九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

カーボンナノチューブ担持金属触媒の調製法及び触媒特性に関する研究

井口，敏行

https://doi.org/10.15017/1398362

出版情報：九州大学，2013，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

カーボンナノチューブ担持金属触媒の調製法及び触媒特性に関する研究

井口　敏行

目次

第1章　緒論 ……1

1.1　カーボンナノチューブについて ……1

1.2　CNTの合成について ……3

1.2.1　CNT生成に対する金属触媒の効果 ……3

1.2.2　CNT生成に対する反応条件 ……8

1.2.3　CNTの精製について ……8

1.3　CNTの高機能化 ……9

1.3.1　官能基化されたCNT上への金属ナノ粒子の修飾 ……10

1.3.2　分子で修飾したCNT上への金属ナノ粒子の修飾 ……12

1.4　CNTの触媒反応への応用 ……13

1.4.1　CNT担持触媒の触媒作用 ……14

1.4.2　CNTの電極触媒への応用 ……15

1.4.3　CNTを用いる際の問題点 ……17

1.5　固体高分子形燃料電池用カソード触媒の非Pt化 ……17

1.5.1　金属—N_4錯体触媒 ……18

1.5.2　金属カルコゲナイド ……19

1.5.3　金属酸化物及び酸窒化物触媒 ……20

1.6　本研究の目的と構成 ……22

参考文献 ……23

第2章　担持Pt触媒上でのエチレン分解によるカーボンナノチューブ生成 ……29

2.1　緒言 ……29

2.2　実験 …… 30
2.2.1　担持Pt触媒及びシリカで被覆された担持Pt触媒の調製 …… 30
2.2.2　担持Pt触媒上でのCNT生成 …… 31
2.2.3　触媒のキャラクタリゼーション …… 31
2.3　結果・考察 …… 32
2.3.1　担持Pt触媒上でのエチレン分解によるCNT生成 …… 32
2.3.2　CNT生成に対するシリカ被覆の効果 …… 44
2.4　結言 …… 55
参考文献 …… 56

第3章　カーボンナノチューブとPtから構成されるコンポジットの触媒への応用 …… 57
3.1　緒言 …… 57
3.2　実験 …… 57
3.2.1　触媒調製 …… 57
3.2.2　触媒のキャラクタリゼーション …… 58
3.3.3　触媒反応 …… 59
3.3　結果・考察 …… 59
3.3.1　触媒のキャラクタリゼーション …… 59
3.3.2　Pt－CNTコンポジットの触媒作用 …… 65
3.4　結言 …… 74
参考文献 …… 75

第4章　シリカで被覆された担持遷移金属触媒の燃料電池用電極触媒への応用 …… 76
4.1　緒言 …… 76

4.2　実験 …… 77
4.2.1　触媒調製 …… 77
4.2.2　触媒のキャラクタリゼーション …… 77
4.2.3　電気化学的活性の評価 …… 78
4.3　結果・考察 …… 79
4.4　結言 …… 96
参考文献 …… 97

第5章　総括 …… 99

謝辞 …… 101

第1章　緒言

1.1　カーボンナノチューブについて

カーボンナノチューブ(CNT)は，それらが発見されて以来[1]，その構造に由来する特異な物理的・化学的特性を有することから，様々な分野で研究が進められている[2-4]．CNT は炭素の六員環構造から構成されるグラフェンシートを同軸上に単層もしくは多層で丸めた形状の物質である．単層のグラフェンシートで構成される CNT を SWCNT(single walled carbon nanotube)，多層のグラフェンシートで構成される CNT を MWCNT(multi walled carbon nanotube)という(Fig. 1.1)[5].

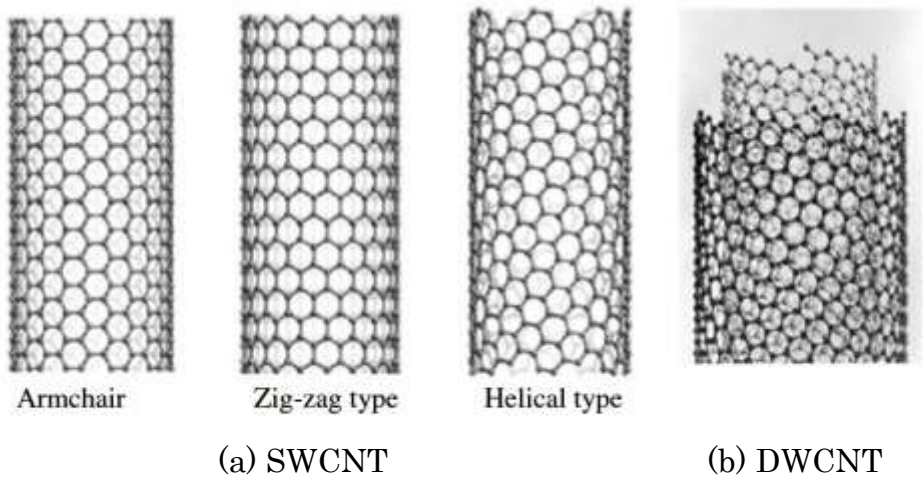

Fig. 1.1 The structure of CNT [5].

CNT の特徴として優れた機械的性質が挙げられる[6, 7]．CNT 中のグラフェンシートは sp^2 混成軌道の炭素原子から構成され, 炭素―炭素間の結合エネルギーは約 580kJ/mol であり, ダイヤモンド中の炭素―炭素結合(360kJ/mol)よりも強い[8]．これが CNT の優れた機械的強度を生み出している．通常，鋼の引っ張り強度が 0.4GPa であるのに対し，CNT の引っ張り強度は 100GPa 以上であり，あらゆる物質の中でも CNT は最大の強度を示す[2]．さらに CNT は円筒構

造であることから，構造に剛性があり，機械的振動が伝わりやすい．よって CNT は熱伝導性にも優れている[9-11]．これまで高い熱伝導性を示す物質としてダイヤモンドが知られていたが，これを超える値が計測されている[10, 11]．また，SWCNT の電気的性質はグラフェンシートの巻き方により，半導体にも金属的にもなる[12, 13]．これに対し MWCNT は，金属的な性質を示し，また多層のグラフェンから構成されるため高い物理的・化学的安定性を示す．一般に導電性材料として利用される銅のワイヤーに電流を流す場合，10^6A/cm^2 以上で焼ききれてしまうが，MWCNT の場合 10^9A/cm^2 まで電流を流すことができる[14]．これらの性質に加え，CNT は高い水素吸蔵能[15]や電子放出能[16]を示すなど，他の物質にはない様々な性質が見出されている．このように CNT は機械的・電気的・化学的に優れた性質を示す．これらの性質を利用して，材料，触媒，エネルギー，バイオケミストリー，医療，エレクトロニクスなどの分野への CNT の応用が期待され，それらの技術開発が活発に進められている(Fig. 1.2)[17]．

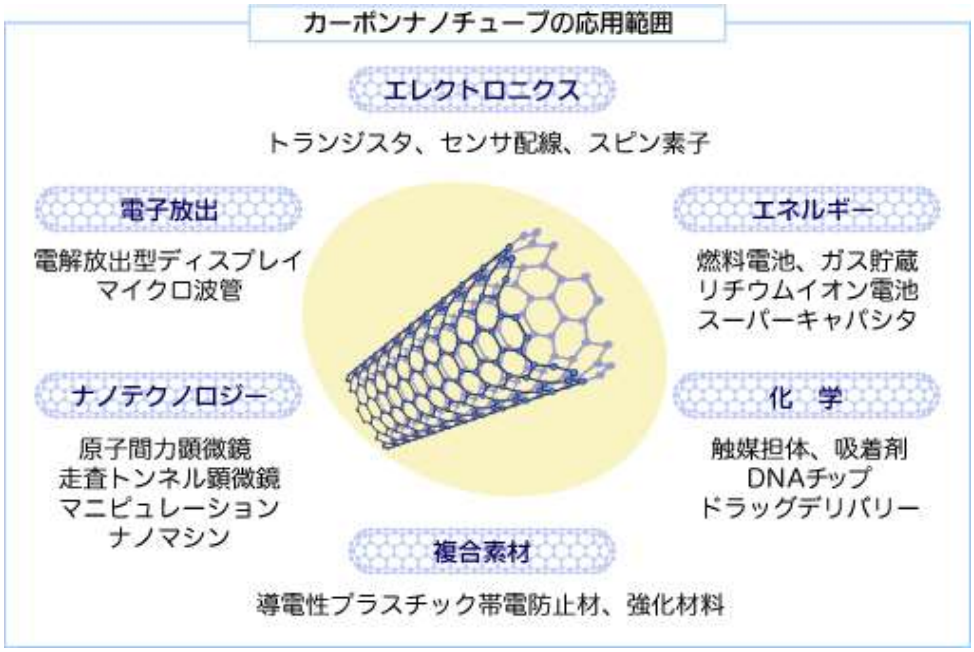

Fig. 1.2 Application of CNT [17].

1.2　CNT の合成について

CNT を機能性材料へ応用するためには, 高品質な CNT が大量に必要となる. 代表的な CNT の合成法としてアーク放電法[1, 18, 19], レーザーオーブン法[20], 触媒化学気相成長法(chemical vapor deposition ; CVD)[21, 22]の 3 種類が挙げられる．アーク放電法は元来フラーレンを合成する方法として知られている．He や Ar など希ガス雰囲気中で水平に配置された 2 つのグラファイト電極間でアーク放電を起こし，グラファイトを昇華させることで陰極に MWCNT が生成する．また，グラファイト棒に Fe，Co，Ni 等の金属種を触媒として添加することで SWCNT が合成することも報告されている[18, 19]．レーザーオーブン法は金属を混合したグラファイト棒を電気炉で高温に加熱し，希ガス雰囲気中で，Nd : YAG パルスレーザーによりグラファイトを昇華させる方法である．希ガスの流れの上流にあるグラファイトにレーザーを照射し蒸発させると，電気炉の出口付近に設置された冷却トラップの表面に SWCNT が生成する．アーク放電法やレーザーオーブン法では結晶性の高い高品質な CNT が生成するという特徴を有する．CVD 法はメタン，アセチレンなどの炭素源を Fe，Co，Ni などの触媒作用を用いて 500～1200℃の温度で分解し, CNT を生成させる方法である．CVD 法はアーク放電法やレーザーオーブン法と比較し，装置的なスケールアップが比較的容易であり，CNT の生産コストも低いため，CNT の大量合成法として注目されている. そこで本研究では, CNT 生成法として CVD 法を採用した．CVD 法で生成する CNT の結晶性は低いことや，CNT に加えアモルファス炭素やカーボンファイバーが副生するといった欠点がある. そこで CVD 法により所望の構造を有する CNT を高い収量で合成するために，触媒の設計，反応条件の最適化などが進められている．以下ではそれらの研究について説明する．

1.2.1　CNT 生成に対する金属触媒の効果

CVD 法での CNT 生成において触媒の存在は不可欠である．CVD 法では遷移金属触媒上で炭化水素が分解されることにより金属ナノ粒子を成長末端とした CNT は生成されるが，その成長機構は複雑である．現在 CNT やカーボンファイバーが金属触媒上に生成する機構については Wagner らが提案する VLS(vapor-liquid-solid)機構で説明されることが多い[23]．これらの機構では，金属ナノ粒子上での炭化水素などの炭素源の分解により生成した炭素原子が金属ナノ粒子内部に一旦溶け込み，これらの炭素原子が金属粒子内部から排出さ

れることで繊維状の炭素が生成されるとしている．これらの過程は金属触媒の種類や形状により生成するカーボンの形状が変化することが予想される．

CVD 法での CNT 生成では Fe，Ni，Co に代表される遷移金属触媒が用いられることが多い[24-27]. Fe 触媒及び Co 触媒を用いた場合, MWCNT や SWCNT が生成される[24, 25]．一方，Ni 触媒を用いた場合，MWCNT に加えカーボンファイバーが生成することが報告されている[26, 27]．このように CNT 生成に利用される金属触媒の種類により生成するナノスケールカーボンの形態が変化する．また Fe 触媒を用いた場合，炭素収量が高いことが多く，これらは Fe が炭化水素分解に対し高い触媒活性を有しているためと考えられている[24, 25]．一方 Co 触媒を利用した場合，高い結晶性を有する CNT が生成することが報告されている[24]．しかし CNT の結晶性に与える Co 触媒の影響については明らかになっていない．CNT 生成に対して，2 種類の金属から構成される合金触媒も利用される[28, 29]．2 種の金属を合金化させることで，それらの触媒特性が変化するため, CNT に対する触媒活性も変化する. 例えば Harutyunyan らは，アルミナ上に担持した Fe 触媒上でのメタン分解では 900℃で SWCNT が生成するが，Fe/Mo 触媒を用いた場合には 680℃でも SWCNT が生成することを報告している[29].

CNT 生成に用いられる金属触媒は一般にシリカ，アルミナ，マグネシア等の担体に固定化される．これらの担体と金属粒子は化学的に相互作用するため，担持した金属の炭化水素分解活性が向上する場合がある．また，担体を利用することで金属ナノ粒子が安定化するため，CNT 生成条件である 600℃以上の高温下でも金属粒子の粒子径を小さく保持することが可能となる．この担体上に担持された金属粒子の粒子径により, 炭化水素分解で生成する CNT の形態が変化する．例えば，金属ナノ粒子の粒子径が炭化水素分解の反応条件下で小さく保持できた場合，SWCNT が優先的に生成する．一方金属ナノ粒子の粒子径が大きい場合には，炭化水素分解により MWCNT が生成しやすい．また生成した SWCNT および MWCNT の直径は，これらを成長させた金属粒子の直径とほぼ一致する(Fig. 1.3)[30].

CNT の物理的・化学的性質は，その構造や直径に依存するため，CNT を機能性材料に応用するためには，CNT 構造の直径の制御が望まれる．上述のように金属ナノ粒子の粒子径により，生成する CNT の種類，また CNT の直径は変化するため，担体上の金属粒子の粒子径制御は極めて重要である．しかし，炭化水素分解による CNT の生成は，600℃～1200℃という高温で行われるため，この条件下で金属触媒ナノ粒子は激しく凝集することが多い．このため金属粒子の粒子径による CNT の種類，直径の制御には，反応条件下での金属粒子のシンタリング抑制が必要となる．金属粒子のシンタリング抑制には触媒担体の細孔

構造が利用される．例えば，Lim らは金属 Co をメソポーラスシリカ(MCM41)の細孔内に固定化することで，反応条件下での Co のシンタリングが抑制され，その結果 SWCNT が選択的に生成することを報告している[31]．また，Hayashi らは触媒担体にゼオライトを利用し，これらに Fe を担持した触媒を用いることでベンゼンの分解により均一な直径の SWCNT を生成することに成功している[32]．触媒担体の細孔内に閉じこめられた金属の粒子径は，その細孔径以上に金属粒子が成長しないため，炭化水素分解の激しい条件下でも金属ナノ粒子がシンタリングせず，これにより SWCNT を生成できる．担体の細孔構造を利用した金属粒子径の制御では，担体材料の細孔径により金属粒子径が決まるため，目的の構造, 直径の CNT を生成させるには, 担体細孔構造の制御が必要となる．ゼオライトの細孔は大きくても 1.5 nm 程度であり，これ以上の細孔径ではゼオライトの安定性は低下する[33]．そのため，CNT 生成の高温条件においても細孔構造が崩れないように担体の安定性に注意を払う必要がある．この他にも金属と担体との強い化学的相互作用を利用することで金属粒子のシンタリングが抑制され，その結果 CNT の直径が制御される．Ning らは，Fe を MgO 上に担持した場合，高温下で $MgFe_2O_4$ が生成することを利用し，金属 Fe ナノ粒子の安定化を行っている．この Fe－MgO 触媒上でメタン分解を行うことで，CNT 生成の触媒活性種として作用する金属 Fe ナノ粒子が反応中に生成し，これらが CNT を生成させる(Fig. 1.4)[34]．この方法により大きな Fe 粒子の生成は効果的に抑制されるが，Fe 粒子の粒子径を精密に制御することはできない．

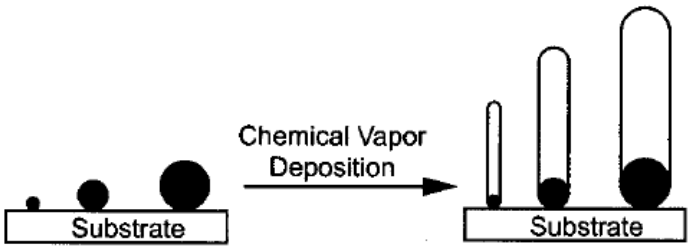

Fig. 1.3 CNT synthesized over different size metal particle [30].

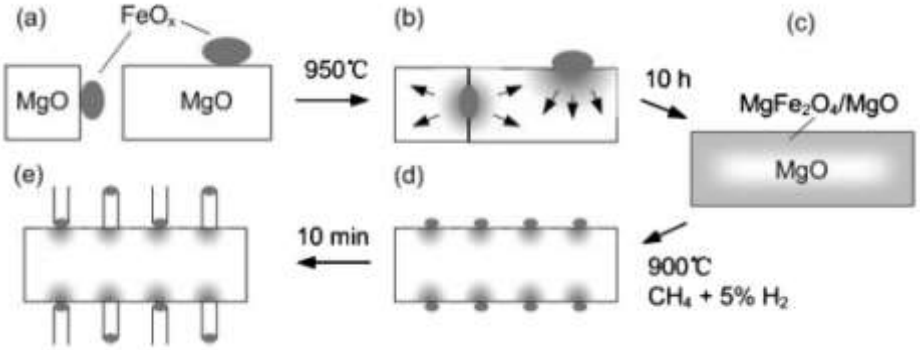

Fig. 1.4 The process of CNT growth over Fe/MgO catalyst [34].

CVD法によるCNT生成では, CNTを成長させた金属ナノ粒子はCNTの先端もしくは末端に存在する(Fig. 1.5)[35]．CNTを機能性材料に用いる場合，CNT中の金属触媒はCNTの機能を損なう恐れがあるため，通常CNTを酸性の水溶液で洗浄するなどして金属粒子は除去されることが多い．しかしCNTの先端に存在する金属触媒を新たな触媒活性点と考え，CNT先端の金属を触媒に利用する研究もある[36-38]．例えば，Mahataらはラネーニッケル上でのメタン分解により合成したNiとCNTから構成されるコンポジットをニトロクロロベンゼンの水素化によるクロロアニリンの選択的合成に応用し，メタン分解前のラネーニッケル触媒よりも高い触媒活性を示すことを見出している．また，この反応では副生成物としてニトロベンゼンやアニリンが生成するが，NiとCNTから構成される触媒を用いた場合，ラネーニッケル触媒と比較して高いクロロアニリン選択率を示すことを報告している．NiとCNT及びカーボンファイバーから構成されるコンポジット中のNiは，ラネーニッケルのそれと比較し，電子密度が高いことが明らかになっている．著者らはクロロニトロベンゼン内の－Cl基がNi表面と反発し，－NO_2基が優先的にNi表面で水素化されたため，前述の結果が得られたと結論している[36]．

このようにCNTとその先端に存在する金属ナノ粒子をコンポジット材料と考え，それらを機能性材料へ応用する際には，このコンポジット材料に含まれる金属の種類にその物性が強く依存する．特に貴金属ナノ粒子は様々な触媒反応，電極反応に利用されるため，CNTとその先端に存在する貴金属から構成されるナノコンポジット材料の触媒への応用は興味深い．しかし先に示したように，金属触媒上での炭化水素分解によるCNT生成はVLSモデルで進行すると考えら

れており，安定な金属炭化物を形成できない貴金属触媒を用いた場合，CNTが生成しないことが予想される[23]．一方近年，ナノ粒子化されたAu，Pt，Pdに代表される貴金属触媒上での炭化水素分解によりCNT生成が進行することが報告されている[39-41]．Leeらはシリカ－アルミナに担持されたAuナノ粒子上でのアセチレン分解によりMWCNTの生成を報告している[39]．また，TakagiらはAu，Ag，Cu，Pd，Ptナノ粒子上でのエタノール分解で，遷移金属ナノ粒子触媒を用いた場合と同様に，SWCNTが生成することを報告している[40]．貴金属ナノ粒子に炭化水素を接触させることで貴金属粒子内部にも炭素原子が溶解し，VLSモデルによりCNTが生成したと考えられるが，実験的証拠は得られていない．

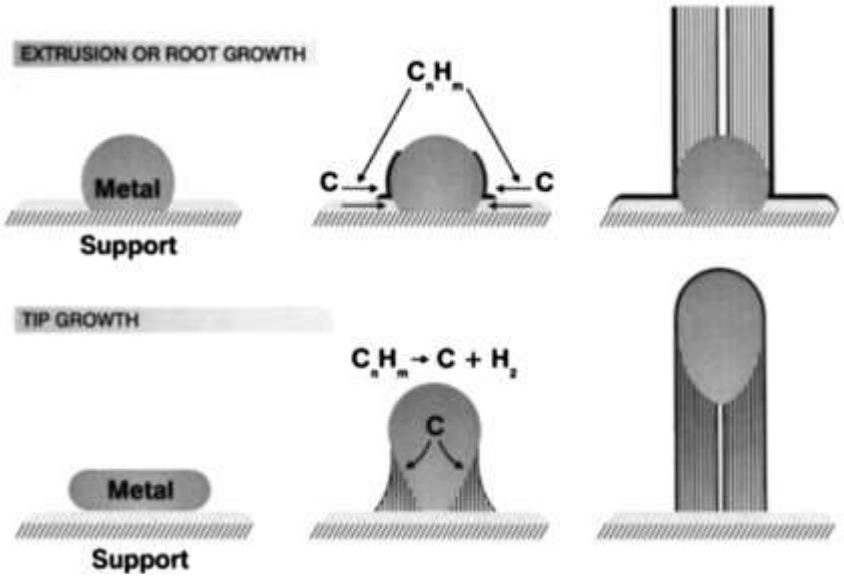

Fig. 1.5 The two growth modes of filamentous carbon [35].

1.2.2　CNT生成に対する反応条件

金属触媒を利用したCNT生成では炭素源としてメタン，エチレン，アセチレンに代表される炭化水素に加え，CO，アルコールが利用される[24, 42, 43]．これらの炭化水素はアルゴンや窒素などの不活性ガスとともに反応器内に供給され，これらを400℃以上の高温で金属触媒と接触させることでCNTが生成する．これにより生成したCNT中にはCNTの他にアモルファス炭素が含まれることが多く，アモルファス炭素とCNTの物理的・化学的特性が異なるため，CNTの選択的な生成が望まれる．このアモルファス炭素の収量を減少させるために，炭素源のほかに，水素や水蒸気が導入されることが多い[44, 45]．HataらはFe触媒上でのアセチレン分解時に50～290ppmの水蒸気を共存させることで，アモルファス炭素をほとんど含まないSWCNTを生成することに成功している[44]．アセチレン分解時に生成したアモルファス炭素が水蒸気により酸化除去されたため，SWCNTの選択的な生成が可能となる．また，CaberoらはFe触媒上でのアセチレンの分解中に水素を供給することでMWCNTの収量が向上することを報告している[45]．金属触媒上でのCNT生成では，金属粒子が析出炭素に被覆されて触媒が失活するが，水蒸気あるいは水素を共存させることで，金属粒子表面の炭素が除去されるため，金属触媒の寿命が延長される効果も期待できる．

1.2.3　CNTの精製について

CNTはアーク放電法, レーザーオーブン法, CVD法などにより生成されるが，いずれの方法でもCNTのみを選択的に得ることはできず，不純物としてアモルファス炭素，フラーレン，カーボンナノファイバーが含まれる．これらの不純物の物性はCNTと異なるため，CNTを機能性材料に応用する際には，これらの不純物を除去しなければならない．炭素中に含まれる金属不純物は通常，酸化力を持たない塩酸などの酸によりCNTを洗浄することで除去される．また炭素から成る不純物は酸化処理により除去される．例えば，空気存在下や酸素の存在下で不純物を含むCNTが処理される[46, 47]. 一般にCNTは不純物炭素に比べグラファイト化度が高いため，空気による酸化の温度を制御することで，不純物炭素のみを酸化除去できる．しかし炭素の燃焼による発熱によりCNTも酸化されることが懸念される．空気による酸化法の他にも，硝酸や硝酸と硫酸から成る混酸, 過酸化水素などの酸化剤による不純物除去も検討されている[48-51]. 液相での酸化は気相での酸化法に比較して温和な条件で行えるため，高いCNT収率が期待される．またこのCNTの液相中での酸化によりCNT表面にはカルボ

キシル基，水酸基などが導入される(Fig. 1.6)[49]．CNT表面は疎水性であり，またCNT同士はvan der waals力により相互作用しているため，CNTは水中に分散しないが，酸化処理後のCNTはその表面に存在する官能基の作用により水に分散するようになる[48]．これによりCNTの用途が広がっている．

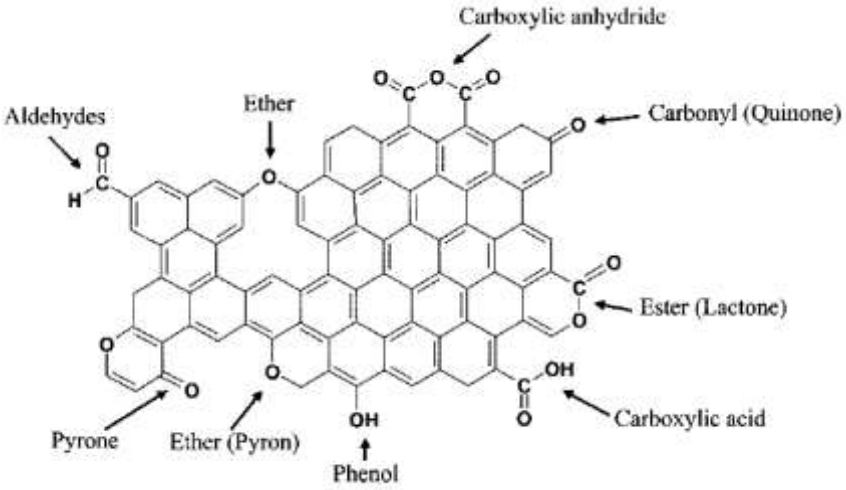

Fig. 1.6 Schematic representation of oxygen functional groups present on the carbon nanotube surface [49].

