

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655190

研究課題名(和文)グリーンナノ結晶複合体

研究課題名(英文)Green Nanocrystal Composites

研究代表者

大石 修治(OISHI, Shuji)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：50021027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高度に複合化した機能性ナノ結晶/ナノカーボンからなるグリーンナノ結晶複合体を作製し、次世代エネルギーデバイス応用をめざした。はじめに、フラックス育成した一次元CoO結晶表面を部分的に還元して金属サイトを形成したテンプレートを用いて、CVD法によりCNTを選択的成長させたマルチブランチ型1D-CoO/CNT複合体を作製することに成功した。引き続き、この技術を活用した二段階フラックスプロセスにて、花びら状の表面構造をもつVGCF表面にPtナノ結晶を直接成長させた高次複合体を合成した。また、PdやFe₂O₃ナノ結晶にも展開し、幅広いエネルギーデバイス応用の可能性を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Element strategy is one of the most important research themes. In this study, we have newly synthesized green nanocrystal composites, such as functional nanocrystal/nanocarbon materials applicable for next-generation energy devices. For example, multi-branched one-dimensional CoO/CNT nanocomposites were successfully prepared by using the flux-grown one-dimensional CoO crystals as a platform. In addition, Pt nanocrystal/VGCF nanocomposites having petal-like surface structures were successfully fabricated through two-step process, that is, flux surface modification and subsequent flux crystal growth. Furthermore, Pd nanocrystals (or Fe₂O₃ nanocrystals)/nanocarbon composites can be also prepared by applying the above mentioned approaches. We believe that newly-demonstrated flux technique will be one of the strong candidate technologies for fabrication of next-generation energy device materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料 フラックス法 ナノ結晶 マルチブランチ 元素戦略 触媒

1. 研究開始当初の背景

資源の乏しい我が国にとって、元素戦略は研究者が一丸となってソリューションを提案しなければならない喫緊の課題である。特に、白金をはじめとする希少金属(レアメタル)や希土類元素(レアアース)は、我々の最先端テクノロジーの最深部まで浸透している。レアメタル・レアアース代替(あるいは省資源化)が求められる材料はきわめて多岐にわたるため、さまざまな独創的提案が必要である。また、低環境負荷、安価、安全をキーワードにしたローテクものづくりに対する期待も増大している。本研究では、過飽和度の制御を利用して結晶を育成するフラックス法を活用し、ナノカーボン表面でのナノ結晶直接成長をデザインすることで、グリーン電池用高性能ナノ複合体を作製することをめざす。特に、カーボン材料表面で成長する結晶状態(結晶性、配向性など)を制御することで、その機能を最大限に引き出し、あるいは新機能を獲得し、レアメタル・レアアース代替(省資源)材料を実現する。

2. 研究の目的

本研究では、フラックス概念を応用したナノ結晶複合体作製を試みる(図1)。申請者は、多様な酸化物・非酸化物・金属などのフラックス結晶育成を実現している。たとえば、カーボンナノチューブ(CNT)を担体として、その表面にシート状ニッケル化合物系ナノ結晶を直接形成できることを見出した(図2)。この場合、容器に原料(結晶成分とフラックス)とCNTを充填し、大気雰囲気下で加熱するのみの極めて単純な方法(ローテク)で複合化を実現した。本研究の構想は、この研究成果に端を発している。ただし、なぜナノシートになるのか、CNT表面のどこで結晶核発生・成長するのかなど、ナノマテリアルを完全にはデザインできていない。しかし、図2からもわかるように、通常の結晶育成やCNT複合体作製では到底実現できない“高度にハイブリッドしたナノ結晶/CNT複合体”であることは容易に理解できる。このように、フラックス概念を導入したローテクで、他の手法では真似できないグリーンナノ複合体を容易に作製できることは、きわめて斬新なアイデアであると考えられる。また、このような単純な化学反応場を活用し、ナノ結晶成長を制御するためには、数々の高い障壁を越えな

