

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

持田 勲 (九州大学、産学連携センター)

共同研究者

辻 正治、尹 聖昊、光来 要三、本山 幸弘 (九州大学、先導物質化学研究所)

ティース テーマン (九州大学、総合理工学研究院)

佐々木 一成 (九州大学、工学研究院)

横川 清志 (産業技術総合研究所)

3. 研究内容及び成果

(1) CNFの大量合成装置の開発:(尹 グループ)

新規環境保全触媒に最適応用可能なCNFの合成、構造制御及び窒素の6%以上含有するCNFの大量合成と試料供給を行ってきた。世界初の極細CNFの合成、CNFの繊維径と組織の選択的な合成を行い、チーム内の試料提供は勿論、領域外のチーム、会社、大学に試料の提供を続けてきた。加圧縦型大量製造装置を設計、作成し、試料の提供を行っている。世界初のメゾ気孔CNF、CNF-機能材の複合化に成功し、新規機能の創製、強化及び機能のハイブリッド化に成功した。

(2) CNFの構造解析とモデル化研究:(横川 グループ)

CNFの多用かつ優れた性能はその特異な微細構造によって決められる。走査トンネル顕微鏡を用いて、原子・分子レベルで、CNFの微細構造及び成長機構を解明し、CNFに担持された触媒の分散性、形状、大きさ、基板との関係などを三次元的に分析した。CNFを超音波分散噴射圧縮空気強化により黒鉛基板上に分散固定する試料制作方法を開発して、STMとAFMを用いて、さまざまなCNFの表面構造及び担持した触媒を安定且つ効率的に観察し、次のような成果を得た。新規CNFの三種類の典型的構造であるPlatelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNFの三次元構造解析を行い、三種類ともに「Nano-Rod」と「Nano-Plate」の二種類基本構造単位から構成されたことを初めて明らかにした。この二種類基本構造単位の量の比と繊維軸との関係によって、「Nano-Rod」集積型或は「Nano-Plate」集積型或は両者混合型のPlatelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF等のさまざまな構造を構築する新しい構造モデルを提出した。この二種類の基本構造単位は、Platelet CNFでは繊維軸と垂直に配置されており、Herringbone CNFでは繊維軸と所定の角度を持って配置されており、Tubular CNFでは繊維軸に平行して配置された。

(3) 新規金属ナノ環境触媒の合成・担持法の開発と応用:(辻 グループ)

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

(4) CNF析出活性炭素繊維による脱硫、脱硝の高活性化:(持田・尹・光来サブグループ)

脱硫、脱硝触媒能を有する活性炭素繊維(ACF)に高活性なナノファイバーを析出させ、フェルトもしくは布状の高活性触媒を製造すれば、排気ガス中に含まれる硫黄ならびに窒素酸化物を効率良く取り除くプロセスの実現を目指した。FeとNiの硝酸塩を触媒原料とした場合は、ACFを部分酸化後、触媒を高分散担持し、CNF析出を制御すれば、高活性が達成できることがわかった。脱硫結果より、硝酸塩により得られたCNF/ACFよりもメタロセンにより得られたCNF/ACFは、完全脱硫時間がおよそ13hrと硝酸塩の10hrに比べて長く、また定常状態でのリークしたSO₂は60%以上から55%と低く、活性が高いことがわかった。また、プレートレットでは、ヘリングボーンより完全脱硫時間が2時間、定常脱硫率は25%向上した脱硫活性が得られた。ヘキサゴンエッジが表面に多数露出した構造のプレートレット型の方が脱硫には有利であることがわかった。特に表面をHNO₃-処理したHNO₃-ACFで最も高くなることがわかった。CNF析出と表面をHNO₃-で酸化処理を組み合わせれば、さら

に高活性化が期待できよう。

(5) CNF を用いたグリーン化学触媒の合成: (ティーマン グループ)

