

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「エネルギー高度利用に向けたナノ構造材
料・システムの創製」
研究課題「高機能ナノチューブ材料の創製と
エネルギー変換技術への応用」

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：木島 剛

(宮崎大学工学部物質環境化学科、教授)

1 研究実施の概要

1.1 研究目的と研究成果要約

近未来技術としての固体高分子型燃料電池 (PEFC) の実用化・普及には白金触媒の使用量を減らすなどの技術的飛躍が求められ、炭素を電極材とする電気二重層キャパシタもその高容量化が望まれている。いずれもその鍵となるのは新素材の開発である。そこで、本研究チームは発足以来、独自の手法を駆使して白金および高分子ナノチューブならびに関連する白金・カーボン系ナノ材料の合成法を確立し、燃料電池および電気二重層キャパシタの高性能化を図ることを目的として研究を行ってきた。

その結果、独自に開発した液晶鑄型法により新規素材である白金ナノチューブ、白金ナノグループ、白金ナノホールおよび白金架橋ナノワイヤの創製に成功するとともに、固液界面二次元液晶を鑄型として単結晶質白金ナノシートならびに白金ナノネックレス、白金ナノファイバーを合成し、これらを総合して反応場となる二・三次元液晶構造とこれら白金系新物質の生成機構を解明した。さらに、白金ナノグループ担持カーボンと白金架橋ナノワイヤ担持カーボンならびに白金ナノホール/カーボン混合体は、いずれも高い電気化学的酸素還元活性を示し、膜電極接合体 (MEA) のカソード電極としてもナノ粒子触媒に匹敵する活性を発現することが確認された。特に、ナノワイヤおよびナノホール系触媒では、MEA 電極の活性化過電圧がナノ粒子触媒と比較して最大 10% 程度低下することがわかった。このように、本研究で開発した白金ナノ構造体は、燃料電池の白金使用量の低減に繋がる高性能カソード電極として期待できることが明らかになった。白金ナノチューブについては収率の向上に課題を残したが、今後につながる重要な指針が得られた。レゾルシノール系熱硬化性高分子の炭素化によるナノカーボンの形態制御法を開発し、高表面積の単分散ナノカーボンを創製するとともに、電気二重層キャパシタの電荷分布測定法を開発し、炭素の窒素プラズマ処理により空間電荷層容量が増大することも示した。鑄型法等を応用した高表面積ヒドロキシアパタイト、マイクロ・メソ二重多孔質シリカナノ粒子等の新材料開発も行った。項目別の実施概要は以下の通りである。

1.2 白金ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

(1) 複合界面活性剤液晶を鑄型とする白金ナノチューブの合成

2 種類の非イオン界面活性剤ノナエチレングリコールドデシルエーテル($C_{12}EO_9$)とポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(Tween60)を組み合わせた液晶を鑄型とするナノ金属の合成法を独自に開発し、白金塩のヒドラジン還元により直径 3nm の極微細な孔をもつ、外径 6nm の白金ナノチューブを合成することに成功した。また、前駆体液晶の X 線回折とモデル計算により、ヘキサゴナル構造状に配列した円筒状ミセルの外縁水和部でナノチューブが生成することも解明した。その特異な構造から、燃料電池の電極触媒等への応用が期待できるが、現段階ではチューブの収率が低く、収率の向上など合成条件の確立に課題を残している。

(2) ナノサイズの網状溝構造をもつ白金ナノグループの合成

白金塩のヒドラジン還元でナノチューブを与える同じ基準組成 ($PtCl_6^{2-}:C_{12}EO_9:Tween60:H_2O$ モル比=1:1:1:60) の鑄型液晶が水素化ホウ素ナトリウム (SBH) 還元では、直径 50~60nm、厚さ約 3.5 nm のシート状で、幅約 1nm の溝 (グループ) 構造をもつ新規の白金ナノ粒子を生成することを見だし、白金ナノグループと名付けた。しかも、このナノ粒子は白金原子が溝を横切って一方向に規則的に並んだ単結晶であり、熱的にも安定であることが電子線照射実験で示された。また、Tween60 単独系では、1~2nm のナノ粒子が樹枝状に連結し成長したシート状多結晶粒子が得られた。

(3) 液晶/カーボン系還元反応による白金架橋ナノワイヤの合成

H_2PtCl_6 、 $C_{12}EO_9$ および Tween60 を含む水溶液にカーボンを添加・混合後、所定の含水量まで減圧濃縮して得られたカーボン含有液晶のヒドラジン還元を行った。その結果、ナノチューブの生成は認められなかったが、含水量が基準の 1/3 程度のときに、幅~5nm のワイヤが三次元的に連結

した直径 20~40nm の白金架橋ナノワイヤがカーボン上に生成することを見いだした。含水量が低下すると前駆体液晶はヘキサゴナル構造相と層状構造相の 2 相に分離し、そのうち還元剤の浸透がより容易なヘキサゴナル相に枝別れ状の拡散路が形成され、そこを反応場として白金が架橋ワイヤ状に成長するものと解釈される。

(4) ナノホール構造を有する白金ナノシートの合成

trans ジグザグ鎖から成るステアリル基を疎水部とする Tween60 系液晶は、単独では層状構造をとり、 $C_{12}EO_9$ との複合によってのみ円筒状ミセルを構成単位とするヘキサゴナル液晶を形成する。これに対して、*cis* 二重結合位で V 字形に折れ曲がったオレイル基を疎水部とする Tween80 は、単独・複合いずれの系においてもヘキサゴナル液晶を形成し、白金塩を添加しても構造が保持されることがわかった。さらに、この前駆体液晶を鑄型として SBH 還元を行ったところ、Pt(111) 面間隔に相当する幅の格子縞を与える単結晶ナノシートが生成し、しかもシート面には平均サイズ 1.8nm の擬六角形ないし円形のくぼみ(ナノホール)が特異的に形成されることを見だし、白金ナノホールと命名した。このナノホールの形成は、ヘキサゴナル液晶の円筒ミセル間隙で生成した白金ナノシート表面の Pt サイトに、Tween 80 の加水分解により生成したオレイン酸分子が擬六角状の分子束として吸着しマスク剤となり、非マスク部分が引き続き成長厚化したためと推定される。

(5) 二次元液晶を鑄型とする白金ナノシートの合成

白金ナノチューブの生成および収率向上の条件を解明するため、Tween60 の半円筒ミセルから成る二次元(2D)液晶内での白金塩の還元反応を検討した。その結果、黒鉛上の半円筒ミセル内でのヒドラジン還元により析出した白金ナノ粒子が、2D 水和殻を鑄型として融合し、水和殻とほぼ同程度の厚さ約 3 nm の単結晶質ナノシートに成長することを見いだした。これに対して白金塩を SBH で還元した場合は、幅数 nm の白金ナノ粒子が連結したシート状多結晶体が生成した。一方、Tween80 系においては、ヒドラジン還元により厚さ 10-20nm、直径 50nm 程度のディスク状の粒子が生成し、SBH で還元では厚さ 10-30nm、直径が数マイクロメートルの白金ナノシートが得られることがわかった。さらに、イオン性 2D 液晶を反応場として白金ナノネックレス、白金ナノファイバーも合成した。

(6) 液晶を反応場とする白金ナノチューブ・ナノ構造体の生成機構

まず、固液界面の 2D 液晶を用いた研究により、3 本鎖型のポリエチレンオキシド(PEO)基を親水殻とする半円筒あるいは円筒状ミセル(3D ヘキサゴナル液晶の場合)が配列してできる厚さ数 nm のサイクロイド状二次元水和層での白金塩の還元では、ナノ粒子の析出とナノ粒子の融合を伴ったシート状白金の形成と厚化が起こることが明らかにされた。したがって、ナノグループ、ナノホールなどのシート状あるいは架橋ナノワイヤ状白金の生成は、ヘキサゴナル液晶ドメイン内にミセル側面から浸透した還元剤の様な 2D 等濃度層あるいは数層にまたがる枝別れ状の拡散路などが含水量等の液晶組成に応じて形成され、そこを主反応場として白金塩の還元が進行するためと考えられる。そして、Tween 系分子と還元剤との反応により生成したヒドラジドあるいはカルボン酸が白金粒子に吸着し、安定化剤あるいは成長抑制剤として作用するだけでなく、吸着時点での白金粒子の形態・大きさと吸着量に依存して生成物の形状と構造が著しく変化するものと思われる。一方、白金ナノチューブの生成は、ヘキサゴナル液晶ドメインへの円筒軸方向からの還元剤の供給と PEO 3 本鎖の特異的作用によって進行し、ナノチューブの収率の向上のためには、ヘキサゴナル液晶を一定方向に配向させ、ミセル軸方向から還元剤を供給する反応システムを構築する必要があるものと結論される。

1.3 白金ナノ構造体担持カーボンの合成と電気化学特性評価

1.3.1 酸素還元活性の電気化学的評価

燃料電池の高性能化には特にカソード触媒の活性向上が求められている。そこで、前節で得られた白金ナノグループ、白金架橋ナノワイヤ、白金ナノホールについて、サイクリックボルタン

メトリー（CV）による酸素還元活性の評価を行った。

（１）白金ナノグループ

加熱濃縮法により調製した白金ナノグループ担持カーボンを作用極のグラッシーカーボンに塗布し、0.5M H_2SO_4 水溶液中での酸素還元反応の CV 測定を行った。その結果、活性度を表す還元電流値は、SBH 添加量の増加とともに著しく増大し、特に、SBH/Pt 10 では、市販の燃料電池用触媒に比べて高い活性を示し、酸素の 4 電子還元反応が進行していることも確認され、同 Pt/C はカソード電極材料として非常に有望であることを見いだした。

（２）白金架橋ナノワイヤと白金ナノホール

白金架橋ナノワイヤ担持カーボンならびに白金ナノホール/カーボン混合体は、その有効白金表面積が市販触媒の各々 1/2 と 1/4 程度であるにも拘らず、それを上回る酸素還元活性を示した。特に、白金ナノホール系触媒は、低電流密度域では市販触媒を相当に上回る高い酸素還元活性を示し、ナノホール構造の効果が認められた。

1.3.2 膜電極接合体を用いた燃料電池特性の評価

電解質膜に Nafion、アノード側電極触媒に市販触媒を用い、カソード極側に被験触媒を装填した膜電極接合体(MEA)を作製し、I-V 特性を測定した。その結果、ナノグループ、ナノワイヤおよびナノホール系触媒は、ナノ粒子触媒に匹敵する、あるいはそれをやや上回る活性を発現することが確認された。さらに、ナノワイヤおよびナノホール系触媒では、活性化過電圧がナノ粒子触媒と比較して 4~10%程度低下することがわかった。このように、ナノ構造型白金をカソード触媒とする MEA 出力は、CV から期待されるレベルにはまだ達していないものの、活性化過電圧の上でも特性の向上がみられ、今後、白金粒子の分散性やカーボンとの接触性の改善により白金使用量の低減に繋がる技術に発展する可能性が明らかになった。

1.4 ナノポリマー・ナノカーボンの新規合成法の開発

陽イオン界面活性剤を鋳型として重合したレゾルシノール-ホルムアルデヒドポリマーの炭素化によるナノカーボンの合成を検討した。その結果、触媒の NaOH および助剤であるトリメチルベンゼンと *tert*-ブタノールの添加量に応じて、カーボンの形態はワイヤからスフィアまで多様に変化し、単分散ナノスフィアの最密充填構造体と 1700 m^2/g 超の高比表面積値を持つナノワイヤも得られた。3400 m^2/g 超の高比表面積カーボンの合成にも成功した。低収率ながら、キラル型陰イオン界面活性剤の添加により生成したコイル状ポリマーの炭化によりコイル状カーボンが得られた。このようなカーボンの形態変化は、原料成分間の相互作用に基づいて形成された各種ベシクル状会合体の鋳型効果によるものであり、より広範かつ精密な形態制御を実現できる可能性がある。このように本プロセスは、カーボンの形態を多様かつ連続的に制御でき、極めて新規性の高い合成法であることが明らかになった。単分散ナノスフィア等本法によって得られるナノカーボンは、電気二重層キャパシタ電極ならびに燃料電池の三相界面の構造制御に有効な触媒担体として応用できる可能性もある。

1.5 電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定法の開発

パルス静電応力法を用いて、これまで解明されていなかったナノ構造を有する電気二重層キャパシタ内部の時間空間的な電荷分布を測定することに世界で初めて成功し、さらにこの評価法を応用して炭素の窒素プラズマ処理により空間電荷層容量が増大することなどを明らかにした。

1.6 複合鋳型法による新材料の創製

白金ナノチューブの合成法として開発した複合界面活性剤液晶法を応用して、高表面積ヒドロキシアパタイト、ミクロ・メソ二重多孔質シリカナノ粒子、真球状酸化スズマイクロ粒子を創製した。また、鋳型法を用いた生分解性ポリ乳酸ナノコンポジットフィルム、イオン液体を用いた金ナノプレートの創製も行った。

2 研究構想及び実施体制

2.1 研究構想

2.1.1 研究計画の概要とその後の展開に伴う新目標の設定

近年、水素と酸素から電気をつくる固体高分子型燃料電池（PEFC）の実用化に期待が高まっている。しかし、その普及には価格や性能の面で、白金触媒の使用量を減らすなどの技術的飛躍が求められている。また、多孔質カーボン等の電極細孔に電荷を貯える電気二重層キャパシタは、夜間電力の貯蔵等への応用に向けた高容量化が望まれている。これら次世代のエネルギー変換システムの実現には、いずれも技術的なブレイクスルーを必要としており、その鍵となるのが新規素材の開発である。

燃料電池電極触媒としては、従来、粒径2～数nmの白金またはその合金ナノ粒子をカーボンブラックに高分散担持した複合触媒が用いられ、実効比表面積の増大、適切な粒径の選択、腐食由来の粒成長の抑制、ならびに合金化による性能向上が図られてきた。また、白金粒子の露出結晶面の重要性も指摘されてきたが、白金ナノ構造体をカーボンに担持し、PEFCの電極触媒として評価した例はほとんど皆無である。さらに、触媒担体としてのカーボン材料については、カーボンナノチューブや多孔質シリカを鋳型として合成したメソポーラスカーボン等のナノカーボンが調べられているが、触媒との界面整合性等を含めてさらに広く検討する必要がある。また、電気二重層キャパシタについても、分極性電極であるカーボン中での電荷の貯蔵機構に関する知見を深め、より高機能のカーボン材料を開発することが重要と考えられる。

研究代表者らのグループは、長年、新しい無機素材をつくる研究に取り組み、貴金属ナノチューブなどの新規のナノテク素材、新規の合成技術を開発してきた。本研究チームは、上記のような技術的要請とグループの研究実績を踏まえ、2種類の界面活性剤を用いる複合鋳型法など独自の手法を駆使して白金および高分子ナノチューブならびに関連するナノ構造体・ナノカーボン材料を作製する技術を確立し、これら新規素材を燃料電池用触媒や電解質、電気二重層キャパシタ材料等として応用し、エネルギー変換性能の飛躍的向上を図ることをねらいとして研究をスタートさせた。新規の有用ナノ材料を鋳型法により創製することも重点課題の一つとした。そして、白金ナノチューブの生成条件を広く検討する過程で、同一あるいは類似組成の液晶を鋳型として用いた場合でも還元剤との組み合わせによって、白金の成長様式が変化し、新規の白金素材が生成することが明らかになってきたため、白金ナノチューブの合成法の究明を図ることと並行して、新規の白金素材の発見を追求することとした。さらにこの間、平成16年度より九州大学の川崎英也助手（現在、関西大学化学生命工学部准教授）の参加を得て、白金ナノチューブの合成法の究明を図る一環として、当初計画になかった固液界面での二次元液晶上での白金の還元に関する研究を開始した。一方、フェノール系高分子ナノチューブを電解質に応用する研究に当初の2年間取り組んだが、電解質あるいはカーボン前駆体の素材としては熱的・化学的に難点があることが判明したため、レゾルシノール(R) ホルムアルデヒド(F)系に着目し、陽イオン界面活性剤を鋳型として得られるRFポリマーの炭素化によるナノカーボンの合成法の開発を図った。

2.1.2 研究グループ毎の役割分担

ナノ材料合成・燃料電池応用グループ（木島グループ）

本グループは、「提案課題の中核となるナノチューブ材料を創製し、燃燃料電池用電極と電解質に応用する技術的基礎を研究する役割を担う。すなわち、研究期間を通して、貴金属・高分子ナノチューブの生成機構を解明し、高性能触媒・プロトン伝導性等の高機能を有する新規ナノチューブならびに関連するナノ構造体を創製するとともに、これらを担持したカーボンあるいは成膜体の燃燃料電池用電極および電解質としての応用を目指す。」ことを当初の目標とした。そして、上述した経緯により、白金ナノ構造体材料の新規開発と燃料電池触媒への応用ならびにレゾルシ

ノール(R) ホルムアルデヒド(F)系ポリマーの炭素化によるナノカーボンの新規合成法の開発を重点目標とする研究展開を図った。

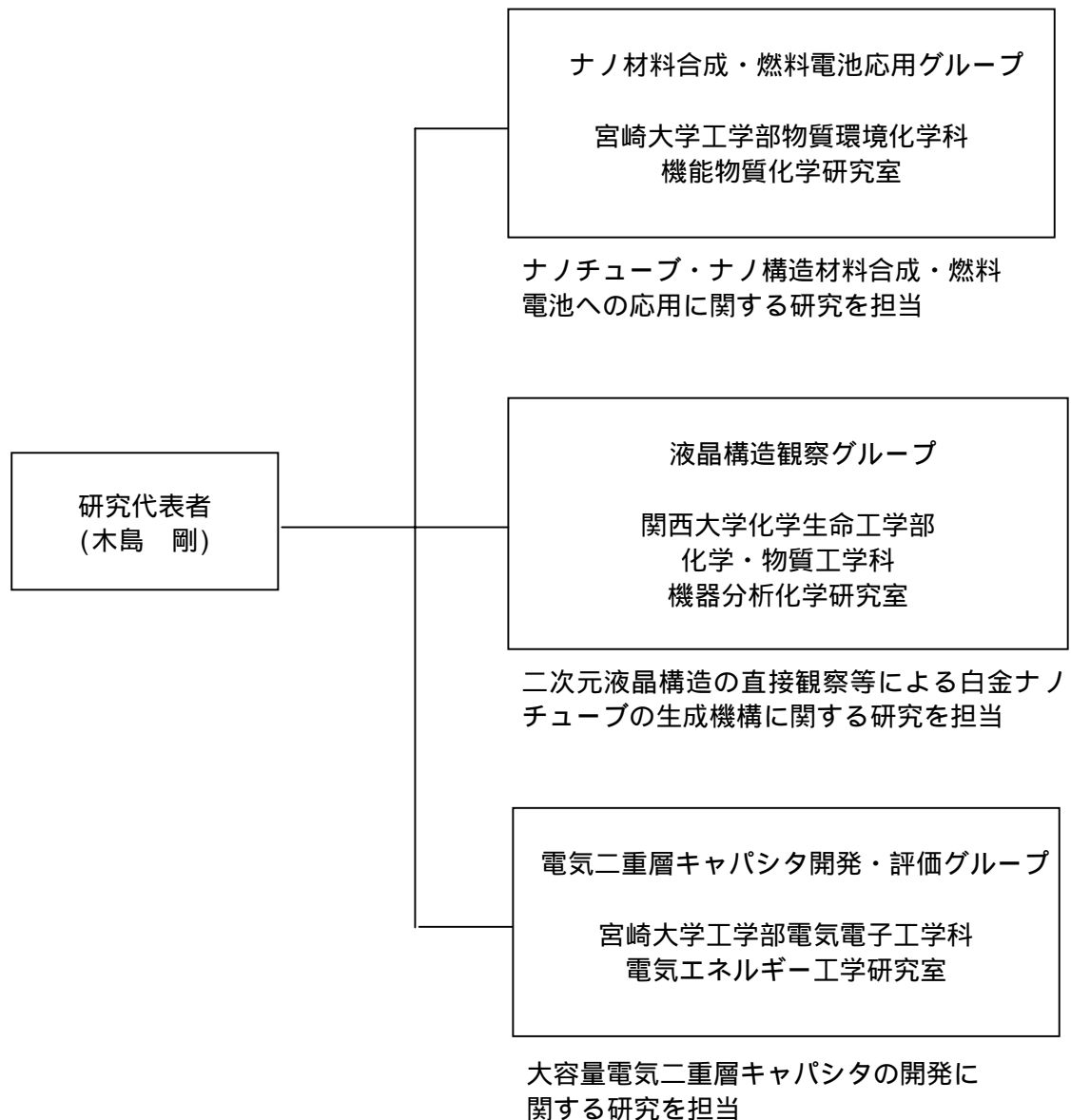
液晶構造観察グループ(川崎グループ)

本グループは、計画途中の平成16年度よりスタートし、Tween60を含む界面活性剤からなる固液界面2次元液晶構造、ならびに二次元液晶を鑄型構造とする白金ナノ粒子の生成過程をAFMにより直接観察することにより、白金ナノチューブの形成機構の解明とナノチューブの収率を改善を達成し、さらに二次元液晶を反応場とする鑄型合成法を用いて、高性能触媒へ応用可能な新たな白金ナノ構造材料の構築を目指すことを重点目標とする研究展開を図った。

電気二重層キャパシタ開発・評価グループ(大坪グループ)

本グループは、専門である電気工学を駆使し、研究代表者グループがナノ構造を有する高分子を炭素化してえた高表面積の多孔質ナノカーボン材料を用いて、高効率で電荷を蓄積するためのキャパシタ電極の設計と製作を行い、繰り返し動作が可能で且つ高効率の大容量電気二重層キャパシタの開発を目指すことを重点目標とする研究展開を図った。

2.2 実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 白金・高分子・カーボン系ナノチューブ・ナノ構造材料の開発と燃料電池への応用 (宮崎大学 木島グループ)

3.1.1 研究実施内容及び成果

3.1.1.1 3D液晶を鋳型とする白金ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

(1) 白金ナノチューブの生成機構の解明と合成法の確立に関する研究

界面活性剤を用いる従来の鋳型合成法では、ほとんど例外なく単一種の界面活性剤が用いられ、シリカ・チタニア系等多数のナノチューブ・ナノポラス物質が合成されてきた。これに対して本研究では、複合界面活性剤系を鋳型とする貴金属の生成反応について検討する中で、ノナエチレングリコールドデシルエーテル(C₁₂EO₉) / ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(Tween60) 混合液晶にドープした塩化白金酸をヒドラジン(NH₂NH₂)で還元することにより、本研究課題の中核素材である外径 6nm、内径 3nm の白金ナノチューブが生成することを発見した(図1)。同様サイズのパラジウムおよび銀ナノチューブも合成した。しかし、課題提案時はそのような金属ナノチューブが生成する機構はまったく不明であった。

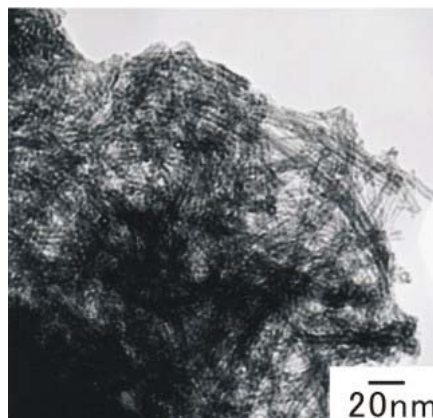


図1 白金ナノチューブの TEM 像

そこでまず、モル比 1:z の Tween60/H₂O 液晶の X 線回折測定を行ったところ、z=0~60 の全範囲にわたって層間距離 7~8nm の層状構造に由来する 2 本の回折ピークを与え、Tween60 分子は単独では層状の配列を取ることがわかった。これに対して、複合系であるモル比 1:y:60 の C₁₂EO₉/Tween60/H₂O 液晶の X 線回折パターンは、y=0 つまりモル比 1:60 の C₁₂EO₉/H₂O 系液晶では、格子定数 a =6.82nm のヘキサゴナル構造に帰属される 100 および 110 回折線が観測され、さらに、この 2 元系液晶に層状構造指向の Tween60 分子を添加していてもヘキサゴナル構造が維持されることが判明した(図2左)。しかも、2 種類の界面活性剤分子が 1 : 1 のモル比で複合したときに安定なヘキサゴナル(Hex)液晶が形成されることもわかった(図2右)。ついでこ

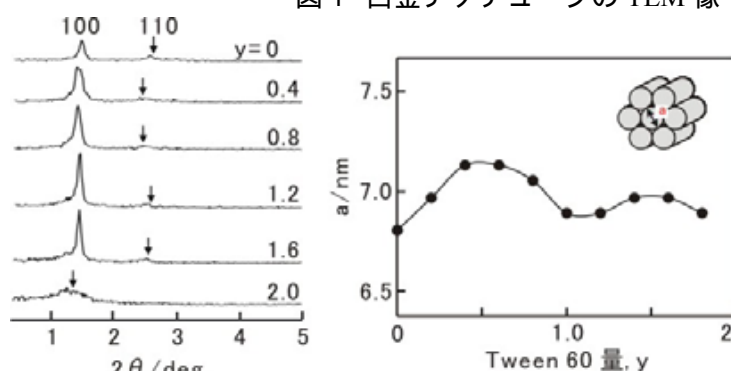
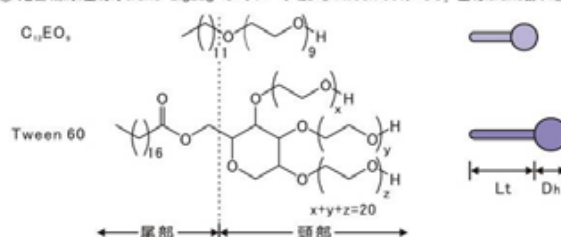


図2 (左) C₁₂EO₉/Tween60/H₂O(1:y:60)混合物の 15 における X 線回折パターンと(右)C₁₂EO₉/Tween60/H₂O 系液晶の円筒状ミセル間距離 a と Tween60 量 y との関係

表1 C₁₂EO₉および Tween60 分子の構造パラメータ

界面活性剤	分子頭部		分子尾部		分子	
	実効体積 V _{h,i} /nm ³	直径 D _{h,i} /nm	体積 V _{t,i} /nm ³	長さ L _{t,i} /nm	体積 V _{m,i} /nm ³	長さ L _{m,i} /nm
C ₁₂ EO ₉	0.589	1.04	0.214	1.61	0.803	2.65
Tween 60	1.299	1.30	0.324	2.53	1.623	3.88

仮定 ① 頭部親水基は、球形で、実効体積=van der Waals体積/0.681 (Slonimskii, 1970)
② 尾部疎水基は、trans-zigzagコンホメーション。Tween 60の-CO₂-基はtrans部に属す。



の結果を基に、分子パラメータ（表 1）と構造パラメータ（図 3 上）を用いてミセル直径の実測値と計算値のフィッティングを行ったところ、図 3 下に示すように、円筒状ミセルから成るヘキサゴナル構造をとっていることが明らかになった。複合系液晶を構成する円筒状ミセルの水和殻の厚さは単独系の約 2 倍であり、これが水和殻内でのチューブの成長を可能にし、他方、 $C_{16}EO_8/H_2O$ 単独系（既報告）では水和殻が連続した反応場として働き、ヘキサゴナルポーラス白金が生成するものと考えられる。また、Tween60 単独系液晶は層状構造をとることから、複合系液晶においては、 $C_{12}EO_9$ が Hex 構造の骨格を形成し、Tween60 は水和殻を拡大する役割分担をしていることも判明した。さらに、図 3 の構造モデルは、 $C_{12}EO_9/Tween60/H_2O$ 系 1:1:60 液晶への高級アルコール C_nOH ($n=10, 12, 14$) の添加あるいは $C_{12}EO_9$ の部分置換に伴うヘキサゴナルパラメータ a あるいは層間距離 d の変化からみた液晶構造の Hex 層状 転移挙動によっても裏付けられた（図 4）。

一方、TEM像から推定されるナノチューブの収率は高々 20-30%であり、当初その主因は、反応前駆体及び生成物の FT-IR分析より、エステル基をもつ Tween60 分子が酸あるいは還元剤であるヒドラジン (NH_2NH_2) と反応して各々ステアリン酸、ヒドラジドを生じ、棒状ミセル構造が壊れるためと考え、Tween60 を同じ疎水鎖長、EO鎖数をもつ $C_{18}EO_{20}$ で代替する、還元剤を変更するなどの検討を行った。その結果を含めた合成上の結論と課題については、3.2の川崎グループとの共同総括として 3.1.1.2 項で述べる。

(2) ナノサイズの網状溝構造をもつ白金ナノグループの合成

H_2PtCl_6 を白金源とする前駆体液晶では Tween60 の加水分解により構造の不規則化が起こり、これがナノチューブ収率低下の要因の一つと推定される。これに対して、 Na_2PtCl_6 を白金源とする $Na_2PtCl_6/C_{12}EO_9/Tween60/H_2O(1:1:1:60)$ 系液晶では安定なヘキサゴナル構造が保持され、これを水素化ホウ素ナトリウム (SBH) で還元すると、幅~2.6nm の骨格と幅~1nm の網状の溝 (ナノグループ) からなる直径 50~60nm の白金ナノ粒子が生成することを新たに見だし(図 5 A)、白金ナノグループ (nanogroove-network structured platinum) と名付けた(図 5 右)。Pt 骨格は $a=0.393nm$ の FCC 構造であり、しかも高分解能の HRTEM 像では、幅 0.23nm (Pt(111)面間隔に相当) で同一方位の格子縞が骨格部と間隙部を貫いて粒子全体にわたって観察され、ナノグループ粒子は単結晶であることがわかった (図 5 B)。

一方、界面活性剤を単独で用いた場合、 $C_{12}EO_9$ 単独系反応では白金微粒子の凝集体が得られ、層状構造を有する Tween60

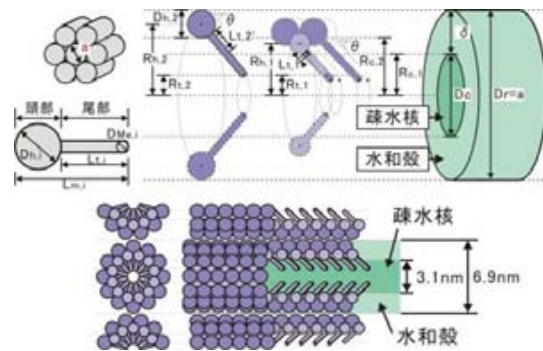


図 3 $C_{12}EO_9/Tween60/H_2O$ 系液晶の構造パラメータ (上) と導出された構造モデル (下)

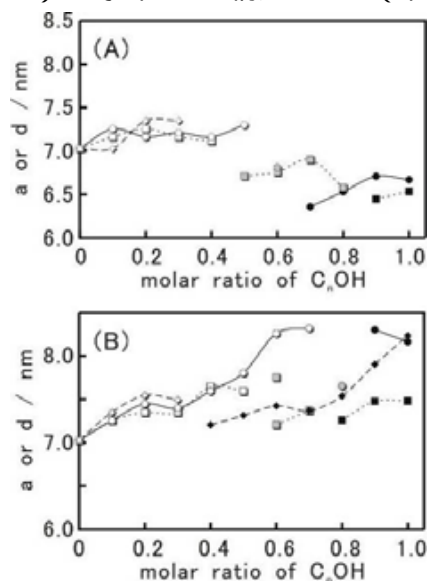


図 4 C_nOH の添加あるいは $C_{12}EO_9$ 置換に伴う構造パラメータ a (白印) と d (黒印) の変化

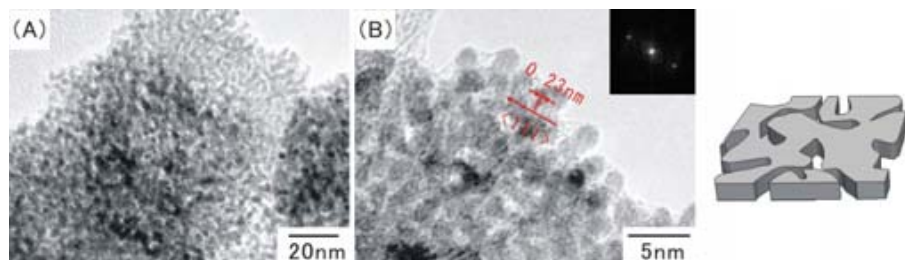


図 5 SBH 還元により生成した白金ナノ粒子の(A)TEM 像、(B)HRTEM とその構造モデル(右)

単独系液晶を鋳型とする反応では樹枝状のナノシート(2D ナノデンドライト)が生成し、さらに HRTEM 像のフーリエパターンが数対のスポットを与えることからその骨格は多結晶質であることがわかった

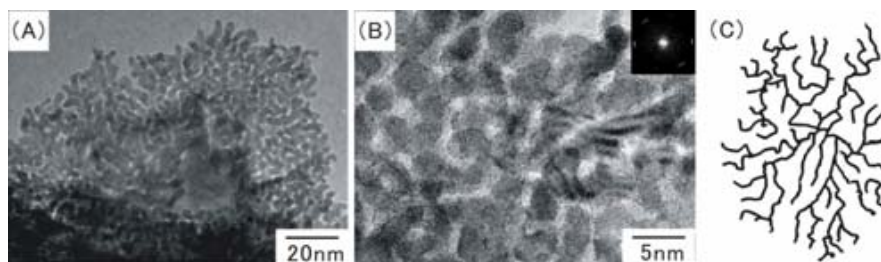


図6 Tween60 単独系で生成した多結晶質 2D 樹枝状ナノシートの (A)TEM 像、(B)HRTEM 像および (C) 骨格構造

(図6A、B)。IR 分析によると、いずれの系でも還元過程で多量に生成する H^+ による Tween60 の分解が進み、複合系では分解成分と $C_{12}EO_9$ との複合効果により、単結晶性を保持したまま網状溝構造が形成されるものと考えられる。