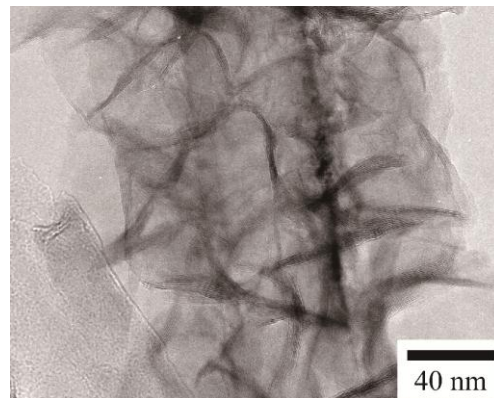


図2 Ni系ナノ結晶/CNT複合体

ればならない。通常のナノ粒子を作製する方法(ゾルゲル法、スプレーミスト法、共沈法など)では、ナノサイズ化した結晶を育成できても、その形態を自在に操ることはできない。一方、フラックス法では、結晶構造に起因する結晶そのものの形(自形という)を発現することが特長である。そのため、ナノカーボン表面での結晶核形成(結晶構成物質の吸脱着制御)を自在にコントロールできれば、グリーン電池として要求される材料特性を発現するナノ結晶表面を形成できる。高度に発達したものづくり技術(きわめて高価な装置や超特殊雰囲気など)を応用すれば、このような表面は創成できるだろう。しかし、本提案のように、ローテクでナノマテリアルデザインすることは、次世代のものづくりとしてきわめて斬新な手法である。

次世代に限らず、現代でもグリーン電池用レアメタル代替材料開発の要望はきわめて高い。通常のフラックス法では、高温結晶育成が前提であったため、さまざまな材料表面に結晶を担持することは困難であった。申請者は、H20~H22年度に実施した基盤研究Bにて、500℃以下の低温でエコデバイス用結晶を育成する技術を確認した。この技術を活用すれば、雰囲気制御することなく、カーボン材料表面にナノ結晶を直接形成できる。また、低温育成を可能にしたため、出発原料をインク化することでさまざまな物質表面に印刷法を応用して結晶層を形成する技術を開発した。この技術を活用すると、原料インクをパターニングすること、あるいは外部から供給するエネルギーを局所的に印加することで、領域選択的なナノ結晶成長も可能となる。これらフラックス概念を導入した高度ハイブリッドナノマテリアル創成プロセスの例はない。また、既存性能を凌駕できることや新規性能を獲得できることなど、グリーン電池材料としても比類ない成果となる可能性を秘めている。

3. 研究の方法

本研究では、ユニークなグリーンナノ複合体を低環境負荷プロセスにて作製する技術

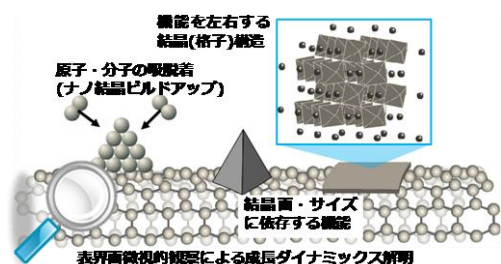


図1 グリーンナノ結晶複合体デザイン

を提案する。特に、フラックス概念を導入することで、超高品質なナノ結晶をカーボン表面に直接形成できる。また、ナノ結晶成長を自在にデザインすることで、レアメタル代替(省資源)材料となる高度グリーンナノ複合体を創成できる。平成 24 年度は、金属酸化物系(or 省白金)ナノ結晶をナノカーボン表面に直接形成する技術の確立に努める(課題 1)。さらに、結晶核形成を観察・制御し、ナノ結晶配向を試み、高機能化・新機能発現をはかる(課題 2)。平成 25 年度は、上記課題の継続とともに、学理の体系化を見据えた結晶成長メカニズムの解明(課題 3)を試みる。さらに、グリーン電池デバイスに応用し、各種電池性能結果を複合体作製にフィードバックして最適化をはかる(課題 4)。最終的には、脱レアメタル・レアアースに向けたナノマテリアルデザインを強力に推し進める(課題 5)。

4. 研究成果

本研究では、上述の課題 1~5 をクリアするために、後述する 2 つの実験を遂行した。はじめに、高アスペクト比の一次元酸化物ウイスカーと CNT を複合化させ、CNT/一次元酸化物複合体(以下、マルチブランチ型 CNT と省略)を作製した。特に、ウイスカー表面を部分的に還元して金属サイトを作製し、そこを核として個々の CNT が独立して成長するように条件を制御した。化学気相蒸着法(CVD)などで触媒金属上に成長した CNT は、通常、集合してバンドル構造を形成する。これらの CNT は互いに密着しているため、電界放出における静電遮蔽効果や比表面積の低下を引き起こす。マルチブランチ型 CNT はこれらの問題を解決し、CNT 本来の最大性能を引き出すことができると期待する。