フェニル置換ポロン酸と臭化アリーの Suzuki-Miyahara カップリング反応およびアクリレートと臭化アリーの Heck 反応について、調製した Pd 担持 CNF (platelet, tubular および herringbone 型) を用いて検討した。また、これらの触媒の反応性について、市販触媒および独自に調製した Pd 担持活性炭の結果と比較した。持田サブグループから供与された Pt および Pt/Ru 担持 CNF を用いてベンジルアルコールの無溶媒反応を行い、市販 Pd/C および Pt/C 触媒、または持田サブグループから供与されたメソ細孔性炭素上の Pt/Ru 担持 CNF の結果と比較した。CNF 担持触媒は非常に特異的な反応活性および次に示すような選択性を示した。

- (1) Pt-Ru 担持 CNF を用いたベンジルアルコールの酸化反応
- (2) アルコキシ置換ベンジルアルコールの単一エーテル化反応
- (3) シンナミルアルコールの単一エーテル化反応 (アルコキシまたはポリフルオロ置換シンナミルアルコールおよび 1,3-ジフェニルプロペン-1-オールを含む)
- (4) 1,3-ジフェニルプロペン-1-オールおよびジアリルカルビノールと一級および二級アルコールとの混成エーテル化反応

(6) CNF を用いたグリーン化学触媒の合成: (本山 グループ)

3種[炭素ヘキサゴン平面が筒状(CNF-T)、魚骨状積層(CNF-H)、平板積層(CNF-P)]の CNF、金属微粒子前駆体としてルテニウムカルボニル錯体を用い、これを CNF 存在下に熱分解することで、ナノサイズのルテニウム粒子を界面活性剤無しに CNF 上に比較的均一に担持できた。得られた Ru/CNF は芳香環の水素化において高い反応再現性を示すと共に、既存の触媒を凌駕する高い触媒活性、基質汎用性ならびに繰り返し耐久性を示し、生成物中への金属のリーチングも観測されないことを確認した。Ru/CNF-P の特筆すべき点として、常温常圧でも水素化能を示すほど高活性であり、また水素化分解などの副反応が併発せず、高い触媒効率を達成したことが挙げられる。

(7) 石油高深度脱硫用 CNF 担持 NiMoS 触媒の開発: (持田 グループ)

CNF の種類、細孔度、比表面積が脱硫に及ぼす影響を分析した結果、比表面積が高いほど脱硫性能が増加した。一方、 Al_2O_3 の表面に CNF 10wt% を成長させ、上記の SEM のように直径が細く均一に分散された CNF の合成ができた。しかしながら、BET 分析結果から本来の Al_2O_3 に比べて比表面積及び気孔度が減少したことが確認でき、 NH_3 -TPD 分析結果から表面酸性度が Al_2O_3 類似であることがわかった。それで、脱硫性能も NiMo/CNF-Al が NiMo/ Al_2O_3 より若干減少した。

(8) CNF を用いた DMFC 及び PEFC 燃料電池触媒の開発: (持田・佐々木: グループ)

8-1 DMFC 燃料電池触媒の開発

燃料電池用電極触媒担体として極細 CNF の新規調製と最適化と表面処理による高活性化を目指しながら、ナノ分散装置を利用した高分散と触媒化、新規の CNF/カーボンブラック複合体を用い燃料電池触媒担体としての触媒の製作と改良を行った。極細繊維が物理的に絡んでいる CNF の単分散はほぼ不可能と知られている。燃料電池担体においては、如何なる分散材も触媒粒子と担体表面において不利に作用するので、使用は望ましくない。こうした分散の困難さを解決するために、合成段階で高分散が可能な極細 CNF の調製 (MgO を担体とする方法) とナノ分散器による高分散の誘導を行った。CNT と異なって高活性の炭素六角網面の端面が露出表面に配列しているヘリングボーン型の CNF の高分散に成功し、40%白金を低減しても、市販触媒の 1.5 倍以上の触媒活性を達成している。

8-2. PEFC 燃料電池触媒の開発

CNF を構成する炭素の形や大きさ、配列などを調整し、物性、表面、組織を正確に制御された炭素ナノ材料を担体として用いた新規燃料電池電極触媒を開発した。炭素繊維を構成する微小単位までを制御し、表面特性も評価されているナノ炭素材料を用いて、燃料電池作動条件下において電極触媒特性を測定評価し、ナノ炭素材料を含む電極材料の触媒活性の本質とナノレベルでの材料設計指針を、ナノ界面化学をベースに明らかにすることを目指している。

