

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630401

研究課題名(和文) ナノサイズで新規な構造を有するナノ電池の創製と原理検証

研究課題名(英文) Fabrication of novel electric cell with nano-scale structure and its principle verification

研究代表者

岸田 昌浩 (Kishida, Masahiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60243903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、コアの金属ナノ粒子をシリカで被覆し、シリカ被覆層中にカーボンナノチューブ(CNT)を貫通させた後に、シリカ外表面に第2金属を固定化した複合ナノ粒子を創製し、そのナノ粒子が電池としての特性を示すかどうかの検証を行った。つまり、二種類の金属が絶縁物質であるシリカで隔離されつつも、CNTを介して電氣的に導通するかどうかを調べた。再現性に問題があったものの、想定していた複合ナノ粒子を得ることに成功し、シリカ層の内外が電氣的に導通している可能性が認められた。しかし、CNTを介して電氣的に導通しているとは考えにくく、電池として機能するとまでは証明することができなかった。

研究成果の概要(英文)： In this work we prepared multi-component nanoparticles with a novel nano-structure and examined whether the nanoparticles can play a role as an electric cell or not. The novel nanoparticles composed of the following parts: 1) a metal nanoparticle as an inner core, 2) silica shell as an insulating layer, 3) carbon nanotube (CNT) in silica shell as an electric conductor, 4) another kind of metal nanoparticles on outer surface. Two metals on the inside and outside are electrically isolated with silica-shell but are expected to be conductive with CNT. Although the reproducibility of CNT generation with keeping silica-shell structure was not good, such nanoparticles with the expected nano-structure could be obtained in some cases. The cyclic voltammogram of the nanoparticles was measured. As a result, the inside metal are conductive to outside of the nanoparticles but it was considered that the nanoparticle might not play a role as an electric cell.

研究分野：化学工学

キーワード：シリカ被覆金属ナノ粒子 シリカコーティング カーボンナノチューブ 半電池

1. 研究開始当初の背景

電池の研究は1次電池・2次電池を問わず広く行われており、特に実用化の観点からの研究が集中的に行われている。しかし、実用性重視への偏重によりチャレンジングな研究が少なくなる傾向もある。そのような背景の下、我々は触媒を多孔性シリカで被覆する研究を行う過程で、本研究に関連する次の2つの事実を見出した。

1) ナノ厚さの多孔性シリカ層が空気を含むと、脱気しなければ液体の浸透が困難になる。つまり、多孔性シリカシェルで金属コアを被覆したコアシェルナノ粒子に別の金属塩を含浸法で担持しようとする、その金属塩はコアまで浸透できずにシェルの外側に担持される。

2) 数10nm厚さのシリカ被覆層であれば、シリカ被覆層内部の金属からシリカ層を貫通するカーボンナノチューブ(CNT)が生成する。しかも、CNTがシリカ層を破壊しているわけではない(図1)。

これらの事実を見出したことで、図2のようなナノ構造が得られる見通しが得られ、ナノサイズの電池を構築できるのではないかという着想に至った。このような新規構造は、報告例もなければナノ電池として実証しようとする研究例も全くないチャレンジングな研究である。

2. 研究の目的

本研究では、極めてシンプルなボルタ電池、例えば白金(Pt, シリカ内部) | 硫酸(多孔性シリカ) | 鉄(Fe, シリカ外部)を取りあげて、内外の金属をCNTが接続している図2のようなコアシェルナノ粒子を調製し、シリカ層を貫通するCNTを通して電気が流れるかどうか原理検証することを目的とする。