1.3　CNTの高機能化

CNTは様々な用途での応用が期待されている．CNTを機能性材料に応用する際，CNT単独で応用されることは稀であり，多くの場合，CNTは他の機能性材料と複合化される．本研究ではCNTを触媒材料に応用するが，CNTを触媒材料に応用するためには，CNT上に金属や金属酸化物など触媒活性成分が担持される[52-54]．金属ナノ粒子で修飾したCNTを触媒反応に応用する際，触媒反応は金属ナノ粒子の表面で進行するため，金属資源の有効利用の観点から金属粒子のサイズは小さいことが望まれる．またCNTと金属粒子の相互作用による特異な触媒作用の発現も期待されるが，CNTと金属が化学的に強く相互作用するには金属粒子径が小さいことが望まれる．しかしCNT表面はグラフェンから構成されており化学的に不活性であるため，CNT表面と金属粒子の相互作用は強く

ない．このためCNT上にナノサイズの金属粒子を担持することは難しい．そこで，CNT表面に金属ナノ粒子を高分散に固定化する方法が種々検討されている．最も一般的な固定化法としてCNT表面の化学的修飾が挙げられる．CNT表面の化学修飾法として，CNT表面の酸化処理による官能基化，CNT表面への機能性高分子，界面活性剤の吸着などがある[55-63]．CNT上の官能基が金属のイオンや金属粒子を安定化するため，修飾されたCNT上には金属ナノ粒子が担持される．以下ではCNTの高機能化を目的としたCNT上への金属ナノ粒子の固定化法について説明する．

1.3.1　官能基化されたCNT上への金属ナノ粒子の修飾

CNT表面を化学的に修飾する方法として，CNTの酸化処理が挙げられる．先に述べたように硝酸と硫酸から成る混酸等の酸化力を持つ酸によりCNTを処理することで，CNT表面上にカルボキシル基，カルボニル基，ヒドロキシル基などの官能基を導入することができる．CNT表面の官能基は金属イオンや金属粒子と化学的に相互作用するため，CNT表面に金属ナノ粒子を固定化することができる[55, 56]．例えば，硝酸銀とCNTを水溶媒に分散させ，Agを液層中で還元した場合，未処理のCNT上にはAg粒子は担持されないが，過マンガン酸カリウムで酸化処理したCNT上には直径10nm程度のAgナノ粒子を固定化できる(Fig. 1.7)[56]．酸化処理したCNT上にはカルボキシル基が存在し，これが水溶液中のAg^{+}イオンと強く相互作用したため，酸化処理後のCNT上にAgナノ粒子が担持されたと考えられる．また，CNT表面上に所望の官能基を有する有機分子を吸着させることで，CNT表面の官能基化が行われている[57, 58]．酸化されたCNT表面にはカルボキシル基が存在するが，このカルボキシル基とアミノチオフェノールと反応させることで，CNT上にアミド結合によりアミノチオフェノールが固定化され，その結果CNT表面にはチオール基が導入される．このチオール基を利用することでCNT表面へのAuナノ粒子の固定化が行われている(Fig. 1.8)[57]．このようにCNT表面にナノサイズの金属や金属酸化物などを固定化するにはCNT表面に官能基を導入することが有効である．

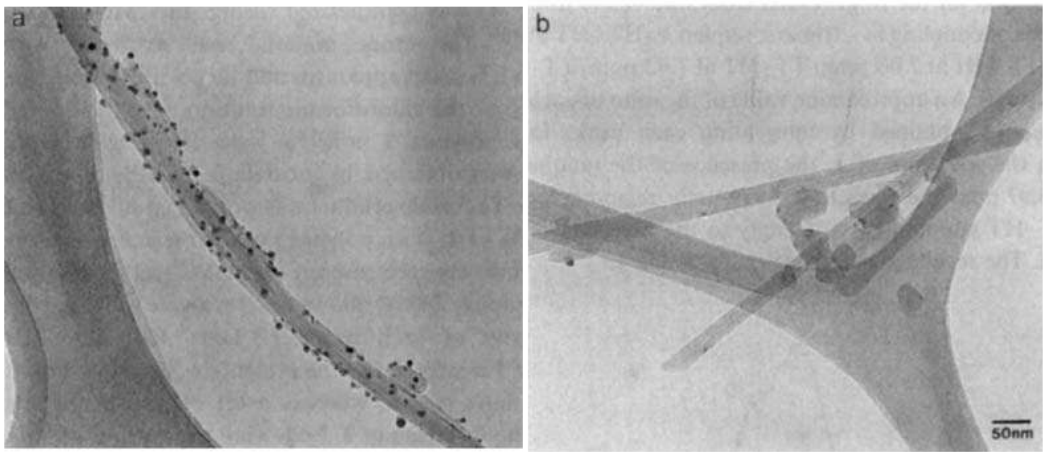

Fig. 1.7 The deposition of Ag metal particles on oxidized-CNT (a) and pristine CNT (b) [56].

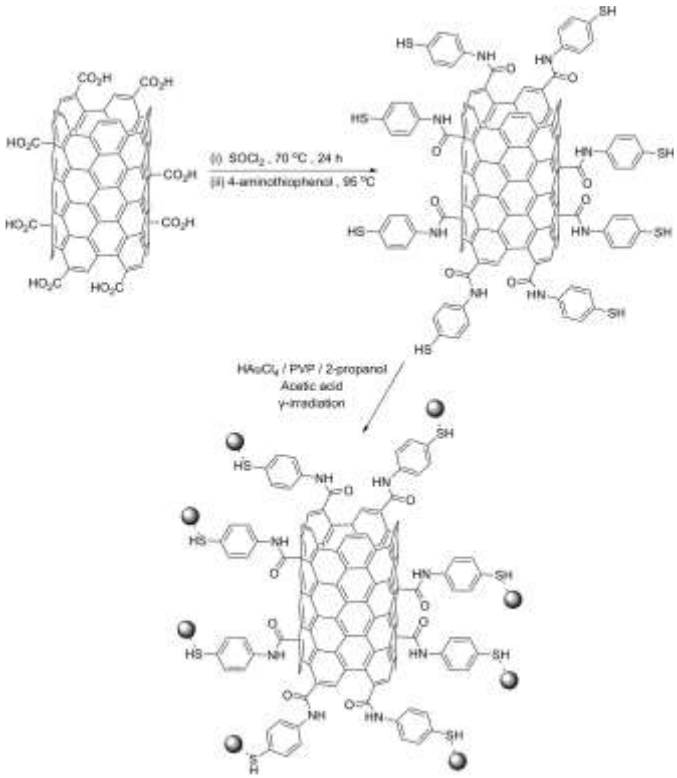

Fig. 1.8 Stabilization of Au nanoparticles on CNT functionalized with 4-aminothiophenol [57].

1.3.2　分子で修飾したCNT上への金属ナノ粒子の修飾

先に示した方法では，CNT を酸化剤で処理することで，CNT 上に直接官能基を導入した．しかし CNT 表面に直接官能基が導入されると，CNT 表面のグラフェン構造の一部が破壊される．その結果，官能基化により CNT の特異な物性が失われることが懸念される．そこで CNT を直接酸化させることなく，所望の官能基を持つ分子を CNT 表面に直接吸着させる方法も検討されている．これらの方法では，CNT 表面とのπ―πスタッキング相互作用や疎水性相互作用を利用することで CNT 表面上に有機分子が吸着され，その吸着した有機分子中の官能基により金属種が固定化される．CNT とのπ―πスタッキングを利用した研究として，ピレン，チオニン，トリフェニルフォスフィンによる CNT の機能化が挙げられる[59-61]．これらの分子内には芳香環が存在するため，これらの分子は CNT とπ―πスタッキングにより強く吸着する．これらの分子には芳香環に結合した官能基が存在するため，これらの官能基が金属種を安定化する．例えば，Fig. 1.9 に示したように Au ナノ粒子に 1－ピレンメチルアミンをアミノ基を通じて吸着させ，これらを CNT と接触させるとピレン化合物の芳香環と CNT が相互作用することで Au ナノ粒子が CNT 表面に固定化される[59]．また，π―πスタッキング作用を利用し，CNT を高分子で被覆することも検討されている．例えば Lee らはアニリンを CNT 表面にπ―π相互作用により吸着させ，その後重合を行うことでポリアニリンにより被覆された CNT を調製した．この CNT 表面には均一にアミノ基が存在しており，これらの修飾された CNT を液層に分散させ Pt を還元することで均一な Pt ナノ粒子が CNT 上に固定化される[62]．疎水性分子と CNT 表面は相互作用するため，疎水基を含む界面活性剤で CNT を修飾できる．例えば界面活性剤として知られるラウリル硫酸ナトリウムのアルキル鎖は CNT 表面と疎水性相互作用により吸着する．この修飾した CNT 表面上に存在するラウリル硫酸ナトリウム由来のスルホン酸基を通じて Pd 粒子が固定化される[63]．以上のように CNT 上に有機分子を直接相互作用させることで，CNT の表面を官能基化することなく金属ナノ粒子を固定化することができる．

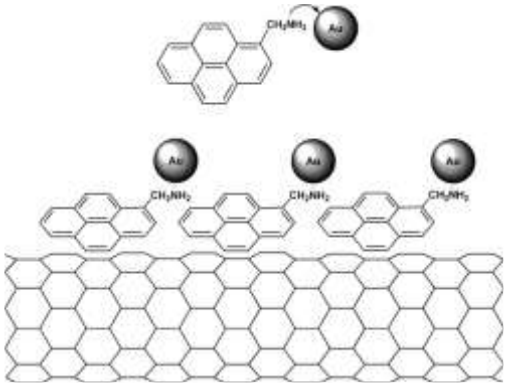

Fig. 1.9 Stabilization of Au nanoparticles on CNT functionalized through 1-pyrenemethylamine interlinker [59].

1.4　CNT の触媒反応への応用

通常，触媒活性種として作用する金属，金属酸化物などは，高表面積を有する担体上に担持される．これにより金属，金属酸化物を高分散な状態で固定化できるため，触媒活性物質の単位重量あたりの触媒活性が向上する．また担体と金属あるいは金属酸化物などが強く相互作用することで，触媒の熱的安定性が向上する．担体としてシリカ，アルミナ，マグネシアなどの金属酸化物の他に，炭素も担体として頻繁に利用される．例えば，炭素上に担持された Pt，Pd はアルデヒド，ケトンからのアルコール製造に利用される[64]．また炭素上に担持された Pt 触媒は現行の固体高分子形燃料電池用電極触媒に利用される[65，66]．炭素担体は，一般的に利用される金属酸化物から成る担体と比較して，酸，塩基のどちらの条件下でも安定であり，また熱，電気伝導性に優れているという特徴を有する．また活性炭やカーボンブラックは 500 m^2/g 以上の比表面積を有することもあり，触媒活性種を高分散に担持することが容易である．さらに貴金属を触媒活性成分に用いた場合，貴金属成分の回収が必要となるが，炭素を担体に用いた場合，触媒を空気中，高温で処理することで，担体が容易に除去できる．以上の理由から炭素担体は触媒化学の分野で頻繁に利用される．

CNT の発見以来，CNT の触媒化学への応用が進められており，CNT は主に担体に利用される．CNT は活性炭と比較し，その表面積は小さいものの，活性

炭と異なり，CNT 中にはミクロ細孔が存在しないため，CNT を担体に用いた際に反応物質，生成物の拡散が有利になる．また CNT は他の炭素担体に比べグラファイト化度が高いため，熱，電気伝導性に優れ，また化学的にも安定である．CNT のこれらの特徴を活かし，近年 CNT を金属や金属酸化物などの担体に利用した研究が進められ，興味深い触媒作用が報告されている．以下には CNT を担体に利用した最近の研究をまとめた．

1.4.1　CNT 担持触媒の触媒作用

CNT 担持金属触媒が特異な触媒作用を示す一例として，水素化触媒への応用が挙げられる．例えば，CNT 担持 Pt 触媒はメチルスチレン，スチルベンの水素化反応に対して，活性炭やグラファイトを担体に利用した Pt 触媒よりも高い活性を示すことが報告されている[67]. ニトロベンゼンの水素化反応によるアニリンの合成においても活性炭と比較し CNT に担持した Pt 触媒の方が高い活性を示す[68]．これらの水素化反応に対して CNT 担持 Pt 触媒が高活性を示した理由として，一次元構造の担体である CNT 上に反応基質が容易に供給された結果，CNT 担持 Pt 触媒が高活性を示したと考えられている．

また，CNT 上に金属ナノ粒子を担持した場合，触媒反応において特異な選択性が発現することも報告されている．例えば，CNT 担持金属触媒は α, β―不飽和アルデヒドの水素化において特異な選択性を示す[69-73]． α, β―不飽和アルデヒドは分子内に共役した C＝C，C＝O が存在するが，C=O のみを選択的に水素化することで生成する不飽和アルコールの合成が求められる．しかし，C=C，C=O 共存下で C=O 結合のみを選択的に水素化し，不飽和アルコールを生成することは熱力学的に難しい．アルミナに担持された Ru ナノ粒子触媒を α, β―不飽和アルデヒドの水素化に用いた場合，不飽和アルコールの選択率は 20～30 %であり，飽和アルコールが主に生成する．一方，CNT 担持 Ru ナノ粒子触媒を用いた場合，90%以上の選択率で不飽和アルコールが生成する[69].

α， β―不飽和アルデヒドの水素化に対し，CNT 担持金属触媒が特異な触媒作用を示す理由として，CNT による基質分子の特異吸着と，CNT と金属との相互作用による金属の電子状態変化が考えられている．例えばシンナムアルデヒドの水素化の場合，シンナムアルデヒド分子内の芳香環を通じて，シンナムアルデヒドが CNT 担持金属触媒の CNT 表面に吸着する. CNT 上に吸着したシンナムアルデヒドの末端には，カルボニル基 C=O が存在し，その C＝O に金属粒子が水素化することで，不飽和アルコールが生成すると考えられている[71]．つまり CNT が不飽和アルデヒドの吸着サイトとして作用した結果，アルミナ担体

を用いた場合と異なる触媒作用を示したと考えられている．この他に CNT と金属粒子の化学的な相互作用により特異な触媒作用が説明されている．CNT の理論計算の結果，CNT の内壁に比較し，CNT の外壁は電子が過剰に存在する，つまり CNT の内壁部に存在する炭素原子から外壁に存在する炭素原子へ電子の一部が遷移していると考えられている[74，75]．この高い電子密度をもつ CNT 外壁に金属ナノ粒子が担持された場合，CNT から金属へ電子が移動し，金属の電荷密度が高くなる．一方金属の電子状態と C=C，C=O の水素化に対する反応も計算化学により検討されており，高い電荷密度をもつ金属粒子表面には C=C は吸着しにくいものの，C=O は容易に吸着することが知られている[76, 77]．このため高い電荷密度を持つ金属上では C=C より C=O が優先的に水素化される．CNT 表面に担持された金属粒子の電荷密度も高いので，α，β―不飽和アルデヒドの水素化で C=O が選択的に水素化されたと考えられる．

CNT 上に担持された金属粒子が高い電荷密度を有することは，実験的にも確認されている．Zhou らは CNT 担持 Pt と Pt foil の Pt M_{III}殻 XANES スペクトルを測定し，この結果を基に CNT 上の Pt 粒子が高い電荷密度を有していることを示している[78]．CNT 上の金属ナノ粒子が高い電荷密度を有することを利用して，CNT 担持 Rh 触媒が NO 分解に利用されている．通常，NO 分解反応ではアルミナに担持された Rh 触媒が利用されるが，NO 分解中に Rh が酸化されることで，触媒活性が低下する問題がある[79]．一方 CNT 上に担持された Rh 触媒では NO 分解中にも Rh 種は金属状態として安定化され，その結果 CNT 担持 Rh 触媒は NO 分解に対して安定した触媒活性を示す[80]．

このように CNT の表面性質，あるいは CNT と金属ナノ粒子との相互作用を利用することで新規な触媒反応系を設計できる可能性がある．今後，CNT の内壁，あるいは CNT の先端など CNT の外壁以外に担持された金属種の触媒作用及び CNT と金属種の電子的な相互作用の解明が必要と考えられる．

1.4.2　CNT の電極触媒への応用

都市環境の改善，非常用電源の確保などの観点から固体高分子形燃料電池(polymer electrolyte fuel cell：PEFC)の本格的普及が進められている[65, 66]．PEFC はアノードで水素の酸化，カソードで酸素の還元が進行することで発電するが，これらの反応を促進させるために両極で Pt 触媒が利用されている．現行の PEFC ではカーボンブラック担持 Pt 触媒が利用されている[65]．この Pt 触媒の担体として CNT の応用が検討されている[81-83]．CNT を担体に利用することでカソードでは Pt の酸素還元活性が向上[81]，また耐久性が向上[82, 83]

することが報告されている．

CNT 担体を用いることによる触媒活性向上の因子として, CNT の一次元構造が挙げられる．カーボンブラックは 200～800m²/g もの比表面積をもち，ミクロ孔，メソ孔を多く有する．PEFC 電極触媒ではこのカーボンブラック上に直径 2～3 nm の Pt 粒子が Pt 担持量 30～50 wt%で担持される．このためカーボンブラックを担体に用いた場合，メソ孔，ミクロ孔内に Pt 粒子が担持される．このカーボンブラック担持 Pt 触媒をカソードに用いた場合, Pt 触媒上で酸素の還元反応（$O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$）が進行する．このとき，Pt 上には酸素，プロトン，電子が供給されなければならない．酸素は気相から，電子はカーボンブラック担体を通じて Pt に供給される．一方プロトンはカーボン上を十分な速度で拡散しないため，PEFC ではカーボンブラック担持 Pt 触媒はナフィオンに代表される固体高分子電解質で修飾される．このカーボンブラック担持 Pt 触媒の固体高分子電解質による修飾により Pt 粒子は高分子で被覆され，これを通じて Pt にプロトンが供給される．しかし，カーボンブラック担持 Pt 触媒では Pt 粒子が担体のミクロ孔, メソ孔内にも担持されているため, これら細孔内の Pt 粒子は, 固体高分子電解質添加後に高分子内に完全に埋もれてしまう．この高分子内の Pt 粒子には気相の酸素分子が拡散しないので, この Pt 粒子の酸素還元の反応速度が低下する問題がある．また酸素還元では水が生成するが，カーボンブラックの細孔内に存在する Pt 粒子は，生成した水に埋もれてしまい，これにより酸素の拡散が遅くなる．一方，一次元構造の CNT を担体に用いた場合，CNT は細孔構造を持たないので，Pt 粒子は CNT の外表面に存在する．このため CNT 上の Pt 粒子は高分子電解質添加後でも Pt 表面は露出しやすく，生成水によっても Pt 粒子が埋もれることはない．このため CNT を担体に用いた場合，カーボンブラック担体と比べ，高い発電性能が得られる[81].

また，CNT を担体に用いることで Pt 触媒の耐久性が改善される[82, 83]. PEFC カソード触媒は，酸性の固体高分子電解質に接触し，また高温，酸素，水蒸気雰囲気，高い正電位の条件下にさらされるため，Pt 粒子の凝集，Pt の溶解―再析出，およびカーボンブラック担体の酸化劣化により Pt カソード触媒は劣化する[84-86]．カーボンブラックの代わりに，CNT を担体に用いた場合，カソードの耐久性が改善されることが報告されている[82, 83]．これはカーボンブラックに比較し CNT は高い酸化耐性を示すためである．このように CNT を担体に用いることで Pt カソード触媒の活性，耐久性が向上するため，PEFC 内の Pt 使用量低減に貢献できる．

1.4.3　CNT を用いる際の問題点

先に示したように CNT を担体に用いることで優れた触媒特性が期待される．しかし CNT 上に担持された金属ナノ粒子を触媒反応に使用すると，反応条件は高温，高圧，酸化的あるいは還元的雰囲気などの厳しい条件であるため，触媒反応中に金属ナノ粒子はシンタリングあるいは CNT から脱落することがある．例えば，CNT に担持された Fe あるいは Co 粒子を触媒に用いた Fisher―Tropsh(FTS)反応では，触媒が高温，高圧下に長時間さらされるため，金属粒子がシンタリングし，触媒活性が激しく低下する[87, 88]．また，CNT 担持 Pd 触媒上でのベンジルアルコールの液層酸化では，触媒粒子同士の摩擦により金属粒子が CNT から脱落する[89]．これらの問題は，CNT の化学修飾により改善される場合がある．例えば，水酸化カリウムにより表面処理された CNT 上に Pd を固定化した触媒ではフェニルアセチレンの水素化に繰り返し使用しても Pd 粒子は CNT 上に強く固定化され，触媒活性は低下しない[90]．このように CNT を表面修飾することにより，CNT 担持金属触媒の耐久性が改善される．しかし CNT を担体に用いた際に発現する特異な触媒作用は，CNT のグラフェンと金属ナノ粒子が直接，接触することで得られることが多いため，CNT 表面の化学修飾は最小限におさえることが好ましいと考える．

1.5　固体高分子形燃料電池用カソード触媒の非 Pt 化

先に述べたように, PEFCの両極ではカーボンブラック担持Pt触媒が使用されている．アノードで水素の酸化，カソードで酸素の還元が進行することでPEFCは発電する．アノードでの水素の酸化に比較して，カソードでの酸素の還元の反応速度が著しく遅いため, 現行のPEFCではカソードに多量のPtが使用されている．しかしPtは高価であるため，PEFCの本格的普及に向けてPt使用量の低減またカソード触媒の非Pt化が求められている．Fig 1.10には各種金属の埋蔵量と価格の関係を示した[91]．この図から明らかなように，Ptの埋蔵量は極めて少なく，価格も高い．そこでより安価で埋蔵量の多い金属，例えばFeやCoに代表される遷移金属をカソード触媒の触媒活性成分に利用できればPEFCのコスト低減に大きく貢献できる．しかしPEFCのカソード触媒は高い正電位, 酸素雰囲気, 酸性，高温などの厳しい条件にさらされるため，金以外の金属は熱力学的に溶解する．したがってカソード条件で安定な金属種が少ないため，カソードの非Pt化は極めて困難となっている．しかしカソードの非Pt化は多くの研究者らに

よって検討されている．鉄，コバルトポルフィリン錯体に代表される金属—N_4錯体及びそれらを炭素担体上で高温処理した触媒，金属カルコゲナイド化合物，及びⅣ族，Ⅴ族を中心とした金属酸化物や酸窒化物が非Pt系カソード触媒の例として挙げられる[92-116]．以下では非Ptカソード触媒の研究例を紹介する．

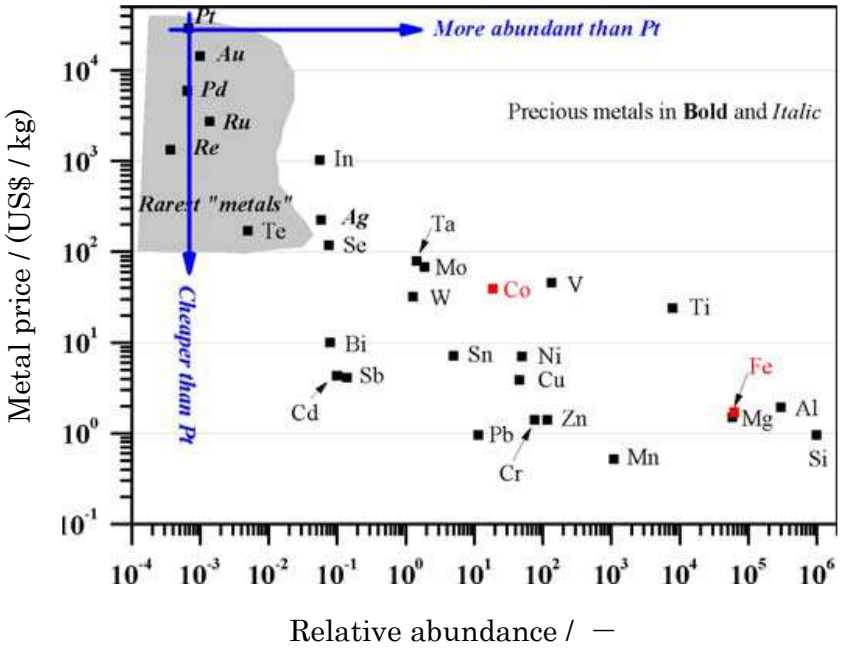

Fig. 1.10 Relationship between metal prices and relative abundance of the chemical elements in Earth's upper continental crust based on the abundance of Si with 10^6 atoms [91].

1.5.1 金属—N_4錯体触媒

代表的な非Pt系カソード触媒として，鉄，コバルトポルフィリン錯体に代表される金属—N_4錯体やそれらの錯体を利用した触媒が挙げられる．これらの金属錯体のカソード触媒への応用は古くから検討されており，1964年にJasinskiらによってコバルトフタロシアニン(CoPc)錯体が塩基性の電解質中で酸素還元活性を示すことが報告された[92]．その後FeやCoを中心金属とした金属－N_4錯体がPEFCカソード触媒に応用された[93]．これらの金属錯体は塩基性雰囲気では安定であるものの，酸性電解質中では金属錯体が溶出あるいは錯体の構造が変化するため，PEFCのカソードに利用することはできなかった．LiらはFeフタロシアニン錯体の配位子にチオフェニルエーテルの官能基を導入することでFe

フタロシアニン錯体の安定性が向上することを見出した[94]．しかしこのFe錯体の安定性は十分ではなく, PEFCのカソードとして利用できなかった. その後, Fe, Co—N_4錯体がカーボンブラック上に担持され，これらを不活性ガス雰囲気中，高温下で処理することで触媒の安定性が改善されることが見出された[95, 96]．これらの触媒の多くは，0.90V (RHE)付近から酸素還元活性を示す.

この触媒の活性点は種々検討され，現在では2つの活性点が提案されている．1つは高温で処理されることで炭素担体上に安定化されたFe－N_4，あるいはCo－N_4錯体であり，N原子が配位したFe，あるいはCo種が活性点であると考えられている[97, 98]．もう1つの活性点として触媒中の炭素担体のグラファイト骨格にドープされたN原子が提案されている．高温で処理された炭素担持Fe－N_4，あるいはCo－N_4錯体を酸性水溶液で洗浄し, FeあるいはCo種を十分に取り除いた後でも，触媒は高い酸素還元活性を示すことから，グラファイトにドープされたN原子が活性点として考えられている[99, 100]．Fe，Co種は，触媒を高温で処理する際にグラファイト中へのN原子のドープを促進すると考えられている．現在のところ，どちらの活性点が酸素還元に強く寄与しているのか統一的な見解は得られていない．しかしこの触媒は安定性に欠ける問題がある[101]．これら高温で処理したFe－N_4あるいはCo－N_4錯体上での酸素還元では, 酸素の4電子還元に加えて，酸素の2電子還元が進行するため，酸素還元中に過酸化水素が生成する．この過酸化水素により活性点が酸化されるため，触媒活性が劣化すると考えられている．このため，これら炭素担持Fe－N_4あるいはCo－N_4錯体をPEFCカソードに応用するには，酸素の4電子還元への選択性向上が必要と考える.