これらの成果を踏まえ、固体高分子形燃料電池の実用作動条件に近い作動温度 80 でフル加湿 (相対湿度 100%)・空気供給時で、 $200mA/cm^2$ で 0.67V のセル電圧を達成し、市販の Pt/CB 触媒並みのセル電圧に達することが出来た。

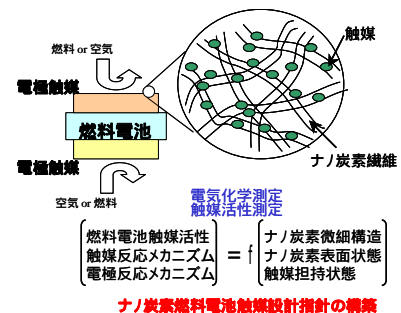


図4 炭素ナノ材料を用いた PEFC 電極触媒に関する研究

(9) CNF-Si 系粒子のハイブリッドによる高容量 Li-ion 電池負極材の開発: (持田・尹 グループ)

リチウム二次電池用負極材として SiO-CNF 複合体を用いた特性試験を行った結果、CNF 成長複合体は、SiO 表面に CNF が強く付着され、繊維状ナノ物質による導電性の付与と膨張空間確保による電極膨張抑制が可能となることが確認できた。さらに、高速放電特性も示し、電気自動車等の高電流放電が要求される電極の電極材として適している

ことが確認できた。図 5 に CNF 成長させた SiO-CNF 複合体(a)、SiO と KB の混合物(b) 及び HCNF の混合物(c)の表面を SEM で観察した結果を示した。複合体の場合、成長した CNF が SiO 表面を完全に包んでいるが、混合物は SiO と導電性材料(KB、HCNF)が SiO と分離されていることが確認できた。SiO-CNF 複合体の電流密度影響(高電流特性;高速放電特性)を実験的に調べた結果、電流密度が高くなってもサイクル特性と容量低下が少くないことが確認でき、自動車等に要求される高速放電に適していることがわかる。最適化した試料は、市販負極黒鉛材の 2 倍以上の容量と完璧なサイクル特性を示し、商品化が大いに期待できる。

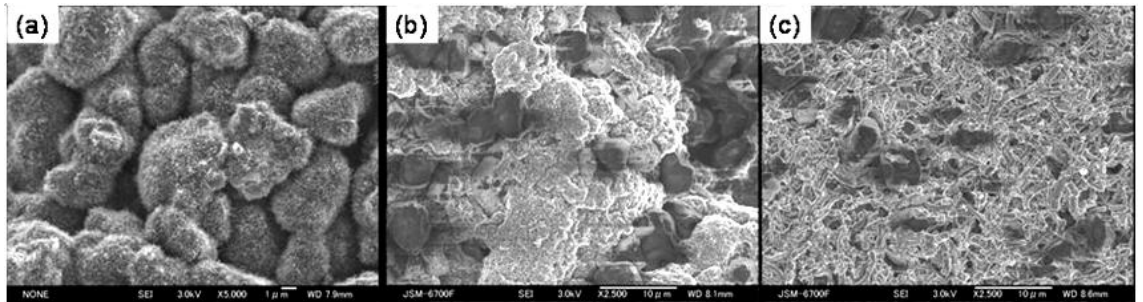


図 5 SEM 写真 a) CNF 成長された SiO-CNF 複合体, b)SiO-KB 混合物, c)SiO-HCNF 混合物

面を SEM で観察した結果を示した。複合体の場合、成長した CNF が SiO 表面を完全に包んでいるが、混合物は SiO と導電性材料(KB、HCNF)が SiO と分離されていることが確認できた。SiO-CNF 複合体の電流密度影響(高電流特性;高速放電特性)を実験的に調べた結果、電流密度が高くなってもサイクル特性と容量低下が少くないことが確認でき、自動車等に要求される高速放電に適していることがわかる。最適化した試料は、市販負極黒鉛材の 2 倍以上の容量と完璧なサイクル特性を示し、商品化が大いに期待できる。

