
  30. Capacitance and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adsorption in the pores of activated carbon fibers”,  
APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING 82 (4), 647–652, 2006  
Lee SI, Mitani S, Yoon SH, Choi KH, Korai Y, Saito K, Mochida I
  31. Selective synthesis of carbon nanofibers with various structures through the catalytic pyrolysis of ethylene”,  
NEW CARBON MATERIALS 21 (1): 30–35 MAR 2006  
Song Y, Qiao WM, Yoon SH, Mochida I
  32. Development of Mesophase Pitch Derived Mesoporous Carbons through a Commercially Nanosized Template,  
Langmuir, 22(8), 3791 – 3797, 2006  
W. M. Qiao, Y. Song, S. H. Hong, S. Y. Lim, S.-H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida
  33. Carbonization of waste PVC to develop porous carbon material without further activation”,  
WASTE MANAGEMENT 26 (6): 592–598 2006  
Qiao WM, Song Y, Yoon SH, Mochida I.
  34. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC”,  
Qiao WM, Yoon SH, Mochida I,  
ENERGY & FUELS 20 (4): 1680–1684 JUL 19 2006
  35. <sup>11</sup>B NMR study of the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anion in activated carbons at various stages of charge of EDLCs in organic electrolyte”,  
*Carbon, Volume 44, Issue 12, October 2006, Pages 2578–2586*  
Sang-Ick Lee, Koji Saito, Koji Kaneshashi, Moriaki Hatakeyama, Satoshi Mitani, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida
  36. “Electrochemical Capacitances of Well-Defined Carbon Surfaces”,  
Taegon Kim, Seongyop Lim, Kihyun Kwon, Seong-Hwa Hong, Wenming Qiao, Choong Kyun Rhee, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida, Langmuir, 22 (22), 9086 –9088, 2006.
  37. “Highly-dispersed and size-controlled ruthenium nanoparticles on carbon nanofibers: Preparation, characterization, and catalysis”, Motoyama Y, Takasaki M, Higashi K, Yoon SH, Mochida I, Nagashima H  
CHEMISTRY LETTERS 35 (8): 876–877 AUG 5 2006
  38. Adsorption rate of ethanol on activated carbon fiber”,  
Saha BB, El-Sharkawy II, Chakraborty A, Koyama S, Yoon SH, Ng KC  
JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA 51 (5): 1587–1592 SEP 14 2006
  39. Carbon nanofibers with radially oriented channels  
Carbon, Volume 45, Issue 1, January 2007, Pages 173–179  
Seongyop Lim, Seong-hwa Hong, Wenming Qiao, D. Duayne Whitehurst, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Bei An and Kiyoshi Yokogawa
  40. T. Tsuji, T. Higuchi, and M. Tsuji “Laser-induced structural conversions of silver nanoparticles in water — Formation of nanorods and nanoprisms —” Chemistry Letters, 34, No. 4, 476–477 (2005).
  41. T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji “Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: Influence of solvent on composition of prepared nanoparticles” Applied Surface Science, 243, No. 1–4, 216–221 (2005).
  42. H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito. M. Yumura, and M. Tsuji “CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy” J. Phys. Chem. B, 109, No. 20, 10035–10041 (2005).

43. H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, and M. Tsuji "Growth of single-wall carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface" *Chem. Phys. Lett.*, 408, No. 4-6, 433-438 (2005).
44. M. Tsuji, N. Miyamae, K. Matsumoto, S. Hikino, and T. Tsuji "Rapid formation of novel Au core-Ag shell nanostructures by a microwave-polyol method" *Chemistry Letters*, 34, No. 11, 1518-1519 (2005).
45. M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji, and H. Kawazumi "Rapid synthesis of gold nanostructures by a microwave-polyol method with the assistance of  $C_n$ TAB ( $n = 10, 12, 14, 16$ ) or  $C_{16}$ PC" *Materials Letters*, 59, No. 29-30, 3856-3860 (2005).
46. M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, M. Kubokawa, N. Miyamae, and T. Tsuji "Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method" *Materials Letters*, 60, No. 6, 834-838 (2006).
47. S. Mitani, S. Lee, K. Saito, Y. Korai, I. Mochida  
Contrast structure and EDLC performance of activated spherical carbons with medium and large surface areas  
*Electrochimica Acta*, 51, 2006, 5487-5493
48. Sasaki et al., Chou et al., 4th International Symp. Proton Conducting Membrane Fuel Cells, Electrochemistry Society, PV 2004-21
49. M. Watanabe, S. Mataka, T. Thiemann, *Steroids*, 2005, 70, 856 - 866., Benzothieno and benzofurano annelated estranes (on-line June 2005) [Sub-topic 1]
50. T. Thiemann, *J. Chem. Res.*, 2007, 336 - 341. Title: Solventless Wittig reactions with fluorinated Benzaldehydes (June 2007) [This paper is about making starting materials needed for the work with fluorinated cinnamyl alcohols]
51. H. Ago, N. Uehara, K. Ikeda, R. Ohdo, K. Nakamura, and M. Tsuji  
Synthesis of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with controllable density and polarized Raman spectroscopy" *Chemical Physics Letters*, 421, No. 4-6, 399-403 (2006).
52. A. Nakamura, T. Tomikawa, M. Watanabe, Y. Hamanaka, Y. Saito, and H. Ago  
"Nonlinear optical response and relaxation dynamics in double-walled carbon nanotubes" *J. Luminescence*, 119-120, 8-12 (2006).
53. M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, and M. Nishio  
Crystal structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by microwave-polyol method" *Crystal Growth & Design*, 6, No. 8, 1801-1807 (2006).
54. T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, and M. Tsuji  
Laser-induced morphology changes of silver colloids prepared by laser ablation in water: Enhancement of anisotropic shape conversions by chloride ions" *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 183, No. 3, 297-303 (2006).
55. X. Zhang, H. Xie, M. Fujii, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Ago, H. Abe, and T. Shimizu  
Experimental study on thermal characteristics of suspended platinum nanofilm sensors" *Int. J. Heat Mass Transfer*, 49, No. 21-22, 3879-3883 (2006).
55. H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, A. Tanaka, N. Tomonaga, and T. Setoguchi  
Gas-analysis of CVD process of for high-yield growth of single- and double-walled carbon nanotubes over supported catalysts" *Carbon*, 144, No. 14, 2912-2918 (2006).
56. H. Ago, E. Uchimura, T. Saito, S. Ohshima, N. Ishigami, M. Tsuji, M. Yumura, and M. Miyake  
Mechanical immobilization of HeLa cells on aligned carbon nanotube array" *Materials Letters*, 60, No. 29-30, 3851-3854 (2006).
57. M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M.-S. Jun, S. Hong, S. Lim, S.-H. Yoon, and I. Mochida

- Fast preparation of PtRu catalysts supported on carbon nano-fibers by microwave-polyol method and their application to fuel cell” Langmuir, 23, No. 2, 387-390 (2007).
58. M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, and X. Zhang  
Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 293, No. 2-3, 185-194 (2007).
  59. M. Tsuji, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, and X. Zhang  
Rapid preparation of silver nanorods and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt catalyst and polyvinylpyrrolidone” Crystal Growth & Design, 7, No. 2, 311-320 (2007).
  60. M. Tsuji, M. Kawahara, M. Senda, and K. Noda  
Efficient conversion of NO<sub>2</sub> into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> and into N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in air by 172 nm Xe<sub>2</sub> excimer lamp at atmospheric pressure” Chemistry Letters, 36, No. 3, 376-377 (2007).
  61. H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, N. Uehara, K. Ikeda, and M. Tsuji  
Competition and corporation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire” Applied Physics Letters, 90, No. 12, 123112 (3 pages) (2007).

**(2)その他の著作物** (総説、書籍など 7件)

1. 吾郷浩樹 “SWNT の可視化とキャラクタリゼーション” 化学(化学同人), “注目の論文”, **61**(7), 61-62 (2006.7).
2. 吾郷浩樹 “カーボンナノチューブの合成と応用” 機械の研究(養賢堂), **58**(8), 841-848 (2006.8).
3. 辻 正治 “マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と応用” 月刊「化学工業」[特集] ナノテク材料の実用化と応用, **57**, No. 11, 814-820. (2006.11).
4. 佐々木一成、燃料電池:無機材料技術の現状と将来展望、耐火物、2007年1月
5. 佐々木一成、“固体高分子形燃料電池用高活性電極の開発”、高分子、52[5]329(2003)
6. 佐々木一成、“燃料電池電極触媒のナノ構造制御”、p.124-126、図解燃料電池のすべて、本間琢也監修、工業調査会、2003
7. 佐々木一成、燃料電池:無機材料技術の現状と将来展望、耐火物、2007年1月

**(3)学会発表**(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 18 件、国際会議 7 件)

《発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日等》

1. 辻 正治, 西澤 幸, 松本貴生, 辻 剛志  
マイクロ波-ポリオール法による銀ナノ材料の作製  
ナノ学会第3回大会, 2005/5/8, 仙台市民会館
2. 辻 正治  
マイクロ波を用いた金属ナノ粒子の迅速合成と形態制御  
「ナノ材料と電気化学 -ナノ空間構築による反応制御を目指して-」  
第45回電気化学セミナー, 2005/7/21, 阪大中之島センター
3. 吾郷浩樹  
インクジェットを用いたカーボンナノチューブ・金属ナノ粒子のパターニング  
技術情報協会講習会、「インクジェット技術における光学・電子部品への応用と現状」2005/8/26-27, 東京
4. 吾郷浩樹  
カーボンナノチューブ -成長機構とマイクロスケールでの応用-

