機能性ナノ材料に関する調査研究

磯部　錦平*　阿部　淑人*　佐藤　健**　山田　昭博*
天城　裕子***　岡田　英樹*

A Research Report of Functional Nano-materials

ISOBE Kohei*, ABE Yoshito*, SATO Takeshi**, YAMADA Akihiro*,
AMAKI Yuuko*** and OKADA Hideki*

抄　録

21 世紀の最重要技術と捉えられているナノテクノロジーの一分野である機能性ナノ材料に関する調査研究を行った。本研究では、機能性ナノ材料の創成技術やその応用製品に関する研究開発動向、マーケットの将来性、県内の大学や企業の状況について調査した。特にウェット処理による材料生成に注目して試作検討および評価を行なった。

1. 緒　　言

ナノテクノロジーとは原子や分子の配列をナノスケール（10^{-9}m）で自在に制御することにより、望みの性質を持つ材料、望みの機能を発現するデバイスを実現し、産業に活かす技術のことである。ナノテクノロジーは素材、IT、バイオなど広範な産業の基盤に関わるものであり、21 世紀の最重要技術と捉えられている。

ナノテクノロジーが注目されている理由としては、その重要な要素である「観察する」、「加工する」、「合成する」ことが揃ってナノの領域に達し、その領域で今までにない機能を発現するということである。

本調査研究では、ナノテクノロジーの一分野のナノ材料について、シーズ・ニーズ・市場などの調査を行い、期待される機能性ナノ材料の種類と応用製品の可能性を探り、特にウェット処理による材料生成に注目して試作検討および評価を行なった。

*　下越技術支援センター
**　研究開発センター
*** 県央技術支援センター

2. ナノ材料の技術動向

以下の 4 つのテーマに分けて説明する。

2.1　ナノカーボン

ナノカーボンとは、ボトムアップ手法で形成されたナノサイズの炭素材料の総称であり、その代表的な材料としては、フラーレン、カーボンナノチューブ（CNT: Carbon Nano Tube）やその類似物質（ナノホーンなど）が挙げられる。これらは、ナノ材料の中でも、研究の歴史が比較的長いので、その分、技術的にも進展しているといえる。CNT も単電子トランジスタや電界放出ディスプレイ（FED: Field Emission Display）などのデバイスへの応用もさることながら、大量合成や品質向上の研究が盛んになってきている。例えば、産業技術総合研究所ナノカーボン研究センターのスーパーグロース法（単層 CNT）や信州大学遠藤教授による二層 CNT の大量合成法などが最近発表され、注目されている。その他のナノカーボンには、ナノカプセル、ナノファイバなどが挙げられる。表 1 にナノカーボンの応用分野についてまとめたものを示す。表 1 の応用例のようにナノカー

ボンの利用分野は、エネルギー・環境・エレクトロニクスなどさまざまな産業分野での利用が期待されているが、これらの多くはまだ研究開発段階であるといえる。

2.2 ナノ粒子

粒子のサイズがナノメーターのレベルになると更に興味深い現象が発現することから、盛んに開発が進められるようになってきている。例えば金は通常金色を示すが、ナノ粒子まで微粒子化することで界面の効果によるプラズモン共鳴現象を生じ、赤色を示す。これはステンドグラスの赤色に用いられている。また、微粒子化することでこれまで安定と思われていた金も触媒作用を示すことが明らかとなった。しかし、ナノ粒子に関して安全性に関する問題が浮上してきており、合成、使用などに関して注意が必要である。

2.3 インターカレーション

空孔や細孔、層空間などの「空間」を有する化合物が、特殊な機能を期待できる材料として注目を集めている。これらの中で、粘土やグラファイトなどの層状化合物は、その二次元構造を保持したまま内部に原子や分子、イオンなどを取り込むことのできる化合物であり、取り込んだ状態の化合物は層間化合物（インターカレーション化合物）と呼ばれている（図 1）。

インターカレーション材料は、ナノレベルでの無機／有機複合物質の構築に有効で、層間吸着や分離、イオン交換、反応触媒、酸化還元、キラル識別、磁性、光機能など、

表 1　ナノカーボンの応用分野

項目	エネルギー・環境	エレクトロニクス	バイオ・医療	メカトロニクス
CNT	吸着剤 触媒担体 燃料電池 など	FED トリオード 導電性高分子 など	DNA 分析 バイオセンサ など	SPM チップ 強化ポリマー MEMS アンテナ など
フラーレン	プロトン導電膜 太陽電池 ガス吸着材 など	分子コンピュータ FET 単電子デバイス など	X 線増感剤 ガン治療薬 MR 増感剤 など	磁性剤コーティング 超薄膜コーティング など
ナノカプセル	燃料電池触媒 水素吸蔵材 など		化粧品 薬剤 など	
ナノファイバ	燃料電池電極 ガス吸蔵 など			複合メッキ など