Tween60 単独系で得られた樹枝状のナノシートは、その骨格が中心から外へ向かって順次伸びていく樹枝状成長に特有のパターンを示し(図6C) 樹枝間隙がプロードな分布(図7A)を与えることもこれを裏付けている。このような樹枝状成長は、還元剤が層状液晶の側面部から層間に浸透し、その濃度が臨界値に達した部位で白金の核が生成し、これを起点としてその周囲に向かって結晶が枝分かれしながら二次元放射状に成長するためと考えられる。これに対して、ナノグループの溝幅は分布が狭く、成長様式が樹枝状とは異なることを示している。すなわち $C_{12}EO_9$ /Tween60 複合系では、還元剤は主としてヘキサゴナル液晶を構成する円筒ミセルの軸に垂直な側面方向からドメイン内に浸透し、円筒ミセルがつくる二次元配列に沿って還元剤の様な等濃度層が形成されると考えられる。そしてこの平面等濃度層を反応場として発生した白金ナノ粒子が互いにその原子配列を整合させながら融合し、溝構造をもつ単結晶シートに成長するものと推定される。

さらに、ナノグループとナノデンドライトの熱安定性を調べるため、電子顕微鏡鏡筒内で 200keV 電子線照射実験を行った。その結果、Tween60 単独系で調製した多結晶系では樹枝間融合が進行するのに対して、ナノグループでは、形態変化が全く認められず、熱的に高い安定性をもつことが判明した(図7)。このように、白金ナノグループは、構造的にも成長機構的にも特異な白金結晶であることが明らかになった。

(3) 液晶/カーボン系還元反応による白金架橋ナノワイヤの合成

H_2PtCl_6 、 $C_{12}EO_9$ および Tween60 を含む水溶液にカーボンを一定量($Pt/C=0.43$)加えて混合後、所定の含水量まで減圧濃縮して得られた組成 $H_2PtCl_6:C_{12}EO_9:Tween60:H_2O=1:1:1:x$ ($x=15\sim 120$)のカーボン含有液晶を 4 に冷却し、ヒドラジン還元を行った。その結果、ナノチューブの生成は認められなかったが、 $x=15\sim 20$ 付近で、幅 $\sim 5nm$ のワイヤが三次元的に連結した直径 20 \sim 40nm の白金架橋ナノワイヤが生成し、他方 $x=30$ ではワイヤの凝集体、 $x=60$ ではナノ粒子の分散体(白金仕込み量 $y=0.3$ のとき)あるいは凝集体 ($y=0.46$ のとき)の生成が観察され、カーボン上に生成

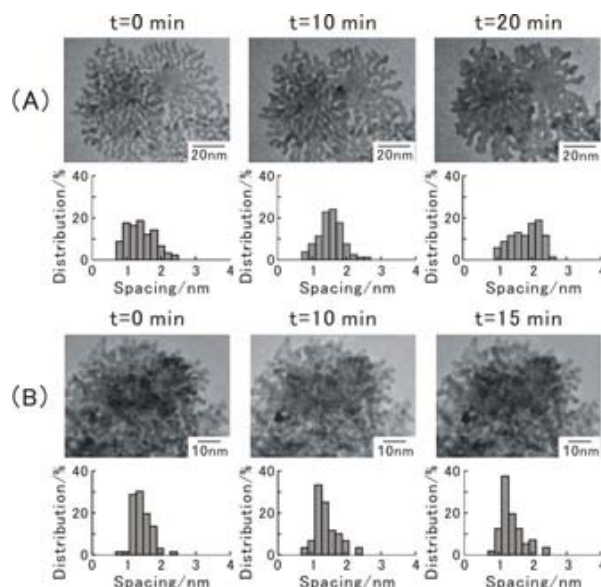


図7 電子線照射による白金ナノ粒子の形態と溝幅(間隙)分布の変化(t: 照射時間) (A)ナノデンドライト (B)ナノグループ

する白金の形態が含水量 x によって著しく変化することを見いだした(図8)。また、Ptの担持率 y は x によらず仕込み量の0.46とほぼ一致した。一方、カーボン無添加系 $x = 20$ では Tween60 層状相起源と思われる多結晶シートが生成した。

そこで、鑄型となる液晶について含水量 x による構造および相変化を調べた。まず、ナノチューブの合成の項(1)で述べたように、 $C_{12}EO_9$ 、Tween60、 H_2O

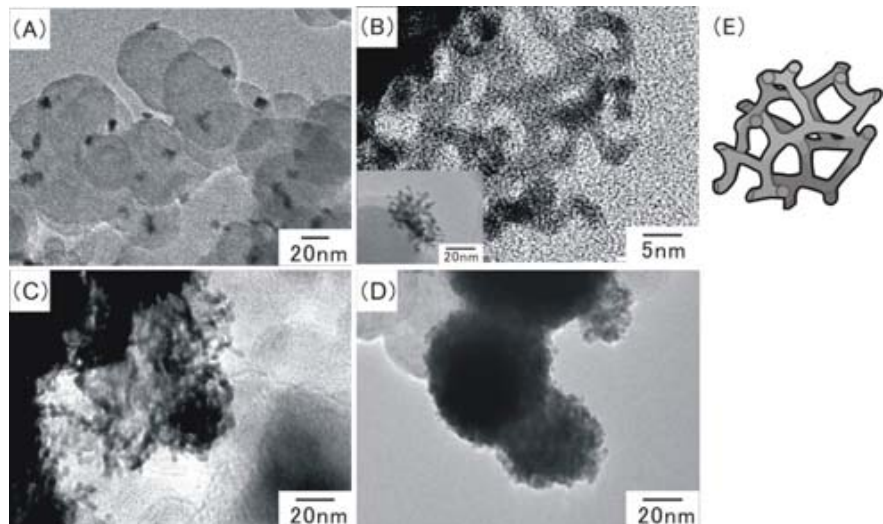


図8 カーボン含有 $H_2PtCl_6:C_{12}EO_9:Tween60:H_2O=1:1:1:x$ 液晶を鑄型とするヒドラジン還元によって得られた白金担持カーボンのTEM像 ($y=Pt/(Pt+C)$) : (A) $x=60, y=0.3$; (B) $x=15, y=0.46$; (C) $x=30, y=0.46$; (D) $x=60, y=0.46$. (E) 架橋ナノワイヤの構造モデル

の3成分を基準モル比 1:1:60 に混合して得られる含水量 $x = 60$ の液晶は $a=6.9nm$ の規則性の高いヘキサゴナル(Hex)構造相である。また、同じ組成の液晶を過剰の水を含む混合物の減圧濃縮により調製したところ、 $a=7.1nm$ のヘキサゴナル(Hex)液晶が単一相として生成し、 $x=40$ 以下では Hex 相と層状相の2相に分離した。これに対して、カーボン添加系では $x = 120$ で低規則性の Hex 相が生成するものの $x = 60$ で相分離が始まり、 $x = 20 \sim 60$ では $d = 7.5 \sim 8nm$ の層状相と $a=7.1 \sim 8.0nm$ ($d = 6.2 \sim 7.0nm$) の Hex 相が共存した(図9)。また、白金塩を加えた前駆体でもこれら2つの液晶相が認められた。これらの結果より、カーボン添加系では Hex 相が層状相中にモザイク状に分布しており、その結果、白金塩の還元は、ヒドラジンの浸透速度の速いこの Hex 相において優先的に進行し、しかも含水量が低く($x = 20$) ヒドラジン及び白金塩の流路が制限されるため、シート状ではなくワイヤを骨格とする粒子が生成するものと推察される。

以上のように、カーボン存在下での前駆体液晶の N_2H_4 還元では、含水量と還元時間の制御により新規の白金ナノ構造体が得られることが明らかになった。

(4) ナノホール構造を有する白金ナノシートの合成

すでに述べたように、*trans* ジグザグ鎖から成るステアリル基を疎水部とする Tween60 系液晶は、単独では層状構造をとり、 $C_{12}EO_9$ と複合することによってのみ円筒状ミセルを構成単位とするヘキサゴナル構造液晶を形成する。しかし、 $C_{12}EO_9$ は実用試薬としてはやや高価であるため、Tween60 と同じく3

本鎖型のポリエチレンオキド(PEO)基を親水基とし、単独でヘキサゴナル構造液晶を与える界面活性剤を探索した。その結果、X線回折測定により *cis* 二重結合を有するオレイル基を疎水部とする Tween80(図10)は、単独・複合いずれの系においてもヘキサゴナル構造液晶を形成することを見いだした(図11)。ミセル

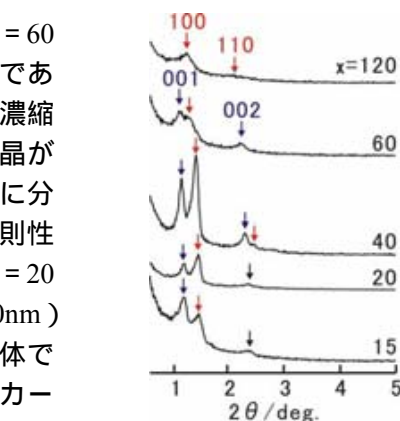


図9 4における $C_{12}EO_9$: Tween60 : $H_2O = 1:1:x$ 液晶のXRDパターン。指数(100)、(110)は Hex 相、(001)は層状相による回折線。

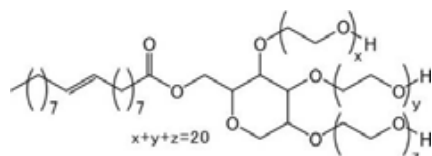


図10 Tween 80 分子の構造式

直径が 6.9nm の Tween60 複合系(図 1 1 C)と比較して、 Tween80 の単独系はミセル直径が 8.6nm と 1.7nm も大きく、複合系は含水量 $x = 60\sim 120$ の広い範囲で規則性のあるヘキサゴナル構造を保持することが特徴である。白金塩を添加した場合もヘキサゴナル構造が保持され、単独系では格子定数がわずかに増大する傾向が認められた。表 1 の Tween60 と同様に求めて、 Tween80 分子の構造パラメータを用いて得られた Tween80 単独系および複合系液晶の構造モデルを図 1 2 に示す。

そこでまず、 Tween 80 単独系液晶を鋳型として SBH 還元を行ったところ、生成物は面心立方構造をもつ Pt の(111)面間隔に相当する幅の格子縞を与える単結晶ナノシートであり、シート面には平均サイズ 1.8nm の擬六角形ないし円形のくぼみ(ナノホール)が形成されていることが TEM 像により観察された(図 1 3 A、 B)。 $C_{12}EO_9$ /Tween80 複合系液晶を鋳型とする還元でも同様の形態が観察され、さらに、 HRTEM 像では、シート面に垂直な(111)面と 125.1° の角をなす原子層が観察され、これが (100)面に相当する(両面のなす角度の理論値 125.2° と一致)ことから、シート表面には主に(110)面が露出していることも明らかになった。また、還元過程では Tween60 系と同様に、 Tween80 のオレイン酸と PEO ソルビタンへの加水分解が起ることも確認された。したがって、ナノホールの形成は、ヘキサゴナル液晶の円筒ミセル間隙で生成した白金ナノシート上の(110)面上の Pt サイトに、 Tween80 の加水分解により生成したオレイン酸分子が擬六角状の分子束として吸着しマスク剤となり、非マスク部分が引き続き成長厚化したためであると推定される(図 1 4)。この際、オレイン酸分子が、カルボキシル基を結合部位として Pt サイトの 2

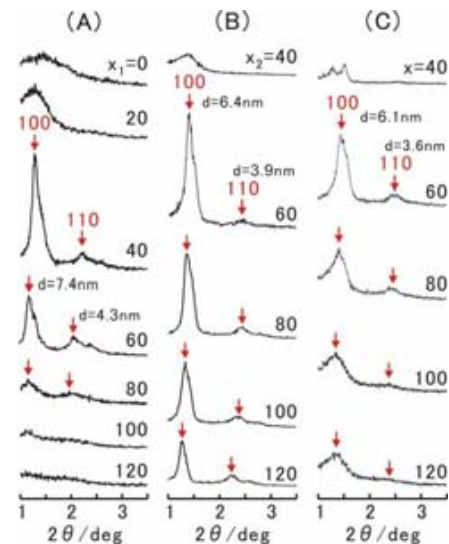


図 1 1 (A)Tween80:H₂O=1:x₁、 (B)C₁₂EO₉:Tween80:H₂O=1:1:x₂および(C)C₁₂EO₉: Tween60:H₂O=1:1:x 液晶の XRD パターン (15)

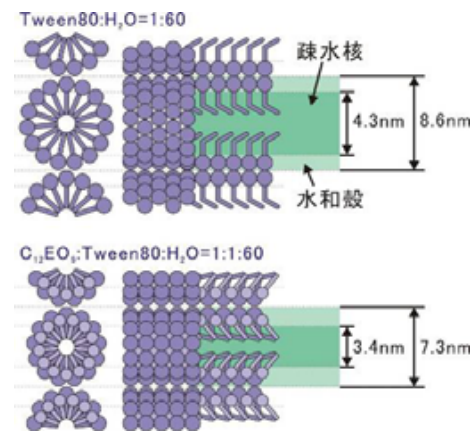


図 1 2 Tween80/H₂O 単独系 (上) および C₁₂EO₉/Tween80/H₂O 複合系(下) 液晶の構造モデル

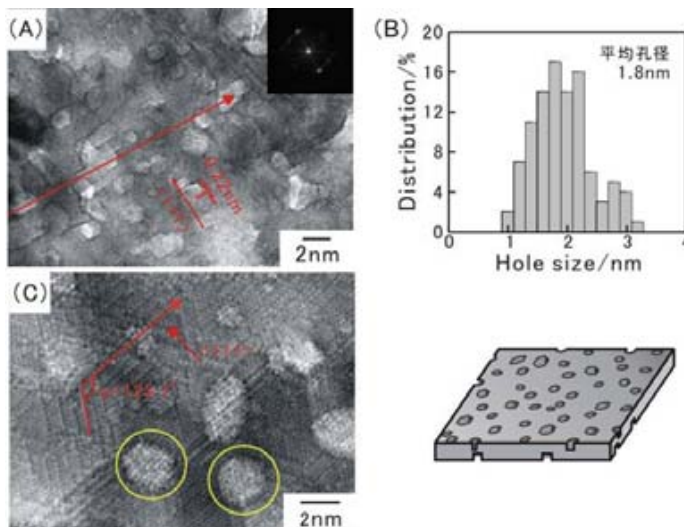


図 1 3 Tween80 単独系(A,B)および複合系(C)の SBH 還元で得られた白金ナノホールの HRTEM 像(A,C)、ホール幅の分布(B)および構造モデル

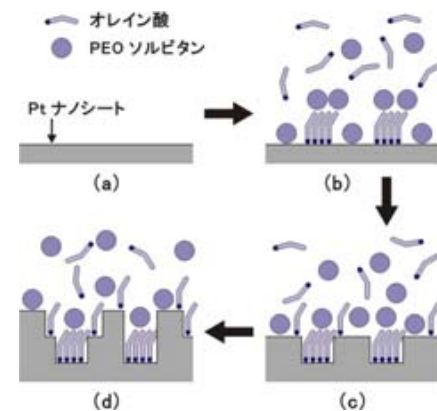


図 1 4 Tween80 系液晶を反応場とする白金ナノホールの生成機構 (a)Pt シートの形成、(b) オレイン酸分子束の吸着による表面マスクング、(c) 非マスク部の厚化、(d) 第二次マスクング-厚化

個に1個の割合で、しかもできるだけ等方状に吸着するものと仮定すると、マスク部の形状が(111)面と(100)面で構成された擬六角形となることも説明できる(図15)。

(5) 還元剤添加に伴う界面活性剤の組成変化

Tween 60 を含む液晶系に還元剤を添加したときに起こる分解反応を FT-IR により調べた。

1) ヒドラジン還元系

白金ナノチューブの前駆体である $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}(1:1:1:60)$ 液晶にヒドラジンを滴下しその前後で試料の FT-IR 測定を行った(図16A)。その結果、ヒドラジン添加により、エステル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮バンドに起因する 1739cm^{-1} ピークが大幅に減衰し、代って 3352cm^{-1} 、 3213cm^{-1} 、および 1610cm^{-1} にアミド基に由来するピークが現れた(同 a、b)。この結果は Tween60 のエステル基とヒドラジンの間で次の反応(1)が起こり、ヒドラジド ($\text{R}-\text{CONHNH}_2$) が生成したことを示している。



また、洗浄・乾燥した還元試料ではエステル基が完全に消失する一方、アミド基由来のピークが検出され(同 c)、ヒドラジド成分が白金に強く吸着し残存していることが確認された。

2) SBH還元系

白金ナノグループの前駆体である $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}(1:1:1:60)$ 液晶に SBH を添加すると、Tween 60 のエステル基由来の 1738cm^{-1} ピークが消失した。これより、SBH による Na_2PtCl_6 の還元反応(2)によって生じたプロトンにより、(3)式に従って Tween 60 が加水分解され、ステアリン酸とステアリン酸イオンおよびポリオキシエチレン(PEO)ソルビタンを生じることが確認された。

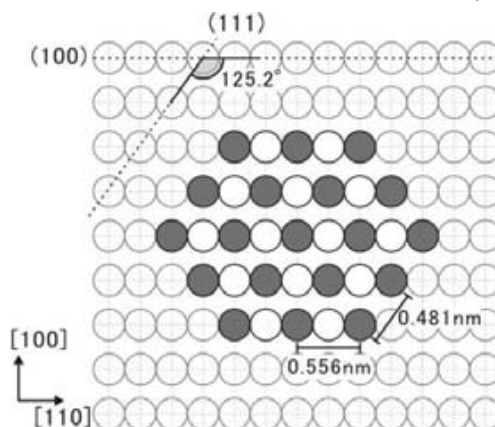
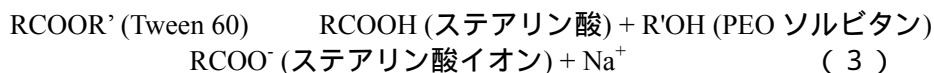
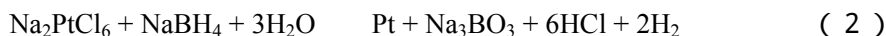


図15 白金(110)面における Pt 原子配置と想定されるオレイン酸分子の吸着サイト(影で示す)

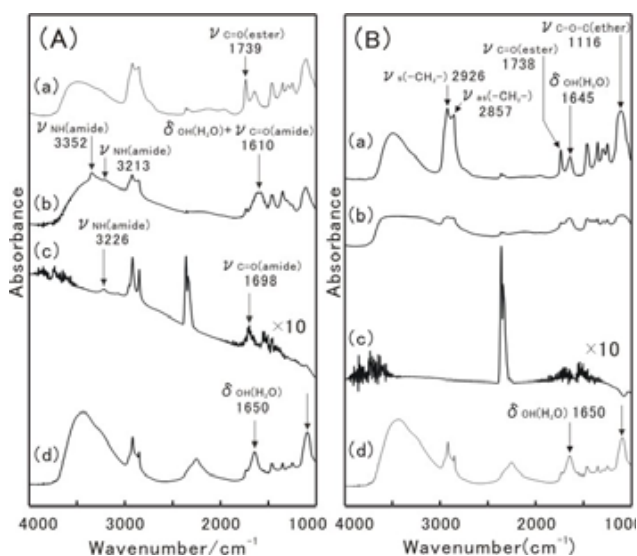


図16 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}(1:1:1:60)$ 液晶の(A) ヒドラジン還元系と(B) SBH還元系の FT-IR スペクトル。(a)還元前、(b)還元剤添加後、(c)還元・洗浄・乾燥後、(d)比較のための Tween60/H₂O(1:60)液晶。

3.1.1.2 液晶を反応場とする白金ナノチューブ・ナノ構造体の生成機構

本研究では、白金ナノチューブの収率向上の条件を究明する目的で行った実験を契機に、3本鎖型のポリエチレンオキシド(PEO)基を親水部とする単独および複合系界面活性剤からなる二次元ならびに三次元液晶を反応場とする白金ナノ構造体の生成について体系的に検討した。その結果、図17にまとめて示すように、Tween系液晶を鋳型として H_2PtCl_6 （あるいは Na_2PtCl_6 ）をヒドラジンまたはSBHで還元すると、三次元(3D)液晶系では白金ナノチューブ、ナノグループ、ナノホールあるいは白金架橋ナノワイヤが生成し、一方、二次元(2D)液晶系ではナノシートあるいはナノディスクが成長する(3.2参照)ことを見いだした。そしてこれらの知見を総合することにより、Tween系液晶を鋳型とする白金塩の還元反応の特徴が明らかになった。

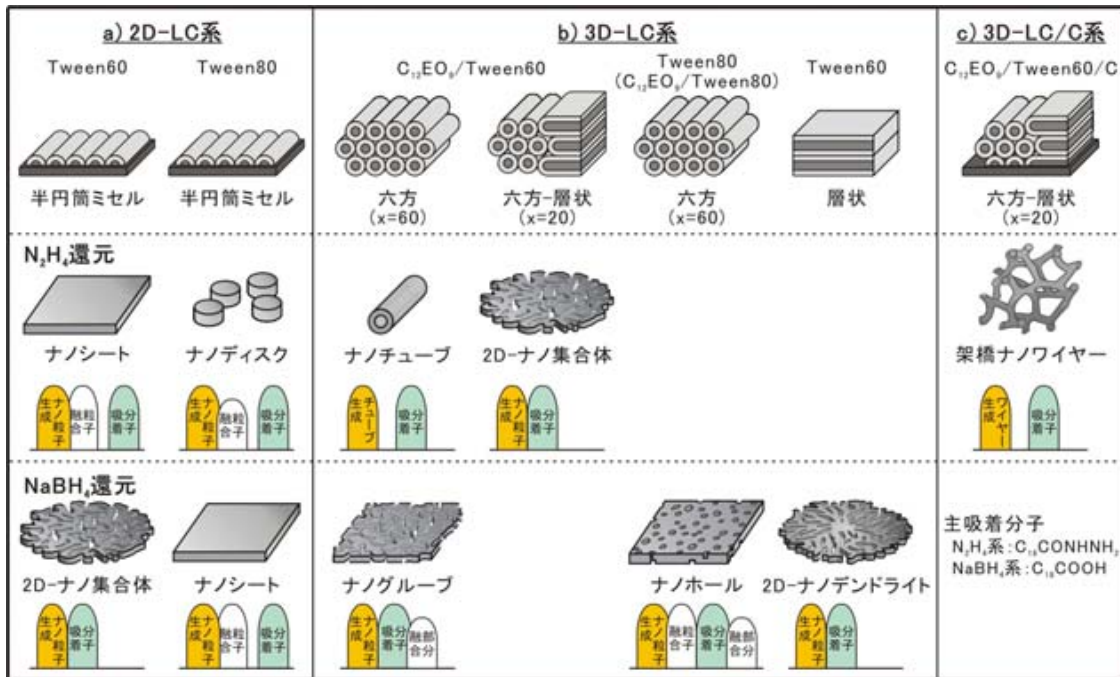


図17 二次元(2D)および三次元(3D)各種液晶系における白金生成物

(1) Tween系液晶を反応場とする白金生成反応の特徴

まず、固液界面の2D液晶を用いた研究によって、半円筒ミセルが配列してできるサイクロイド状二次元水和層での白金塩の還元反応では、ナノ粒子の析出と泳動、ナノ粒子の融合を伴ったシート状白金の形成と厚化が進行し、さらに Tween80系でのナノシートあるいはナノディスクの厚さは Tween60系でのナノシートの数倍以上に厚化することが明らかにされた(3.2参照)。

3Dヘキサゴナル液晶系においても、ナノチューブが生成する場合を除くと、Tween60複合系でのナノグループおよび Tween80単独・複合系でのナノホールのように、二次元ナノ構造体が生成した。これは、3D液晶系でも、構成単位であるミセルの形状が円筒形と半円筒形という違いはあるものの、ミセル境界に沿って二次元液晶と類似のサイクロイド状二次元水和層が形成されており、ここを反応場として基本的に同様の素過程が進行するためと考えられる。すなわち、3Dヘキサゴナル液晶系における白金塩の還元では、還元剤は主としてヘキサゴナル液晶を構成する円筒ミセルの軸に垂直な側面方向からドメイン内に浸透し、円筒ミセルがつくる二次元配列に沿って還元剤の様な等濃度層が形成され、ここを反応場として発生した白金ナノ粒子が互いにその原子配列を整合させながら融合し、溝構造(ナノグループ)あるいはホール構造(ナノホール)をもつ単結晶シートに成長するものと考えられる(図18中)。さらに、カーボン添加3D液晶系での架橋ナノワイヤ状白金の生成は、含水量が少ないために数層の円筒ミセル列にまたがった枝別れ状の還元剤濃縮部が形成され、ここを反応場として白金が析出し、ワイヤ状に成長する

ものと解釈される(図18右)。一方、Tween60 単独の層状液晶系における樹枝状の多結晶ナノシート(ナノデンドライト)の生成は、すでに記したように、還元剤が層状液晶の側面部から層間に浸透し、結晶が枝分かれしながら二次元放射状に成長するためと考えられる。

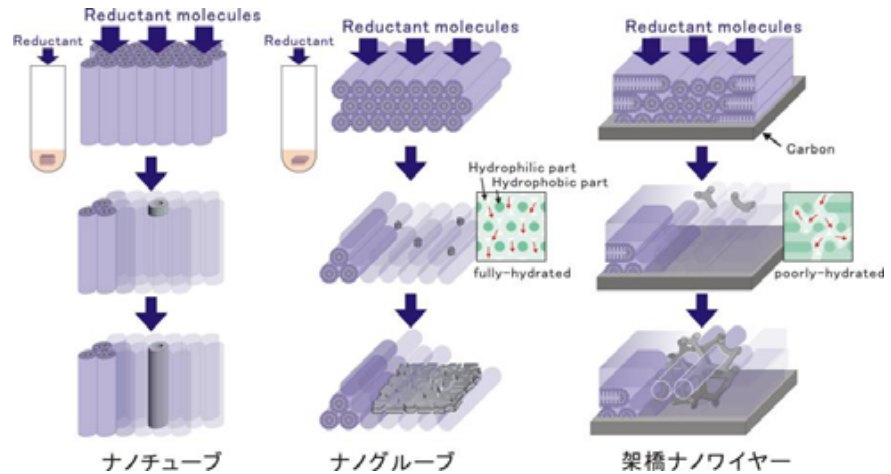


図18 Tween60系液晶を反応場とする白金塩の還元による白金ナノチューブ、ナノグループ、ナノワイヤの生成機構

以上のように、Tween系液晶を反応場として生成する白金の構造・形態は、多様であり、還元剤の種類、Tweenの分子構造、液晶組成、含水量、カーボンの共存の有無などにより著しく変化することを示している。特に、液晶の主成分であるTween型界面活性剤は、そのエステル基が還元剤と反応し、あるいは白金塩の還元で生成したプロトンによって加水分解され、ヒドラジドあるいはカルボン酸を生じる(3.1.1.1(5))。そしてこれら分解生成物は成長途中の白金ナノ粒子に吸着し、粒子の最終的な構造・形態を著しく変化させる。すなわち、白金がナノシートに成長した段階でカル

表2 Tween系液晶における界面活性剤と還元剤の役割

界面活性剤 または還元剤	役割
$C_{12}EO_9$	複合ミセル(鑄型)の骨格を形成
Tween60 Tween80	$C_{12}EO_9$ との複合ミセル(鑄型)を形成 単独で複合ミセル(鑄型)の骨格を形成(Tween80) Pt錯イオンの捕捉 Capping剤のin situ 供給源(ミセルの自壊を誘発)
NH_2NH_2 (ヒドラジン)	Pt塩の還元 反応現場でヒドラジドを生成し、白金粒子の吸着剤として供給 ミセル(鑄型)を破壊する負の作用
$NaBH_4$ (SBH)	Pt塩の還元 Tween60に間接に作用し、ステアリン酸とPEOソルビタンに分解、白金粒子の吸着剤として供給 ミセル(鑄型)を破壊する負の作用

ボン酸(オレイン酸)が吸着した場合はマスキング剤として働きナノホールを生成し、ナノ粒子の段階でカルボン酸(ステアリン酸)が吸着するものの、粒子の表面が全面被覆されず、粒子側面の一部にPEOソルビタンが吸着した場合は、その部分での粒子間融合が起り、単結晶質のナノグループに成長すると考えられる。後者の場合、カルボン酸が十分供給されると、白金粒子は、粒子間融合ができないため、多結晶ナノシートとなり、2D液晶/SBH還元系がこれに該当するものと思われる。このように、Tween型界面活性剤は、鑄型液晶の構成体として働くとともに、還元剤との直接間接の反応によって生成したヒドラジドあるいはカルボン酸分子が、結晶の安定化剤あるいは吸着面方向への成長抑制剤(Capping剤)として作用するだけでなく、白金粒子がどのような形態・サイズに成長した段階でどの程度の量の吸着剤(ヒドラジドあるいはカルボン酸)が供給されるかによって最終的な構造・形態が決定され、構造形成剤としての役割も果たしていると考えられる。Tween系液晶における界面活性剤と還元剤の役割を表2にまとめて示した。

(2) 白金ナノチューブの生成条件

1) 当初の解釈

XRD とモデル計算の結果から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}(1:1:60)$ 液晶のヒドラジン (NH_2NH_2) 還元においては、円筒状に配列した C_{12}EO_9 分子の隙間に等モルの Tween60 分子が組み込まれることによって棒状ミセルから成るヘキサゴナル(Hex)液晶(図3)が形成され、そのミセル水和殻内で Pt 塩が還元されることによりナノチューブが生成することが明らかになった。すなわち、 C_{12}EO_9 分子がつくる円筒状ミセルの隙間に Tween60 分子が組み込まれることによってミセル還元場となる水和殻が2倍程度に厚くなっており、これがチューブの形成に有利に作用していることがわかった。一方、3.1.1.1(5)で述べたように、エステル基をもつ Tween60 分子は酸あるいは還元剤であるヒドラジン (NH_2NH_2) と反応して分解・変性を起こすことから、エステル基の存在がチューブ収率を下げる要因になっているものと推定した。このため、Tween60 を同じ疎水鎖長、EO 鎖数をもつ $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$ で代替する、還元剤を変更するなどを検討したが、収率を上げることは結びつかなかった。

2) 現在の解釈

(1) で述べたように、Tween 系ヘキサゴナル液晶を反応場とする白金塩の還元では、チューブが生成する場合を除く多くの系でシート状の単結晶または多結晶白金が生成することが特徴的に認められた。バルク液晶では、軸方向に長く伸びた円筒ミセルから成るヘキサゴナル液晶が任意の方向を向いており、還元剤が円筒ミセルに浸透してくる方向は、軸方向よりも側面方向になる確率が圧倒的に高い。このため、白金はシート状に成長し、ナノグループ、ナノホール等のナノシートが生成するものと考えられる。したがって、例外的に起った Tween60 複合系での白金ナノチューブの生成は、ヘキサゴナル液晶ドメインの円筒ミセル軸方向から還元剤が供給され、かつ白金の層状成長を誘導する Tween60 分子の特異性が機能することによって、円筒状水和層での白金のチューブ状成長を促がされた結果であり(図18左)バルク液晶に還元剤を滴下するという単純な操作でナノチューブの収率を向上させることは困難であると推測される。すなわち、ナノチューブの収率の向上のためには、ヘキサゴナル液晶ドメインを一定方向に配向させ、ミセル軸方向から還元剤を供給する反応システムを構築する必要があるものと結論される。このような視点から現在、陽極酸化アルミナ膜を用いた細孔内での結晶生成実験ならびに液晶の配向化に関する企業との共同研究に着手している。

3.1.1.3 白金ナノ構造体担持カーボンの合成と電気化学特性評価

(1) 酸素還元活性の電気化学的評価

燃料電池の高性能化には特にカソード触媒の活性向上が求められている。そこで、前節で得られた白金ナノグループ、白金架橋ナノワイヤ、白金ナノホールについて、サイクリックボルタメトリー(CV)による酸素還元活性の評価を行った。

[1] 白金ナノグループ

1) 白金ナノグループ担持カーボンの創製

白金ナノグループの電極特性を評価するため、カーボンへの担持を検討した。所定組成のミセル溶液にカーボンを添加・混合後、加熱濃縮することにより $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}(1:1:1:60)$ 系カーボン含有液晶を調製し、これに水素化ホウ素ナトリウム(SBH)水溶液を滴下し白金塩を還元した。その結果、SBH/Pt(モル比)=2の場合はナノグループ状の白金粒子

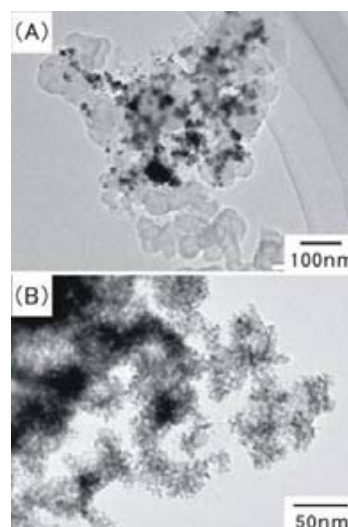


図19 白金ナノグループ担持カーボンの TEM 像：
(a)Pt:SBH=1:2、(b) Pt:SBH=1:10

と、直径約 5~10nm の白金微粒子およびその凝集体が混在するのに対し(図 1 9 A)、SBH/Pt = 10~20 ではほぼナノグループ状白金のみが観察された(図 1 9 B)。このように、カーボン分散させたミセル溶液の加熱濃縮と SBH の高濃度添加を特徴とするプロセスにより、ナノグループ状白金担持カーボンが高収率で得られることが明らかになった。