- 九州電子顕微鏡技術研究会, 2005/8/27, 福岡
5. 辻 剛志  
液中レーザーアブレーションによる貴金属ナノ構造体の創製  
多元技術融合光プロセス研究会 次世代産業に期待されるレーザープロセス:ナノ構造  
の創製 2005/9/26, 東京江戸川橋、光協会会議室
  6. 吾郷浩樹  
カーボンナノチューブの成長と応用 – 構造制御と化学への応用を目指して –  
第 50 回日本顕微鏡学会シンポジウム, 2005/11/1, 福岡
  7. M. Tsuji  
Preparation of Metallic Nanomaterials under Microwave Irradiation in Solutions  
Sanken International Symposium 2006 on Advanced Science and Technology for  
Materials, Biology, and Information by Quantum Beams, 阪大産研、2006/2/9
  8. I. Mochida  
Molecular Approach to Solve the Behaviors of Electrolyte in the Capacitor Electrodes”, 3<sup>rd</sup>  
Japan-China-Korea Joint Symposium, 2005/6/30, Taejon, Korea
  9. Comments from a carbon chemist on carbon materials applied in the high temperature helium  
gas cooling nuclear reactor (HTGR)  
Isao Mochida  
4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen  
(China), November 10, 2006.
  10. 本山 幸弘 (九州大学)、Organometallic Views of Carbon-Supported Transition metal  
Nanoparticles,  
4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen  
(China), November 10, 2006.
  11. Proton Conducting Membrane Fuel Cells,  
Sasaki et al.,  
4th International Symp., Electrochemistry Society, PV 2004-21
  12. 佐々木一成、FCH 基盤技術懇談会 2007 年 8 月 9 日
  13. 佐々木一成、中国水素会議 2007 年 11 月 4 日
  14. 辻 正治、“マイクロ波照射下での金属ナノ微結晶の合成と成長機構” 第 5 回化学・材料研  
究セミナー、九大箱崎(2006 年 6 月 16 日)
  15. 辻 正治、“マイクロ波-ポリオール法による金属ナノ材料の迅速合成と応用” 新化学発展協  
会・新素材技術部会講演会、東京(2006 年 7 月 19 日)
  16. 辻 剛志、岡崎有起、辻 正治、“光照射による銀ナノ粒子の異方性形状転換”九重分光学  
関連夏季セミナー 2006 「分光の基礎と応用」大分県九重(2006 年 7 月 29 日)
  17. 吾郷浩樹、“単結晶表面での単層ナノチューブの配向成長とそのキャラクタリゼーション”応  
用物理学会シンポジウム、「カーボンナノチューブの最新動向」、滋賀(2006 年 8 月 29 日)
  18. 吾郷浩樹、“ナノカーボンなどの  $\pi$  電子系物質の物性と理論、CNT 合成とデバイス応用”炭  
素材料学会 第2回スキルアップセミナー、「ナノカーボンテクノロジーとエネルギーデバイ  
スの融合」、東京(2006 年 9 月 1 日)
  19. 吾郷浩樹、“単結晶表面によってプログラムされた単層カーボンナノチューブの配向成長”  
日本セラミックス協会 第 19 回秋季シンポジウム、山梨(2006 年 9 月 19 日)
  20. Masaharu Tsuji, Masatoshi Kubokawa, Ryuto Yano, Nobuhiro Miyamae, Takeshi Tsuji, S.H.  
Yoon, Seonghwa Hong, Mun-Suk Jun, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
“Fast Preparation of PtRu catalysts supported on carbon nano-fibers by microwave-polyol  
method and their application to fuel cell”,  
4th China-Japan-Korea Joint Symposium on ‘Carbon Materials to Save the Earth – Materials

and Devices for New Energies and Environmental Protection-’ Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, (2006年11月10日).

21. 辻 剛志、岡崎有起、仲西正孝、辻 正治 “液相レーザーアブレーションによる貴金属ナノ粒子の創製” レーザー学会学術講演会第27回年次大会, 宮崎(2007年1月18日)
22. 辻 正治、“マイクロ波照射下での金属ナノ微粒子の合成”、電磁場下における物質・生体の特異な振る舞いの解明とその応用研究会、分子研(2007年2月13日)
23. 吾郷浩樹、“カーボンナノチューブの精密合成と応用への展開”, 第3回日立ナノ解析技術セミナー、福岡(2007年3月9日)
24. 辻 剛志、岡崎有起、D. H. Thang、坪井泰之、辻 正治、“水中レーザーアブレーションによるナノ粒子生成過程の解析”、プラズマ・核融合学会、アブレーションプラズマに関する学理と応用の融合研究会、京大化研(2007年3月9日)
25. 辻 剛志、岡崎有起、辻 正治、“水中レーザーアブレーションで作製した銀ナノ粒子の表面物性と形態制御への応用”、日本物理学会、2007年春季大会依頼講演、(2007年3月19日)

② 口頭発表 (国内会議 35 件、国際会議 69 件)

【国内会議】

1. 沓屋秀生、光来要三  
カーボンナノファイバー/活性炭素繊維複合体の合成と排煙脱硫法の高活性化(九州大学)炭素材料学会、札幌、2006.12
2. 森下由佳・白浜升章・光来要三  
新規活性炭素繊維による低濃度 NO<sub>x</sub> の除去(九州大学)炭素材料学会、札幌、2006.12
3. 亀谷 潤・三谷 諭・水内和彦・光来要三  
低温処理炭の溶剤抽出による電気二重層容量の発現(九州大学・新日鉄化学)炭素材料学会、札幌、2006.12
4. Autumn symposium of the Chemical Society of Japan at the University of the Ryukyus, Naha, Okinawa (Nov. 2006) (oral)  
C - C coupling reactions with Pd doped on carbon materials
5. 山本恭子, 久保川雅俊, Thies Thiemann, 辻正治, 尹 聖昊, 持田勲(K. YAMAMOTO, T. THIEMANN, M. KUBOKAWA, M. TSUJI, S. H. YOON, I. MOCHIDA)
6. 安 白, 文 矛, 福山 誠司, 横川 清志, 尹 聖昊, 持田 勲:「炭素ナノ繊維および担持触媒の STM 観察」, 第66回応用物理学学術講演会, 徳島大学, 2005年9月9日.
7. 高崎幹大、本山幸弘、尹聖昊、持田勲、永島英夫、炭素ナノ繊維担持ルテニウムクラスター触媒による水素化反応: ポリエチレングリコールを用いた相分離システムによる簡便な触媒再利用法の開発、日本化学会第86春季年会、千葉、2006.
8. 進矢憲司、佐々木一成、草場一、寺岡靖剛、“炭素ナノ繊維を用いた PEFC 電極触媒の開発”、第45回電池討論会、京都、2004年11月27日.
9. 佐々木一成、“燃料電池:材料技術の現状と将来への展望”第43回工業物理化学講習会、2004年10月15日
10. 佐々木一成、固体高分子形燃料電池用電極触媒、材料技術研究協会講演会、2004年11月9日
11. 佐々木一成、“燃料電池の高性能化に向けた次世代材料開発”、燃料電池・水素エネルギー技術展 in 九州、2004年10月27日
12. 黒木貴士、佐々木一成、草場一、寺岡靖剛“酸化物半導体を用いた PEFC 電極触媒の開発” 第45回電池討論会、京都、2004年11月27日
13. 佐々木一成、“固体高分子形燃料電池電極触媒のナノ構造制御”、燃料電池材料研究会、東京2005年2月2日
14. 佐々木一成、進矢憲司、田中修平、黒木貴士、草場一、寺岡靖剛“Pt-Ti 合金系 PEFC 電極

- 触媒の開発”電気化学会第 72 回大会、2005 年 4 月 2 日
15. 佐々木一成ほか、FCDIC 2006 年 5 月 16 日
  16. 周 致霆ほか、固体イオニクス 2006 年 11 月 27 日
  17. 岡崎 有起, 辻 剛志, 樋口 貴紀, 辻 正治, レーザー光を用いたナノ構造体の新規作製法, レーザー学会第341回研究会「レーザーなど光応用」, 佐賀県立九州シンクロtron 光研究センター, 2005/11/17
  18. 岡崎有起, 辻 剛志, 樋口貴紀, 辻 正治, 光照射による銀ナノ粒子の形状制御 -イオンの影響の検討-, 2005 年光化学討論会, 2005/9/12-14, 福岡
  19. 辻 剛志, 岡崎有起, 辻 正治, 第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2006/1/7-9, 名城大学, 液中レーザーアブレーションのナノ秒時間分解画像・発光計測, 電気学会研究会 光・量子デバイス研究会, 2006/3/3 長崎大学
  20. 辻 正治, 宮前治広, 松本貴生, 引野幸枝, 辻 剛志, 張 旭, マイクロ波-ポリオール法による新規 Au/Ag コアシェル複合ナノ微粒子の合成, 日本化学会第 86 春季年会 2006/3/27, 日大理工船橋
  21. 吾郷浩樹, 上原直保, 池田賢一, 大堂良太, 中村和浩, 辻 正治, 単結晶基板の表面原子配列によってプログラムされた単層カーボンナノチューブの配向成長, 日本化学会第 86 春季年会 2006/3/27-30, 日大理工船橋
  22. 高崎幹大, 本山幸弘, 尹 聖昊, 持田 勲, 永島英夫(九大総理工・九大先導研), 炭素ナノ繊維担持ルテニウムクラスター触媒による水素化反応: ポリエチレングリコールを用いた相分離システムによる簡便な触媒再利用法の開発, 日本化学会第 86 春季年会 1D4-29 (日本大学 船橋キャンパス:3 月 27 日)
  23. 松本貴生, 西澤 幸, 久保川雅俊, 辻 剛志, 辻 正治, マイクロ波-ポリオール法による銀ナノロッド・ワイヤーの合成, 第5回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム 2005/11/2- 4, 産総研 つくばセンター
  24. 松本貴生, 西澤 幸, 宮前治広, 久保川 雅俊, 辻 剛志, 辻 正治, マイクロ波加熱下での PVP 保護 Ag ナノロッド・ナノワイヤーの迅速合成, 第 48 回放射線化学討論会2005, 10/12-14, 阪大中之島センター
  25. 吾郷浩樹, “カーボンナノチューブの精密合成と応用への展開”, 九州大学教育研究プログラム・教育研究拠点形成プロジェクト「溶媒可溶化カーボンナノチューブ」発表会 カーボンナノ材料研究会, 関西ナノテクノロジー推進会議 共催, 九大伊都(2006 年 6 月 1 日)
  26. 吉原直紀, 吾郷浩樹, 上原直保, 辻 正治, “ガス分析を通じた単層カーボンナノチューブの高収率合成”, 応用物理学会, 滋賀(2006 年 8 月 31 日)
  27. 品川直嗣, 吾郷浩樹, 石神直樹, 生田竜也, 高橋厚史, 辻 正治, “マイクロチップ中での単層カーボンナノチューブの誘電泳動”, 応用物理学会, 滋賀(2006 年 8 月 30 日)
  28. 岡崎有起, 辻 剛志, 辻 正治, “銀ナノ粒子の光誘起形状変化 -イオンによる促進効果の検討-”, 2006 年光化学討論会, 仙台(2006 年 9 月 10 日)
  29. 宮前治広, 西尾倫子, Lim Seongyop, 張 旭, 辻 正治, “多角形 Au ナノ微結晶をコアとした新規 Au-Ag 複合ナノ微粒子の合成”, 分子構造総合討論会 2006, 静岡, (2006 年 9 月 23 日)
  30. 西尾倫子, 宮前治広, 引野幸枝, 辻 正治, “マイクロ波-ポリオール法による金・銀コアシェルナノ微結晶の合成と成長機構第6回マイクロ波効果応用シンポジウム”, 大垣, (2006 年 11 月 3 日)
  31. 山本恭子, 久保川雅俊, Thiemann Thies, 辻 正治, 尹 聖昊, 持田 勲, “C-C coupling reactions with Pd doped on carbon materials”2006 年日本化学会西日本大会, 琉球大学, (2006 年 11 月 18 日)
  32. Kenta Imamoto, Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Ryota Ohdo, Naoyasu Uehara, Masaharu Tsuji “Competing Growth of Horizontally-Aligned SWNTs between Surface Atomic Arrangement

