

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310062

研究課題名(和文) 新規な金属原子単層担持グラファイト性多孔質ナノカーボンの創成

研究課題名(英文) Formation of Novel Graphitic Porous Nano-Carbon with Metal Atom Layers inside

研究代表者

西 信之(NISHI NOBUYUKI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：60013538

研究成果の概要(和文)：多層グラフェン壁を有するGraphene-multiwalled Alveolate Carbon(GAC)の合成に成功した。これは、Mesoporous Carbon Nano-Dendrite(MCND)が主として単層グラフェンで出来ているのに対して、中央の電気伝導層と両サイドの金属との接触層とに分離される3層以上のグラフェン壁から出来ており、化学的な安定性が高くなっている。更に、MCNDのポアの内壁へ白金層の担持に成功し、現在市販されている最高性能品に比べて、活性白金触媒表面積、電気化学的活性度、発電電位、空気中の動作性能等が25%以上の高性能を示した。

研究成果の概要(英文)： In 2009, we have succeeded to synthesize Graphene-multiwalled Alveolate Carbon(GAC) that is made of mostly three layers of graphene sheets with inner charge-conductive layers and outer catalysis-supporting layers. This guarantees high chemical stability against oxidation-reduction chemical changes around catalysis sites. This structure is in contrast with the Mesoporous Carbon Nano-Dendrite(MCND) with mostly singly walled mesopores, while this structure is most favorable for fuel cell electrodes. Platinum nanoparticles are supported tightly inside the pores. Active surface area of the platinum surface amounts to more than 60m²/g and this system works very well particularly at high relative humidity and aerobic condition. GAC is found to be suited for Lithium ion secondary battery anodes with silicon layers inside the pores. We are trying to design mass-productive industrial processes both of GAC and MCND.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
21年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
22年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：物理化学、ナノ科学

科研費の分科/細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製、ナノ表面・界面、ナノ機能材料、ナノ構造形成・制御

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学的に安定で、しかも高電気伝導性を有し、活性表面積が極めて大きな金属担持ナノ構造体が様々な目的で必要とされていた。研究開始当初は、水素吸蔵材料の開発が最も必要とされていたが、この必要性は軽量で高

耐圧性の液体水素貯蔵ポンペの開発によって変化してきた。

(2) 一方、二酸化炭素の排出による温暖化問題が表面化し、電気自動車用あるいは燃料電池車用の電池電極の開発が重要となっていた。

2. 研究の目的

(1) 新しいメソ多孔性炭素ナノ樹状体を開発する。

(2) その上に、金属原子或いはクラスターを担持し、解離エネルギーが低く表面積の大きな炭素をベースとした金属担持体を作成し、

(3) これを燃料電池やスーパーキャパシタなどの電池電極や新しい固定触媒として利用できる道を開く。

3. 研究の方法

(1) 金属アセチリドワイヤー分子の炭素と金属の偏析反応を利用し、偏析した金属ナノ粒子を一瞬に蒸発させることによって反応熱で高温状態を作り出し、炭素をグラフェンシートに変換する。(2) このグラフェン構造を持つ炭素表面への金属原子の固定を分子物質の液相担持と加熱還元法により、あるいは、高温多孔質炭素上に液滴の落下接触による高压ガス注入反応法によって金属層を生成させる。(3) これを、超高分解能電子顕微鏡や小角X線回折法などでナノ構造を明らかにし、(4) 電気化学的手法で電池電極として性能を評価する。

4. 研究成果

(1) 単層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素(MCND)の創成：極めて危険と思われていた銀アセチリドを、超音波雰囲気下の水溶液中で合成することにより、径が40-80nmの棒状体が100-150nm毎に2分岐し、サブミリの大きさを持つ珊瑚のような結晶を作り出すことに成功した。これを真空中で250℃に加熱することによって、棒状体の中が蜂の巣状(肺胞状)になり、その内壁が単層グラフェン壁で出来た理想的なサブミリの大きさを持つ炭素ナノ構造体の創成に成功した。これは、BET比表面積が最適化された製造法では2000m²/gを記録し、電気伝導性も粉体密度0.37g/cm³において0.1Ωcmとメソ多孔体炭素としてはほぼ最高の性能を示した。その超高分解能SEM写真を図1に示す。 図1

