

「エネルギーの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

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立し、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、先に創製した白金ナノグループが高い熱安定性をもつことを明らかにすると共に、そのカーボン担持体をカソード触媒とする膜電極接合体(MEA)が比較的高い発電特性を示すことを確認した。複合液晶/C系ならびに新規発掘の Tween80 ヘキサゴナル液晶系の還元により、各々 3D 架橋ナノワイヤ状白金とナノポケットをもつ白金単結晶ナノシートを創製し、いずれも良好な酸素還元活性を示すことを見いだした。鋳型成分の Tween60 が 4 成分から成ることを明らかにし、イオン液体を用いて厚さ数十 nm、大きさ数百 μm の金ナノプレートの大量合成にも成功した。一方、高分子・カーボン系については、前年度に開発した鋳型法を発展させ、新たにレゾルシノール系高分子を前駆体とする単分散のカーボンナノワイヤおよびナノスフィア、ならびに $3400\text{m}^2/\text{g}$ 超の高表面積ナノカーボンの合成に成功した。さらに、カーボンナノワイヤを電極とする電気二重層キャパシタ単セルを作製し、静電容量を評価した。

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) 白金ナノグループの熱安定性

$\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween60}$ 系液晶を鋳型として得られる白金ナノグループは、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 $50\sim 60\text{nm}$ の単結晶質白金ナノシートである。本年度はその構造特性を調べるため、 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体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(Fig. 1)。ナノグレイン界面の有無が構造の安定性の違いをもたらしていることがわかる。また、デンドライトは樹枝間隙の分布が広く、中心核から外へ向かって順次伸びていく樹枝状成長に特徴的なパターンを与えるのに対して、ナノグル

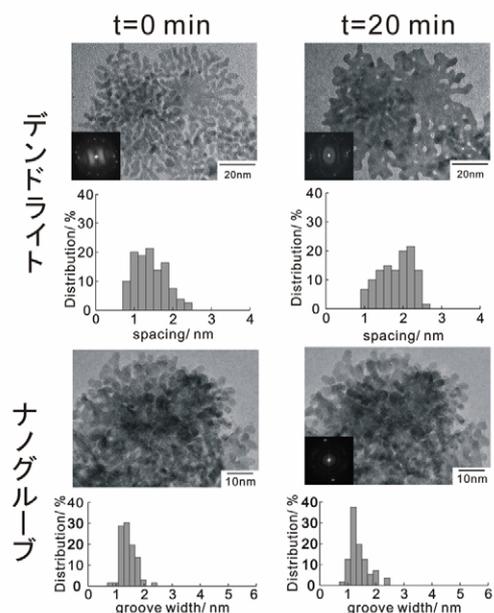


Fig. 1 電子線照射による白金ナノ粒子の形態と溝幅(間隙)分布の変化(t: 照射時間)

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。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。

(2) Tween 系液晶／カーボンの還元による 3D 架橋白金ナノワイヤの合成

カーボン上での Tween60 系低含水量液晶のヒドラジン還元により 3D 架橋白金ナノワイヤ (Fig. 2) が得られ、オレイル基を疎水鎖とする Tween80 系液晶の水素化ホウ素ナトリウム (SBH) 還元によって新規形態の白金単結晶ナノシートが生成することを見いだした。さらに、サイクリックボルタンメトリー (CV) より、カーボンに担持したこれらの Pt ナノ構造体は、高い酸素還元活性を示すことがわかった。また、Tween60 または Tween80 系液晶を鋳型とするナノグループ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の側面から流入した還元剤の様な等濃度層あるいは数層にまたがった枝別れ状の拡散路が含水量等の液晶組成に応じて形成され、そこを反応場として白金粒子が成長する機構 (single- or mixed-floor growth mode) を示唆している。

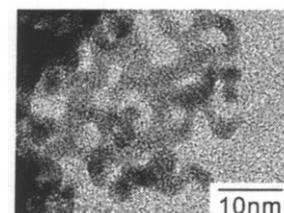


Fig. 2 3D 架橋白金ナノワイヤ

(3) 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 (関西大・川崎グループ)