2) 白金ナノグループ担持カーボンの電気化学特性

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定の結果、得られたナノグループ状白金担持カーボンの有効白金表面積は、SBH 添加量の増加とともに増大し、SBH/Pt 比 10 以上ではほぼ一定になった。また、Pt 仕込み量に対する担持率は、界面活性剤を添加した系では 82% 以上であり、界面活性剤を用いない場合に比べて大幅に向上することがわかった(図 2 0)。さらに、有効白金表面積の増大に伴い、燃料電池のカソード特性としての酸素還元活性およびアノード特性としてのメタノール酸化活性が大きく向上することを見いだした(図 2 1)。特に前者については、SBH/Pt 比 10 以上で調製した試料の酸素還元電流値(比活性)が、市販の燃料電池用触媒である Johnson Matthey HiSPEC 4000 (Pt 担持量 40 wt%、以下 J40wt%と略記、図 2 2)に比べて高い値を示すことがわかった(図 2 3)。得られた数値を Pt 1g 当たりに規格化すると、Pt/C 比 = 10wt% で最大になることから、ナノグループ状 Pt ドメインの大きさを最適化すれば、性能はさらに向上することが期待できる。これらの結果は、ナノグループ状白金が燃料電池のカソード電極触媒として有望な特性を持っていることを示している。

3) 単独および複合界面活性剤液晶系で作製した Pt/C の電気化学特性の比較

カーボン非添加の C₁₂EO₉ あるいは Tween60 単独系では、各々ナノ粒子凝集体と多結晶名のシートが生成する(3.1.1.1(2)項)。そこで、複合系と同様な条件で C₁₂EO₉ および Tween60 各単独系のカーボン含有液晶を調製し、Pt/C 試料を作製した。CV 測定の結果、両単独系 Pt/C 試料の電気化学的酸素還元活性は、いずれも複合系試料に比べて低いことがわかった(図 2 4)。

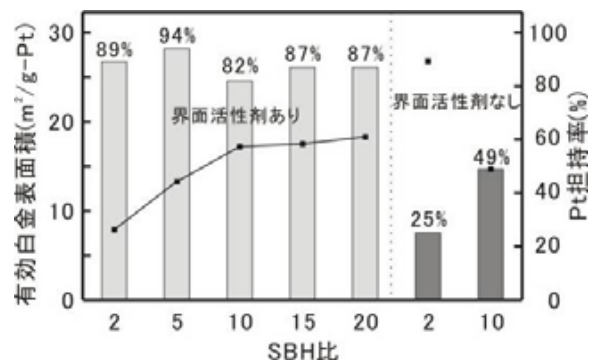


図 2 0 白金担持カーボンの CV から算出した有効白金表面積と TG から求めた Pt 担持率の SBH 添加量依存性

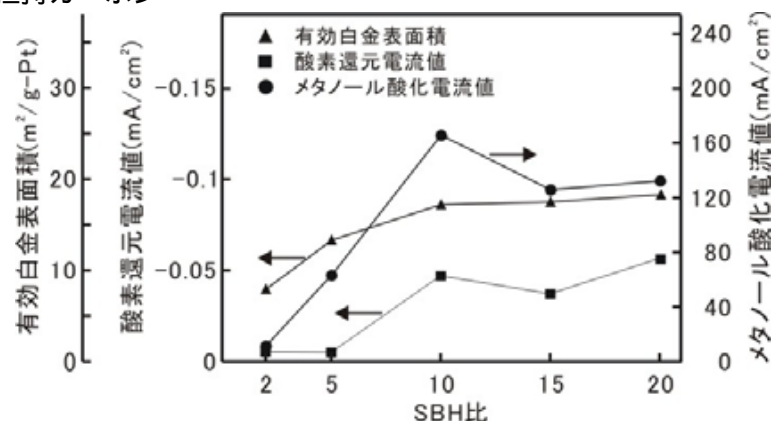


図 2 1 白金担持カーボンの有効白金表面積、+0.75 V(vs. Ag/AgCl)における酸素還元電流値およびメタノール酸化電流値の SBH 添加量依存性

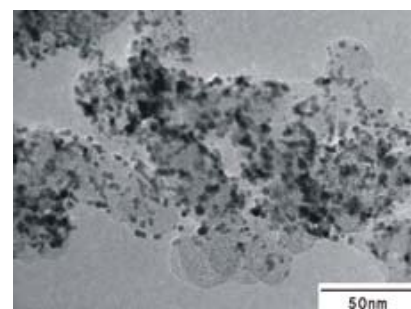


図 2 2 燃料電池用市販触媒 HiSPEC4000(J40wt%)の TEM 像

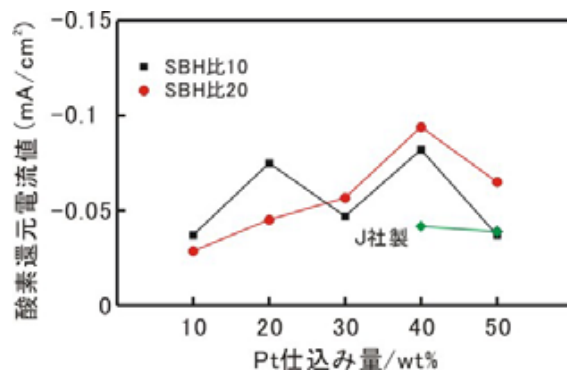


図 2 3 酸素還元電流値の Pt 仕込み量依存性

単複両系の Pt/C 試料のこのような CV 特性と上述した各白金構造体の形態特性を総合すると、複合系の Pt/C 試料が単独系に比べて高い電気化学的酸素還元活性を示すのは、グループ状白金ナノシートに特有の構造特性に起因するものと判断される。すなわち、複合系 Pt/C 試料における高酸素還元活性の発現は、白金の形態だけでなく白金の露出結晶面などの構造的要因が関与しているものと考えられる。実際、CV 測定によりグループ状白金ナノシート担持カーボンの水素脱着波を調べたところ、通常の白金微粒子を担持したカーボンに比べて Pt(110)に由来する脱離ピークの強度が際立って増大する傾向が認められた。この事実は、ナノ構造を制御し、かつ露出結晶面を制御することにより酸素還元活性の向上が期待できることを示唆するものである。

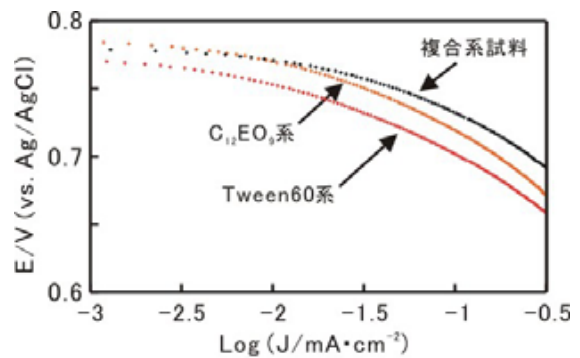


図 2.4 C₁₂EO₉と Tween60 の複合系ならびに各単独系液晶を鋳型として合成した Pt/C 試料の酸素還元 Tafel プロット

4) 回転ディスク電極 (RDE) による酸素還元反応機構の検討

Pt ナノグループ担持カーボンについての上記の評価結果は、触媒特性が単に分散度 (表面露出原子数 / 全原子数) だけでなく、露出結晶面や単結晶性、担体との接合性等の構造的要因にも依存することを示唆している。そこで、高酸素還元活性を示すグループ状白金ナノシートの酸素還元反応機構を解明する研究の一環として、回転ディスク電極を用いた評価を試みた。その結果、酸素飽和電解液中で測定した酸素還元反応の Levich-Koutecky プロットは、各電位での回転速度の平方根の逆数と電流密度の逆数の間に良好な直線関係を与え、その傾きから全電位域で同一の機構に基づく酸素の 4 電子還元反応が進行していることがわかった (図 2.5)。

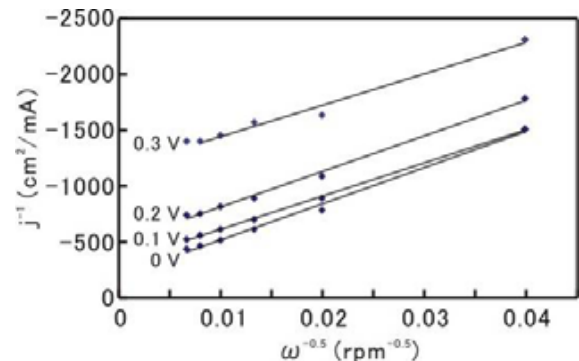


図 2.5 種々の電位 (vs. Ag/AgCl) における酸素還元反応の Levich-Koutecky プロット

5) グループ状白金の合金化の試み

一般に Pt は Ir と合金化することにより化学的に安定化することが知られている。そこで、高い酸素還元活性を有するグループ状白金の Ir との合金化を試みた。Pt 単一系と同様な合成法により得られた試料について、XRD パターンからほぼ合金化していることを確認した。ついで、これら合金化試料の酸素還元特性の CV 測定を行ったところ、特に Pt:Ir=7:3 の試料は広い電位範囲で高い酸素還元活性を示し、グループ状 Pt 担持カーボンとほぼ同程度であることがわかった。さらに、+0.75V(vs.Ag/AgCl)における酸素還元電流値を組成に対してプロットすると、Pt:Ir=8:2 までは酸素還元活性が単調に低下するのに対し、Pt:Ir=7:3 で特異的に高い活性を示し、それ以上

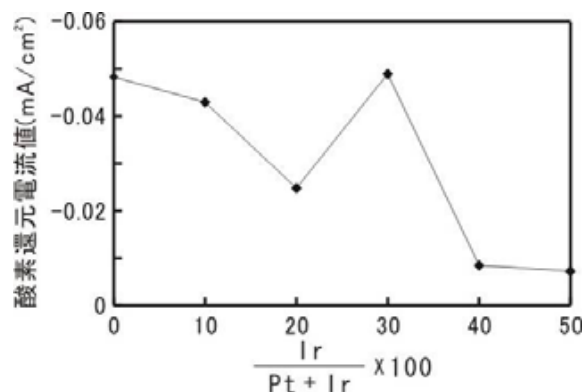


図 2.6 酸素還元電流値の仕込み Pt 重量比依存性

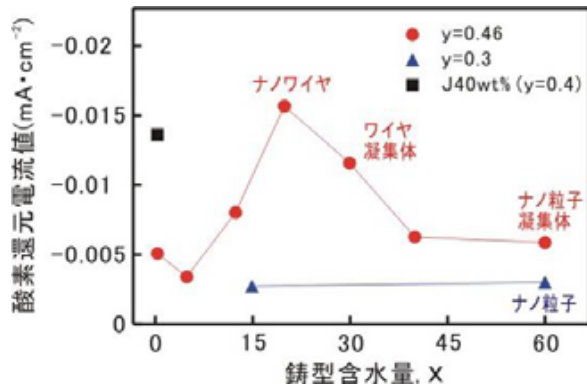


図 2 7 酸素還元活性と鋳型含水量 x との関係

では再び活性が低下することがわかった (図 2 6)。これまで、燃料電池電極触媒の分野では Pt:Ir=7:3 の合金が特異な物性を示す報告はないが、この組成付近では水蒸気による触媒活性の低下が抑制されるとの報告もあり、さらに詳細な検討が必要である。

[2] 白金架橋ナノワイヤと白金ナノホール

3.1.1.1(3)で述べたように、カーボン含有 $\text{H}_2\text{PtCl}_6:\text{C}_{12}\text{EO}_9:\text{Tween}60:\text{H}_2\text{O}=1:1:1:x$ 液晶を鋳型とするヒドラジン還元では、 $x=15$ で白金架橋ナノワイヤ、 $x=30$ でその凝集体、 $x=60$ でナノ粒子の分散体 (白金仕込み量 $y=0.3$ のとき) あるいは凝集体 ($y=0.46$ のとき) が生成し、カーボンに担持された白金の形態が含水量 x によって著しく変化することを見いだした。そこで、これらの Pt/C 試料の CV 測定を行った結果、その有効白金表面積は $33.1\text{m}^2/\text{g}\sim 36.9\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、いずれも $35\text{m}^2/\text{g}$ 程度のほぼ一定値をとるに対して、酸素還元活性は $x=15\sim 20$ 付近で最大となり、含水量 x が増加すると活性が低下することが分かった (図 2 7)。つまり、触媒活性は白金の形態に顕著に依存し、特に、 $x=15\sim 20$ 付近で生成する白金架橋ナノワイヤは、 $x=60$ ($y=0.3$) で生成するナノ粒子の 2 倍以上の活性を発現し、その有効白金表面積が市販触媒の半分程度であるにも拘らず、それをやや上回る酸素還元活性を示した (図 2 8)。さらに、酸素還元反応の酸化還元サイクルを 50 回くり返した後の CV 測定においても 1 周目とほぼ同じ Tafel 曲線が得られ、ナノワイヤ粒子の凝集も特に認められなかった (図 2 9)。これは白金架橋ナノワイヤ担持カーボンが酸素還元反応に対する高い耐久性をもつことを示唆する結果であり、今後この点に着目した詳しい特性評価を行う必要がある。

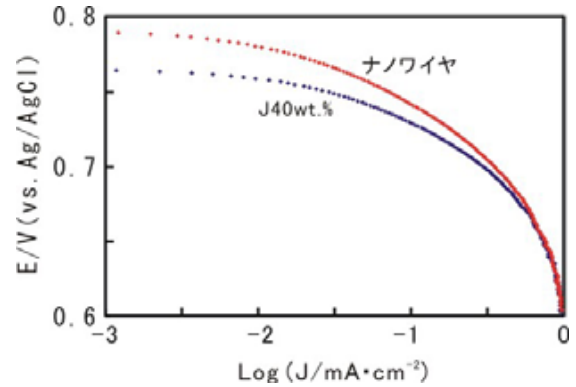


図 2 8 $x=15$ で生成した白金架橋ナノワイヤの酸素還元 I-V 特性の Tafel プロット

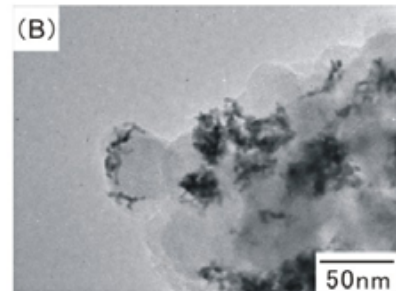
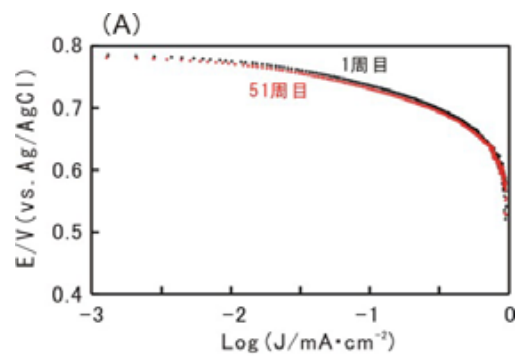


図 2 9 白金架橋ナノワイヤの (A) 酸素還元サイクル 51 周目の Tafel プロットと (B) CV 測定後の TEM 像

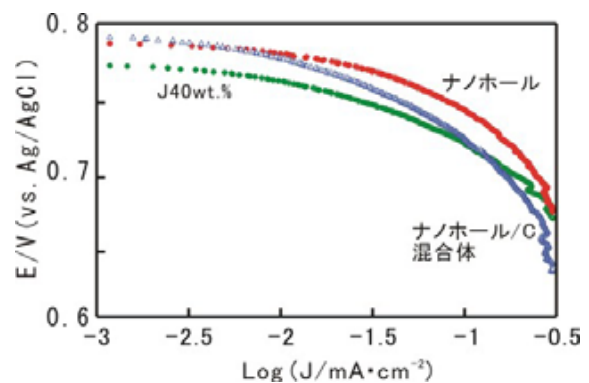


図 3 0 Tween 80 単独系で生成した白金ナノホールとそのカーボン混合体の酸素還元 Tafel プロット

一方、Tween 80 系で得られた白金ナノホールについては、白金ナノグループと同様な方法で Pt/C 試料の作製を試みたが、ナノホール構造を保持したままカーボンに担持することはできなかった。そこで、Tween 80 系液晶の還元処理体をそのままカーボンおよび大過剰の水と十分混合した後、遠心分離と洗浄を繰り返すことにより、白金ナノホール/カーボン混合体試料を作製した。このようにして得た白金ナノホールのカーボン混合試料と非混合試料は、CV 測定の結果、有効白金表面積は各々 $15.1\text{m}^2/\text{g}$ と $8.8\text{m}^2/\text{g}$ と小さいが、酸素還元反応に対しては、特に低電流密度域で市販触媒を上回る活性を示した (図 3 0)。

以上のように、白金架橋ナノワイヤ担持カーボンおよび白金ナノホール/カーボン混合体も白金ナノグループ担持カーボンと同様に燃料電池のカソード極への応用が期待できることが明らかになった。

(2) 膜電極接合体 (MEA) の作製と燃料電池発電特性

グループ状白金ナノシート担持カーボンを実際に固体高分子型燃料電池 (PEFC) のカソード触媒として用いたときの発電性能を評価するため、プロトン導電性固体高分子 (Nafion) を触媒層および集電体カーボンで挟み込んだ膜電極接合体 (MEA) を作製した (図 3 1)。アノード側の電極触媒には市販触媒の E-TEK (Pt 担持量 20wt%、E-TEK20wt% と略記) を用い、カソード側の電極触媒として被験触媒を装填した。被験触媒と

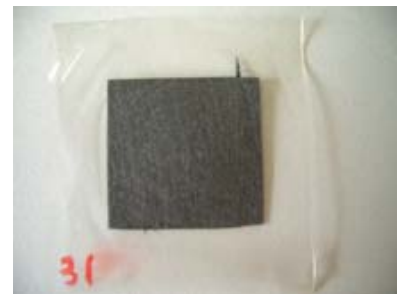


図 3 1 ホットプレス法により作製した MEA の外観

しては、上述のようにして調製したグループ系触媒の 20 wt% Pt 担持試料 (MK20wt% と表記) と 30 wt% Pt 担持試料 (同じ条件で作製した MK30wt%、MK30wt%、MK30wt% の 3 試料) ならびに比較試料としての前記市販触媒の J40wt% および E-TEK20wt% を用いた。触媒層は、電極触媒とナフィオンを含むペーストをカーボンクロスまたはテフロン板にスクリーン印刷後、カーボンペーパー等で挟み込むサンドイッチ構造にしてホットプレス法により装着した。電解質膜に Nafion115 を用い、酸素極側に種々の被験触媒を配置した MEA の 70 における I-V 特性を図 3 2 に示す。グループ系触媒試料は、いずれも市販触媒と同程度の出力レベルにあり、ナノ構造系触媒がナノ粒子触媒に匹敵する活性を発現することが初めて確認された。さらに、MEA 測定に用いた触媒試料は、初期に作製した同様試料に比べて CV で評価した酸素還元活性が低く、したがって、グループ状白金ナノシート担持カーボンの作製条件を最適化する技術を確認すれば、市販触媒を上回る MEA 出力特性が得られる可能性は十分あるものと考えられる。

一方、カーボン含有 Tween 60 複合系で得られた白金架橋ナノワイヤ担持カーボンならびに Tween 80 単独系で得られた白金ナノホール/カーボン混合体についても、ナノグループ系と同様な方法で MEA を作製し、I-V 特性を測定した。その結果、図 3 3 に示す I-V 曲線が観測され、ナノワイヤ系触媒とナ

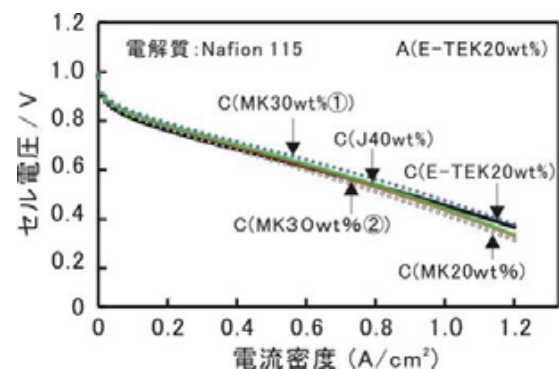


図 3 2 種々の白金担持カーボンをカソード極に用いた場合の I-V 特性 (ナフィオン 115 使用、70)

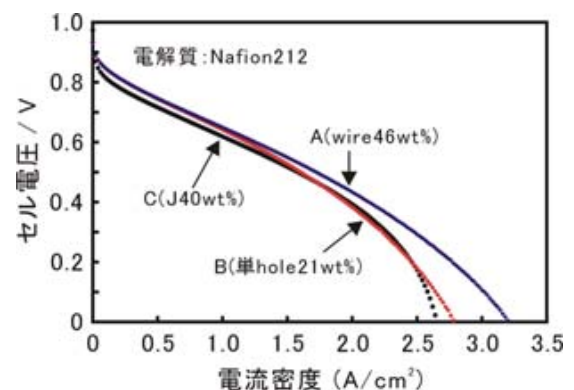


図 3 3 (A)白金架橋ナノワイヤ担持カーボン (Pt46wt%)、(B)単独系ナノホール/カーボン混合体 (Pt21wt%) および (C) J40wt% をカソード極とする MEA の I-V 特性 (ナフィオン 212 使用、70)

ノホール系触媒は、その有効白金表面積が各々 $\sim 35\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ と市販触媒(J40wt%)の1/2ないし1/4程度であるにもかかわらず、その出力は全体として市販触媒と同等(ナノホール)あるいはやや上回る(ナノワイヤ)特性を与えた。特に、MEA特性から算出した活性化過電圧が市販触媒(J40wt%)に比べて4~10%程度の低下を示し、今後分散性の改善など試料の作製条件をさらに改良すれば、格段の性能向上も期待できる。

以上のように、白金ナノ構造体をカソード触媒とするMEAの出力は、CVから期待されるレベルにはまだ達していないものの、活性化過電圧の上でも特性の向上がみられ、今後、触媒粒子の分散性や担体カーボンとの接合性を改善することにより、燃料電池の高性能化に繋がる技術に発展する可能性がある。

3. 1. 1. 4 ナノポリマー・ナノカーボンの新規合成法の開発

当グループは、白金系ナノ材料の開発に続く第二の研究課題として燃料電池・キャパシタ用ナノポリマーおよびナノカーボン材料の開発を掲げ、当初2年間、フェノール系高分子ナノチューブを電解質に應用する研究に取り組んだ。しかし、電解質あるいはカーボン前駆体の素材としては熱的・化学的に難点があることが判明したため、燃料電池・キャパシタへの応用可能性に加えて、高収率で再現性良く、安くかつ簡単につくることを重視し、取り組むべき物質系を再度探索した。その結果、界面活性剤ミセルによる形態制御の視点からレゾルシノール(R)ホルムアルデヒド(F)系に着目し、陽イオン界面活性剤を鋳型として得られるRFポリマーの炭素化によるナノカーボンの合成法を検討することにした。以下、カチオン性界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)と数種の添加剤の存在下でRとFを共重合させてナノオーダーのポリマー粒子を創製し、その後これをカーボンに変換する操作により、新規の形状・構造を持つナノカーボンを合成した結果について述べる。

1) RF系ポリマー粒子の合成方法

R : F : CTAB : NaOH : メシチレン(TMB) : *tert*-ブタノール(*t*BuOH) : H₂O = 2.0 : 4.0 : 1.0 : x : y : z : 360 ($x = 0.25-1.0$, $y = 0-1.0$, $z = 0-6.0$)のモル比で混合した溶液を50-90℃で所定時間反応させた。得られた生成物は、SEM, TEM, XRD, IR, AFM等で評価した。

2) R/F/CTAB/NaOH 4成分系における高分子ナノスフィア・マイクロワイヤの合成

まず、NaOHの添加量を $x = 0.25$ に設定し反応を行ったところ、粒径約250~400nmの球状粒子が生成することを見いだした(図3 4 a)。TEM像では粒子表面に凹凸が認められ、この球状粒子は、直径数十nm以下、厚さ10nm以下のフレーク状ポリマーからできていることが分かった(図3 4 b)。NaOHの添加量を $x = 0.5$ に増やすと、球状粒子の他に、円盤状および層状の構造体が観察された(図3 4 c)。NaOH量 $x = 1.0$ では、長軸方向に沿って3~5 μm の縞模様を持つ直径20~40 μm のワイヤ状粒子が生成し(図3 4 d, e)、TEM像より、層状構造を示すナノシートの積層形態が認められた(図3 4 f)。また、い

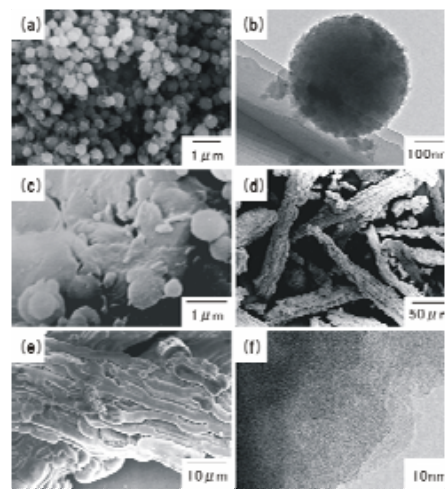


図3 4 TMB非添加系で得られたRF/CTAコンポジットの(a, c-e) SEMおよび(b, f) TEM像: (a, b) $x = 0.25$; (c) $x = 0.5$; (d-f) $x = 1.0$.

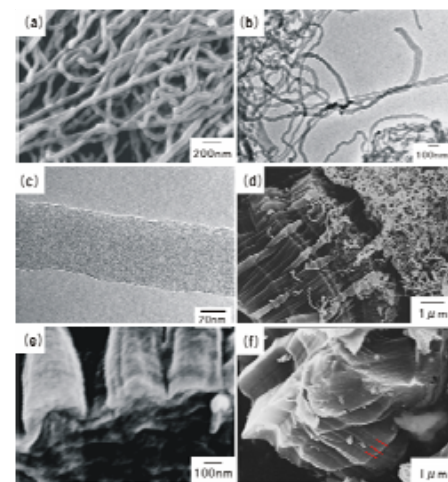


図3 5 $y = 1.0$ のTMB添加系で得られたRF/CTAコンポジットの(a, d-f) SEMおよび(b, c) TEM像: (a-c) $x = 0.25$; (d, e) $x = 0.5$; (f) $x = 0.25$.

れの試料でも XRD パターンの低角度域に $d = 3.6 \sim 3.8$ nm の長周期ピークが検出されたことから、これらの試料は層状構造を構成単位とするナノ構造体であると判断される。

3) R/F/CTAB/NaOH/TMB5 成分系における高分子ナノワイヤの合成

NaOH 添加量 $x = 0.25$ の反応溶液に R と等モル量 ($y = 1.0$) の TMB を加え重合を行ったところ、直径 $80 \sim 300$ nm のワイヤ状粒子が生成することを見いだした(図 3 5 a)。その XRD パターンには $d = 4.4$ nm の長周期ピークが現れたが、TEM 像では半球状の閉末端が見られるほかは(図 3 5 b)、内部構造は特に認められなかった。そこで tapping モードによる AFM 観察を行なった(図 3 6 a)。ナノワイヤを液体窒素中で凍結後に粉碎して、EtOH 中で超音波処理して得られた試料片を観察すると、厚さ $10 \sim 15$ nm、幅 $180 \sim 430$ nm のシート状断片が認められ、この幅はナノワイヤの円周とほぼ一致することもわかった(図 3 6 b,c)。これは粉碎処理によりワイヤ状構造中に層状の隙間が生じ、それが超音波処理によりシート状に剥離したためと考えられる(図 3 6 d)。この結果は、ワイヤ状粒子が層状構造をとっていることを示しており、 $d = 4.4$ nm の XRD ピークは、その層状構造の層間距離に相当するものと考えられる。

NaOH 添加量 $x = 0.5$ では、 $x = 0.25$ 系と同様なワイヤ状形態のほか、湾曲した層状構造が認められた(図 3 5 d,e)。さらに、湾曲シートの山形一つ分の外縁の長さはナノワイヤの円周に相当することがわかった。NaOH 量を $x = 1.0$ に増やすと、平面層状構造を持つ不定形粒子が生成し(図 3 5 f)、この試料の破断面観察より層状構造が確認された。以上の結果を総合すると、TMB 添加系で生成した高分子ナノワイヤの構造は円筒状の多層ベシクルであると結論できる。

4) R/F/CTAB/NaOH/TMB/*t*BuOH 6 成分系における高分子ナノワイヤ・ナノスフィアの合成

*t*BuOH 量を $z = 0 \sim 4.0$ に設定し、マグネティックスターラーによる攪拌下での RF/CTA 複合体の合成を試みた。その結果、*t*BuOH の添加量が増加するにつれて、ワイヤ状粒子は、縦横比の減少を伴いながらその直径が増大し、 $z = 4.0$ では、スフィア状構造へ転移することが分かった(図 3 7 a-e)。

また、 $z = 4.0$ 系では、攪拌を外部で制御することにより、非常に均一な直径約 370 nm を持つ球状ポリマー粒子が生成し、マグネティックスターラーによる攪拌の場合と比べ、粒子の均一性が飛躍的に改善されることがわかった(図 3 7 g)。 $z = 6.0$ 系では、この攪拌方法より球状粒子が融合した形態が観察された(図 3 7 f)。さらに、RF/CTA 複合体を詳しく調べると、 $z = 3.0$ と $z = 6.0$ では、一部内部が中空の粒子の生成も認められた(図 3 7 d,f(挿入像))。

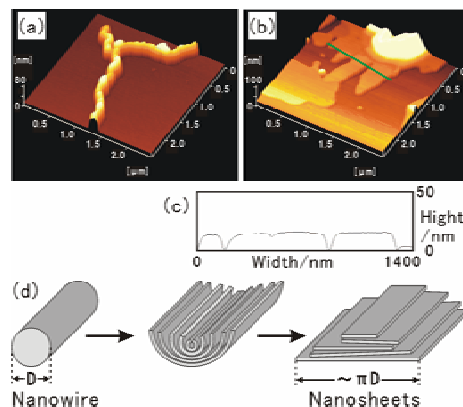


図 3 6 $x = 0.25, y = 1.0$ の TMB 添加系で得られた RF/CTA コンポジットの AFM 像: (a) 未処理, (b) 液体窒素中で磨砕後超音波処理, (c) 断面プロファイル (d) ナノワイヤのナノシートへの剥離モデル

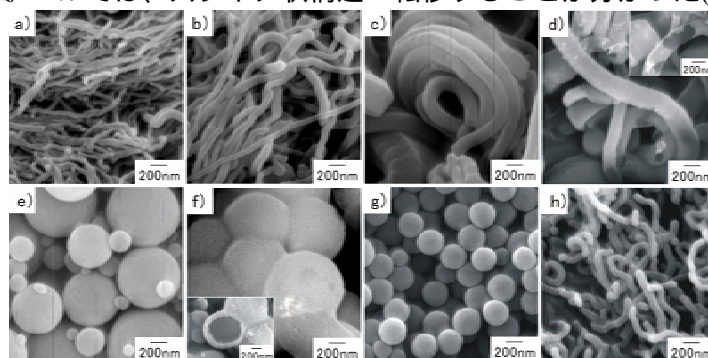


図 3 7 R:F:CTAB:NaOH:TMB:*t*BuOH:H₂O=2.0:4.0:1.0:0.25:1.0:z:360 または 1.0:2.0:0.5:0.25:0.5:z':360 の TMB-*t*BuOH 添加系で得られた RF/CTA コンポジットの SEM 像: (a) $z = 0$; (b) $z = 1.0$; (c) $z = 2.0$; (d) $z = 3.0$; (e) $z = 4.0$; (f) $z = 6.0$; (g) $z = 4.0$ (gentle stirring); (g) $z' = 4.0$.

さらに、攪拌速度を一定値に定め、仕込み組成を、 $R:F:CTAB:NaOH:TMB:tBuOH:H_2O=1.0:2.0:0.5:0.25:0.5:4.0:360$ とすることにより、直径(約 110 nm)がよく揃った、比較的短いナノワイヤが生成することを見いだした(図 3 7 h)。この結果は、本系の合成条件をさらに詳細に検討することにより、ポリマー粒子の形状とサイズを精密に制御することが可能になることを示している。

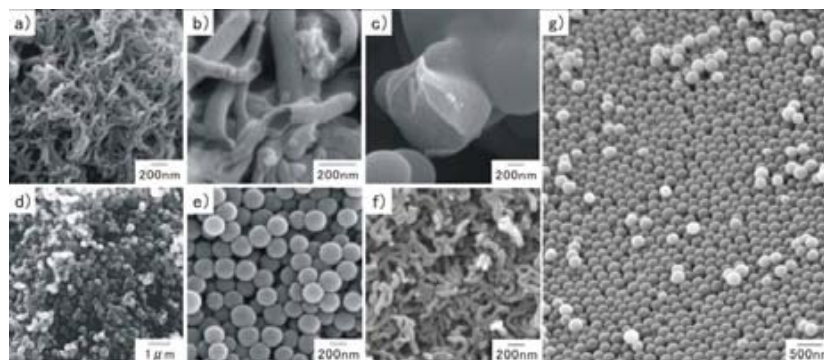


図 3 8 $x=0.25$ の TMB-*t*BuOH 添加系で生成した RF/CTA コンポジットをイオン交換処理後、窒素中、1000 °C 焼成して得られたカーボンの SEM 像.: (a) $y=1.0, z=0$; (b) $y=1.0, z=3.0$; (c) $y=1.0, z=6.0$; (d) $y=0, z=0$; (e, g) $y=1.0, z=4.0$ (軽攪拌); (f) $y=0.5, z'=4.0$.