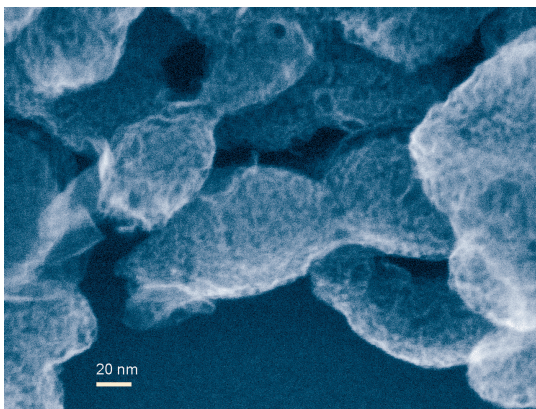
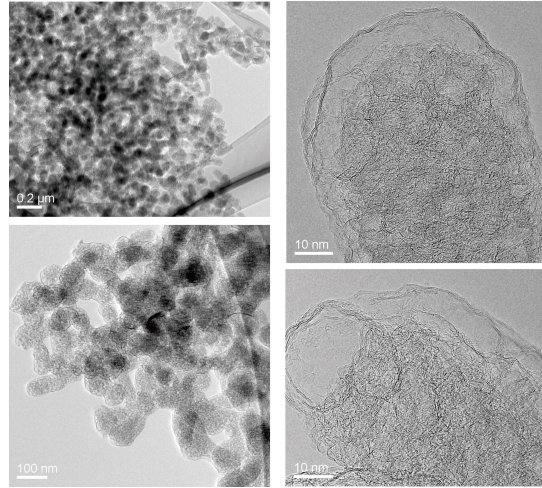
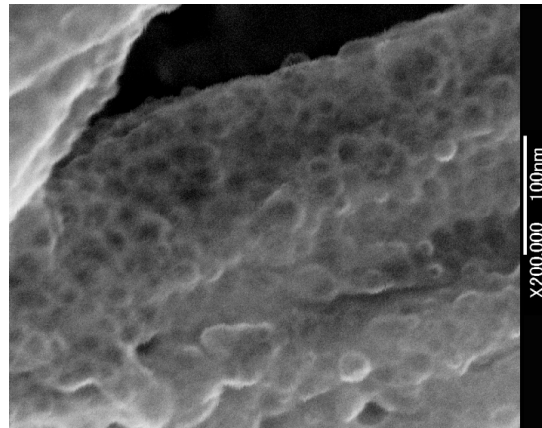


図2には、その透過電子顕微鏡像を示す。

図2

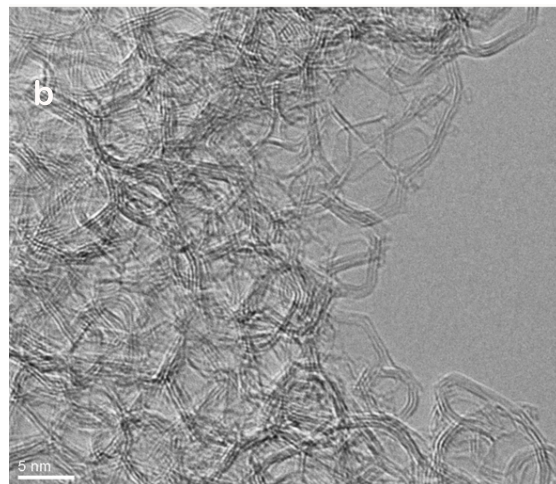


(2) 多層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素の開発：銅メチルアセチリドのワイヤー状結晶を用いて、肺胞状空洞を持つ棒状および平面状の主として3層のグラフェン壁を持ち、これらが3次元でネットワーク状に繋がった新しい炭素材料を開発した。図3にそのSEM写真を示す。 図3



