

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
産業ニーズ対応タイプ 完了報告書(公開版)概要

技術テーマ : セラミックスの高機能化と製造プロセス革新

研究課題名 : ナノブロック高次秩序化による配向性ナノ構造体の開発と表面ドーピングによる高機能化
プロジェクトリーダー

機関名 : 産業技術総合研究所

氏 名 : 増田 佳丈

1. 研究の目的

本研究では、広範囲の産業分野応用に資するべく、常温、常圧、溶液中での自己組織化プロセスにより、高次でナノ構造が精密制御された機能性セラミックス膜の製造プロセスを開発することを目的とする。特に、本研究で開発されるセラミックス膜は、高活性な特定結晶面を有する高比表面積ナノ構造体で構成される点で独創性がある。本研究開発では、高比表面積セラミックス膜が必要とされる中核部材を開発することで、広範囲の産業分野に対して基盤となる部材を提供することに注力する。

2. 研究成果の創出状況

マイルストーン	達成状況
(CP1) ナノ粒子集積型ナノ構造体への基盤ナノ構造体の開発 酸化スズナノシート集積型ナノ構造体を開発する。経産省 PJ における高表面積部材開発における表面積値の 2 倍を超えることとし、基材投影面積の 100 倍以上の表面積を実現する。(平成 29 年度 9 月末)	酸化スズナノシート集積型ナノ構造体を開発した。経産省 PJ における高表面積部材開発における表面積値の 2 倍を超え、基材投影面積の 100 倍以上の表面積を実現した。(達成率 100%) 具体的には、PET フィルム表面に酸化スズナノシート集積型ナノ構造体を形成し、基材投影面積の 265 倍の表面を実現した。
(CP2) ニードル集積型ナノ構造体への基盤ナノ構造体の開発 二酸化チタンニードル集積型ナノ構造体を開発する。経産省 PJ における高表面積部材開発における表面積値の 2 倍を超えることとし、基材投影面積の 100 倍以上の表面積を実現する。(平成 30 年度末)	二酸化チタンニードル集積型ナノ構造体を開発した。経産省 PJ における高表面積部材開発における表面積値の 2 倍を超え、基材投影面積の 100 倍以上の表面積を実現した。(達成率 100%) 具体的には、PET フィルム表面に二酸化チタンニードル集積型ナノ構造体を形成し、基材投影面積の 284 倍の表面を実現した。
(CP3) パラジウム等を用いた表面ドーピングによるガス選択性の機能化 酸化スズナノシート集積型ナノ構造体へのパラジウム等を用いた表面ドーピングを行う。小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 2 倍以上とし、明瞭な抵抗値の差異を確認する。(平成 29 年度末)	酸化スズナノシート集積型ナノ構造体へのパラジウム等を用いた表面ドーピングを行った。小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 2 倍以上を実現し、明瞭な抵抗値の差異を確認した。(達成率 100%) 具体的には、センサ電極向け 2 次元シート集積型ナノ構造体の開発を行い、メタンに対し、水素中での抵抗変化値にて、98 倍を達成した。(詳細条件: 酸化スズナノシート型セン