5) ワイヤ状およびスフィア状ナノ複合体のカーボンへのトポタクティック変換

次に、前項で調製した生成物を酸で処理した後、窒素雰囲気下 1000 °C で 4h 焼成した。その結果、ポリマー粒子は形状を保持したままカーボンに変換されることがわかった(図 3 8 a-d)。得られた炭化試料を詳しく観察すると、 $z=3.0$ 系のナノワイヤ試料で極一部に中空構造が認められた(図 3 8 b)。また、 $z=6.0$ では、カーボン粒子の表面が一部剥離した形態が観察された(図 3 8 c)。

$x=0.25, y=1.0, z=0\sim 4.0$ の条件で合成したカーボンは、いずれも I または II 型の窒素吸着等温線を与え、BET 比表面積は 516 ~ 1140 m^2/g 、細孔径 < 2 nm、孔体積 0.3 ~ 0.7 cm^3/g を持つミクロ多孔体であることがわかった(図 3 9 a-c)。これに対して、 $x=0.25, y=0, z=0$ の条件で合成したスフィア状カーボンは、BET 比表面積 1599 m^2/g 、孔体積 0.61 cm^3/g を持つメソ多孔体であることがわかった(図 3 8 d, 図 3 9 d)。

6) スフィア状およびワイヤ状単分散カーボンの合成と特性

$x=0.25, y=1.0, z=4.0$ で合成した直径約 370 nm のスフィア状単分散ポリマー(図 3 7 g)を酸処理後、1000 °C 焼成すると、BET 比表面積 670 m^2/g 、孔体積 0.41 cm^3/g を持つ直径 280 nm のスフィア状ミクロ多孔質カーボンに変換されることがわかった(図 3 8 e)。さらに、酸処理したポリマー粒子を吸引る過によって塊状試料として回収し、そのまま炭化すると、三次元最密充填構造類似のカーボン集合体得られることも見いだした(図 3 8 g)。

一方、 $x=0.25, y=0.5, z'=4.0$ の条件で合成した直径約 110 nm のワイヤ状単分散ポリマー粒子(図 3 7 h)を同様な条件で炭化すると、BET 比表面積が 1777 m^2/g と極めて大きい、直径約 70 nm のワイヤ状単分散カーボンに変換された(図 3 8 f, 図 3 9 f)。その窒素吸脱着等温線は、相対圧 $P/P_0 =$

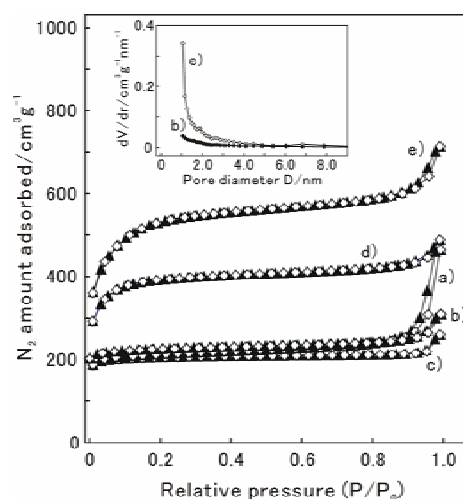


図 3 9 窒素中、1000 °C 焼成して得られたカーボン ($x=0.25$) の窒素吸着等温線と BJH 細孔権分布曲線 : (a) $y=1.0, z=0$; (b) $y=1.0, z=1.0$; (c) $y=1.0, z=4.0$; (d) $y=0, z=0$; (e) $y=0.5, z'=4.0$.

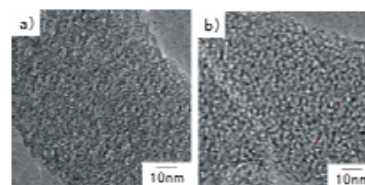


図 4 0 $x=0.25$ の TMB-*t*BuOH 添加系で得られた(a)RF/CTA コンポジットと(b)カーボンの TEM 像:(a) $y=1.0, z=1.0$; (d) $y=0.5, z'=4.0$.

0からの立ち上がりは $P/P_0 = 0.2$ 付近まで達し、窒素吸着量の著しい増大を示した(図3 9 e)。また、BJH 細孔分布曲線と TEM 像より、ミクロ孔に加えて孔径2~4 nmのワーム状のメソ孔が相当量生成してことが明らかになった(図3 9 e、図4 0 b)。

7) ワイヤー状およびスフィア状ナノ複合体ならびにナノカーボンの生成機構

(a) R/F/CTAB/NaOH 4 成分系における複合体の生成機構

R, CTAB, H₂O を 1:1:360 のモル比で混合した水溶液に $x = 0.25$ の NaOH を加えると、NaOH のほとんどは等モル量の R 分子のアニオン化に使われる。反応溶液中には、R 分子、R 分子のアニオン化体である R⁻、CTA⁺、Br⁻、Na⁺ の 5 種類の分子またはイオンが存在し、そのうち長鎖カチオンである CTA⁺イオンは、アニオン

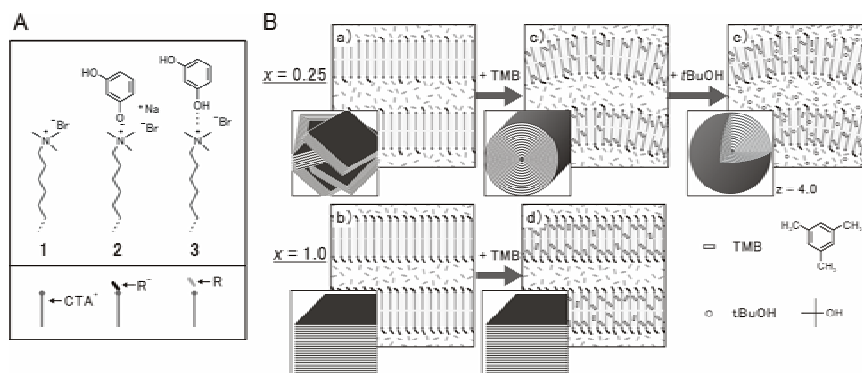


図4 1 (A) R と CTA の相好作用の様式 と(B)RF ポリマー/CTA コンポジットの生成機構のモデル: (a, c, e) $x = 0.25$ and (b, d) $x = 1.0$ in the (a, b) R/F/CTAB/NaOH 系, (c, d) R/F/CTAB/NaOH/TMB 系 (e) R/F/CTAB/NaOH/TMB/tBuOH 系.

である Br⁻または R⁻と強く静電相互作用していると考えられる(図4 1 A1,2)。また、 $K_{a,1} = 5.0 \times 10^{-10}$ ($pK_{a,1} = 9.30$), $K_{a,2} = 8.7 \times 10^{-12}$ ($pK_{a,2} = 11.06$)と小さい酸解離定数を持つ R 分子は OH 基を介して CTA⁺イオンとも作用しているものと考えられる(図4 1 A3)。すなわち、R/CTAB/NaOH/H₂O 系水溶液中では、R 分子と R⁻イオンが静電相互作用により、両親媒性の CTA イオンと会合し、分子集合体を形成するものと推定される(図4 1 A2,3)。そして、これら R⁻/CTA⁺あるいは R/CTA⁺の 2 種類の会合対の割合は R 分子のアニオン化率によって決まる。また、前駆ミセル構造は重合反応によって生成した RF/CTA 複合体の構造と同様な層状ミセル構造をとっているものと推定される(図4 1 B,a, b)。そして、NaOH 量の増加に伴い R⁻/CTA⁺会合対が増えると、ミセル構造がより安定化され、ミセルの厚みと底面積が共に増大すると考えられる。このようにして形成された会合体に F 分子が入り込むと、親水領域で R 分子との反応が開始され、ミセルの形状が保持されたまま共重合反応が進行するものと考えられる。前駆体ミセル形成以降の RF/CTA 複合体の生成は 5 成分系, 6 成分系においてもほぼ同様な機構で進行するものと推察される。

(b) R/F/CTAB/NaOH/TMB 5 成分系における複合体の生成機構

R/F/CTAB/NaOH 4 成分系の反応溶液に疎水性分子である TMB が加わると、TMB が R⁻/CTA⁺あるいは R/CTA⁺会合対のアルキル鎖間に取り込まれ、CTAB 分子のアルキル鎖と相互に作用し合う一方で、層状ミセルの界面付近に局在し、親水領域中の R 分子のベンゼン間とも作用し合う。その結果、分子の集合構造が変形し、層状ミセル構造は、平面状から同心円状・湾曲状へと変化するものと考えられる(図4 1 B,c,d)。

(c) R/F/CTAB/NaOH/TMB/tBuOH 6 成分系における複合体の生成機構

tBuOH は、TMB を含む円筒状ベシクルの親水・疎水両領域に取り込まれる(図4 1 B,e)。層状ベシクル構造中への tBuOH の取り込みは、会合体の界面部分の表面張力を低下させ、ベシクルを不安定化させる。その結果、ベシクル状の会合体は、その形状がワイヤー状から、エネルギー的に安定な球状構造へと変換することが予想される。 $z = 3.0$ 系で見られたチューブ状構造体は、複合体の形状が球状に転換する過程での中間構造に相当し、また、この中空構造の発生はこれらの構造体がベシクル状であることを裏付けるものと考えられる。

8) カーボンの生成に関する考察

カーボン前駆体である RF 共重合体は熱硬化性ポリマーであるため、このポリマーを不活性雰囲気中で焼成すると、線状ポリマーで見られる百数十～数百 (<500)での軟化・液化現象を起こさず、その形状を保持し続け、ついには、カーボンに変換される。この事実は、RF 共重合体を構成する炭素原子は、エーテル酸素の脱離の影響を受けながらもほとんど流動を起こさず空間的にほぼ同じ位置に留まり続け、カーボン形成に利用されることを示している。RF 共重合体中のベンゼン環は一定の方位をとることなく三次元的に架橋しており、それらが同一平面内でベンゼン環が平行に連結し多環化することを阻害する構造になっている(図4-2A)。このため、数層から成る小さな炭素網面が連結し、マイクロサイズの細孔(隙間)を含有した構造体になっているものと考えられる(図4-0A)。この推論は、炭素骨格(黒色部分)が等方的であることおよび細孔の形状がワーム状であることを示すカーボンの TEM 像とも一致する(図4-0b)。また、特定の合成条件下では、マイクロ孔の他にメソサイズの細孔をもったカーボンも生成する(図3-8d, 図3-8f)。これは、前駆体ポリマーの乾燥あるいは炭素化の過程でポリマーシートが歪んでシート間にカーボンのメソ孔に相当する隙間が生じ、カーボンに変換された可能性もあり、メソ孔の成因については今後さらに検討する必要がある。

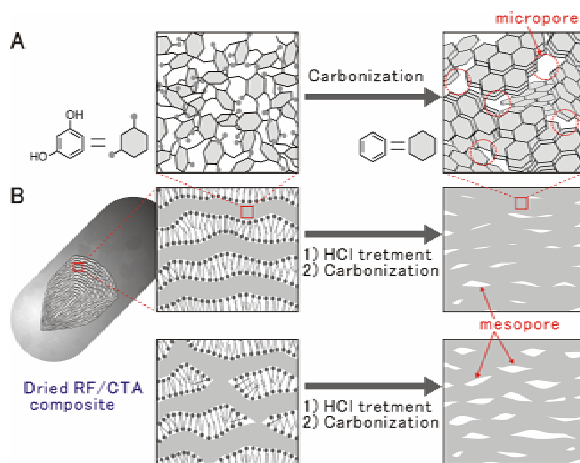


図4-2 RF ポリマー/CTA コンポジットの(カーボンへの変換機構 (A) ミクロポア および (B) 層間架橋構造がない系(上)とある系(下)でのメソポアの生成

9) その他のナノポリマー・ナノカーボン

(a) コイル状ナノワイヤ

$x = 0.2-0.3, y = 1.0, z = 0$ の反応溶液に L-アミノ酸ベースのアニオン性界面活性剤を少量加え反応を行わせると、コイル状のナノワイヤが生成することがわかった(図4-3)。現在、右巻き・左巻き混在型コイル状粒子が約 10% 生成する程度であるが、合成条件を精査することにより収率・形態の均一性が向上し、気相法での合成とはまた異なるカーボンナノコイルを創出することが可能になるものと考えられる。

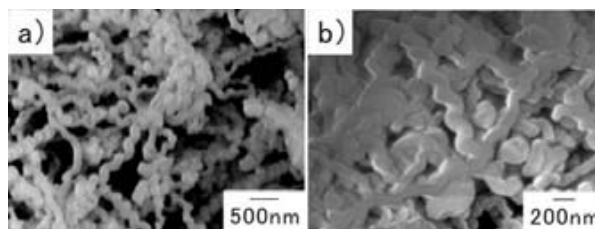
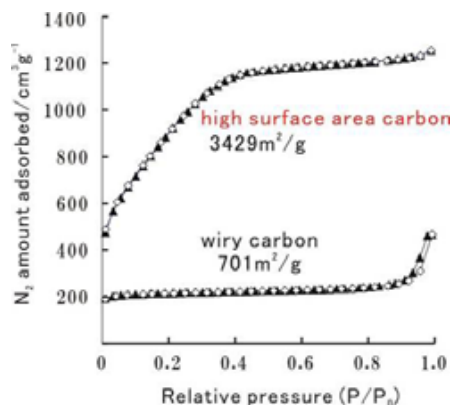


図4-3 コイル状(a)RF ポリマー/CTA コンポジットおよび(b)カーボンの SEM 像

(b) 高比表面積カーボン

R, CTAB, H₂O を 1:1:360 のモル比で混合した水溶液に $x = 1.0$ の NaOH を加え反応させ、得られた生成物を HCl/EtOH 溶液で 5~6 回繰り返し処理した後 1000 で炭化することにより、最高 3429m²/g の高比表面積不定形カーボンが得られることを見いだした(図4-4)。最近では、球状カーボンに高多孔性(高比表面積)を賦与できることを示す実験結果も得られており、現在、合成条件の詳細を検討している。



(c) 単分散ポリマー粒子の粒径制御

ナノスフィアが生成する反応溶液($x = 0.25, y = 1.0-4.0, z = 4.0$)に添加する触媒を NaOH から他のアルカリ金属

図4-4 高表面積カーボンの窒素吸着等温線

水酸化物 MOH(M=Li, K, Rb, Cs)に変えると、M⁺のイオン半径が大きいほど、生成する粒子の直径は小さくなる傾向を示すことがわかった(図4 5)。ワイヤ系でも同様な傾向が見られた。これらの結果は、本合成法が反応溶液の成分と成分比を変えることにより、ポリマー粒子とカーボン粒子の形状・大きさを自在に調整できる制御性の高い合成プロセスであることを示している。

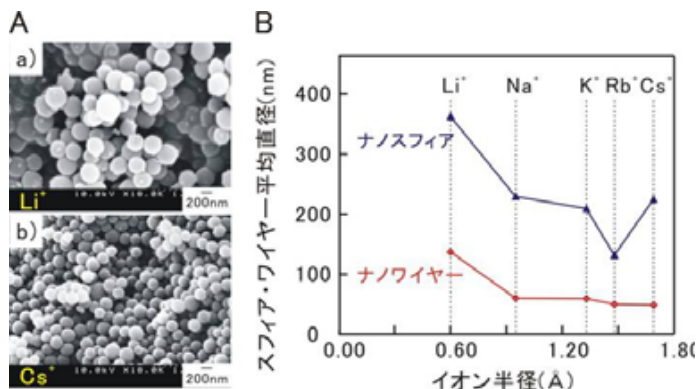


図4 5 (A) スフィア状単分散ポリマー粒子の SEM 像と (B) 粒子径と陽イオン半径の相関図

3.1.1.5 鋳型法による新材料の創製

白金ナノチューブの合成法として開発した複合界面活性剤液晶法等の鋳型法をシリカ系、リン酸カルシウム系等に適用し、新規材料の創製を試みた。

C₁₂EO₉/Tween60 系ならびに C₁₂EO₉/C₁₈EO₂₀ 系アコ液晶に TEOS をドープし、予備熟成により不溶化し、水中で重合を完結させた後、400 °C で焼成することにより、0.4nm のミクロ孔と ~5nm のメソ孔を有する直径 40-80nm の複合多孔質シリカナノ粒子を合成した(図4 6)。これは、直径 100nm 以下の複合多孔質シリカナノ粒子の初めての例である。

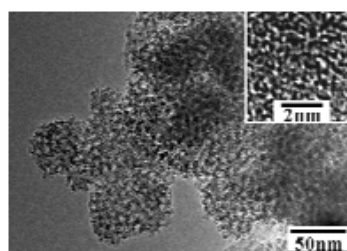


図4 6 液晶系を経て得られた複合多孔質シリカナノ粒子の TEM 像

リン酸カルシウムの酸性水溶液を含有させた C₁₂EO₉/Tween60 系液晶にアンモニア水を加えると、ヒドロキシアパタイトがステアリン酸カルシウムによって被覆されたロッド状のカプセル粒子が生成することを見いだした(図4 7)。このナノ粒子は、Tween60 の加水分解によって生成したステアリン酸が、先に析出したアパタイト粒子表面にカルシウム塩としてエピタキシャル成長することによって生成したものであり、しかも、これを焼成すると既往の 2 倍超の比表面積 364m²/g をもつ高表面積ヒドロキシ

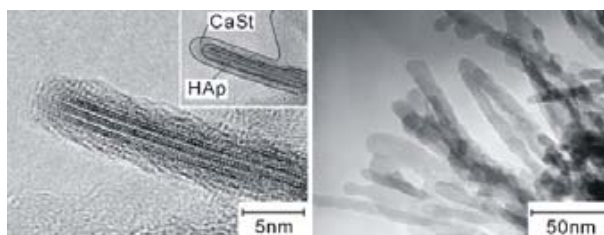


図4 7 Tween60 系液晶から得られたカプセル粒子(左)と高表面積ヒドロキシアパタイト(右)の TEM 像

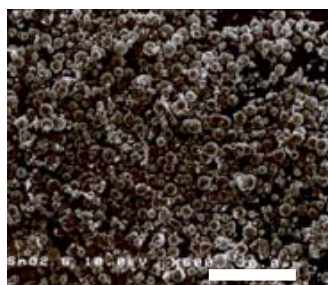
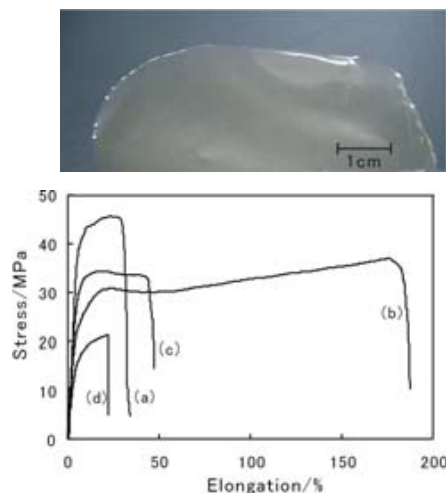


図4 8 Tween60系液晶から得られた真球状酸化スズ粒子の SEM 像

図4 9 ポリ乳酸とグルコサミン共重合体]/SDBS ナノコンポジット(上)とその応力-歪み曲線。ファイラー1wt% 添加(b)のときに伸度が特異的に増大。



アパタイトが得られた。Tween60 単独系で生成する類似のカプセル粒子を焼成した場合、その比表面積は半分以下に留まることから、第2の界面活性剤がアパタイト粒子の焼結を抑制する働きをしているものと推定される。

$C_{12}EO_9$ /Tween60 系液晶にドープしたスズ塩を加水分解し、水熱条件下に放置後、空气中で加熱することにより、直径 $\sim 2\ \mu\text{m}$ の真球状酸化スズ粒子を合成した(図48)。

バイオマス由来のポリ乳酸(PLA)をマトリックスとし、グルコサミン系ポリマー/ドデシルベンゼンスルホン酸(SDBS)錯体をフィラーとする完全生分解型ナノコンポジットを合成し、PLAの $-COOH$ 分子末端基がフィラーに残存する $-NH_3^+$ 基に静電的な相互作用により結合し、高分子錯体フィラーがPLA分子を結ぶ架橋サイトとして作用することにより力学物性を大幅に改善できることを明らかにした(図49)。

3.1.2 成果の位置づけおよび類似研究との比較

白金ナノ構造体としてこれまで、単独系の非イオン性界面活性剤ミセルを鋳型として六方構造をもつ粒状及び膜状のメソポーラス白金(米国、Attardら、*Angew. Chem.*, 1997)が合成されているほか、メソポーラスシリカやシリカ粒子凝結体を鋳型として3次元網目構造をもつナノポーラス白金(韓国、Ryooら、*JACS*, 2001)、直径2.5nmの白金ナノワイヤ(北大、Sasakiら、1998)、平均20nmの殻状細孔を有するメソポーラス白金(千葉大、浅井ら、2002)が報告されている。さらに最近、白金ナノファイバーも合成されている(北陸先端科技大、Miyakeら、*Chem. Comm.*, 2007)。チューブについては、鋳型となるポリカーボネート多孔質膜の細孔(米国、Martin、*Science*, 1994)やAgナノワイヤ(米国、Sunら、*Adv. Mater.*, 2003)の内壁あるいは外壁に金属チューブを形成させる方法も開発されているが、内外径が10nmをきる極薄形の金属ナノチューブの合成例はない。

これに対して本研究では、2種類の界面活性剤を用いる液晶鋳型法を独自に開発し、これを白金塩の還元に応用することにより外径6nmの白金ナノチューブ(*Angew. Chem.*, 2004; 特許既出願)の合成に成功した。これは世界で最も細い白金チューブであり、米国化学会のChemical&Engineering News(2004)にも取り上げられた。さらに、同一あるいは類似組成の液晶を鋳型として得られた白金ナノグループ(*Adv. Mater.*, 2007; 特願2004-223809)と白金ナノホール(投稿準備中、特願2007-037200)は、各々幅 $\sim 1\text{nm}$ の網状溝構造あるいは幅 $\sim 2\text{nm}$ のホール構造を有するシート状単結晶であり、共にこれまで報告例のない新規の素材である。また、低含水量の液晶から生成した白金架橋ナノワイヤ(投稿準備中、特願2007-037200)は、形態的には上記の三次元網目構造をもつナノポーラス白金に類似しているが、粒径(20-40nm)が10分の1以下と小さく、触媒粒子としての利点を備えている。このように、本研究では独自の視点からTween60あるいはTween80を含む単独または複合界面活性剤系ミセルを鋳型とする合成法を開発し、白金ナノチューブ、白金ナノグループ、白金ナノホールおよび白金架橋ナノワイヤという新規素材の創製に成功したものであり、代表的な触媒材料である白金のナノ構造体4種を発見した意義は極めて大きい。用いるTween系界面活性剤の分子構造や組み合わせを変えることによりさらに新規の白金素材の発見も期待でき、本鋳型法の開発の意義も極めて大である。また、この手法を用いて、高表面積ヒドロキシアパタイトなど従来法では得難い新規素材の開発にも成功している。

一方、燃料電池電極触媒としては、従来、粒径2~数nmの白金またはその合金ナノ粒子をカーボンブラックに高分散担持した複合触媒の高性能化が図られてきたが、実用化に向けてのブレークスルーが望まれている。そしてこの間、白金粒子の露出結晶面の重要性が指摘されてきたが、白金ナノ構造体をカーボンに担持し、PEFCの電極触媒として評価した例はほとんど皆無である。これに対して本研究では、白金ナノグループを担持したカーボン、ならびに白金ナノホール/カーボン混合体と白金架橋ナノワイヤ担持カーボンがいずれも高い電気化学的酸素還元活性を発現し、燃料電池用カソード電極として極めて有望であることを見いだした。これは、白金の触媒特性が単に分散度(表面露出原子数/全原子数)だけでなく、露出結晶面や単結晶性等の構造的な要

因にも支配されることを示唆するものである。さらに、これら白金ナノ構造体をカソード触媒とする膜電極接合体(MEA)出力は、CV から期待されるレベルにはまだ達していないが、ナノ構造型触媒が市販のナノ粒子型触媒に匹敵する活性を発現することが初めて確認された。現段階での触媒性能は、白金使用量の飛躍的な低減を即実現するレベルには勿論ないが、従来とは全く異なる新型触媒の可能性が実証された意義は極めて大きいものとする。

レゾルシノール系ナノカーボンについては、トリブロックコポリマー(Tanaka ら、Chem.Comm., 2005)あるいはポリピリジン系コポリマー(Liang ら、Angew. Chem., 2004)を鋳型として八ニカム状メソポーラスカーボンが合成されているが、汎用の界面活性剤を用いた系での合成については数 μm サイズの球状粒子の生成(阪大、Nishiyama ら、Carbon,2005)が報告されているのみである。これに対して、本研究で開発したレゾルシノール系の鋳型合成プロセスは、独自の視点から界面活性剤と助剤の協同効果を取り入れたものであり、ポリマーならびにその誘導体であるカーボンの形態を100nmレベルで球状からロッド・ワイヤー状まで制御できる。さらに、単分散カーボンナノスフィア、単分散カーボンナノワイヤ、高表面積名のカーボン、さらに低収率ながらコイル状ナノカーボンを創製することに成功しており、拡張性・発展性に優れた手法であることも実証した。

3.1.3 研究成果の今後期待される効果

本研究では、3D液晶系を用いて白金ナノチューブ、白金ナノグループ、白金ナノワイヤ、白金ナノホールという新規物質の創製に成功した。特に、白金ナノグループ以下、3種のナノ白金を担持あるいは混合したカーボンでは、CV測定により高い酸素還元活性が観測され、MEAのカソード触媒としても市販のナノ粒子型触媒に匹敵する活性を発現することが初めて確認された。今後、白金粒子の分散性やカーボンとの接触性の改善により白金ナノ構造体をカソード触媒とするMEA出力の向上も見込まれ、液晶系をより広く検討することにより、上記ナノ構造型白金を超える新規素材を合成できる可能性も十分ある。さらに、本研究で開発したナノカーボンの合成技術等を基に各々の素材に適したカーボン担体を発掘することにより、燃料電池カソード触媒として性能の改善も期待できる。このように、本研究の成果を複合的に応用することにより、白金使用量の低減に繋がる技術に発展することが期待される。また、これら新規白金素材は、燃料電池以外の分野での触媒としての応用も見込まれる。白金ナノチューブについては、収率向上に課題を残し、白金ナノチューブの物性を評価するには至らなかったが、液晶系での白金の成長機構に関する一連の研究により、鋳型となる3D液晶を一定方向に配向させ、液晶の構成単位である円筒ミセルの軸方向から還元剤を供給することが白金ナノチューブの収率向上に有効との次に繋がる重要な合成指針が得られた。したがって、今後、液晶を配向させる技術を開発し、白金ナノチューブという特異素材の基礎物性を明らかにできる可能性がある。

本研究ではまた、レゾルシノール系熱硬化性高分子の炭素化によるナノカーボンの形態制御法を開発した。本プロセスは、カーボンの形態を多様かつ連続的に制御でき、極めて新規性の高い合成法である。現在、燃料電池触媒担体としてはバルカン(VXC72R)、キャパシタ用カーボンとしてはケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックが主に用いられているが、単分散ナノスフィア等本法によって得られるナノカーボンは、その形状および多孔質構造を制御できるため、電気二重層キャパシタ電極だけでなく燃料電池の三相界面の構造制御に有効な触媒担体としての応用も期待できる(図50)。さらには、まだ誰も成功していない液相でのキラルならせん状ナノ高分子、らせん状ナノカーボンの実現につながる可能性もある。

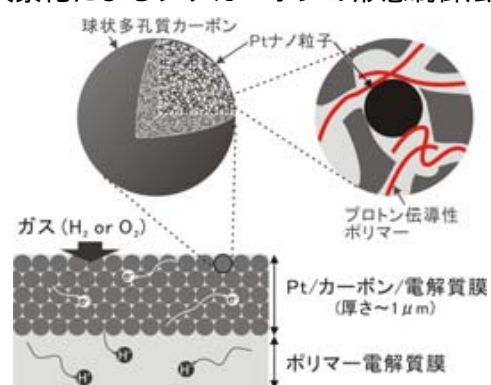


図50 オパール型カーボンナノハイブリッド膜構造の概念図

3.2 二次元液晶構造の直接観察等による白金ナノチューブの生成機構の解明 (関西大学 川崎グループ)

3.2.1 研究実施内容及び成果

3.2.1.1 Tween60系二次元液晶を反応場とする白金の合成

(1) 固液界面二次元液晶を反応場とするヒドラジン還元による白金ナノシートの合成

白金ナノチューブの誘型成分である Tween60 の単独系ならびに C₁₂EO₉/Tween60 複合系について、各界面活性剤水溶液に浸した黒鉛(HOPG)基板表面の AFM 観察を行ったところ、固/液界面で、直径約 7nm の半円筒ミセルが配列した二次元液晶が形成されることが分

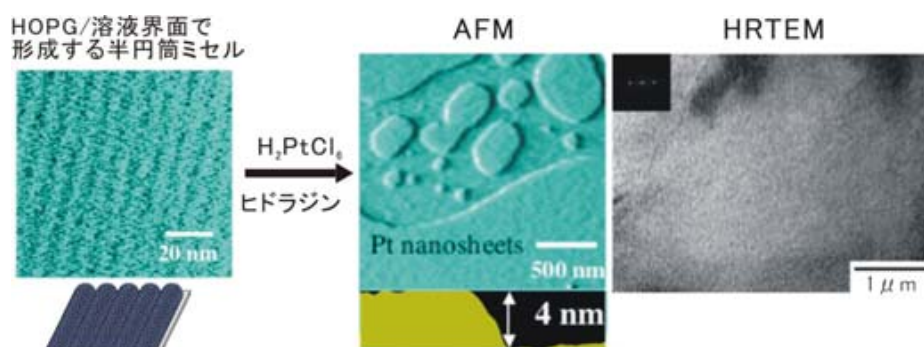


図 5 1 HOPG/水溶液界面に形成された半円筒ミセル膜を反応場として生成した白金ナノシート (反応条件 Tween60 : 0.5mM, 塩化白金酸:0.1mM, ヒドラジン : 5mM)

かった。この二次元液晶を反応場として、溶液から供給した白金塩のヒドラジン還元により単結晶質白金ナノシートが生成することを見いだした (図 5 1)。Tween60 単独系では、得られた白金ナノシートの厚さは Tween60 半円筒ミセルの水和殻の厚さ (~3nm) とほぼ一致した。一方、C₁₂EO₉/ Tween60 複合系では、ナノシートの厚さが Tween60 のモル分率 (バルク溶液の組成) によって変化し、 $\gamma=1$ では 2~6nm、 $\gamma=0.8$ では 2~4nm、 $\gamma=0.7$ では 2 nm 程度と減少した。これに対して、 $\gamma < 0.5$ の混合系および $\gamma=0$ の C₁₂EO₉ 単独系では白金ナノ粒子の生成は認められず、塊状の白金粒子が生成した (図 5 2)。これは、Tween60 が白金ナノシートの形成に不可欠であることを示している。このような厚さ 5nm 以下の単結晶質白金ナノシートの合成は、本研究が初めてである。FT-IR-ATR(図 5 3)、及び 電位測定により、二次元液晶に捕捉された塩化白金塩は、Tween60 分子に特徴的なポリオキシエチレン (EO) 3 本鎖と相互作用していること、ならびに還元後にヒドラジドが生成していることも判明した。

以上の結果は、Tween60 分子を含む半円筒ミセルから成る二次元液晶の水和 EO 鎖殻において白金塩の選択的な還元が進行し、極薄形の白金ナノシートが特異的に形成されることを示している。したがってまた、円筒状ミセルの三次元液晶場においても、Tween60 分子は単に水和

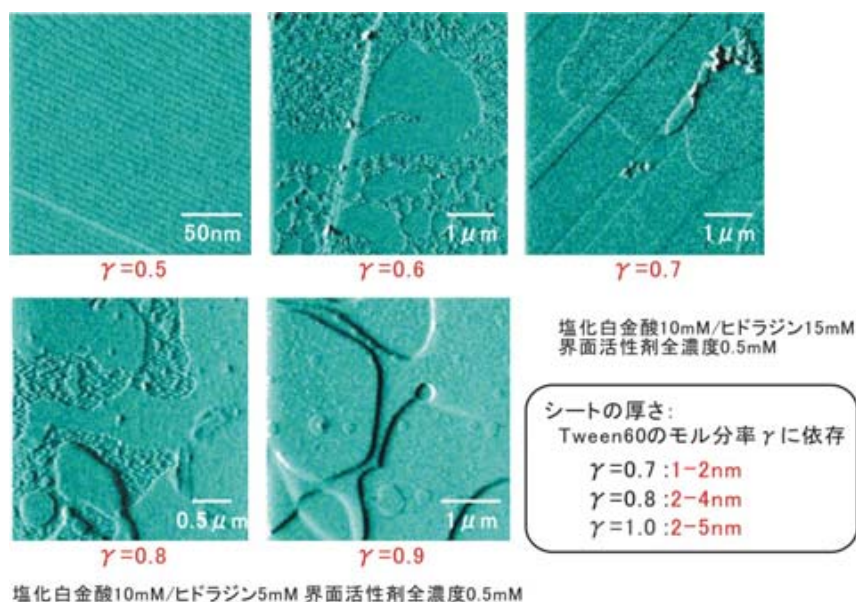


図 5 2 HOPG/水溶液界面上の半円筒ミセル膜を反応場として生成した白金ナノシート (γ は Tween60 のモル分率)

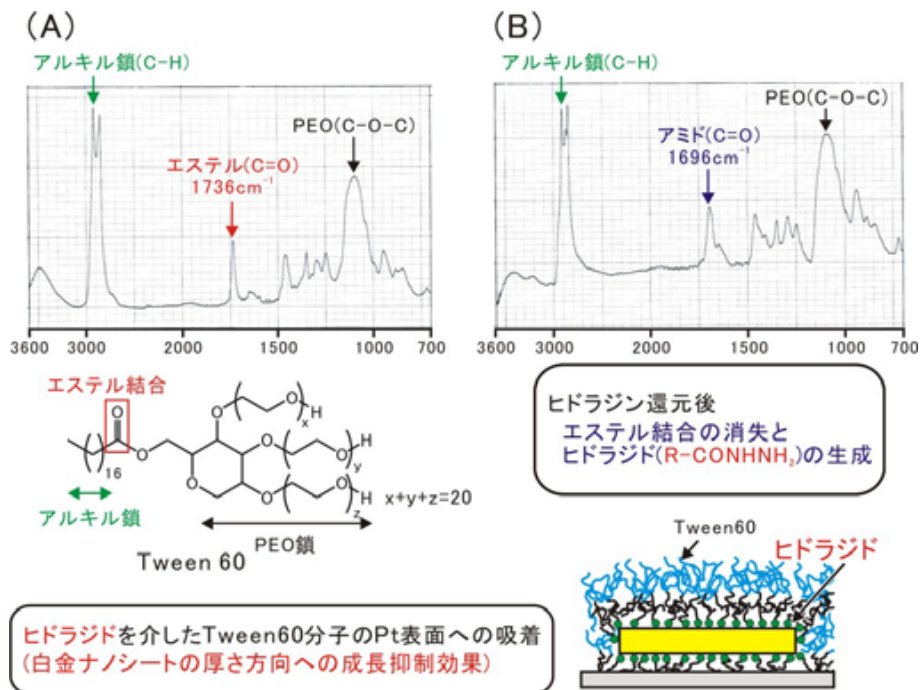


図 5 3 (A)Tween60および(B)Tween60系でのヒドラジン還元によって得られた白金ナノシート試料のFT-IR-ATRスペクトル

殻の厚さを増大させるに留まらず、EO 鎖由来の類似の立体効果により極薄形白金ナノチューブの形成を誘導する役割をも果たしているものと考えられ、ナノチューブの生成機構を解明する上で極めて重要な事実が二次元液晶の実験で明らかになった。