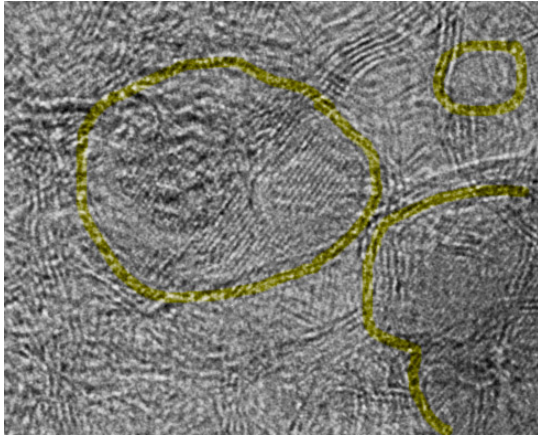
写真から判るように、空孔が中身のないイクラの卵のようにスタックしており、如何に空間部分が多いかが、下の図4を見ても判る。

図4



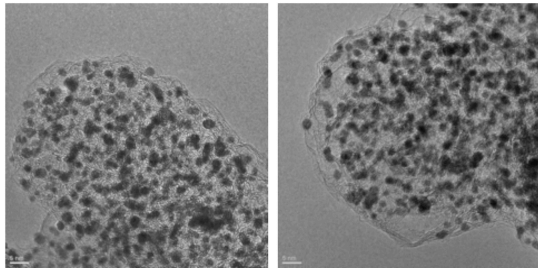
(3) 多層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素 (GAC) 内へのシリコン原子層の担持：塩化シリコンの液滴を高温の GAC に接触させる手法によって、GAC の空孔内にシリコン原子層を担持した。図 5 の写真中、黄色の枠で示した空孔内に短い格子間隔の縞模様が見える。このような縞模様は、実は 2 層以上になっている場合が多いが他の空孔には、このような条件下では単原子層で担持されているが TEM では大変見にくい。しかし、シリコンが空孔の壁に平面上に広がっている状況は明確に観察される。

図 5



(4) MCND の空孔内への白金ナノ粒子の担持：メソ孔の内部に白金のナノ粒子を閉じ込めることは、これらの粒子が集合しあって、大きな粒子となり、表面積が著しく低下し、触媒活性の劇的な劣化を引き起こす。図 6 に示されたように、MCND の空孔内に効率よく白金のナノ粒子が担持された。

図 6



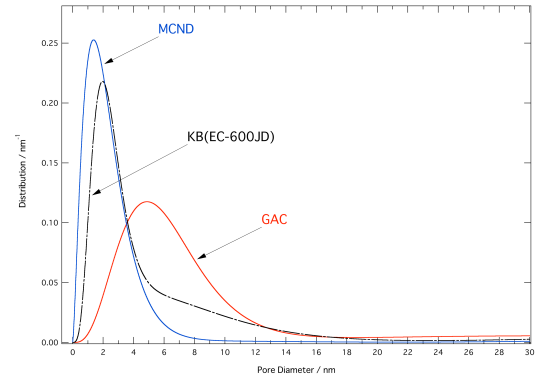
この白金担持 MCND は、燃料電池電極として高い相対湿度において、極めて高い限界電流を示し、自動車などの動力源への応用が現実の物となったことを示した。

(5) 各種高性能炭素の空孔分布の比較

小角 X 線散乱法によって求めた、MCND と GAC の空孔分布を現在市販されている最高性能のケッチェンブラック EC-600JD と比べてみた。図 7 にその結果を示すがこれは、あくまで、各炭素の全空孔容積で規格化している。実際の空孔容積は MCND>GAC>ケッチェンブラックの順となる。図から明らかなように、MCND の空孔径はほぼ 4nm 以下であるのに対して GAC のそれは、平均が 6nm で 14nm 以下が大部分となっていることが判る。従って、リ

チウムイオン電池電極のようにある程度大きな金属を入れ込むためには GAC が適しており、逆に小さなナノ粒子を閉じ込めるためには MCND が最適である。これに対して、ケッチェンブラックは、孔径に広がりが大きく、最適化されていないため、中途半端であることが判る。

