

「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」

平成 14 年度採択研究代表者

木島 剛

(宮崎大学工学部 教授)

「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」

1. 研究実施の概要

ナノチューブ材料は、骨格成分固有の特性に加えて、極微サイズ特有の物性、物質輸送・分離・貯蔵機能、細孔の内外壁の役割分担機能など、多彩な機能の発現が期待できる。本研究では、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に基づく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の創製技術を確認するとともに、これら新規素材を燃料電池用触媒と電解質ならびに電気二重層キャパシタに応用し、性能の飛躍的向上を図ることをねらいとしている。

今年度においては、先に見いだしたスポンジ状白金ナノ粒子は、3D 複合液晶系で特異的に生成し、幅 $\sim 1\text{nm}$ の網状溝という特徴ある構造を有するナノシート単結晶（白金ナノグループと命名）であることが明確になった。これを担持したカーボンの高い酸素還元活性にはグループ状白金特有の露出結晶面の関与が認められ、酸素還元活性を大きく低下させることなくイリジウムと合金化できることもわかった。さらに、2D および 3D 液晶場では鋳型成分が白金のチューブ状あるいはシート状成長を促すキャッピング剤としても機能していることを明らかにするとともに、イオン性 2D 液晶の反応場として新規の白金ナノ粒子を合成した。鋳型法によりレゾルシノール系高分子ナノチューブ、ナノワイヤおよびナノスフィアを合成し、形態を保持したままカーボンへ変換することにも成功した。新規複合系液晶の構造安定性、積層型キャパシタ材料としてのカーボンブラックの内部電荷分布に関する新たな知見も得られた。

2. 研究実施内容

1) 白金ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

(1) 白金ナノグループ（網状溝をもつシート状単結晶ナノ粒子）の合成

前年度に引き続き、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween}60/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:1:60) ヘキサゴナル液晶の水素化ホウ素ナトリウム (SBH) 還元系について検討した。その結果、生成物は、幅 $\sim 2.6\text{nm}$ の骨格と幅 $\sim 1\text{nm}$ の網状の溝（ナノグループ）からなる厚さ $\sim 3.5\text{nm}$ 、直径 $50\sim 60\text{nm}$ の白金ナノシートで、しかも幅 0.23nm (111 面間隔に相当) の格子縞を与える単結晶質ナノ構造体であることが判明し、白金ナノグループ (nanogroove-network structured platinum) と命名した (図 1)。これに対して、Tween60 単独系では類似形態の多結晶ナノシート、 C_{12}EO_9 単独系では白金微粒子の凝集体が生成することがわかった。いずれの系でも還元過程で多量に生

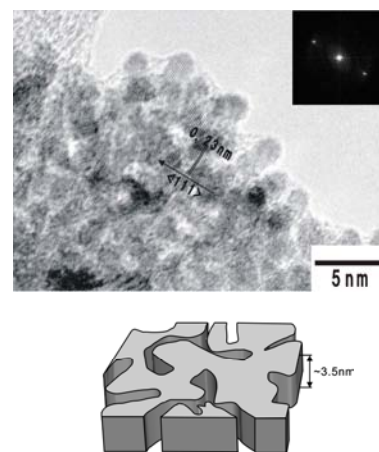


図 1 白金ナノグループの HRTEM 像と構造モデル

成する H^+ による Tween60 の分解が進むが (IR 分析)、複合系では分解成分と $C_{12}EO_9$ との複合効果により、網状溝構造をもち、しかも原子が単結晶として規則的に配列した白金シートが形成されるものと考えられる。

