

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成 14 年度採択研究代表者

持田 勲

(九州大学産学連携センター 特任教授)

「表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能」

1. 研究実施の概要

炭素ナノ繊維(CNF)の多様な径、構造、表面構造に着目し、優れたエネルギー環境材料として実用化の基盤を構築し、関心の企業への技術移転、共同研究による産学間のフィードバック応答を円滑に進め、実用化・商業化に向けた課題を解決することを目指した。

その間、実用基礎としての特許、特に物質特許とその応用特許の重要性に注目し、CNFの微細構造を解明し、構造に基づく物性発現を重視した。つまりナノ材料の応用研究から、構造機能相関を常に念頭において求める機能を実現する構造とその誘導を試みた。こうしたアプローチによって次の成果をあげた。

- ① 多様な CNF の選択、大量合成の構築、多様な CNF サンプルの提供と合成法の技術移転、商業生産に向けた準備を始めた。
- ② CNF の微細構造を解明し、ナノロッド、ナノプレートから構成されていることを見出した。この微細構造把握に基づいた CNF を用いる FED 電子放射電極材の開発、触媒担体としての機能発現に成功した。
- ③ CNF の表面酸化によるメソ化、表面官能基の導入、炭素繊維や酸化物との複合材化し、CNF 複合機能材を提案した。この研究から高容量サイクル安定性の高いリチウムイオン電極材料を開発した。
- ④ こうした構造の多様な CNF の大量合成により、その応用研究を効果的に進めた。

その成果として

- (ア) Si 系粒子-CNF 系リチウムイオン電極材の開発。平成 18 年における商業化を目指している。
- (イ) ヘリングボーン CNF の複合による高輝度、長寿命の電子放射電極材料を開発、専門ベンチャーと共同研究開始に至っている。
- (ウ) 低温燃料電池の燃料極、空気極触媒担体としての CNF を評価、優れた性能を認めた。現実の極材料として総合的なアプローチが必要である。燃料電池メーカーを中心とするチーム研究への参画を進めている。
- (エ) 水素化脱水素化貴金属触媒担体としてのプレートレット CNF の優位性を見出している。水素貯蔵材料としての応用を視野に入れて、100-150℃で操作を探っている。

(オ) CNF を複合化活性炭素繊維により DeSOx 能の改善と向上を見出している。ナノパティキュレート捕捉を視野に入れて新規な大気環境保全機能を開発する。

2. 研究実施内容

当初目標の達成に向けて、①CNF 選択合成、大量合成、②微細構造解析、③表面改質・複合化、④応用について研究を組織的に実施し、以下のような研究成果を得ている。

①選択合成、大量合成

合成用触媒金属、合金、担体を選択し、フィード並びに反応温度を制御することで多様な CNF の選択的合成に成功している。この結果を基に縦型固定床反応器を設計・製造し、これにより、最大 100g/バッチの CNF 製造を行い、サンプルの提供を実施している。さらに加圧反応器により最大 400g/バッチの反応器を設計、年度内の稼働を計画している。これらの装置を用いて、CNF 複合材の合成も実施している。この反応器の写真を図 1 に示す。こうした技術並びに合成装置について、トヨタ、松下電池工業(株)に技術移転し、さらに丸善石油化学の商業生産開始に向けて秘密保持契約を締結した。