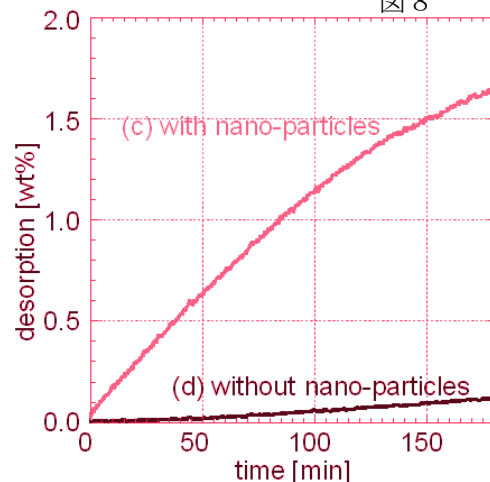
図 7



(6) 水素吸蔵炭素金属ナノ構造体の開発：

銅メチルアセチリドをソフトに処理すると、銅ナノ粒子の周りにアモルファス炭素が殻を作り、酸化速度を大幅に減少するが、水素ガスはほぼ自由に吸着と脱着を繰り返し触媒作用を示す系が出来る。この炭素被覆銅ナノ粒子と、代表的な水素吸蔵合金であるマグネシウムとのハイブリッド系を構築すると、水素の脱吸着効果が著しく増強されることが明らかになった。この物質は、先ず、 MgH_2 と炭素被覆銅ナノ粒子をボールミリングで混合し、 $280^\circ C$ で水素の吸脱着を行ったところ、 MgH_2 単独の場合に比べて、吸着は 4 倍、脱着は 40 倍の増強が見られた。図 8 に混合系の脱着曲線を赤で、 MgH_2 単独の場合のそれを黒で示す。明らかな変化が明瞭である。

図 8



以上のように、本課題によって実行した研究成果は、実用化にも大きな見通しをつけた。現在は、実用化に向けた企業との共同開発を行いつつある。

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)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① 西條純一, 十代健, 西 信之
"Weakferromagnetism and Strong Spin-Spin Interaction Mediated by the Mixed-Valence Ethynyl-TTF type Ligand " *Inorg. Chem.*, 査読有, 50, 2011, Web. March 11
- ② 大橋和彦, 井上一也, 井野拓郎, 佐々木淳, 十代健, 西 信之, 関谷博 "A molecular picture of metal ion solvation: Infrared spectroscopy of $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ in the gas phase" *J. Molecular Liquid*, 査読有, 147, 2009, pp.71-76
- ③ 西條純一, 十代健, 沼尾茂悟, 西 信之,
"Chromium Acetylide Complex Based Ferrimagnet and Weak Ferromagnet"
Inorganic Chemistry, 査読有, 48, 2009, pp.9402-9408
- ④ 沼尾茂悟, 十代健, 西條純一, 西 信之
"Synthesis and characterization of mesoporous carbon nano-dendrites with graphitic ultra-thin walls and their application to supercapacitor electrodes"
Carbon, 査読有, 47, 2009, pp.306-312
- ⑤ 西條純一, 沼尾茂悟, 十代健, 西 信之
"Ferromagnetic Interaction Between $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ - Anions in $[\text{Mn}_2(\text{Saloph})_2 (<\mu>\text{-OH})][\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{CH}_3\text{CN})_2$ "
Polyhedron, 査読有, 28, 2009, pp.1664-1667
- ⑥ 高山定次, 加倉井一久, 武田正康, 松原明雄, 西原良和, 西條純一, 佐野三郎, 西 信之, 佐藤元泰 "Investigation of crystal structure formation under microwave heating" *Nucl. Instrum. Meth. A*, 査読有, 600, 2009, pp.246-249
- ⑦ 佐々木淳, 大橋和彦, 井上一也, 今村利隆, 十代健, 西 信之, 関谷博 "Infrared photodissociation spectroscopy of $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

($n = 2-8$): Coordinative saturation of V^+ with four H_2O molecules" *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 474, 2009, pp.36-40