(2) 固液界面二次元液晶を反応場とする SBH 還元による白金ナノシートの合成

Tween60 からなる二次元液晶を反応場として、ヒドラジンの代わりに水素化ホウ素ナトリウム (SBH)還元を行ったところ、白金ナノ粒子がシート状に凝集して積層した多結晶質の構造体が生成することがわかった(図 5 4)。これは、ヒドラジン還元で単結晶質白金ナノシートが形成することとは大きく異なっており、Tween60 系での白金ナノシート及び白金ナノチューブの形成には、ヒドラジン還元後に生成するヒドラジドが重要であることを示唆するものである。三次元液晶場においては SBH 還元で単結晶の白金ナノグループが生成するが、二次元液晶場と同様、シート状形態を有する構造体が形成されることは類似している。

(3) $C_{12}EO_9$ /Tween60 複合系ミセルの力学的安定性

HOPG/液界面で形成される $C_{12}EO_9$ /Tween60 複合系からなるミセルの安定性を、AFM により評

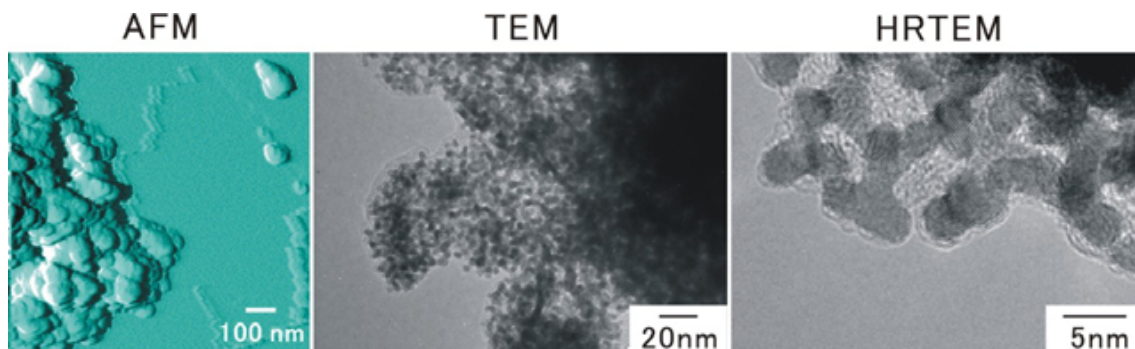


図 5 4 HOPG/水溶液界面上の半円筒ミセル膜を反応場として生成した白金ナノ構造体

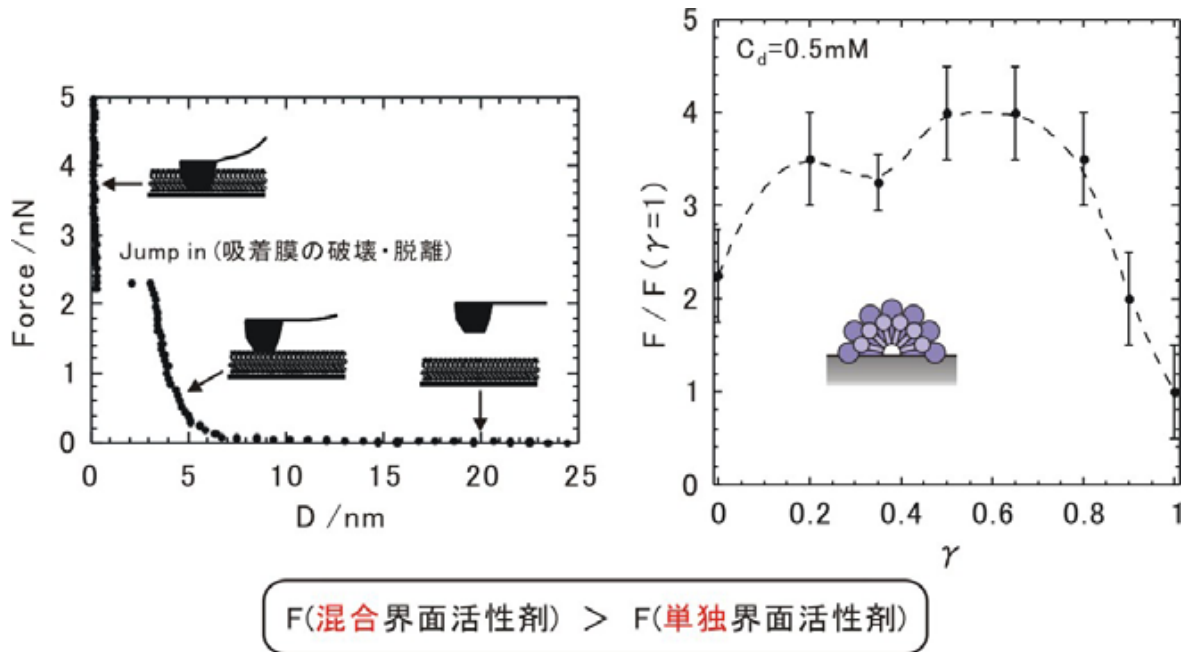


図 5.5 フォースカーブ測定による $C_{12}EO_9$ /Tween60複合系ミセルの力学的安定性の評価

価した。界面に吸着したミセルに AFM 探針を押し付け、これを壊すのに必要な力を、そのミセルの力学的安定性の尺度とした。Tween60 単独系および $C_{12}EO_9$ 単独系に比べ、 $C_{12}EO_9$ /Tween60 複合系のミセルの方がより安定していることがわかった(図 5.5)。これは二種類の界面活性剤が分子レベルで複合してミセルを安定化しているためであり、この複合ミセルの安定性は白金がチューブ状に成長する鑄型構造として有効に働くものと考えられる。

(4) 白金ナノシートの生成機構

上記の研究に加えて、白金ナノチューブの形成と密接に関係する白金ナノシートの結晶成長因子を解明することに重点を置き、白金ナノシート形成に及ぼす個々の因子(還元温度、白金塩濃度、ポリオキシエチレン鎖(PEO)の鎖長・分岐構造の効果、固体基板の種類)を検討した。

その結果、半円筒ミセル 2次元液晶を反応場とする白金ナノシート形成には、次の3つの因子、つまり、2次元液晶に捕捉された塩化白金塩が Tween60 分子に特徴的な PEO 3本鎖と複合体を

形成すること、PEO 鎖内での白金ナノシートの 2次元結晶成長が棒ミセルの長軸方向に沿って優先的に進行すること、ヒドラジン還元後に生成するヒドラジドが白金表面に特異吸着することにより白金ナノシートの厚さ方向への成長が抑制されること、の3つが関与していることがわかった(図 5.6)。すなわち、PEO 3本鎖と塩化白金塩との複合体形成

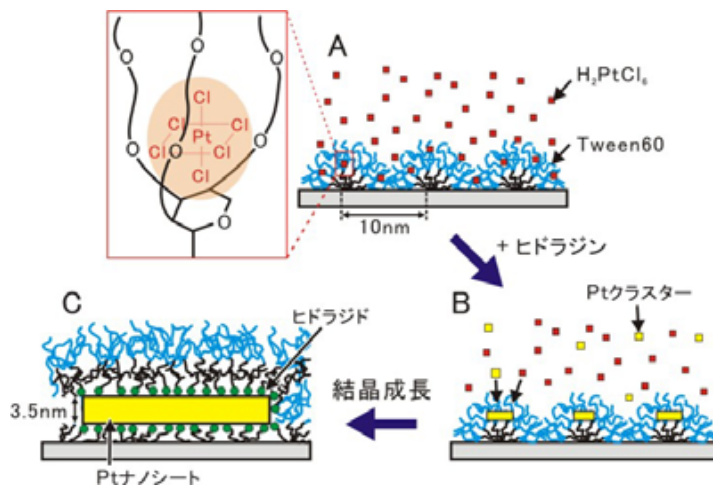


図 5.6 白金ナノシート形成過程. (A)Tween60の分岐PEO鎖と塩化白金イオンとの間の相互作用, (B)棒ミセルの長軸方向に2次元成長,(C)ヒドラジドを介した白金ナノシート表面へのTween60の優先吸着。

により Tween60 半円筒ミセル内で還元反応が進行する鑄型構造に加えて、ヒドラジドの Capping 効果によって誘起される異方的な結晶成長の二つの協同作用が、二次元液晶場での白金ナノシートの形成を促す働きをしていることが明らかとなった。

さらに、HOPG に担持された白金ナノシートについて、シートが室温で半円筒ミセル上を動いて自発融合する過程の直接観察に初めて成功した

(図 5 7)。(バルク白金の融点は 1769 であるから、この現象は、白金ナノシート端の表面エネルギーが極めて高いことを示すものである。また、白金ナノチューブが白金ナノシートが閉じた構造に相当することを考えると、このような白金ナノシートの自己融合特性がチューブ構造の形成に寄与しているものと思われる。

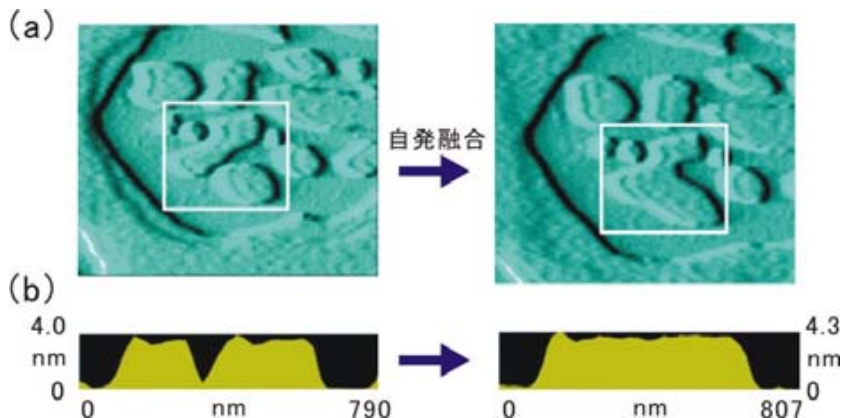


図 5 7 (a)室温における白金ナノシートの自発融合過程の AFM による直接観察と(b)融合前後の AFM 断面図。

(5) Tween60 の成分分析

白金ナノ構造体の合成条件の確立に向け、鑄型の中核である Tween60 の詳細な成分分析を質量分析法 (MALDI-MS) により行った。Tween60 は、エチレンオキシド (EO) 基総数 $x+y+z=20$ のステアレート (炭素数 18) とされている (図 5 8)。しかし、市販の Tween60 のマススペクトルを詳細に解析すると、ほぼ同じ EO 基数分布をもち、平均分子量が約 800 (type A)、1500 (type B)、1750 (type C) および 2000 (type D) の 4 種類が混在していることがわかった (図 5 9)。アルキル鎖の炭素数に注目すると、type B, C, D はいずれも、C18、C16、C14 の 3 種のソルビタンエステル (C18 \geq C16 \gg C14) であった。この 3 種を比較すると、炭素数が短いほど、EO 基総数 ($x+y+z$) が増える傾向がある。type A は、Tween60 からアルキル鎖が失われた残基とみられる。これら 4 成分は、調べた 7 社の Tween60 全てで確認されたが、各々の平均分子量にはやや違いがみられた。さらに、type C、D 成分の多い Tween60 試料を鑄型として用いた場合に白金ナノシートの収率が向上する傾向が認められた。Tween60 の成分の混合比を検討することにより、白金ナノチューブの収率を更に上げることが可能になるものと期待される。

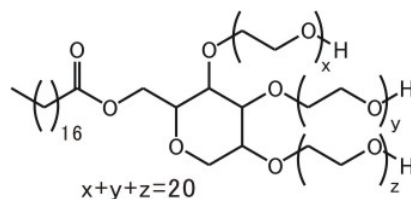


図 5 8 Tween60 の分子構造

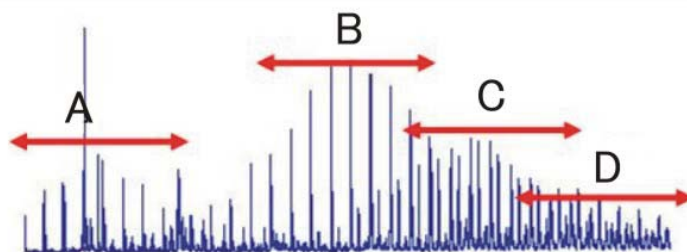


図 5 9 Tween 60 の MALDI-MS スペクトル

(6) Tween80 系二次元液晶を反応場とする白金の合成

3.1.1.(4) で示されているように、Tween60 が単独では層状液晶を生成するのに対して、オレートである Tween80 は単独でもヘキサゴナル液晶を形成する。そこで、Tween60 系と同様にして、Tween80 の二次元液晶を反応場とする白金ナノ粒子の合成を検討した。その結果、ヒドラジン還

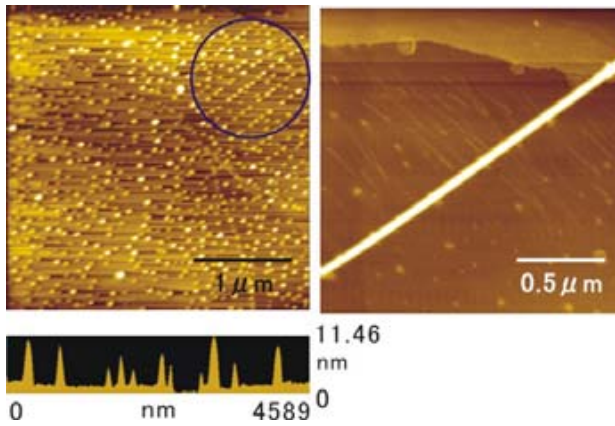


図 6 0 Tween80 系二次元液晶を反応場とするヒドラジン還元により生成した白金ナノ粒子と白金ワイヤ(一部) (Tween80 : 0.2wt%, ヒドラジン : 5 μL/mL, H₂PtCl₆ : 10mM)

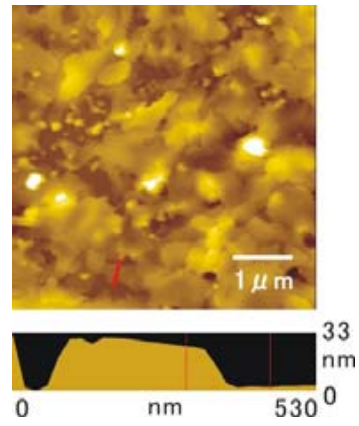


図 6 1 Tween80 系二次元液晶を反応場とする SBH 還元により生成した白金ナノシート (Tween80 : 0.2wt%, NaBH₄ : 0.05g/mL), H₂PtCl₆ : 10mM)

元では、主に厚さ 10~20nm、直径 50nm 程度のディスク状の粒子が生成し(図 6 0)、一部白金ワイヤの生成も認められた。これに対して SBH 還元では、厚さ 10~30nm、直径 数 μm の白金ナノシートが形成されることを見いだした(図 6 1)。また、SBH 還元系で生成する白金ナノシートは、その厚さが Tween60 系でのヒドラジン還元で生成するナノシート(厚さ 2~3 nm)の数倍以上あることが特徴である。

以上のように、Tween80 系と Tween60 系を比較すると前者では SBH 還元、後者ではヒドラジン還元で大きなシート状白金が生成する傾向が認められた。FT-IR 分析の結果とも総合すると、ヒドラジン還元系では、還元過程または還元後に界面活性剤成分の変性によって生成するヒドラジドによる白金シート表面(側面ではなく)への選択的な Capping 効果が作用する Tween60 系では白金ナノシートが生成するが、その Capping 効果が不十分な Tween80 系では白金ナノシートが生成しなかったものと考えられる。他方、NaBH₄ 還元系では、FT-IR 分析より Tween80 系の方がミセル中のアルキル鎖の充填が二重結合の存在により低くなっており、前駆体ミセルが柔らかい、或いは分子の可動性がよいことが示唆された。これは、還元過程における Tween 成分の変性を容易にし、粒子側面で融合して白金ナノシートへの成長するとき、粒子側面の界面活性剤が容易に脱着、その部分での粒子間融合が起こる結果、白金ナノシートに成長すると考えられる。

3.2.1.2 新規反応場を利用した白金ナノ粒子の合成

(1) イオン性二次元液晶を鋳型とする白金ナノ粒子の合成

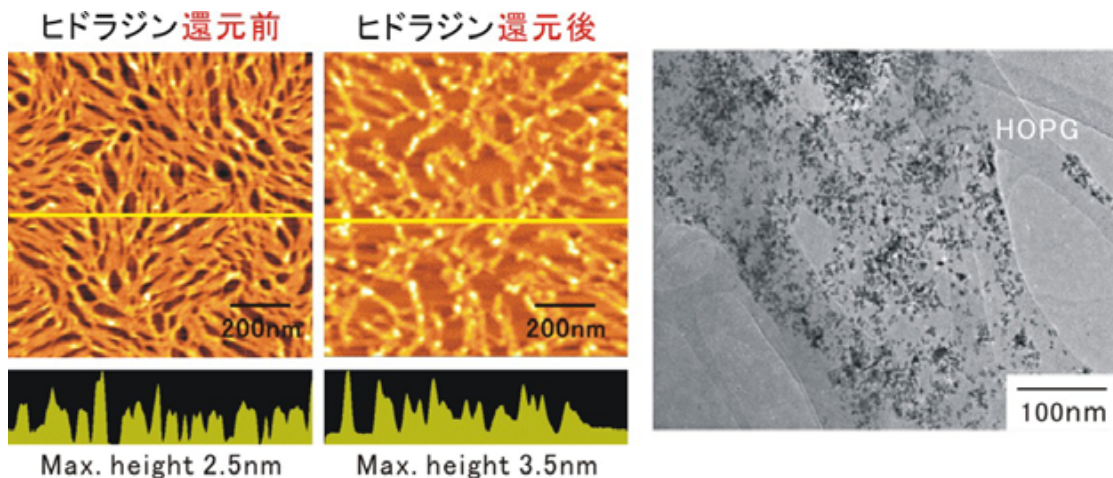


図 6 2 HOPG / 溶液界面で生成したナノファイバー状自己集合体の AFM 像(左:還元前、中:還元後)と TEM 像(右)

弱塩基性界面活性剤であるドデシルジメチルアミンオキシド (C12DMAO) による半円筒ミセルを反応場として HOPG 上に生成する白金ナノ粒子について、そのサイズ、形態、及び配列は、半円筒ミセルのイオン化率 (ミセルの PtCl_6^- 対イオンの量に対応) に強く依存することを見いだした。すなわち < 0.1 以下では、5-20 nm 程度の球状の白金ナノ粒子が分散した状態で HOPG 上に生成し、 $0.1 < < 0.3$ では、ワイヤ或いは、ネックレス状の白金ナノ粒子が生成することが観察された。

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (C16TAOH) とヘキサクロロ白金酸との複合体形成により、HOPG / 溶液界面で直径 5 - 10 nm のナノファイバー状の自己集合体が形成することを見出した (図 6 2 左)。続いてナノファイバー内の白金塩のヒドラジン還元を行ったところ、直径 5 ~ 10 nm のディスク状の白金ナノ粒子がナノファイバー上に高分散状態で生成することが観察された (図 6 2 中、右)。

(2) イオン液体を反応場とする金ナノプレートの合成

二種混合したイミダゾール系イオン液体を反応場に利用して金イオンを加熱還元することにより、厚さ数十 nm、大きさ数百 μm の金ナノプレートの大量合成 (収率 90% 以上) に初めて成功した (図 6 3)。このようなサブミリメートルサイズの金ナノプレートの合成は、本研究が初めてである。しかし、本手法による白金ナノシートの合成には至らなかった。

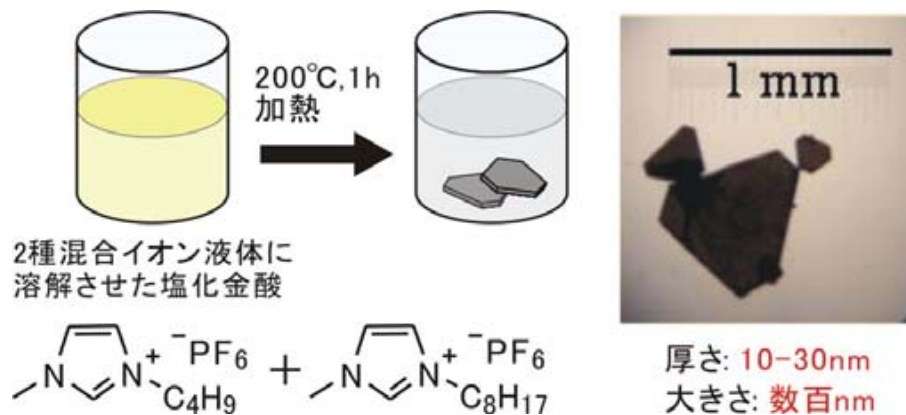


図 6 3 サブミリメートルサイズの金ナノプレート

3.2.2 成果の位置づけおよび類似研究との比較

本研究では、固液界面 2 次元液晶上での白金の還元に関する研究を行った。これは白金ナノチューブの生成過程のその場観察を意図したものであったが、ナノチューブの生成には至っていないものの、Tween60 液晶系での白金ナノ構造体の生成において、Tween60 が不可欠の働きをしており、還元剤と Tween60 との反応生成物による capping 効果ならびに、ポリオキシエチレン (EO) 3 本鎖由来の立体効果と水和殻厚の拡大を含めた液晶の鑄型効果により粒子形態が決定されていることを突き止めた。これにより、ナノチューブの生成を決定する要因が単に円筒状ミセル水和殻の厚さのみでないことが明らかになった。

さらに、これらの過程を通して 2 次元液晶を鑄型とする反応法を開発し、新規の素材である白金ナノシート、白金ナノロッド、及び白金ナノディスクを創製する成果を上げることができた。いずれも触媒等への応用が期待される新規の白金素材であり、創製の意義は大きい。また、2 次元液晶場を鑄型として白金ナノ粒子のサイズ、形態、及び配列を制御する本手法は、これまで例のない全く新しい独創的な手法である。特に、白金ナノ粒子を基板上で自己組織的に形成させるプロセスを採用することにより、使用する白金源が極めて少量ですむことも、コスト・環境負荷の両面で大きな利点を有している。

固液界面 2 次元液晶系での白金の合成については、ドデシル硫酸ナトリウムからなる 2D 液晶

を鋳型としてヘキサゴナル型メソポーラス白金を得た例がある(米国、Stucky ら,2002)。しかし、本研究のように Tween60 という特異な分子構造を有する界面活性剤を主成分とする 2D 液晶を鋳型として白金の合成を行った例はなく、しかも白金ナノシートが得られたのは本研究が初めてである。また、シート状白金については、グラファイト層間での白金塩の水素還元により白金ナノ薄膜が生成したとの報告があるが(日本、Shirai ら,1999)、欠陥構造を多く含み、単結晶質であるか否かの記述はない。これに対して本研究で得られた白金ナノシートは、一辺 $\sim 1\mu\text{m}$ 以上の大きな単結晶粒子であることが TEM の格子像によって立証されており、合成法の簡便さを含めてその材料的価値は高いと考えられる。

本研究ではまた、金ナノプレートも合成した。金ナノプレートについてはは幾つか合成例があるが、厚さ数十 nm、大きさ数百 μm の金ナノプレートの大量合成(収率 90%以上)に成功したのは本研究が初めてである。

3.2.3 研究成果の今後期待される効果

本研究で初めて合成された単結晶質白金ナノシートについては、室温で白金ナノシートの融合が観察されたことから、シート端が極めて高い表面エネルギーを持っていることがわかる。本プロジェクトでは着手するに至らなかったが、このシート端を利用した白金ナノシートの燃料電池への応用も期待でき、今後検討すべき課題である。

本研究ではまた、白金ナノシートの結晶成長因子を解明することができた。ここで得られた知見は、すでに 3次元液晶系での白金ナノ構造体の開発に活かされており、さらに白金ナノチューブの収率の向上を図るための合成条件の検討にも不可欠な情報を提供している。

二次元液晶場を鋳型構造とすることにより、白金ナノ粒子のサイズ、形態、及び配列を制御できることがわかった。本手法は、ナノ粒子を基板上に担持する方法として、他の金属、酸化物ナノ粒子へ応用展開することが可能である。また、白金ナノシートの室温融合は、近年、期待されている低温焼結による金属ナノ配線の形成技術へ応用展開が可能である。

3.3 大容量電気二重層キャパシタの開発と燃料電池の評価(宮崎大学 大坪グループ)

3.3.1 研究実施内容及び成果

(1) 電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定法の開発

電気二重層キャパシタの自己放電特性の充電電流による変化は、分極性電極に蓄積される電荷の分布に起因している。そこで、電力ケーブル材料等の空間電荷分布測定に用いられてきたパルス静電応力(PEA: Pulsed Electro Acoustic)法を電気二重層キャパシタに応用することにより、電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定法を開発した(図 6 4)。カーボン材料を分極性電極とする電気二重層キャパシタについて、本装置を用いた測定を行ったところ、空气中で電解液を注入した場合は分極性電極の表面のみに電荷が分布していることが分かった。これは、分極性電極内部に水蒸気や酸素が混入しているためと考えられる。そこで、空气中で電解液を注入した場合と真空中で脱ガス処理後電解液を注入した場合について測定した。その結果、真空中で脱ガス処理後電解液を注入した場合の方が電荷密度の最大値が大きくなっていることを見出した(図 6 5、6 6)。さらに、これら 2つの注入法について体積電荷密度の比較を行ったところ、脱ガス処理後注入の方が空气中注入に比べて体積電荷密度が増えることが明らかになった。また、充電時間あるいは印加電圧

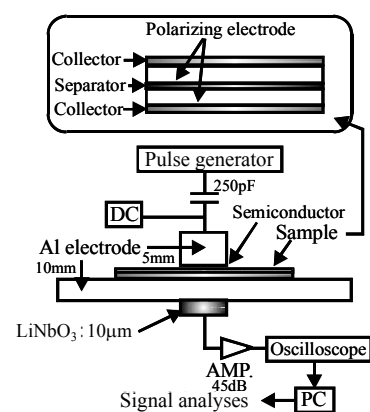


図 6 4 空間電荷分布測定装置

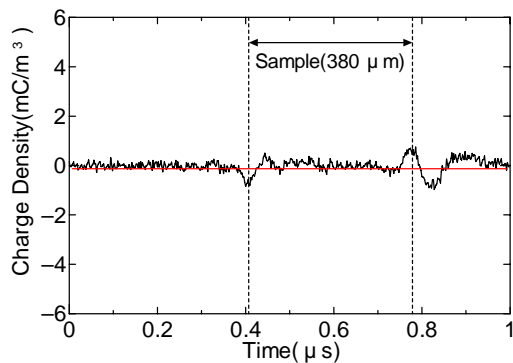


図 6.5 空气中で電解液を注入した場合

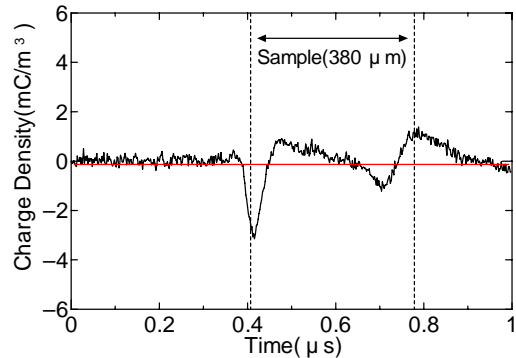


図 6.6 真空中で脱ガス処理後電解液を注入した場合

の上昇と共に体積電荷密度が上昇すること、ならびに体積電荷密度の上昇により静電容量が増加することもわかった。

次に、電気二重層キャパシタ用分極性電極の蓄積電荷分布の可視化を検討した。電気二重層キャパシタの単セルは、電荷を蓄積する分極性電極である活性炭シート(A)、電気を取り出す集電極であるアルミニウム(B)、高い絶縁性能を有しイオンのみを通すセパレータであるセルロース(C)の3種類の材料をBACABの順に重ねた5層構造になっている。さらに、3種類それぞれの材料の音響インピーダンスに差があるため、PEA法での計測に使用する音波(弾性波)の透過や反射が頻繁に起こり、計測した

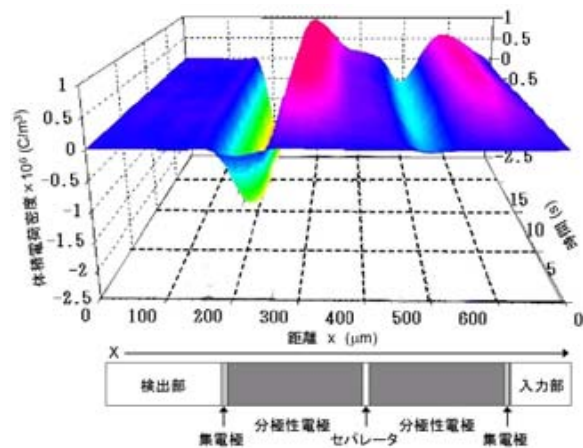


図 6.7 電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布

空間電荷分布が実際の空間電荷分布と異なることが問題となっていた。そこで、電気二重層キャパシタを構成する各材料の音響インピーダンスを考慮に入れたシミュレーションモデルを構築し、各材料の比誘電率と厚みの違いによって材料界面に発生するクーロン力の空間電荷分布への影響について調べた。その結果、蓄積電荷に影響を及ぼしていたクーロン力を計測した空間電荷分布から除去することで、実際の電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布を評価する方法として有効であることが示された(図 6.7)。本手法により、電気二重層キャパシタの分極性電極内部の空間電荷分布を測定し、電荷の蓄積状態から、静電容量やエネルギー密度の向上効果を判定することが可能となった。また、電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定から得られた電荷密度と、単セルの放電特性から得られた静電容量との関係、さらには、充放電時の時間空間的な蓄積電荷の挙動を世界で初めて明らかにすることができた。

(2) メソポーラスカーボンを導電性成分とするキャパシタの開発

上記のように、PEA法を用いた測定により、これまで不明であった電気二重層領域の空間電荷分布を把握することが可能になった。したがって、電気二重層領域を形成する細孔径 2nm ~ 50nm のメソ孔の分布割合を変えて、その電荷蓄積状態を観察すれば、エネルギー密度を上昇させるための指針となる知見が期待できる。そこでまず、細孔径 2nm ~ 50nm のメソ孔を含むカーボン材料を導電性材料として、電気二重層キャパシタの分極性電極に配合し、電気化学で一般的に使用される評価法であるサイクリックボルタンメトリー測定を行い、静電容量を評価した。電気二重層キャパシタの分極性電極である活性炭シートは活性炭、バインダー、導電性材料を 8:1:1 の比で配合した。導電性材料としては通常、細孔を持たず、電荷の蓄積には寄与しない構造を持つアセ

チレンブラックが使用されている。そこで、電荷の蓄積に寄与する構造を持つ導電性材料に代替することが必要であると考え、細孔径 2nm ~ 50nm のメソ孔を多く含み、比表面積が大きな導電性材料であるケッチェンブラック（ケッチェンブラック・インターナショナル株式会社製）をアセチレンブラックの代わりに使用した。その結果、アセチレンブラックを配合した電気二重層キャパシタと比較して、ケッチェンブラックを配合した電気二重層キャパシタは静電容量が約 2 倍になることが分かった(図 6 8)。このように、現在の電気二重層キャパシタ開発で課題となっているエネルギー密度の向上を図る上で、分極性電極に配合する導電性材料の選択が重要であることが明らかになった。

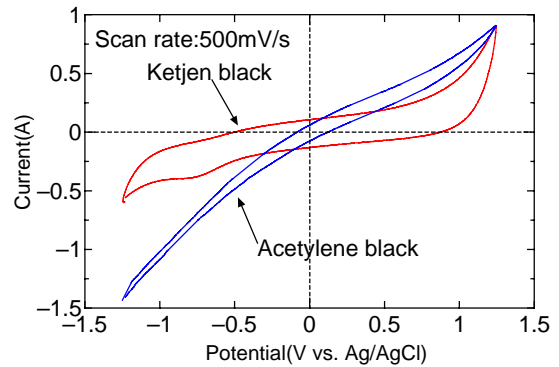


図 6 8 サイクリックボルタンメトリーによる評価

(3) カーボン電極のプラズマ処理による表面改質とキャパシタへの応用

プラズマを用いて電気二重層キャパシタ用分極性電極に異種元素（窒素原子）をドーピングすることで、静電容量と蓄積電気量の向上を試みた。異種元素ドーピングによって静電容量が向上することはすでに報告されているが、化学的手法を必要とするため、処理時間が長く、大量処理には適していない。そこで、比較的大面積で異種元素ドーピングが可能なプラズマを用いて電気二重層キャパシタ用分極性電極に窒素原子をドーピングすることを検討した。窒素原子のドーピングによって、静電容量が向上する理由は、電気二重層は空間電荷層、ヘルムホルツ層、拡散層から構成されており、通常、空間電荷層の容量はほぼ零に等しく、電気二重層キャパシタの静電容量はほぼヘルムホルツ層と拡散層から決まる。しかし、分極性電極に窒素原子をドーピングすることによって空間電荷層容量が増加する。実験では、窒素雰囲気中でプラズマ処理時間を変化させ、窒素原子のドーピングを行った分極性電極の単セルの充放電特性と空間電荷分布を調べ、最適なプラズマ処理時間の検討や X 線光電子分光法(XPS)により窒素原子のドーピング効果について解析を行った(図 6 9)。その結果、プラズマ表面処理によって窒素原子がドーピングされると共に、分極性電極へのイオンの衝突によって比表面積が増大し、静電容量の向上が期待できることを見いだした。また、窒素原子が分極性電極にドーピングされている深さは分極性電極の表面から約 3nm の深さであり、空間電荷分布測定の結果からも、プラズマ表面処理を行った分極性電極を用いた電気二重層キャパシタの特性がプラズマ表面処理を行わないものと比較して、最大電荷密度値で約 2.3 倍に増加することがわかった(図 7 0)。