and Surface Steps on Sapphire” 第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学(2007 年 2 月 15 日)

33. 辻 正治、西尾倫子、宮前治広、林 成輝、“Au@Ag コアシェルナノ微結晶の成長における塩化物イオンの役割”、日本化学会第 87 春季年会、関西大学(2007 年 3 月 25 日)
34. 吉原直記、吾郷浩樹、辻 正治、“ガス分析を通じた担持触媒上での単層・二層カーボンナノチューブの成長メカニズム”、日本化学会第 87 春季年会、関西大学(2007 年 3 月 26 日)
35. 今本健太、吾郷浩樹、石神直樹、大堂良太、池田賢一、辻正治、“サファイア上での SWNT の配向成長における表面原子配列とステップの競合と協調”、春季第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学(2007 年 3 月 27 日)

#### [国際会議]

1. K.Tada, T.Enjoji, S.H.Yoon, Y.Korai, I.Mochida, A.Yasutake, M.Yoshikawa  
Reactor designed for continuous removal of SO<sub>2</sub> in flue gas over pitch-based activated carbon fiber, ACS, USA, 2003.3
2. T.Enjoji, N.Shirahama, S.H.Yoon, Y.Korai, I.Mochida, A.Yasutake, M.Yoshikawa  
Continuous removal of NO<sub>2</sub> into HNO<sub>3</sub> by pitch- and PAN-based activated carbon fiber, ACS, USA, 2003.3
3. Hidetake Hokazono, Yoshiki Shimizu, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida  
Improved Catalytic Performance of Carbon Nanofiber/Carbon Fiber Composites  
Carbon2004, USA, 2004
4. Hidetake Hokazono, Yoshiki Shimizu, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida (Kyushu Univ)  
Continuous Removal of SO<sub>2</sub> in Flue Gas over Pitch Based Activated Carbon Fibers  
Carbon2004, USA, 2004
5. YOSUKE MATSUYAMA, NORIAKI SHIRAHAMA, YOZO KORAI, ISAO MOCHIDA(Kyushu Univ)  
REMOVAL OF LOW CONCENTRATION NO<sub>x</sub> WITH ACTIVATED CARBONS,  
Carbon2004, USA, 2004
6. Rie Yamaguchi, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida  
PREPARATION AND CHARACTERIZATIONS OF CNFS WITH VERY DIFFERENT SURFACE AREAS  
Carbon2004, USA, 2004
7. Yoshinori Uozumi, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida  
Structure of activated carbon prepared by chemical activation  
Carbon2004, USA, 2004
8. 進矢憲司、佐々木一成、草場一、寺岡靖剛、“炭素ナノ繊維を用いた固体高分子形燃料電池電極触媒の開発”、第 41 回化学関連支部合同九州大会、2004 年 7 月 17 日  
K. Sasaki, “Nanostructured PEFC electrode catalysts using carbon nanofibers”, 2nd Japan-China-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth, Beppu, Japan, Sept. 8, 2004..
9. K. Shinya, K. Sasaki, H. Kusaba, Y. Teraoka, “PEFC Electrode Catalysts Supported on Carbon Nanofibers: Nanostructure and catalytic properties”, 206th Meeting Electrochem. Soc., Oct. 5, 2004.
10. Bai An, Lin Zhang, Mao Wen, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida, “Characterization of the PtRu-Supported Carbon Nanofibers by Scanning Tunneling Microscopy”, Proceedings of international symposium on carbon, 2005, Kyungju, South Korea.
11. T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, M. Tsuji, Light-induced Morphology Changes of Silver

- Colloids in Pure Water, The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, 2005/10.2-6, 東北大学、仙台
12. H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, R. Ohdo, N. Uehara, M. Shinagawa, N. Ishigami, M. Tsuji  
Aligned Growth of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes Programmed by Atomic Arrangement of Crystalline Surface, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2005/11/14-17, Omiya, Saitama
  13. M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, and T. Tsuji, Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires under Microwave Heating, PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii. 2005/12/15-20.
  14. H. Ago, N. Uehara, K. Ikeda, R. Ohdo, K. Nakamura, and M. Tsuji, Synthesis of Horizontally-Aligned SWNTs with Controllable Density on Sapphire Surface and their Polarized Raman Spectroscopy,
  15. Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Moriaki Hatakeyama, Koji Kanehashi, Koji Saito, Yozo Korai and Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Behavior of Electrolyte Ions under High Voltage in the Electric Double Layer Capacitor (EDLC) evaluated Multi Nuclear Magnetic Resonance  
Carbon2005, Korea, 2005.9
  16. Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Koji Saito, Yozo Korai and Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Influence of Optical Anisotropic of Cokes on Electric Field Activation  
Carbon2005, Korea, 2005.9
  17. Hiroko Noda, Masahiro Fukumori, Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Yozo Korai, Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Preparation of CNF grown ACF for electric double layer capacitor  
Carbon2005, Korea, 2005.9
  18. Masahiro Fukumori, Seogyop Lim, Yozo Korai, and Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Growth of Carbon nanofibers on Activated Carbon fibers  
Carbon2005, Korea, 2005.9
  19. Mitsuko Wada, Hidetaka Hokazono, Yuzo Korai, and Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Removal of SO<sub>x</sub> using Activated Carbon Fiber  
Carbon2005, Korea, 2005.9
  20. Hiroko Noda, Masahiro Fukumori, Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Yozo Korai, Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Preparation and Application of CNF grown on ACF for EDLC  
PACIFICHEM2005, USA, 2005
  21. Mitsuko Wada, Hidetaka Hokazono, Fukumori Masahiro, Yuzo Korai, Isao Mochida(Kyushu Univ)  
Enhanced De-SO<sub>x</sub> reactivity by the deposition of carbon nano-fibers on activated carbon fiber(CNF/ACF), PACIFICHEM2005, USA, 2005
  22. Y. Motoyama, M. Takasaki, K. Higashi, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima,  
CNF-Supported Ruthenium Catalysts: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties,  
3rd China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth, Daejeon (Korea), June 29-July 1, 2005.
  23. Jun Kametani, Hiroko Noda, Satoshi Mitani, Yozo Korai (Kyushu University)  
Composites of Mesophase Carbon Sphere and Carbon Nanofiber  
as Electrodes of Electric Double Layer Capacitor  
Carbon2006, UK, 2006.7

24. Hideo Kutsunoya, Mitsuko Wada, Masahiro Fukumori, Yozo Korai, Isao Mochida  
High activation of fuel gas De-SO<sub>x</sub> using carbon nano fiber/activated carbon fiber  
composites, Carbon2006, UK, 2006.7
25. Yuka Morishita, Yosuke Matsuyama, Noriaki Shirahama, Yozo Korai, Isao Mochida  
High Activity for the Removal of Low Concentration NO with ACF/CNF Composite  
Carbon2006, UK, 2006.7
26. Susumu NAKAO, Satoshi MITANI, Kazuhiko MIZUUCHI, and Yozo KORAI  
HIGH PERFORMANCE CARBON FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR WITH  
CONTROLLED OPTICAL TEXTURE BY THE ADDITION OF CARBON BLACK OR  
VAPOR GROWN CARBON FIBER  
ICAC2007, Kyoto, 2007.5
27. Gaku Ogura, Jun Kametani, Satoshi Mitani, Yozo Korai  
Preparation of Electrode Materials for EDLC with High Energy Density by Modification of  
Carbon Surface  
ICAC2007, Kyoto, 2007.5
28. Satoshi Mitani, Jun Kametani, Yozo Korai  
Optimization of activated carbon of electric double layer capacitor for negative or positive  
electrode with different properties  
ICAC2007, Kyoto, 2007.5
29. Susumu Nakao, Satoshi Mitani, Kazuhiko Mizuuchi, Yozo Korai  
Preparation of High Performance Carbon for EDLC by Controlling Optical Texture  
Carbon 2007, Seattle USA, 2007.7
30. Gaku Ogura, Jun Kametani, Satoshi Mitani, Yozo Korai  
Preparation of Electrode Materials for EDLC with High Energy Density by Modification of  
Carbon Surface  
Carbon 2007, Seattle USA, 2007.7
31. Masaharu Tsuji, Nobuhiro Miyamae, Seongyop Lim, Kousuke Kimura, Xu Zhang, Sachie  
Hikino, "Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-shell Nanoparticles  
Prepared by Microwave-polyol Method" The 40th Annual Microwave Power Symposium,  
Boston, USA, (2006年8月11日)
32. Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Naoyasu Uehara, Kazuhiro Nakamura, Ryota Ohdo, Kenta  
Imamoto, Ken-ichi Ikeda, Masaharu Tsuji, "Horizontally-aligned growth of single-walled  
carbon nanotubes programmed by atomic-arrangement of sapphire surfaces and their device  
application" 4th China-Japan-Korea Joint Symposium on 'Carbon Materials to Save the  
Earth - Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection-' Graduate  
School at Shenzhen, Tsinghua University, (2006年11月10日)
33. "Preparation of tubular carbon nanofibers with carbon black supported Co-Mo catalysts"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 2-3, 175  
A. Shimizu, A. Tanaka, S. Y. Lim, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida
34. "The segregation phenomena of non-supported Fe-Ni catalysts on the syntheses of CNFs"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 3-23, 153  
A. Tanaka, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida
35. "Catalytic effect of carbon nanofiber supported sulfide catalyst on the hydrodesulfurization"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 3-20, 193  
N. Kunisada, K. Choi, A. Tanaka, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida
36. "Preparation of thinner carbon nanofibers on Fe-Ni alloy of finer particles"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 3-20, 152  
S. Y. Lim, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida

37. "Application of carbon nanofibers in Field Emission Display",  
S-H Yoon, S-W Hong, I. Mochida, K-B Kim, and H-G Jung,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C071.
38. "The effect of fibrous dimension on the electric conductivity of polymer-based  
nano-composites",  
S-H Yoon, S-H Hong, I. Mochida, H-K Kim, and H-G Jung, W. Bae, J. Jang  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C069.
39. "Nano-structural Understandings on Carbon Nanofibers Based on Primary Structural  
Units",  
Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C066.
40. "Investigation on Formation of Thin Carbon Nanofibers over Bimetallic Ni catalysts  
Non-supported and Supported on CB",  
Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C067.
41. "Catalyst-Induced Carbon Nanofiber Assembly",  
Seongyop Lim\*, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C068.
42. "Understanding of catalytic performance of direct methanol fuel cell electrodes using  
gas-phase-synthesized carbon nanofibers",  
S-H Hong, S-H Yoon, M.-S. Jun, I. Mochida  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C077.
43. "Preparation of carbon nanofiber / carbon fiber composites and their catalytic performance",  
Hiratake Hokazono, Yoshiki Shimizu, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, L002.
44. "EDLC CAPACITANCE ON THE SPECIFIC EDGE AND BASAL PLANES OF CARBON  
NANOFIBERS",  
Wenming Qiao, Yan Song, Seongyop Lim, SeongHo Yoon, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, G023.
45. "Preparation and Characterizations of CNFs with very different Surface Area",  
Rie Yamaguchi, Seongyop Lim, Astushi Tanaka, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, Isao  
Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, C075.
46. "Multi-nuclei NMR study on behavior of organic electrolyte at charged and discharged states  
on activated carbon as an electrode for EDLC",  
Sang-Ick Lee, Koji Saito, Koji Kanehashi, Moriake Hatakeyama, Satoshi Mitani,  
Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, E025.
47. "D-NMR study on pores of the activated carbon fiber electrode for EDLC with inorganic

- electrolyte”,  
Sang-Ick Lee, Mitani Satoshi, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Koji Saito, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July  
2004, E027.
48. “Novel porous carbon nanofibers having radially oriented nano-sized tunnels”,  
Lim SY, Hong SH, Yoon SH, Mochida I  
ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 229: U859-U859  
064-FUEL Part 1, MAR 13 2005
  49. “Adsorption behavior of water vapor on various carbons  
Song Y, Qiao WM, Yoon SH, Mochida I  
ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 229: U851-U851  
007-FUEL Part 1, MAR 13 2005,
  50. “Development and formation mechanism of mesoporous carbons from mesophase pitch using  
movable template”,  
Qiao WM, Song Y, Lim SY, Hong SH, Yoon SH, Mochida I  
ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 229: U860-U860  
062-FUEL Part 1, MAR 13 2005
  51. “Control of surface properties of carbon nanofiber “  
Weiming Qiao, Seong-Yop Lim, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Tae-Gon  
Kim, Choong Kyun Rhee,  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22,  
SA-523
  52. “Removal of formaldehyde at low concentration using various activated carbon fibers”,  
Yan Song, Wenming Qiao, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22,  
SA-466
  53. “Surface area control of carbon nano-fibers by fibril assembly”,  
Seongyop Lim, Wei-Wei Pang, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22,  
SA-696
  54. “High Activation of Fuel Gas De-Sox Using Carbon Nanofibre / Activated Carbon Fibre  
Composites”,  
H. Katsunoya, M. Wada, M. Fukomori, Y. Korai and I. Mochida,  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22
  55. Post Activation of ACF to Enhance Its Desulphurisation Activity,  
Miftahul Huda, Weng Ming Qiao, S. H. Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida, Atsushi Tanaka,  
Akinori Yasutake  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22
  56. Preparation of Graphite-CNF Composites for the Anodic Materials of Li Secondary Battery,  
Sang-Min Chang, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, Tsuji Masaharu, Isao Mochida, Feiyu  
Kang, Kwangyoung Lee, Donghwan Kim:  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22
  57. High Activity for the Removal of Low Concentration NO with ACF/CNF Composite  
Yuka Morishita, Yosuke Matsuyama, Noriaki Shirahama, Yozo Korai, Isao Mochida  
Proceedings of International Symposium on Carbon, England, Aberdeen, 2006, July 16-22  
Capacitor behavior of various carbon materials: well-defined carbon nanofibers (CNFs) and  
well-controlled acetylene blacks (Abs)
  58. T.G. Kim, S.Y. Lim, K.H.Kwon C.H. Ham, C.K. Rhee, S.H. Yoon, I. Mochida

- 4<sup>th</sup> China–Japan–Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
59. Selective deep desulfurization of LCO with less hydrogen consumption  
Weiwei Pang, Jihn–Koo Lee, Seongyop Lim, Seong–Ho Yoon, Isao Mochida  
ACS Spring 2007 National Meeting, Mar. 25<sup>th</sup>~29<sup>th</sup>, 2007, Chicago McCormick Plaza
  60. Masaharu Tsuji, Nobuhiro Miyamae, Seongyop Lim, Kousuke Kimura, Xu Zhang, Sachie Hikino, “Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core–shell Nanoparticles Prepared by Microwave–polyol Method” The 40<sup>th</sup> Annual Microwave Power Symposium, Boston, USA, (2006年8月11日)
  61. Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Naoyasu Uehara, Kazuhiro Nakamura, Ryota Ohdo, Kenta Imamoto, Ken–ichi Ikeda, Masaharu Tsuji, “Horizontally–aligned growth of single–walled carbon nanotubes programmed by atomic–arrangement of sapphire surfaces and their device application” 4<sup>th</sup> China–Japan–Korea Joint Symposium on ‘Carbon Materials to Save the Earth – Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection–’ Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, (2006年11月10日)
  62. Direct Synthesis and Structural Analysis of N–Doped Carbon Nanofibers  
Seongyop Lim, Seong–Ho Yoon, Isao Mochida  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  63. Capacitance Behaviors of Acetylene Black Series with Changes of Graphitization Degree  
Taegon Kim, Hyung–Kuk Kim, Seongyop Lim, Masaharu Tsuji, Isao Mochida, Seong–Ho Yoon  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  64. Effect of Carbon Surface Structure for Enhancement of Pseudo–Capacitance: RuO<sub>2</sub> on CNFs  
Taegon Kim, Hyung–Kuk Kim, Seongyop Lim, Yukihiro Motoyama, Masaharu Tsuji, Isao Mochida,  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  65. Preparation of Si–CNF Composites for the Anodic Materials of Li Secondary Battery  
Sang–Min Jang, Masaharu Tsuji, Isao Mochida, Seong–Ho Yoon  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  66. Preparation of Graphitized p–CNFs for Anode Materials of Li–Ion Battery  
Sang–Min Jang, Taegon Kim, Masaharu Tsuji, Isao Mochida, Seong–Ho Yoon  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  67. Removal of Formaldehyde with Activated Carbon Nanofiber Delivered from Electrospun PAN–CNF  
Nanako Shiratori, Seong–Ho Yoon, Isao Mochida  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  68. Anodic Performance of Some Kinds of Biomass Derived Carbons  
Tao Liu, Rui Y. Luo, Seong–Ho Yoon, Sang–Min Jang, Isao Mochida  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20
  69. Preparation of Silica Tubular Nano–Structure with High Surface Area  
Watanabe Naoki, Seongyop Lim, Seong–Ho Yoon, Isao Mochida  
Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15–20

③ ポスター発表 (国内会議 55 件、国際会議 60 件)

[国内会議]

1. 河野 博光・光来 要三\* (九大院・総理工・九大・先導物質科学研\*), “Co 系触媒により製造したカーボンナノファイバーの製造とその構造”, 第 32 回炭素材料学会年会 (12 月・長野)
2. 野田 博子・光来 要三\* (九大院・総理工・九大・先導物質科学研\*), “メソカーボン小球体の溶剤抽出による電気二重層電極容量”, 第 32 回炭素材料学会年会 (12 月・長野)
3. 福盛 昌洋、光来要三\* (九大院・総理工・九大・先導物質化学研\*), “活性炭素繊維 (ACF)