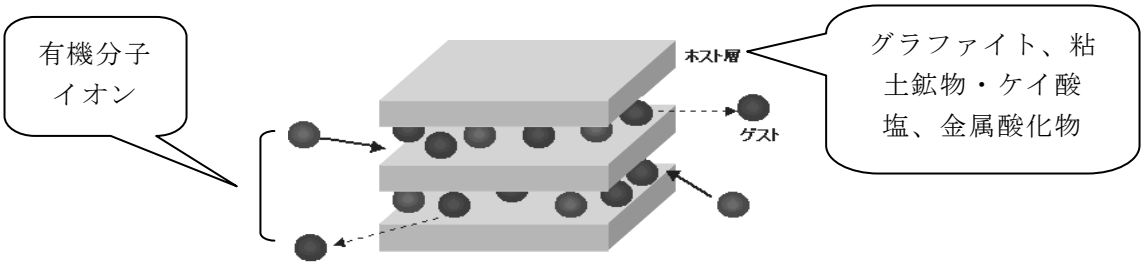


図 1　層状化合物のインターカレーション

様々な分野でそれぞれ反応、構造、物性を高度に制御するナノ複合材料の設計のために用いられている。一般にインターカレーションのホストとして用いられている層状化合物は無機化合物が多く、層内に電荷を持たない中性のグラファイト、金属カルコゲン化合物、金属酸化物と、負の電荷を持つモンモリロナイトなどの粘土化合物・ケイ酸塩、金属リン酸塩、ニオブ酸塩やチタン酸塩などの金属酸化物塩とに大別される。これら負の電荷をもつ層状物質では、層間に何らかの陽イオンが取り込まれることによって層の負電荷が補われ、イオン交換や静電相互作用などによってゲスト分子の取り込みが行われる。

2.4　ナノ構造体

ナノ構造創成技術は多様な手法で研究が行われているが、ここではゾルゲル法について述べる。

ゾルゲル法は、1971 年に Dislish がパイレックスガラス類似のホウケイ酸ガラスのレンズを創成したが、これが材料合成の手法としてゾルゲル法が注目されるきっかけとなり、1990 年前後から有機／無機ハイブリッドおよびナノコンポジットのゾルゲル合成が加わるに及んで、無機材料分野以外の高分子化学工業、化学工業、生体材料分野の注目を受けるようになった。ゾルゲル分野には以下のようなトピックスがある。

- 自己組織化、自己集合、分相に基づくメソ構造体およびメソ多孔体の合成
- マイクロパターニング
- ゾル - ゲルプロッセシングの低温化
- プラスチックのコーティング
- 透明電極膜、強誘電体膜などの電子部材への応用
- ガスバリア膜
- TiO_2 光触媒膜
- 厚いコーティング膜の作製

3. 有機Ｎｉペーストのハイブリッド化

3.1　背景と目的

積層セラミックコンデンサ（MLCC）は、誘電体層と内部電極が多層積層された形状であり（図 2）、共に薄膜化が要求されている。現状、誘電体では 2～3μm、内部電極では 1～2μm だが、小型化、多積層化に伴い薄膜化がさらに進展すると考えられる。

当所では、H14～15 年にナミックス株式会社と共同研究を行い、新規の導電性ペーストの有機 Ni（ニッケル）ペーストを開発した[1)、2)]。このペーストは、金属有機塩を有機溶剤に溶解させるという簡易な手法で、低コストでサブミクロンの焼結膜が形成できるので、電極層の薄膜化には有効だが、焼成時の膜厚減少が大きいという課題があった。

本実験では、金属粒子とのハイブリッド化により、膜厚減少の低減を検討した。

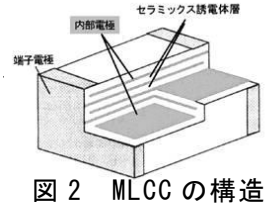
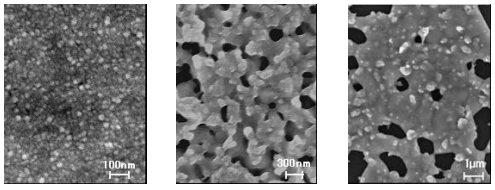