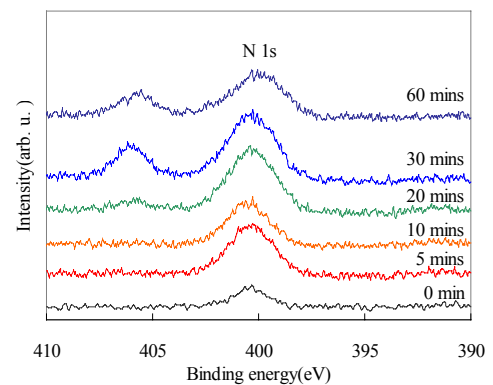


図 6 9 XPS スペクトル

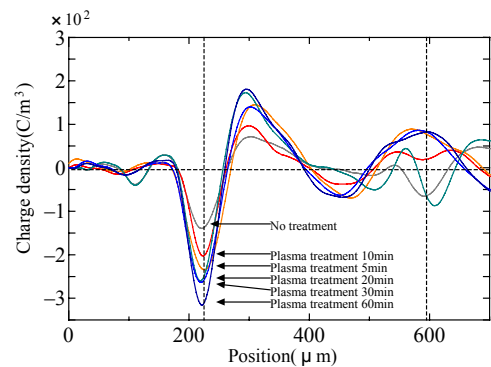


図 7 0 電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布

(4) レゾルシノール系ナノカーボン材料を用いたキャパシタの開発

木島グループにより開発されたレゾルシノール系ナノカーボン材料(RFカーボン)を用いて、電気二重層キャパシタ用の分極性電極を作製し、単セル評価を行った。電解液には9.0mol/Lの硫酸水溶液を用い、(株)パワーシステム社製の充放電試験装置(CDT510-4)を用いて、充電電流100mA、放電電流10mAで測定を行った。レゾルシノール系ナノカーボンの比表面積に対する静電容量および内部抵抗の関係を図71に示す。試料の静電容量は、比表面積の増加と共に上昇しており、これまで作製してきたケッチェンブラック(KB)を導電性材料として配合した電極と同等の静電容量を得ることができた。さらに比表面積の大きなレゾルシノール系ナノカーボン材料ができれば、静電容量の向上が期待できる。一方、内部抵抗は、比表面積によらず、ほぼ一定の値を示しているが、市販材料(1.3Ω)と比較すると、約1.6倍高く、内部抵抗を低減することが今後の課題である。

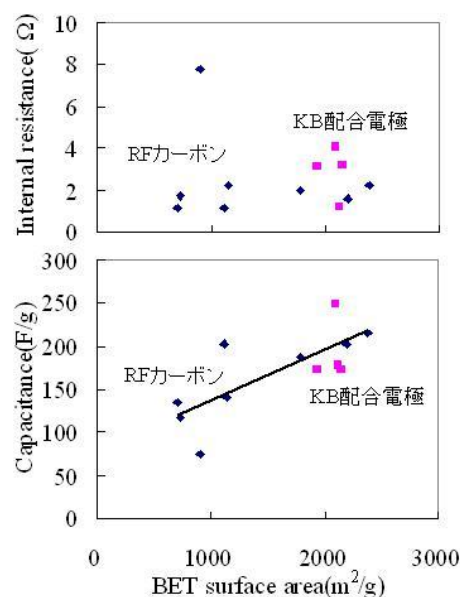


図71 静電容量および内部抵抗と比表面積との関係

3.3.2 成果の位置づけおよび類似研究との比較

電気二重層キャパシタの特性評価については、電気二重層キャパシタセルスタックの形状が静電容量や内部抵抗に与える影響(日産ディーゼル、佐々木ら、2003年)、電気二重層キャパシタ充放電時の擬似容量を考慮した非線形モデルを用いた等価回路(日産ディーゼル、佐々木ら、2005年)などに関する研究が行われている。しかし、電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布の測定例はなく、電荷がどのように分布し蓄積されているかはこれまで解明されていなかった。これに対して本研究では、パルス静電応力法を応用した電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布の測定法を開発し、空間電荷分布と静電容量の関係を明らかにした。空間電荷分布を参照すると、電気二重層キャパシタの分極性電極内に電荷を効率良く蓄積させる条件を把握することが可能になり、キャパシタの高性能化のための技術的指針が得られることになる。

プラズマによるキャパシタ用カーボン電極の表面改質については、酸素プラズマを用いてカーボンファイバーの表面処理を行い、キャパシタ特性が向上することが報告されている(静岡大学、岡島ら、2005年)が、カーボン電極表面に酸素官能基が生成されることから、水系電解液を使用する場合には静電容量増加の面で有利である。しかし、エネルギー密度を考慮した場合、より耐電圧の高い有機系電解液を使用するためには、カーボン電極表面に酸素官能基が存在しないことが不可欠である。さらに、異種元素をドーピングする方法として、アルカリ金属によるパーフルオロカーボン(PTFE)の脱フッ素化(群馬大学、白石ら)、炭素材料を窒素雰囲気中で高温処理(信州大学、東原ら)、窒素を含む芳香族化合物の熱分解(東京電気通信大学、川口ら)が行われているが、処理時間が長いことや処理できる量が限られることが問題となっていた。これに対して本研究では、カーボン電極表面の酸素官能基ができにくい窒素を封入ガスとし、大面積化が比較的容易で、かつ短時間処理が可能なプラズマとすることにより、上記の問題点を解決することができた。今後、電気二重層キャパシタ用分極性電極に異種元素をドーピングするプロセスとして本手法の活用が期待され、エネルギー密度向上策の一つになるものと思われる。

3.3.3 研究成果の今後期待される効果

電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定法を開発し、これを用いて、電気二重層を形成する細孔径2~50nmのメソ孔を多く含む材料(ケッチェンブラック)を配合した分極性電極の評

価、プラズマによる分極性電極への窒素原子ドーピングの効果等について検討を行ってきた。しかし、今後の課題として空間電荷分布測定における測定分解能の向上や、分極性電極における更なる静電容量や蓄積電気量の増加を図ることが必要である。本研究が完成すれば、新エネルギーとしての太陽光や風力発電で得られる電気エネルギーを効率良く蓄積することができるため、分散型電源として需要が増えることが推測される。また、燃料電池自動車の始動用電源やハイブリッド自動車の電力回生用電源として利用されることも考えられる。

4 研究参加者

ナノ材料合成・燃料電池応用グループ (ナノチューブ・ナノ構造材料の合成および燃料電池への応用に関する研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
木島 剛	宮崎大学工学部 物質環境化学科	教授	貴金属・高分子ナノチューブの 創製と燃料電池への応用および 全体総括	平成 14 年 11 月～
酒井 剛	宮崎大学工学部 物質環境化学科	准教授	貴金属ナノチューブ類の創製と 燃料電池への応用	平成 15 年 10 月～
李 東林	宮崎大学工学部 物質環境化学科	CREST 研究員	ナノチューブ材料の合成と燃料 電池への応用	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 12 月
魚田 将史	宮崎大学工学部 物質環境化学科	CREST 研究員	白金ナノチューブ・ナノカーボン の合成とTEM観察	平成 16 年 4 月～
藤川 大輔	宮崎大学工学部 物質環境化学科	CREST 研究員	ナノ高分子・ナノカーボン材料合 成と鑄型法の理論構築	平成 18 年 4 月～
岸下 哲平	宮崎大学工学部 物質環境化学科	研究補助 員	燃料電池の試作と評価	平成 16 年 4 月～
名郷 訓也	宮崎大学工学部 物質環境化学科	CREST 技術員	電顕試料作製技術の開発・ナノ 構造観察	平成 16 年 5 月～ 平成 16 年 10 月
森 寛	宮崎大学工学部 物質環境化学科	D3	酸化物ナノチューブの合成と触 媒特性	平成 14 年 11 月～
魚田 将史	宮崎大学工学部 物質環境化学科	D1～D3	高分子ナノチューブの合成とチ ューブ構造観察	平成 14 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
藤川 大輔	宮崎大学工学部 物質環境化学科 (学振特別研究員)	M1～D3	高分子ナノチューブ材料合成と 複合鑄型法の理論構築	平成 14 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
吉村 巧己	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1～D3	白金ナノチューブの合成	平成 14 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
百武 幸司	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	ポリマーナノコンポジットの合成	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
桑原 健志	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1～M2	白金ナノ構造体の合成	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
西田 有希	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1～M2	液晶相図の作成	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
中谷 智絵	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	複合鑄型法のSnO ₂ 系への応用	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
和田 翼	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	酸化物ナノ粒子の合成と評価	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
上田 康斗	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	白金塩の還元反応解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
村上 博規	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	液晶場での白金の電解合成	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
今井 春幸	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	白金/Cの合成と特性評価	平成 18 年 4 月～

岡崎 太郎	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	液晶場での白金の電解合成	平成 18 年 4 月 ~
長友 優	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	白金ナノチューブの合成	平成 18 年 4 月 ~
平野 広国	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	金ナノロッドの合成と特性	平成 18 年 4 月 ~
徐 楠	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M2	ナノカーボンの合成	平成 19 年 4 月 ~
林 祐一	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1	白金/C の合成と特性評価	平成 19 年 4 月 ~
森 雄一郎	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1	鋳型液晶の特性評価	平成 19 年 4 月 ~
塚崎 孝規	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1	白金/C の合成と特性評価	平成 19 年 4 月 ~
田井 惇也	宮崎大学工学部 物質環境化学科	M1	白金/C の合成と特性評価	平成 19 年 4 月 ~
宇野 鮎子	宮崎大学工学部 物質環境化学科	チーム 事務員	研究チーム事務員	平成 15 年 10 月 ~ 平成 17 年 3 月
稲元 幸子	宮崎大学工学部 物質環境化学科	チーム 事務員	白金/C の合成と特性評価	平成 17 年 3 月 ~

液晶構造観察研究グループ
(二次元液晶構造の直接観察等による白金ナノチューブの生成機構に関する研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
川崎 英也	九州大学大学院 理学研究院化学 部門	助手	同上	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
川崎 英也	関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科	准教授	二次元液晶構造の直接観察等 による白金ナノチューブの生成 機構の解明	平成 18 年 4 月 ~

電気二重層キャパシタ開発・評価グループ
(大容量電気二重層キャパシタの開発に関する研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
大坪 昌久	宮崎大学工学部 電気電子工学科	教授	電気二重層キャパシタの分極性 電極材料の作製・燃料電池のセル 試作と性能試験	平成 14 年 11 月 ~
本田 親久	宮崎大学工学部 電気電子工学科	教授	電気二重層キャパシタの基礎特 性の検討	平成 14 年 11 月 ~
田島 大輔	宮崎大学工学部 電気電子工学科	D3	電気二重層キャパシタ内部の空 間電荷分布測定	平成 15 年 4 月 ~

平田 優心	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M2	負荷変動を考慮した燃料電池と キャパシタの運転特性	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
越智 祥文	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M2	燃料電池セルの評価	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
佐々木 弘太	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M2	太陽電池と燃料電池の発電シス テムの検討	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
黒澤津 健二	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M2	電気二重層キャパシタの作製と 諸特性の解析	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
柴田 耕一郎	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M2	燃料電池の作製と諸特性の解析	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
谷口 充史	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M1	電気二重層キャパシタの作製と 諸特性の解析	平成 19 年 4 月 ~
矢岡 寿成	宮崎大学工学部 電気電子工学科	M1	燃料電池の作製と諸特性の解析	平成 19 年 4 月 ~

5 招聘した研究者等

特になし

6 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内誌 7 件、国際誌 5 7 件)

〔国内論文〕(7 件)

1. 大坪 昌久、田島 大輔、本田 親久、房野 俊夫、“PEA 法を用いた電気二重層キャパシタの内部電荷分布の測定”, *静電気学会誌*, Vol.28, No.2, 143-144, 2004 年.
2. T. Kawasaki, H. Takahashi, H. Kawasaki, Y. Niidome, and S. Yamada, “Size-Growth of Gold Nanospheres Induced by the Pulsed-laser Irradiation of Polycation-Gold Nanoparticle Aggregates”, “ポリカチオン-金ナノ粒子凝集体へのパルスレーザー照射によって誘起される金ナノ粒子のサイズ成長”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 30, 571-574, 2005 年.
3. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、成 烈汶、本田 親久、“電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定と評価”, *静電気学会誌*, Vol.29, No.4, pp.224-229, 2005 年.
4. 田島 大輔、黒澤津 健二、成 烈汶、大坪 昌久、本田 親久、“電気二重層キャパシタの静電容量における導電材ケッチェンブラックの影響”, *電気化学会誌*, Vol.73, No10, pp.900-902, 2005 年.
5. 佐々木 弘太、田島 大輔、大坪 昌久、本田 親久、大塚 馨象、“太陽電池の短絡電流と開放電圧を指標とする最大出力制御”, *日本太陽エネルギー学会誌*, Vol.32, No.1, pp. 55-60, 2006 年.
6. 田島 大輔、佐々木 弘太、大坪 昌久、本田 親久、大塚 馨象、“太陽電池の等価回路パラメータ推定法”, *日本太陽エネルギー学会誌*, Vol.33, No.1, pp.45-50, 2007 年.
7. 田島 大輔、黒澤津 健二、谷口 充史、魚田 将史、大坪 昌久、“導電性フィラーとしてケッチェンブラックを配合した電気二重層キャパシタの基礎特性”, *電気学会論文誌A*, Vol.127, No.8, pp.487-492, 2007 年 8 月.

〔国際論文〕(57件)

1. M. Uota, D. Fujikawa, S. Mouri, M. Kuroki, K. Kaikake, M. Yada, M. Machida, T. Kijima, "Synthesis of Phenol / Furfural Polymer Nanotubes", *MRS. Symp. Proc.*, 775, 29-34 (2003). [I.F. = No data]
2. T. Kijima, K. Iwanaga, T. Hamasuna, S. Mohri, M. Yada, M. Sekita, M. Machida, "Luminescence Properties of Europium-Doped Yttrium Oxides Derived from Their Mesoporous and Nanotubular Dodecylsulfate-Templated Forms", *MRS. Symp. Proc.*, 775, 153-157 (2003). [I.F. = No data]
3. T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, S. Mouri, S. Uoyama, "Noble Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed Surfactant Liquid-Crystal Templates", *Angewandte Chemie International Edition*, 143, 228-232 (2004). [I.F. = 10.232, ISI JCR 2006]
4. D. Tashima, M. Otsubo, C. Honda, T. Bouno, "Characteristics of Charge and Discharge of Electric Double Layer Capacitor and Distribution of Inner Charge", *Proc. of 2003 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering*, No. P23, 309-312 (2003). [I.F. = No data]
5. M. Sekita, k. Iwanaga, T. Hammasuna, S. Mohri, M. Uota, M. Yada, T. Kijima, "Strong Eu emission of annealed $Y_2O_3:Eu$ nanotube and nano-sized crystals", *Phys. Status Solidi*, (b) 241, R71-R74 (2004). [I.F. = 0.967, ISI JCR 2006]
6. M. Uota, M. Yada, M. Kuroki, M. Machida, T. Kijima, "Carbons from furan-polymers prepared in the presence of double-chainamphiphile" *Carbon*, 42, 2207-2213 (2004). [I.F. = 3.884, ISI JCR 2006]
7. S. Tanaka, H. Kawasaki, M. Suzuki, M. Annaka, N. Nemoto, M. Almgren, H. Maeda, "Vesicle Formation in Oleyldimethylamine Oxide / Sodium Oleate Mxtures" *Colloid & Polymer Science*, 282, 1140-1145 (2004). [I.F. = 1.236, ISI JCR 2006]
8. S. Ishimaru, M. Togawa, E. Shinohara, R. Ikeda, H. Kawasaki, H. Maeda, "Structures and dynamics of dodecyldimethylamine oxide intercalated into RUB-18" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2-3) , 425-427 (2004). [I.F. = 1.164, ISI JCR 2006]
9. A. Mounir, H. Kawasaki, and H. Maeda , "Gel Shrinking Resulting from Uneven Distribution of Ionic Micelles Between the Inside and the Outside the Polymer Gel Network" *Applied Polymer Science*, 93, 2001-2006 (2004). [I.F. = 1.306, ISI JCR 2006]
10. M. Miyahara, H. Kawasaki, R. Imahayashi and H. Maeda, "Micelle-Vescile transition of the Oleyldimethylamine Oxide in water" *Colloid and Surface B.* 38(3-4), 131-138 (2004). [I.F. = 1.789, ISI JCR 2006]
11. H. Kawasaki , H. Maeda, "Electrophoretic mobility of the polymer-like micelles of tetradecyldimethylamine oxide hemihydrochloride" *Colloid and Surfaces A*, 250, 479-483 (2004). [I.F. = 1.611, ISI JCR 2006]
12. H. Kawasaki, K. Ban and H. Maeda, "Investigation of the Stability of Graphite Particles Dispersion and the Hemimicelle Formation at Graphite-Solution Interface Using Atomic Force Microscopy", *J.*

- Phys. Chem B*, 108, 16746-16752 (2004). [I.F. = 4.115, ISI JCR 2006]
13. M. Miyahara, H. Kawasaki, R. Imahayashi and H. Maeda, "Vesicle formation of tetradecyldimethylamine oxide in water with respect to the protonation by adding aromatic sulfonic acids", *Prog. Colloid. Polym. Sci*, 129, 62-69 (2004). [I.F. = No data]
 14. H. Kawasaki, M. Shinoda, M. Miyahara and H. Maeda, "Reversible pH-induced transformation of micellar aggregates between hemicylinders and laterally homogeneous layers at graphite-solution interfaces", *Colloid & Polymer Science*, 283, 359-366 (2005). [I.F. = 1.236, ISI JCR 2006]
 15. Y. Ono, H. Kawasaki, M. Annaka and H. Maeda, "Effects of Micelle-to-Vesicle Transitions on the Degree of Counterion Binding", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 685-693 (2005). [I.F. = 2.233, ISI JCR 2006]
 16. H. Kawasaki, M. Miyahara and Hiroshi Maeda, "Temperature-Induced Sedimentation / Dispersion of Spontaneously Formed Vesicles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 349-353 (2005). [I.F. = 2.233, ISI JCR 2006]
 17. S. Tanaka, H. Kawasaki, and H. Maeda, "Complex Formation in Alkyldimethylamine Oxide / Sodium Palmitate/Water Mixtures", *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 238-244 (2005). [I.F. = 2.233, ISI JCR 2006]
 18. H. Nakahara, S. Nakamura, H. Kawasaki and O. Shibata, "Properties of Two-component Langmuir Monolayer of Single Chain Perfluorinated Carboxylic Acids with Dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC)", *Colloid and Surface B*, 41, 285-298, (2005). [I.F. = 1.789, ISI JCR 2006]
 19. Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, and S. Yamada, "Effects of Ammonium Salts and Anionic Amphiphiles on Photochemical Formation of Gold Nanorods", *Colloid and Surfaces A*, 257-258, 161-164 (2005). [I.F. = 1.611, ISI JCR 2006]
 20. S. Tanaka, H. Kawasaki, and H. Maeda, "Acid Soap Formation of Oleic Acid and Catanionic Complex Formation in The Alkyldimethylamine Oxide / Sodium Oleate equimolar mixtures", *Colloid & Polymer Science*, 282 468-475 (2004). [I.F. = 1.249, ISI JCR 2006]
 21. M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, "Reverse Micelle-Based Preparation of carbon-supported $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+}$ for Oxygen Reduction Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1477-A1482 (2004). [I.F. = 2.387, ISI JCR 2006]
 22. M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, "Exploration for reverse micelle synthesis of carbon-supported LaMnO_3 ", *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1477-A1482 (2004). [I.F. = 2.387, ISI JCR 2006]
 23. M. Uota, H. Arakawa, N. Kitamura, T. Yoshimura, J. Tanaka, T. Kijima, "Synthesis of High Surface Area Hydroxypate Nanoparticles by Mixed Surfactant-Mediated Approach", *Langmuir*, 21, 4724-4728 (2005). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]

24. G. Sakai, T. Nakatani, T. Yoshimura, M. Uota, T. Kijima, "Synthesis of polycrystalline spherical SnO₂ microparticles via hydrothermal treatment in the presence of mixed surfactants", *Chemistry Letters*, Vol.34, No.10, 11364-1365 (2005). [I.F. = 1.734, ISI JCR 2006]
25. Y. Kondo, K. Someya, N. Yamada, T. Kijima, "Filler-induced structural order and mechanical properties of polystyrene-silica nanocomposites", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol.33, No.5, 273-278 (2005). [I.F. = 0.434, ISI JCR 2006]
26. H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, M. Annaka, T. Kijima, "Single-crystalline platinum nanosheets from nonionic surfactant 2-D self-assemblies at solid/aqueous solution interfaces", *Langmuir*, Vol.21, No.24, 11468-11473 (2005). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
27. A. Hirai, H. Kawasaki, S. Tanaka, N. Nemoto, M. Suzuki, H. Maeda, "Effects of L-arginine on aggregates of fatty-acid/Potassium soap in the aqueous media", *Colloid & Polymer Science*, 284,520 (2006). [I.F. = 1.236, ISI JCR 2006]
28. H. Takahashi, Y. Niidome, T. Niidome, K. Kaneko, H. Kawasaki, S. Yamada, "Modification of gold nanorods using phosphatidylcholine to reduce cytotoxicity", *Langmuir*, 22, 2-5 (2006). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
29. H. Nakahara, S. Nakamura, H. Kawasaki, T. Hirata, S. Lee, G. Suguhara, and O. Shibata, "Mode of interaction of highly hydrophobic amphiphilic α -helical peptide (Hel 13-5) with phosphatidylcholines at the air-water interface", *Langmuir*, 22, 1182-1192 (2006). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
30. H. Kawasaki, A. Sasaki, T. Kawashima, S. Sasaki, R. Kakehashi, I. Yamashita, K. Fukada, T. Kato and H. Maeda, "Protonation-Induced Structural Change of Lyotropic Liquid Crystals in Oley- and Alkyldimethylamine Oxides/ Water Systems", *Langmuir*, 21, 5731-5737 (2005). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
31. D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, "Surfactant- templated Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Polymer and Carbon Nanostructures: Nanospheres and Nanowires", *Chemistry Letters*, Vol.35, No.4, p432-433, April 5 (2006). [I.F. = 1.734, ISI JCR 2006]
32. H. Mori, M. Uota, D. Fujikawa, T. Yoshimura, T. Kuwahara, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis of Micro-Mesoporous Bimodal Silica Nanoparticles Using Lyotropic Mixed Surfactant Liquid-Crystal Templates", *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 172-180 (2006). [I.F. = 2.796, ISI JCR 2006]
33. H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, T. Kijima, "One-Dimensional Assemblies of Platinum Nanoparticles on a Graphite Surface Using Nonionic/Ionized Mixed Hemicylindrical Micelle Templates", *Journal of Colloid and Interface Science*, 300,149-154 (2006). [I.F. = 2.233, ISI JCR 2006]
34. H. Maeda, S. Tanaka, Y. Ono, M. Miyahara, H. Kawasaki, N. Nemoto, M. Almgren, "Reversible Micelle-Vesicle Conversion of Oleyldimethylamine Oxide by pH Changes", *J. Phys. Chem. B*, 110,

- 12451-12458 (2006). [I.F. = 4.115, ISI JCR 2006]
35. H. Kawasaki, VM. Garamus, M. Almgren, H. Maeda, "Charge-induced Unilamellar Vesicle Formation and Phase Separation in Solutions of Di-n-decylmethylamine Oxide", *J. Phys. Chem. B*, 110, 10177-10185 (2006). [I.F. = 4.115, ISI JCR 2006]
 36. K. Hoda, Y. Ikeda, H. Kawasaki, K. Yamada, R. Higuchi, O. Shibata, "Mode of interaction of ganglioside Langmuir monolayer originated from echinoderms : Three binary systems of ganglioside/DPPC, ganglioside/DMPE, and ganglioside/cholesterol", *Colloid and Surfaces B*, 52, 57-75 (2006). [I.F. = 1.789, ISI JCR 2006]
 37. K. Hoda, H. Kawasaki, N. Yoshino, C-H. Chang, Y. Morioka, G. Sugihara, O. Shibata, "Model of Interaction of two fluorinated-hydrogenated hybrid amphiphiles with dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) at the air-water interface", *Colloid and Surfaces B*, 53, 37-50 (2006). [I.F. = 1.789, ISI JCR 2006]
 38. H. Kawasaki, K. Nishimura, and R. Arakawa, "Influence of the Counterions of Cetyltrimethylammonium Salts on the Surfactant Adsorption onto Gold Surfaces and the Formation of Gold Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 111, 2683-2690 (2007). [New Journal in 2007]
 39. H. Kawasaki, Y. Takeda and R. Arakawa, "New approach to mass spectrometric analysis for high molecular weight synthetic polymers using ultrasonic degradations and the mechanism of degradation", *Analytical Chemistry*, 79(11), 4182-4187 (2007). [I.F. = 5.646, ISI JCR 2006]
 40. H. Kawasaki, T. Yonezawa, K. Nishimura and R. Arakawa, "Fabrication of Sub-milimeter-sized Gold Plates from Thermal Decomposition of H₂AuCl₄ in Two-Component Ionic Liquids", *Chemistry Letters*, 36(8), 1038-1039 (2007). [I.F. = 1.734, ISI JCR 2006]
 41. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Uota, T. Karashima, Y. M. Sung, M. Otsubo, C. Honda, "Plasma Surface Treatment of Carbonaceous Materials for Application in Electric Double Layer Capacitors", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.45, No.10B, pp.8521-8524 (2006). [I.F. = 1.222, ISI JCR 2006]
 42. G. Sakai, T. Yoshimura, S. Isohata, M. Uota, H. Kawasaki, T. Kuwahara, D. Fujikawa, T. Kijima, "Synthesis of Nanogroove-Network-Structured Platinum Nanosheets and Their Carbon-Supported Films Using a Mixed-Surfactant Templating Approach", *Adv. Mater.*, 19, 237-241 (2007). [I.F. = 7.896, ISI JCR 2006]
 43. T. Kijima, Y. Nishida, D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, "Long-chain Alcohol Induced Phase Transition in Lyotropic Mixed Polyoxyethylene-Type Surfactant Liquid-Crystals", *Journal of Molecular Liquids*, 133, 54-60 (2007). [I.F. = 1.106, ISI JCR 2006]
 44. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Uota, T. Karashima, Y. M. Sung, M. Otsubo, C. Honda, "Space charge behaviors of electric double layer capacitor with nanocomposite electrode", *Surface Coating Technology*, Vol.201, No.9-11, 5392-5395 (2007). [I.F. = No data]

45. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Uota, T. Karashima, Y. M. Sung, M. Otsubo, C. Honda, "Space Charge Distributions of an Electric Double Layer Capacitor with Carbon Nanotube Electrode", *Thin Solid Film*, Vol.515, No.9. 4234-4239 (2007). [I.F. = 1.666, ISI JCR 2006]
46. T. Watanabe, H. Kawasaki, T. Kimoto and R. Arakawa, "Characterization of Polyether Mixtures Using Thin-Layer Chromatography(TLC) and MALDI-MS", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21,787-791 (2007). [I.F. = 3.087, ISI JCR 2006]
47. D. Fujikawa, M. Uota, G. Sakai, T. Kijima, "Shape-controlled synthesis of nanocarbons from resorcinol-formaldehyde nanoparticles using surfactant-templated vesicular assemblies", *Carbon*, 45, 1289-1295 (2007). [I.F. = 3.884, ISI JCR 2006]
48. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo, C. Honda, "Spatio - temporal charge behavior in electric double layer capacitors observed by pulsed electro acoustic method", *Electrochimica Acta*, Vol.52, No.15, pp.5071-5075 (2007). [I.F. = 2.955, ISI JCR 2006]
49. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo, and C. Honda, "Surface Modification of Nano Porous Materials for Electric Double Layer Capacitors Application", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.103, No.1, pp.158-161 (2007). [I.F. = 1.657, ISI JCR 2006]
50. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo and C. Honda, "Surface Modification of Carbon Electrode for Electric Double Layer Capacitors", *Plasma Processes and Polymers*, Vol.4, No. S1, pp. S502-S506 (2007). [I.F. = 2.298, ISI JCR 2006]
51. M. Yada, Y. Inoue, M. Uota, T. Torikai, T. Watari, I. Noda, T. Hotokebuchi, "Plate, Wire, Mesh, Microsphere, and Microtube Composed of Sodium Titanate Nanotubes on a Titanium Metal Template", *Langmuir*, 23(5), 2815-2823 (2007). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
52. Y. Kondo, Y. Harima, K. Hyakutake, N. Yamada, M. Uota, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis and characterization of poly(lactic acid) and glucosamine-formamide /dodecylbenzene sulfonate composite films", *Colloid and Polymer Science*, 285, 1019-1027 (2007). [I.F. = 1.249, ISI JCR 2006]
53. H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, R. Arakawa, T. Kijima, "Self-organization of Surfactant-Metal Ion Complex Nanofibers on Graphite Surfaces and Their Application to the Fibrously Concentrated Platinum Nanoparticles Formation", *Langmuir*, 23, 11540-11545 (2007). [I.F. = 3.902, ISI JCR 2006]
54. T. Yoshimura, M. Uota, T. Kuwahara, D. Fujikawa, H. Kawasaki, G. Sakai, T. Kijima, "Effect of Electron Irradiation on Nanogroove-Networked Single-crystalline and Dendritic Polycrystalline Platinum Nanosheets Prepared from Lyotropic Surfactant Liquid-Crystal Templates", *Materials Research Bulletin*, in press. [I.F. = 1.383, ISI JCR 2006]
55. H. Kawasaki, G. Sakai, T. Kijima, "Direct Observation of Dynamic Shape Transformation and Coalescence in Platinum Nanosheets on Graphite Surface at Room Temperature by Time-resolved AFM", *Applied Surface Science*, 253, 1512-1516 (2006). [I.F. = 1.436, ISI JCR 2006]

56. D. Li, D. Fujikawa, T. Yoshimura, M. Uota, G. Sakai, T. Kijima, "Additive-stabilized hexagonally ordered mixed lyotropic liquid crystal", *J. Mol. Liq.*, 138, 113-119 (2008). [I.F. = 1.106, ISI JCR 2006]
57. H. Kawasaki, T. Yonezawa, T. Watanabe, R. Arakawa, "Platinum Nanoflowers for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Biomolecules", *J. Phys. Chem. C*, 11, 16278-16283 (2007). [New Journal in 2007]

(2) その他の著作物

1. M. Yada, T. Kijima, "Inorganic/Organic Nanocomposites Synthesized by the Homogeneous Precipitation Method", 「Current Topics in Colloid & Interface Science」, Transworld Research Network, Volume 5, 49-67, 2002 年.
2. 木島剛, "ナノテクノロジーの基盤技術-分子転写による無機合成法の進展", 「機能性微粒子とナノマテリアルの開発」, (株)フロンティア出版, 61-72 (2004).
3. 川崎英也, 「油化学辞典」, 丸善, 分担執筆, 2004 年.
4. 木島 剛、吉村巧己、藤川大輔、魚田将史, "複合界面活性剤液晶を鋳型とする白金ナノチューブの合成", 「固体物理」, Vol. 39, No. 12, pp. 61-67, 2004 年.
5. 木島 剛, "液晶鋳型法による白金ナノチューブの創製と開発課題", 「燃料電池」, Vol.4, No.3, pp. 45-49, 2005 年.
6. 川崎 英也, 「Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry」, John Wiley and Sons, Ltd, エヌ・ティー・エス出版, 日本語翻訳(分担執筆), 2006 年.
7. 川崎 英也, "LS アドバンス/光散乱ジャーナル", 「紐状ミセルの電気泳動移動度測定」, 大塚電子株式会社 LS アドバンス編集部, 2006 年.
8. 川崎 英也, 「分散と入荷の技術」, エヌ・ティー・エス出版, 分担執筆, 2006 年.
9. T. Kijima, M. Uota, D. Fujikawa, T. Yoshimura, "Mixed Surfactant Templating Approach to Inorganic Materials Synthesis", 「BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films」, K. Ariga and H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles, in press.

(3) 国際学会および主要な国内学会発表

招待講演 (国内 5 件、国際 3 件)

〔国内招待講演〕

1. 木島 剛, "白金および高分子ナノチューブ・ナノ構造材料の開発", 新化学発展協会新素材技術部会講演会, 東京, 2005 年 8 月 30 日.
2. 木島 剛, "白金ナノチューブ・ナノ構造体の開発と燃料電池用電極触媒への応用", エネルギー

ー・環境ビジネス 2005「燃料電池ネクスト 福岡」,福岡,2005年9月7日.

3. 川崎 英也,“固液界面における半円筒ミセル形成と金属ナノ粒子合成への展開”,平成 17 年度物理化学インターカレッジセミナー兼、油化学界面科学部会九州地区講演会,2006年1月.
4. 大坪 昌久,“電気二重層キャパシタの空間電荷分布とその評価”,技術情報協会セミナー”,電気二重層キャパシタの高容量化,東京,北トピア,2006年10月30日.
5. 木島 剛,“分子鋳型法による白金およびカーボンのナノ構造制御と応用”,日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム,名古屋工業大学,2007年9月12日.