本年度は、白金ナノチューブ、白金ナノグループの収率改善を行うために、鋳型成分である Tween60 の詳細な成分分析を質量分析法 (MALDI-MS) により行った。Tween60 のマススペクトルを詳細に解析すると、ほぼ同じエチレンオキシド (EO) 基数分布をもつ 4 種類存在することがわかった (type A = 800、B = 1500、C = 1750、D = 2000 付近に平均分子量をもつポリオキシエチレン系の界面活性剤)。Type C、D の成分が多い Tween60 の試料を用いた場合、白金ナノシートの収率の向上が見られた。さらに、2 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。

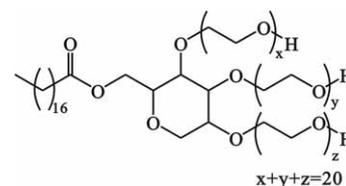


Fig. 3 Tween60 の分子構造

2. 白金ナノグループ担持カーボンの創製と電気化学特性評価

(1) 複合系および単独系試料の酸素還元活性

前年度は、カーボン含有 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}_{12}\text{EO}_9/\text{Tween60}/\text{H}_2\text{O}$ 液晶中の白金塩の SBH 還元で得られたグループ状白金ナノシート担持カーボンが電気化学的酸素還元反応に対して高い活性を示すことを見いだした。本年度は、界面活性剤成分を単独で用いた試料を合成し、その CV 挙動を複合系試料と比較した。その結果、これら 3 つの試料の電気化学的酸素還元活性は、複合系 $> \text{C}_{12}\text{EO}_9$ 系 $> \text{Tween60}$ 系の順であり、単独系はいずれも複合系よりも活性が低いことがわかった (Fig. 4)。単独系ではグループ状白金が認められないことから、高酸素還元活性の発現には、露出結晶面など担持白金の結晶学的特異性が関与していることが考えられる。実際、CV 測定した複合系試料の水素脱着波には、通常の白金微粒子を担持したカーボンに比べて、Pt (110) に起因すると考えられる脱離ピークの増強が認められた。

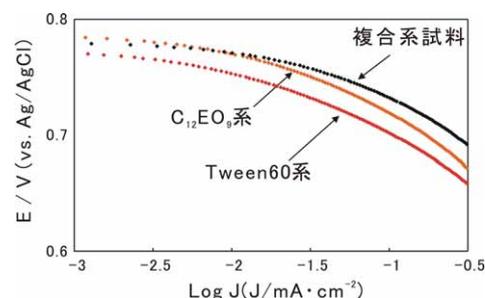


Fig. 4 各種試料の 2 酸素還元ターフェルプロット

(2) 回転ディスク電極 (RDE) による酸素還元反応機構の検討

高酸素還元活性を示す複合系試料について、酸素飽和電解液中での酸素還元反応を回転ディスク電極を用いて測定した。その結果、各電位における電流密度の逆数と回転速度の平方根の逆数との関係 (Levich-Koutecky プロット) は良好な直線関係を示し、そのほぼ一様な傾きから、当該電位域において、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示唆された。

(3) 膜電極接合体 (MEA) の作製と燃料電池発電特性

上記のグループ状白金ナノシート担持カーボンの固体高分子型燃料電池 (PEFC) への応用を図るため、プロトン導電性固体高分子 (Nafion)、触媒層および集電体としてのカーボンから成る膜電極接合体 (MEA) を作製した。ナフィオンを含む溶媒と電極触媒を混合・攪拌して得たペーストをカーボクロスまたはテフロン板にスクリーン印刷後、両側からカーボンペーパーで挟んでホットプレスし、MEA を得た。

電解質膜に Nafion115、アノード側の電極触媒に市販の

E-TEK (Pt 担持量 20 wt%)、酸素極側に市販電極触媒あるいは本研究の処方調製した種々の触媒を用いた場合の 70°C における I-V 特性を Fig. 5 に示す。このように、いずれの触媒を用いた場合も安定した特性が得られ、本研究で調製した触媒 (MK30wt%①) が最も高い出力密度を示すことがわかった。また、図中に示すように、白金の使用量としては 0.21mg/cm² 程度でも比較的高い特性が得られ、PEFC で問題となっている白金使用量の低減にも有効である可能性が示された。ただし、今回用いた触媒は、先に得られたグループ状試料に比べて酸素還元活性が劣っており、今後、グループ状白金ナノシート担持カーボンの合成法を確立し、PEFC のさらなる高性能化につなげることが課題である。