図 2　MLCC の構造

3.2　有機 Ni ペーストの概要

有機 Ni ペーストは、酢酸ニッケル 4 水和物とテトラエチレングリコールが主原料であり、加熱撹拌により作製される。

このペーストを焼成すると、400℃程度の低温でナノ粒子が析出し、高温になると融着するので、薄膜の形成が容易である。図 3 に各温度の焼結膜の SEM 写真を示す。



（1）400℃　（2）600℃　（3）800℃

図 3　有機 Ni ペーストの焼結膜

しかし、このペーストは塩と溶剤を 1:1 程度の比率で混合するので、金属含有率が約 10%と低く、焼成時の膜厚減少が大きいという課題があった。このため、MLCC に適用した場合にクラックやデラミネーションが生じるという問題がある。

3.3　実験内容

サブミクロンの焼結膜を形成できるという特長を保持しつつ、膜厚減少の課題改善を目的として、Ni 粒子とのハイブリッド化を検討した。試料は以下のように作製した。

・有機 Ni ペースト
　Ni 含有率 11wt%のもの
・ハイブリッドペースト
　上の有機 Ni ペースト、径 0.2μm の Ni 粒子、溶剤を 2:5:2 の割合で混合分散したもの
・分散型ペースト
　Ni 含有率 38wt%のもの

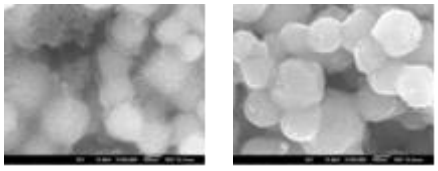
これらを 400 メッシュのスクリーン版で 1mm×30mm のジグザグ回路を印刷し、窒素気流中で 30 分焼成した。

なお、版の乳剤厚は各ペーストについて最適化し、最小膜厚が得られるようにした。

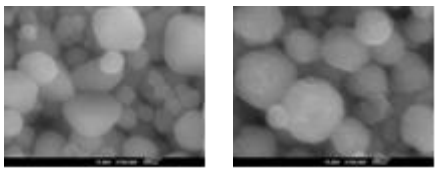
3.4　実験結果

図 4 にハイブリッドペーストと分散型ペーストの焼結膜を SEM 観察した結果を示す。

ハイブリッドでは 400℃で Ni 粒子の間隙に有機 Ni ペーストからナノ粒子が析出し、600℃でニッケル粒子を融着させているが、分散型では特に大きな変化は見られない。



(1) ハイブリッドペースト



(2) 分散型ペースト

図 4　400℃(左)と 600℃(右)の焼結膜

図 5 に各温度の焼結膜の抵抗値を示す。ハイブリッドペーストは有機 Ni ペーストと同様に低温で導電性が発現するが、分散型では 900℃まで現れない。これは SEM で観察した結果と一致する。

図 6 は、各温度で焼成したときの厚さを示したものであるが、ハイブリッドペーストの膜厚減少は、有機 Ni ペーストに比べ、大きく軽減されている。

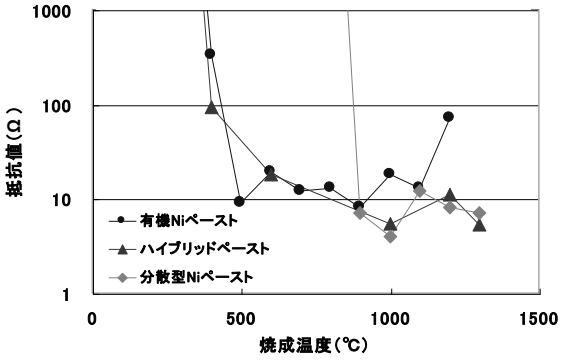


図 5　ペーストの抵抗値

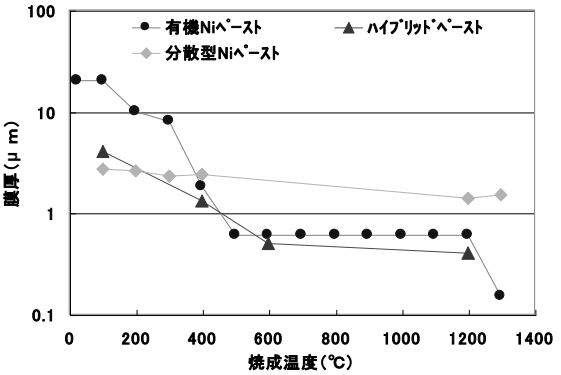


図 6　ペーストの膜厚

3.5　まとめ

本実験により、有機 Ni ペーストは、ニッケル粒子とのハイブリッド化により、課題であった焼成時の膜厚減少を大幅に軽減できることがわかった。今後、材料構成などを詳細に検討することで、さらに改善が進めば、MLCC への適用も可能と考えられる。