まず、塩化物フラックス法による一次元 CoO 結晶を育成した。フラックスに LiCl および KCl の混合物を用い、Co 源には金属 Co 粉末を用いた。添加するカーボン材料には VGCF を用いた。Co 濃度 1 mol%となるように Co およびフラックスを秤量し、さらに VGCF を加え、乳鉢で乾式混合した。次に、その調合物をアルミナするつぼに充填し、ふたをして電気炉内に設置した。約 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で 700°C まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。その後、 $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 350°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。冷却後、るつぼを電気炉から取り出し、温水に浸けて固化したフラックスを溶解除去し、生成結晶を分離した。生成した一次元 CoO 結晶の SEM 画像を図 3 に示す。生成した結晶の平均直径は $1.2\ \mu\text{m}$ 、平均長さは $1.2\ \text{mm}$ であり、アスペクト比の大きな一次元結晶であった。次に、一次元結晶からの CNT 育成を試みた。Si 基板上に一次元 CoO 結晶をできる限り凝集しないようにのせ、それを管状炉内に設置した。 $0.5\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ の Ar ガス気流下で 850°C まで加熱し、その後、 H_2/Ar ガスに変更し、一次元 CoO 結晶を所定の時間還元した。還元反応終了後、 $2.5\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

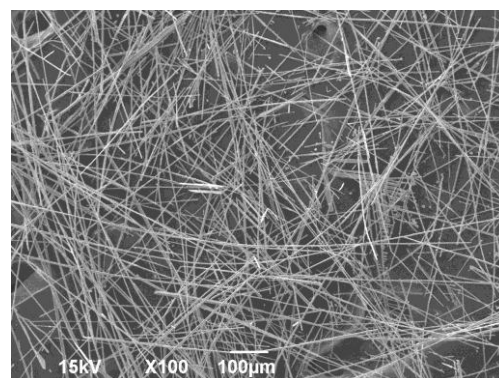


図 3 一次元 CoO 結晶の SEM 画像

の H_2/Ar ガスを用いてベンジルアミンを管状炉内に導入し、所定の条件で CVD を実施した。CVD 終了後、ベンジルアミンの導入を止め、 $0.5\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ の Ar ガスフローに変更して室温まで放冷した。Ar/ H_2 ガス気流下、 850°C で 10 min の熱 CVD を実施したときの一次元結晶の SEM 像を図 4 に示す。一次元結晶表面から CNT を成長させることができた。多くの CNT は一次元結晶の周辺に生成していた。しかし、CNT が凝集して生成した部分と、CNT が生成していない部分が存在し、結晶全体に均一に作製できなかった。また、一次元結晶が湾曲する現象も見られた。還元後の一次元結晶は湾曲していないため、CNT 生成時に湾曲したと考えられる。熱 CVD の時間を制御しても湾曲を防ぐことはできなかった。ラマンスペクトルでは、 $1350\ \text{cm}^{-1}$ の D バンドと $1580\ \text{cm}^{-1}$ の G バンドに起因するピークを確認した。その強度比 I_D/I_G は 0.86 であり、(文献値と比較すると)測定範囲に CNT が約 60%存在し、残りの 40%はアモルファスカーボンであると考えられる。なお、一般的に熱 CVD で得られる CNT は閉環しているが、本実験で得られた CNT は開環していた。これは前駆体酸化物に存在する酸素により CNT が燃焼したためと考える。

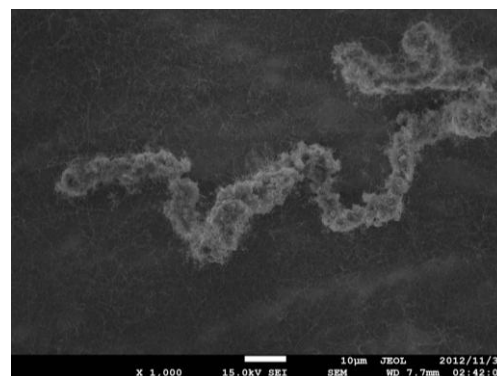


図 4 マルチブランチ型 CNT 複合体(湾曲)

さらに、一次元 CoO 結晶の湾曲の抑制および CNT の均一な生成を目指し、一次元結晶表面に SiO_x 粒子を担持した。 SiO_x は炭化水素に対する触媒能をもたないため、CNT の生成点を制御できる。CNT 生成を制御することで、CVD 時の一次元結晶の湾曲を抑制できると考