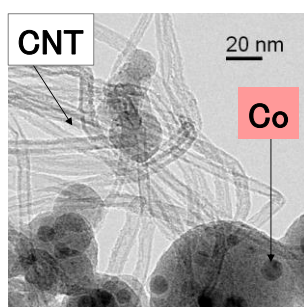


図1 本研究を着想した予備実験結果：シリカで被覆したコバルト粒子からのCNT生成

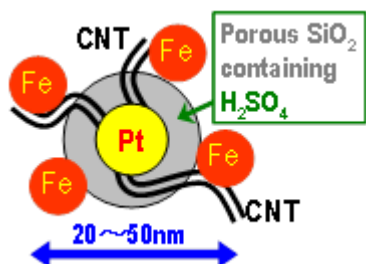


図1 本研究で提案したナノ電池の構造模式図

しかし、図2の状態のPt-Fe間の電流を測定することは不可能である。そこで、上記の電池構成から外部金属(図2ではFe)を除いた半電池のナノ粒子を集めた電極を構築し、半電池としての性能評価を中心に行う。また、カーボン生成量やシリカ層厚さを制御したコアシェル粒子を調製し、本研究のナノ電池ほどの程度の電流値が得られるのか、あるいは電流が全く得られない場合はどの部分が障害になっているのかを本研究期間中に明らかにする予定であった。

しかし、結果的に半電池としての電流が得られたとは言い難かった。正確には、電流は得られたものの、目的通りに流れた電流と確認することができなかった。また、1-2)で述べたシリカ被覆層を貫通して生成するCNTの再現性が非常に悪かったために、障害の原因を充分には明らかにできなかった。

研究の過程で、コアの金属種の影響が大きいと考えたため、白金だけでなく、Feコア、Niコアと金属コアを変えた検討も種々行ったが、ここではFeコアの結果を中心に報告する。

3. 研究の方法

本研究では、a) コアの金属ナノ粒子をシリカで被覆する過程、b) シリカ被覆金属ナノ粒子からCNTを生成させる過程、c) CNT生成粒子の半電池としての特性を評価する過程、d) 粒子外表面に第二金属を固定化する過程、の4つの研究過程が必要となる。

a) では、コアの金属ナノ粒子のサイズによって二種類の調製法を用いた。数nmと非常に小さいナノ粒子をコアに用いる場合には、ポリオキシエチレン(15)セチルエーテルとシクロヘキサンをそれぞれ界面活性剤と有機溶媒として用いた油中水滴型(w/o)マイクロエマルジョンを利用した。そのw/oマイクロエマルジョン中でPt, Fe, Ni, Coのいずれかのナノ粒子を合成した後、シリカ源であるテトラエトキシシラン(TEOS)を加えて、50°Cで1時間の加水分解・縮合反応を行うことでシリカ被覆金属ナノ粒子を得た。これより大きな金属微粒子をコアに用いる場合には、あらかじめ均相溶液中でコアの金属微粒子のみを沈殿法で調製し、乾燥後、空气中で焼成しておいた。その微粒子を水中に分散させ、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)とTEOSを逐次的に加え、50°Cで1時間の加水分解・縮合反応を行うことでシリカ被覆金属微粒子を得た。

b) のCNT生成実験は次のようにして行った。まず、約100mgのシリカ被覆金属粒子を石英管に充填し、アルゴン気流中700°Cに昇温した。700°Cのまま、エチレン/水素(1:3)の混合ガスを80mL/minで15分間流通させ、再びアルゴンに切り替えて冷却した。室温になった後、アルゴンに酸素を少しずつ混合して、一晩かけて酸素分圧を0.2気圧までにし、CNTが生成した試料を取り出した。なお、エチレ

ンと水素の混合比は、コアの金属ごとに変化させた。

CNT 生成前後の各試料は透過型電子顕微鏡で観察し、CNT 生成の有無およびシリカ被覆層が維持されているかどうかを確認した。また、CNT の生成量は熱重量分析装置を用いて炭素含有率として見積もった。

c)の半電池性能評価では、0.1 M HClO₄を電解質溶液とした三電極式電気化学セルを用いてサイクリックボルタモグラム (CV) 測定を行った。測定条件は、セル温度 30°C、電解質溶液、窒素飽和 0.1 M NaClO₄、参照電極 Ag/AgCl 電極、対極 白金、走査電位 -0.50~1.50 V vs. RHE、走査速度 50 mV/s であった。

d)の粒子外表面に第二成分金属を固定化する実験では、白金および銀をとりあげて、通常の含浸法および無電解メッキ法で固定化した。無電解メッキ法を用いた理由は、シリカ内部との導電性のある部分に第二成分金属を析出させたかったためである。