- 上へのカーボンナノファイバー(CNF)の析出”, 第 32 回炭素材料学会年会(12 月・長野)
4. 和田 三都子・外菌 英峰・福盛 昌洋・沓屋 秀生・Miftahul Huda・光来 要三\*・持田 勲\*、(九大・総理工 九大・学先導物質化学研究所\*)、“活性炭素繊維/カーボンナノファイバー複合体による低濃度 SO<sub>x</sub> の連続除去”、第 32 回炭素材料学会年会(12 月・長野)
  5. 亀谷 潤、野田博子、三谷 諭、光来要三、持田 勲(九大院・総理工・九大・先導物質科学研\*)、“メソフェーズ小球体/CNF 複合材料による電気二重層キャパシタ電極の調製”、第 32 回炭素材料学会年会(12 月・長野)
  6. 沓屋 秀生、和田 三都子、福盛 昌洋、Miftahul Huda、外菌英峰、光来 要三、持田 勲、(九州大学先導物質化学研)、“カーボンナノファイバー/活性炭素繊維複合体による排煙脱硫法の高活性化”、第 32 回炭素材料学会年会(12 月・長野)
  7. 森下由佳、松山洋介、白浜升章、光来要三、持田 勲、九州大学 先導物質化学研究所、“活性炭素繊維複合体による低濃度 NO<sub>x</sub> の除去”、第 32 回炭素材料学会年会(12 月・長野)
  8. 辻 剛志、仲西正孝、石井潤志、辻 正治、山木準一、“液相レーザーアブレーションによるリチウム二次電池の正極材料のナノ粒子化”、日本化学会第 87 春季年会、関西大学(2007 年 3 月 27 日)
  9. 石神直樹、吾郷浩樹、本山幸弘、高崎幹大、品川直嗣、高橋厚史、辻 正治  
垂直配向ナノチューブを組み込んだマイクロリアクター  
日本化学会第 86 春季年会 2006/3/27-30, 日大理工船橋
  10. 本山幸弘、高崎幹大、尹聖昊、持田勲、永島英夫、炭素ナノ繊維を担持媒体とするルテニウムクラスター触媒の開発、日本化学会第86春季年会、横浜、2005.
  11. 高崎幹大、本山幸弘、永島英夫、炭素ナノ繊維担持ルテニウム触媒による効率的芳香環水素化反応、日本プロセス化学会 2007 サマーシンポジウム、東京、2007.
  12. 高崎幹大、本山幸弘、尹聖昊、持田勲、永島英夫、ナノ炭素を担体とする金属ナノ粒子触媒：光学活性ピナフチル誘導体の効率合成、第 54 回有機金属化学討論会、広島、2007.
  13. 野田志雲ほか、化学関連支部合同九州大会 2006 年 7 月
  14. 周 致霆ほか、化学関連支部合同九州大会 2006 年 7 月
  15. 野田志雲、第 47 回電池討論会 2006 年 11 月
  16. 野田志雲ほか、化学関連支部合同九州大会 2007 年 7 月
  17. 松本 貴生、久保川 雅俊、辻 剛志、辻 正治、河済 博文、陽イオン界面活性剤を用いたマイクロ波加熱による金ナノ微粒子の合成、ナノ学会第3回大会, 2005/5/9, 仙台市民会館
  18. 辻 剛志、樋口貴紀、辻 正治、レーザー照射による銀ナノ粒子の異方性構造変化  
ナノ学会第3回大会, 2005/5/9, 仙台市民会館
  19. 辻 正治、西澤 幸、松本貴生、辻 剛志  
マイクロ波-ポリオール法による一次元銀ナノ材料の迅速合成  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  20. 松本 貴生、久保川 雅俊、辻 剛志、辻 正治、河済 博文  
マイクロ波加熱下での界面活性剤を用いた金ナノ材料の作製  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  21. 久保川 雅俊、辻 剛志、辻 正治、尹 聖昊、持田 勲  
マイクロ波加熱によるヘリングボーン型活性炭素繊維 Pt 触媒の調整  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  22. 上原直保、吾郷浩樹、今村真悟、辻 正治  
in situ ガス分析を通じた単層カーボンナノチューブの高収率合成  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  23. 石神直樹、吾郷浩樹、品川正嗣、高橋厚史、辻 正治

- カーボンナノチューブの触媒担体への応用  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
24. 品川直嗣, 吾郷浩樹, 石神直樹, 辻 正治, 生田竜也, 高橋厚史  
単層カーボンナノチューブの電子構造に基づく金属-半導体分離  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  25. 辻 剛志, 樋口貴紀, 辻 正治  
レーザー光による銀ナノコロイドの異方性形状変化  
第 42 回化学関連支部合同九州大会, 2005/7/2, 北九州
  26. 龍山裕一, 辻 剛志, 丸山拓之, 辻 正治  
液相レーザーアブレーションによるコバルト、ニッケル酸化物のナノ粒子作製  
2005 年光化学討論会, 2005/9/12-14, 福岡
  27. 松本貴生, 西澤 幸, 久保川雅俊, 辻 剛志, 辻 正治  
マイクロ波-ポリオール法による異方性 Ag ナノ粒子の合成とプラズモンバンドの  
測定, 2005 年光化学討論会, 2005/9/12-14, 福岡
  28. 辻 正治, 宮前 治広, 松本 貴生, 西澤 幸, 辻 剛志  
マイクロ波-ポリオール法による金属ナノ材料の合成と構造制御  
分子構造総合討論会2005, 2005/9/27-30, 東京
  29. 辻 剛志, 辻 正治, 岡崎有起, 坪井泰之, 喜多村 昇  
固-液界面のレーザーアブレーション現象の高速画像計測  
分子構造総合討論会2005, 2005/9/27-30, 東京
  30. 大堂良太, 吾郷浩樹, 中村和浩, 池田賢一, 上原直保, 辻 正治  
結晶表面の原子配列によってプログラムされた単層カーボンナノチューブの 配向  
成長, 第 50 回日本顕微鏡学会シンポジウム, 2005/11/1, 福岡
  31. 久保川 雅俊, 辻 剛志, 辻 正治, 尹 聖昊, 持田 勲  
マイクロ波-ポリオール法による活性炭素繊維 Pt 触媒の調製  
第5回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム 2005/11/2- 4, 産総研  
つくばセンター
  32. 松本貴生, 辻 剛志, 辻 正治, 張 旭, “マイクロ波-ポリオール法による Ag ナノロッド・ナノワ  
イヤの迅速合成” 第4回ナノ学会、京大(2006 年 5 月 19 日)
  33. 岡崎有起, 辻 剛志, 樋口貴紀, 辻 正治, “光照射による銀ナノ粒子の形状制御 -イオンの  
影響の検討-” 第4回ナノ学会、京大(2006 年 5 月 20 日)
  34. 宮前治広, 林 成燁, 木村耕輔, 張 旭, 辻 正治, “新規 Au-Ag コアシェルナノ結晶の合成  
と成長メカニズム” 第4回ナノ学会、京大(2006 年 5 月 20 日)
  35. 辻 正治, 久保川雅俊, 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 張 旭, 尹 聖昊, 持田 勲, “マイ  
クロ波-ポリオール法による燃料電池用炭素ナノ繊維担持 Pt 触媒の調製”  
第4回ナノ学会、京大(2006 年 5 月 20 日)
  36. 辻 正治, 野田健二, 仙田 慎, “大気圧窒素、空気中での ArF エキシマーレーザー照射に  
よる NO<sub>2</sub> の除害プロセスの開発” 第 22 回化学反応討論会、岡崎(2006 年 6 月 7 日)
  37. 仙田 慎, 野田健二, 辻 正治, “大気圧窒素、空気中での 193 nm ArF エキシマーレーザー  
照射による N<sub>2</sub>O の分解” 第 22 回化学反応討論会、岡崎コンファレンスセンター(2006 年 6  
月 7 日)
  38. 大堂良太, 吾郷浩樹, 品川直嗣, 上原直保, 辻 正治, 生田竜也, 高橋厚史, “サファイア基  
板上における単層カーボンナノチューブの位置と方向の同時制御に関する研究” 第 43 回  
化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)

39. 松本貴生, 宮前治広, 西澤 幸, 辻 剛志, 張旭, 辻 正治, “マイクロ波-ポリオール法による一次元 Ag ナノ構造体の迅速合成” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
40. 久保川雅俊, 矢野隆斗, 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 辻 正治, 張 旭, 尹 聖昊, 持田 勲, “マイクロ波-ポリオール法による炭素ナノ繊維担持 Pt 触媒の調整および燃料電池特性評価” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
41. 辻 剛志, 岡崎有起, 辻 正治, “液中レーザーアブレーションのナノ秒時間分解画像・発光計測” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
42. 岡崎有起, 辻 剛志, 樋口貴紀, 辻 正治, “光照射による銀ナノ粒子の形状制御 -イオンの影響の検討-” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
43. 宮前治広, 林成燦, 木村耕輔, 張旭, 辻正治, “Au-Ag コア-シェル結晶の成長メカニズム” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
44. 品川直嗣, 吾郷浩樹, 石神直樹, 辻 正治, 生田竜也, 高橋厚史 “マイクロチップ中での単層カーボンナノチューブの誘電泳動” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
45. 石神直樹, 吾郷浩樹, 本山幸弘, 高崎幹大, 品川直嗣, 高橋厚史, 辻 正治, “垂直配向カーボンナノチューブを組み込んだマイクロリアクター” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
46. 仙田 慎, 野田 健二, 迫 寛之, 辻 剛志, 辻 正治, “193 nm ArF エキシマーレーザー照射による亜酸化窒素の光分解” 第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006 年 7 月 8 日)
47. 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 辻 正治, “長鎖 PVP による MW 加熱下での一次元 Ag ナノ構造体の迅速合成と制御” コロイド及び界面化学討論会、北大(2006 年 9 月 14 日)
48. 仙田 慎, 川原将史, 辻 正治, “真空紫外光を用いた N<sub>2</sub>O 分解プロセスの開発” 分子構造総合討論会 2006、静岡(2006 年 9 月 20 日)
49. 川原将史, 仙田 慎, 辻 正治, “172 nm Xe<sub>2</sub> エキシマーランプによる NO<sub>2</sub> の光分解に関する研究” 分子構造総合討論会 2006、静岡(2006 年 9 月 20 日)
50. 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 辻 正治, “MW-ポリオール法による PVP 保護一次元 Ag ナノ構造体の迅速合成” 第 49 回放射線化学討論会、高崎(2006 年 10 月 13 日)
51. 川原将史, 仙田 慎, 辻 正治, “172 nm Xe<sub>2</sub> エキシマーランプによる NO<sub>x</sub> の光分解に関する研究” 第 49 回放射線化学討論会、高崎(2006 年 10 月 13 日)
52. N. Ishigami, H. Ago, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, and M. Tsuji  
Microreactors Utilizing Vertically-Aligned Carbon Nanotubes  
第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2006/1/7-9, 名城大学
53. M. Shinagawa, H. Ago, N. Isigami, M. Tsuji, T. Ikuta, and K. Takahashi  
Dielectrophoresis of SWNTs in a Microchip  
第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2006/1/7-9, 名城大学
54. N. Uehara, H. Ago, S. Imamura, and M. Tsuji  
Gas Analysis of CVD Processes for High-Yield Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes  
第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2006/1/7-9, 名城大学
55. 辻 正治, 吾郷浩樹, 辻 剛志, “レーザー・マイクロ波・熱による新規光・磁性機能金属・炭素ナノ材料の創製”、第2回物質合成シンポジウム、京大化研(2007 年 1 月 15 日)