(2) 二次元液晶上での白金ナノ粒子の生成と AFM による直接観察

前年度、 $C_{12}EO_9$ /Tween60 系界面活性剤二次元液晶を反応場とする白金塩の還元により、報告例のない単結晶質白金ナノシート (厚さ: $3.5 \pm 1 \text{ nm}$ 、大きさ数百 nm) の合成に成功した。本年度は、白金ナノシートの生成機構を解明するため、反応条件 (還元温度、還元剤の種類、白金塩濃度、ポリオキシエチレン鎖 (PEO) の鎖長・分岐構造、固体基板の種類) を変えて白金のシート状成長に及ぼす影響を調べた。その結果、半円筒ミセル二次元液晶を反応場とする白金ナノシートの形成には、① 二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 (図 2 A)、② 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 (図 2 B)、③ ヒドラジンと Tween60 との反応によってできたヒドラジドの白金表面への特異吸着に起因する Capping 効果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 (図 2 C) の 3 つが関与していることが明らかになった。さらに、HOPG 基板の半円筒ミセル上に生成した白金ナノシートが、バルク融点 (1769°C) よりもはるかに低い室温で自発的に動いて融合し、より大きなシートに成長する過程を直接観察することに初めて成功した (図 3)。このような白金の低温融合は、ナノシート端の表面エネルギーが極めて高いことに起因するものと考えられる。

非イオン/陽イオン複合界面活性剤系からなる半円筒ミセルの二次元液晶を反応場とする白金ナノチューブの合成も試みた。その結果、ナノチューブは得られなかったが、グラファイト基板上、極めて少量の白金塩を原料としてディスク状、棒状、ネックレス状形態を有する超薄膜状白金粒子 (厚さ: $2 \sim 5 \text{ nm}$ 程度) が得られることを見いだした。さらに、本手法を用いると半円筒ミセルの規則配列に対応した基板上での超薄膜白金粒子の配列制御が可能である。

(3) 液晶系における白金ナノチューブ・ナノシートの生成条件

二次元液晶系と 3 次元 (バルク) 液晶系における白金塩の還元に関するこれまでの結果を総合すると、白金粒子の形態が鋳型液晶の構造と構成成分としての Tween60 の有無及び還元剤の組成に依存することが明らかになった (図 4)。すなわち、ヒドラジン (N_2H_4) で還元すると、Tween60 系二次元液晶では白金ナノシートが生成するのに対して、Tween60 を含む複合系 3 次元 (バルク) 液晶ではシートが巻いたチューブ状構造体が生成し、一

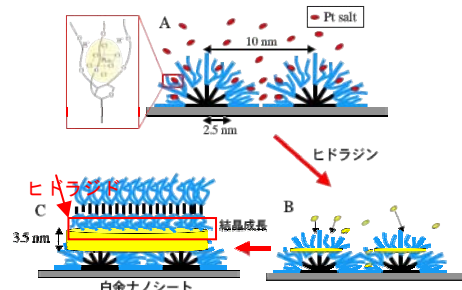


図2 白金ナノシートの形成機構

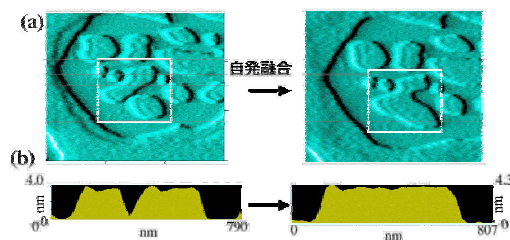


図3 (a) 白金ナノシートの室温融合過程の AFM による直接観察。(b) ナノシート片の融合前後の AFM 断面図。

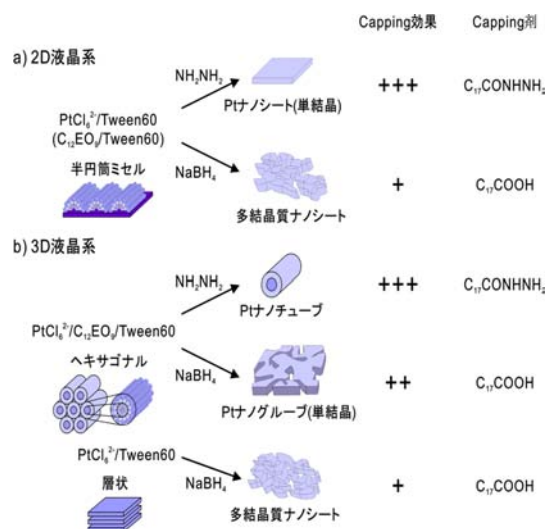


図4 2D および 3D 液晶系での白金ナノ構造体の生成スキーム

方、水素化ホウ素ナトリウム (SBH) 還元の場合は、2次元液晶とTween60単独系3次元(バルク)層状液晶ではシート状多結晶体が得られ、3次元複合系ではナノグループ構造をもつ単結晶シートが生成することが判明した。