1.5.2　金属カルコゲナイド

カルコゲンとは酸素族の元素であり，多くの場合，硫黄(S)，セレン(Se)を指す．これらの元素と金属の化合物は半導体材料，光触媒として広く研究されている[102, 103]．近年では，これらの金属カルコゲナイドが酸性電解質中での酸素還元反応に触媒活性を示すことが報告されている．Fe や Co に代表される遷移金属や，Ru，Rh といった金属は酸性電解質中で容易に溶解する．しかし，Se や S などと金属カルコゲナイドを形成することで安定性が向上する．金属カルコゲナイドの研究の中で，Ru をベースとした金属カルコゲナイド触媒の研究が最も活発に進められている[104, 105]．Ru－Se カルコゲナイド触媒は 0.85～0.90V（RHE）から酸素還元活性を示す．この触媒の酸素還元反応の活性点は Ru であり，Se は Ru 種の酸化を抑制していると考えられている[106, 107]．一

方で Ru をベースとした Mo を含む Chevrel 構造の金属カルコゲナイド($Mo_{4.2}Ru_{1.8}Se_8$)やアモルファス構造の Ru_xSe_y などもカソード触媒への応用が検討されているが，活性種の結晶構造や，結晶構造と酸素還元酸素還元活性などは明らかでない[104, 108, 109]．また，Ru 以外にも Fe，Co のカルコゲナイドも酸性電解質中でのカソード触媒への応用が検討されている．Behret らは Fe，Co，Ni を中心としたチオスピネル構造の触媒を酸素還元反応に応用し，Co_3S_4 から構成される触媒は 0.80V あたりから酸素還元活性を示すことが報告されている[110]．また Feng らは，$CoSe_2$ が 0.81V で酸素還元が進行することを報告している[111]．以上のように，金属カルコゲナイドは酸性電解質中でも酸素還元に活性を示す．しかし PEFC カソード雰囲気では触媒中に含まれる Se や S の酸化が進行するため，0.90V 付近の電位では急激に酸素還元活性が低下する[111]．このため金属カルコゲナイドの安定性は PEFC カソード条件下で不十分であり，これらのカソードへの実用化には到っていない．

1.5.3　金属酸化物及び酸窒化物触媒

Ⅳ族，Ⅴ族の遷移金属から成る酸化物[112, 113]及び酸窒素化物[114, 115]が PEFC カソード触媒に応用され始めている．これらの遷移金属酸化物，あるいは酸窒化物の多くは酸性電解質中，酸素雰囲気，高い正電位下でも安定であるため，これらの遷移金属酸化物，酸窒化物が酸素還元活性を示せば，PEFC カソードの非 Pt 化に貢献できる．そこで各種遷移金属酸化物の酸素還元活性が検討されている．Liu らは，Zr，Co，Ti，Sn，Nb の金属酸化物薄膜を調製し，それらの酸性電解質中での酸素還元活性を評価したところ，その酸素還元活性の序列は Zr＞Co＞Ti＝Sn＞Nb となった[112]．また Kim らは Ta_2O_5 ナノ粒子を炭素に担持した触媒を PEFC カソード触媒に応用した結果，この触媒は Pt と同様の電位から酸素還元活性を示すことを見出している[113]．これらの結果から，金属酸化物表面にも酸素還元反応を進行させる触媒活性点が存在すると考えられる．しかし，これらの遷移金属酸化物を用いた酸素還元では，現行の Pt 触媒に比較して電流密度が極めて小さいことが問題である．これはカソードに利用される遷移金属酸化物は絶縁体あるいは半導体であるため，触媒中の電子伝導が悪いためである．さらに金属酸化物表面上に酸素を活性化できる活性点が少ないことも，高い電流密度が得られない原因である．最近では遷移金属酸化物に窒素をドープすることで，それらの酸素還元活性が向上することが見出されている[114, 115]．窒素をドープすることで金属酸化物表面に新たな活性点が形成されたため，酸素還元活性が向上したと考えられている．また金属酸

化物に窒素ドープすることで金属酸化物のバンドギャップが小さくなり，これにより触媒試料の電子伝導性が改善されたことも，遷移金属酸窒化物が高い活性を示した原因と考えられている．

Fig 1.11 には，これまでに検討された代表的な金属酸化物，金属炭化物などの酸素還元の開始電位を示した[116]．図から明らかなように，部分的に還元された ZrO_{2-x} や TiO_{2-x} が酸素還元活性を示すとともに，Ta_2O_5 や ZrO_2 に N，C をドープした触媒も優れた酸素還元活性を示すことがわかる．しかし，これらの触媒の酸素還元活性は現行の Pt 触媒に及ばない．現在でも遷移金属酸化物，酸窒化物カソード触媒の開発が進められているが，活性点構造が特定されていない状況である．今後，活性点構造を明らかにし，その活性点を高密度に構築することが可能になれば，遷移金属酸化物をベースとした触媒の酸素還元活性が飛躍的に向上すると思われる．

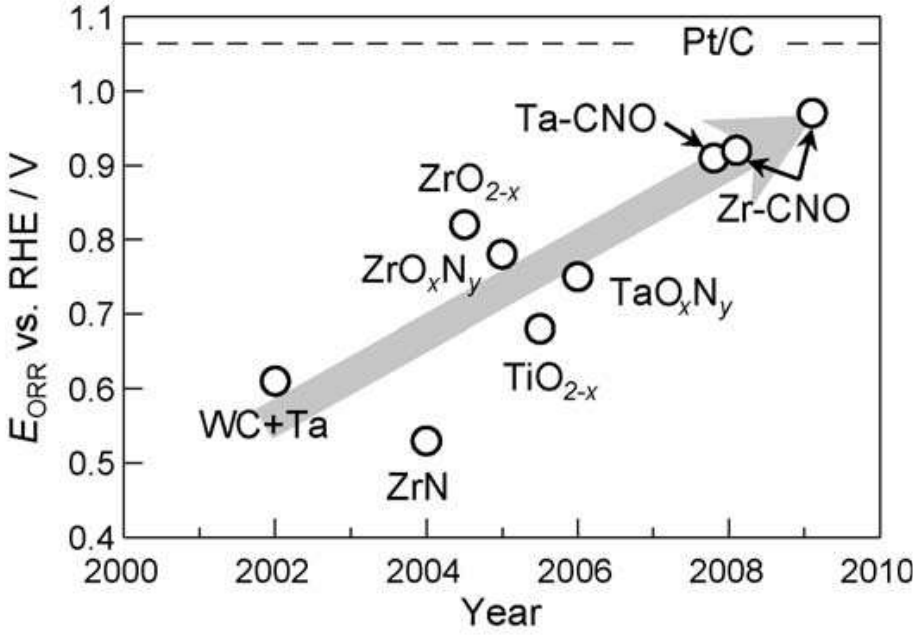

Fig. 1.11 Annual change of onset potential for ORR of oxide-based non-Pt cathodecatalysts [116].

1.6　本研究の目的と構成

これまで述べたようにCNTは，その構造に由来する特異な物理的・化学的性質を有しており，機能性材料や触媒への応用が期待される．特にCNTを触媒担体として応用した場合，優れた触媒作用を示すことが報告されている．本研究ではCNTを触媒担体とした新規な触媒の調製，及びその触媒性能の評価を行った．また，シリカで被覆されたCNT担持遷移金属触媒を調製し，PEFCカソード触媒に応用した．

第1章は緒論であり，本研究の研究背景と目的を述べるとともに，本研究に関わる既往の研究を示した．

第2章ではPtとCNTの複合化を目的に，PtからのCNT生成を検討した．先に示したように，CVD法で生成するCNTの成長末端には金属粒子が存在する．Ptは高い触媒活性を有しているため，PtからCNTを生成させることで高い触媒性能を有するCNT－Ptナノ粒子コンポジットを調製できると考えた．そこで本章ではPtからのCNT生成を検討した．Ptに代表される貴金属ナノ粒子からのCNT生成は報告例が少なく，CNTの生成過程は不明である．また第2章ではPtナノ粒子から成長するCNTの直径を制御する方法を示した．

第3章では第2章で調製したPtとCNTから構成されるコンポジットを触媒反応に応用し，CNT先端に存在するPt粒子の触媒作用を明らかにした．

第4章ではCNT担持遷移金属触媒のPEFCカソード触媒への応用を検討した．先に示したように，PEFCカソード触媒の非Pt化が求められているが，ほとんどの金属種がカソード条件で溶解してしまう．第4章ではCNT上に担持したFe触媒がカソード条件で酸素還元活性を示すとともに，これをシリカで被覆するとカソード条件でのFe種の耐久性が改善されることを実証した．

第 5 章では，本研究を総括した．

参考文献

[1] S. Iijima, Nature, 354, (1991), 56.
[2] 中山喜萬　監修，カーボンナノチューブの機能・複合化の最新技術，シーエムシー出版，2006
[3] 篠原久典　監修, ナノカーボンの材料開発と応用, シーエムシー出版, 2008.
[4] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer, Science, 297, (2002), 787.
[5] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, J. Appl. Electrochem, 36, (2006), 507.
[6] D.H. Robertson, D.W. Brenner, J.W. Mintmire, Phys. Rev. B, 45, (1992), 12592.
[7] M.F. Yu, Phys. Rev. Lett., 84, (2000), 5552.
[8] 日本化学会，化学便覧　基礎編，丸善，2004.
[9] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett., 84, (2000), 4613.
[10] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A.T. Johnson, J.E. Fisher, Science, 289, (2000), 1730.
[11] G.A. Slack, J. Appl. Phys., 35, (1964), 3460.
[12] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature, 391, (1998), 391.
[13] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 46, (1992), 1804.
[14] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Appl. Phys. Lett., 79, (2001), 1172.
[15] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.H. Bethune, M.J. Heben, Nature, 386, (1997), 377.
[16] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Science, 269, (1995), 1550.
[17] NEDO 技術開発機構
(http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/nan/nan07/p01.html#elmtop)
[18] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 363, (1993), 603
[19] Y. Saito, T. Nakahira, S. Uemura, J. Phys. Chem. B, 107, (2003), 931.
[20] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem Phys. Lett., 243, (1995), 49.
[21] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, Appl. Phys. Lett., 62, (1993), 202.
[22] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto,

J. Phys. Chem. Solids, 54, (1993), 1841.
[23] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Trans AIME, 233, (1965), 1053.
[24] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, Appl. Catal. A, 199, (2000), 245.
[25] J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai, Chem. Phys. Lett., 292, (1998), 567.
[26] S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, K. Otsuka, J. Catal., 217, (2003), 79.
[27] C.T. Hsieh, Y.T. Lin, J.Y. Lin, J.L. Wei, Mater. Chem. Phys., 114, (2009), 702.
[28] C.J. Lee, J. Park, J.M. Kim, Y. Huh, J.Y. Lee, K.S. No, Chem. Phys. Lett. 327, (2000), 277.
[29] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, P.C. Eklund, Nano Lett., 2, (2002), 525.
[30] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, J. Phys. Chem. B, 106, (2002), 2429.
[31] S. Lim, D. Ciuparu, C. Pak, F. Dobek, Y. Chen, D. Harding, L. Pfefferle, G. Haller, J. Phys. Chem. B, 107, (2003), 11048.
[32] T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo, M.S. Dresselhaus, Nano Lett., 3, (2003), 887.
[33]　高橋浩，原伸宜　編，ゼオライトー基礎と応用，講談社，1975.
[34] G. Ning, F. Wei, Q. Wen, G. Luo, Y. Wang, Y. Jin, J. Phys. Chem. B, 110, (2006), 1201.
[35] S.B. Sinnnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett., 315, (1999), 25.
[36] N. Mahata, A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Appl. Catal. A, 351, (2008), 204.
[37] N. Mahata, A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Catal. Commun., 10, (2009), 1203.
[38] N.A. Zaitseva, V.V. Goidin, V.V. Molchanov, V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov, V.A. Utkin, Kinet. Catal., 52, (2011), 770.
[39] S.Y. Lee, M. Yamada, M. Miyake, Carbon, 43, (2005), 2654.
[40] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Nano Lett., 6, (2006), 2642.
[41] S. Bhaviripudi, E. Mile, S.A. Steiner, A.T. Zare, M.S. Dresselhaus, A.M. Belcher, J. Kong, J. Am. Chem. Soc., 129, (2007), 1516.
[42] Y. Chen, D. Ciuparu, S. Lim, Y. Yang, G.L. Haller, L. Pfefferle, J. Catal.,

226, (2004), 351.
[43] S. Maruyama, Y. Miyauchi, S. Chiasi, M. Kohno, Chem. Phys. Lett., 360, (2002), 229.
[44] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima., Science, 306, (2004), 1362.
[45] M.P. Cabero, E. Romeo, C. Royo, J. Catal., 224, (2004), 205.
[46] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Carbon, 46, (2008), 2003.
[47] T. Jeong, W.Y. Kim, Y.B. Haha, Chem. Phys. Lett., 344, (2001), 18.
[48] Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei, R.V. Hull, Langmuir, 21, (2005), 4185.
[49] S.Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, J. Phys. Chem. C, 112, (2008), 16869.
[50] Y. Peng, H. Liu, Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006), 6483.
[51] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, Adv. Mater., 7, (1995), 275.
[52] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A, 253, (2003), 337.
[53] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, Coord. Chem. Rev., 254, (2010),1117.
[54] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, Nano Today, 6, (2011), 75.
[55] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, Adv. Mater., 8, (1996), 155.
[56] M.S. Saha, A. Kundu, J. Power Sources, 195, (2010), 6255.
[57] A. Showkat, K.P. Lee, A.I. Gopalan, S.H. Choi, Y.C. Nho, Diamond. Relat. Mater.,16, (2007), 1688.
[58] B.R. Azamian, K.S. Coleman, J.J. Davis, N. Hanson, M.L.H. Green, Chem. Commun., 4, (2002), 366.
[59] Y.Y. Ou, M.H. Huang, J. Phys. Chem. B, 110, (2006), 2031.
[60] Z. Wang, M. Li, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, Li. Niu, A. Ivaska, Carbon, 45, (2007), 2111.
[61] Y. Mu, H. Liang, J. Hu, L. Jiang, L. Wan, J. Phys. Chem. B, 109, (2005), 22212.
[62] H.Y. Lee, W. Vogel, P.P.J. Chu, Langmuir, 27, (2011), 14654.
[63] Z. Tan, H. Abe, S. Ohara, J. Mater. Chem., 21, (2011), 12008.
[64]　室井高城　著，工業貴金属触媒，JETI 出版，2003.
[65] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, Platinum Met. Rev., 46, (2002), 146.
[66] L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, J. Power Sources, 156, (2006), 171.
[67] T. Onoe, S. Iwamoto, M. Inoue, Catal. Commun., 8, 2007, 701.

[68] C. Li, Z. Yu, K. Yao, S. Ji, J. Liang, J. Mol. Catal. A, 226, (2005), 101.
[69] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Bernier, P.M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 7935.
[70] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hajek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong, J. Catal., 226, (2004), 215.
[71] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. de Jong, J.H. Bitter, Appl. Catal. A, 351, (2008), 9.
[72] A. Solhy, B.F. Machango, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, Carbon, 46, (2008), 1194.
[73] M.L. Toebes, F.F. Rrinsloo, J.H. Bitter, A. J. van Dillen, K.P. de Jong, J. Catal., 214, (2003), 78.
[74] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett., 72, (1994), 1878.
[75] X. Pan, X. Bao, Chem. Commun., 47, (2008), 6271.
[76] F. Delbecq, P. Sautet, J. Catal., 152, (1995), 217.
[77] F. Delbecq, P. Sautet, J. Catal., 165, (1996), 152.
[78] J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Ding, X. Sun, T.K. Sham, Chem. Phys. Lett., 437, (2007), 229.
[79] A. Gervasini, P. Carniti, V. Ragaini, Appl. Catal. B, 22, (1999), 201.
[80] J.Z. Luo, L.Z. Gao, Y.L. Leung, C.T. Au, Catal. Lett., 66, (2000), 91.
[81] T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, J. Nakamura, Chem. Commun., 10, (2004), 840.
[82] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, J. Power Sources, 158, (2006), 154.
[83] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, J. Electrochem. Soc., 153, 2006, A1093.
[84] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvic, J. Electrochem. Soc., 151, (2004), E125.
[85] E. Passalacquap, L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. An-Nucci, N. Giordano, K. Kinoshita, Electrochim. Acta, 37, (1992), 2725.
[86] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chateneta, J. Electrochem. Soc., 154, (2007), B96.
[87] A. Tavasoli, M. Trepanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, J. Chem. Eng. Data, 55, (2010), 2757.
[88] R.M.M Abbaslou, A. Tavassoli, J. Soltan, A.K. Dalai, Appl. Catal. A, 367, (2009), 47.

[89] A. Villa, D. Wang, N. Dimitratos, D. Su, V. Trevisan, L. Prati, Catal. Today, 150, (2010), 8.
[90] S.D. Dominguez,　A.B. Murcia, B.K. Pradhan, A.L. Solano, D.C. Amoros, J. Phys. Chem. C, 112, (2008), 3827.
[91] Y. Feng, N. Alonso-Vante, Phys. Stat. Sol. (b), 245, (2008), 1792.
[92] R. Jasinski, Nature, 201, (1964), 1212.
[93] H. Alt, H. Binder, G. Sandsted, J. Catal., 28, (1973), 8.
[94] W. Li, A. Yu, D.C. Higgins, B.G. Llanos, Z. Chen, J. Am. Chem. Soc., 132, (2010), 17056.
[95] J.A.R.V. Van Veen, H.A. Colijin, J.F. van Baar, Electrochim. Acta, 33, (1988), 801.
[96] K. Wiesener, Electrochim. Acta, 31, (1986), 1073.
[97] A.L.B. Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, E. Boellaard, A.M. van der Kraan, S.C. Tang, J. Phys. Chem. B, 106, (2002), 12993.
[98]U.I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, J. Phys. Chem. C, 112,(2008), 15356.
[99] G. Faubert, R. Cote, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Denes, P. Bertrand, Electrochimica. Acta, 43, (1998), 341.
[100] G. Liu, X. Li, P. Ganesan, B.N. Popov, Electrochimica. Acta, 55, (2010), 2853.
[101] M. Lefevre, J.P. Dodelet, Electrochimica. Acta, 48, (2003), 2749.
[102] A. Zakery, S.R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids, 330, (2003), 1.
[103] H. Tributsch, J. Photo. Chem., 29, (1985), 89.
[104] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch, J. Electroanal. Chem., 500, (2001), 510.
[105] N.R. Elezovic, B.M. Babic, L.G. Krstajic, V. Radmilovic, N.V. Krstajic, L.J. Vracar, J. Power Sources, 195, (2010), 3961.
[106] A. Lewera, J. Inukai, W.P. Zhou, D. Cao, H.T. Duong, N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, Electrochim. Acta, 52, (2007), 5759.
[107] H. Schulenburg, M. Hilgendorff, I.Dorbandt, J. Radnik, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Bron, H. Tributsch, J. Power Sources,155, (2006), 47.
[108] V.L. Rhun, N. Alonso-Vante, J. New Mater. Electrochem. Syst., 3, (2000), 333.
[109] D.X. Cao, A. Wieckowski, J. Inukai, N. Alonso-Vante, J. Electrochem. Soc., 153, (2006), A869.
[110] H. Behret, H. Binder, G. Sandstede, Electrochim. Acta, 20, (1975), 111.

[111] Y. Feng, T. He, N. Alonso-Vante, Fuel Cells, 10, (2010), 77.
[112] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, J. Electrochem. Soc., 154, (2007), B664.
[113] J.Y. Kim, T.K. Oh, Y. Shin, J. Bonnett, K.S. Weil, Int. J. Hydrogen Energ., 36, (2011), 4557.
[114] Y. Maekawa, A. Ishihara, J.H. Kim, S. Mitsushima, K. Ota, Electrochem. Solid. St., 11, (2008), B109.
[115] A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, K. Ota, Electrochem. Solid. St., 8, (2005), A201.
[116] A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, Electrochim. Acta, 55, (2010), 8005.

第2章　担持 Pt 触媒上でのエチレン分解によるカーボンナノチューブ生成

2.1　緒言

カーボンナノチューブ(以下，CNT)はその構造に由来する特異な物理的・化学的性質を有しており，ナノデバイス，センサー，電極材料，触媒などへの応用が期待されている[1-3]. 触媒化学では， CNT は主に担体として利用され, CNT 上に担持した Pd, Pt などの貴金属は特異な触媒作用を示すことが報告されている．例えば，現行の固体高分子形燃料電池の電極触媒としてカーボンブラック担持 Pt 触媒が利用されているが, この触媒に比較し CNT 担持 Pt 触媒は高い電極活性と優れた耐久性を示すことが報告されている[4-6]. これは CNT 上に担持された Pt が高い触媒活性を示すことに加え，一次元構造の CNT を担体に用いることで，電極中の物質拡散が容易になったためと考えられている．また，α，β－不飽和アルデヒドの水素化反応において，一般的な担体であるシリカやアルミナ上に貴金属を担持した触媒を用いた場合，C=C，C=O が非選択的に水素化され，飽和アルデヒド，飽和アルコールが生成するが，CNT を担体にもちいた貴金属触媒上では C=O が選択的に水素化され，不飽和アルコールが生成することが知られている[7-11]．このように CNT は触媒担体として優れた特性を示す.

CNT を担体として応用するには, CNT 外表面に触媒活性種として作用する金属粒子を固定化しなければならない．しかし CNT はグラフェンから構成されるため，その表面は化学的に不活性である．したがって CNT 表面に金属粒子を高分散に担持することは難しい[12]. CNT 上に金属ナノ粒子を担持させるために, CNT 表面を官能基により修飾する方法が一般的である. CNT 上に導入したカルボキシル基，ヒドロキシル基は，金属前駆体あるいは金属粒子と強く相互作用するため，金属種を高分散に担持できる[13, 14]．しかし CNT 表面は化学的に安定であるため，CNT 表面に官能基を導入するには，硝酸，過マンガン酸塩に代表される強い酸化剤で CNT を処理しなければならない．これにより CNT 表面に官能基は導入されるものの，CNT 表面のグラフェン構造に欠陥が生じ, CNT 固有の特性が失われる危険性もある[8, 9].

本章では CNT と金属粒子を複合化する方法として炭化水素分解法に注目し

た．第 1 章でも述べたように，CNT は Fe，Co，Ni に代表される遷移金属ナノ粒子触媒に高温で炭化水素，アルコールなどを接触させることで生成される[15-17]．この反応では遷移金属表面で炭化水素などの分子が分解され，遷移金属表面に炭素原子が析出し，これらが炭素源となり金属粒子を成長末端として CNT が成長する（Chemical Vapor Deposition（CVD）法）．そのため生成した CNT の先端には金属粒子が存在する．よって，この方法で生成した CNT は金属ナノ粒子とのコンポジットであると考えることができる．この方法により CNT に酸化処理などを施すことなく，金属ナノ粒子と CNT をコンポジット化できるため，これを触媒に用いると特異な触媒作用を示すことが期待できる．

先に述べた CVD 法で得た金属粒子と CNT から構成されるコンポジットの触媒作用は，金属の種類に強く依存すると考えられる．本章では金属種として Pt に注目した．Pt は自動車用排ガス処理，燃料電池電極，接触改質など様々な用途に利用される．Pt と CNT をコンポジット化できれば，ファインケミカル合成，燃料電池用電極などで特異な触媒作用を示すことが期待される．

本章では, 担持 Pt 触媒上でのエチレン分解により Pt 粒子と CNT から構成されるコンポジット触媒の生成を試みた. Pt 触媒を用いた CVD 法による CNT 生成はほとんど報告されていない．そこで各種担持 Pt 触媒を調製し，異なる条件でエチレン分解を行い，CNT 生成に最適な反応条件を検討した．また担持 Pt 触媒上でのエチレン分解によるナノコンポジット触媒調製で，均一な直径の CNT と Pt ナノ粒子を有するコンポジット触媒の調製を試みた.

2.2　実験

2.2.1　担持 Pt 触媒及びシリカで被覆された担持 Pt 触媒の調製

CNT 生成用触媒として担持 Pt 触媒（Pt 担持量 10 wt%）を含浸法により調製した．担体としてカーボンブラック（CB, Cabot 社製 ; Vulcan XC-72）, SiO_2（Cabot 社製 ; Cab-O-Sil）, MgO（触媒学会参照触媒 ; JRC-MgO4-500A), Al_2O_3（触媒学会参照触媒 ; JRC-ALO8）を用いた．これらの担体を，H_2PtCl_6（和光純薬社製）の 2－ブタノール溶液中に分散させ，これを 333K でドライアップをした．これらの触媒を回収した後，673 K で水素により還元した．以下これらの触媒を Pt/CB, Pt/SiO_2, Pt/MgO, Pt/Al_2O_3 と表記した.

シリカで被覆された Pt/CB は 3－アミノプロピルトリエトキシシラン(APTS, 東京化成社製), とテトラエトキシシラン(TEOS, 関東化学社製)の逐次的な加水

分解により調製した[18]．Pt/CB を水―エタノール混合溶媒(水：エタノール＝1：1)中に分散させた．その溶液中にシランカップリング剤の加水分解用触媒である NH_3 水溶液(関東化学社製)を添加し，溶液の pH を 12 に調整した．その後 APTS を 11.3 mmol/L になるように添加し，333 K で 30 分間攪拌し，さらに TEOS を 11.3 mmol/L になるように添加し，333 K で 1 時間攪拌することで試料をシリカで被覆した．これらの触媒を 333 K で乾燥させた後に，673 K で水素により還元した．

2.2.2　担持 Pt 触媒上での CNT 生成

担持 Pt 触媒上でのエチレン分解により CNT を生成した．エチレン分解は常圧固定床流通式反応器を用いて行った．担持 Pt 触媒を石英製反応器（内径＝18 mm）に充填し，触媒を 673 K で水素により 30 分間還元した．その後 Ar 流通下，エチレン分解の反応温度(873 K，973 K，あるいは 1073 K)まで触媒を昇温した．エチレン分解は，Pt 触媒にエチレン，または水素で希釈したエチレンを接触させることで開始し，90 分間反応を行った．

2.2.3　触媒のキャラクタリゼーション

触媒試料の形態は透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL 社製；JEOL-3000F)を用いて観察した．少量の 2－プロパノール(和光純薬社製)中に触媒試料を超音波照射により分散させ，この溶液をカーボンで被膜された銅メッシュグリッド(応研商事社製)上に滴下し，これを十分に乾燥させた．これを TEM 像観察用検体とした．

CNT のグラファイト化度はラマンスペクトル(日本分光社製　；NRS-3100)により評価した．励起光としてグリーンレーザー（波長 532 nm，出力 3.7 mW）を用いた．測定試料をガラス基板上に塗布し，それらの試料にレーザーを照射させることでラマンスペクトルを得た．

触媒中の Pt の幾何学的構造及び電子状態の解析は，X 線吸収スペクトル（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS; X 線吸収微細構造(XAFS)）により行った．XAFS スペクトルの測定は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所(茨城県つくば市)のビームライン NW10A で行った．白色 X 線を Si(311)分光結晶により単色化し，この光を触媒試料に照射した．XAFS スペクトルは，室温下，透過法で測定した．EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine

Structure）スペクトルはリガク社製 XAFS 解析プログラム REX を用いて解析した．$\chi(k^3)$-EXAFS のフーリエ変換は k = 3.5～16.0 $Å^{-1}$ の範囲で行った．フーリエ変換後の EXAFS スペクトルの第一隣接元素によるピーク（R = 2~3 Å 付近）を逆フーリエ変換し，得られたスペクトルを参照試料である Pt 箔の EXAFS スペクトルから見積もった後方散乱因子と位相シフトを用いてカーブフィッティングし，これにより試料中の金属 Pt の Pt－Pt 結合の配位数および結合距離を見積もった．

シリカで被覆された Pt/CB 触媒中の Pt 量とシリカ量を評価するために蛍光 X 線スペクトル(XRF, HORIBA 社製 ; MESA-500W)を測定した．触媒試料をメノウ乳鉢で粉砕し，ポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に均一に広げたものを XRF 測定用試料とした. 触媒試料中の Si および Pt 原子からの蛍光 X 線強度から, 試料中の SiO_2 および Pt 量を見積もった. シリカで被覆された Pt/CB 中の CB 量は，空気流通下での熱重量分析(TG，島津製作所社製 ; TGA-60)により見積もった. 試料を空気下で 1073 K まで昇温することで CB が酸化除去されるため，1073 K までの加熱で減少した重量を CB 量とした.