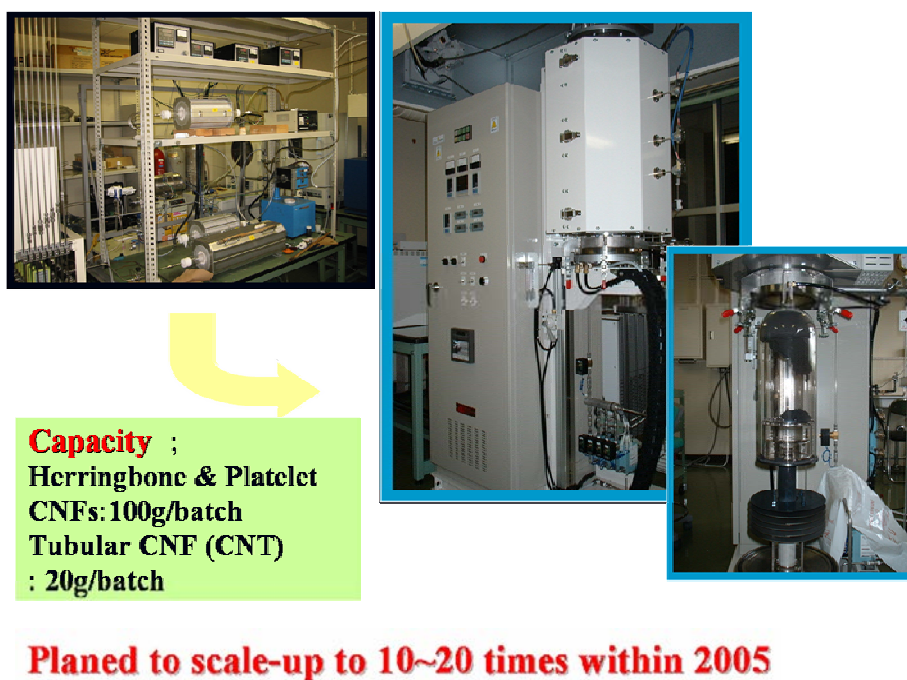


図 1 九州大学の CNF 大量製造装置

②微細構造解析

SEM、TEM、STM、ラマン等を駆使して CNF の微細構造を解析した。ナノロッド、ナノプレート集合体であることを明らかにした。その STM の像を図 2 に示す。プレートレット型、ヘリングボーン型、チューブ型 CNF のいずれもがこれらのナノ単位素の集合形式により構

造的差異を示していることを明らかにした。さらにこうした構造が金属担持の初期に強く影響することも認めている。そうした微細構造の認識に立って、応用を考えるべきであることを強調した。

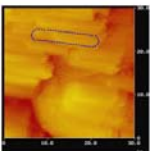
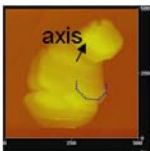
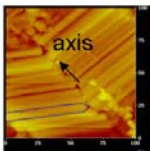
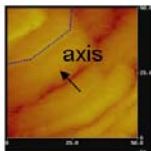
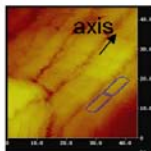
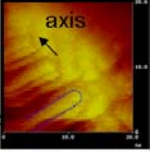
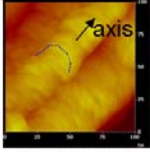
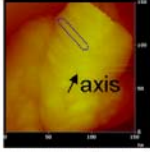
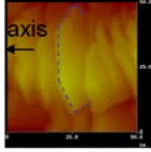
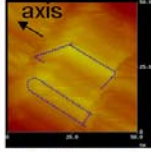
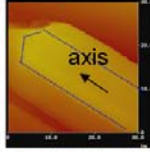
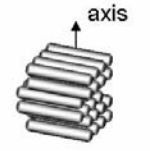
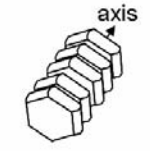
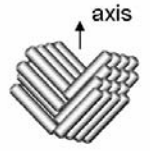
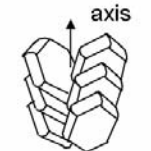
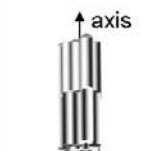
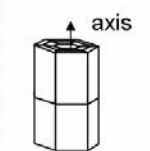
		Platelet CNF		Herringbone CNF		Tubular CNF	
		Nano-Rod	Nano-Plate	Nano-Rod	Nano-Plate	Nano-Rod	Nano-Plate
STM images	As-prepared						
	Graphitize						
Models							

図 2. 炭素ナノ繊維の STM 像と構造モデル

③CNF 表面改質、複合化

CNF の表面酸化による酸素官能基、メソ気孔の導入および炭素繊維、活性炭素繊維、酸化物、Si 系粒子との複合を実施した。CNF の利用拡大、性能向上に有効な手法である。貴金属の高分散担持法も開発している。

④応用

(ア) 燃料電池

PMFC 空気極、DMFC 燃料極の担体としての性能を調べ、優れた機能が期待できることを明らかにした。DMFC については半電池、単電池性能の比較から、触媒作用におけるプロトン導電体との相互作用の確保の重要性を見出した。極細 H-CNF およびメソ気孔 H-CNF 担体利用と各々触媒担持の改善およびプロトン伝導体との適合を共同研究によって解決することを目指している。一方、空気極における性能を公表し、高い評価を受けた。空気極については長寿命担体が求められていることから、黒鉛化性の優れた CNF に関心がもたれ始めている。燃料電池メーカーを含めた総合研究チームへの参画が必要な時期と判断している。

