

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656199

研究課題名(和文) 両親媒性によらない単分子膜作製と金属ナノ粒子触媒の新規配列制御

研究課題名(英文) Preparation of non-amphiphilic monolayer and orientation control of metal catalyst nanoparticles

研究代表者

串田 正人 (Kushida, Masahito)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70177989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：垂直配向カーボンナノチューブ(VA-CNT)成長のための金属触媒ナノ粒子の個数密度と直径を独立に制御することは従来困難であった。本研究では両親媒性によらない単分子膜作製と触媒金属ナノ粒子の新規配列制御を行なった。金属ナノ粒子触媒の熱凝集を防ぐために飽和脂肪酸フィラー分子を混合した単分子膜をLangmuir-Blodgett(LB)法により水面上に展開しSiO₂/Si基板上に累積した。VA-CNTは熱化学気相法で作製した。LB法により金属触媒ナノ粒子の配列制御を行い、水素還元条件などを最適化することで垂直配向カーボンナノチューブの本数密度と直径を独立に制御できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Independently controlling the number density and diameter of Fe nanoparticles (FeNPs) used as a catalyst for vertically aligned carbon nanotube (VA-CNT) growth is difficult by conventional methods. In this study, mixed solutions of non-amphiphilic FeNPs and saturated fatty acid used as filler molecules were prepared to prevent the thermal aggregation of FeNPs and control the number density of VA-CNTs. FeNPs mixed with saturated fatty acid monolayer films were prepared on the water surface and deposited on SiO₂/Si substrates by the Langmuir-Blodgett (LB) technique. VA-CNTs were synthesized by a thermal chemical vapor deposition method using acetylene gas. By controlling the ratio of FeNP catalyst to saturated fatty acid as a filler molecule in the LB film and optimizing hydrogen reduction condition, we were able to control the number density and diameter of FeNPs independently.

研究分野：有機超薄膜の電気物性工学

キーワード：燃料電池 金属ナノ粒子 カーボンナノチューブ 単分子膜 低炭素 水素燃料 配列制御 分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 車載用燃料電池電極にはカーボンブラックを用いることが一般的であった。しかし垂直配向カーボンナノチューブ(VA-CNT)を用いることをトヨタ自動車(株)の Hatanakaらが2006年に提唱している。VA-CNTを用いることで白金触媒の高効率使用が期待されるばかりでなく、燃料ガス透過性、プロトン伝導性、電子伝導性が向上するとされている。しかしVA-CNTの本数密度と直径を独立に制御する技術は未だ十分に確立されていない。

(2) VA-CNTを作製するときの触媒金属ナノ粒子の基板への担持方法や個数密度、直径の独立制御が難しい。そこで我々はLangmuir-Blodgett(LB)法による金属ナノ粒子の個数密度と直径の独立制御とフィラー分子混合LB膜、およびコアシェル構造金属ナノ粒子の触媒性能向上とを組み合わせた燃料電池電極用のVA-CNTの作製技術を新たに提案する。

(3) LB法に用いられる分子・粒子は親水基と疎水基を合わせ持つ両親媒性分子・粒子であることが必要と従来考えられていたが、我々は疎水基のみで表面を覆われた金属ナノ粒子でもLB法を適用することが重要と考え、研究を進めた。

2. 研究の目的

(1) 車載用燃料電池電極として用いられるVA-CNTの作製のために熱化学気相(熱CVD)法を用いる。熱CVD法では触媒として金属ナノ粒子を用いることが多くの研究者で行われている。金属ナノ粒子の個数密度、直径を独立に制御することと熱CVD法での加熱中に金属ナノ粒子の熱凝集防止することを目的とする。

(2) 我々は従来、真空用着法などで金属薄膜を作製してから加熱により薄膜をナノ粒子化して方法ではなく、あらかじめ金属ナノ粒子を作製しておき薄膜作製法の1つであるLB法を用いて個数密度と直径を独立に制御することを目的とする。しかしLB法は両親媒性分子・粒子には適用可能であるが、金属触媒ナノ粒子のように疎水基のみで覆われている粒子を作製することは困難と言われていた。我々はLB膜展開溶媒や作製条件を検討することで金属ナノ粒子のLB膜を作製することを目的とする。