4. 燃料電池用電極触媒の評価

4.1 背景と目的

燃料電池はそのクリーン性、エネルギー効率の高さなどから、近年の CO_2 削減対策技術の一つとして注目されている。近年盛んに開発が行われている燃料電池（固体高分子形）ではあるが、燃料として供給する水素ガスにメタンなどからの改質ガスを用いた際に微量に混入してくる一酸化炭素（CO）ガスにより電極触媒の性能が低下する“被毒”が問題となっている。被毒に強い触媒開発を行うにあたり、被毒をきちんと評価する手法が必須である。現在は触媒とバインダーなどを混ぜた膜－電極接合体（MEA）とするか、もしくは回転ディスク電極法などにより評価されているが、バインダーなどを用いることからこれらの影響が出てしまう。そこで、長岡技術科学大学化学系の梅田教授らが開発した手法である多孔質マイクロ電極を用いた電気化学的評価手法[3]を用いて電極触媒のみを評価するための評価手法について検討を行った。

4.2 CO 被毒影響評価手法の確立

燃料電池に用いられている電極触媒は、酸性環境に強く、かつ電子を通すことの出来るカーボンブラックに触媒となる Pt、Ru などの合金を担持させた粉末状のものである。昨年度の先導的戦略研究にて、燃料電池用電極触媒を粉末のまま多孔質マイクロ電極により測定するための基礎検討を行った[4]。そこで今回は電極触媒の CO 被毒を評価するために、1,000 ppm の CO 入り水素ガスを用いて評価を行うこととした。

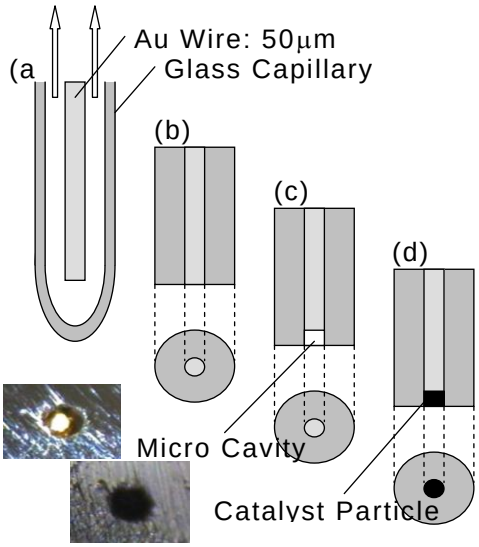


図 7　多孔質マイクロ電極作製法の概略図

まず、使用する多孔質マイクロ電極の作製法の概略図を図 7 に示す。詳細な作製法および電気化学的測定法は昨年度報告書を参照[4]。

得られたマイクロ電極に電極触媒として田中貴金属工業（株）社製 50 wt%白金担持カーボン（50 % Pt/C）および 50 wt%白金－ルテニウム担持カーボン（50 % Pt-Ru/C）を用いて CO 被毒に対する評価を行った。

純水素では 30 分、1,000 ppm の CO 入り水素ガスでは 1 時間 rest potential にてバブリングを行った後、rest potential より貴側へ 50 % Pt/C では約 1,000 mV、50 % Pt-Ru/C では約 800 mV vs NHE まで 1 mV/s の速度で掃引を行った。その後直ちに rest potential より同じ条件で掃引を繰り返した。

4.3 50 % Pt/C の評価

電極触媒として、50 % Pt/C を用いて評価を行った。水素のみを用いた場合（図 8 中太線）には、約 0 mV vs NHE 付近より現れる水素酸化に伴う電位の立ち上がりが認められるのみで、その他には目立ったピークは見られなかった。