- ⑧ 井上一也, 大橋和彦, 井野拓郎, 佐々木淳, 十代健, 西 信之, 関谷博
"Coordination structures of the silver ion: infrared photodissociation spectroscopy of $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3-8$)" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 10, 2008, pp.3052 - 3062, Cover article
 - ⑨ 日野和之, 新谷理恵 森田剛, 徳喜代, 北野孝博, 吉川英之, 中野博史, 西 信之
"Size distribution of gold nanoparticles covered with thiol-terminated cyanobiphenyltype liquid crystal molecules studied with smallangle X-ray scattering and TEM" *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 460, 2008, pp.173-177
 - ⑩ 十代 健, 沼尾茂悟, 古屋亜理、西條純一, 西 信之 "Increased Electric Conductance through Physisorbed Oxygen on Copper Nanocables Sheathed in Carbon" *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 130, *Communication*, 2008, pp. 1142-1143
[学会発表] (計 2 件)
 - ① 西 信之, 太田明雄・沼尾茂悟・臼井千夏, 水内和彦³ 「多層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素 (Graphene-multiwalled Alveolate Carbon) の創成と次世代電池電極への応用」 分子科学討論会 2010, 4D10, 大阪
 - ② 西 信之, 沼尾茂悟, 十代健, 西條純一, 水内和彦 "Mesoporous Carbon NanoDendrites with Graphene Walls and their Application to Supercapacitor Electrodes", *Hybrid Materials 2009*, 15 -19 March 2009, Tours, France
- [図書] (計 1 件)
- ① 西 信之, 佃 達也, 斎藤真司, 矢ヶ崎琢磨 「クラスターの科学：機能性ナノ構造体の創成」 米田出版 総頁 153 頁 (2009)

ISBN978-4-946553-38-7 C3043

[産業,権]

○出願状況 (計 6 件)

①名称：炭素ナノ構造体

発明者：西 信之・安達紀和・大場保幸・山田学・加美謙一郎・水内和彦

権利者：西 信之・安達紀和・大場保幸・山田学・加美謙一郎・水内和彦

種類：特許

番号：特願 2010-207936

出願年月日：2010 年 9 月 16 日

国内外の別：国内、国外

②名称：炭素ナノ構造体、金属担持炭素ナノ構造体、リチウムイオン 2 次電池、炭素ナノ構造体の製造方法、及び金属担持炭素ナノ構造体の製造方法

発明者：西 信之・安達紀和・大場保幸・山田学・加美謙一郎・水内和彦

権利者：西 信之・安達紀和・大場保幸・山田学・加美謙一郎・水内和彦

種類：特許

番号：特願 2010-179686

出願年月日：2010 年 8 月 10 日

国内外の別：国内、国外

③名称：非水電解液電池用負極及び非水電解液電池

発明者：山本康平、安達紀和、梅本久、山田学、西 信之、沼尾茂悟

権利者：山本康平、安達紀和、梅本久、山田学、西 信之、沼尾茂悟

種類：特許

番号：特願 2009-109857

出願年月日：2009 年 4 月 28 日

国内外の別：国内、国外

④名称：金属内包樹状炭素ナノ構造物、炭素ナノ構造体、金属内包樹状炭素ナノ構造物の作製方法、炭素ナノ構造体の作製方法、及びキャパシタ

発明者：西 信之・沼尾茂悟・十代 健・西條純一・水内和彦

権利者：西 信之・沼尾茂悟・十代 健・西條純一・水内和彦

種類：特許

番号：特願 PCT/JP2008/072330

出願年月日：2008 年 12 月 9 日

国内外の別：国内、国外

⑤名称：水素吸蔵ナノワイヤ、及び水素吸蔵ナノワイヤの製造方法

発明者：西 信之・十代 健・水内和彦

権利者：西 信之・十代 健・水内和彦

種類：特許

番号：特願 2008-281741

取得年月日：2008 年 10 月 31 日

国内外の別：国内

⑥名称：炭素ナノ構造体を用いたキャパシタ

発明者：西 信之・沼尾茂悟・水内和彦

権利者：西 信之・沼尾茂悟・水内和彦

種類：特許

番号：特願 2008-120233

出願年月日：2008 年 5 月 2 日

国内外の別：国内、国外

[その他]

ホームページ：

<http://nishigroup.ims.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西 信之 (NISHI NOBUYUKI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：60013538

(2) 研究分担者

十代 健 (JUDAI KEN)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：60317302

西條 純一 (NISHIJO JUN-ICHI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：00390641