(イ) FED 電子放射極

CNF の微細構造解析から、電子放射材として多数の発光点、高電導性、および高分散性優れた機能を保持しながら長寿命の CNF が設計、調製でき、高輝度、均一発光、及び

低消費電力型 FED 用 CNF が確保できた。更に、物性の強化と最適化を向けてソナックと共同研究を開始している。今後、資金支援について交渉する。図 3 には電極構造による発光状況を示した。

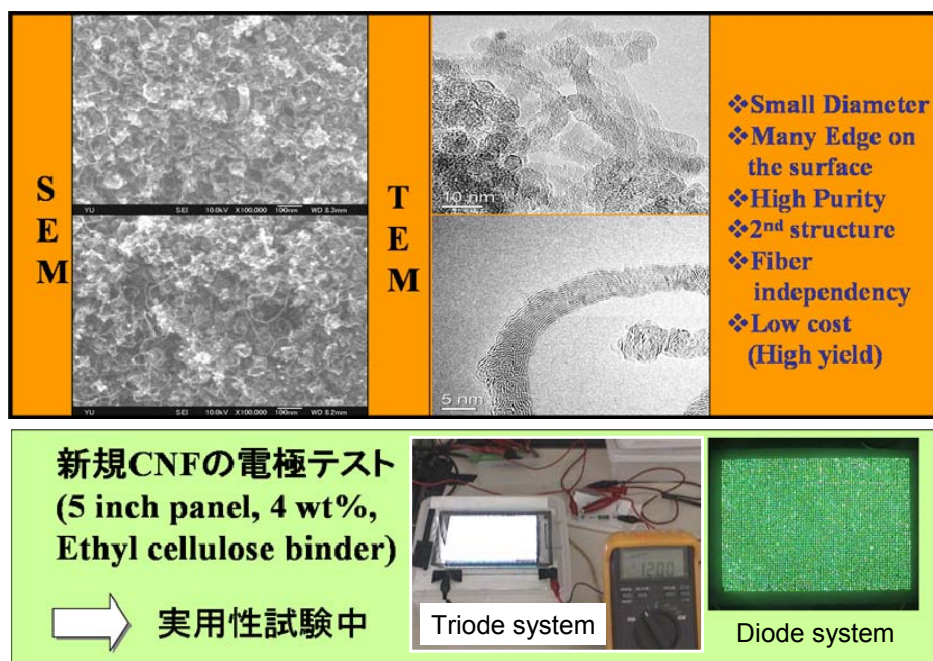


図 3 CNF を電極材として用いた FE 電極構造による発光状況

(ウ) リチウムイオン電池負極材

高容量の Si 系粒子に CNF を複合し、難題であったサイクル安定性を解決、実用材料としての性能がクリアーできた。来年における実用電池への搭載を目指して多方面からの研究を共同して進めている。更に優れた性能の実現を究明している。

(エ) 触媒と触媒担体機能の解明

● SO_x、水及びシックハウスガスの捕捉除去

CNF を活性炭素繊維上に成長した CNF-ACF の複合材を調製し、既存の ACF に比べて、DeSO_x 性能の向上に成功している。触媒前駆体の選択により ACF の表面積を維持しながら均一成長ができ、ACF の表面特性の調整に成功した。今後、DeSO_x 活性向上に加えてナノパティキュレーターの捕捉機能も期待している。2 年以内の実用化を目指している。

シックハウスガス及び水の急速吸着研究も行い、最適な気孔サイズと壁面の組成を定める基礎が確立しつつある。

● 水素化脱水素化触媒

ルテニウムカルボニル錯体を用いることで、CNF 上に単に加熱するだけで Ru 微粒子を担持することに成功し、得られた Ru/CNF が芳香族化合物の環水素化触媒能を有することを見出した。その際、プレートレット構造が最も安定かつ再現性よくグラフェンシ