2.3　結果・考察

2.3.1　担持 Pt 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成

遷移金属触媒上での炭化水素分解による CNT 生成では, 炭化水素と水素の混合ガスを触媒試料に接触させることが一般的である[17]. 遷移金属触媒上での炭化水素分解時には，CNT に加えアモルファス炭素が生成するが，炭化水素に水素を共存させることでアモルファス炭素が水素化除去されるため，CNT のグラファイト化度が向上することに加え，触媒寿命が改善されることが知られている．そこで Pt/CB 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成に対しても，水素の共存効果を検討した. エチレンの分圧を 20 kPa に固定し, 水素分圧を 0, 50, 81 kPa と変化させた．なおバランスガスとしてアルゴンを用いた．エチレン分解の反応温度は 973 K とし，Pt/CB に反応ガスを 90 分間接触させた．Fig. 2.1 には，異なる水素分圧でのエチレン分解後の Pt/CB 触媒の TEM 像を示した．また Fig. 2.2 にはエチレン分解反応前後の触媒重量から見積もった炭素収量を示した．Fig. 2.1(a), (b)には水素分圧 0 kPa でのエチレン分解で生成した炭素の TEM 像を示したが，直径 10～50 nm 程度の Pt 粒子と CB 担体に加え，ファイバー状の炭素が確認できる．ファイバー状の炭素の先端に Pt 粒子が存在するこ

とから，Pt 粒子がエチレンを分解しファイバー状の炭素が生成したと考えられる．またこのファイバー状の炭素の多くは，中空構造を持たないことが分かる．一方水素分圧 50 kPa でのエチレン分解により生成した炭素の TEM 像を Fig. 2.1 (c), (d)に示したが，この反応でもファイバー状の炭素が生成していることが確認できる．しかしこの条件で生成した炭素の多くは，水素非共存下で生成した炭素と異なり，中空構造を有していることが分かる．さらに水素分圧を 81 kPa まで増加させた反応でも，中空構造を有するファイバー状の炭素が選択的に生成していることが確認できる(Fig. 2.1 (e), (f))．以上の結果より，Pt/CB 触媒上でのエチレン分解で水素を共存させると，中空構造を有するファイバー状炭素が生成すると結論できる．以下では，中空構造をもたないファイバー状炭素をカーボンナノファイバー（CNF)，中空構造を有するファイバー状炭素をカーボンナノチューブ（CNT）として区別した．また Fig. 2.2 に示した結果から，水素を共存させずに行ったエチレン分解では炭素収量が 1 mol-C/mol-Pt であったのに対して，水素の分圧を 50 kP，81 kPa と増加させると炭素収量はそれぞれ 30, 33 mol-C/mol-Pt と増加していることが分かる．このように担持 Pt 触媒上でのエチレン分解では，反応基質内の水素分圧を増加させることで炭素収量が増加する．先に示した TEM 像で，エチレン分解で生成した CNF および CNT 先端には Pt 粒子が存在した．よってこの Pt 粒子がエチレンを分解することで CNF および CNT が成長したと考えられる．

担持 Ni 触媒上での炭化水素分解でも CNT あるいは CNF が生成する．この反応では，金属 Ni 粒子が炭化水素を分解することで金属 Ni 表面に炭素原子が析出し，続いて Ni 粒子表面あるいは Ni 粒子内部を炭素原子が拡散し，Ni 表面から炭素原子が析出することで CNF および CNT が成長する[19]．この際に，金属 Ni 粒子表面にアモルファス炭素が析出する，あるいは金属 Ni 粒子内部に炭素原子が蓄積することで，担持 Ni 触媒は CNT および CNF 生成に対して失活する．担持 Pt 触媒上でも，担持 Ni 触媒と同じ機構で，エチレン分解により CNF および CNT が生成すると考えられるが，エチレン分解時に水素を共存させることで，金属 Pt 粒子表面および Pt 粒子内部に蓄積した炭素が水素化除去されるため，水素共存下でエチレン分解を行うと炭素収量が増加したと考えられる．

Fig. 2.3 には CNT および CNF の生成機構を示した．Pt 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成では，Pt 粒子上でエチレンが炭素原子に分解され，炭素原子が Pt 粒子表面および内部を拡散することで CNT や CNF が生成する．このとき Pt 粒子表面に加え Pt 粒子内部を炭素原子が拡散することで，CNF が生成すると考えられる(Fig. 2.3(a))．Pt 粒子表面に析出した炭素原子が拡散するとき，Pt 粒子表面を優先的に拡散し，Pt 粒子表面での炭素原子の拡散速度より粒

子表面での炭素原子の生成（析出）速度が速ければ，炭素原子は Pt 粒子表面に加えて Pt 粒子内部をも拡散すると思われる．エチレン分解中に水素を共存させると，Pt 粒子表面に析出した炭素が水素化除去されるため，Pt 粒子表面での炭素の析出速度は遅くなると考えられる(Fig. 2.3 (b))．このため水素共存下でエチレン分解を行うと，Pt 粒子表面での炭素原子の拡散が優先的に進行し，CNT が選択的に生成したと考えられる．

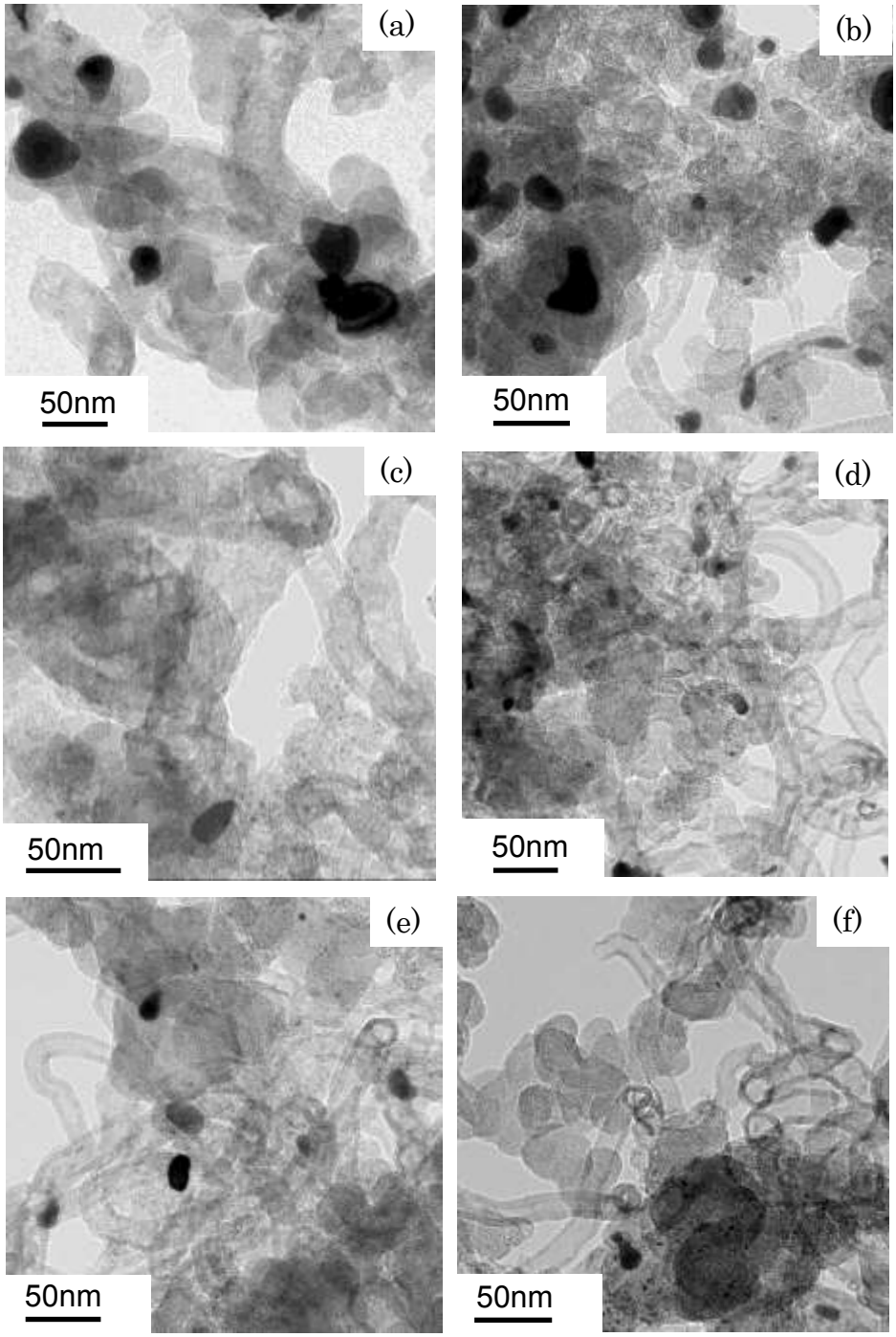

Fig. 2.1 TEM images of Pt/CB after ethylene decomposition at deferent partial pressure of hydrogen.
(a) and (b), $P(C_2H_4)$ = 20 kPa, $P(H_2)$ = 0 kPa and P(Ar) = 81 kPa; (c) and (d), $P(C_2H_4)$ = 20 kPa, $P(H_2)$ = 50 kPa and P(Ar) = 31 kPa; (e) and (f), $P(C_2H_4)$ = 20 kPa, $P(H_2)$ = 81 kPa and P(Ar) = 0 kPa.

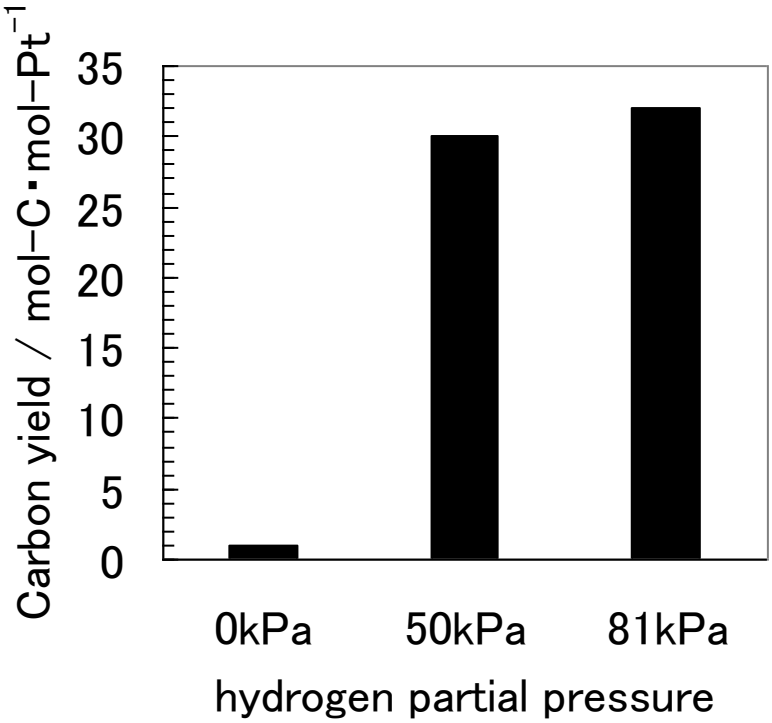

Fig. 2.2 Carbon yields for ethylene decomposition at different hydrogen partial pressure over Pt/CB catalysts.

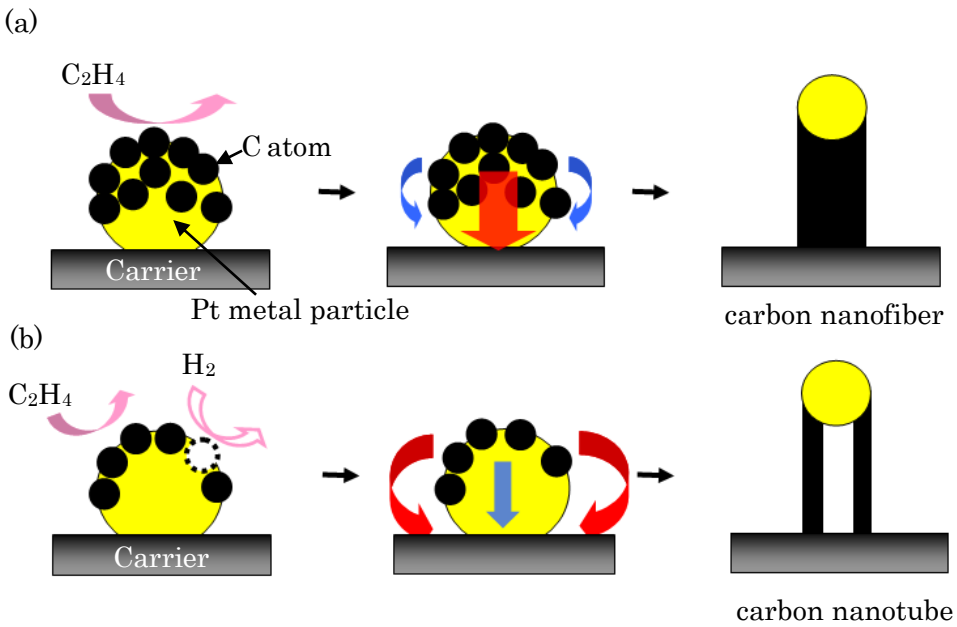

Fig. 2.3 The formation mechanism of carbon nanofibers and carbon nanotubes.

次にエチレン分解時の反応温度の効果を検討した．Fig. 2.1 に示したエチレン分解は 973 K で行ったが, 新たに 873 および 1073 K でエチレン分解を行った．エチレン分解時のエチレンおよび水素の分圧は, それぞれ 20 kPa および 81 kPa とした．Fig. 2.4 (a)および(b)には 1073 K でのエチレン分解後の Pt/CB の TEM 像を示した．なお後で示すように，873 K でエチレン分解を行った場合，炭素が析出しなかったため，873 K でのエチレン分解後の Pt/CB の TEM 像は示していない. また同条件で 973 K で行ったエチレン分解後の Pt/CB の TEM 像は, Fig. 2.1 (e), (f)である. Fig. 2.4 に示した TEM 像から, Pt 粒子を先端にもつ CNT が生成していることが分かる．よって 973 K 以上の反応温度でエチレン分解を行うと，Pt/CB 上に CNT が生成するといえる．また Fig. 2.5 には 873，973 および 1073 K でのエチレン分解時の炭素収量を示した．873 K では全く炭素が析出しなかったものの，973 K で炭素収量は 32 mol-C/mol-Pt となり，さらに反応温度を 1073 K に上げると炭素収量は 43 mol-C/mol-Pt に増加した．このように 973 K 以上の反応温度でなければ，Pt/CB 触媒から CNT が生成しない．Pt 触媒は炭化水素に対して高い触媒活性を有するため，873 K でも Pt 粒子表面でエチレンは炭素原子に分解されたと考えられるが，Pt 粒子表面上で炭素原子を拡散させるためには，973 K 以上の高温が必要であったと予想される．

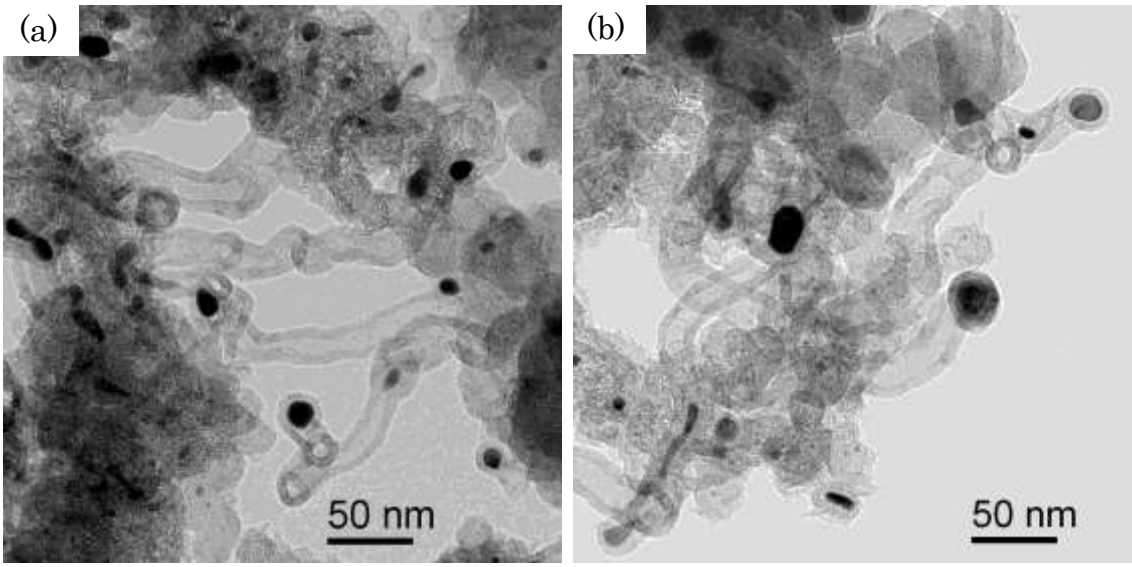

Fig. 2.4 TEM images of Pt/CB after ethylene decomposition at 1073 K.

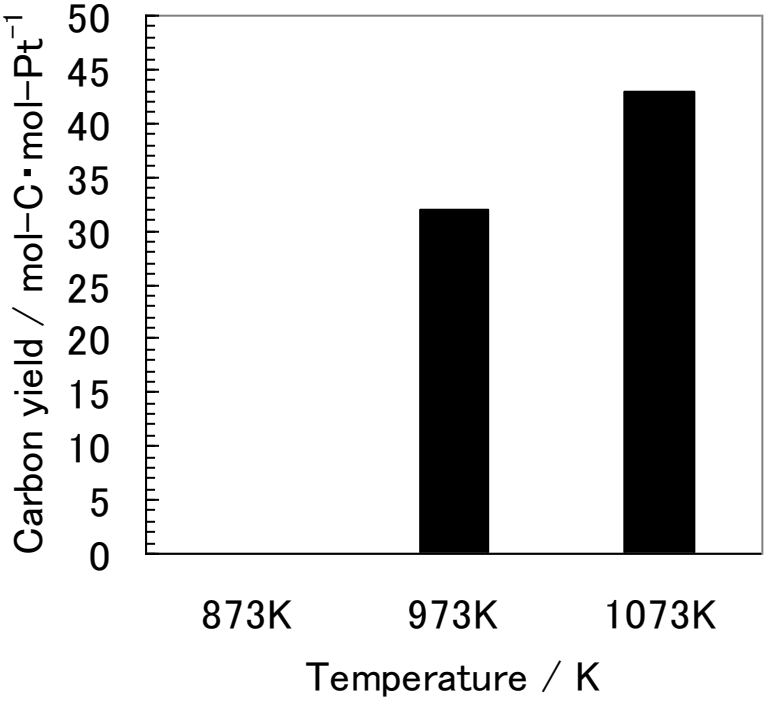

Fig. 2.5 Carbon yields for ethylene decomposition at different temperature.

担持遷移金属触媒上での炭化水素分解による CNT および CNF 生成において，担体の種類により生成するナノスケール炭素の構造，炭素収量が変化することが知られている[15-17]. 担体の種類により金属の粒子径が変化することに加え，担体と金属との化学的な相互作用により金属の触媒作用が変化するために，生成する炭素の構造，および炭素収量が変化すると考えられる．そこで異なる担体を用いて担持 Pt 触媒を調製し, これらを触媒に用いてエチレン分解を行った. Fig. 2.6 にはエチレン分解後の Pt/CB，PtMgO，Pt/Al_2O_3，および Pt/SiO_2 の TEM 像を示した．エチレン分解の反応温度を 973 K とし，P(C_2H_4) = 20 kPa, P(H_2) = 81 kPa の反応ガスを 90 分間，触媒に接触させた．Fig. 2.6 から，いずれの担持 Pt 触媒を用いたエチレン分解でも CNT が生成していることが確認できる．また Fig. 2.6 (b), (d), (f)から明らかなように，CNT の先端には Pt 粒子が存在しており，これらの Pt 粒子が CNT を生成したことが分かる． このようにいずれの担持 Pt 触媒上でのエチレン分解でも CNT が生成するものの, CNT の直径は担体の種類に依存している．すなわち Pt/CB および Pt/SiO_2 触媒上に生成した CNT の多くは，直径が 10 nm 以上であるのに対して，Pt/MgO および Pt/Al_2O_3 触媒上では直径 10 nm 以下の CNT が多数見られた．そこでエチレン

分解後の各担持 Pt 触媒の TEM 像から平均 Pt 粒子径および平均 CNT 直径を見積もり，Table 2.1 に示した．また Table 2.1 には各担持 Pt 触媒上でのエチレン分解における炭素収量も示した．Table 2.1 から明らかなように Pt/MgO 触媒上で最も CNT の直径が小さく，Pt/Al_2O_3，Pt/SiO_2，Pt/CB の順に CNT 直径は増大した．またエチレン分解の炭素収量も担体の種類に強く依存し，Pt/MgO (160 mol-C/mol-Pt) > Pt/SiO_2 (57 mol-C/mol-Pt) > Pt/Al_2O_3 (38 mol-C/mol-Pt) > Pt/CB(32 mol-C/mol-Pt)の序列となった．これらの結果から，担持 Pt 触媒中の平均 Pt 粒子径が小さくなるほど，エチレン分解により得られる炭素収量が増加する傾向があることが分かる．よって粒子径の小さな Pt が CNT 生成に高い活性を示すと考えられる．Pt/MgO 触媒では，Pt 粒子と MgO 担体が強く相互作用し，触媒調製時，およびエチレン分解時の Pt 粒子のシンタリングが抑制されたため，Pt 粒子径が小さく保持されたと考えられる．また粒子径の小さな Pt はエチレン分解に対し，失活しにくかったため，炭素収量が多かったと考えられる．エチレン分解時に Pt 粒子表面に炭素が蓄積されることで触媒活性が失われ，Pt 粒子は CNT を生成しなくなる．Pt 粒子径の違いにより Pt 粒子上に炭素が析出する速度とその炭素が粒子表面および内部を拡散し排出される速度に違いが生じた結果，Pt 粒子がエチレン分解活性を失うまでの時間に差が生じたと考えている．

また，CNT 中の Pt 粒子の形状に注目すると，Pt 粒子は CNT 内部の中空構造に沿った形状で存在していることが分かる．特に Fig. 2.6 (d)に示した CNT の先端には，CNT の中空構造内で長く伸びた Pt 粒子が存在する．Fig. 2.9 (a)にはエチレン分解前の Pt/CB 触媒の TEM 像を示したが，エチレン分解前に担体上に存在する Pt 粒子は球状であった．よって Pt 粒子はエチレン分解時に液体状態となり，長く伸びた構造となったことが示唆される．金属 Pt の融点は 2041 K であるため，エチレン分解の温度である 973 K で純粋な金属 Pt が溶解したとは考えにくい．エチレン分解中に炭素原子が Pt 粒子内部に溶け込み，金属 Pt の融点が降下したことが考えられる．一般的に CNT 生成に利用される金属 Fe においてもその融点は 1800K 付近であるのにもかかわらず, 973K 程度の温度での炭化水素分解により Fe が溶解し，生成した CNT 中空構造内で Fe が長く伸びた状態となることが報告されており，Pt も Fe に代表される遷移金属種と同様の機構で炭素が溶け込み，融点降下が起こると考えられる[20].

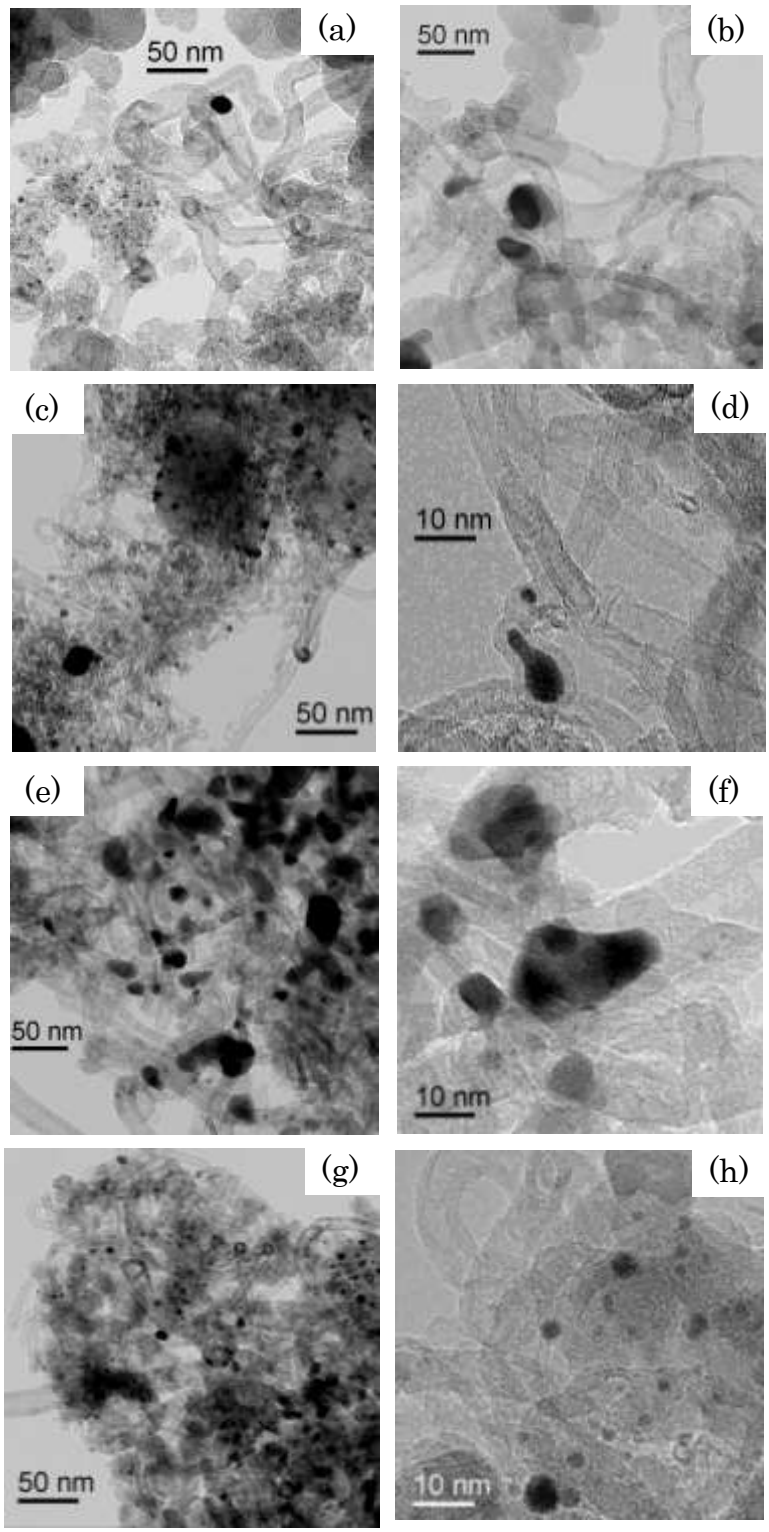

Fig. 2.6 TEM images of Pt/CB ((a) and (b)), Pt/MgO ((c) and (d)), Pt/Al_2O_3 ((e) and (f)), and Pt/SiO_2 ((g) and (h)) after ethylene decomposition at 973 K. P(C_2H_4) = 20 kPa and P(H_2) = 81.3 kPa.

Table 2.1 An average diameter of Pt metal particles and CNTs, and the yield of CNT in ethylene decomposition over supported Pt metal catalysts at 973 K for 90 min.