このような形態の違いは、還元剤である N_2H_4 あるいはSBHとTween60との反応によって生じたヒドラジドもしくはカルボン酸が白金粒子に吸着することによって発現するCapping効果と液晶の鋳型効果に起因するものと考えられ、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を示している。

2) グループ状白金の合金化と酸素還元活性の評価

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カーボン担持試料について、XRDパターンのPt(111)とIr(111)ピークから求めたd値をIr分率に対してプロットしたところ、d値はIr分率0-0.5の範囲で直線的に変化しており、ほぼ合金化していることがわかった。ついで、サイクリックボルタンメトリーにより、これら合金化試料の酸素還元

特性を測定したところ、図5に示すターフェルプロットが得られ、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、これまで報告しているグループ状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までは単調に酸素還元活性が低下するのに対し、Pt:Ir=7:3で特異的に高い活性を示し、それ以上では再び活性が低下することがわかった(図6)。これまで、Pt:Ir=7:3の合金が特異な物性を示すことは燃料電池電極触媒の分野ではほとんど報告されていないが、この組成付近で水蒸気による触媒活性の低下が妨げられるとの報告もあり、さらに詳細な検討が必要である。

3) 高分子電解質ナノチューブ・ナノ構造体の合成に関する研究

昨年度に引き続き、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を鋳型とするレゾルシノール(R)とホルムアルデヒド(F)との重合反応による熱硬化性RFポリマーのナノ構造化と炭素への変換について詳しく検討した。その結果、反応混合物へのNaOH添加量の増加につれて、生成するRFポリマー/CTAコンポジットの形態が直径約250nmの単分散球状粒子からロッド状粒子へと変化し、さらにトリメチルベンゼン(TMB)を添加すると直径約80nmのほぼ均一なワイヤー状粒子が生成することを見いだした(図.7)。このようなコンポジットの形態変化は、重合体と界面活性剤との相互作用に基づく鋳型効果によるものであり、条件を変えれば

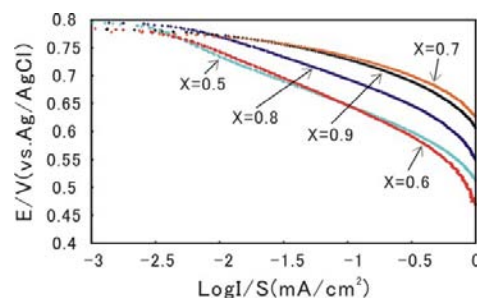


図5 各試料の酸素還元ターフェルプロット

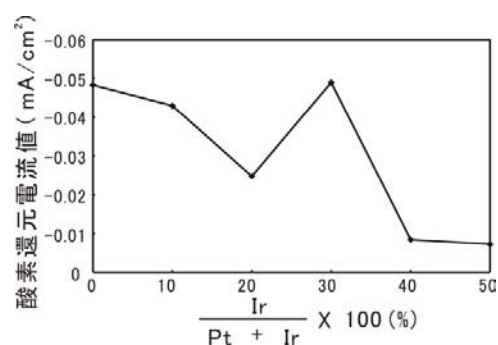


図6 0.75Vにおける酸素還元電流値のIr分率依存性

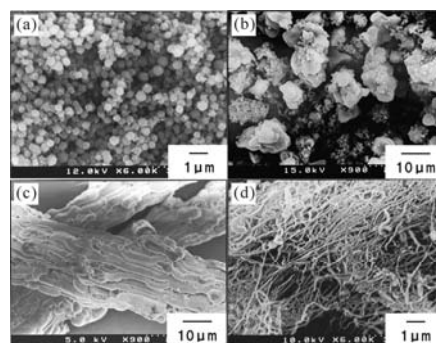


図7 RFポリマー/CTAコンポジットのSEM像 (a) x=0.25, (b) x=0.5, (c) x=1.0, (d) x=0.25 (TMB添加) (R:F:CTAB:NaOH:H₂O=2:4:1:x:360)

より微細な形態制御を実現できる可能性がある。さらに、得られた高分子コンポジットは、窒素中焼成によりその形態をほぼ維持したまま、カーボンへ変換できることもわかった。