(3) さらにフィラー(邪魔する、間隔をあける)分子を混合した金属ナノ粒子をLB法で作製することで金属ナノ粒子の熱凝集を防ぐことを目的とする。

(4) 金属ナノ粒子をコア、耐熱性のあるシリカをシェル層とするコアシェル構造金属ナ

ノ粒子をもちいて熱凝集を防ぐことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ粒子は凝集を防ぐために表面が炭素鎖などの疎水性保護基で覆われているがLB膜展開溶媒であるクロロホルムに親水性のアルコールを0-5%添加することで水面に展開しやすくかつ水面上で疎水性相互作用による凝集を防ぎつつ、単分子膜として累積可能と考えられる。また展開溶媒をクロロホルムからジクロロメタンに替えることで、単分子膜の均一な膜の作製を試みる。膜質は表面圧-面積特性を測定することで評価し、溶媒に添加するアルコールや新規展開溶媒の探索を行う。

(2) 均一な膜ができることが分かったら脂肪酸をフィラー分子として金属ナノ粒子に混合することで熱凝集を防ぐ。混合する脂肪酸の疎水基の長さを変えることで均一なLB膜化を検討する。次に脂肪酸の混合量を変えることで金属ナノ粒子の粒子間距離を変えて凝集防止効果を比較検討する。脂肪酸は均一なLB膜の作製には適しているが耐熱性が低いことが問題となった場合にはフィラー分子としてシリカナノ粒子を用いることも検討する。

(3) 前項(2)の方法はLB膜の特徴を生かした簡便な方法であるが、フィラー分子と金属ナノ粒子の相互作用の影響で必ずしも均質な膜ができないことも考えられるので、金属ナノ粒子をコア、シリカ層をシェルとする、コアシェル構造ナノ粒子を作製し、LB膜化を試みる。シェル層は耐熱性が有り熱CVD法の熱による凝集は十分防ぐことが可能と考えられる。また、シェル層の厚みを変えることで金属ナノ粒子間距離を変化させることが可能である。金属ナノ粒子が触媒として働くためにはシェル層がガスの透過を阻害することが考えられるので、熱アニールによるコアの金属触媒のシェル層内を移動する効果を用いる。現在、この方法を検討中でVA-CNTが作製できることは確認しているが燃料電池電極としてVA-CNTを用いるためには不十分(本数密度が小さく、長さが短いなど)なため、アニール条件、熱CVD法による作製条件、金属ナノ粒子の直径、シェル厚さなどの最適化を行う。

4. 研究成果

(1) LB膜触媒担持によるVA-CNT本数密度成長制御をLB膜成長触媒微粒子のLB膜作製、フィラー(邪魔)分子混合によるVA-CNT成長本数密度制御を行った。また、作製したLB膜の物理化学的な性質(配向性等)を近接場光による全反射減衰測定を用いて解析を行なった。

(2) 革新的応用開拓の二つ目として、燃料電池電極 VA-CNT のアイオノマー塗布工程への LB 法の適応を以下の手順で行なった。アイオノマー-高分子の LB 膜化、LB 膜の VA-CNT への含浸方法の開拓、電極の大きさ 1 cm 角の燃料電池性能評価を行った。

燃料電池電極に使われる白金触媒担持量の削減のために VA-CNT を白金担持体として用いるには CNT の垂直配向化と本数密度および太さ制御が必要である。本研究の LB 法による VA-CNT 成長触媒累積膜は CNT の本数と太さを独立に制御可能であり、燃料電池性能評価には欠かせない技術である。平成 24 年度は両親媒性によらない金属触媒累積が LB 法で達成されつつあり、図 1 に示すように VA-CNT の成長が確認できた。さらにアイオノマーの VA-CNT への含浸技術を開発する意義は大きい。

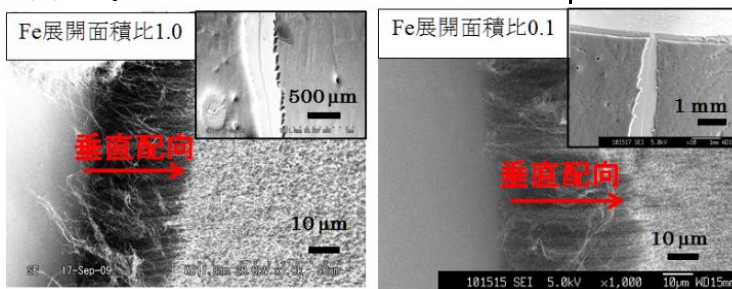
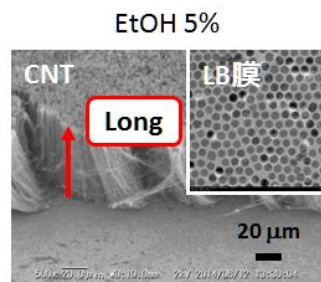