Catalyst	Diameter of Pt (nm)	Diameter of CNT (nm)	CNT yield (mol-C・mol-Pt^{-1})
Pt/CB	20.8	22.0	32
Pt/MgO	13.0	6.0	160
Pt/Al_2O_3	22.0	9.4	38
Pt/SiO_2	15.4	15.6	57

先に示したように, 担持 Pt 触媒上でのエチレン分解により CNT が生成した. この CNT を機能性材料に応用することを想定しているが，CNT の物性はそのグラファイト化度に依存する．CNT は担持金属触媒上での炭化水素分解で生成されるが，CNT のグラファイト化度は用いた触媒の種類に強く依存することが知られている[15]．そこで担持 Pt 触媒上に生成した CNT のグラファイト化度を，一般的な CNT 生成用触媒である担持 Fe（Fe/MgO），担持 Co（Co/MgO）および担持 Ni（Ni/MgO）触媒上でのエチレン分解により生成した CNT のグラファイト化度と比較した．エチレン分解は 973 K，エチレン分圧 20 kPa，水素分圧 81 kPa の条件で行った．Fig. 2.7 にはエチレン分解後の Fe/MgO, Co/MgO 及び Ni/MgO 触媒の TEM 像を示した．TEM 像より，すべての触媒上で直径 20 nm 程度の CNT が生成していることが確認できる．また生成した CNT の壁の厚さは，用いた触媒の種類に依存し，Fe，Ni，Co の順に厚くなった．また同条件で Pt/MgO 触媒上に生成した CNT（Fig. 2.6 (c), (d)）は，Fe，Co，Ni/MgO 触媒上に生成した CNT と比較して，直径が小さいことがわかった．

Fig. 2.8 には Pt/MgO，Fe/MgO，Co/MgO および Ni/MgO 触媒上でのエチレン分解で生成した CNT のラマンスペクトルを示した．Fig. 2.8 に示したすべての CNT のラマンスペクトルで 2 本のピークが確認できる．1570 cm^{-1} 付近にみられピークは G-band とよばれ, これらはグラファイト構造の炭素に帰属される. 一方 1350cm^{-1} 付近にみられるピークは D-band とよばれ，これらはグラファイト構造中の欠陥（sp^3 混成炭素）の存在を示す．一般に炭素のグラファイト化度はラマンスペクトルの G-band と D-band のピーク強度比から見積もられ，D-band に対する G-band の強度比（I_G/I_D）が高いほど，その炭素のグラファイト化度は高いことになる. そこで各触媒上に生成した CNT のラマンスペクトルから I_G/I_D を見積もり, その結果を Fig. 2.8 (b)に示した. I_G/I_D は, Fe/MgO (1.17) > Ni/MgO (0.69) > Co/MgO (0.56) > Pt/MgO (0.51)となり，Fe 触媒上に生成し

た CNT のグラファイト化度が最も高いことが分かる．CNT はエチレン分解の際に金属粒子上に生成した炭素原子が，金属粒子からグラファイトとして排出されることで生成するため，その排出の際に結晶化が不十分であると CNT 中に欠陥構造が形成し，グラファイト化度が低下すると考えられる．Fe 触媒上で高いグラファイト化度の CNT が生成した理由として Fe 粒子中からの炭素原子の排出速度が遅く，結晶化したグラファイトを生成しやすかったためと考えている．

上述のように Pt 触媒上に生成した CNT のグラファイト化度は Fe 触媒上に生成した CNT と比較し劣るものの，Ni，Co 触媒上に生成した CNT と同程度であった．Ni，Co 触媒上での炭化水素分解で生成された CNT は機能性材料に応用されており，それらは高い機能性を有することが報告されている．よって Pt 触媒上に生成した CNT も機能性材料に応用可能であると考えられる．

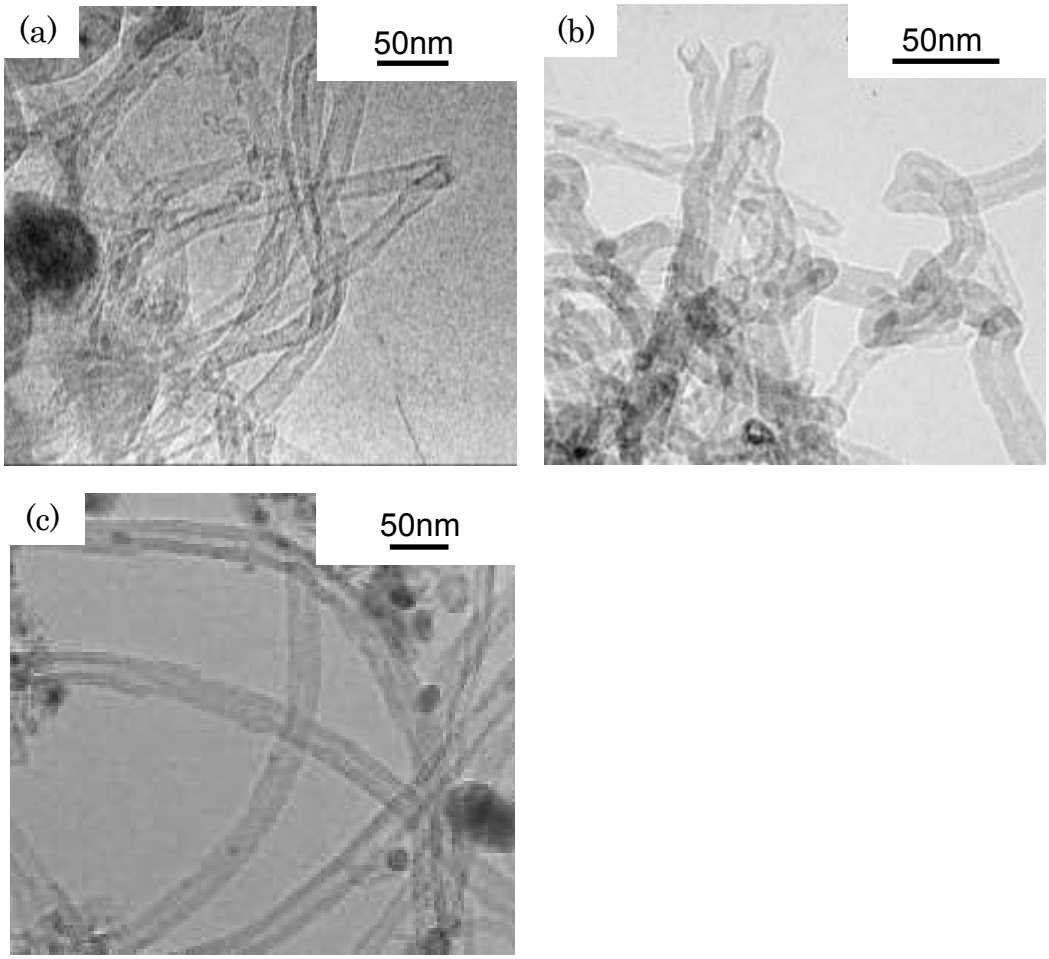

Fig. 2.7 TEM images of Fe/MgO (a), Co/MgO (b) and Ni/MgO (c) after ethylene decomposition at 973 K. $P(C_2H_4)$ = 20 kPa and $P(H_2)$ = 81.3 kPa.

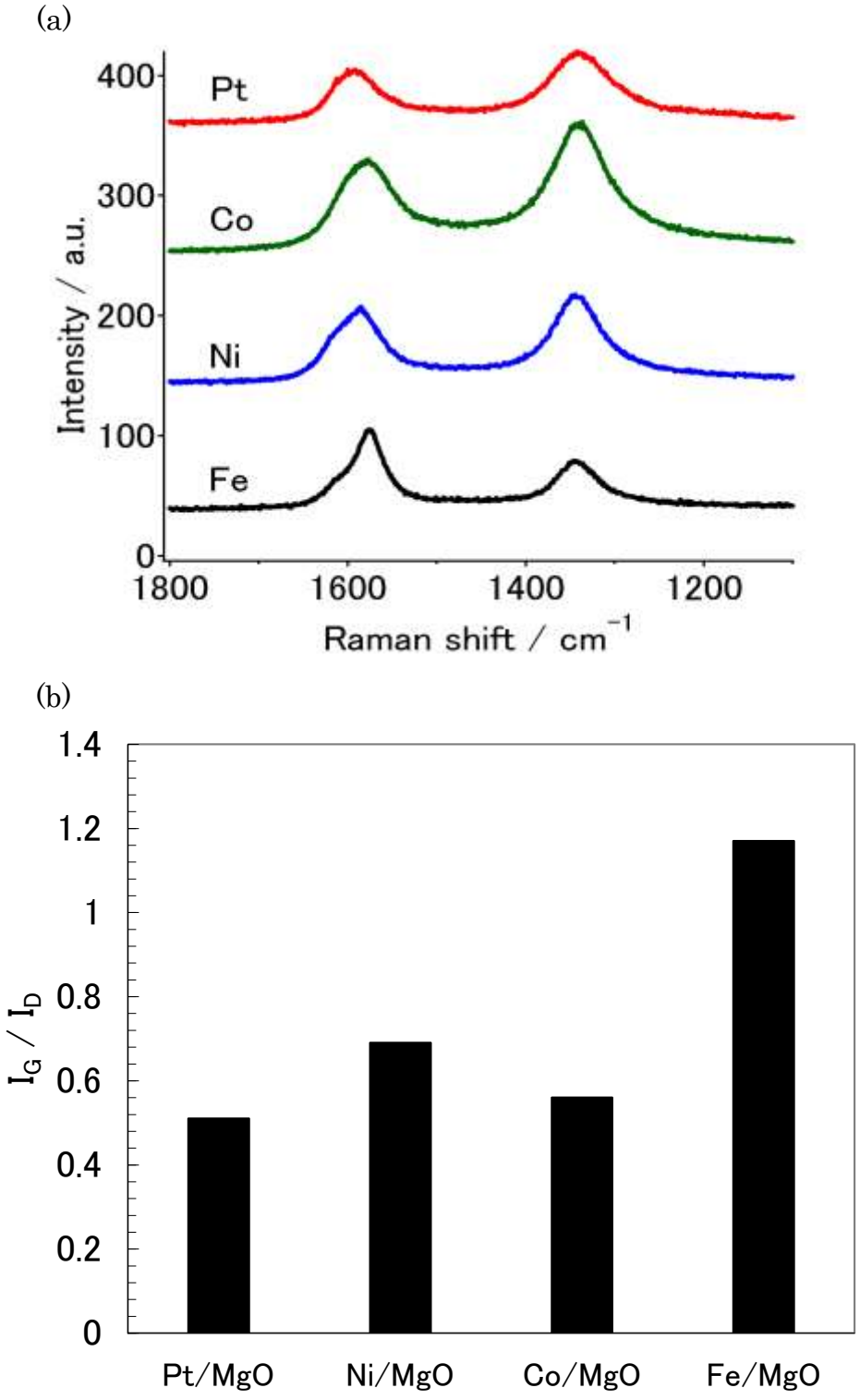

Fig. 2.8 Raman spectra (a) and I_G/I_D ratio (b) for CNT deposited on Fe/MgO, Co/MgO, Ni/MgO and Pt/MgO after ethylene decomposition at 973 K.

2.3.2　CNT 生成に対するシリカ被覆の効果

先に述べたように担持 Pt 触媒上でのエチレン分解により CNT を生成することができた．また生成した CNT の先端には Pt 粒子が存在していることがわかった．よって担持 Pt 触媒上に生成した CNT は，CNT と Pt ナノ粒子から構成されるナノコンポジット触媒として利用できると考えられる．この Pt ナノ粒子と CNT から構成されるコンポジット触媒の触媒活性は Pt の粒子径に強く依存し, 小さい Pt 粒子径を有するコンポジット触媒が高い活性を示すと予想される．先に示したように，今回使用した担持 Pt 触媒の中で Pt/MgO が最も小さい直径の CNT を生成したことから，Pt/MgO 上に生成したコンポジット触媒中の Pt 粒子径が最も小さいことが予想される．しかしこの Pt/MgO から生成した Pt と CNT から成るコンポジット触媒中には MgO が含まれており，酸性条件での触媒反応，例えば固体高分子形燃料電池用電極触媒としては使用しにくい．そこでその他の担体を用いた場合でも，より小さな Pt 粒子から CNT が生成することが望まれる．小さな直径の CNT を生成するには，エチレン分解の反応条件下で進行する Pt 粒子のシンタリングを抑制することが必要と考えられる. Fig. 2.9 にはエチレン分解に使用する前の Pt/CB の TEM 像を示した．Fig. 2.9 (a)に示した Pt/CB は，CB を塩化白金酸水溶液に含浸し，673 K で水素により還元した試料である．この TEM 像から，CB 上に直径 5 nm 以下の Pt 粒子が数多く担持されていることが分かる．エチレン分解時には，この Pt/CB をアルゴンガス流通下で 973 K まで加熱する．そこで 973 K に加熱後の Pt/CB の TEM 像を Fig. 2.9 (b)に示した．この TEM 像から明らかなように，Pt 粒子の多くは直径 10 nm 程度までシンタリングしていることが分かる．よってこの Pt 粒子のシンタリングにより, Pt/CB 触媒上でのエチレン分解では大きな直径の CNT が生成したと考えられる. そこで Pt/CB のシリカでの被覆を試みた. Takenaka らは，シリカで被覆された CNT 担持貴金属触媒を開発している[18]．彼らは，CNT 担持貴金属触媒を水―エタノール溶媒中に分散し，ここに APTS と TEOS を逐次的に加え，これらを加水分解することで，CNT 担持貴金属触媒を厚さ数 nm のシリカ層で被覆することに成功している. またシリカで被覆された CNT 担持貴金属触媒中の貴金属ナノ粒子は，高温にさらしてもシンタリングしないことを実証している. そこで本研究でも Pt/CB を APTS と TEOS の逐次的な加水分解によりシリカで被覆した.

Fig. 2.10 にはシリカで被覆された Pt/CB の TEM 像を示した．TEM 像から CB 担体上に Pt 粒子の存在が確認され，それらの粒子径は 2～5 nm であった．Fig. 2.9 (a)にはシリカで被覆する前の Pt/CB の TEM 像を示しているが，シリカで被覆した Pt/CB の Pt 粒子径は，シリカ被覆前の Pt/CB の Pt 粒子径と同じ

であった．さらに Fig. 2.10 (b)には，シリカ被覆 Pt/CB 触媒の高分解 TEM 像を示しているが，CB 上に担持された Pt 粒子表面が厚さ 2 nm 程度のシリカ層で被覆されているように見える．このシリカ被覆 Pt/CB 触媒中の Pt，SiO_2，および CB 量を熱重量分析（TG）及び XRF によりみつもったところ, それぞれ 9.1, 22.5，68.4 wt%と見積もられた．よってシリカ被覆 Pt/CB 触媒はシリカで被覆されていると考えられる．さらにシリカ被覆 Pt/CB 触媒のシリカでの被覆形態を明らかにするために，EDX による元素マッピングを行った．Fig. 2.11 (a)にはシリカ被覆 Pt/CB の TEM 像，(b)には同触媒の炭素原子のマッピング像，(c)には同触媒のシリコン原子のマッピング像を示した．TEM 像から CB 上に Pt ナノ粒子が担持されていることが確認できる．また TEM 像で Pt 粒子が担持されている担体部分が，炭素原子のマッピングで明るく見えることから，この担体部分は CB であるといえる．さらにシリコンのマッピング像で試料表面が明るく見える．この結果は Pt/CB 表面にシリコン原子が存在していることを示している. 以上の結果から CB, Pt, SiO_2 は Fig. 2.11 (d)に示したように位置していることが示唆され，シリカ被覆 Pt/CB の表面はシリカで被覆されていると結論した.

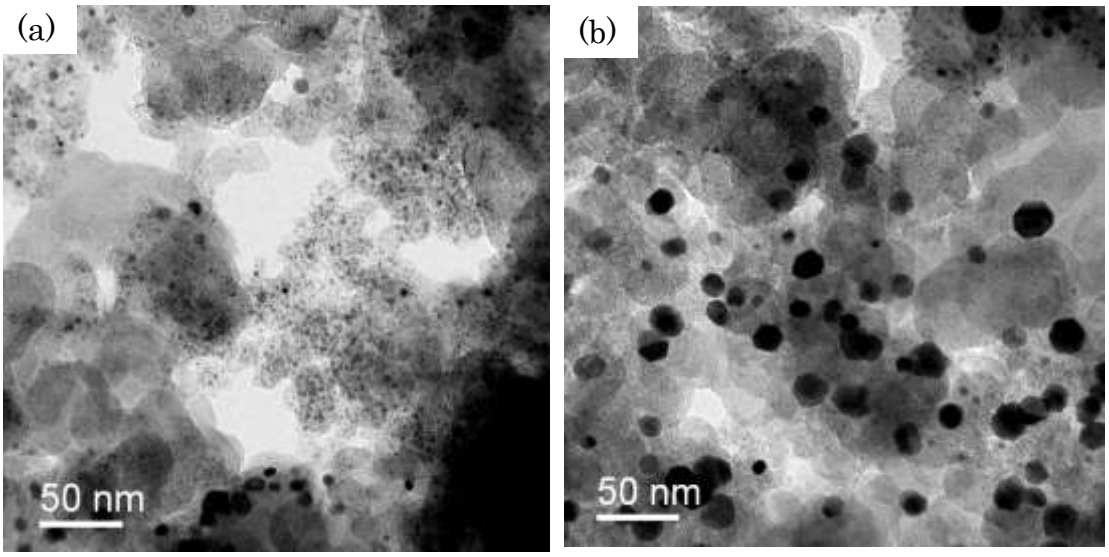

Fig. 2.9 TEM images of Pt/CB before ethylene decomposition.
After treatment with hydrogen at 673 K (a), and after treatment under an Ar stream at 973 K (b).

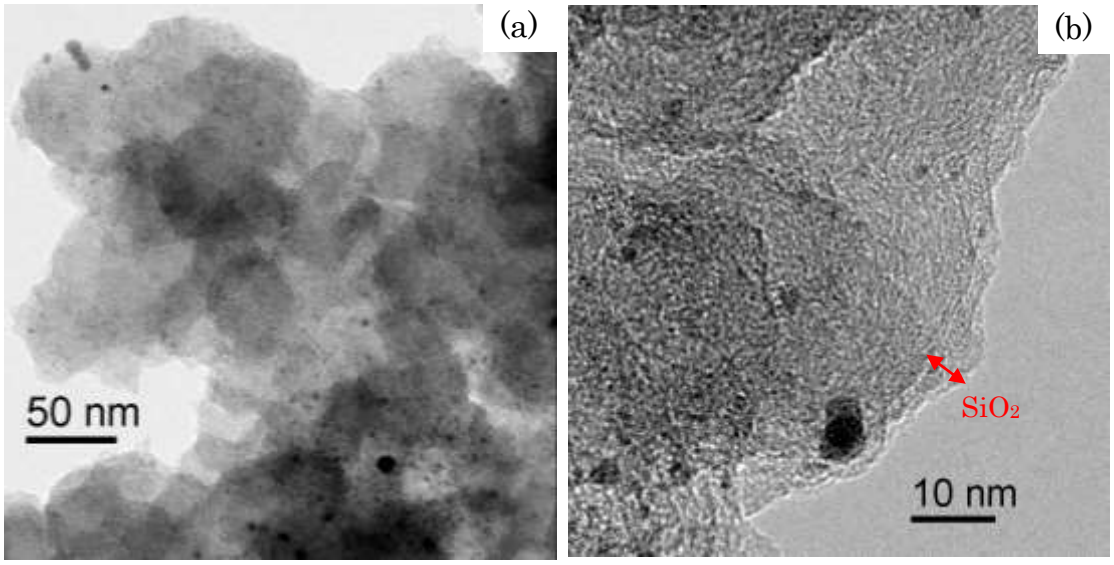

Fig. 2.10 TEM images of silica-coated Pt/CB before ethylene decomposition.

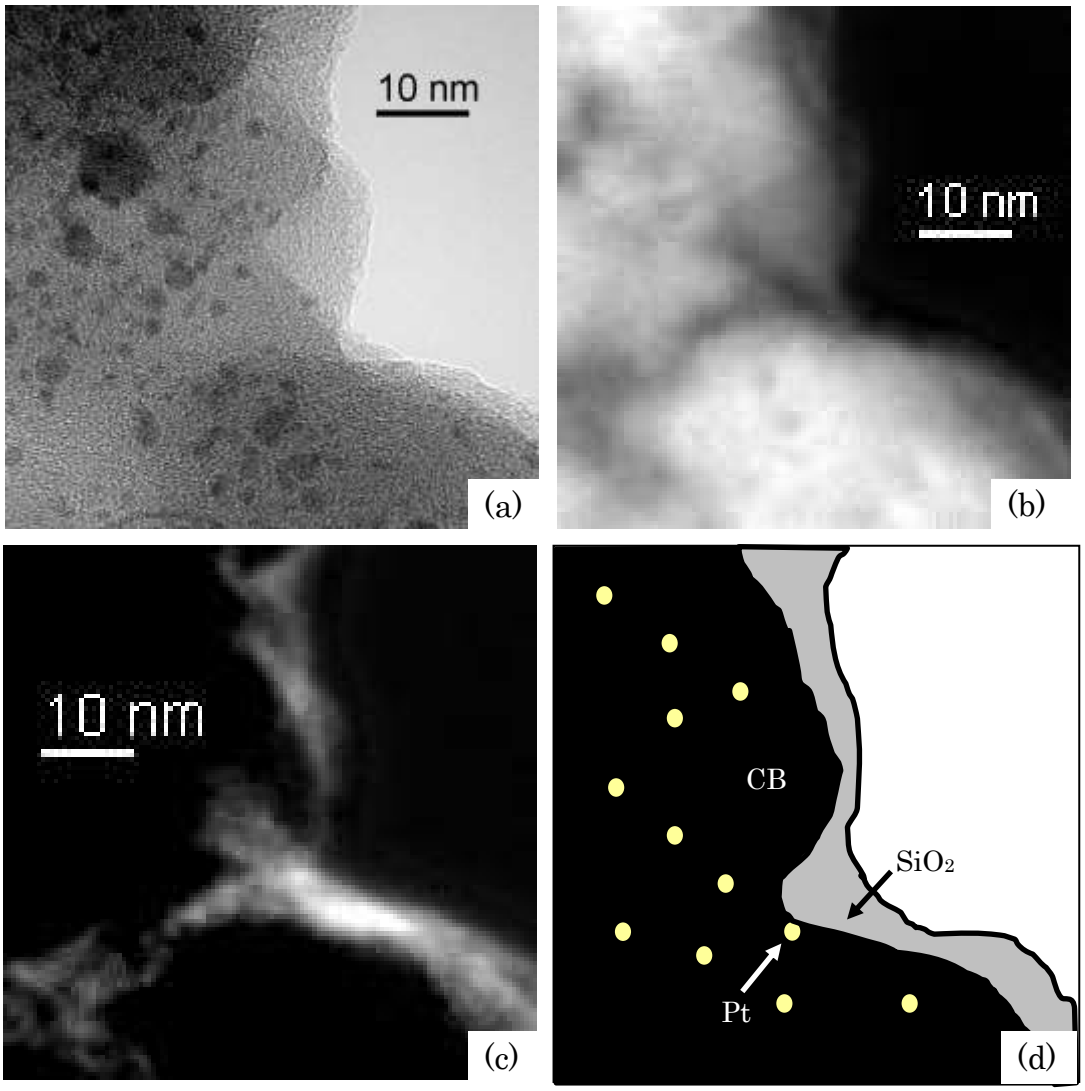

Fig. 2.11 TEM images of silica-coated Pt/CB (a), and elemental mapping for carbon atoms (b), and silicon atoms (c) examined by EDX for silica-coated Pt/CB. And the image of the silica-coated Pt/CB (d).

Fig. 2.12 にはエチレン分解後のシリカ被覆 Pt/CB の TEM 像を示した．エチレン分解は，反応温度 973 K，エチレン分圧　20 kPa，水素分圧　81 kPa で行った．先に示したように，エチレン分解後のシリカ未被覆 Pt/CB 触媒の TEM 像では直径 20 nm の CNT に加え，大きくシンタリングした Pt 粒子が確認できたものの, シリカで被覆された Pt/CB 触媒上には直径がほぼ均一で(約 10 nm)，長い CNT が数多く確認された．このように Pt/CB 触媒を厚さ数 nm のシリカ層で被覆しても，Pt 触媒の触媒活性は保持される．シリカは四面体型の SiO_4 ユニットが環状に繋がることで構成されるため，シリカ層内にはゼオライトに類似した細孔構造が存在する．この細孔構造を通じて炭素源であるエチレンが Pt 粒子表面に供給されるため，シリカ被覆 Pt/CB がエチレン分解に活性を示したと考えられる．また Fig. 2.12 (b)には，シリカ被覆 Pt/CB から生成した CNT の先端と思われる部分の TEM 像を示したが，先端に Pt ナノ粒子が存在していないことが分かる．また Fig. 2.12 (a)に示した TEM 像でも，多くの CNT は確認されるものの，CNT 中に Pt 粒子は見られなかった．したがってシリカ被覆 Pt/CB 上でのエチレン分解では，担体上に Pt 粒子が存在した状態で CNT が生成したと考えられる．

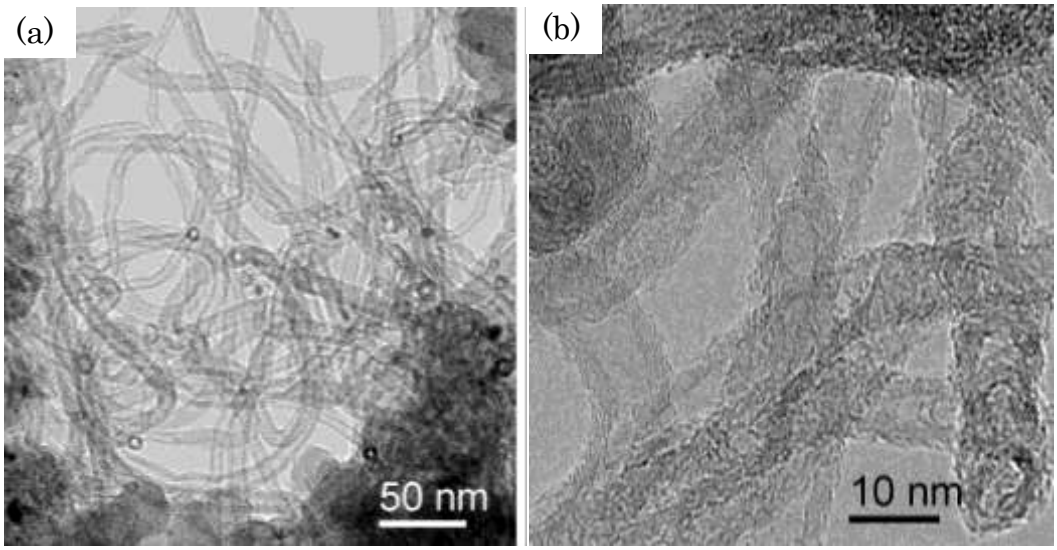

Fig. 2.12 TEM images of silica-coated Pt/CB after ethylene decomposition at 973 K.

次に Pt/CB 触媒及びシリカ被覆 Pt/CB 触媒上に生成した CNT の直径を比較した．これらの Pt 触媒上でのエチレン分解により生成した CNT の直径の分布を Fig. 2.13 に示した. シリカ未被覆触媒上に生成した CNT の直径は 5～40 nm に広く分布していることがわかる．一方，シリカで被覆された触媒上に生成した CNT の直径は 5～15 nm に分布し, この分布はシリカ未被覆 Pt/CB 上に生成した CNT の直径分布より狭い．このように Pt/CB 触媒をシリカで被覆することで，エチレン分解により生成する CNT の直径を均一にすることができる．先に示したようにシリカ未被覆の Pt/CB では，エチレン分解前に Pt 粒子径は数 nm であったものの，エチレン分解の反応温度である 973 K に加熱することで Pt 粒子は激しくシンタリングした. このため未被覆の Pt/CB 上に生成した CNT の直径分布は広かったと考えられる．一方シリカ被覆 Pt/CB 触媒では，973 K に触媒を加熱したときの Pt 粒子のシンタリングがシリカ層により抑制されたと考えられる．これによりシリカ被覆 Pt/CB 上には比較的均一な直径の CNT が生成したと考えられる．

Fig. 2.14 にはシリカ未被覆及びシリカ被覆 Pt/CB 触媒上でのエチレン分解における炭素収量を示した．シリカ未被覆触媒の炭素収量は 33 mol-C/mol-Pt であったのに対し，シリカ被覆 Pt/CB 触媒では 97 mol-C/mol-Pt に増加した．先に示したように，種々の担体上に担持した Pt 触媒上でのエチレン分解で，最も細い直径の CNT を生成した Pt/MgO 触媒を用いた場合に炭素収量が最も高かった．CNT の直径はそれを生成した Pt 粒子の直径とほぼ一致するため，Pt/MgO では小さい Pt 粒子が CNT を高収量で生成したと考えられる. シリカ被覆 Pt/CB 触媒でも，エチレン分解中に Pt 粒子径が小さく保持されたため，シリカ未被覆の Pt/CB 上に比べ，エチレン分解時の炭素収量が高かったと考えられる．

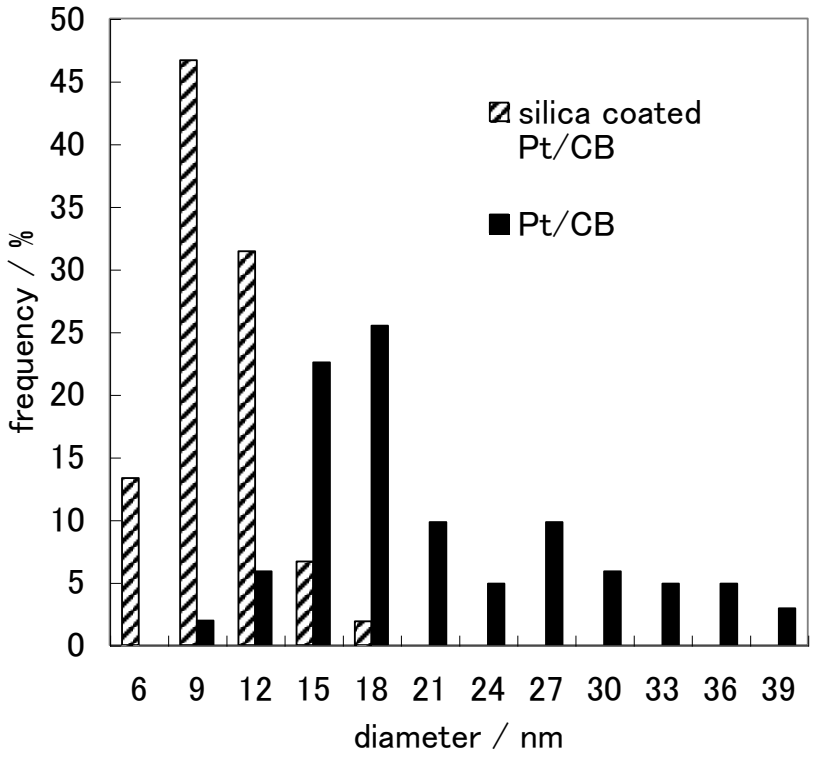

Fig. 2.13 The distribution of the diameter of CNTs formed on Pt/CB and silica-coated Pt/CB through ethylene decomposition.