3. 高分子およびカーボンナノ材料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) との重合反応とで生成した熱硬化性 RF ポリマーを前駆体とするカーボンへの変換について詳しく検討した。

その結果、添加剤の NaOH とトリメチルベンゼンを含む反応混合物への tert-ブタノール (tBuOH) の添加量を加減することにより、高分子の焼成によって生成するカーボンの形態が、単分散のワイヤー状からスフィア状まで多様に変化することがわかった (Fig. 6a-c)。得られたカーボンは、窒素吸着等温線の測定から、いずれもミクロ多孔体であると同定された。合成条件の最適化で、カーボンナノスフィアの最密充填構造体と 1777m²/g の高比表面積値を持つワイヤー状カーボンも得られた (Fig. 6b, c)。このようなカーボンの形態変化は、前駆体となる RF 重合体、界面活性

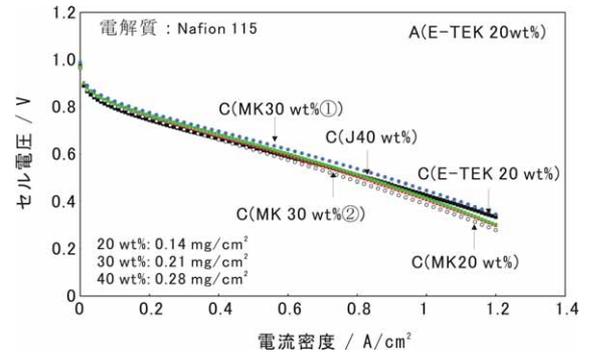


Fig. 5 種々の白金担持カーボンをカソード極に用いた MEA の I-V 特性 (ナフィオン 115 使用、70°C)

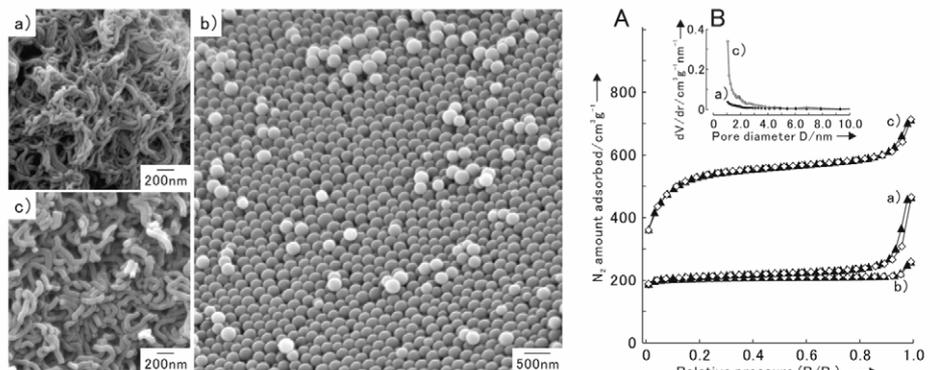
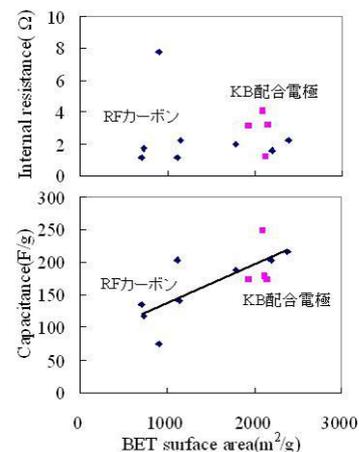


Fig. 6 各種ナノカーボンの SEM 像、窒素吸着等温線 (右 A) および細孔径分布 (右 B)

剤および各種添加剤との相互作用に基づく鑄型効果によるものであり、さらに条件を変えれば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。

4. 大容量電気二重層キャパシタの評価法の開発（大坪グループ）

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 5.4mol/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 Fig. 7 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 Ketjen Black (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、比表面積の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。



4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

〔国内論文〕

- 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).

〔国際論文〕

- 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, (2006).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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.
- 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).
- 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).
- 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, pp.5392-5395 (2007).
- 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).
- 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).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願:3件(CREST 研究期間累積件数:17 件)