図 1 触媒金属ナノ粒子から成長した VA-CNT

燃料電池性能を向上させるために VA-CNT の本数密度、直径制御を行うことは必要であるが、従来の VA-CNT 成長触媒担持法であるスパッタ法や真空蒸着法は独立制御が困難であった。LB 法は触媒ナノ粒子をナノ粒子の状態ですべて直接基板に担持できるので、簡便にしかも均一に触媒を配列制御できる。したがって今回開発している LB 法による触媒ナノ粒子担持は燃料電池性能向上のためにきわめて重要であると考えられる。

(3) LB 法を用いた金属ナノ粒子触媒による VA-CNT 本数密度および直径制御を行ったその結果、金属ナノ粒子触媒の LB 膜を作製した。飽和脂肪酸をフィラー（邪魔）分子として混合することによ



- Feナノ粒子平面分散
- CNT長尺化

図 2 フィラー混合 LB 膜から成長した VA-CNT

る VA-CNT 本数密度制御を行い図 2 に示すように膜厚 50 μm 以上の VA-CNT が成長することが分かった。コア（成長触媒金属微粒子）- シェル（シリカ被覆膜）型微粒子の LB 膜担持による VA-CNT 本数密度制御を行ない、図 3

に示すようにコアシェル構造が確認され、CNT が成長することがわかった。次に燃料ガス透過性に重要な CNT の直径分布の測定を行った。

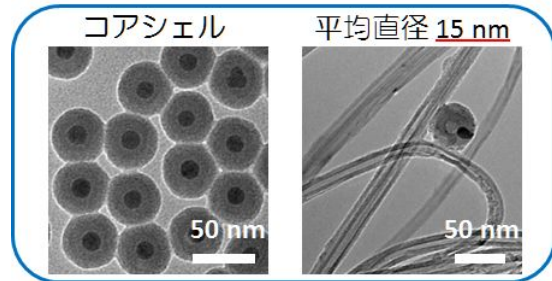


図 3 コアシェル構造触媒金属ナノ粒子の TEM 像

(4) 燃料電池電極に用いられる垂直配向カーボンナノチューブを熱 CVD 法で作製するときに、触媒金属ナノ粒子が熱によって凝集することが問題であった。その解決のためにまず平成 24 年度は主に両親媒性によらない金属ナノ粒子が LB 法で薄

膜化できることを実証した。平成 25 年度には飽和脂肪酸を混ぜることで両親媒性によらない触媒金属ナノ粒子間距離を広げ、その結果熱凝集を防止できることを実証した。しかし、飽和脂肪酸は 200 ~ 300 で基板から脱離、熱分解するのでさらに耐熱性のフィラー分子の探索が必要となった。平成 26 年度は耐熱性のフィラー分子の探索をまず行い、シリカナノ粒子を用いて触媒金属ナノ粒子の熱凝集防止効果があることを確かめた。また全く別のアプローチとして触媒金属ナノ粒子をコア、シリカ層をシェル層とするコアシェル構造触媒金属ナノ粒子を用いて垂直配向カーボンナノチューブを作製することを試みた。しかし、シリカシェル層で覆われているので原料ガスが触媒金属ナノ粒子に触れにくいので触媒と

アニール処理後のコアシェル粒子 (TEM像)