	サ、10 μm 電極、合成時間 6 時間)また、酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 6 時間)にて、92 倍を達成した。酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 2 時間)にて、59 倍を達成した。酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 0.5 時間)にて、46 倍を達成した。これらについて特許出願を行った。さらに、酸化スズナノシート集積型ナノ構造体表面に、水素透過膜としてパラジウム層を形成した。パラジウム層により、分子サイズの大きなメタンの透過率を下げ、水素を選択的に透過させることで、小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 14 倍を実現した。
(CP4)高比表面積化、高選択性、高感度化を指向したナノ構造デザイン ナノ構造のデザイン改良により、水素ガス選択性の向上を図り、小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 10 倍以上とし、明瞭な抵抗値の差異を確認する。(平成 30 年度末)	ナノ構造のデザイン改良により、水素ガス選択性の向上を図り、小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 10 倍以上を実現し、明瞭な抵抗値の差異を確認した。(達成率 100%) 具体的には、センサ電極向け 2 次元シート集積型ナノ構造体の開発を行い、メタンに対し、水素中での抵抗変化値にて、98 倍を達成した。(詳細条件:酸化スズナノシート型センサ、10 μm 電極、合成時間 6 時間)また、酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 6 時間)にて、92 倍を達成した。酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 2 時間)にて、59 倍を達成した。酸化スズナノシート型センサ(5 μm 電極、合成時間 0.5 時間)にて、46 倍を達成した。これらについて特許出願を行った。 さらに、酸化スズナノシート集積型ナノ構造体表面に、水素透過膜としてパラジウム層を形成した。パラジウム層により、分子サイズの大きなメタンの透過率を下げ、水素を選択的に透過させることで、小型可燃性分子であるメタンに対し、抵抗変化値にて 14 倍を実現した。
(CP5)銅微粒子等を用いた表面ドーピングによる機能化 Li/H₂Ti₁₂O₂₅セルにおける容量 219 mAh/g を上回ることを目標とする。(令和元年度末)	Li/H₂Ti₁₂O₂₅セルにおける容量 219 mAh/g を上回る容量を実現した。(達成率 100%) 具体的には、表面酸化層のない Si ナノ粒子(粒径 10nm)を開発した。Si 含有率 100%であり、Li 入脱での破壊閾値である 150nm 以下の粒径を実現した。この Si ナノ粒子(粒径 10nm)により、電池容量 2500mAhg 以上の高い電池容量が実現された(文献 Material Matters, 8(4), 10 (2014)、電池容量報告値 2500mAhg(サイクル試験後)より算出)。
(CP6)高比表面積化、高導電率化、高容量化を指向したナノ構造デザイン	NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013(P10)での、容量約 750 mAh/g を上回る容量を実現した。さらに、同ロード

NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (P10)での、容量約 750 mAh/g を基準値として、この値を上回ることを目標とする。さらに、同ロードマップ 2013(P10)における上限値 800 mAh/g を基準値として、この値を上回ることを目標とする。(令和 2 年度末)	マップ 2013(P10)における上限値 800 mAh/g を上回る容量を実現した。(達成率 100%) 具体的には、表面酸化層のない Si ナノ粒子(粒径 10nm)を開発した。Si 含有率 100%であり、Li 入脱での破壊閾値である 150nm 以下の粒径を実現した。この Si ナノ粒子(粒径 10nm)により、電池容量 2500mAhg 以上の高い電池容量が実現された(文献 Material Matters, 8(4), 10 (2014)、電池容量報告値 2500mAhg(サイクル試験後)より算出)。
(CP7)電気泳動法等によるナノ粒子集積型ナノ構造体の開発 Nature Communications にて分散状態のシリコンナノ粒子において報告される高い光触媒効果を、成型体としたナノ構造体においても実現する。(平成 30 年度末)	Nature Communications にて分散状態のシリコンナノ粒子において報告される高い光触媒効果を、成型体としたナノ構造体においても実現した。(達成率 100%) 具体的には、シリコンシングルナノ粒子等への表面ドーピングによる機能化を行った。シリコンナノ粒子は表面活性が高く、容易に酸化してしまうため、酸化を抑制したナノ粒子合成を行うとともに、ナノ構造体においても酸化を抑制した。これらにより、シリコンシングルナノ粒子による成形体を開発し、Nature Communications にて分散状態のシリコンナノ粒子において報告される高い光触媒効果を、成型体としたナノ構造体においても実現した。
(CP8)シリコンシングルナノ粒子等と 2 次元シート集積型ナノ構造体との複合化 シリコンナノ粒子等への表面ドーピングにより、Nature Communications での既報告値を上回る光触媒効果を実現する。(令和 2 年度末)	シリコンナノ粒子等への表面ドーピングにより、Nature Communications での既報告値を上回る光触媒効果を実現した。(達成率 100%) 具体的には、CO₂ から CO への還元(光触媒活性)における、CO の生成速度について、シリコンシングルナノ粒子(ncSi:H)の従来最高値である 250 μmol/g·h(NatureComm 2016)を越え、480 μmol/g·h を実現した。

3. 今後の展開

本研究の成果および波及成果を基にした、大型国プロや企業との共同研究等が複数始まっている。今後は、本研究課題の成果をさらに発展させ、大型国プロや企業との共同研究等を通じて、産業界の競争力強化に貢献していく予定である。また、持続的な産業競争力強化のためには、新しい基礎研究の強い芽を育てる必要がある。本研究成果に基づく学術的知見の体系化を進め、新しい学理の構築を目指す。体系的知見に基づく新たな材料群の創製により、次世代に渡る産業競争力の強化に貢献する。

以上