4. 研究成果

4. 1 金属ナノ粒子のシリカ被覆

w/o マイクロエマルジョンを用いて、数 nm サイズの Pt, Fe, Ni 及び Co ナノ粒子をコアとしたシリカ被覆金属コアナノ粒子を調製した。Pt コアと Fe コアの例を図 3 に示す。2-3nm の Pt ナノ粒子がシリカ粒子の中心に位置している。Fe は酸化しているためシリカと判別しにくい、数 nm の FeO_x 粒子がシリカで被覆されていた。この他、Ni と Co でも同様の構造の粒子が得られた。

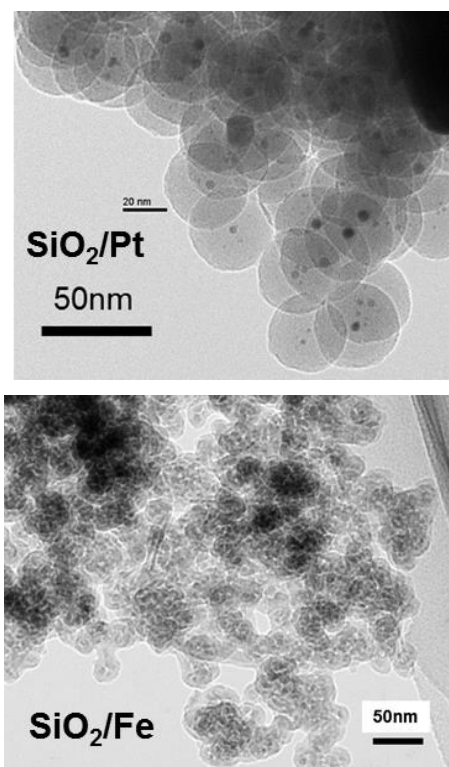


図3 マイクロエマルジョンを利用して調製したシリカ被覆 Pt および Fe ナノ粒子の TEM 像

これらのシリカ被覆金属ナノ粒子から CNT を生成させたところ、CNT 生成時にシリカ層が完全に破壊されてしまった。シリカがどこにあるのかもわからないほどの状態であった。CNT 生成条件 (エチレンと水素の分圧比、反応温度) を種々変えたが、シリカ層を破壊せずに貫通するような CNT の生成は認められなかった。図 1 の予備実験結果と比較した場合、図 1 の方がコアの金属粒子とシリカ粒子の大きさがともに小さかった。シリカ被覆層の物理的な安定性は、シリカの大きさ (曲率) に関係する可能性がある。そこで、もう少し大きい金属コア粒子を調製し、その粒子をシリカで被覆することとした。

図 4 a) は、尿素沈殿法で調製した Fe₂O₃ ナノ粒子の TEM 像である。粒子径は 20~60nm と図 1 よりも数倍大きい。Fe の酸化物ではあるが、CNT 生成過程で Fe が還元されるので酸化物でも問題は無い。このナノ粒子をシリカで被覆した試料の TEM 像が図 4 b) である。不定形な Fe₂O₃ 粒子が薄いシリカ層で均一に被覆されていることがわかる。このときの条件 (試料 500mg に対して APTES 160mg, TEOS 740mg) では、シリカ層厚さは約 5nm で、シリカ含有量は 9.5wt% であった。さらに TEOS 添加量を増加させることで、シリカ層厚さは約 10nm まで厚くなった。

Ni および Co で同様のナノ粒子を得ることは困難であったため、既製のシリカ微粒子に Ni あるいは Co を析出させてから、その表面をシリカで被覆した。この方法で、金属コア粒子径が数 10nm のシリカ被覆金属ナノ粒子を得た。