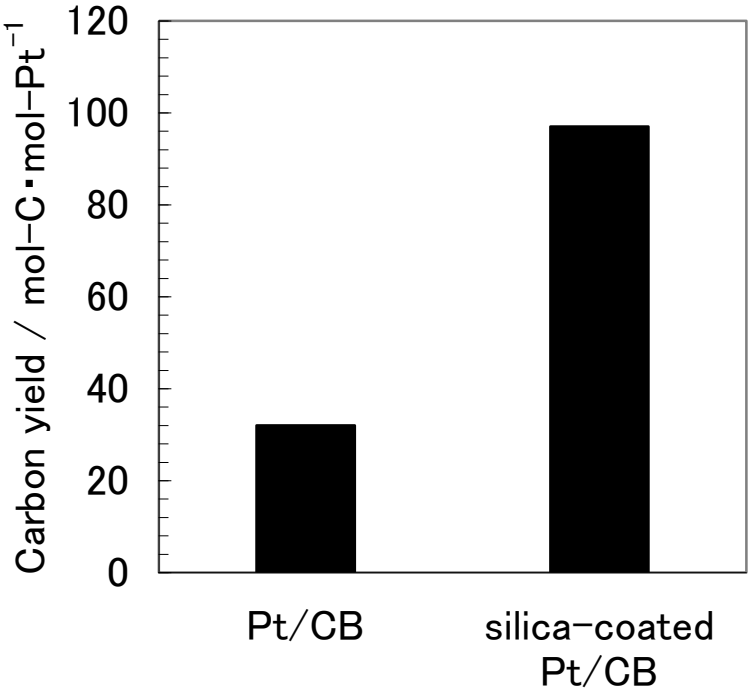

Fig. 2.14 Carbon yield for Pt/CB and silica-coated Pt/CB catalysts after ethylene decomposition at 973 K.

エチレン分解時のPt種の構造変化を明らかにするために，エチレン分解前後のPt/CB触媒, 及びシリカ被覆Pt/CB触媒のX線吸収スペクトルを測定した. Fig. 2.15にはエチレン分解前後のPt/CB, 及びシリカ被覆Pt/CBのEXAFS（Extended X-ray Abosorption Fine Structure）スペクトルのフーリエ変換後を示した. Pt/CBのEXAFSスペクトル(Fig. 2.15 (a))で，2.7 Å付近に強いピークが確認できる．このピークはPt－Pt結合と考えられる．Pt－Ptのピーク位置は，金属PtのEXAFSスペクトルで見られるピーク位置と一致したことから，Pt/CBのEXAFSのピークは金属PtのPt－Pt結合に帰属できる．したがってPt/CB触媒のPt種は，エチレン分解の前後で金属Ptとして存在していると考えられる．このPt－Ptによるピークの強度は，エチレン分解後に増加した．この結果はPt/CB上のPt粒子の粒子径がエチレン分解中に増大したことを示している．一方シリカ被覆Pt/CBのEXAFSスペクトルでもPt－Pt結合に帰属できるピークが2.7 Åあたりに確認できた(Fig. 2.15 (b))．したがってシリカ被覆Pt/CB中のPt種もエチレン分解中に金属Ptとして存在していると考えられる．またエチレン分解中のピーク強度の変化に注目すると，シリカ未被覆Pt/CBではエチレン分解中にPt－Pt結合のピーク強度は増加するものの，シリカ被覆Pt/CBではPt－Pt結合のピーク強度が若干減少した．よってエチレン分解中に未被覆のPt/CB上のPt粒子はシンタリングするのに対して, シリカ被覆Pt/CBではPt粒子径が小さく保持されると考えられる．さらにこのPt種の構造変化を明らかにするために，両触媒のEXAFSスペクトルのR＝2～3 Åの部分を逆フーリエ変換し, これにより得られたEXAFSスペクトルを，金属Pt箔のEXAFSスペクトルから抽出したPt－Ptの位相シフト，後方散乱因子を用いてフィッティングした．EXAFSスペクトルのフィッティングから得られたPt種の構造パラメーターをTable 2.2に示した．いずれのPt触媒のEXAFSスペクトルも一種類のPt－Pt結合のみで再現され, Pt－Pt結合の距離は2.77 Åであった．このPt－Pt結合距離は金属Pt箔のPt－Pt結合と一致した．またPt－Pt配位数は，エチレン分解前のPt/CB及びシリカ被覆Pt/CBではそれぞれ9.5，9.4とほぼ一致した．この結果はエチレン分解前のPt/CB及びシリカ被覆Pt/CB中の金属Ptの結晶子径は同程度であることを示している. また, Pt/CBではエチレン分解前のPt－Pt配位数が9.4であるのに対し, エチレン分解後では10.3まで増加した. この結果はPt/CB中の金属Ptの結晶子径がエチレン分解により増大したことを意味する. 一方シリカ被覆Pt/CBではエチレン分解前で9.4であるのに対し, エチレン分解後では8.8まで減少した. よって, シリカ被覆Pt/CB中の金属Ptの結晶子径はエチレン分解により増大しないと結論できる．先に示したように担持Pt触媒上でのエチレン分解では，金属Ptに炭素原子が溶解し，これがPt粒子から排出されることでCNTが生成したと考えられる．エチレン分解前後でシリカ被覆Pt/CB中の金属PtのPt－Pt配位数が減少

したことは，エチレン分解中にPt結晶格子内に炭素原子が侵入したためであると考えられる．

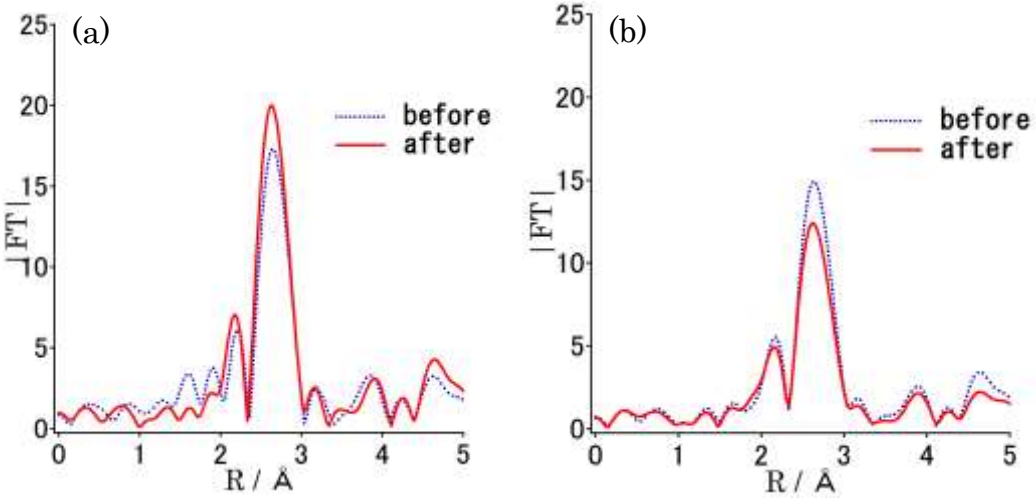

Fig. 2.15 Fourier transforms of Pt L_{III}-edge k^3-weighted EXAFS spectra for Pt/CB (a), and silica-coated Pt/CB (b) before and after ethylene decomposition.

Table 2.2 Structural parameters of Pt in Pt/CB and silica-coated Pt/CB before and after ethylene decomposition estimated by curve-fitting analyses of EXAFS spectra.

Catalyst	Shell	CN[a)]	R[b)] / Å	DW[c)] / Å
Pt/CB before	Pt-Pt	9.5	2.77	0.069
Pt/CB after	Pt-Pt	10.3	2.76	0.066
silica-coated Pt/CB before	Pt-Pt	9.4	2.77	0.069
silica-coated Pt/CB after	Pt-Pt	8.8	2.76	0.074

a) Coordination number.
b) Interatomic distance.
c) Debye-Waller factor.

2.4　結言

本章では CNT と Pt ナノ粒子から構成させるコンポジット触媒を調製することを目的に，担持 Pt 触媒上でエチレン分解を行い，以下の結論を得た.

1. 種々の担体（CB，MgO，Al_2O_3，SiO_2）上に担持した Pt 触媒上でエチレン分解を行ったところ，CNT が生成した．これらの触媒の中で Pt/MgO が最も小さく，かつ均一な直径の CNT を高収率で生成した.

2. 担持 Pt 触媒上でのエチレン分解時に水素を共存させると CNT の収量が向上した．また担持 Pt 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成は 973 K 以上の反応温度が必要であった.

3. エチレン分解中に Pt/CB 触媒上の Pt 粒子は激しくシンタリングし，これにより多分散な直径の CNT が生成した．一方 Pt/CB を厚さ数ナノメートルのシリカ層で被覆すると，エチレン分解中の Pt 粒子のシンタリングが抑制され，均一でかつ細い直径（10～15 nm 程度）の CNT を生成することができた.

参考文献

[1] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A, 253, (2003), 337.
[2] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, Coord. Chem. Rev., 254, (2010), 1117.
[3] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, Nano Today, 6, (2011), 75.
[4] Y.Y. Mu, F.P. Liang, J.S. Hu, L. Jiang, L.J. Wan, J. Phys. Chem. B, 109, (2005), 22212.
[5] Y.L. Hsin, K.C. Hwang, C.T. Yeh, J. Am. Chem. Soc., 129, (2007), 9999.
[6] D.L. Wang, S.F. Lu, S.P. Jiang, Chem. Commun., 46, (2010), 2058.
[7] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Bernier, P.M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 7935.
[8] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. de Jong, J. H. Bitter, Appl. Catal. A, 351, (2008), 9.
[9] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hajek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Yu. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong, J. Catal., 226, (2004), 215.
[10] A. Solhy, B.F. Machango, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp., Carbon, 46, (2008), 1194.
[11] M.L. Toebes, F.F. Rrinsloo, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, J. Catal., 214, (2003), 78.
[12] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J. L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, Adv. Mater., 8, (1996), 155.
[13] Y. Xing, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 19255.
[14] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, Chem. Mater., 10, (1998), 718.
[15] A.C. Dupuis, Prog. Mater. Sci., 50, (2005), 929.
[16] C.H. See, A.T. Harris, Ind. Eng. Chem. Res., 46, (2007), 997.
[17] F. Danafara, A. Fakhru'l-Razi, M.A.M. Salleha, D.R.A. Biaka, Chem. Eng. J., 155, (2009), 37.
[18] S. Takenaka, T. Arike, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, J. Catal., 257, (2008), 345.
[19] R.T.K. Baker, Carbon, 27, (1989), 315.
[20] J. Cheng, X. Zhang, F. Liu, J. Tu, Y. Ye, Y. Ji, C. Chen, Carbon, 41, (2003), 1965.

第3章　カーボンナノチューブと Pt から構成されるコンポジットの触媒への応用

3.1　緒言

第 1 章および第 2 章で述べたように，カーボンナノチューブ(CNT)上に担持した金属ナノ粒子は特異な触媒作用を示すことが報告されている[1-3]．しかし CNT 表面は化学的に不活性であるため，触媒活性成分として作用する金属種を CNT 表面に高分散で担持することは困難である[4]．そこで通常，CNT は過酸化水素，硝酸，過マンガン酸塩に代表される強い酸化剤で処理される．これにより CNT 表面にヒドロキシル基，カルボキシル基等の官能基が導入され，これら CNT 上の官能基により金属種をを高分散に固定化できる[5, 6]．しかし CNT 表面に官能基が導入されることで sp^2 混成炭素から構成されるグラフェンに欠陥が生成し，CNT が本来有する物理的・化学的特性が失われる可能性がある[7, 8]．よって CNT 表面を改質することなく，CNT 上に金属種を固定化する方法が望まれる．第 2 章では，担持 Pt 触媒上でエチレン分解を行うことにより，Pt と CNT から構成されるナノコンポジットを調製できることを示した．この方法では，CNT 表面を改質することなく金属ナノ粒子と CNT をコンポジット化できるという特徴を有する．本章ではエチレン分解により調製した Pt と CNT から構成されるナノコンポジットを触媒として利用し，その触媒作用を評価した．

3.2　実験

3.2.1　触媒調製

CNT 生成用触媒として Pt/MgO (Pt 担持量 10 wt%)を含浸法により調製した．MgO（触媒学会参照触媒；JRC-MgO1)を H_2PtCl_6(和光純薬社製)水溶液中に分散し，353K でドライアップした．その後，乾燥した触媒を 673 K，空気中で焼成した．エチレン分解前には，Pt/MgO 触媒を水素により 673 K で還元し，この触媒に水素で希釈したエチレンガス(水素分圧 81.3 kPa，エチレン分圧 20.0

kPa)を 973 K で 30 分間接触させることで CNT を生成した．エチレン分解後の Pt/MgO から MgO を除去することを目的に,エチレン分解後の Pt/MgO を 0.5M 塩酸水溶液中に分散させ，一晩攪拌した．その後，沈殿を吸引ろ過により回収し，蒸留水で洗浄した．最後に，得られた試料を 333 K で乾燥させた後，水素により 523 K で還元することで Pt－CNT コンポジット触媒を得た.以下では，この試料を CNT@Pt と表記した．比較用触媒として CNT 上に担持された Pt 触媒（Pt 担持量 15 wt%）を含浸法により調製した．担体である CNT は市販(東京化成社製)のものを用いた．Pt を担持する前に，CNT を硫酸(和光純薬社製)と硝酸(和光純薬社製)からなる混酸に分散させ，328 K で超音波を 2 時間照射した．これにより CNT 表面には官能基が導入される．酸化処理後の CNT を H_2PtCl_6(和光純薬社製)を溶かした 2―ブタノール(和光純薬社製)溶媒中に分散させ，333 K でドライアップした．得られた試料を水素により 523 K で還元した．以下ではこの触媒を Pt/CNT と表記した．

3.2.2 触媒のキャラクタリゼーション

触媒試料の形状は，透過型電子顕微鏡(TEM，JEOL 社製；JEM-200EX）により観察した．触媒試料を 2－プロパノール(和光純薬社製)中に超音波を照射することで分散させ，この溶液をカーボンで被膜された銅メッシュグリッド(応研商事社製)上に滴下し，十分に乾燥させた．これを TEM 像観察用検体とした．

触媒中の Pt 種の幾何学的構造及び電子状態はＸ線吸収スペクトル[X-ray Absorption Fine Structure, XAFS；X 線吸収微細構造]により評価した．XAFS スペクトルの測定は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所(茨城県つくば市)のビームライン NW10A で行った．白色 X 線を Si(311)分光結晶により単色化し，この光を触媒試料に照射した．XAFS スペクトルは，室温下，透過法で測定した．EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure）スペクトルはリガク社製 XAFS 解析プログラム REX を用いて解析した．$\chi(k^3)$-EXAFS のフーリエ変換は k = 3.5～16.0 $Å^{-1}$ の範囲で行った．フーリエ変換後の EXAFS スペクトルの第一隣接元素によるピーク（R = 2~3 Å付近）を逆フーリエ変換し，得られたスペクトルを参照試料である Pt 箔の EXAFS スペクトルから見積もった後方散乱因子と位相シフトを用いてカーブフィッティングし，これにより試料中の金属 Pt の Pt－Pt 結合の配位数および結合距離を見積もった．

触媒試料の Pt 種の構造は粉末 X 線回折（XRD，リガク社製；Rigaku Rint-2000）を用いて評価した．X 線発生源には Cu フィラメント(波長 = 0.154

nm)を用いた.

3.2.3　触媒反応

各 Pt 触媒の触媒作用を明らかにするために，シクロヘキセンの水素化，及びシンナムアルデヒドの水素化を行った．Pt 触媒上でのシクロヘキセンの水素化は常圧回分式反応装置を用いて行った．Pt 触媒をシクロヘキセン(1 ml), 2―プロパノール(100 ml)から成る混合溶液中に分散させ，343 K で H_2/He 混合ガスを反応器に導入することで反応を開始した．反応中に反応溶液の一部をサンプリングし，これらをガスクロマトグラフにより分析した．なおいずれの触媒を用いた反応でも，反応器内の Pt 量を 3 mg とした．シンナムアルデヒドの水素化は，高圧回分式反応器を用いて行った．溶媒として水(10 ml)，エタノール(90 ml)の混合溶液を用いた．これらの混合溶媒にシンナムアルデヒド(2 ml)を添加した. この溶液中に各 Pt 触媒を分散させ, 反応器内を水素で置換した. その後, 反応器の温度を 313 K に，水素圧を 2 MPa に設定し，800 rpm の速度で反応溶液を攪拌することで反応を開始した．生成物はキャピラリーカラム(SUPELCO 社製 ; Beta-dex 325)を備えたガスクロマトグラフにより分析した．なおいずれの触媒を用いたシンナムアルデヒドの水素化でも，反応器内の Pt 量を 6 mg とした.

3.3　結果・考察

3.3.1　触媒のキャラクタリゼーション

Fig. 3.1 にはエチレン分解前後の Pt/MgO および CNT@Pt の TEM 像を示した．Fig. 3.1 (a)に示したエチレン分解前の Pt/MgO の TEM 像から，直径 5～10 nm 程度の Pt ナノ粒子が MgO 担体上に担持されていることが確認できる．この Pt/MgO にエチレンを接触させ CNT 生成を行った．Fig. 3.1 (b), (c)にはエチレン分解後の Pt/MgO の TEM 像を示したが，直径 5～20 nm 程度の CNT が Pt/MgO 触媒上に生成しており, CNT の先端には Pt 粒子が存在していることがわかる. また MgO を除去することを目的にエチレン分解後の Pt/MgO を塩酸水溶液により洗浄し，その試料の TEM 像を Fig. 3.1 (d), (e)に示した．エチレン分解後の Pt/MgO の TEM 像では CNT に加え, Pt/MgO 触媒を確認できたが, CNT

@Pt の TEM 像では Pt ナノ粒子と CNT は観察されるものの, 担体である MgO は見られなかった．よってエチレン分解後の Pt/MgO を塩酸水溶液で洗浄することで，MgO が除去できたと考えられる．また Fig. 3.1 (e)には CNT@Pt 中の CNT 先端の TEM 像を示したが, CNT 先端に Pt ナノ粒子が確認できる． CNT と Pt ナノ粒子の直径はほぼ一致しており, Pt 粒子表面はむき出しになっているように見える．よってこの Pt 粒子は触媒活性を示すと考えられる．

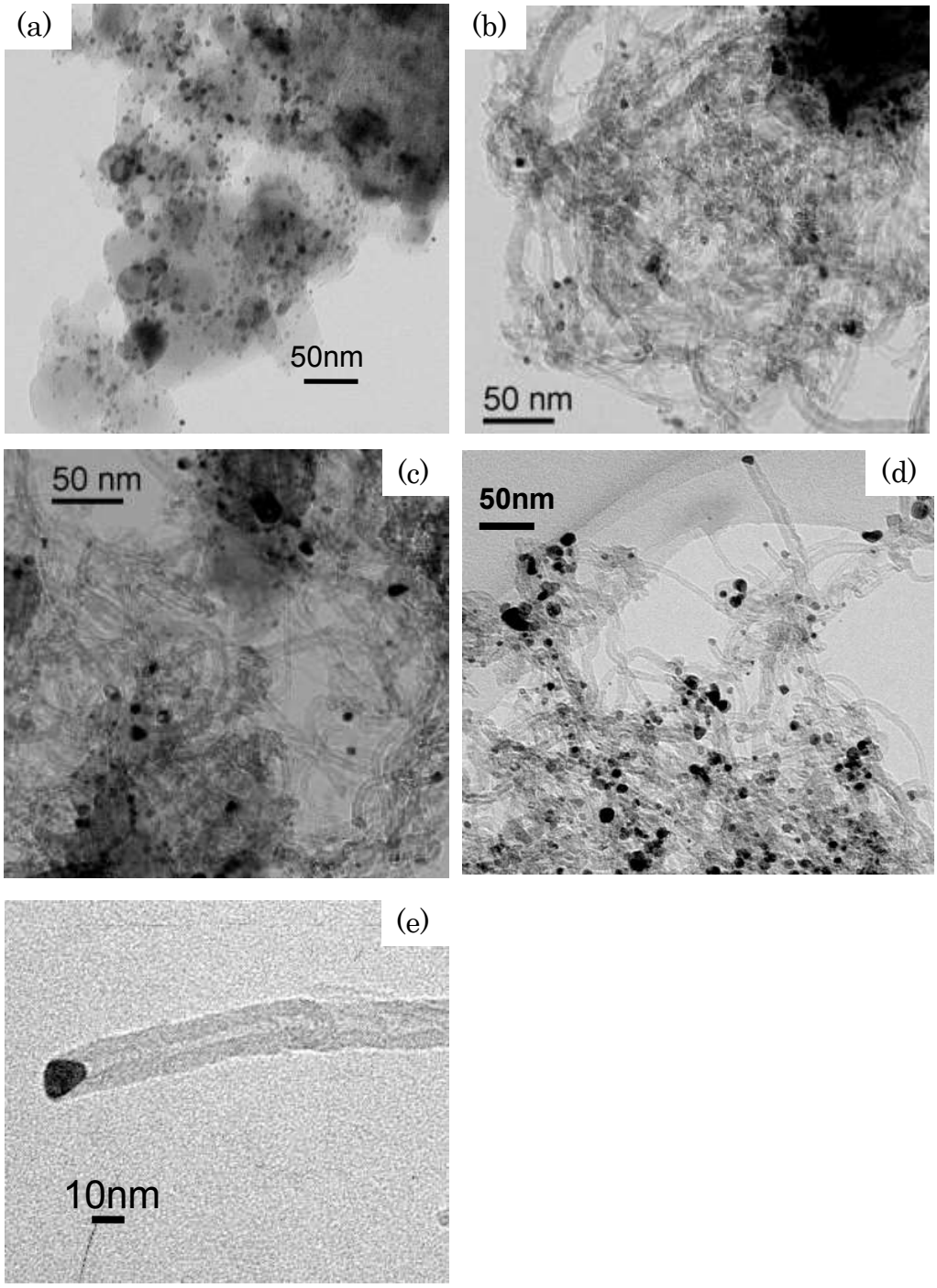

Fig. 3.1 TEM images of fresh Pt/MgO (a), Pt/MgO after ethylene decomposition (b and c) and CNT@Pt (d and e).

Fig. 3.2 には各 Pt 触媒の XRD パターンを示した．Pt/MgO の XRD パターンでは，面心立方構造の金属 Pt に由来する回折線が 39，47°に，MgO に由来する回折線が 37，43°に観察される．エチレン分解後の Pt/MgO の XRD パターンでも金属 Pt と MgO による回折線が観察された．またエチレン分解後では 26°付近にブロードなピークが生成した．エチレン分解後には Pt/MgO 上に CNT が生成したことより，このピークはグラファイトに由来すると考えられる．一方 CNT@Pt では，金属 Pt とグラファイトによる回折線は確認できるものの，MgO に由来する回折線は見られなかった．以上の結果より，エチレン分解後の Pt/MgO を塩酸水溶液で洗浄することで MgO が除去されたと考えられる．また CNT@Pt を蛍光 X 線分析により元素分析したところ，MgO の存在は確認できなかった．この結果は先に示した XRD から得られた結論と一致する．

先に示したように CNT@Pt 中の CNT 先端には Pt ナノ粒子が存在する．この Pt 種の電子状態を明らかにするために，Pt-L_{III}殻 XANES（X-ray Absorption Near-Edge Structure）スペクトルを測定した．Fig. 3.3 (a)には Pt 1 原子あたりに規格化した Pt foil ，Pt/MgO および CNT@Pt の XANES スペクトルを示した．これら 3 種類の試料の XANES スペクトルの形状はほぼ一致していることが分かる．したがって Pt/MgO 及び CNT@Pt 中の Pt 種は金属 Pt として存在していると結論できる．また Fig. 3.3 (b)では，各 Pt 触媒の XANES スペクトルにおける 11564 eV あたりのピーク部分を拡大した．Pt-L_{III}殻 XANES スペクトルの 11564 eV に見られる吸収は，Pt の 2p 軌道からフェルミ準位近傍の空軌道への一電子遷移に帰属される．このピークの強度は，Pt foil と Pt/MgO で一致するものの，CNT@Pt のピーク強度は前者に比較して小さいことが分かる．この結果から，Pt foil に比べ，CNT@Pt 中に存在する金属 Pt のフェルミ準位近傍の電子密度は高いと考えられる．CNT から Pt へ電子が移動した結果，CNT@Pt 中の金属 Pt の電子密度は高くなったことが予想される．

これまで Pt は水素化触媒に利用され Pt の電子状態が変化することでその触媒特性が変化することが報告されている．たとえば 1 分子構造内に C=C，C=O の 2 重結合を有するα，β―不飽和アルコールの水素化では，Pt 粒子に Fe を合金化することで，Pt の電子密度が向上し，不飽和アルコールの選択性が向上することが報告されており，電子密度が向上することで C=C 結合と比較し，C=O 結合が Pt 粒子上で優先的に水素化されると考えられている[12]．本研究で調製した CNT@Pt では先に述べたように CNT から Pt へ電子が移動することで Pt 粒子の電子密度が高かったことから，CNT@Pt 触媒上ではα，β―不飽和アルデヒドの水素化により不飽和アルコールが選択的に生成すると考えられる．

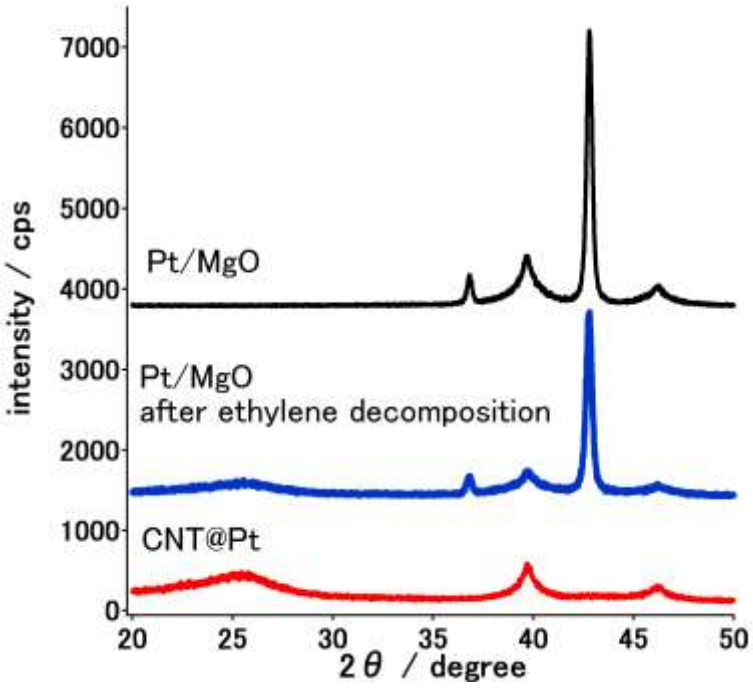

Fig. 3.2 XRD patterns for Pt/MgO, Pt/MgO after ethylene decomposition and CNT@Pt.