えた。5 min あるいは 10 min の還元後に、熱 CVD による CNT 形成を 10 min 実施した。還元時間 10 min のとき、一次元結晶から大量の CNT が生成し、 SiO_x 粒子未担持のときと同様に湾曲した。一方、還元時間 5 min のとき、一次元結晶の湾曲を比較的抑制(図 5)するとともに、CNT の凝集も抑制でき、比較的均一なマルチブランチ型複合体を作製できた。還元時間が短い場合、一次元結晶表面に存在する SiO_x 粒子によりその還元が抑制され、触媒として作用しない酸化物表面が幅広い領域で維持されたのであろう。

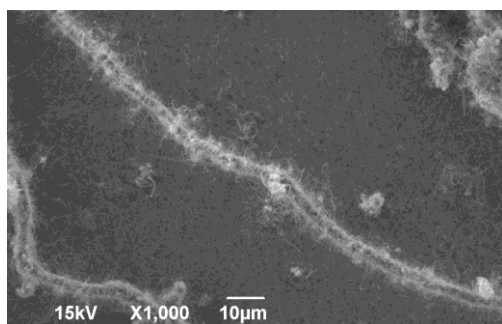


図 5 $\text{SiO}_x/\text{1D-CoO}$ から作製したマルチブランチ型 CNT 複合体

以上の結果、一次元 CoO 結晶表面を還元処理することで、その表面で CNT が成長することがわかった。特に、 SiO_x 層を CoO 結晶表面に形成することで、還元処理時の Co 生成を抑制(最適化)し、CVD 時の CNT 形成領域を制御することで、CoO の一次元形状を保持したマルチブランチ型 CNT 複合体を作製することに成功した。現在のところ、CNT の長さが数~10 μm 程度であり、ナノコンポジット材料としての可能性を秘める。例えば、電界放出用複合体として使用するためには、CNT をより伸長させる必要がある。今後もデバイス用途に応じた材料設計(成長条件探索)を継続する。

次に、ナノカーボンマテリアル表面を改質し、そこにさまざまなナノ結晶を成長させ、ユニークな複合体を作製することを目指した(上述の複合体とは逆の発想)。まず、カーボンファイバー(VGCF)表面への官能基の導入を試みた。フラックスとして KNO_3 と LiNO_3 の混合物を、分散剤としてカテキン含有溶液を用い、VGCF とともに乾式混合した。この出発原料をるつぽに入れ、電気炉にて 300°C で 15 h 加熱した。室温まで冷却した後、残存するフラックスを溶解除去し、VGCF を取り出した。図 6 に、フラックス処理後の VGCF の STEM 像を示す。フラックス処理前後で滑らかな表面を維持していた(前後での変化は見られない)。表面改質前後の XRD パターンを評価したところ、層間距離が約 0.14 nm 増大していた(回折線のシフトより算出)。また、XPS 分析では、C-O や C=O などの酸素含有官能基に起因するピークが大幅に増大することがわかった。ラマンスペクトルでは、 I_D/I_G 強度比

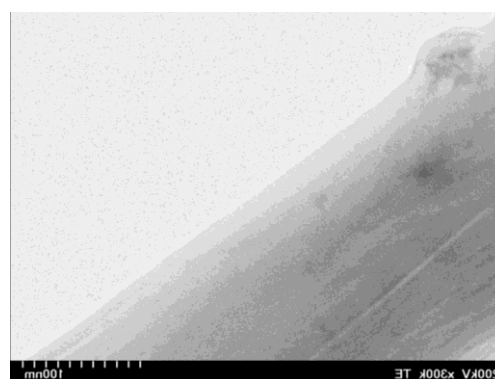


図 6 フラックス処理した VGCF 表面

が増大する様子も見られた。これらの結果から、VGCF 表面にナノ結晶の核形成拠点となりうる官能基を多数導入できたと判断した。

引き続き、この VGCF 表面での Pt ナノ結晶成長を試みた。Pt 源として塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用い、その他の原料(フラックスと分散剤)は VGCF の前処理時と同じとした。これらの原料とともに処理済みの VGCF を乾式混合し、るつぽに入れ、電気炉で加熱(350°C)・保持(5 h)した。最終的に残留するフラックスを温水で溶解除去し、複合体を回収した。図 7 に、作製した Pt ナノ結晶/VGCF 複合体の STEM 像を示す。図 7a に示すように、その表面には花びら状の構造が形成され、その花びらの表面をナノ結晶(4~7 nm)が覆っていた(図 7b)。Pt 濃度の増加とともに、Pt ナノ結晶が花卉状 VGCF 表面に密に形成される様子が確認された。さらに、作製した複合