〔国際招待講演〕

1. T. Kijima, “Fabrication of Noble Metal (Pt,Pd,Ag) and Polymer nanotubes from Single and Mixed Surfactant Templates”, 11th International Conference on Composites/Nano Engineering, Hilton-Head Island, South Carolina, 2004年8月13日.
2. T. Kijima, T. Yoshimura, D. Fujikawa, M. Uota, G. Sakai, “Fabrication of Nanostructured platinum and polymers and their applicability to energy conversion processes”, International Symposium on Environmental Nanotechnology 2004, 2004年9月2日.
3. T. Kijima, T. Yoshimura, G. Sakai, S. Isohata, M. Uota, Y. Hayashi, H. Kawasaki, and D. Fujikawa, “Mixed-Surfactant Templated Synthesis of Platinum Nanogroove-Networked Nanosheets and Nanowire-Networked Nanoparticles and Their Electrochemical Characterization”, The Gordon Research Conference on Supramolecules Assemblies, Chemistry Of Functional Materials Through Bottom-Up Self-Assembly, Barga, Italy, 2007年5月10日.

口頭発表(国内会議 91 件、国際会議 11 件)

〔国内口頭発表〕

1. 岩永 健一、浜砂 朋美、毛利 真司、矢田 光徳、関田 正実、町田 正人、木島 剛,“ナノ構造を経由する(Y,Eu)₂O₃の合成と発光特性”,第41回セラミックス基礎科学討論会,鹿児島市,2003年1月23日.
2. 魚田 将史、藤川 大輔、矢田 光徳、貝掛 勝也、町田 正人、木島 剛,“フェノール/フルフラール系高分子ナノチューブの合成条件の検討”,日本化学会第83回春季年会,早稲田大学,2003年3月19日.
3. 藤川 大輔、魚田 将史、町田 正人、木島 剛,“フェノール系高分子ナノチューブの合成と特性基の導入”,日本化学会第83回春季年会,早稲田大学,2003年3月19日.
4. 吉村 巧己、魚田 将史、池田 隆之、毛利 真司、魚山 眞司、町田 正人、木島 剛,“複合鋳型法による貴金属ナノチューブの合成条件の検討”,日本化学会第83回春季年会,早稲田大学,2003年3月19日.
5. 木島 剛,“分子鋳型法によるセラミックス・貴金属・高分子ナノチューブの合成”,ナノ細孔材料研究会,名古屋,東桜会館,2003年8月7日.

6. 田島 大輔、大坪 昌久、成 烈、本田 親久、“電気二重層キャパシタの充放電特性と内部電荷分布”,平成 15 年度電気学会 電力・エネルギー部門大会,東京電機大学,2003 年 8 月 7 日.
7. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、本田 親久、成 烈、房野 俊夫、“電気二重層キャパシタの直並列使用による有効利用”,第 56 回電気関係学会九州支部連合大会,崇城大学,2003 年 9 月 27 日.
8. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、本田 親久、成 烈、房野 俊夫、“PEA 法を用いた EDLC の内部電荷分布の測定”,第 56 回電気関係学会九州支部連合大会,崇城大学,2003 年 9 月 27 日.
9. 木島 剛、“高分子ナノチューブの合成”,高分子学会九州支部フォーラム,宮崎,2003 年 11 月 29 日.
10. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫、“PEA 法を用いた電気二重層キャパシタの内部電荷分布の測定”,H16 年度電気学会全国大会,青山学院大学,2004 年 3 月 16 日.
11. 藤川 大輔、吉村 巧己、魚田 将史、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛、“複合界面活性剤液晶の構造モデルによる貴金属ナノチューブ生成機構の検討”,日本化学第 84 春季年会,関西学院大学,2004 年 3 月 26 日.
12. 百武 幸司、魚田 将史、藤川 大輔、吉村 巧己、近藤 義和、酒井 剛、木島 剛、“界面活性剤を鋳型とするグルコサミン/ホルムアルデヒドポリマーナノチューブの合成”,日本化学第 84 春季年会,関西学院大学,2004 年 3 月 26 日.
13. 池田 大介、藤川 大輔、吉村 巧己、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“EO 系複合界面活性剤液晶の相図作成”,日本化学第 84 春季年会,関西学院大学,2004 年 3 月 26 日.
14. 吉村 巧己、魚田 将史、藤川 大輔、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛、“複合鋳型法による白金ナノチューブの合成条件の検討:(1)還元剤の効果”,日本化学第 84 春季年会,関西学院大学,2004 年 3 月 28 日.
15. 平田 優心、田島 大輔、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫、“風力発電を模擬した電源による電気二重層キャパシタの充電特性”,半導体電力変換/産業応用電気応用合同研究会,宮崎大学,2004 年 6 月 5 日.
16. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫、“パルス静電応力法による電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定”,半導体電力変換/産業応用電気応用合同研究会,宮崎大学,2004 年 6 月 5 日.
17. 藤川 大輔、吉村 巧己、魚田 将史、桑原 健志、池田 大助、西田 有希、酒井 剛、木島 剛、“金属イオン還元場としての複合界面活性剤液晶の構造に及ぼす共存イオンの影響”,第 57 回コロイドおよび界面化学討論会,山口東京理科大,2004 年 9 月 11 日.

18. 川崎 英也、小野 陽介、前田 悠、安中 雅彦, “DDAB/水系におけるミセル-ベシクル転移の対イオン結合度に及ぼす効果”, 第 57 回 コロイドおよび界面化学討論会, 山口東京理科大, 2004 年 9 月 9 日.
19. 吉村 巧己、魚田 将史、藤川 大輔、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛, “複合鋳型法による白金ナノ構造体の合成”, 日本セラミックス第 17 回 秋季シンポジウム, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月 18 日.
20. 辛島 健、魚田 将史、吉村 巧己、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛, “分子鋳型法によるカーボン/金属酸化物ナノコンポジットの合成と特性”, 日本セラミックス第 17 回 秋季シンポジウム, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月 18 日.
21. 魚田 将史、荒川 浩、北村 菜々、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “複合鋳型法による高表面積ヒドロキシアパタイトの合成”, 日本セラミックス第 17 回 秋季シンポジウム, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月 18 日.
22. 田島 大輔、平田 優心、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久、房野 俊夫, “電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定における印加電圧と静電容量の関係”, 電気学会電力・エネルギー部門大会, 名古屋大学, 2004 年 8 月 6 日.
23. 平田 優心、田島 大輔、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久、房野俊夫, “風力発電を模擬したパルス電源による EDLC の充電特性”, 電気学会電力・エネルギー部門大会, 名古屋大学, 2004 年 8 月 6 日.
24. 田島 大輔、黒澤津 健二、平田 優心、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “積層型電気二重層キャパシタの内部電荷分布測定に関する一考察”, 電気関係学会九州支部連合大会, 鹿児島大学, 2004 年 9 月 28 日.
25. 平田 優心、柴田 耕一郎、田島 大輔、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫, “家庭用燃料電池の電気二重層キャパシタを用いた家庭用負荷変動対策”, 電気関係学会九州支部連合大会, 鹿児島大学, 2004 年 9 月 28 日.
26. 田島 大輔、黒澤津 健二、平田 優心、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “分極性電極の厚みと電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布”, 電気関係学会九州支部連合大会, 鹿児島大学, 2004 年 9 月 28 日.
27. 平田 優心、田島 大輔、柴田 耕一郎、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫, “小型風力発電機を模擬したパルス電源による EDLC の充電特性”, 電気関係学会九州支部連合大会, 鹿児島大学, 2004 年 9 月 28 日.
28. 森 寛、魚田 将史、吉村 巧己、藤川 大輔、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛, “複合界面活性剤液晶鋳型を用いたマイクロ孔を有するメソ多孔質シリカナノブロックの合成”, 日本セラミックス第 17 回 秋季シンポジウム, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月 19 日.
29. 川崎 英也、魚田 将史、吉村 巧己、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛, “固/液界面ナノ構造集合体を反応場として形成される白金ナノ材料”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005

年 3 月 28 日 .

30. 中谷 智絵、吉村 巧己、真崎 貴則、酒井 剛、木島 剛, “界面活性剤存在下での水熱処理による真球状酸化スズマイクロ粒子の合成”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 27 日 .
31. 魚田 将史、岸下 哲平、藤川 大輔、吉村 巧己、真崎 貴則、酒井 剛、木島 剛, “複合界面活性剤を鋳型とする金ナノ構造体の合成”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 27 日 .
32. 吉村 巧己、魚田 将史、藤川 大輔、桑原 健志、川崎 英也、酒井 剛、木島 剛, “複合鋳型法によるスポンジ状白金ナノ構造体の合成と特性”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 27 日 .
33. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “鋳型法によるレゾルシノール高分子ナノ構造体の合成”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 27 日 .
34. 桑原 健志、藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “三元複合界面活性剤を鋳型とする白金ナノ構造体の合成”, 日本化学会第 85 春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 27 日 .
35. 田島 大輔、黒澤津 健二、平田 優心、成 烈文、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタ内部の空間電荷測定における反射波成分の影響”, H17 年度電気学会全国大会, 徳島大学, 2005 年 3 月 17 日 .
36. 平田 優心、柴田 耕一郎、田島 大輔、房野 俊夫、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタを用いた家庭用燃料電池の負荷変動対策”, H17 年度電気学会全国大会, 徳島大学, 2005 年 3 月 17 日 .
37. 川崎 英也、宮原 雅彦、AIMGREN,M、前田 悠, “温度変化によって誘起されるベシクルの可逆分散・凝集”, 第 84 回 化学会春季年会, 関西学院大学, 2004 年 3 月 26 日 .
38. 川崎 英也、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “固/液界面ナノ構造集合体を反応場として形成される単結晶質の白金ナノシート”, ナノ学会第 3 回大会, 仙台市民会館, 2005 年 5 月 8 日 .
39. 田島 大輔、黒澤津 健二、成 烈文、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタの比表面積と分極性電極の導電材料の検討”, 平成 17 年度電気学会電力・エネルギー部門大会, 大阪大学, 2005 年 8 月 10 日 .
40. 柴田 耕一郎、平田 優心、田島 大輔、大坪 昌久、本田 親久、房野 俊夫, “電気二重層キャパシタを用いた家庭用燃料電池の負荷変動対策(2)”, 平成 17 年度電気学会電力・エネルギー部門大会, 大阪大学, 2005 年 8 月 10 日 .
41. 佐々木 弘太、大坪 昌久、大塚 馨象、本田 親久, “太陽電池の最大出力制御に関する考察 - その 4、太陽電池等価回路パラメータの評価”, 平成 17 年度電気学会電力・エネルギー部門大会,

大阪大学, 2005 年 8 月 12 日.

42. 川崎 英也、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、安中 雅彦、木島 剛, “固液界面吸着ミセルをテンプレートとして形成される単結晶質白金ナノシート”, 第 58 回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮大学, 2005 年 9 月 10 日.
43. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “鋳型法を用いたレゾルシノール系ナノ高分子の形態制御”, 第 54 回高分子討論会, 山形大学, 2005 年 9 月 20 日.
44. 酒井 剛、中谷 智絵、真崎 貴則、木島 剛, “真球状酸化スズマイクロ粒子の導電性制御とガスセンサへの応用”, 日本セラミックス協会第 18 回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005 年 9 月 28 日.
45. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, “レゾルシノール系ナノ高分子を前駆体とするナノカーボンの合成と形態制御”, 日本セラミックス協会第 18 回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005 年 9 月 28 日.
46. 田島 大輔、黒澤津 健二、釜坂 良太、成 烈文、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタの極性を決定する残留電荷の空間電荷分布への影響”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
47. 平田 優心、柴田 耕一郎、田島 大輔、房野 俊夫、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタを用いた家庭用燃料電池の負荷変動対策(3)”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
48. 黒澤津 健二、田島 大輔、釜坂 良太、成 烈文、大坪 昌久、本田 親久, “電気二重層キャパシタの導電性材料に関する一考察”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
49. 柴田 耕一郎、平田 優心、矢野 隆斗、田島 大輔、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “燃料電池評価装置を用いた PEFC の単セル評価試験”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
50. 越智 祥文、吉田 幸洋、田島 大輔、三宅 琢磨、房野 俊夫、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “固体高分子形燃料電池の無加湿運転の特性”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
51. 小田 裕輔、宮内 孝明、佐賀 翔直、大坪 昌久、本田 親久、成 烈文, “直接メタノール形燃料電池(DMFC)の基礎特性と測定装置の構築”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
52. 宮内 孝明、小田 裕輔、佐賀 翔直、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “直接メタノール形燃料電池(DMFC)のマルチセル型模擬回路による検討”, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, 福岡工業大学, 2005 年 9 月 29 日.
53. 田島 大輔、高岡 正成、大坪 昌久、成 烈文、本田 親久, “燃料電池発電用水素製造システ

ムの開発”,第58回電気関係学会九州支部連合大会,福岡工業大学,2005年9月29日.

54. 田島 大輔、黒澤津 健二、成 烈汶、大坪 昌久、本田 親久,“プラズマ表面処理による電気二重層キャパシタのカーボン電極の物性制御”,第9回プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部大会,長崎大学,2005年12月22日.
55. 黒澤津 健二、田島 大輔、成 烈汶、大坪 昌久、本田 親久,“電気二重層キャパシタにおける静電容量の温度依存性”,平成18年度電気学会全国大会,横浜国立大学,2006年3月16日.
56. 吉村 巧己、魚田 将史、川崎 英也、桑原 健志、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛,“複合鋳型法による白金ナノグループの合成と特性”,日本化学会第86回春季年会,日本大学,2006年3月28日.
57. 酒井 剛、吉村 巧己、魚田 将史、川崎 英也、桑原 健志、藤川 大輔、木島 剛,“複合鋳型法による白金ナノグループ担持カーボンの合成と酸素還元活性”,日本化学会第86回春季年会,日本大学,2006年3月28日.
58. 藤川 大輔、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛,“鋳型法によるレゾルシノール系高分子ナノワイヤーの合成”,日本化学会第86回春季年会,日本大学,2006年3月30日.
59. 魚田 将史、川崎 英也、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛,“グラファイト及びナノポーラスカーボン上での白金塩の還元と特性評価”,日本化学会第86回春季年会,日本大学,2006年3月28日.
60. 黒澤津 健二、田島 大輔、谷口 充史、大坪 昌久、本田 親久,“導電材ケッチェンブラックを用いた電気二重層キャパシタの有機系電解液特性”,平成18年度電気学会基礎・材料・共通部門大会,熊本大学,2006年8月22日.
61. 谷口 充史、大坪 昌久、田島 大輔、黒澤津 健二、本田 親久,“導電材ケッチェンブラックを用いた電気二重層キャパシタの水系電解液特性”,平成18年度電気学会基礎・材料・共通部門大会,熊本大学,2006年8月22日.
62. 川崎 英也、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、荒川 隆一、木島 剛,“HOPG/水溶液界面における白金イオン複合体自己組織化ナノファイバーの形成と還元による白金ナノ粒子の生成”,第59回コロイドおよび界面化学討論会,北海道大学,2006年9月14日.
63. 黒澤津 健二、田島 大輔、大坪 昌久、本田 親久,“導電材ケッチェンブラックを用いた電気二重層キャパシタの特性に関する基礎的検討”,平成18年度電気学会電力・エネルギー部門大会,琉球大学,2006年9月15日.
64. 柴田 耕一郎、田島 大輔、大坪 昌久、酒井 剛、本田 親久,“燃料電池 MEA 作製技術の検討と評価”,平成18年度電気学会電力・エネルギー部門大会,琉球大学,2006年9月15日.
65. 藤川 大輔、岡崎 太郎、樋口 裕高、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛,“高分子ナノ組織体を利用したセラミックスの形態制御法の検討”,日本セラミック協会第19回秋季シンポジウム,山梨大学,2006年9月20日.

66. 田島 大輔、黒澤津 健二、谷口 充史、大坪 昌久、本田 親久、“キャパシタ構成材料の温度変化に伴う熱膨張率測定”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
67. 黒澤津 健二、田島 大輔、谷口 充史、大坪 昌久、本田 親久、“電気二重層キャパシタにおける静電容量の温度特性と電解液粘度・導電率の影響”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
68. 柴田 耕一郎、矢岡 寿成、田島 大輔、大坪 昌久、酒井 剛、本田 親久、“燃料電池 MEA 作製技術の検討と評価(2)”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
69. 江崎 正敏、高岡 正成、田島 大輔、三宅 琢磨、大坪 昌久、本田 親久、“太陽電池と電気分解セルハイブリットシステムのための出力制御に関する考察”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
70. 宮内 孝明、小田 裕輔、佐賀 翔直、平山 亮太、大坪 昌久、本田 親久、“燃料電池 MEA の熱劣化メカニズムの検討”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
71. 佐賀 翔直、小田 裕輔、宮内 孝明、平山 亮太、大坪 昌久、本田 親久、“直接メタノール形燃料電池における発電出力の温度依存性”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
72. 平山 亮太、小田 裕輔、宮内 孝明、佐賀 直翔、大坪 昌久、本田 親久、“DMFC における廃メタノール再利用の検討”, 第 59 回電気関係学会九州支部連合大会, 宮崎大学, 2006 年 9 月 28 日.
73. 田島 大輔、黒澤津 健二、大坪 昌久、本田 親久、“プラズマによるキャパシタ用カーボン電極への異種元素ドーピングとその効果”, 第 10 回プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部大会, 九州大学, 2006 年 12 月 15 日.
74. 谷口 充史、田島 大輔、黒澤津 健二、大坪 昌久、“導電性材料の違いによる EDLC の静電容量・内部抵抗の測定”, 平成 19 年度電気学会全国大会, 富山大学, 2007 年 3 月 16 日.
75. 矢岡 寿成、柴田 耕一郎、田島 大輔、大坪 昌久、酒井 剛、“触媒層積層型 MEA の特性評価”, 平成 19 年度電気学会全国大会, 富山大学, 2007 年 3 月 17 日.
76. 佐賀 直翔、宮内 孝明、平山 亮太、大坪 昌久、“直接メタノール形燃料電池における発電出力の空気流量依存性”, 平成 19 年度電気学会全国大会, 富山大学, 2007 年 3 月 17 日.
77. 平山 亮太、宮内 孝明、佐賀 直翔、大坪 昌久、“DMFC における燃料循環システムの検討”, 平成 19 年度電気学会全国大会, 富山大学, 2007 年 3 月 17 日.
78. 吉村 巧己、魚田 将史、桑原 健志、藤川 大輔、川崎 英也、酒井 剛、木島 剛、“燃料電池用

- 白金ナノグループ触媒の特性評価:電子線照射による熱安定性の検討”,日本化学会第 87 回春季年会,関西大学,2007 年 3 月 25 日.
79. 魚田 将史、林 祐一、吉村 巧己、川崎 英也、酒井 剛、木島 剛,“液晶/カーボン混合系還元反応による白金架橋ナノワイヤ粒子の合成と特性評価”,日本化学会第 87 回春季年会,関西大学,2007 年 3 月 25 日.
 80. 酒井 剛、今井 春幸、木島 剛,“水素化ホウ素ナトリウムを用いた逆均一還元法による Pt/C の調製と酸素還元活性”,電気化学会第 74 回大会,東京理科大学,2007 年 3 月 30 日.
 81. 酒井 剛、宮崎 誠、木島 剛,“急速加水分解による校費表面積水酸化ニッケルの合成と評価”日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム,名古屋工業大学,2007 年 9 月 12 日.
 82. 谷口 充史、田島 大輔、大坪 昌久,“電解液にイオン性液体を用いたケッチェンブラック配合電極のキャパシタ特性”,平成 19 年度電気学会電力・エネルギー部門大会,八戸工業大学,2007 年 9 月 13 日.
 83. 矢岡 寿成、田島 大輔、酒井 剛、大坪 昌久,“触媒層積層型 MEA の特性評価(2)”,平成 19 年度電気学会電力・エネルギー部門大会,八戸工業大学,2007 年 9 月 13 日.
 84. 谷口 充史、田島 大輔、原 聡、大坪 昌久,“ケッチェンブラック配合電極を用いた EDLC の温度特性”,第 60 回電気関係学会九州支部連合大会,琉球大学,2007 年 9 月 19 日.
 85. 江崎 正敏、高田 真司、田島 大輔、迫田 達也、大坪 昌久,“誘電体バリア放電を用いた電気二重層キャパシタ用カーボン電極の表面改質”,第 60 回電気関係学会九州支部連合大会,琉球大学,2007 年 9 月 19 日.
 86. 矢岡 寿成、日高 啓昭、田島 大輔、酒井 剛、大坪 昌久,“触媒層積層型 MEA の特性評価(3)”,第 60 回電気関係学会九州支部連合大会,琉球大学,2007 年 9 月 19 日.
 87. 佐賀 翔直、平山 亮太、山内 健二、大坪 昌久,“燃料電池 MEA の熱劣化メカニズムの解明”,第 60 回電気関係学会九州支部連合大会,琉球大学,2007 年 9 月 19 日.
 88. 平山 亮太、佐賀 翔直、山内 健二、大坪 昌久,“DMFC におけるメタノールクロスオーバーの測定”,第 60 回電気関係学会九州支部連合大会,琉球大学,2007 年 9 月 19 日.
 89. 田島 大輔、谷口 充史、原 聡、吉玉 拓、大坪 昌久,“電気二重層キャパシタの劣化に起因する電解質抵抗の温度依存性”,平成 20 年度電気学会全国大会,福岡工業大学,2008 年 3 月 21 日.
 90. 日高 啓昭、矢岡 寿成、田島 大輔、大坪 昌久,“膜電極接合体の構造変化に伴う開回路電圧と拡散限界電流の測定”,平成 20 年度電気学会全国大会,福岡工業大学,2008 年 3 月 21 日.
 91. 林 祐一、魚田 将史、藤川 大輔、川崎 英也、酒井 剛、木島 剛,“白金塩/液晶/カーボン混合系のヒドラジン還元による Pt/C ナノコンポジットの合成および電気化学特性”,日本化学会第 88 回春季年会,立教大学,2008 年 3 月 26 日.

〔国際口頭発表〕

1. T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, S. Mohri, S. Uoyama, “Mixed Surfactant Liquid Crystal Templates for Platinum and Palladium Nanotubes”, MRS 2003 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2003/4/23.
2. M. Uota, H. Arakawa, T. Yoshimura, T.Kijima, “Synthesis of Nanostructured Hydroxyapatites by the Mixed Surfactant Templating Method”, 日本セラミックス協会第 16 回秋季シンポジウム & PAC RIM5, Nagoya Congress Center, 2003/9/30.
3. T. Kijima, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, “Platinum and Polymer Nanotubes for Energy Conversion Processes”, 2003 Italy-Japan Symposium in Miyazaki on Development of New Energy and New Technology for the Protection of Natural Environments and Sources in Looking Forward the Civilized Lives and Cultures, 宮崎, 2003/10/18.
4. G. Sakai, C. Sato, K. Shimano, N. Yamazoe, “Microstructural Control of SnO₂ Thin Films by Using Polyethylene Glycol-Mixed Sols”, The 28th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Florida, USA, 2004/1/26.
5. T. Kijima, “Template Synthesis of Platinum and Polymer Nanotubes”, The 11th International Symposium on Advanced Materials (ISAM 2004), 東京, 2004/3/8.
6. K. Sasaki, T. Iwakiri, K. Ohtsuka, M. Otsubo, C. Honda, “Study on maximum power output control of PV cell (Evaluation of PV cell equivalent circuit parameter)”, EXPO World Conference Wind Energy, Renewable Energy, Fuel Cell & Exhibition, アクティティー浜松, 2005 年 6 月 8 日.
7. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo, C. Honda, “Space charge distributions of an electric double layer capacitor with carbon nanotube electrode”, 18th Symposium on Plasma Science for Metals, 東京大学, 2005 年 6 月 28 日.
8. T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, D. Fujikawa, Y. Kamida, H. Kawasaki, G. Sakai, “Nanostructurally controlled synthesis of platinum using lyotropic mixed surfactant liquid-crystal templates”, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005 年 12 月 20 日 .
9. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo and C. Honda, “Effect of Nitrogen Atom Doping for Electric Double Layer Capacitors Application”, 18th International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, (Bali, Indonesia), 2006 年 6 月 27 日 .
10. M. Uota, Y. Hayashi, T. Yoshimura, H. Kawasaki, D. Fujikawa, G. Sakai, T. Kijima, “Synthesis and Characterization of Nanowire-Networked Pt Nano-particles from Mixed Surfactant Liquid Crystal Templates on Carbon”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Korea, 2007 年 6 月 12 日.

11. T. Kijima, T. Shinbori, M. Sekita, M. Uota, G. Sakai, "Strong Eu Emission in $Y_2O_2SO_4 : Eu$ Structurally Inherited from Dodecylsulfate-templated Layered Mesophases", 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Korea, 2007 年 6 月 15 日.

ポスター発表 (国内会議 42 件、国際会議 37 件)

〔国内ポスター発表〕

1. 西田 有希, "長鎖アルコールを含む $C_{12}EO_9/Tween60/H_2O$ 系液晶構造の組成依存性", 第 41 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2004 年 7 月 17 日.
2. 桑原 健志、吉村 巧己、魚田 将史、辛島 健、酒井 剛、木島 剛, "複合界面活性剤液晶を反応場とする白金酸塩の還元", 日本セラミックス協会 第 17 回秋季シンポジウム, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月 18 日.
3. 西田 有希、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛, " $M_2PtC_{16}/C_{12}EO_9/Tween60/DoOH/H_2O$ 系液晶構造と共存イオン効果", 日本化学会西日本大会 2004, 大分大学, 2004 年 10 月 31 日.
4. 磯畑 周作、吉村 巧己、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛, "複合界面活性剤鑄型法による Pt 担持カーボンの合成と評価", 日本化学会西日本大会 2004, 大分大学, 2004 年 10 月 30 日.
5. 張間 裕、魚田 将史、藤川 大輔、森 寛、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, "複合界面活性剤液晶を鑄型とする有機/シリカハイブリッドの合成", 日本化学会西日本大会 2004, 大分大学, 2004 年 10 月 30 日.
6. 酒井 剛、磯畑 周作、桑原 健志、吉村 巧己、魚田 将史、木島 剛, "スポンジ状白金のカーボンへの担持と電気化学特性", 電気化学会第 72 回大会, 熊本大学, 2005 年 4 月 3 日.
7. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛, "レゾルシノール系高分子ナノ構造体の合成と鑄型効果", 第 54 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2005 年 5 月 20 日.
8. 酒井 剛、外村 翼、和田 翼、木島 剛, "界面活性剤共存下での水処理による酸化亜鉛微粒子の合成と形態制御", 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
9. 村上 博規、吉村 巧己、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛, "複合界面活性剤を鑄型とするシート状ナノ構造体の合成", 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
10. 上田 泰斗、酒井 剛、木島 剛, "複合界面活性剤液晶を反応場とする $NaBH_4$ による H_2PtCl_6 の還元機構", 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
11. 新堀 智弘、酒井 剛、木島 剛, "SDS ナノ複合体の焼成による Eu ドープ酸化イットリウム合成と発光特性", 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
12. 酒井 剛、磯畑 周作、吉村 巧己、桑原 健志、魚田 将史、木島 剛, "複合鑄型法によるスポンジ状白金ナノシート担持カーボンの合成と電気化学特性", 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.

13. 酒井 剛、桜 大輔、磯畑 周作、吉村 巧己、魚田 将史、小野 正樹、山本伸司、木島 剛、“逆ミセル法による白金および白金 イリジウム合金微粒子担持カーボンの合成と特性変化”, 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
14. 和田 翼、酒井 剛、木島 剛、“ナノサイズ水酸化ニッケルウィスカーから成る二次粒子の合成” 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
15. 中谷 智絵、吉村 巧己、真崎 貴則、酒井 剛、木島 剛、“真球状酸化スズマイクロ粒子の合成” 第 42 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2005 年 7 月 2 日.
16. 川崎 英也、酒井 剛、木島 剛、“室温で生じる HOPG 上での白金ナノシートの表面融解及び融合 - AFM による直接観察 - ”, 第 58 回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮大学, 2005 年 9 月 10 日.
17. 新堀 知弘、酒井 剛、木島 剛、“Eu ドープ $Y_2O_2SO_4$ の合成と発光特性”, 日本セラミックス協会 第 18 回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005 年 9 月 27 日.
18. 森 寛、魚田 将史、吉村 巧己、藤川 大輔、桑原 健志、酒井 剛、木島 剛、“複合界面活性剤液晶鑄型を用いたマイクロ孔を有するメソ多孔質シリカナノ粒子の合成”, 日本セラミックス協会 第 18 回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005 年 9 月 27 日.
19. 新堀 知弘、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“Eu ドープ $Y_2O_2SO_4$ の合成と発光特性: ナノ構造効果の検討”, 日本化学会第 86 回春季年会, 日本大学, 2006 年 3 月 28 日.
20. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛、“分子鑄型法によるベシクル状カーボンの合成”, ナノ学会第 4 回大会, 京都大学, 2006 年 5 月 20 日.
21. 藤川大輔、魚田将史、吉村巧己、酒井 剛、木島 剛、“鑄型法によるレゾルシノール系ワイヤー状ナノ高分子の合成”, 第 55 回高分子学会, 名古屋国際会議場, 2006 年 5 月 26 日.
22. 酒井 剛、和田 翼、木島 剛、“ナノサイズ水酸化ニッケル板状結晶の合成と電気化学特性”, 第 43 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006 年 7 月 8 日.
23. 藤川 大輔、西田 有希、長友 優、酒井 剛、木島 剛、“Tween X/H₂O (X=20, 40, 60, 80)系液晶構造の評価”, 第 43 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006 年 7 月 8 日.
24. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛、“レゾルシノール系ナノ高分子の合成とカーボンへの変換”, 第 43 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006 年 7 月 8 日.
25. 岡崎 太郎、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛、“レゾルシノール系高分子を鑄型とするシリカナノ構造体の合成”, 第 43 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006 年 7 月 8 日.
26. 川崎 英也、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、荒川 隆一、木島 剛、“HOPG/水溶液界面における半円筒ミセルを反応場として生成する白金ナノ粒子の一次元自己集合体”, 第 59 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道大学, 2006 年 9 月 15 日.

27. 魚田 将史、辛島 健、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛、“カーボン/スズナノコンポジット化反応と生成物の評価”, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 山梨大学, 2006 年 9 月 20 日.
28. 新堀 知弘、魚田 将史、関田 正實、酒井 剛、木島 剛、“Eu ドープ $Y_2O_3SO_4$ の合成と発光特性: ナノ構造効果の検討”, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 山梨大学, 2006 年 9 月 19 日.
29. 岡崎 太郎、藤川 大輔、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“高分子ナノ組織体を利用したセラミックスの形態制御”, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム, 山梨大学, 2006 年 9 月 20 日.
30. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛、“会場場を利用したレゾルシノール系高分子ナノ構造体の合成”, 第 56 回ネットワークポリマー講演討論会, 関西大学, 2006 年 10 月 19 日.
31. 谷口 充史、田島 大輔、黒澤津 健二、大坪 昌久、本田 親久、“導電性材料の違いによる電気二重層キャパシタの静電容量・内部抵抗の検討”, 平成 18 年度応用物理学会九州支部シンポジウム, 長崎大学, 2006 年 11 月 16 日.
32. 矢岡 寿成、柴田 耕一郎、田島 大輔、大坪 昌久、酒井 剛、本田 親久、“MEA 触媒層積層化効果の検討”, 平成 18 年度応用物理学会九州支部シンポジウム, 長崎大学, 2006 年 11 月 16 日.
33. 藤川 大輔、魚田 将史、吉村 巧己、酒井 剛、木島 剛、“会場場を利用した炭素前駆体ナノ高分子の合成とカーボンへの変換”, 第 33 回炭素材料学会年会, 北海道大学, 2006 年 12 月 6 日.
34. 徐 楠、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛、“CTAB/トリメチルベンゼン/レゾルシノール系会合体を反応場とする高分子のナノ構造制御”, 日本化学会第 87 回春季年会, 関西大学, 2007 年 3 月 26 日.
35. 藤川 大輔、藤沢 蛭、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“レゾルシノール系高分子を前駆体とする高比表面積ナノカーボンの合成”, 日本化学会第 87 回春季年会, 関西大学, 2007 年 3 月 28 日.
36. 魚田 将史、林 祐一、吉村 巧己、川崎 英也、酒井 剛、木島 剛、“液晶/カーボン混合系還元反応による白金架橋ナノワイヤ粒子の生成機構”, 日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 2007 年 9 月 13 日.
37. 長友 優、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“ナノホール構造を有する白金ナノシートの鑄型合成と電気化学特性”, 日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 2007 年 9 月 13 日.
38. 藤川 大輔、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛、“会場場を起点とした炭素前駆体ナノ高分子の合成と生成機構”, 第 60 回コロイド及び界面化学討論会, 信州大学, 2007 年 9 月 22 日.
39. 江崎 正敏、高田 真司、濱田 俊之、田島 大輔、迫田 達也、大坪 昌久、“電気二重層キャパシタ用カーボン電極の表面処理のための動作ガスの検討”, 第 11 回プラズマ・核融合学会九州・沖

縄・山口支部大会, 宮崎公立大学, 2007 年 12 月 21 日 .

40. 平野 広国、魚田 将史、藤川 大輔、酒井 剛、木島 剛, “有機プロモ化合物を用いたスズナノ粒子担持カーボンの合成”, 日本化学会第 88 回春季年会, 立教大学, 2008 年 3 月 27 日 .
41. 大塚 章生、藤川 大輔、魚田 将史、甲斐 七奈美、酒井 剛、木島 剛, “鋳型法によるカーボンナノスフィアの粒径制御”, 日本化学会第 88 回春季年会, 立教大学, 2008 年 3 月 27 日 .
42. 藤川 大輔、魚田 将史、酒井 剛、木島 剛, “界面活性剤を用いたレゾルシノール系高分子ナノコイルの合成と炭素への変換”, 日本化学会第 88 回春季年会, 立教大学, 2008 年 3 月 27 日 .