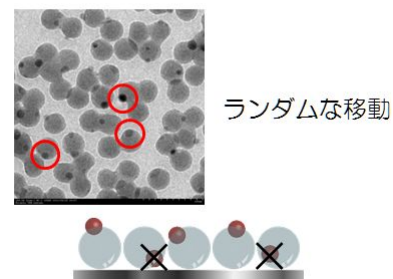


図 4 アニール処理によるコアの移動

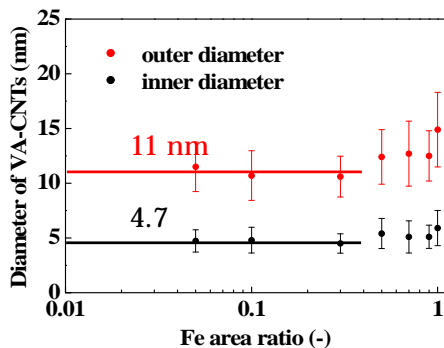


図5 VA-CNT直径の
Fe展開面積比依存性

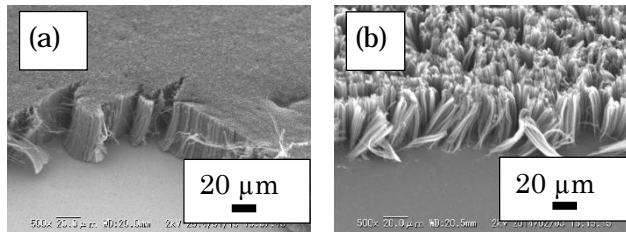


図6 Fe展開面積比(a)0.70と(b)0.05の
VA-CNTのSEM像

して働きにくい。そこでシェル層をフッ酸系のエッチング液で除去することを試みた。しかし膜厚 20 nm 程度のシリカ層をウェットエッチングで除去することは困難であった。そこで図4に示すように熱アニールによる触媒金属ナノ粒子のシェル表面への移動を行うことで原料ガスが触媒に触れることで垂直配向ナノチューブの成長を確認した。しかしまだコアシェル構造の触媒金属ナノ粒子から作製した垂直配向カーボンナノチューブの本数密度が小さいこと、膜厚が薄いことなどが燃料電池電極として使用する場合の今後の課題である。

(5) 本研究の重要な成果の1つとして両親媒性によらない触媒金属ナノ粒子とフィラー分子混合LB膜からVA-CNTの直径を制御することができた。結果を図5に示す。Fe展開面積比0.5以下ではVA-CNTの直径がほぼ一定で、0.5以上ではFe展開面積比の上昇とともにVA-CNTの直径が増加することが分かった。また図6(a)に示すようにFe展開面積比0.70ではほぼ均一にVA-CNTが成長することが分かった。以上の結果より両親媒性によらない触媒金属ナノ粒子LB膜よりVA-CNTが作製でき燃料電池電極用VA-CNTの本数密度と直径が独立に制御可能であることが明らかとなった。

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4件)

Naoki Kuriyama, Akihiro Takezawa, Osamu Kanasugi, Ryuta Nara, Masahito Kushida, Carbon Nanotube Growth from Langmuir-Blodgett Deposited Fe Nanoparticles with Filler Molecules, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, pp. 02BD08-1 ~ 02BD08-5(2014).
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.02BD08>

Masaaki Oohashi, Takehiro Sugawara, Kohei Kawasaki, Masahito Kushida, Synthesis and diameter control of vertically-aligned carbon nanotube growth from Langmuir-Blodgett films deposited Fe₃₀₄@SiO₂ core-shell nanoparticles, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, pp. 02BD09-1 ~ 02BD09-4(2014).

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.02BD09>

Akihiro Takezawa, Ryuta Nara, Masahito Kushida, Control of Fe catalyst nanoparticle density for carbon nanotube growth using Langmuir-Blodgett deposition of mixtures of Fe nanoparticles and arachidic acid, Thin Solid Films, 査読有, 554, pp. 69-73(2014).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.076>

Masahito Kushida, Tetsuya Koide, Ippei Osada, Yoshiaki Imaizumi, Kouhei Kawasaki, Takehiro Sugawara, Fabrication of Fe₃₀₄/SiO₂ core-shell nanoparticle monolayer as catalyst for CNT growth using Langmuir-Blodgett technique, Thin Solid Films, 査読有, 537, pp. 252-255(2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.031>

[学会発表](計30件)

Syota Takagiwa, O. Kanasugi, K. Nakamura, Masahito Kushida, Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes used Fe nanoparticle Langmuir-Blodgett films on Al₂O₃/SiO₂ substrate, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics(December 17-19, Kobe, JAPAN)(2014)

串田正人, カーボンナノチューブの燃料電池への応用, 2014年第2回千葉大学化

学教育研究懇談会 招待講演(12月4日, 千葉大学)(2014)

栗山 直樹, 金杉 治, 大橋 正明, 高際 翔太, 中村 健太郎, 串田正人, LB法を応用した垂直配向 CNT の作製と成長条件の最適化, 第75回応用物理学会学術講演会(2014.9.17-9.20, 北海道大学, 北海道札幌市), 18a-A5-2(2014)