次に CO 入り水素を用いて同様に評価したところ、1 回目の掃引（図 8 中実線）において、水素のみと同じ位置から立ち上がる、水素酸化に伴うと思われる酸化電流の立ち上がりと、その後約 550 mV vs NHE 付近から立ち上がる 2 段目の酸化電流の立ち上がりが認められた。直後に行った 2 回目の掃引（図 8 中黒破線）においてはほぼ 1 段目の酸化電流の立ち上がりのみが認められたことから、1 回目の掃引における 2 段目の酸化電流が CO ストリッピング（CO が乖離する）に伴う酸化電流であると考えられる。また、2 回目の掃引においては CO ストリッピングによる酸化電流はほとんど観察されないことから、1

回目の掃引により白金に吸着した CO がほぼ外れたものと思われる。

4.4　50 % Pt-Ru/C を用いた評価

次に、50% Pt-Ru/C を用いて同じ実験条件により検討を行った結果を図 9 に示す。その結果、50 % Pt/C 同様に水素のみでは約 0 mV vs NHE 付近より立ち上がる水素酸化に伴う酸化電流のみが認められ、CO 入りの水素における 1 回目の掃引では水素酸化に伴う電流の立ち上がりと、その後約 400 mV vs NHE 付近より立ち上がる CO ストリッピングに伴う 2 回目の酸化電流の立ち上がりが認められた。また、直後の 2 回目の掃引においては 1 段目の水素酸化に伴う酸化電流のみが認められ、CO ストリッピングに伴うと思われる酸化電流はほとんど認められなかった。

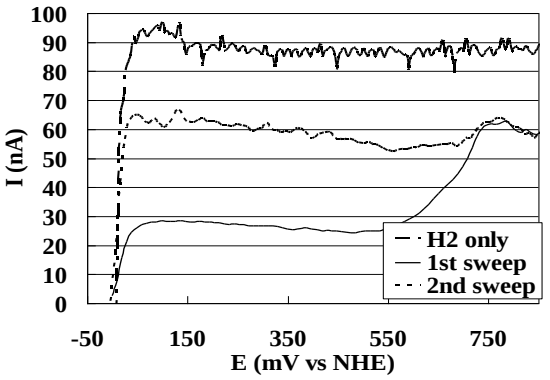


図 8　50% Pt/C を用いたボルタモグラム
H_2 only では水素のみを、1st および 2nd sweep では 1,000 ppm の CO 入り水素を用いた結果を示している。

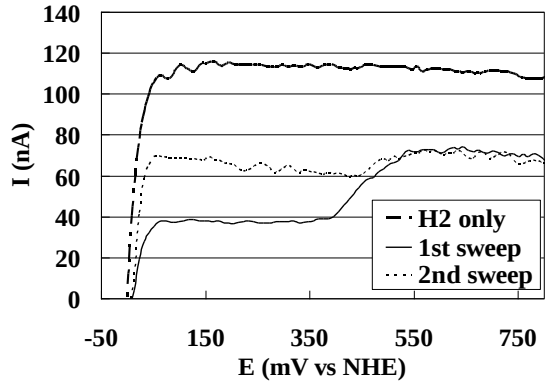


図 9　50% Pt-Ru/C を用いたボルタモグラム
H_2 only では水素のみを、1st および 2nd sweep では 1,000 ppm の CO 入り水素を用いた結果を示している。

4.5　まとめ

先ほどの 50 % Pt/C と 50 % Pt-Ru/C における 1 回目の掃引結果のボルタモグラムを比較すると、CO ストリッピングに伴う酸化電流の立ち上がり電位が Ru を加えた触媒で約 150 mV ほど卑側（マイナス側）にシフトしていることがわかった。この差が電極触媒の CO 被毒に対する影響を示すと思われることから、合成した触媒を用いて、この立ち上がり電位を比較することで CO 被毒に対する評価が可能な測定系を確立することが出来た。

5. 結　　言

（1） ナノ材料分野の成長は大きく期待されており、周辺分野への波及効果も大きい。

（2） 県内企業から要望の多いナノ領域の分析・評価技術についてさらなる調査が必要であると考え、平成 17 年度の先導的戦略研究調査のテーマとして提案した。

（3） 都市エリア産学官連携推進事業の発展型の一テーマとして、ナノ材料を利用して摩擦摩耗特性の向上を目的とし、提案した。

参考文献

1）新潟県工業技術総合研究所　研究報告書 2003,　p.42-46.

2）新潟県工業技術総合研究所　研究報告書 2004,　p.23-27.

3） Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidaion. M. Umeda, et al., Electrochimica Acta, 48, 1367 (2003).

4）新潟県工業技術総合研究所　研究報告書 2004, p.109-112.