(10) PAN 系活性 CNF を用いたシックハウス除去: (持田・尹 グループ)

ピッチ系と PAN 系 ACF を用いて、一般活性炭を用いては殆ど吸着除去が不可能なホルムアルデヒドの吸着除去を試みた。乾燥雰囲気下でのホルムアルデヒドの吸着に対して、窒素含有率の高い PAN 系 ACF の吸着能が優れていることが明らかとなった。また、PAN 系 ACF のなかでも比表面積の最も小さい FE100 の破過時間が最も長かったことから、吸着能は比表面積には依存せず、細孔のサイズや N を含んだ表面特性に影響を受けると推測した。そこで、ホルムアルデヒドに対する吸着能の高い PAN 系 ACF に着目し、出発物質にエレクトロスピニング法を用いて製造されたポリアクリロニトリルを用いて、吸着特性の優れている 1nm 前後の細孔を有する高吸着能を有する ACF を作製した。出発物質にエレクトロスピニング法を用いて製造された PANnanofiber を用いて、炭化処理の代わりに水蒸気賦活を施したサンプルを作製し、吸着特性を観察すると結果は湿度 25%のホルムアルデヒド 11ppm に対する吸着特性を示す。乾燥したホルムアルデヒドのほうがより PANnanofiber に多く吸着することが明らかとなった。

(11) CNF の Field Emission Back Lighter 電極材の研究: (持田・尹サブグループ)

CNT を中心に放電子放射材料の研究が数多く行われてきたが、発光の強度、均一性および寿命のいずれかで欠点を示し成功できなかった。さらに、成功しても知的財産権の問題は厳しい状況である。特別に設計した直線性の極細ヘリンプーン型 CNF を表面処理し、分散することにより、高耐久性で均一性の高い放電子材料を見出した。ソナック(株)社が本研究の技術を基に特許を出願し、実用化のための実証研究を産学連携で継続している。特に、新規に開発した高純度の極細 FMM 系 CNF は、CNF の欠点である均一さと明るさを克服し、CNT に匹敵できる物性を示した。高耐久性を生かした商品化が期待できる。

(12) 極細 CNF を高効率熱伝送材の開発: ナノ流体用 CNF: (持田・尹サブグループ)

熱伝送システムの革新的な材料としてナノ流体が関心を集めている。米国の S.U.S. Choi 博士が発見したナノ流体は、流体媒質の中に 1 重量%以下のナノ物質を添加・分散することにより、30%以上熱伝導度の向上が期待できる。図 6 に 3 種の極細 CNF の 0.5%分散によるナノ流体の分散状態とナノ流体の熱伝導性を示した。CNF は分散性を向上させるため、特別な表面酸化を行った。熱伝導性は、繊維が細かいほど高く、添加量と直線的な関係を示した。特に、モデル物質である、8nm 繊維径の CNT より 2 倍以上の熱伝導性を示し、実用化の可能性を示した。

A Novel Nanofiller for Nanofluid Applications

Small, Volume 3, Issue 7, Date: July 2, 2007, Pages: 1209-1215

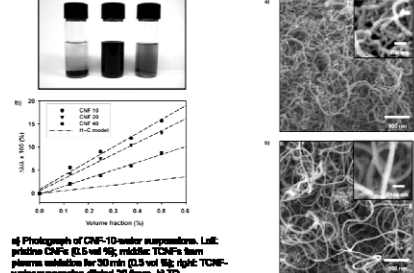


Fig. 1 Photograph of CNF-10-water suspensions. Left: pristine CNFs (0.5 vol %); middle: TCNFs (0.5 vol %) prepared by thermal treatment for 30 min (0.5 vol %); right: TCNF-water suspension (0.5 vol %). Fig. 2 SEM image of randomly oriented various lengths of CNF. The dashed line indicates the theoretical prediction for TC enhancement based on the Hamilton-Crosser (14) equation.