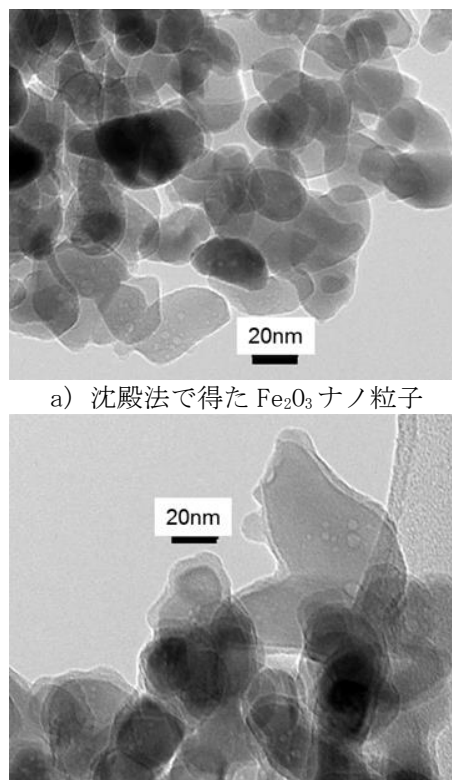


図 4 シリカ被覆前後の Fe₂O₃ 試料の TEM 像

4. 2 シリカ被覆粒子からの CNT 生成

数 10nm の金属コアナノ粒子を有するシリカ被覆金属ナノ粒子からの CNT 生成を試みた。この試料でも、多くの場合は CNT 生成過程でシリカ層が破壊されてしまった。しかし、幾つかの実験では、シリカ被覆層が維持されたまま CNT が生成した。2の実験方法で述べた CNT 生成条件で得られた試料の TEM 像を図5に示す。シリカ被覆 Fe ナノ粒子 (CNT 生成過程で Fe が還元) が認められ、その表面から CNT が生成しているように観察された。CNT の発生場所は明確でないが、コアの Fe 粒子から遊離して、外表面近傍に移動した小さい Fe ナノ粒子から CNT が生成しているように見える。なお、この試料の熱重量分析から炭素含有量は 68wt% と見積もられた。

このように幾つかの条件でシリカ被覆層が維持されたまま CNT が生成する試料が得られた。しかし、再現性が非常に悪く、CNT 生成条件との相関性を明らかにすることはできなかった。CNT 生成条件だけでなく、シリカ被覆層の構造や状態がシリカの安定性に関わっているためと考えられる。言い換えると、TEM で同じように観察されるシリカ層であっても、物理的な安定性が異なる可能性が示唆された。

また、図5のようにシリカ層が維持されたまま CNT が生成した試料を空气中で焼成し、CNT を除去して、シリカ層の状態を確認しようとした。しかし、ゆっくり昇温して焼成を行っても、シリカ層は必ず破壊されてしまった。図5のようにシリカ被覆層が維持されていても、そのシリカ層はすでに不安定な状態になっており、炭素の燃焼除去時に破壊されたと考えられる。

以上のように、コアの金属粒子からの CNT 生成は、シリカ被覆層に物理的なダメージを与え、破壊しやすくすることがわかった。また、コアの金属粒子が大きい試料の方がシリカ被覆層が維持されやすかった。その理由として、コアの金属粒子の一部がシリカの外表面近傍まで移動してきて、その粒子から CNT が生成したことが考えられた。そのように金属がシリカ層を移動することで、CNT が貫通して生成するよりもシリカ被覆層へのダメージが少なかったと考えられる。