#### [国際会議]

1. “High yield synthesis of thinner carbon nanofibers from ethylene using carbon black supported iron-nickel catalyst”  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 8-3, 77  
S. Y. Lim, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida

2. "Carbon nanofiber supported catalyst for CO oxidation"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 3-20, 193  
N. Kunisada, K. Choi, A. Tanaka, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida
3. "Assessment of anodic properties of carbon nanofibers and their composites for Li-secondary battery"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 2-8, 206  
S. H. Yoon, A. Higashi, A. Tanaka, Y. Korai, I. Mochida, C. W. Park
4. "3-dimensional structure of carbon nanofiber: carbon nano rod"  
Proceedings of international symposium on carbon, 2003, Oviedo, Spain, 8-1, 76  
S. H. Yoon, A. Tanaka, S. Y. Lim, Y. Korai, I. Mochida, B. Ahn, K. Yokogawa, C. W. Park.
5. "Structure of activated carbon prepared by chemical activation",  
Yoshinori Uozumi, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, G024.
6. "Nanoscope Structure and Properties of Mesophase Pitch",  
Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, Seong-Hwa Hong, Yozo Korai,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, K029.
7. "Synthesis and Structural Analyses of Duplex Carbon Nanofibers",  
Atsushi Tanaka, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Jun-Hwa Chi,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, C073.
8. "Continuous Removal of SO<sub>2</sub> in Flue Gas over Hairy Pitch Based Activated Carbon Fibers",  
Hiratake Hokazono, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, L003.
9. "STRUCTURAL CHANGE OF CARBON NANOFIBERS BY KOH ACTIVATION",  
Yan Song, Wenming Qiao, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, C060.
10. "High double layer capacitance per volume of spherical carbon activated with NaOH",  
Sang-Ick Lee\*, Mitani Satoshi, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, E024.
11. "EDLC capacitances of carbons with very different surface areas prepared though KOH activation",  
Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, E032.
12. "CARBONIZATION OF WASTE PVC TO DEVELOP POROUS MATERIAL WITHOUT FURTHER ACTIVATION",  
WM Qiao, Y Song S-H Yoon, Y Korai, I Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, J003.
13. "DEVELOPMENT OF ISOTROPIC CARBON FIBER FROM WOOD TAR  
WM Qiao, M Huda, S-H Yoon, Y Korai, I Mochida, H Hayashi, K Kawamoto  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, D016.
14. "CAPACITANCE OF CARBON NANOFIBERS ACTIVATED BY KOH",  
Yan Song, Wenming Qiao, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,

- Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, C061.
15. "Performance of KOH or NaOH activation to Prepare EDLC electrode carbon",  
Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, E033.
  16. "Identification of primary structural units in fibrous nano-carbon",  
Bai An, Kiyoshi Yokogawa, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida,  
Extended Abstract of Biennial Carbon Conference, Brown University, Providence RI, July 2004, C076.
  17. "Preparation of Mesophase pitch based mesoporous graphite materials using nanostructured MgO as a template",  
W. Qiao, S. Lim, S. Hong, S. Yoon, I. Mochida,  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005, Prog. No. 544.
  18. "Pt-Ru anode catalyst supported on novel type carbon nanofibers for direct methanol fuel cell",  
S. Hong, M. Jun, S. Lim, S. Yoon, I. Mochida,  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005, Prog. No. 489.
  19. "Synthesis of metal oxide nano-chain using carbon nanofibers as movable templates",  
S. Lim, S. Hong, S. Yoon, I. Mochida,  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005, Prog. No. 493.
  20. "Synthesis of mesoporous carbons with high surface area from mesophase pitch",  
Wenming Qiao, Rie Sugimoto, Yan Song, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida  
Proceedings of international symposium on carbon, 2005, Kyungju, South Korea,
  21. "Characterization of the PtRu-Supported Carbon Nanofibers by Scanning Tunneling Microscopy",  
Bai An, Lin Zhang, Mao Wen, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa, Seong-Hwa Hong, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida,  
Proceedings of international symposium on carbon, 2005, Kyungju, South Korea,
  22. "Synthesis and characterization of ruthenium nanoparticles on carbon nanofibers from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> and application to heterogeneous catalysts: Influence of graphite structure",  
M. Takasaki, Y. Motoyama, S. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima,  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005, Prog. No. 501.
  23. Preparation and Application of CNF grown on ACF for EDLC  
Hiroko Noda, Masahiro Fukumori, Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Yozo Korai, Isao Mochida  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005
  24. Enhanced De-SO<sub>x</sub> reactivity by the deposition of carbon nano-fibers on activated carbon fiber (CNF/ACF)  
Mitsuko Wada, Hidetaka Hokazono, Fukumori Masahiro, Yuzo Korai, Isao Mochida  
Proceedings of International Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Hawaii, Dec., 15-20, 2005.
  25. Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Moriaki Hatakeyama, Koji Kanehashi, Koji Saito, Yozo Korai and Isao Mochida  
Electric Double Layer Capacitors mechanism for electric field activation with NMR  
3<sup>rd</sup> Japan China Korea Joint Symposium on "Carbon Materials to save the Earth"-Devised and

- Materials for New Energies.  
Korea, 2004.6.
26. Hiroko Noda, Masahiro Fukumori, Satoshi Mitani, Sang.-Ick LEE, Yozo Korai, Isao Mochida  
Preparation and Application of ACF-CNF composited material for EDLC  
3<sup>rd</sup> Japan China Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to save the Earth”-Devised and  
Materials for New Energies, Korea, 2004.6.
  27. Hiromitsu Kono, Yozo Korai and Isao Mochida  
Effect of temperature to prepare carbon nanofibers  
3<sup>rd</sup> Japan China Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to save the Earth”-Devised and  
Materials for New Energies, Korea, 2004.6.
  28. Masahiro Fukumori, Seogyop Lim, Yozo Korai, and Isao Mochida  
Growth of Carbon nanofibers On Activated Carbon fibers for De-SOx  
3<sup>rd</sup> Japan China Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to save the Earth”-Devised and  
Materials for New Energies, Korea, 2004.6.
  29. Mitsuko Wada, Hidetaka Hokazono, Yuzo Korai, and Isao Mochida  
Removal of SOx using Activated Carbon Fiber, and ACF reactivation  
3<sup>rd</sup> Japan China Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to save the Earth”-Devised and  
Materials for New Energies, Korea, 2004.6.
  30. Y. Morishita, Y. Matusuyama, N. Shirahama, Y. Korai, I. Mochida  
High Activity of Activated Carbon Fibers Treated with Nitric Acid for Removal of Lower  
Concentration NO, CSS2006, Korea, 2006.11
  31. M. Takasaki, Y. Motoyama, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, Synthesis and  
Characterization of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Nanofibers from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> and  
Application to Heterogeneous Catalysts: Influence of Graphite Structure, The 2005  
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 2005.
  32. M. Takasaki, K. Higashi, Y. Motoyama, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima,  
CNF-Supported Palladium- and Platinum Catalysts: Preparation, Characterization, and  
Catalytic Properties, 4th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save  
the Earth, Shenzhen (China), Nov. 9-11, 2006.
  33. Chou et al., 16th Int. Conf. Solid State Ionics 2007 年 7 月
  34. Cross-Straits symposium in Pusan, S.-Korea (Nov. 2006)  
The comparison of reactivity of C - C coupling reactions with Pd catalysts such as salts,  
complexes and supported carbon materials  
K. Yamamoto, T. Thiemann, M. Kubokawa, M. Tsuji, S. H. Yoon, I. Mochida
  35. H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, M. Tsuji, Aligned Growth of Isolated  
Single-walled Carbon Nanotubes Programmed by Atomic-arrangement of Crystalline Surfaces  
Nanotube'05, Sweden, 2005/6/26-7/1
  36. N. Uehara, H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji  
CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution over  
Fe/MgO Catalyst and Their Fluorescence Spectroscopy  
3<sup>rd</sup> Japan-China-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth'  
-Devices and Materials for New Energies -, KIER, Daejeon, 2005/6/29
  37. K. Matsumoto, M. Hashimoto, M. Kubokawa, T. Tsuji, H. Kawazumi, and M. Tsuji  
Rapid Synthesis of Gold Nanostructures by Microwave-polyol Method  
PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii. 2005/12/15-20.

38. 安 白(産総研), 張 林(産総研), 文 矛(産総研), 福山 誠司(産総研), 横川 清志(産総研), 尹 聖昊(九大), 持田 勲(九大): “Characterization of the PtRu-Supported Carbon Nanofibers by Scanning Tunneling Microscopy”, Carbon 2005, 韓国 慶州, 2005年7月5日.
39. COST D32 Meeting on High energy microenvironments in Turino, Italy (Feb. 18/19, 2005) Invited Presentation Combinations of Wittig olefinations with Pd(0) catalysed C-C coupling reactions under ultrasound. (Thies Thiemann)
40. Bai An, Lin Zhang, Mao Wen, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa, Seongyop Lim, Seongho Yoon, and Isao Mochida: “Primary structural units of platelet and herringbone carbon nanofibers by scanningtunneling microscopy”, AsiaNano2004, Beijing, China, Nov. 25, 2004.
41. Bai An, Lin Zhang, Mao Wen, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa, Seongyop Lim, Seongho Yoon, and Isao Mochida: “Primary structural units of carbon nanofibers characterized by STM”, ICSPM12, Atagawa, Japan, Dec. 9, 2004.
42. B. An, L. Zhang, M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. H. Hong, S. H. Yoon and I. Mochida: “Characterization of the PtRu-supported carbon nanofibers by scanning tunneling microscopy”, Carbon2005, Gyeongju, Korea, Jul. 5, 2005.
43. B. An, L. Zhang, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Lim, S-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida: “Carbon nanofibers grown on activated carbon fiber characterized by scanning tunneling microscopy”, 4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on ‘Carbon Materials to Save the Earth’, Shenzhen, China, Nov. 10, 2006.
44. B. An, L. Zhang, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Lim, S-H. Yoon, I. Mochida: “Surface structures of activated carbon fibers characterized by scanning tunneling microscopy”, The 14<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Japan, Dec. 7, 2006.
45. B. An, L. Zhang, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Lim, S-H. Hong, S-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida: “Characterization of Carbon Nanofibers Grown on Activated Carbon Fiber by Scanning Tunneling Microscopy”, International Conference on Nanoscience & Technology, China 2007, Beijing, Jun. 5, 2007.
46. CNF-Supported Palladium- and Platinum Catalysts: Preparation, Characterization, and Catalytic Properties,  
高崎 幹大, 4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
47. Development of mesoporous graphite from mesophase pitch  
W.M. Qiao, S.H. Yoon, I. Mochida  
4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
48. Preparation and structural analysis of CNFs with high surface area  
S.Y. Lim, W.W. Pang, S.H. Hong, S.H. Yoon, I. Mochida  
4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
49. HDS activity of alumina-silica supported NiMo sulfide catalysts  
Jihn-Koo Lee, Koji Nakano, Weiwei Pang, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida  
Gordon Research Conference 2007, 2007. Jan. 7th~12th, 2007, Ventura Beach Marriott
50. Carbon Nanofibers grown on Activated carbon fiber characterized bu STM  
B. An, L Zhang, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S.Y. Lim, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida  
4<sup>th</sup> China-Japan-Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
19. Evaluation of pore and pore size distribution of pitch based activated carbon fiber  
N. Shiratori, S.H. Hong, S.H. Yoon, I. Mochida