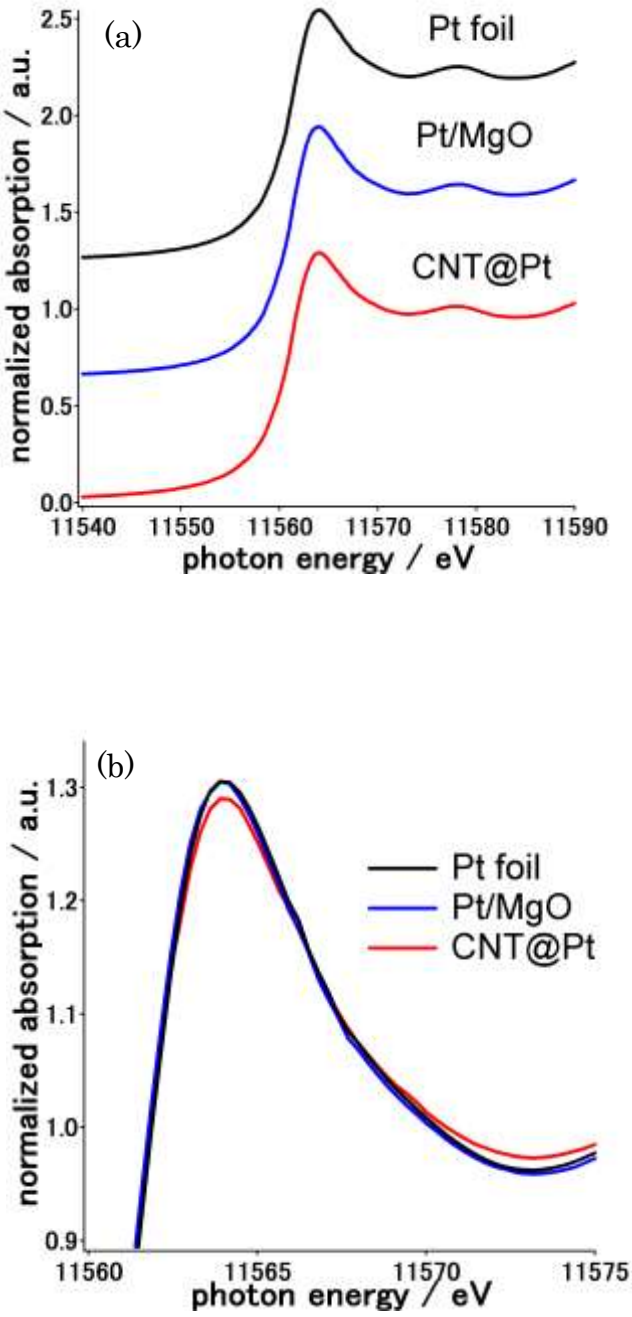

Fig. 3.3 Pt L_{III}-edge XANES spectra for Pt foil, Pt/MgO and CNT@Pt.

3.3.2　Pt—CNT コンポジットの触媒作用

先に示したように，CNT@Pt では CNT から Pt へ電子が移動していることが示唆された．よって CNT@Pt 中の Pt は，通常の担体上に担持された Pt と異なる触媒作用を示すと予想される．そこで CNT@Pt 中の Pt 粒子の触媒作用を明らかにするために，シクロヘキセンの水素化及びシンナムアルデヒドの水素化を行った．ここでは，CNT@Pt，Pt/CNT および Pt/MgO 上で触媒反応を行い，これらの触媒の触媒作用を比較した．

Fig. 3.4 には比較用触媒として用いた Pt/CNT の TEM 像を示した．Pt/CNT 中の CNT 担体の直径は 20～30 nm 程度であり，それらの外表面に直径 5～10 nm 程度の Pt ナノ粒子が担持されていた．

担持 Pt 触媒の触媒活性は，金属 Pt 粒子の結晶子径，露出 Pt 表面積に強く依存する．そこで Pt/MgO，Pt/CNT および CNT@Pt の Pt 結晶子径を EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure）スペクトルにより評価し，また CO の化学吸着量から Pt の露出表面積を見積もった．Fig. 3.5 には各 Pt 触媒のフーリエ変換後の Pt-L_{III}殻 EXAFS スペクトルを示した．また参照資料として Pt foil の EXAFS スペクトルを測定し，その結果も Fig. 3.5 に示した．CNT@Pt, Pt/MgO，CNT@Pt のいずれの EXAFS スペクトルの形状も Pt foil のスペクトルと一致した．したがって，いずれの触媒中でも Pt 種は金属 Pt として存在すると結論できる．またいずれの Pt 触媒の EXAFS スペクトルでも 2.7 Å付近に強いピークが存在し，このピークの強度は Pt/MgO と CNT@Pt で一致するものの，Pt/CNT では前者より小さいことがわかる．このピークは金属 Pt の Pt—Pt 結合に帰属されるが，その強度は金属 Pt の結晶子径に依存する．すなわち Pt 結晶子径が大きくなるにつれて，EXAFS スペクトル中の Pt—Pt 結合のピーク強度が強くなる．したがって Pt/MgO と CNT@Pt 中の金属 Pt の結晶子径は同程度であり，Pt/CNT 中の金属 Pt の結晶子径は，Pt/MgO および CNT@Pt のものより小さいと思われる．さらに各 Pt 触媒中の Pt の幾何学的構造を明らかにするために，Fig. 3.5 に示したフーリエ変換後の EXAFS スペクトルの 2～3 Å の範囲のピークを逆フーリエ変換し，これにより得られた EXAFS スペクトルを金属 Pt 箔の EXAFS スペクトルから抽出した Pt—Pt の位相シフト，後方散乱因子を用いてフィッティングした．Table 3.1 には，EXAFS スペクトルから見積もった Pt 種の構造パラメーターを示した．いずれの Pt 触媒の EXAFS スペクトルも一種類の Pt—Pt 結合のみで再現され，Pt—Pt の結合距離は 2.75Å であった．この Pt—Pt の結合距離は，金属 Pt 箔の Pt—Pt 結合距離と一致した．また各 Pt 触媒の Pt—Pt の配位数は，Pt/MgO で 10.8, CNT@Pt で 10.5, Pt/CNT で 9.6 と見積もられた．この結果より，Pt/MgO と CNT@Pt 中に含まれる金属

Pt の結晶子径は同程度であり，Pt/CNT 中の金属 Pt の結晶子径は前者のものより小さいと結論できる．

Fig. 3.6 には各 Pt 触媒上での CO 吸着量を示した．CO 吸着量は Pt/MgO および CNT@Pt で，それぞれ 0.090 mol-CO/mol-Pt および 0.082 mol-CO/mol-Pt となり，Pt/CNT では 0.124 mol-CO/mol-Pt となった．この結果から各 Pt 触媒中に含まれる金属 Pt の露出表面積は，Pt/CNT ＞ Pt/MgO ≈ CNT@Pt の順に大きいと考えられる．この結果は，EXAFS スペクトルから見積もった Pt 結晶子径の序列と一致した．

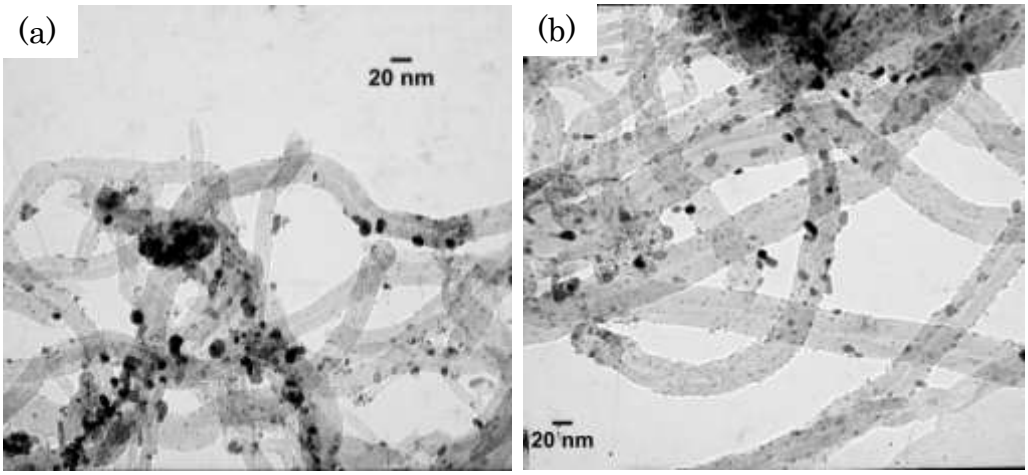

Fig. 3.4 TEM images of Pt/CNT.

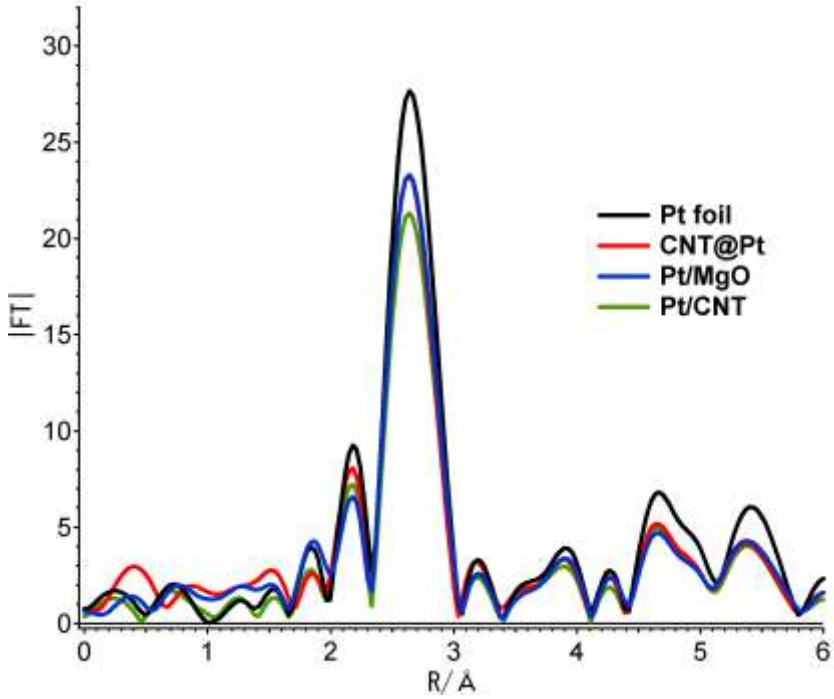

Fig. 3.5 Fourier transforms of Pt L_{III}-edge k^3-weighted EXAFS spectra for Pt foil, CNT@Pt, Pt/MgO and Pt/CNT.

Table 3.1 Structural parameters of Pt in Pt/MgO, CNT@Pt and Pt/CNT catalysts estimated by curve-fitting analyses of EXAFS spectra.

Catalyst	Shell	CN[a)]	R[b)] / Å	DW[c)] / Å
Pt/MgO	Pt-Pt	10.8	2.75	0.060
CNT@Pt	Pt-Pt	10.5	2.75	0.060
Pt/CNT	Pt-Pt	9.6	2.75	0.060

a) Coordination number.
b) Interatomic distance.
c) Debye-Waller factor.

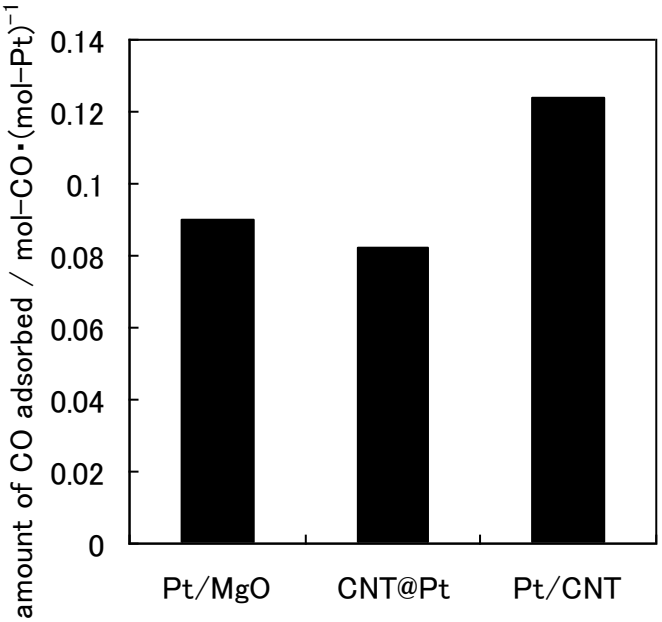

Fig. 3.6 Amount of CO adsorbed on Pt/MgO, CNT@Pt and Pt/CNT.

Fig. 3.7 には各 Pt 触媒上でのシクロヘキセン水素化におけるシクロヘキセン転化率の経時変化を示した．いずれの Pt 触媒上でもシクロヘキセンの水素化が選択的に進行しシクロヘキサンが生成した．またいずれの Pt 触媒上でもシクロヘキセンの転化率は反応時間の延長に伴って増加していることが分かる．この結果よりエチレン分解により生成した CNT@Pt 中の金属 Pt も触媒活性を有するといえる．先に示したように CNT@Pt 中の Pt 結晶子径および露出 Pt 表面積は，Pt/MgO のそれらと同程度であるにも拘わらず，シクロヘキセンの水素化活性は CNT@Pt の方が，Pt/MgO に比べ高かった．さらに各 Pt 触媒の触媒活性を比較するために，シクロヘキセン水素化における反応頻度（Tour-Over Frequency，TOF）を見積もった．ただし CO 化学吸着量から見積もった露出 Pt 数を水素化の活性点数と仮定し，Fig. 3.7 に示した反応時間 30 分間までの結果から TOF を見積もった．その結果を Fig. 3.8 に示した．TOF は CNT@Pt で最も高く，Pt/CNT, Pt/MgO の順に低くなった．先に示したように金属 Pt の電子状態は CNT@Pt と Pt/MgO で異なり，CNT@Pt 中の金属 Pt の電子密度は高いことが示唆された．このような特異な電子状態にある金属 Pt が高い触媒活性を示したと考えられる．

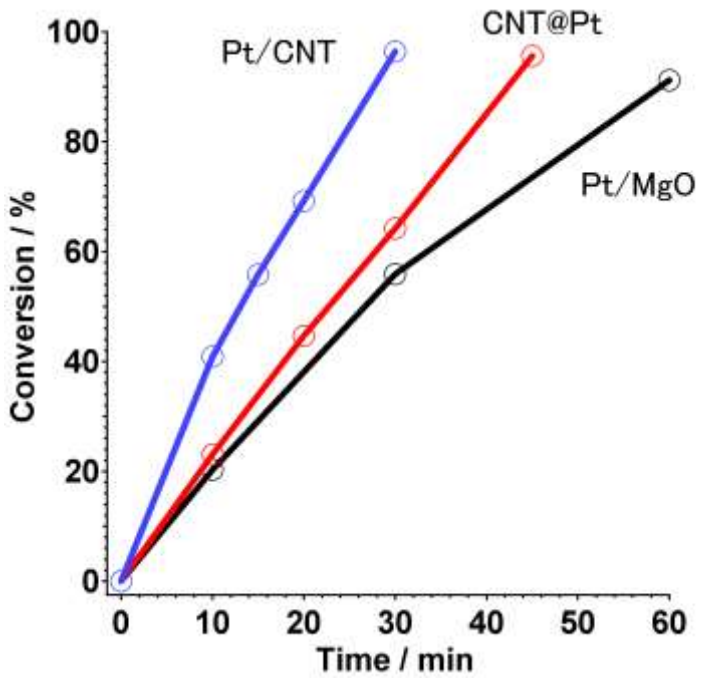

Fig. 3.7 Change of conversion of cyclohexene with reaction time in the hydrogenation of cyclohexene over the Pt catalysts.

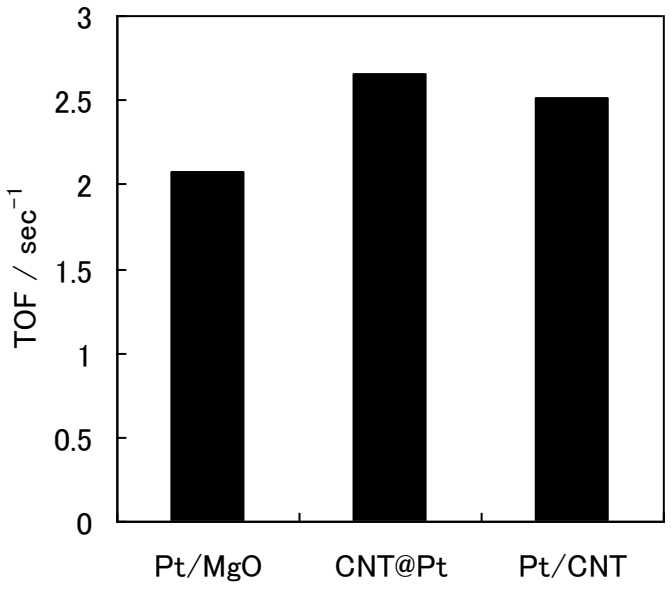

Fig. 3.8 Turn-over frequency (TOF) for cyclohexene hydrogenation over Pt catalysts.

さらに各 Pt 触媒の触媒作用を明らかにするためにシンナムアルデヒドの水素化を行った．Fig. 3.9 にはシンナムアルデヒド水素化における生成物を示した．シンナムアルデヒドの分子内には C=C と C=O が存在し，C=C が水素化されることでヒドロシンナムアルデヒド(HCAL)，C=O 結合が水素化されることでシンナミルアルコール(COL), C=C と C=O の両方が水素化されることでヒドロシンナミルアルコール(HCOL)が生成する．熱力学的に C＝O は C=C と比較して安定であるため，C=O のみを水素化し，選択的に COL を生成することは難しい．しかし CNT 上に担持された Pt や Ru などの金属触媒を利用すると，COL が選択的に生成することが報告されている[7-11]．Fig. 3.10 (a), (b)には各 Pt 触媒上でのシンナムアルデヒド水素化におけるシンナムアルデヒド転化率の経時変化，及び各生成物の選択率の経時変化を示した．Fig. 3.10 (a)から，CNT@Pt と Pt/CNT の水素化活性は同程度であり，これらは Pt/MgO に比べ高いことがわかる．この結果はシクロヘキセン水素化の結果と一致する．また各 Pt 触媒上での水素化における生成物の経時変化に注目すると, CNT@Pt 上で COL への選択率が最も高いことが分かる(Fig. 3.10 (b))．Table 3.2 にはシンナムアルデヒド転化率が 40%の時点における各生成物の選択率をまとめた．Pt/MgO 上で COL への選択率は 69%であったのに対し，Pt/CNT および CNT@Pt 上で，それぞれ 82%，85%となった．このように CNT と Pt をコンポジット化することで，シンナムアルデヒド中の C=O を選択的に水素化することができる．Pt/CNT 上に比較して，CNT@Pt 上で COL の選択率が高かったのは，CNT@Pt の方が CNT と Pt の化学的な相互作用が強かったことが予想される．Pt/CNT では，CNT 上にナノサイズの Pt 粒子を担持するために CNT を酸化処理した．一方 CNT@Pt では，CNT に特別な処理を施していない．CNT を酸化処理することでグラフェン内に構造欠陥が生成し，これにより CNT と Pt 粒子の相互作用が弱くなったのかもしれない．

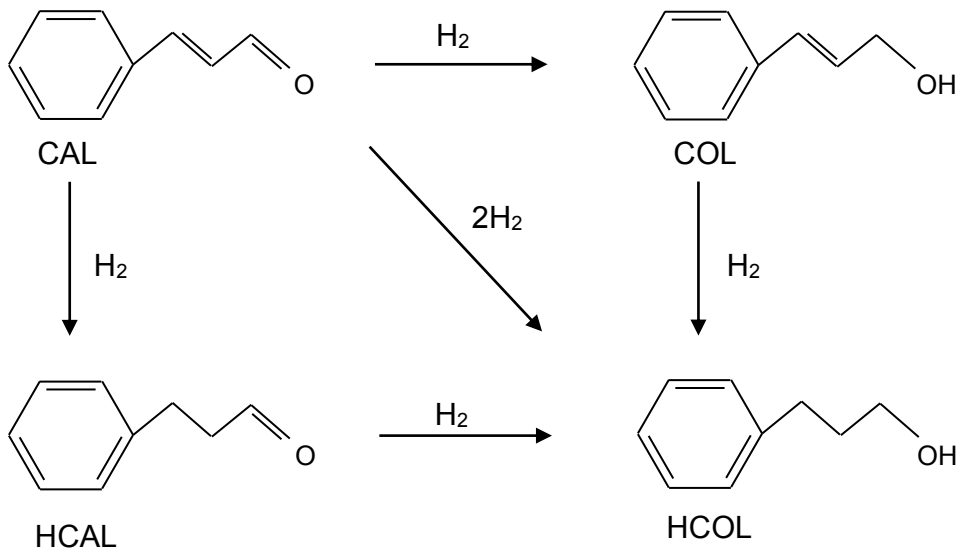

Fig. 3.9 Hydrogenation of cinnamaldehyde.

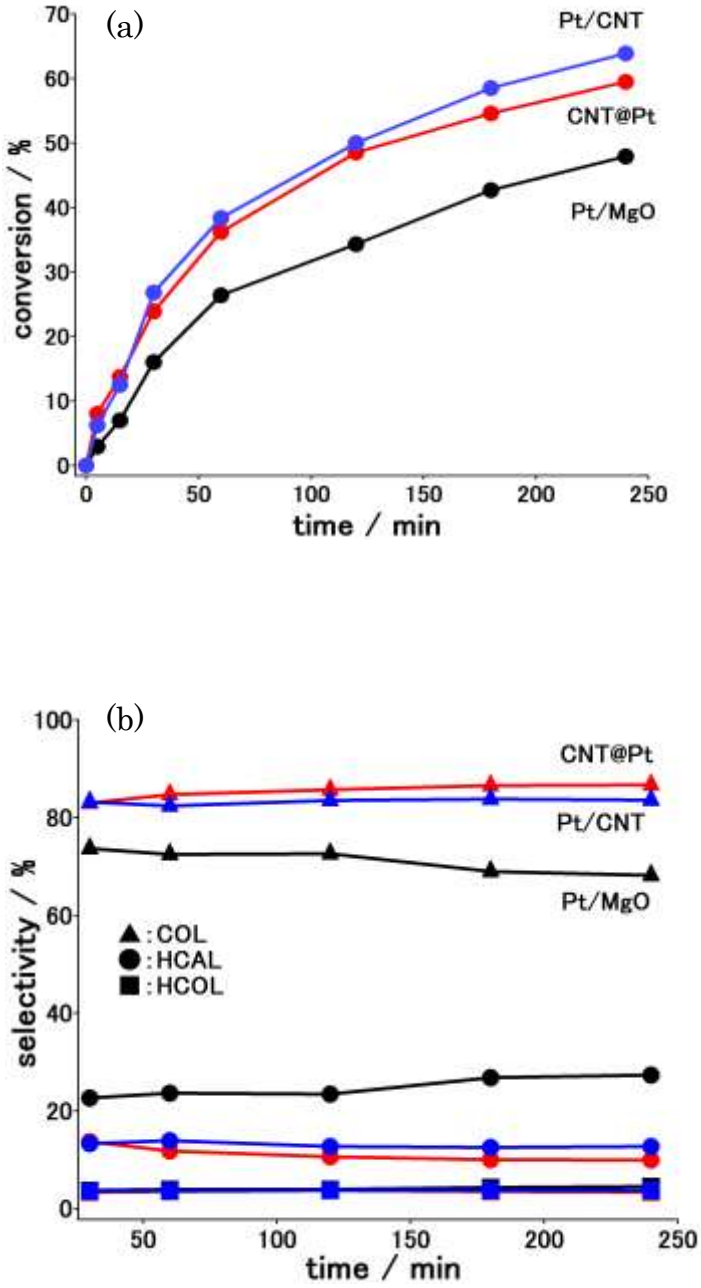

Fig. 3.10　Change in cinnamaldehyde conversion (a) and changes in the selectivity toward each product (b) as a function of reaction time during the hydrogenation of cinnnamaldehyde over Pt/MgO, Pt/CNT and CNT@Pt.

Table 3.2 Selectivity to COL, HCAL and HCOL determined at 40% conversion in the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt catalysts.

Catalyst	Selectivity / %		
	COL	HCAL	HCOL
Pt/MgO	69	27	4
CNT@Pt	85	12	3
Pt/CNT	82	14	4

3.4　結言

本章では Pt/MgO 触媒上でのエチレン分解により生成した CNT と Pt から構成されるコンポジット材料（CNT@Pt）の触媒作用を検討し，以下の結論を得た.

1. CNT@Pt 中の Pt ナノ粒子は CNT と化学的に強く相互作用し，CNT から Pt へ電子が遷移していることが分かった.

2. CNT@Pt 中の Pt ナノ粒子は，Pt/CNT および Pt/MgO 上の Pt ナノ粒子に比較して，シクロヘキセンの水素化に対して高い活性を示した.

3. CNT@Pt 上でのシンナムアルデヒドの水素化では，C＝O のみが選択的に水素化された不飽和アルコールが優先的に生成した.

参考文献

[1] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A, 253, (2003), 337.
[2] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, Coord. Chem. Rev., 254, (2010), 1117.
[3] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, Nano Today, 6, (2011), 75.
[4] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, Adv. Mater., 8, (1996), 155.
[5] Y. Xing, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 19255.
[6] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, Chem. Mater., 10, (1998), 718.
[7] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. de Jong, J.H. Bitter, Appl. Catal. A, 351, (2008), 9.
[8] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hajek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong, J. Catal., 226, (2004), 215.
[9] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Bernier, P.M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 7935.
[10] A. Solhy, B.F. Machango, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, Carbon, 46, (2008), 1194.
[11] M.L. Toebes, F.F. Rrinsloo, J.H. Bitter, A. J. van Dillen, K.P. de Jong, J. Catal., 214, (2003), 78.
[12] P. Gallezot, D. Richard, Catal. Rev. Sci. Eng.,40, (1998), 81.