ート表面のエッジ部分に Ru 金属を担持することを明らかにした。これらの結果は、低原子価有機金属錯体を用いた担持において、プレートレット型 CNF が有効であることが示唆され、他の金属種を用いた、高分散かつ粒子径の整った金属担持 CNF 触媒の合成へと展開できるものとする。一方、触媒反応に於いては、CNF が軽い粉末であるため、実験室レベルでの触媒除去はる過で容易に行えるものの、大量合成や回収・再利用を行うには、その新たな手法を確立する必要がある。現在、CNF 担持ルテニウム触媒を反応液相に保持し、生成物を液-液 2 相系反応による分離・再利用法の確立を行っており、これが達成されれば、高活性かつ再利用可能な、金属の溶出のないグリーン触媒反応系になると共に、CNF 触媒の新たな固定化法へと応用可能であるとする。

- CNF 担体触媒による石油の超高深度脱硫研究

CNF 担体触媒による石油の超高深度脱硫研究は、3 種の異なった組織を持つ CNF 担持触媒による軽油の超高深度脱硫を行い、チューブラー CNF が高い脱硫性能を示すことがわかった。更に多種の石油に対して適用できる担体として CNF をプレートにし、高い表面積を持つモリブデン酸化物のナノチェーンの合成に成功し、現在モリブデン硫化物 (MoS) ナノチェーンの合成工程を試している。こうした表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の MoS のナノチェーンの製造が成功すれば、革新的性能を持つ脱硫触媒の製造が可能である。

- 吸着材マイクロリアクター充填床

水の吸・脱着能及びマイクロリアクター反応器の充填材としての利用を進めている。現在、急速吸脱着に最適な活性炭の選択と改質のための基礎研究を行っている。実現すれば調湿、ヒートポンプ材の省エネルギー材料として期待できる。

- バイオケミカルへの利用

九州大学医学部公衆衛生研究室と共同で、繊維状ナノ炭素の身体に対する安全性について調査を細々と実施している。多様な CNF の身体に対する安全性の確保は必須である。

微生物、菌、遺伝子などとの相互作用の解明は、応用において重要であるが、現時点での着手あるいはナノバイオ研究の共同はまだできていない。

3. 研究実施体制

「機能研」グループ持田サブグループ

①研究分担グループ長：持田 勲（九州大学産学連携センター、特任教授）

②研究項目：

- メゾポラス炭素ナノ繊維を利用した DMFC 負極、正極触媒の開発、貴金属の担持量の 40% 低減実現
- 新規超深度脱流用触媒の開発-ナノチェーン応用
- 触媒金属担持の炭素ナノ繊維表面の観察と金属構造とナノ繊維表面の関連機構解

明（継続）

- CNFの水分吸着特性の検討（継続）
- CNF複合体を利用したシックハウスガスの高度除去

「機能研」グループ辻サブグループ

①研究分担グループ長：辻 正治（九州大学先導化学物質研究所、教授）

②研究項目：超微粒金属粒子の新規合成と担持法開発

- － 昨年度の結果に基づき、金、銀、白金の超微細粒子または繊維状を合成し、Herringbone 組織の炭素ナノ繊維上の担持特性を調べる。
- － 昨年度の結果に基づき、金、銀、白金の超微細粒子または繊維状を合成し、金属触媒の形状・サイズと特定触媒機能との関連性を調べる。

「機能研」グループ光来サブグループ

①研究分担グループ長：光来 要三（九州大学先導物質化学研究所、助教授）

②研究項目：

- CNF/ACF複合体の高温DeSOx特性強化のためのCNF被服量の最適化（継続）
- ACFの酸化または水素化による表面構造の最適化（継続）
- 実用化向けの最終調整

「機能研」グループティーマンサブグループ

①研究分担グループ長：ティーマン ティース（九州大学先導化学物質研究所、助教授）

②研究項目：CNF 担持水素化触媒の開発(金属担持)

- － CNF 担持水素化触媒の合成と最適化を行い、水素化グリーン有機単位反応開発の研究を行う。
- － 上記の研究の最適化のために、炭素ナノ繊維の表面処理・官能基の導入、または特定金属担持法の開発を行う。

「機能研」グループ本山サブグループ

①研究分担グループ長：本山 幸弘（九州大学先導物質化学研究所、助教授）

②研究項目：

- 超音波を利用した新規ナノ金属微粒子担持CNF製造システムの構築
- 水素化反応を用いた触媒評価
- 表面改質による分離・回収システムの確立と選択的反応への展開