20. High activity for the removal of low concentration NO with ACF/CNF composite  
Y. Morishita, Y. Matsuyama, N. Shirahama, Y. Korai, I. Mochida  
4<sup>th</sup> China–Japan–Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
21. NaOH activation of mesophase carbon sphere and carbon nanofiber composites as an electrodes of electric double layer capacitors  
J. Kametani, H. Noda, S. Mitani, Y. Korai  
4<sup>th</sup> China–Japan–Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006.
22. Profile of cyclic voltammogram of activated carbon for electric double layer capacitor at low electrolyte concentration  
S. Mitani, Y. Korai  
4<sup>th</sup> China–Japan–Korea Joint Symposium on “Carbon Materials to Save the Earth”, Shenzhen (China), November 10, 2006
47. Ryota Ohdo, Hiroki Ago, Masashi Shingawa, Naoki Ishigami, Masaharu Tsuji, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, “Control of Location and Orientation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire Surface”、第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学(2007 年 2 月 13 日)
48. Naoki Yoshihara, Hiroki Ago, and Masaharu Tsuji, “Chemistry of Water–Oxidation during CVD Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes over Fe–Mo/MgO Catalyst”、第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学(2007 年 2 月 13 日)
50. Hiroki Ago, Naoyasu Uehara, Ken-ichi Ikeda, Ryota Ohdo, Kazuhiro Nakamura, Masaharu Tsuji, “Synthesis of horizontally-aligned SWNTs with controllable density on sapphire surface and their polarized Raman spectroscopy” Nanotube 2006, Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagano, Japan(2006 年 6 月 19 日)
51. Naoki Ishigami, Hiroki Ago, Yukihiro Motoyama, Mikihiro Takasaki, Masashi Shinagawa, Koji Takahashi, Masaharu Tsuji, “Microreactors utilizing vertically-aligned carbon nanotubes” Nanotube 2006, Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagano, Japan(2006 年 6 月 20 日)
52. Masashi Shinagawa, Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Masaharu Tsuji, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, “Optical study of the SWNT dispersion after dielectrophoresis” Nanotube 2006, Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagano, Japan(2006 年 6 月 20 日)
53. Masaharu Tsuji, Nobuhiro Miyamae, Seongyop Lim, Kousuke Kimura, Xu Zhang, “Preparation of Au@Ag Core–Shell Nanocrystals by Microwave–Polyol Method”、Gold 2006, New Industrial Application to Gold 2006/9, University of Limerick (2006 年 9 月 7 日)
54. Masashi Shinagawa, Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Masaharu Tsuji, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, “Dielectrophoretic separation of semiconducting from metallic single-walled carbon nanotubes in a microfluidic device” 4th China–Japan–Korea Joint Symposium on ‘Carbon Materials to Save the Earth – Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection–’ Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University(2006 年 11 月 9 日)
55. Yuuki Okazaki, Takeshi Tsuji, Masaharu Tsuji, “Photo-induced morphology changes of silver nanoparticles” 8th Cross Strait Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (三校日韓セミナー:釜山)(2006 年 11 月 9 日)
56. Ryota Ohdo, Hiroki Ago, Masashi Shinagawa, Naoyasu Uehara, Masaharu Tsuji, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, “Control of location and orientation of single-walled carbon nanotubes on sapphire surface” 8th Cross Strait Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (三校日韓セミナー:釜山)(2006 年 11 月 9 日)
57. K. Yamamoto, T. Thiemann, M. Kubokawa, M. Tsuji, S. H. Yoon, and I. Mochida, “A

comparison of the reactivity in C-C coupling reactions of different Pd catalysts such as Pd salts, complexes and Pd on carbon materials 8th Cross Strait Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (2006年11月9日)

58. 安白(産総研), 張林(産総研), 福山誠司(産総研), 横川清志(産総研), 林成燁(九大), 尹聖昊(九大), 持田勲(九大): "Surface structures of activated carbon fibers characterized by scanning tunneling microscopy", The 14<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 日本熱川, 2006年12月7日.
59. Nano-Dispersion of Thin Carbon Nanofibers for Enhancing the Performance of DMFC Anode Catalysts, Mun-Suk Jun, Seong-Hwa Hong, Masaharu Tsuji, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon Proceedings of International Symposium on Carbon, Seattle USA, 2007, July 15-20
60. Wei-Wei Pang, Yu Zhen Zhang, Jihn-Koo Lee, Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Contrast Desulfurization Activities of Alumina and Carbon Supported Nickel-Molybdenum Catalysts

#### (4)特許出願

##### ①国内出願 (29件)

1. 特開 2007-069187 窒素酸化物の除去システム
2. 特開 2006-347864 メソポーラスカーボンの製造方法およびメソポーラスカーボン
3. 特開 2006-281201 ナノ金属微粒子/炭素ナノ繊維構造体の製造方法
4. 特開 2006-278588 電気二重層キャパシタおよびその製造方法
5. 特開 2006-278364 電気二重層キャパシタ用分極性電極および電気二重層キャパシタ
6. 特開 2006-274251 コークス用粘結材の製造方法
7. 特開 2006-241651 高比表面積をもつ炭素ナノ繊維およびその製造方法
8. 特開 2006-240958 多数の炭素六角端面を表面に有する超高黒鉛化度炭素ナノ繊維およびその製造方法
9. 特開 2006-231171 窒素酸化物除去触媒、脱硝方法及び脱硝装置
10. 特開 2006-193836 炭素ナノ繊維の表面積制御方法
11. 特開 2005-333003 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料およびその製造方法ならびに電気二重層キャパシタ
12. 特開 2005-325491 植物由来のタールを原料とする炭素繊維の製造方法
13. 特開 2005-310995 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料およびその製造法
14. 特開 2004-322004 窒素酸化物除去触媒、それを用いた脱硝方法及び装置
15. 特開 2004-182856 高軟化点等方性ピッチ及び活性炭素繊維並びに粒状活性炭の製造方法
16. 特開 2004-182508 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法
17. 特開 2004-182507 キャパシタ電極用炭素多孔体およびその製造方法
18. 特開 2004-182506 キャパシタ用多孔質炭素およびその製造法
19. 特開 2004-182505 電気二重層キャパシタ用多孔質炭素材料およびその製造法
20. 特開 2004-182504 キャパシタ電極用活性炭およびその製造方法
21. 特開 2004-175577 球状炭素および球状黒鉛の製造法
22. 特開 2004-149556 バイオマスのガス化方法及びそのガス化装置

23. 特開 2004-107863 カーボンナノファイバー
24. 特開 2004-010629 コークス炉における化成品の増産方法
25. 特開 2004-002052 カーボンナノファイバーの製造方法
26. 特開 2003-342840 繊維状ナノ炭素の製造方法及び装置
27. 特開 2003-342839 炭素ナノ繊維素
28. 特願 2005-066682 ナノ金属微粒子/炭素ナノ繊維構造体の製造方法、本山幸弘、永島英夫、高崎幹大、尹聖昊、持田勲、独立行政法人科学技術振興機構、平成17年3月9日、
29. 特願 2006-63617 金属ナノ微粒子担持炭素ナノ繊維の製造法、本山幸弘、永島英夫、高崎幹大、東賢志、尹聖昊、持田勲、独立行政法人科学技術振興機構、平成18年11月7日、

## ②海外出願 (1件)

1. 1. SH Yoon, I. Mochida  
 “Carbon nanofibrous rod, fibrous nano carbon, and method and apparatus for preparing fibrous nanocarbon”  
 US-2006-0057054-A1

## (5)受賞等

### ①受賞

1. 周 致霆, 優秀研究発表賞、化学関連支部合同九州大会 2007年7月
2. 宮前治広 第4回ナノ学会で Best Young Presenter Award、2006年5月19-21日、京大、「新規 Au-Ag コアシェルナノ結晶の合成と成長メカニズム」  
 宮前治広, 林 成燁, 木村耕輔, 張 旭, 辻 正治
3. 西尾倫子 第一回日本電磁波エネルギー応用学会学生賞、第6回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム (日本電磁波エネルギー応用学会発足記念講演会) 2006年11月2-4日、大垣市  
 「マイクロ波ポリオール法による金・銀コアシェルナノ結晶の合成と成長機構」  
 西尾倫子、宮前治広、引野幸枝、辻 正治
4. 品川直嗣 4th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth - Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection- で Award of Best Poster  
 「Dielectrophoretic separation of semiconducting from metallic single-walled carbon nanotubes in a microfluidic device」2006年11月9-11日、中国深セン(Shenzhen)市 清華大学大学院  
 Masashi Shinagawa, Hiroki Ago, Naoki Ishigami, Masaharu Tsuji, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi
5. 松本貴生、ナノ学会、第3回ナノ学会 Best Young Presenter Award、2005年5月
6. 吾郷 浩樹、フラーレン・ナノチューブ学会、第2回飯島賞、2006年1月8日
7. Yuki Nisihzawa, Masatoshi Kubokawa, Takeshi Tsuji, Masaharu Tsuji、第3回ナノ学会、平成16年 Outstanding Paper Award