高際 翔太, 栗山 直樹, 大橋 正明, 串田正人, Al₂O₃/SiO₂基板上でのFeナノ粒子-LB膜を用いたPEFC用垂直配向CNTの合成, 第75回応用物理学会学術講演会(2014.9.17-9.20, 北海道大学, 北海道札幌市), 20a-B1-6(2014)

大橋 正明, 栗山 直樹, 金杉 治, 高際 翔太, 串田正人, Fe₃O₄@SiO₂型コアシェル粒子を触媒に用いたカーボンナノチューブの合成と構造評価 第75回応用物理学会学術講演会(2014.9.17-9.20, 北海道大学, 北海道札幌市), 20a-B1-8(2014)

大橋正明, 菅原文博, 金杉治, 高際翔太, 串田正人, Fe₃O₄@SiO₂型コアシェル粒子を触媒に用いたカーボンナノチューブの直径評価 第61回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2014.3.17-20, 青山学院大学, 神奈川県相模原市), 19a-E18-1(2014)

金杉治, 栗山直樹, 中村健太郎, 串田正人, FeNPs-silicaNPs 混合 LB 膜によるVA-CNT作製および直径評価, 第61回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2014.3.17-20, 青山学院大学, 神奈川県相模原市), 19a-E18-5(2014)

栗山直樹, 竹澤章裕, 大橋正明, 中村健太郎, 串田正人, LB法による垂直配向CNT成長の促進 第61回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2014.3.17-20, 青山学院大学, 神奈川県相模原市), 19a-E5-9(2014)

高際翔太, 金杉治, 中村健太郎, 串田正人, Al₂O₃/SiO₂基板上にFeNPs-C16/CH₂Cl₂-LB膜を用いたVA-CNT作製, 第61回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2014.3.17-20, 青山学院大学, 神奈川県相模原市), 20a-E5-8(2014)

Naoki Kuriyama, Akihiro Takezawa, Osamu Kanasugi, Ryuta Nara, Masahito Kushida, Carbon Nanotube Growth from Langmuir Blodgett Deposited Fe Nanoparticles with Filler Molecules, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013, June 17-20, Kanazawa, JAPAN)(2013).

Masaaki Ohashi, Takehiro Sugawara, Kohei Kawasaki, Masahito Kushida, Synthesis and diameter control of vertically-aligned carbon nanotube growth from Langmuir-Blodgett deposited Fe₃O₄@SiO₂ core-shell

nanoparticles, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013, June 17-20, Kanazawa, JAPAN)(2013).

菅原文博, 大橋正明, 金杉治, 栗山直樹, 串田正人, Fe₃O₄@SiO₂型コアシェル粒子を触媒とした垂直配向CNTの合成におけるシェル厚さの影響 第74回応用物理学会学術講演会 [公式ガイドブック](2013.9.16-9.20, 同志社大学, 京都府京田辺市), 16p-B3-7(2013)

金杉治, 竹澤章博, 栗山直樹, 串田正人, 鉄-シリカナノ粒子混合LB膜による垂直配向CNT本数密度制御 第74回応用物理学会学術講演会 [公式ガイドブック](2013.9.16-9.20, 同志社大学, 京都府京田辺市), 17p-C5-3(2013)

竹澤章裕, 栗山直樹, 金杉治, 串田正人, Feナノ粒子LB膜を用いた垂直配向カーボンナノチューブ本数密度制御, 第74回応用物理学会学術講演会 [公式ガイドブック](2013.9.16-9.20, 同志社大学, 京都府京田辺市), 17p-C5-4(2013)

川崎浩平, 菅原文博, 大橋正明, 串田正人, Fe₃O₄@SiO₂型コア-シェル粒子を触媒とした垂直配向CNTの合成, 第60回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2013.3.27-30, 神奈川工科大学, 神奈川), 29a-G14-16(2013)

奈良 龍太, 竹澤 章裕, 栗山 直樹, 串田正人, パルミチン酸(C16)混合 Fe ナノ粒子LB膜によるCNT本数密度制御, 第60回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2013.3.27-30, 神奈川工科大学, 神奈川), 29p-G14-17(2013)

菅原 文博, 大橋正明, 串田正人, Fe₃O₄@SiO₂ コアシェル粒子を触媒としたCNTの直径制御, 第60回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2013.3.27-30, 神奈川工科大学, 神奈川), 28a-G12-6(2013)