4) 大容量電気二重層キャパシタの評価法の開発

容量電気二重層キャパシタの開発を効果的に進めるためには、電荷の蓄積状態を解明する必要があるが、これまで国内外を通じてその評価法は開発されていない。そこで、我々はパルス静電応力法に着目し、これを電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布の計測に応用することを考えた。その結果、図 8 に示すように、電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布の状態を鮮明に観察でき、パルス静電応力法が静電容量の評価方法として有効であることを明らかにした。

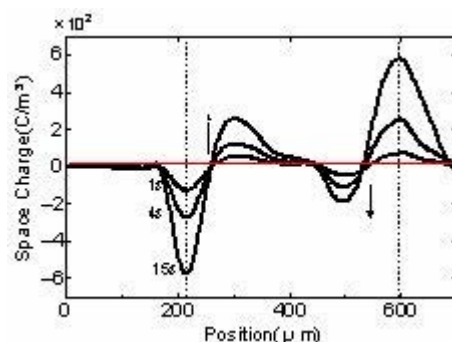


図 8 キャパシタ内部の空間電荷分布

3. 研究実施体制

「ナノチューブ合成・燃料電池応用」グループ

①研究分担グループ長：木島 剛（宮崎大学、教授）

②研究項目：

- (1) 貴金属ナノチューブの合成及び複合鋳型法による新材料創製に関する研究
- (2) 燃料電池用白金族ナノチューブ担持電極の開発に関する研究
- (3) 高分子ナノチューブの合成と燃料電池用電解質の開発に関する研究

「液晶構造観察」グループ

①研究分担グループ長：川崎 英也（九州大学、助手）

②研究項目：

- (1) 界面活性剤液晶構造の直接観察に関する研究
- (2) 二次元液晶を反応場とする白金の還元

「大容量電気二重層キャパシタ開発・燃料電池評価」グループ

①研究分担グループ長：大坪 昌久（宮崎大学、教授）

②研究項目：

- (1) 大容量電気二重層キャパシタの開発
- (2) 燃料電池の性能評価

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. Kawasaki, H. Takahashi, H. Kawasaki, Y. Niidome, S. Yamada, “Size-growth of gold nanospheres induced by the pulsed-laser irradiation of polycation-gold nanoparticle aggregates”, “ポリカチオンー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).
- 田島 大輔, 平田 優心, 大坪 昌久, 成 烈汝, 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.

- 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.
- 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.
- M. Uota, H. Arakawa, N. Kitamura, T. Yoshimura, J. Tanaka, T. Kijima, “Synthesis of high surface area hydroxypaite nanoparticles by mixed surfactant-mediated approach”, *Langmuir*, 21, 4724-4728 (2005).
- Y. Ono, H. Kawasaki, M. Annaka, H. Maeda, “Effects of micelle-to-vesicle transitions on the degree of counterion binding”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 685-693 (2005).
- H. Kawasaki, A. Sasaki, T. Kawashima, S. Sasaki, R. Kakehashi, I. Yamashita, K. Fukada, T. Kato, H. Maeda, “Protonation-induced structural change of lyotropic liquid crystals in oleyl- and alkyldimethylamine oxides/water systems”, *Langmuir*, 21, 5731-5737 (2005).
- M. Kugishima, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, “Development of SnO₂-based gas sensor sensitive to dilute ethylene oxide in air”, *Sensors and Actuators B*, 108, 130-133 (2005).
- Y. Miyachi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, “Improvement of warming-up characteristics of potentiometric CO₂ sensor by using solidreference counter electrode”, *Sensors and Actuators B*, 108, 364-367 (2005).
- H. S. Cho, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, “Behavior of oxygen concentration cells using BiCuVO_x oxide-ion conductor”, *Sensors and Actuators B*, 108, 335-340 (2005).
- H. S. Cho, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, “Preparation of BiMeVO_x (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behavior of their oxygen concentration cells”, *Sensors and Actuators B*, 109, 307-314 (2005).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- H. Takahashi, Y. Niidome, T. Niidome, K. Kaneko, H. Kawasaki, S. Yamada, “Modification of gold nanorods using phosphatidylcholine to reduce cytotoxicity”, *Langmuir*, 22,2 (2006).
- 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 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 6 件 (CREST 研究期間累積件数 : 14 件)