図 6 極細 CNF の分散によるナノ流体の形成と熱伝導特性 (Small, Volume 3, Issue 7, Date: July 2, 2007, Pages: 1209-1215)

(13) CNF の添加によるマグネシア煉瓦強度: (持田・尹 グループ)

高熱断熱材として使われているマグネシア煉瓦は、延伸率を保つために天然黒鉛類の炭素材を 1~5 重量%添加する。しかし、天然黒鉛の添加によって断熱性が悪くなり、延伸率を保ちながら断熱性を維持することが望まれる。こうした目的を達成するために、CNF 又は CNT を 1~5 重量%添加したマグネシア煉瓦を作り、その延伸率と強度の変化を調べた結果、顕著な効果が認められた。

今後の展望: CNF の PEMFC、DMFC 触媒担体としての実用化に向けた五ヵ年の研究成果は NEDO の基盤研究として継続する。CNF は、負極さらに関心の高い正極への利用が期待でき、企業との連携も開始しているが、燃料電池はコストの面から実用化の時期が遅れることが懸念される。ACF を用いる NOx 捕捉無害化は、JST 戦略的国際科学技術協力推進事業(日・中)(H19-22)の資金を得て清華大学と共同研究で北京の大気浄化への適用を検討する。PAN-CNF の試験については日本企業と連携して、フィルターとしての実用化を検討する。セラミックス、ゴム、リチウム電池負極材との複合材、水素化触媒担体としての応用については、企業との連携が開始しており実用を目指してほしい。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	3	61	35	69	55	60	29	1

新聞報道など

トピックス	サファイア基板の原子配列を用いてカーボンナノチューブの配向に成功		
報道日	2005年7月28日	掲載新聞名	日経ナノテク Web 版

論文発表は質量ともに十分であった。研究テーマが実用指向が多かったため、特許出願も活発であった。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

広範な物性値を持つ炭素ナノ繊維の大量合成技術をほぼ完成させ、その CNF の特徴を活かした広範な用途開発を進展させた。CNF の合成・構造解析を環境保全のための材料としての実用化することを目標とした。CNF のナノ構造解析を各種分析機器を総合的に適用し、ナノドメイン、ナノプレートの構造単位が存在を明確にできたことは学術的価値も高い。現在、材料構造を階層的に構造を規定し、それに基づく特性制御、さらに応用が材料研究のトレンドとなりつつあるが、その先鞭をつけた研究のひとつになっている。

これらの知見をもとに、省エネルギー材料、熱輸送、公害防止、電気エネルギー変換、貯蔵、電子放射材、グリーン合成、精製の分野で CNF の利用を積極的に試みて応用可能性を実証したことは、近い将来に戦略目標の環境負荷の低減に貢献するものと期待される。本チームは CNF の実用化を目指し、リチウムイオン電池への応用は電池メーカー、ゴムへの添加剤はタイヤメーカー、MgO の焼結体の強度向上のための添加では窯業メーカーとそれぞれ共同研究をしている。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	周 致霆	授与機関	化学関連支部合同九州大会	受賞年	2006年
賞の名称	優秀研究発表賞				
受賞者	宮前治広	授与機関	第四回ナノ学会	受賞年	2006年
賞の名称	Best Young Presenter Award				
受賞者	西尾倫子	授与機関	マイクロ波効果・応用国際シンポジウム	受賞年	2006年
賞の名称	日本電磁波エネルギー応用学会学生賞				

受賞者	品川直嗣	授与機関	Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection	受賞年	2006年
賞の名称	Award of Best Poster				
受賞者	松本貴生	授与機関	ナノ学会	受賞年	2005年
賞の名称	Best Young Presenter Award				
受賞者	吾郷 浩樹	授与機関	フラーレン・ナノチューブ学会	受賞年	2006年
賞の名称	第2回飯島賞				
受賞者	Yuki Nisihzawa , Masatoshi Kubokawa , Takeshi Tsuji , M. Tsuji	授与機関	第3回ナノ学会	受賞年	2004年
賞の名称	Outstanding Paper Award				

- ・「日-中 韓炭素会議」を主催し、研究の輪をアジア地区に広げた。

昇任・昇格など

- ・ユン (Seong-Ho Yoon) : 九州大学 助教授 教授