竹澤 章裕, 奈良 龍太, 金杉 治, 串田正人, FeNPs-C20 LB膜からのVA-CNT作製およびその直径評価, 第60回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2013.3.27-30, 神奈川工科大学, 神奈川), 28a-G12-5(2013)

Akihiro Takezawa, Ryuta Nara, Masahito Kushida, Number density of Fe nanoparticles as catalyst for CNT growth using LB technique by changing mixture ratio of Fe nanoparticles to arachidic acid 10th International Conference on Nano-Molecular, Electronics(December 12-14, Awaji, JAPAN)(2012)

Takehiro Sugawara, Kohei Kawasaki, Masahito Kushida, Synthesis and diameter control of CNTs grown from Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles, 10th International Conference on

Nano-Molecular Electronics(December 12-14, Awaji, JAPAN)(2012)

- ⑲ 竹澤章裕, 串田正人, 奈良龍太, Fe-LB 膜における Fe ナノ粒子の粒径変化による CNT 本数密度制御, 電気学会基礎・材料・共通部門大会(2012.9.20_21 秋田大学), XV-9(2012)
- ⑳ 奈良龍太, 長谷川茂樹, 村田成亮, 串田正人, Fe-LB 膜における Fe ナノ粒子の粒径変化による CNT 本数密度制御, 第 73 回応用物理学会学術講演会[公式ガイドブック](2012.9.11-9.14, 愛媛大学, 松山大学, 愛媛県松山市), 13p-C1-10(2012)
- ㉑ 川崎浩平, 長谷川茂樹, 村田成亮, 串田正人, 垂直配向 CNT の構造制御を目的とした, Fe ナノ粒子-SiO₂ 被膜から成るコアシェル触媒の合成, 第 73 回応用物理学会学術講演会[公式ガイドブック](2012.9.11-9.15, 愛媛大学, 松山大学, 愛媛県松山市), 13p-C1-11(2012)
- ㉒ 菅原文博, 川崎浩平, 串田正人, Fe@SiO₂ コアシェル粒子におけるコア粒子の移動, 第 73 回応用物理学会学術講演会[公式ガイドブック](2012.9.11-9.16, 愛媛大学, 松山大学, 愛媛県松山市), 13p-H3-13(2012)
- ㉓ 竹澤章裕, 奈良龍太, 川崎浩平, 串田正人, FeNP/SilicaNP L・LB 膜の作製と FeNP 個数密度制御, 第 73 回応用物理学会学術講演会[公式ガイドブック](2012.9.11-9.17, 愛媛大学, 松山大学, 愛媛県松山市), 13p-H3-14(2012)
- ㉔ 菅原文博, 川崎浩平, 串田正人, Fe@SiO₂ 型コアシェル粒子を触媒とした垂直配向 CNT の成長, 電気学会研究会資料(誘電絶縁材料研究会)(2012.7.19 軽井沢), DEI-12-75(2012)
- ㉕ 菅原文博, 大橋 賢次, 竹澤 章裕, 川崎 浩平, 串田 正人, Langmuir-Blodgett 法を用いた Fe/SiO₂ コアシェル単粒子膜の作製, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2012. 3.15-18, 早稲田大学, 東京), 15p-F7-3(2012)
- ㉖ 川崎浩平, 鴨宮宗近, 今泉吉明, 長谷川茂樹, 村田 成亮, 串田 正人, Fe/SiO₂ 型コアシェル粒子を触媒とした垂直配向 CNT の成長, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2012. 3.15-19, 早稲田大学, 東京), 16a-A3-2(2012)
- ㉗ 奈良 龍太, 今泉 吉明, 竹澤 章裕, 長谷川 茂樹, 村田 成亮, 串田 正人, 脂肪酸混合 Fe-LB 膜による垂直配向 CNT 本数密度制御, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集(2012. 3.15-20, 早稲田大学, 東京), 16a-A3-1(2012)
- ㉘ 奈良 龍太, 竹澤章裕, 串田正人, フィラー混合 Fe-LB 膜による垂直配向 CNT 本数密度制御, 電気学会研究会資料(誘電絶縁材料研究会)(2012.1.20 名古屋大学), DEI-12-3(2012)

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb01/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

串田 正人 (KUSHIDA, Masahito)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 70177989