〔国際ポスター発表〕

1. T. Kijima, K. Iwanaga, T. Hamasuna, S. Mohri, M. Yada, M. Sekita, M. Machida, “Luminescence Properties of Europium-Doped Yttrium Oxides Derived from Their Mesoporous and Nanotubular Dodecylsulfate-Templated Forms”, MRS 2003 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2003/4/23.
2. M. Uota, D. Fujikawa, S. Mohri, M. Kuroki, K. Kaikake, M. Yada, M. Machida, T. Kijima, “Synthesis of Phenol / Furfural Polymer Nanotubes”, MRS 2003 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2003/4/23.
3. D. Fujikawa, M. Uota, K. Kaikake, T. Yoshimura, T. Kijima, “Synthesis of Phenol-Based Polymer Nanotubes”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, 横浜, 2003/10/12.
4. T. Yoshimura, M. Uota, S. Uoyama, D. Fujikawa, T. Kijima, “Synthesis of Noble Metals (Pt, Pd, Au, Ag) Nanotubes by the Mixed Surfactant Templating Method”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, 横浜, 2003/10/12.
5. D. Tashima, Y. Hirata, M. Otsubo, C. Honda, T. Bouno “Measurement of internal charge distribution of Electric Double Layer Capacitor by PEA method” IEEE CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA.2004/10 .
6. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. Hirata, M. Otsubo, Y. M. Sung, C. Honda, “Influence of reflection wave on measurement of space charge in electric double layer capacitor”, IEEE International Symposium on Electrical Insulating Materials, 北九州国際会議場, No.P1-13, pp.344-347, 2005/6/8.
7. Y. Hirata, K. Shibata, D. Tashima, T. Bouno, M. Otsubo, C. Honda, “Measurement of fluctuating quantity for domestic use fuel cell using electric double layer capacitor”, EXPO World Conference Wind Energy, Renewable Energy, Fuel Cell & Exhibition, アクティティー浜松, No.5009, 2005/6/7.
8. Y. Ochi, R. Yamaguchi, K. Ohtsuka, M. Otsubo, “Influence of operating condition on the performance of polymer electrolyte fuel cell”, EXPO World Conference Wind Energy, Renewable

Energy, Fuel Cell & Exhibition, アクトシティー浜松, No.5007, 2005/6/7.

9. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Youl-Moon Sung, M. Otsubo, C. Honda, "Space charge behaviors of electric double layer capacitor with nanocomposite electrode", The fifth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering(Qingdao city, China), No.WeP204, p.197, 2005/9/14.
10. G. Sakai, S. Isohata, T. Yoshimura, T. Kuwahara, M. Uota, H. Kawasaki, T. Kijima, "Oxygen reduction properties of spongy platinum nanosheets loaded carbon", 18th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan & The 1st Oceania Ceramic Federation (AOCF) Conference, 2005/9.
11. D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, "Morphologically controlled synthesis of nanocarbons from resorcinol-based nanopolymers", 18th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan & The 1st Oceania Ceramic Federation (AOCF) Conference, 2005/9.
12. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Otsubo, Y. M. Sung, C. Honda, "Evaluation of quantity of stored charge in Electric Double Layer Capacitor by Pulsed Electro Acoustic Method", IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena(Nashville, Tennessee, USA), No.7B-1, pp.633-636, 2005/10/19.
13. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Otsubo, Y. M. Sung, C. Honda, "Charge behaviors on electric double layer capacitors obtained by pulsed electro acoustic method", 2005 Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering (Hanyang University, Ansan, Korea), No.PB-3, pp.183-186, 2005/11/3.
14. G. Sakai, S. Isohata, T. Yoshimura, T. Kuwahara, M. Uota, H. Kawasaki, T. Kijima, "Synthesis and electrochemical properties of carbon-supported spongy platinum nanosheets from mixed-surfactant liquid crystal templates", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/12/16.
15. D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis of resorcinol-based polymer nanostructures templated by surfactant assemblies", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/9/18.
16. T. Nakatani, G. Sakai, T. Yoshimura, T. Kijima, "Synthesis of spherical SnO₂ micro-particles via hydrothermal treatment in the presence mixed surfactants", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/12/18.
17. M. Uota, T. Kisisita, D. Fujikawa, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis of gold nanostructures from lyotropic mixed surfactant liquid-crystal templates", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/12/19.
18. M. Uota, H. Arakawa, N. Kitamura, T. Yoshimura, J. Tanaka, T. Kijima, "Synthesis of high surface area hydroxyapatite nanoparticles via Ca-stearate encapsulation by mixed surfactant-mediated approach", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/12/19.

19. T. Yoshimura, M. Uota, D. Fujikawa, T. Kuwahara, H. Kawasaki, Y. Kamida, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis and characterization of spongy platinum nanosheets from lyotropic mixed surfactant liquid-crystal templates", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2005/12/19.
20. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Otsubo, Y. M. Sung, C. Honda, "Plasma surface treatment of carbonaceous materials for electric double layer capacitors application", 6th International Conference on Reactive Plasmas and 23rd Symposium on Plasma Processing, (Matsushima, Sendai), No.P-2B-27, pp.545-546, 2006/1/25.
21. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo and C. Honda, "Surface Modification of Nano Porous Materials for Electric Double Layer Capacitors Application", 8th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 19th Symposium on Plasma Science for Materials, (Cairns, the tropical north Queensland, Australia), No. -B, 2006/7/4 .
22. D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y. M. Sung, M. Otsubo and C. Honda, "Surface Modification of Carbon Electrode for Electric Double Layer Capacitors", Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, (Garmisch - Partenkirchen, Germany), No. po2083, p.376, 2006/9/12 .
23. D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, "Synthesis of Nanopolymers and Nanocarbons by Surfactant-Based Vesiculating Approach", The 59th Divisional Meeting on Colloid and Interface Chemistry, the Chemical Society of Japan, 北海道大学, 2006/9/15 .
24. T. Miyauchi, Y. Oda, Y. saga, D. Tashima, M. Otsubo and C. Honda, "The simulation of the inner resistance of PEFC and DMFC by using B2SPICE" , RENEWABLE ENERGY 2006, 幕張メッセ, 千葉, No. P-H-16, 2006/10/11 .
25. M. Takaoka, K. Inohata, D. Tashima, M. Otsubo and C. Honda, "Development of a Hydrogen Production System for Fuel-Cell by using Wind Turbine Generator" , RENEWABLE ENERGY 2006, 幕張メッセ, 千葉, No. P-W-12, 2006/10/11 .
26. K. Kurosawatsu, D. Tashima, M. Otsubo and C. Honda, "Characteristics of Discharge of Electric Double Layer Capacitor on Variable Thermal Condition" , RENEWABLE ENERGY 2006, 幕張メッセ, 千葉, No. P-N-13, 2006/10/12 .
27. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Otsubo, C. Honda, "Relation between Space Charge and Pore Size of Nano Porous Electrode for Super Capacitor" , IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena, Kansas city, Missouri, USA, No.2B-1, pp.125-128, 2006/10/16 .
28. M. Uota, T. Yoshimura, T. Kuwahara, D. Fujikawa, H. Kawasaki, G. Sakai, T. Kijima, "Effect of Electron I on Nanogroove - networked Single - crystalline and Dendritic Polycrystalline Platinum Nanosheets", 2007 MRS Spring Meeting, Sun Francisco, 2007/4/10.
29. T. Kijima, T. Yoshimura, G. Sakai, S. Isohata, M. Uota, H. Kawasaki, D. Fujikawa, "Mixed - Surfactant - Templated Synthesis of Nanogroove-Network Structured Platinum Nanosheets and

- Their Electrochemical Characterization”, 2007 MRS Spring Meeting, San Francisco, 2007/4/11.
30. D. Tashima, A. Sakamoto, M. Taniguchi, T. Sakoda, M. Otsubo, “Surface modification of Carbon Electrode using Argon Plasma”, The 9th International Symposium on Sputtering and Plasma Process, 金沢国際ホテル, 金沢, No.AP P-2, pp.283-286, 2007/6/7.
 31. D. Fujikawa, N. Xu, M. Uota, G. Sakai, T. Kijima, “Nanocarbons from Resorcinol - Formaldehyde Nanopolymers Shape-controlled by Surfactant - templated Vesicular Assemblies”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Korea, 2007/6/14.
 32. M. Uota T. Karashima, G. Sakai, T. Kijima, “Bromide-assisted Synthesis of Sn/Carbon Nanocomposites by Calcination of SnO₂/Polymer Mixtures”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Korea, 2007/ 6/14.
 33. D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Taniguchi, M. Otsubo, C. Honda, “Thermal Dependence of Space Charge in Electric Double Layer Capacitor”, 15th International Symposium on High Voltage Engineering ,Ljubljana, Slovenia, No.T8-757, p.348, 2007/8/29.
 34. D. Tashima, A. Sakamoto, M. Taniguchi, T. Sakoda, M. Otsubo, “Electrochemical Properties of Modified Carbon Electrode for Double Layer Capacitor”, The Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Yasuragi-Ioujima Nagasaki, Japan, No.P2033, 2007/9/27.
 35. M. Esaki, M. Taniguchi, T. Hamada, D. Tashima, T. Sakoda, and M. Otsubo, “Effect of Surface Modification of Carbon Electrode for Electric Double Layer Capacitor using Dielectric Barrier Discharge”, The Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Yasuragi-Ioujima Nagasaki, Japan, No.P2037, 2007/9/27.
 36. D. Tashima, M. Taniguchi, M. Otsubo, A. Okazaki, S. Araki, “Thickness Dependence of Carbon Electrode on Space Charge of Electric Double Layer Capacitor”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena, Vancouver, BC, Canada, No.5-1, pp.392-395, 2007/10/16 .
 37. M. Taniguchi, D. Tashima, M. Otsubo, “Temperature Dependence of Capacitance in Electrochemical Super Capacitor”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena, Vancouver, BC, Canada, No.5-2, pp.396-399, 2007/10/16 .

(4) 特許出願 (国内 19 件、海外 1 件)

国内出願 (19 件)

1. “フェノール系高分子ナノチューブおよびその製造方法”、木島 剛、科学技術振興事業団、2002 年 9 月 10 日、特願 002-264771
2. “高表面積水アパタイト及びその製造方法”、木島 剛、科学技術振興機構 沖村 憲樹、2003 年 9 月 25 日、特願 2003-334215

3. “白金ないし白金を含む貴金属からなるスポンジ状ナノ粒子及びその製造方法”、木島 剛、酒井 剛、国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信、2004年7月30日、特願2004-223809、基本特許(スポンジ状溝構造の白金ナノシート)
4. “グルコサミン系高分子ナノチューブ及びその製造法”、木島 剛、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2004年7月30日、特願2004-223810
5. “マイクロ孔を有するメソポーラスシリカナノ粒子及びその製造法”、木島 剛、森 寛、国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信、2004年8月31日、特願2004-253108
6. “結晶質ナノ一次粒子からなる真球状酸化スズマイクロ二次粒子及びその製造方法”、酒井 剛、木島 剛、国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信、2004年8月31日、特願2004-253107
7. “スポンジ状白金ナノシートをカーボンに担持せしめてなる白金-カーボン複合体とその製造方法”、木島 剛、酒井 剛、国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信、2005年2月15日、特願2005-037405
8. “固/液界面に形成された吸着ミセル膜を反応場として形成される単結晶質の 貴金属超薄膜ナノ粒子及びその製造法”、木島 剛、川崎 英也、科学技術振興機構 沖村 憲樹、2005年3月2日、特願2005-057159、基本特許(吸着ミセル膜の反応場)
9. “無機担体/金属ないし無機担体/金属酸化物ナノコンポジットの製造方法”、木島 剛、魚田将史、科学技術振興機構 沖村 憲樹、2005年3月14日、特願2005-071148
10. “レゾルシノール系球状ポリマー粒子及びその製造方法”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人 宮崎大学 住吉昭信、2005年8月1日、特願2005-223139、基本特許(レゾルシノール系球状ポリマー粒子)
11. “レゾルシノール系ポリマー粒子を前駆体とした球状炭素及びその製造方法”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2005年8月1日、特願2005-223140
12. “レゾルシノール系ワイヤー状ポリマー粒子とその製造方法及び用途”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2005年8月1日、特願2005-223141
13. “レゾルシノール系ポリマーを前駆体としたワイヤー状炭素粒子とその製造方法及び用途”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2005年8月1日、特願2005-223142
14. “レゾルシノール系中空状ポリマー粒子とその製造方法及び用途”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2006年3月25日、特願2006-084312
15. “レゾルシノール系ポリマーを前駆体とした中空状炭素粒子とその製造方法および用途”、木島 剛、藤川大輔、国立大学法人宮崎大学 住吉昭信、2006年3月25日、特願2006-084311
16. “白金架橋ナノワイヤ粒子担持カーボン及びその製造方法”、木島 剛、魚田 将史、酒井 剛、林 祐一、国立大学法人宮崎大学 住吉 昭信、2007年2月16日、特願2007-037200、基本特許(ワイヤ状構造白金ナノ粒子)

17. “レゾルシノール系ポリマーを前駆体とした高比表面積炭素粒子とその製造方法及び用途”, 木島 剛, 藤川大輔, 国立大学法人宮崎大学 住吉 昭信, 2007年3月9日、特願 2007-059935
18. “MALDI質量分析測定のためのナノ粒子担持イオン化基板の製造方法とその用途”, 川崎 英也, 米澤 徹, 渡辺 健宏, 荒川 隆一, 関西大学・東京大学 TLO, 2007年2月16日、特願 2007-36658
19. “ナノホールを有するシート状白金ナノ粒子及びその製造法”, 木島 剛, 酒井 剛, 長友 優, 国立大学法人宮崎大学 住吉 昭信, 2007年9月5日、特願 2007-230284、基本特許(ナノホール構造白金ナノシート)

海外出願 (1 件)

1. “スポンジ状白金ナノシートをカーボンに担持せしめてなる白金 - カーボン複合体とその製造方法”, 木島 剛, 酒井 剛, 国立大学法人宮崎大学 住吉昭信, 2006年1月31日、PCT 出願、PCT/JP2006/301924

(5) 受賞等

受賞 (5 件)

1. 吉村 巧己、Certificate of Young Scientist Awards IUMRS-ICAM 2003, “Synthesis of Noble Metals (Pt, Pd, Au, Ag)Nanotubes by the Mixed Surfactant Templating Method”, 2003年10月、The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials .
2. 吉村 巧己、第 42 回化学関連支部合同九州大会優秀研究発表賞、“複合鋳型法によるスポンジ状白金ナノシート担持カーボンの合成と電気化学特性”、2005年7月2日、電気化学会九州支部 .
3. 田島 大輔、学生研究奨励賞、“Influence of Reflection Wave on Measurement of Space Charge in Electric Double Layer Capacitor”、2006年3月10日、IEEE 福岡支部 .
4. 藤川大輔、第 56 回ネットワークポリマー講演討論会 ベストポスター賞、“会場を利用したレゾルシノール系高分子ナノ構造体の合成”、2006年10月19日、合成樹脂工業協会 .
5. 黒澤津健二、第 59 回電気関係学会九州支部連合大会論文賞“電気二重層キャパシタにおける静電容量の温度特性と電解液粘度・導電率の関係” 2007年1月31日、電気学会九州支部 .

新聞報道 , Web 公開報道 (4 件)

1. 木島 剛、「白金でチューブ合成」、朝日新聞、2002年11月9日 .
2. 木島 剛、「新しい白金ナノ構造体を合成」、化学工業日報、2005年9月7日 .
3. 川崎英也、「固ノ液界面を反応場として触媒に応用可能な単結晶質ナノシートを作製」、日経ナノテクノロジー、2005年5月26日 .
4. 木島 剛、藤川大輔、「特殊ポリマー使い、炭素ナノ粒子を簡単作製」、日経産業新聞、2006年11月27日 .

その他

1. T. Kijima, "Noble-metal nanotubes", Chemical and Engineering News (ACS), January 5, 2004 21.
2. 木島 剛、藤川大輔、「ナノカーボンの新規な合成法を開発」、セラミックス、2007年3月号(42巻,197頁)トピックス欄.

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
平成16年5月7日	グループ内ミーティング	宮崎大学	8	川崎グループが木島チームに参画するに当たり、研究内容を検討
平成16年5月7日	講演会「AFMによる二次元液晶の観察:基礎と応用」	宮崎大学	27	講師:九大・川崎英也助手 (研究室および学科内向けに開催)
平成16年8月4日	グループ内ミーティング	宮崎大学	8	中間報告と今後の予定の検討
平成16年12月10日	グループ内ミーティング	宮崎大学	8	中間報告と進捗会議の報告事項の確認
平成17年3月17日	グループ内ミーティング	宮崎大学	7	平成17年度の研究計画の検討
平成17年8月8日	グループ内ミーティング	宮崎大学	8	中間報告と今後の予定の検討
平成17年12月12日	グループ内ミーティング	宮崎大学	8	中間報告と進捗会議の報告事項の確認
平成19年8月3日	グループ内ミーティング	宮崎大学	6	中間報告と終了報告書の打ち合わせ
平成19年8月3日	フォーラム「ナノチューブ材料研究の最前線」	宮崎大学	46	ナノチューブ材料に関する第一線研究者の講演と討論・意見交換。 講師:矢田光徳(佐賀大)、小柳嗣雄(触媒化成)、清水敏美(産総研)、木島剛(宮崎大)、吾郷浩樹(九大)

8 研究成果の展開

(1) 他の研究事業への展開

1. 科学研究費補助金「萌芽研究」(研究期間:平成16、17年度)
研究課題名:「高機能合金ナノチューブの創製と特性評価」
研究者氏名:木島 剛、酒井 剛
2. 科学研究費補助金「萌芽研究」(研究期間:平成19、20年度)
研究課題名:「分子鋳型法による高分子およびカーボンナノヘリックスの合成と特性」
研究者氏名:木島 剛、酒井 剛
3. 産学共同シーズイノベーション化事業(H19 顕在化ステージ第2回)

(研究期間:平成 19.10~20.9)

研究課題名:「白金ナノグループをベースにした炭素系触媒の開発」

代表研究者氏名:木島 剛

共同研究企業:関西熱化学株式会社

(2) 実用化に向けた展開

1. 産学共同シーズイノベーション化事業(H19 顕在化ステージ第2回)

(研究期間:平成 19.10~20.9)

2. 試料提供(宮崎 TLO)

試料名: 単分散球状ナノカーボン

提供先: 関西熱化学株式会社

目的: 電気二重層キャパシタ分極性電極特性の評価

3. 試料提供(宮崎 TLO)

試料名: ミクロ・メソ複合多孔質シリカナノ粒子

提供先: 宇部日東化成

目的: 添加剤(詳細不明)

9 他チーム、他領域との活動とその効果

特になし

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

1) 新規白金ナノ構造体7種を創製、触媒科学の発展に寄与

本研究では独自の視点から Tween60 あるいは Tween80 を主成分とする 単独・複合界面活性剤系の三次元(3D)および二次元(2D)液晶を鋳型とする独創的な合成法を開発し、3D系では世界で最も細い外径6nmの白金ナノチューブ、幅~1nmの溝ネットワークをもつ白金ナノグループ、幅~2nmのホールをもつ白金ナノホール、および直径20~40nmの白金架橋ナノワイヤ、2D系では白金ナノシート、白金ナノネックレス、および白金ナノファイバーという7種類の白金ナノ構造体を創製することに成功した。代表的な触媒材料である白金は、薬品製造・自動車排ガス浄化・燃料電池など化学反応の関与する広範な分野で利用されるとともに、近年特に、その資源的稀少性から、触媒としていかに効率よく利用するかが緊要の課題となっている。その意味で、その特異構造由来の高活性が期待されるナノ構造体を発見・創製した意義は極めて大きい。Tween系界面活性剤の分子構造や組み合わせを変えることによりさらに新規の白金素材の発見も見込まれ、触媒科学の発展に寄与することが大いに期待できる。白金ナノチューブについては、収率向上に課題を残し、白金ナノチューブの物性を評価するには至っていないが、一連の研究で突破口となる重要な指針が得られ、今後の進展が期待できる。

2) 燃料電池用新規触媒として期待される白金ナノ構造体

上記7種類の新規白金素材のうち、白金ナノグループ、白金ナノホール、および白金架橋ナノワイヤについては、高い電気化学的酸素還元活性が観測され、さらに膜電極接合体(MEA)のカソード電極としてもナノ粒子触媒に匹敵する活性、あるいは部分的にこれを凌ぐ活性を発現す

ることが示された。すなわち、ナノ構造型触媒がナノ粒子型触媒に匹敵する特性をもつことが初めて確認された。分散性の改善など試料の作製条件をさらに改良すれば、格段の性能向上も期待でき、上記3種を超える第4、第5のナノ構造型触媒が新たに発見される可能性も十分見込まれる。また、ナノ構造型触媒は、燃料電池用触媒に要求される耐久性においてもその単結晶構造に基づく優位性が期待できる。さらに、二次元液晶系で得られた白金ナノシートや白金ナノファイバーもその触媒特性を測定し、燃料電池への応用の可能性を比較・評価する必要がある。

3) ナノカーボン材料の新規合成法の開発と新規素材の創製

本研究では、レゾルシノール系ポリマーの炭素化によるナノカーボンの形態制御法を開発した。本プロセスは、カーボンの形態を多様かつ連続的に制御でき、極めて新規性の高い合成法である。単分散ナノスフィア等本法によって得られるナノカーボンは、電気二重層キャパシタ電極だけでなく、燃料電池の三相界面の構造制御に有効な触媒担体としての応用も期待できる。さらに、気相法では合成できないキラルらせん状カーボンを実現できる可能性も大である。

4) 電気二重層キャパシタの蓄積電荷分布測定法の発展に期待

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

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

1) 燃料電池の実用化への貢献

環境負荷が小さくエネルギー変換効率に優れた固体高分子型燃料電池（PEFC）の実用化を図るための必須の課題として白金触媒の使用量を減らすなどの技術的飛躍が求められている。本研究では、新規素材である白金ナノグループや白金ナノホール等のナノ構造型触媒が従来のナノ粒子型触媒に匹敵する活性をもつことが初めて確認された。今後、分散性の改善や新たな素材の発見により、耐久性にも優れた触媒が開発できる可能性は十分あり、さらに上記の形態制御法を応用すれば、触媒担体としてより適切な形態・特性をもつカーボン材料を創製することも十分可能である。このように、本研究で生まれた白金とカーボンの創製に関わる新技術が、今後、PEFCの実用化に貢献することが期待できる。

2) 元素戦略への貢献

白金ナノグループ、白金ナノホール等のナノ構造型白金触媒は、その特異な構造由来の高活性が期待でき、このため燃料電池分野のみならず、薬品製造、自動車排ガス浄化等既成の分野での白金の使用量の低減にも寄与することが見込まれる。このため、稀少資源である白金を確保するための国家的な元素戦略への貢献も期待される。

3) 大容量電気二重層キャパシタの開発への貢献

電気二重層キャパシタは、太陽光や風力発電で得られる電気エネルギーの高効率の蓄積電源あるいは燃料電池自動車の始動用電源やハイブリッド自動車の電力回生用電源として期待され、その大容量化が求められている。本研究では、電気二重層キャパシタの特性解析に不可欠の蓄積電荷分布の測定法を開発した。今後、分解能の向上等測定技術の改良により、大容量化の実現に繋がる新規の知見が明らかにされ、実用化に貢献することが期待できる。

1.1 結び

1) 研究成果の意義

本研究では、Tween系界面活性剤の三次元（3D）および二次元（2D）液晶を鋳型とする独自の合成法を開発し、3D系では白金ナノチューブ、白金ナノグループ、白金ナノホールおよび白

金架橋ナノワイヤ、2D系では白金ナノシート、白金ナノネックレスおよび白金ナノファイバーを創製し、これらを総合して反応場となる二・三次元液晶構造とこれら白金系新物質の生成機構を解明した。さらに、ナノ構造型触媒である白金ナノグループ、白金ナノホールおよび白金架橋ナノワイヤが燃料電池のカソード触媒として従来のナノ粒子型触媒に匹敵する活性をもつことを初めて実証した。今後、分散性の改善や新たな素材の発掘により、耐久性にも優れた触媒が開発できる可能性は十分ある。すなわち、本研究チーム独自の液晶鑄型法によって合成される各種白金ナノ構造体は、燃料電池の実用化に向けてブレークスルーをもたらす可能性を秘めた触媒材料として今後さらに、組織的・体系的な検討を実施するに値する素材群であると考えられる。

白金ナノ構造体については、これまで世界的に5~6例が報告されているがいずれも散発的であり、本研究のように同一グループで数種をまとめて創製した例はない。これは、Tween系液晶を反応場とするプロセスでは、白金塩の還元速度ならびにTween分子が分解または還元剤と反応しマスク剤等として作用するタイミングが、Tweenの分子構造、液晶組成、含水量、還元剤の種類、カーボンの共存の有無などによって著しく変わり、その結果、生成する白金の構造・形態が多様に変化することに起因している。これはまた、今後さらに新たな白金素材の発見が期待できる根拠でもある。さらに、白金ナノ構造体の燃料電池触媒としての評価も、本研究のほかには、世界的にもほとんど実施されていない。

本研究ではまた、ベシクル状の反応場を起点としてカーボンの形態を多様かつ連続的に制御できる合成法を開発し、単分散ナノスフィア等、燃料電池の触媒担体や電気二重層キャパシタへの応用可能な新規ナノカーボン材料を創製した。材料の特性を活かした他分野への応用も期待できる。さらに、電気二重層キャパシタの評価に不可欠の内部電荷分布測定法を開発し、電荷の蓄積挙動を解明した。

以上のように、本研究で開発した液晶鑄型法等の合成法、それを駆使して得られた各種白金ナノ構造体とナノカーボン材料、物性評価法はいずれも独自性、新規性に優れ、一部の投稿準備中を除いてその主要な成果は評価の高い国際誌に投稿し、受理されている。また、研究期間中に20件(国内19件、海外1件)の特許を出願し、その一部は、産学共同シーズイノベーション化事業あるいは試料提供の形で、実施中もしくは実施予定である。

2) 達成度・自己評価

上記の意義を踏まえ、研究項目ごとの自己評価を表3に示す。当初目標で未達成事項もあるが、全体として予想をしていなかった成果も含めて、次に繋がる研究成果が得られたものとする。

表3 研究項目ごとの自己評価

	研究項目	評価	コメント
1	3D液晶鑄型法の開発		独創性大。4種の新規素材を生成。発展性あり(新素材発掘も見込める)
2	白金ナノ構造体の創製		3D系で4種、2D系で3種を新規に創製
3	白金ナノ構造体の燃料電池触媒への応用		ナノグループ等3種で高酸素還元活性を観測。ナノ構造型でナノ粒子型に匹敵するMEA特性を初めて実証。特性改善の余地もまだ十分見込まれる。
4	白金ナノチューブの合成法の確立		生成機構を解明。収率向上に課題を残したが、突破口となる指針を提案
5	2D液晶の観察と応用		2D・3D系での生成機構解明の基礎知見で貢献ナノシート等新規素材を創製。
6	液晶系における白金の生成機構の解明		液晶構造を解明し、生成機構についても定性的にはほぼ解明。定量的検証が今後の課題
7	ナノカーボンの合成法の開発		独創性大。低コスト・高収率。発展性あり
8	ナノカーボン材料の創製		単分散ナノスフィア・ワイヤ、高表面積カーボンを創製。機能評価は今後の課題

9	ナノチューブ型高分子電解質の創製		フェノール系は熱的・化学的安定性に難。断念
10	電気二重層キャパシタの開発・評価		電荷分布測定法を開発、各種効果を解明。 大容量電極の開発は今後の課題
11	鋳型法による新材料の創製		高表面積ヒドロキアパタイトナノ粒子、マイクロ・メソ複合多孔質シリカナノ粒子、真球状SnO ₂ 粒子、金ナノプレート、ポリ乳酸ナノコンポジットを合成
	総合評価		ナノグループ、ナノホール等新規のナノ構造型白金を発見、かつ当該液晶が新たな素材を生む鉱脈の可能性がでてきた、ナノ構造型白金触媒が燃料電池のカソード電極として旧来触媒に匹敵する活性を発現することを実証し特性向上の余地もある、ナノカーボンの新規合成法・キャパシタの電荷分布測定法を開発するなどの成果をあげた。当初目標の白金ナノチューブについての進展が十分でなかったことを差し引いて、全体としての達成度は90%と自己評価する。

3) 今後の研究の展開

ナノ材料の合成については、白金とカーボンの両分野で本研究で開発した独自の手法を駆使し、新種の素材発見に向けた研究をさらに展開したい。白金ナノグループ、白金ナノホール、白金架橋ナノワイヤについては、MEAによる評価と分散性の改善等の課題に引き続き取り組みたい。燃料電池用触媒の課題である耐久性についての検討も実施予定。

本年10月から、関西熱化学株式会社と共同で、産学共同シーズイノベーション化事業（研究課題名）「白金ナノグループをベースにした炭素系触媒の開発」を実施予定。

4) プロジェクトの運営

チーム内研究の連繫

ア) 平成16年度より九州大学の川崎英也助手（現関西大准教授）の参加を得て、当初計画になかった固液界面の二次元液晶上での白金の還元に関する研究を開始した。これは白金ナノチューブの生成過程のその場観察を意図したものであったが、ナノチューブの生成には至らなかったものの、液晶系での白金ナノ構造体の生成において界面活性剤の Tween60 ならびに Tween80 が不可欠の働きをしていることを突き止めるとともに、2D 液晶を鋳型とする反応により白金ナノシート等の新規素材を創製するなどの成果をあげた。白金ナノグループ、白金ナノホール等のナノ構造体の合成場となる3D 液晶系は構造が複雑であり、白金粒子の成長過程を追跡することは相当に困難である。その意味で、ナノ粒子の融合現象や半円筒ミセルの軸方向に沿ってナノ粒子が析出し、成長するなど2D 液晶系での観察で得られた知見は、3D 液晶系での白金の成長挙動を推定し、合成条件を見極めることに大いに役立った。2D および3D 液晶系で得られた知見を両グループが共有し、一方で得られた試料の TEM 観察を木島グループ、AFM 観察を川崎グループが適宜担当するなど、情報交換や技術的サポートを密に行い、両グループが視野を広げつつ研究を遂行することができた。以上のように、木島・川崎両グループの間で行ってきたチーム内共同研究は、各々の得意技術・独自視点がよく活かされ、研究成果につながったものと総括する。

イ) 木島・大坪両グループの間では、前者で作製したカーボン素材を後者が電気二重層キャパシタの電極材として評価する計画でスタートした。電気二重層キャパシタの評価については、大坪グループがいち早く電荷分布の測定法を開発し電極材の評価に関する一連の研究成果を上げた。チームとしての材料開発については、カーボン素材の合成法の開発が遅れたため、計画を実行したのは4年目以降になったが、この間カーボン材料の TEM 観察やサイクリックボルタンメトリーおよび BET 表面積の測定等については木島グループが大坪グループに協力し研究の円滑な進捗を

図った。

研究費

本チームは3つのグループから構成されるが、予算の8割程度を材料創製の責を担う中核グループに配分し、その相当部分を電子顕微鏡（本体および周辺装置）、細孔特性評価装置、AFM等の高額機器の購入と研究推進の核となるポスドク研究員等の雇用費用に充てさせていただいた。また、大型の設備だけでなく中小の設備も不十分な研究環境下でのスタートであったため、その充実に使わせていただいた。残りの2グループへの予算配分は全体の予算額と研究の進捗状況を勘案して行った。電子顕微鏡の新規購入と電顕観察を担うポスドク研究員の雇用がなければ、既存装置では格子像の観察はできず、白金ナノグループ、白金ナノホール、白金架橋ナノワイヤの発見はなかったことを思うと、充実した研究環境を整備させていただいたことは非常に有り難く、深く感謝したい。

若手研究者の育成

期間中、延べ2名の若手ポスドク研究員、延べ4名の博士後期課程学生、ならびに延べ25名の博士前期課程学生がプロジェクトに参加した。特に、ポスドク研究員と後期課程学生は研究実施の中心的メンバーとして研究の推進に貢献し、学会参加・発表や論文作成を含む様々な研究活動が彼等の視野を広げ、研究能力を高める機会となったものと思われる。この間、4名の大学院生が国際学会で1件、国内学会で4件の計5件の論文章を受賞している。また、博士後期課程を修了した学生のひとは、この間に培った電子顕微鏡観察技術を活かし、現在、民間企業においてその分野の仕事に従事している。博士前期課程学生も電子顕微鏡を用いた研究など、先端設備に実際に触れ操作すること等を通して、高度な技能・技術を体得し、実社会で活躍する基礎が培えたものと思われる。本プロジェクトに参加した若手研究者が、この間の経験を活かして我が国と世界の科学技術の発展に貢献することが期待される。

謝辞

本プロジェクトを終了するに当たって、恵まれた研究予算と研究機会を与えていただき、ご助言・ご援助を賜った領域総括の藤嶋昭先生をはじめアドバイザーボードの諸先生方、研究活動を側面から支えていただいたご斉藤徳良技術参事、広瀬巖・曾我晴美前事務参事ほか研究事務所の方々、研究推進部・特別プロジェクト推進室のスタッフをはじめ独立行政法人科学技術振興機構の関係者の方々に改めて厚く御礼を申し上げたい。また、本プロジェクトの実施に際して研究スペースや走査電子顕微鏡等の研究設備の利用等々物心両面にわたってご支援いただいた宮崎大学、同工学部、同物質環境化学科、同研究協力課、同産学連携センター機器分析支援部門、ならびに九州大学および関西大学の関係者の方々、そして実際の研究の担い手であった科学技術振興機構の博士研究員と研究補助員、宮崎大学大学院の学生諸君、九州大学および関西大学の学生諸君、さらに日常の支援業務を担当した稲元幸子・宇野鮎子現元事務員に心から御礼を申し上げたい。



宮崎大学グループ



関西大学グループ