「機能研」グループ尹サブグループ

①研究分担グループ長：尹 聖昊（九州大学先導化学物質研究所、助教授）

②研究項目：

- CNFサンプルの大量提供。
- メゾポラス炭素ナノ繊維の調製及び気孔サイズの調整。
- ナノチェーンの調製及び単位粒子の組成、大きさの制御。

「九大物質研」グループ佐々木サブグループ

①研究分担グループ長：佐々木 一成（九州大学大学院総合理工学研究院、教授）

②研究項目：当研究グループにおいては、平成 16 年度に、本 CREST で開発された炭素ナノ繊維に担持された電極触媒を用いた固体高分子形燃料電池セルの作製に成功し、発電を実証した。この成果を踏まえて、結晶構造依存性の解明などの詳細な触媒活性や電気化学特性の測定評価を行うとともに、電池セルの高性能化を目指した応用研究を加速する。

- 結晶構造の異なる炭素ナノ繊維を用いた燃料電池電極触媒の詳細な触媒活性の測定評価と結晶構造依存性の解明
- 燃料電池電極触媒における触媒微粒子の担持状態の解析
- 結晶構造の異なる炭素ナノ繊維担持電極触媒の電気化学特性の測定評価
- 炭素ナノ繊維担持電極触媒を用いた固体高分子形燃料電池の高性能化

「産総研」グループ横川サブグループ

①研究分担グループ長：横川 清志（産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
水素脆化評価研究グループ、グループ長）

②研究項目：

- 炭素ナノ繊維の基本単位構造の特定と3次元構造モデル確定（継続）
- メゾポラス炭素ナノ繊維の構造特定
- ナノチェーンの構造研究
- 触媒金属担持の炭素ナノ繊維表面の観察と金属構造とナノ繊維表面の関連機構解明（継続）

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- T. Tsuji, T. Higuchi, and M. Tsuji "Laser-induced structural conversions of silver nanoparticles in water - Formation of nanorods and nanoprisms -" Chemistry Letters, **34**, No. 4, 476-477 (2005).
- T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji "Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: Influence of solvent on composition of prepared nanoparticles" Applied Surface Science, **243**, No. 1-4, 216-221 (2005).

- H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji "CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy" *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 20, 10035-10041 (2005).
- H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, and M. Tsuji "Growth of single-wall carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface" *Chem. Phys. Lett.*, **408**, No. 4-6, 433-438 (2005).
- 辻 正治, 橋本昌幸, 西澤 幸, 久保川雅俊, 松本貴生, 宮前治広, 辻 剛志, 引野幸枝, 尹 聖昊, 持田 勲 "マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御" 九州大学大学院総合理工学報告, **27**, No. 2. pp. 219-228 (2005).
- M. Tsuji, N. Miyamae, K. Matsumoto, S. Hikino, and T. Tsuji "Rapid formation of novel Au core-Ag shell nanostructures by a microwave-polyol method" *Chemistry Letters*, **34**, No. 11, 1518-1519 (2005).
- 吾郷浩樹 "単層カーボンナノチューブの集積化成長と構造制御" ナノ学会誌, **4**, No. 1, 9-15 (2005).
- M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji, and H. Kawazumi "Rapid synthesis of gold nanostructures by a microwave-polyol method with the assistance of C_n TAB ($n = 10, 12, 14, 16$) or C_{16} PC" *Materials Letters*, **59**, No. 29-30, 3856-3860 (2005).
- M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, M. Kubokawa, N. Miyamae, and T. Tsuji "Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method" *Materials Letters*, **60**, No. 6, 834-838 (2006).
- Seong-Ho Yoon, Seongyop Lim, Seong-hwa Hong, Wenming Qiao, D. Duayne Whitehurst, Isao Mochida, Bei An and Kiyoshi Yokogawa, "A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers" *Carbon*, **43**, 1828-1838 (2005)
- Song Y, Qiao WR, Yoon SH, Mochida I, "Toluene adsorption on various activated carbons with different pore structures", *NEW CARBON MATERIALS* **20** (4): 294-298 DEC(2005)
- Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida "Activation of coal tar derived needle coke with K_2CO_3 into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor", *Carbon* Volume 43, Issue 14, 2960-2967 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 3 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)