## ②新聞報道

発表の名称	日経ナノテク
発表者(研究G)	吾郷浩樹(辻G)

発表の内容	サファイア基板の原子配列を用いてカーボンナノチューブの配向に成功した
報道機関と発表日	日経ナノテク Web 版, 2005 年 7 月 28 日

### ③その他

## 7.研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2003 年 10 月 13～15 日	第 1 回日中韓三 国セミナー; Carbon Saves The Earth.	Tsinghua University, China (Tsinghua University) Beijing, China	87	炭素材料を中心としたエネ ルギー・環境関連の国際セ ミナー、九州大学持田勲教 授が主管
2004 年 9 月 6 ～9 日	第 2 回日中韓三 国セミナー; Carbon Saves The Earth.	城島後楽園ホテ ル 別府、日本	53	炭素材料を中心としたエネ ルギー・環境関連の国際セ ミナー(第 1 回は中国の清華 大学開催)、九州大学持田 勲教授が主管, JST、九州大 学先導研、生産科学奨励会 (財)主催
2005 年 6 月 29 日～7 月 1 日	第 3 回日中韓三 国セミナー; Carbon Saves The Earth.	Korea Institute of Energy Research (KIER) 東仁ホテル、大 田、韓国	72	炭素材料を中心としたエネ ルギー・環境関連の国際セ ミナー、九州大学持田勲教 授が主管
2006 年 11 月 9～11 日	第 4 回日中韓三 国セミナー; Carbon Saves The Earth.	Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, China (Tsinghua University) Senzhen, China	104	炭素材料を中心としたエネ ルギー・環境関連の国際セ ミナー、九州大学持田勲教 授が主管
2007 年 11 月 (予定)	第 5 回日中韓三 国セミナー; Carbon Saves The Earth.	別府ロイヤルホテ ル、別府、日本		炭素材料を中心としたエネ ルギー・環境関連の国際セ ミナー、九州大学尹教授が 主管, JST、九州大学先導 研、知的財産本部、生産科 学奨励会(財)主催

## 8.研究成果の展開

### (1)他の研究事業への展開

- JST 実用化プラザ福岡のシーズ発掘試験研究に「電気化学法による CNF 表面への選択的官能基の導入法の開発」課題応募(採択:平成 17年)
- JST 実用化プラザ福岡のシーズ発掘試験研究に「バインダーレス電解酸化改質による高容量無機系キャパシタ材の開発」課題応募(採択:平成 18 年)

- JST 実用化プラザ福岡のシーズ発掘試験研究に「多様な 炭素ナノ同素体の肺に及ぼす影響」課題応募(採択:平成 19 年)
- NEDO 固体高分子形燃料電池システム技術開発事業固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業「メソ気孔の繊維状ナノ炭素を担体とした直接メタノール形燃料電池触媒の開発」課題応募(採択:平成17ー平成 20 年)

## (2)実用化に向けた展開

本研究はカーボンナノファイバーの合成、商品化、構造解析に基づいた新規応用の発現と合成法の確立、エネルギーと環境のための利用開発を目標としている。ナノについては CNF を材料として明白であるが、エネルギー環境への結びつきは、

- ① 高機能性材料による省エネルギーハイテク機能の実現
- ② 高効率エネルギー変換、貯蔵機能の実現
- ③ 大気環境の保存、改善
- ④ 大気環境負荷の小さい燃料の製造

を目指しており、上記の成果に記述とおり、実用の可能性を企業と共同して探索中および実証を開始している。今後、企業との連携をさらに密接にし、また広範囲な企業との研究を目指している。

### 1. 多様な CNF の選択合成、大量生産

CNF の選択合成法についてトヨタ自動車(株)と松下電池工業(株)に技術移転し、さらに大量合成による商業化のために九大-ブリジストン社間で秘密保持契約を結び、商業化のための検討を開始した。

### 2. リチウムイオン電池負極材用 Si 系粒子ーCNF 複合材の開発

松下電池工業と共同して Si 系粒子に CNF を成長させることによって、高容量と高サイクル特性を実現し、黒鉛材に替わる大容量 Li-ion 電池負極材の開発に成功した。商業化を目指して性能評価を行ったが、SiO<sub>2</sub> の大量生産の問題があり、実用化は保留中である。九大では既に副産物として大量生産されているシリコン粒子の商品化を目指し研究を続けている。

### 4. FED 電極材の機能性 CNF 開発

九大の開発した FED 用 CNF 製造技術成果にソナック(株)が実用化を目指して研究に着手した。ソナックでは主に CNT を用いた電極材を研究して来たが、CNT の耐久性の限界がほぼ明らかになったので、九大製 CNF を使い、耐久性の改善試験を行うことになった。実用化実証メンでは、既に 7 インチパネルの FEBL を製作し、去年試演を行った。

### 5. 燃料電池用担体としての機能性 CNF の調製

DMFC の燃料極については必要貴金属の削減に成功し、国内企業(一福、住友商事(株))での試験を行っている。

### 6. 水素化脱水素化触媒担体としての CNF

CNF 担持 Ru 触媒の高性能、長寿命を確立し学術的価値のある成果を得た。合成用水素化高性能触媒としての実用化が期待できる。現在、日産化学(株)との共同研究を進めている。

### 7. SO<sub>x</sub>脱硫触媒としての CNF 複合材の調製・応用

CNF-ACF の複合による DeSO<sub>x</sub> は、原料の価額面で実用化が保留されている。現在、NO<sub>x</sub> の除去実験を行い、NO の無害化研究を延長課題として行っている。

## 9.他チーム、他領域との活動とその効果

### (1)領域内の活動とその効果

- 領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」内の研究シーズの紹介(平成 19年6月26日)に「高性能電界放射電極材として CNF の開発」、「リチウムイオン電池用カーボンナノファイバー複合活物質の調製」の 2 課題を紹介した。
- CREST 研究発表会、新技術説明会に「電界紡糸した PAN 系活性 CNF を用いた HCHO 除去材の開発」を紹介する予定。

- Nano-Virtual Labo(平成 18 年 6 月 23 日)に「CNF の電界放出を用いる FE-lamp の開発研究」を紹介した。

## (2)領域横断的活動とその効果

- 「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製」領域研究の山木グループに空気電池用 CNF 試料を提供している(4 回提供)。

## 10.研究成果の今後の貢献について

### (1)科学技術の進歩が期待される成果

CNF の選択大量合成, ヘテロ元素を含む CNF の合成, ナノドメイン構造, CNF の表面反応性およびそれに基づく修飾, 直接複合化, CNF テンプレート合成

### (2)社会・経済の発展が期待される成果

現在、温暖化ガス排出削減ないし貯留および国際化する SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, 煤塵ホームシックガスが大気汚染源としての対策が社会的継続的に強く要求されている。CNF は優れたエネルギー変換-貯蔵, 省エネルギー構造材および大気環境保全クリーン合成, 触媒あるいは触媒担体としてユニークであり、かつ優れた性能を示している。産学連携を通して早期の実用化による社会貢献が期待できる。

## 11.結び

本研究は、CNF の合成・構造解析を通して環境保全の材料としての実用化を目標としている。多様な CNF の選択的大量合成について目標を達成し、産業界への移転も開始しているので、その達成度・意義を評価できる。

CNF のナノ構造解析を種々の機器を適用し、研究陣を組織して進め、ナノドメイン、ナノプレートという構造単位の存在を明確にできた。現在、材料の構造を階層的に表現することで、新しい構造規定とそれに基づく特性、そしてその応用が材料研究のトレンドとなりつつあるが、その先鞭をつけた研究になっている。

応用を進める上で、CNF の改質、表面修飾、金属担持についての基本反応・技術は重要である。本チームは技術交換を通して数多くの有用技術を確立している。コストと性能のバランスをとる上で、多様なメンバーを用意できたことの意義は大きい。

温暖化と大気汚染を低減・防止する目的で、電気エネルギー変換・貯蔵、放電子、省エネルギー材料、熱輸送、大気汚染防止、グリーン合成、精製の分野で CNF の利用を積極的に試みた。専門家を招いて利用の委託をすると同時に、本チームメンバーが応用について性能の把握、優れた特性の呈示に努めた。極めて大きな障壁と時間を要するアプローチであるが、現時点での材料分野では実用に向けて新しい材料の活躍を拓くために不可欠である。チームメンバーが困難を乗り越え、多数が企業との連携できる水準に達することができた。一方で、実用商業化までもう一步の成果もあり、今後も努力を継続する。5 年間に相当の研究費を頂戴し、九州大学先端物質化学研究所・総合理工学研究院・工学研究院、さらに産業技術総合研究所の優秀な研究陣を組織し、無機・有機・物質化学、さらに材料、エネルギー分野の研究者がチームを編成してチーム研究できた効果は大きい。若手研究者に適切な研究費を配分し、独立しながらも研究室の組織内で研究を進められた意義は高い。今後も実用化、商業化、研究資金の獲得のサイクルをまわせる基盤はできた。

## 12.自己評価

CNF の研究を、製造、構造解析、特性把握、応用実証、最適化努力のサイクルで 5 年間で実施できた意義は大きい。合成および構造解析については、十分な学術・産業界インパクトのある成果が達成できた。応用については、基礎知見の提示レベルから、実用直前、産業界での商業化を狙う水準迄に分布しているが、チームとして産業界との連携の面ではすべて順調に機能している。5

ヵ年の長い期間、相当の金額で支援戴いて、初めて可能となったと感謝している。

大気汚染については、汚染物の越境が大きな問題となっている。本研究の成果を早急に中国との協同研究を通して移転しつつ、研究進展を中国の資金で計りたいと準備している。

CO<sub>2</sub> 排出削減については、可能性を多数提示できた。産業界との連携により、実用商業化を実現したい。その道は容易ではないが、本研究で成長した若手研究者で継続してくれると確信している。

欲を言わせて戴ければ、CNF の実用および産学連携の研究は、さらに5ヵ年の支援をお願いしたい。