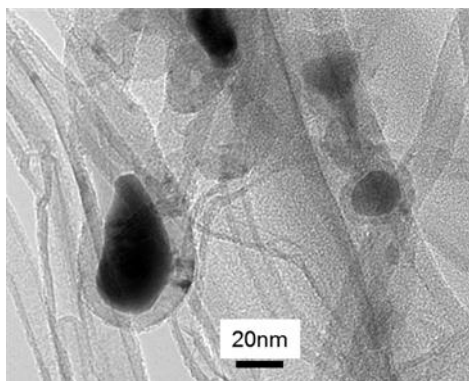


図5 CNT 生成後のシリカ被覆 Fe₂O₃ ナノ粒子の TEM 像

4. 3 CNT 生成粒子の電気化学的性質

ここまでの検討で、生成した CNT がシリカ層を貫通していないのではないかと推察されたが、当初想定していた構造のナノ粒子が得られたため、それらの試料のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。シリカ被覆 Fe ナノ粒子から CNT を生成させた試料 (CNT/SiO₂/Fe) の CV を図6に示す。比較のため、シリカで被覆しない Fe ナノ粒子から CNT を生成させた試料の CV も同図に示す。いずれの試料においても、コアの Fe が酸化・還元していることを示すピークが認められた。また、そのピークの大きさは、シリカ被覆試料の方が大きかった。どの試料でもシリカ被覆試料のピークが大きくなるわけではなかったが、少なくとも同程度の量の Fe が酸化・還元していることが示された。図5のようにシリカで被覆された状態の Fe 粒子が存在するにもかかわらず、シリカ未被覆の試料と同量程度の Fe が酸化還元されたことは、シリカ層の内外が電気的に導通していることが示唆された。しかし、これは CNT を介して導電性が保たれたのではなく、シリカ層中に存在しているであろうアモルファス炭素によるものであったり、またシリカ被覆層も部分的に破壊されて Fe の一部が露出したためと考えられる。

4. 4 シリカ層外部への第二金属の固定化

ここまでの検討で CNT を介してシリカ層の内外の金属を電気的に導通させることは難しいと考えられた。しかし、CNT 生成の検討と

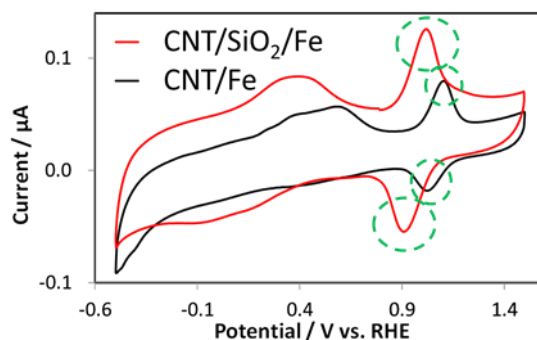


図6 シリカ被覆 Fe ナノ粒子から CNT を生成させた試料 (CNT/SiO₂/Fe) と Fe ナノ粒子から CNT を生成させた試料 (CNT/Fe) の CV

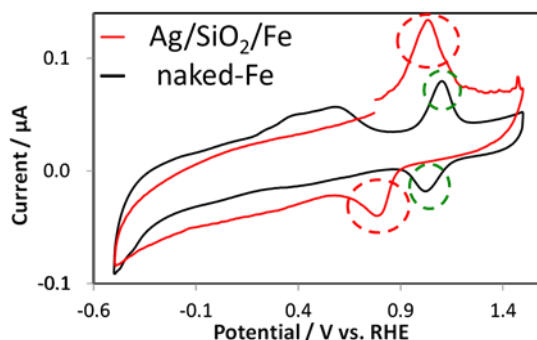


図7 シリカ層の内外に別種の金属 (内 Fe, 外 Ag) を固定化した試料の CV

並行して第二金属の固定化実験を行っていたので、その結果を報告する。

まず図4のシリカ被覆 Fe_2O_3 ナノ粒子の外表面に銀(Ag)を固定化した。一般的な含浸法も用いたが、内部の鉄を水素で還元(500°C)した後、その試料を硝酸銀のエチレングリコール溶液に浸して銀を還元する方法も用いた。後者の方法では、Feと電氣的に導通している場所にAgが析出しやすいという特徴がある。その後者の試料のCVを図7に示す。比較用のFeナノ粒子のみのCVも同図に示した。Feナノ粒子のみの試料で認められるFeの酸化還元のパークが、シリカ被覆後にAgを析出させた試料(Ag/SiO₂/Fe)では認められなかった。Ag/SiO₂/Fe試料では、Agの酸化・還元のパークだけが認められた。あえてAgがFeと電氣的に導通しやすい手法で固定化したにもかかわらず、シリカ外表面のAgとシリカ被覆層内部のFeは電氣的に導通していないことが示された。また図6と図7を比較することにより、CNT生成過程を経て初めて、シリカ被覆層内側の金属が外部と電氣的に導通することが示された。シリカ層が全く破壊されていないことが証明できれば、CNTではなくアモルファス炭素によってシリカ層内外が電氣的につながったと言えるが、そこまで確認することはできなかった。

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 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田昌浩 (Masahiro KISHIDA)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60243903

以上