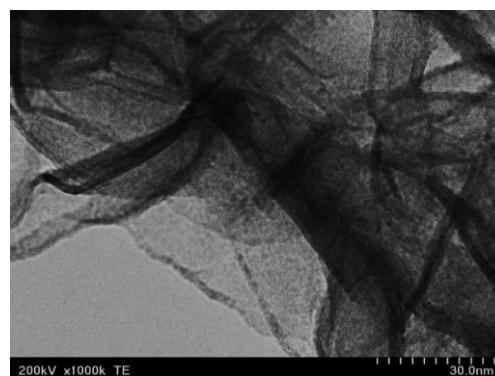
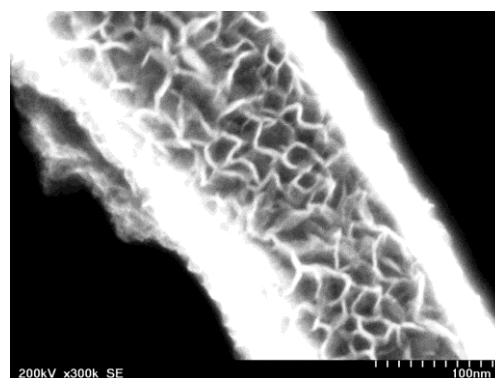


図 7 花びら状構造をもつ Pt ナノ結晶/VGCF 複合体(a; 上)全体と(b; 下)拡大

体を XPS 分析したところ、C-O や C=O に起因するピークの強度がさらに増大する様子が確認された。ラマンスペクトルでは、 I_D/I_G 強度比が 0.54 となり、Pt 担持後にさらに欠陥が多数導入されたことがわかる。また、ユニークな複合体が形成されるメカニズムを考察するために、ナノ結晶成長 (VGCF 表面剥離) 条件をさまざまに変化させた。その結果、以下の形成過程を考察した。まず、熔融硝酸塩が VGCF 最表面を酸化する。酸化部分から熔融硝酸塩が浸透し、二層目を酸化する。二層目が酸化され、酸化された最表面との相互作用により層間が広がる (図 8a)。VGCF 表面に Pt ナノ結晶が生成し、担持された部分は結晶が杭の役割をすることで、部分的な剥離が形成される (花びら状になる)。ここにさらに Pt ナノ結晶が成長することでユニークな複合体が形成される (図 8b)。このように、生成した花びらは、VGCF が部分的に剥離した酸化グラフェンシートであると推測される。複合体の直接合成 (一段階合成; つまり前処理なし) では、収率が低かったことから、フラックス処理による VGCF 表面改質がきわめて重要であるとわかった。

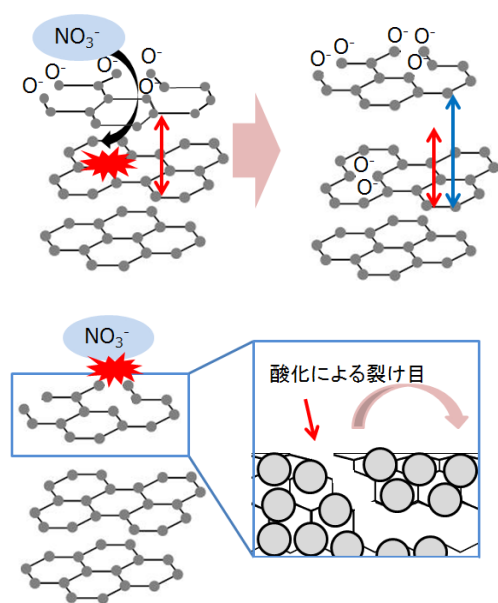


図 8 花びら状構造形成メカニズムの考察 (a; 上)酸化過程と (b; 下)ナノ結晶形成過程

これらの結果をもとに、さらに二つの研究を展開した。一つはこのユニークな複合体を用いた燃料電池特性評価であり、もう一つは他のナノ結晶複合体の作製である。前者では、この花びら状 Pt ナノ結晶/VGCF 複合体を用いて、酸素の酸化還元挙動を観察し、反応電子数を考察した。図 9 に、作製した複合体を用いて評価した電気化学測定結果を示す。多数の Pt 原料を用いて作製した複合体と同様の酸化還元ピークが観察された。また、反応電子数から、その酸化還元反応が主に 4 電子反

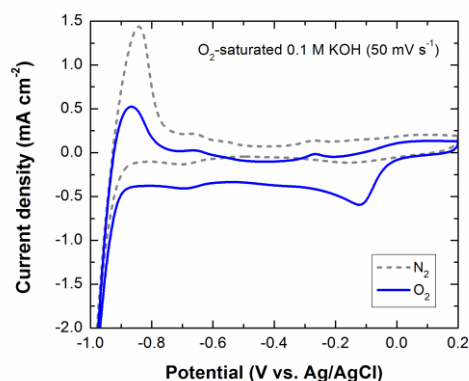


図 9 花びら状複合体を用いた特性評価 (酸素の酸化還元曲線)

応であることがわかった。引き続き、燃料電池応用の可能性を探る。

他のナノ結晶応用として、Pd ナノ結晶と Fe_2O_3 ナノ結晶育成を試みた。Pd 源には $PdCl_4Na_2$ を、Fe 源には $Fe_2O_3-H_2SO_4$ を用い、出発原料以外の基本的な複合体作製方法は、Pt と同じとした。図 10(a)に Pd ナノ結晶/VGCF 複合体の、(b)に Fe_2O_3 ナノ結晶/VGCF 複合体の STEM 画像を示す。これらの図からも明らかのように、さまざまな金属および金属酸化物の場合でも、Pt 同様のユニーク表面構造をもった複合体を作製できることがわかった。このように、二段階フラックスプロセスにて、汎用的に、かつ、これまでに例を見ないユニ

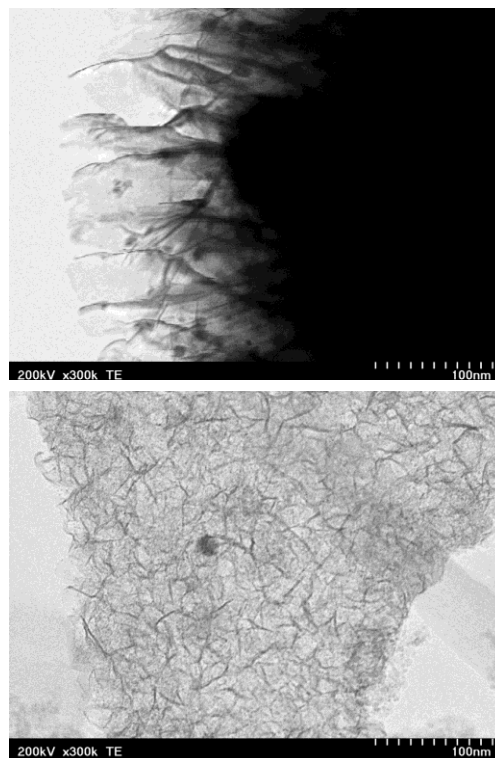


図 10 ユニークな表面構造をもった複合体の STEM 像 (a; 上)Pd ナノ結晶/VGCF 複合体, (b; 下) Fe_2O_3 ナノ結晶/VGCF 複合体

ークな金属(金属酸化物など)複合体を作製できる可能性を見い出した。これらの結果は、脱白金をめざす元素戦略にも良く符合するだけでなく、ユニークな構造によって発現する高機能も期待できるなど、次世代グリーンエネルギーマテリアルデザインの良いヒントになるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

- ① 伊藤史弥, 是津信行, 我田元, 手嶋勝弥, 大石修治, 硝酸塩を用いた2段階処理による高比表面積ナノカーボンマテリアルの作製, 第8回日本フラックス成長研究発表会, 2013年12月6日, 芝浦工業大学
- ② Fumiya Ito, Nobuyuki Zettsu, Hajime Wagata, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Synthesis of brush-structured carbon nanotube/metal nanoparticles complexes by using molten $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, The 1st International Conference on Surface Engineering, 18th Nov. 2013, Busan, Korea.
- ③ Keita Sakurai, Katsuya Teshima, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi, Flux growth of superlong CoO whiskers and observation of their growth manner, International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials 2012, 25th Sep. 2012, Yokohama, Japan.

[その他]

ホームページ等

<http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~oishilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大石 修治 (OISHI, Shuji)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 50021027

(2) 研究分担者

手嶋 勝弥 (TESHIMA, Katsuya)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 00402131