第 4 章　シリカで被覆された担持遷移金属触媒の燃料電池用電極触媒への応用

4.1　緒言

近年，固体高分子形燃料電池(PEFC)は，エネルギー効率が高く，環境への負荷が少ないことから，自動車用あるいは定置用電源としての利用が進められている[1-3]．PEFCは，アノードで水素の酸化反応($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)，カソードで酸素の還元反応($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)が進行することで発電する．これらの反応を進行させるため，現行のPEFCの両極でPt触媒が利用されており，特にカソードでの酸素還元の反応速度がアノードの水素の酸化の反応速度に比較して遅いため，カソードで多量のPt触媒が利用されている．そのためPEFCの低コスト化に向けて，非Pt系カソード触媒の開発が求められている．PEFCのカソードは高い正電位，酸性雰囲気，酸素雰囲気という非常に厳しい環境にさらされる．この条件では熱力学的にAu以外の金属は溶解してしまう．したがって現行のPEFCで使用されるPtカソード触媒中のPt金属も溶解し，その触媒活性が低下することが問題である[4-6]．このような厳しい環境下においても，金属種を溶出させない技術が求められる．

本研究室ではこれまでに，カーボンナノチューブ（CNT）上に担持した Pt や Pd 触媒を厚さ数 nm の薄いシリカの層で被覆することで，PEFC カソード条件下での Pt，Pd の溶解―溶出耐性が改善されることを報告している[7-10]．そこで本章では，より安価なカソード触媒を開発することを目的に，シリカで被覆された CNT 担持遷移金属触媒を開発した．シリカで被覆することで，PEFC カソード条件でのそれらの安定性が改善されれば，これまでに用いることのできなかった金属種をカソード触媒に利用することが可能になる．

4.2　実験

4.2.1　触媒調製

CNT は市販(東京化成社製)のものを用いた．CNT を触媒に利用する前に，CNT を硫酸(和光純薬社製)と硝酸(和光純薬社製)からなる混酸に分散させ，328 K で超音波を 2 時間照射した．これにより CNT 表面には官能基が導入される．各種金属前駆体を溶解させた水溶液中に CNT を分散させ，343 K でドライアップした．Mn, Fe, Co 及び Ni の金属前駆体として硝酸マンガン六水和物(純正化学社製)，硝酸鉄九水和物(関東化学社製)，硝酸コバルト六水和物(関東化学社製)及び硝酸ニッケル六水和物(関東化学社製)を使用した．乾燥後の触媒試料を窒素流通下 773 K で 3 時間処理した．

CNT 担持金属触媒のシリカでの被覆は，3―アミノプロピルトリエトキシシラン(APTS，東京化成社製)とテトラエトキシシラン(TEOS，関東化学社製)の逐次的な加水分解により行った[11]．CNT 担持金属触媒を水中に分散させ，その溶液中にシランカップリング剤の加水分解用触媒であるトリエチルアミン(和光純薬社製)を添加し，溶液の pH を 10 に調整した．その後 APTS を 10.3 mmol/L になるように添加し，333 K で 30 分間攪拌し，さらに TEOS を 30.5 mmol/L になるように添加し，333 K で 2 時間攪拌した．これらの触媒を 333 K で乾燥させた後に，窒素流通下で 623 K で処理した．以下シリカで被覆された触媒を SiO_2/M/CNT と表記した．ここで M とは CNT 上に担持された金属の種類である．

4.2.2　触媒のキャラクタリゼーション

触媒試料の形状は，透過型電子顕微鏡(TEM, FEI 社製；TECNAI-20）により観察した．触媒試料を 2－プロパノール(和光純薬社製)中に超音波を照射することで分散させ，この溶液をカーボンで被膜された銅メッシュグリッド(応研商事社製)上に滴下し，十分に乾燥させた．これを TEM 像観察用検体とした．

シリカで被覆された触媒中の金属量とシリカ量は誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES，パーキンエルマー社製；Optima 5300DV)により評価した．

4.2.3　電気化学的活性の評価

各触媒の電気化学測定は三電極式電気化学セルを用いて行った．電解質として 0.1M $HClO_4$（関東化学社製）水溶液を用いた．対極にはグラッシーカーボンロッド，参照電極には銀－塩化銀電極を用いた．なお本章で示す電位は，可逆水素電極電位（RHE）を基準として表記した．作用電極は以下の方法で作製した．触媒 10 mg を 10 mL のエタノールに分散し，超音波を照射した．ここで生成した触媒インク 200 μL を，鏡面加工したグラッシーカーボンロッド（GC，東海カーボン社製，直径 10 mm）上に滴下し，室温で乾燥させた．その後，メタノールで 6 倍に希釈した 5 wt% Nafion 分散液（Aldrich 社製）を触媒を塗布したグラッシーカーボンロッド上に 50 μL 滴下し，乾燥させ，これを作用電極とした．触媒のサイクリックボルタモグラム（CV）は，ポテンショ・ガルバノスタット（北斗電工社製；HZ-5000）を用いて測定した．各触媒の CV を測定する際に，電解質中に酸素ガスをバブリングさせることで電解質中に酸素を溶解させた．その後，作用電極の電位を，50 mV/s の速度で 0.05 V～1.20 V 間を 100 サイクル変動させることで CV を測定した．この操作を触媒の前処理とした．その後，各触媒の酸素還元活性を評価するために，走査速度 5 mV/s で酸素雰囲気及び窒素雰囲気において CV を測定した．このとき得られた酸素雰囲気及び窒素雰囲気での電流値の差から酸素の還元による電流値(i_{orr})を見積もった．なお，窒素雰囲気での CV 測定前には，電解質中の酸素を除去するため，窒素で 40 分間バブリングを行った．すべての CV は 303 K で測定した．

シリカで被覆された Fe 触媒の酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)に対する触媒活性を，回転ディスク電極装置（Rotating Disk Electrode, RDE，日厚計測社製；RRDE-1）で評価した．RDE による ORR の分極曲線測定は三電極式電気化学セルで行い，対極としてグラッシーカーボン，参照電極として銀－塩化銀電極を用いた．電解質には 0.1 M $HClO_4$（和光純薬社製）を用いた．作用電極の調製を以下に示した．触媒 10 mg を超音波を照射することでエタノール 10 mL 中に分散させた．ここで得られた触媒インク 30 μL を鏡面加工したグラッシーカーボンロッド（GC，直径 5 mm）上に滴下し，室温 で乾燥させた．次にメタノールで 150 倍に希釈した Nafion 溶液（Aldrich 社製，5wt%の Nafion 溶液をメタノールで 150 倍に希釈したもの）10 μL を，触媒を塗布した電極上に滴下することで，GC 上に Fe 触媒を固定した．触媒の分極特性はポテンショ・ガルバノスタット（北斗電工社製；HZ-5000）を用いて測定した．窒素をバブリングすることで脱酸素した 0.1 M $HClO_4$ 電解質中に作用電極を浸漬し，0.05～1.20 V 間を走査速度 50 mV/s で 50 サイクル程度走査することで，Fe 触媒の前処理とした．Fe 触媒上での ORR による分極曲線を測定す

る前に，窒素により脱酸素された電解質中で触媒の電極電位を 1.20 から 0.05 V まで 5 mV/s の速度で走査することで分極曲線を測定した．その後，電解質に酸素をバブリングし，電解質中に酸素を飽和させた後，電極電位を 1.20 から 0.05 V まで 5 mV/s の速度で変化させることで酸素還元の分極曲線を得た．各電極電位において酸素雰囲気で得られた電流から，窒素雰囲気で得られた電流を引いたものを ORR による電流とした．ORR の分極曲線測定中に，作用電極の回転数を 1600，400，200 及び 100 rpm に変化させた．

4.3　結果・考察

本章では，まず酸素還元の触媒活性金属種として Fe を用いた．これまでに鉄ポルフィリン錯体に代表される Fe－N_4 錯体をカーボン上に担持した触媒が酸素還元活性を示すことが報告されている[12-14]．また Fe は Pt と比較し非常に安価であり，埋蔵量も多い．さらに Fe を含む触媒を電極に用いた場合，その CV で Fe の 2 価と 3 価の間での酸化―還元波が見られるため，この酸化―還元波の強度から触媒の安定性の安定性が評価できる．そこで CNT 担持 Fe 触媒をシリカで被覆し，これを電極触媒に用い，酸電解質中での Fe 種の溶出耐性，酸素還元活性について評価した．Table 4.1 には ICP により見積もった Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT 中の Fe, SiO_2 及び C の重量%を示した. Fig. 4.1 には Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT の TEM 像を示した．ICP の結果から Fe/CNT 中の Fe 担持量は 5.7 wt%であり, SiO_2/Fe/CNT 中の Fe および SiO_2 量は, それぞれ 3.3 wt%および 28.3 wt%であった．Fig. 4.1 (a), (b)に示した Fe/CNT の TEM 像から，直径 30～50 nm の CNT の表面に直径 5～10 nm 程度の鉄種を含む粒子が存在していることがわかる．一方，SiO_2/Fe/CNT の TEM 像でも CNT 上に Fe 種を含む粒子が担持されており，それらの粒子と CNT 表面が厚さ 3～5 nm 程度のシリカ層で被覆されていることがわかる (Fig. 4.1 (c), (d)). さらに SiO_2/Fe/CNT の構造を明らかにするために，SiO_2/Fe/CNT を空気下で加熱し，得られた試料を TEM により観察した(Fig. 4.2)．この処理により，SiO_2/Fe/CNT 中の CNT は酸化除去される．Fig. 4.2 から明らかなように，空気中で加熱した後の SiO_2/Fe/CNT の TEM 像では，中空構造を持つシリカチューブが確認できる．これらのシリカチューブは CNT が鋳型として生成したと考えられる. シリカチューブの壁面の厚みは約 5 nm 程度であり，シリカチューブの内部には，酸化鉄粒子が存在していることが分かる．以上の結果から，SiO_2/Fe/CNT の表面全体がシリカ層で被覆されていたと結論できる．

Table 4.1 Content of Fe, SiO_2 and carbon in Fe/CNT and SiO_2/Fe/CNT.

Catalyst	Fe / wt%	SiO_2 / wt%	C / wt%
Fe/CNT	5.7	0	94.3
SiO_2/Fe/CNT	3.3	28.3	68.4

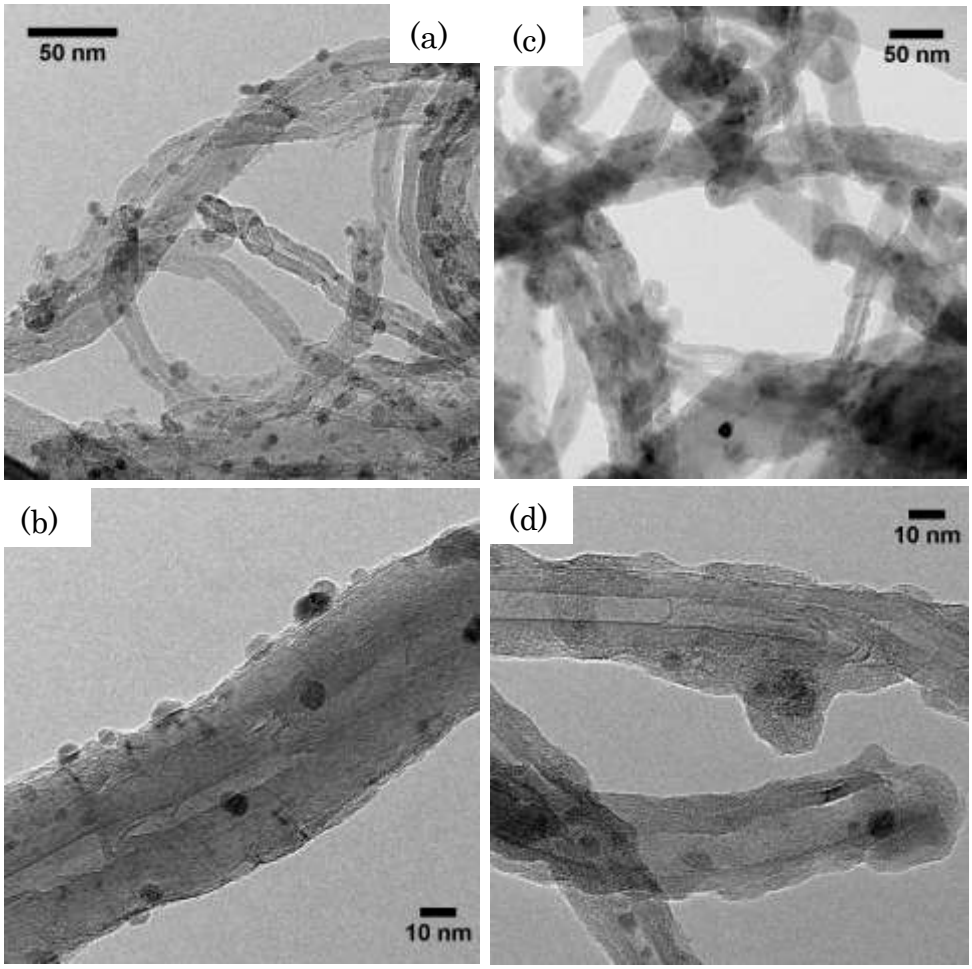

Fig. 4.1 TEM images of Fe/CNT (a and b) and SiO_2/Fe/CNT (c and d).

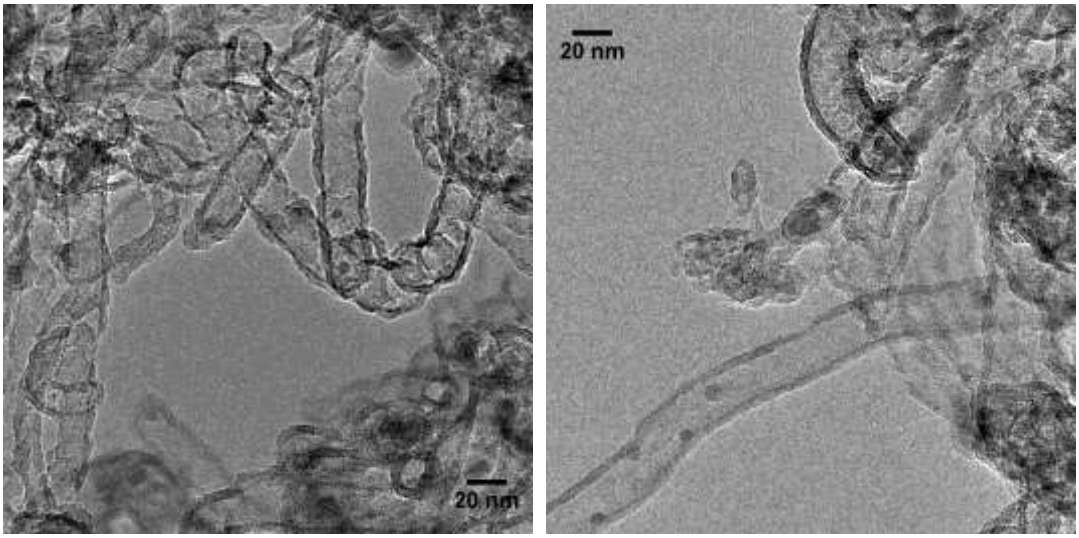

Fig. 4.2 TEM images of SiO_2/Fe/CNT after calcination in air at1073 K.

次に Fe 触媒の電気化学的活性及び，安定性を評価することを目的に，三電極式電気化学セルを用いサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した．なお CV の測定は，実際の PEFC カソードでの雰囲気を再現するため，SiO_2/Fe/CNT を酸素で飽和した酸性水溶液電解質中に浸漬して行った．Fig. 4.3 (a), (b)には，Fe/CNT および SiO_2/Fe/CNT の CV を示した．Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT の CV で，0.77 V 付近に酸化―還元によるピーク電流が確認できる．これらは Fe 種の 2 価―3 価の酸化－還元（$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$)に帰属できる．よって，いずれの触媒中にも Fe が含まれており，それらは電気化学的に活性を示すといえる．Fe/CNT では，CV 測定開始直後からピーク電流値は激しく減少し，70 サイクル以降でピークは完全に消失した．この結果は，過塩素酸電解質中で Fe/CNT の電位を繰り返し変動させると触媒中に存在した Fe 種が電解質溶液中に溶出したことを示唆している．一方 SiO_2/Fe/CNT では，Fe の酸化－還元に由来するピーク電流は CV 測定開始直後に極めて小さいものの，CV を繰り返し測定することでピーク電流が増加し，100 サイクル後でも減少は見られなかった．よって SiO_2/Fe/CNT 中の Fe 種は酸性水溶液電解質中での電位変動下でも溶出しなかったと考えられる．SiO_2/Fe/CNT ではその調製の際にシリカ前躯体として 3―アミノプロピルトリエトキシシランとテトラエトキシシランを用いており，これらのシリカ前駆体中に含まれるわずかな有機物が Fe 種の酸化－還元特性へ影響し，SiO_2/Fe/CNT の Fe 種の酸化－還元に由来する電流値は電位変動サイクルの初期では小さかったのかもしれない．

また Fe/CNT 触媒の CV では，電位変動のサイクル数の増加に伴い，Fe 種のレドックスに由来するピーク電流が減少したことに加え，0.5 V 以下に見られる還元電流値が減少していることが確認できる．この CV は酸素雰囲気で測定しているため，これらの還元電流は Fe/CNT 上での酸素の還元反応に由来すると考えられる．電位変動サイクル数の増加に伴い，酸素還元の電流値が減少したことから，Fe/CNT 上の Fe 種は酸素還元反応の活性点として作用しているものの，電位変動を繰り返すことで Fe 種が溶出し，その結果，電流値が減少したと考えられる．SiO_2/Fe/CNT の CV でも 0.5 V 以下の電位で，強い還元電流が見られることから，SiO_2/Fe/CNT 中の Fe 種も酸素還元活性を示しているといえる．また電位変動を 100 サイクル行っても酸素還元による電流値がほとんど減少しないことから，SiO_2/Fe/CNT 中の Fe 種は酸性電解質中，電位変動下で極めて安定と考えられる．SiO_2/Fe/CNT 中の Fe 種はシリカで被覆されており，Fe 種がシリカ層外部に溶出しないため，SiO_2/Fe/CNT が高い安定性を示したと考えられる．

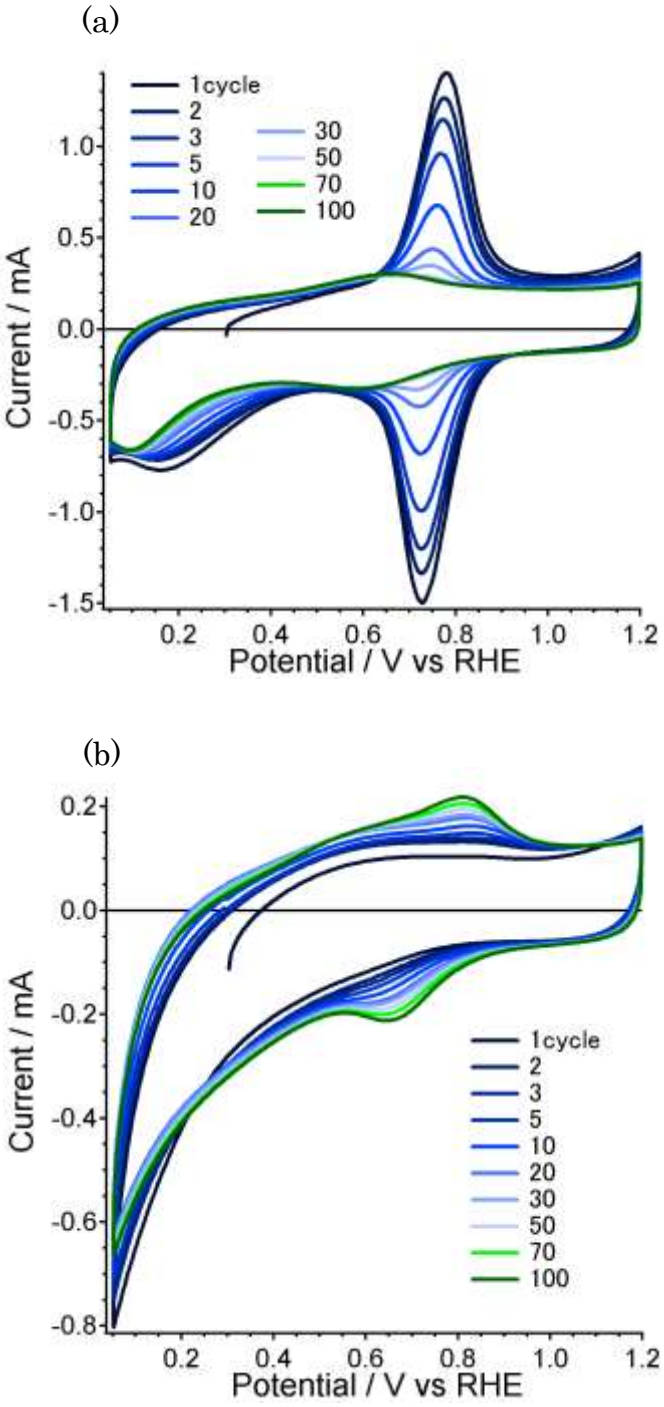

Fig. 4.3 Cyclic voltammograms of Fe/CNT (a) and SiO_2/Fe/CNT (b) in O_2-purged 0.1 M $HClO_4$ at 303 K. Scan rate was 50 mV/s.

次に Fe/CNT と SiO_2/Fe/CNT 触媒の酸素還元活性を明らかにするために，酸素雰囲気，及び窒素雰囲気下で CV を測定した．各雰囲気下での CV を比較することで，酸素の還元反応による電流値を正確に見積もることができる．これらの CV は，Fig. 4.3 に示した CV の後に測定した．Fig. 4.4 (a), (b)には Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT の酸素及び窒素雰囲気下での CV を示した. CV は走査速度 5 mV/s で測定した．Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT のいずれの触媒の CV でも，窒素雰囲気と比較し，酸素雰囲気下で大きな還元電流が得られることが分かる．これは両触媒が酸素還元反応に触媒活性を有していることを示している．酸素雰囲気と窒素雰囲気で測定した両触媒の CV を Fig. 4.4 (c)で比較した．Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT のいずれの触媒を用いた場合でも，約 0.70 V から酸素還元による電流が得られている．また，酸素還元による電流値は Fe/CNT 上に比較して SiO_2/Fe/CNT 触媒上で高かった. Fig. 4.4 に示した酸素雰囲気での CV は，0.05～1.20 V 間での CV を 100 サイクル測定した後に測定している．Fe/CNT では 100 サイクルの電位変動中に Fe 種が溶出したのに対し，SiO_2/Fe/CNT では Fe 種がシリカ層外部に溶出しなかったと考えられる. このため SiO_2/Fe/CNT は Fe/CNT に比べ，高い酸素還元活性を示したと考えられる．

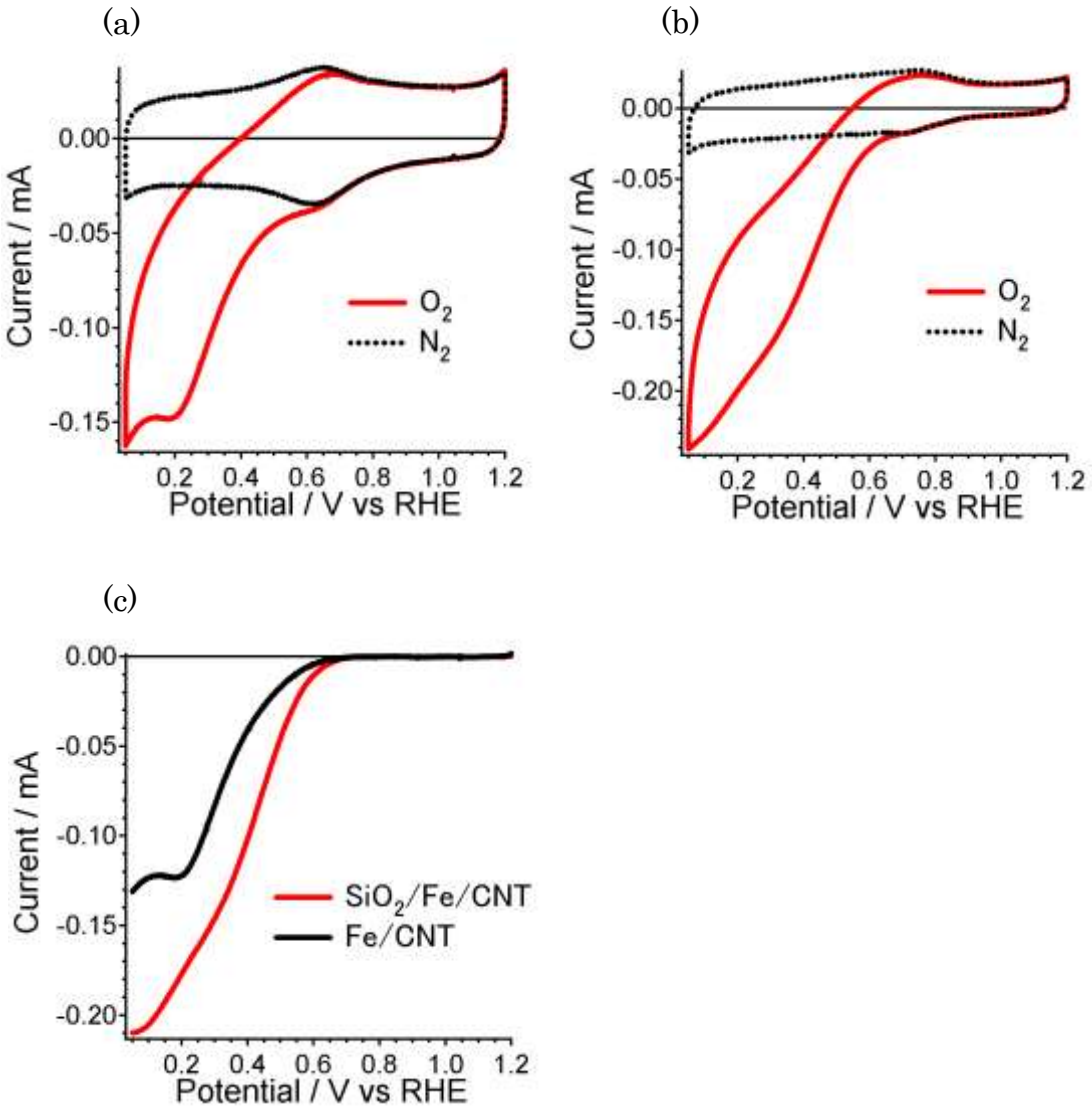

Fig. 4.4 Cyclic voltammograms of Fe/CNT (a) and SiO_2/Fe/CNT (b) in O_2-purged and N_2-purged 0.1 M $HClO_4$ at 303 K. Scan rate was 5 mV/s. ORR current on Fe/CNT and SiO_2/Fe/CNT (c).

さらに電位変動下での SiO_2/Fe/CNT 中の Fe 種の安定性を評価するために，Fig. 4.4 で使用した Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT の EDX スペクトルを測定した．Fig. 4.5 には CV 測定前後での両触媒の EDX スペクトル及び, その試料の TEM 像を示した．CV 測定に使用する前の Fe/CNT の EDX スペクトルでは，Fe 種に帰属されるピークが 6.4 keV 付近に見られた(Fig. 4.5 (a))．一方，CV 測定後の Fe/CNT の EDX スペクトルでは，Fe によるピークはほとんど確認できなかった(Fig. 4.5 (b))．よって Fe/CNT 触媒中の Fe 種は酸性水溶液中での電位変動により溶出したと結論できる. CV 測定前の SiO_2/Fe/CNT の EDX スペクトルでも, Fe 種に由来するピークに加え, Si によるピーク(1.74 keV)が観察された(Fig. 4.5 (c))．また CV 測定後の SiO_2/Fe/CNT の EDX スペクトルでも Fe によるピークが確認された(Fig. 4.5 (d)).これらの結果から，Fe/CNT 中の Fe 種は酸性電解質中での電位変動により完全に溶出するものの, Fe/CNT をシリカ層で被覆すると Fe 種の溶出が抑制されることが分かった.

さらに電位変動後の Fe 種の存在を明らかにするために，電位変動前後の Fe/CNT 及び SiO_2/Fe/CNT の元素マッピングを測定した(Fig. 4.6)．CV 測定前の Fe/CNT では，TEM 像で CNT が確認できる位置で C 元素のマッピング像が反応し, また炭素と同じ位置に Fe 原子が存在した. しかし CV 測定後の Fe/CNT では, C 元素のマッピングで C 原子が存在していると思われる部分に Fe 原子はほとんど存在しなかった．一方 SiO_2/Fe/CNT でも，TEM 像で CNT が存在する部分が，C 元素のマッピング像で明るく見え，C 原子上に Si 原子，Fe 原子が存在していることが分かる．また CV 測定後の SiO_2/Fe/CNT 触媒上でも C 原子が存在する部分に Fe 原子,Si 原子が存在することが確認された．この結果からも SiO_2/Fe/CNT では CNT 上に Fe が存在し，それらは SiO_2 で被覆されており，CV 測定中に Fe 種は触媒中に安定に存在しているといえる.

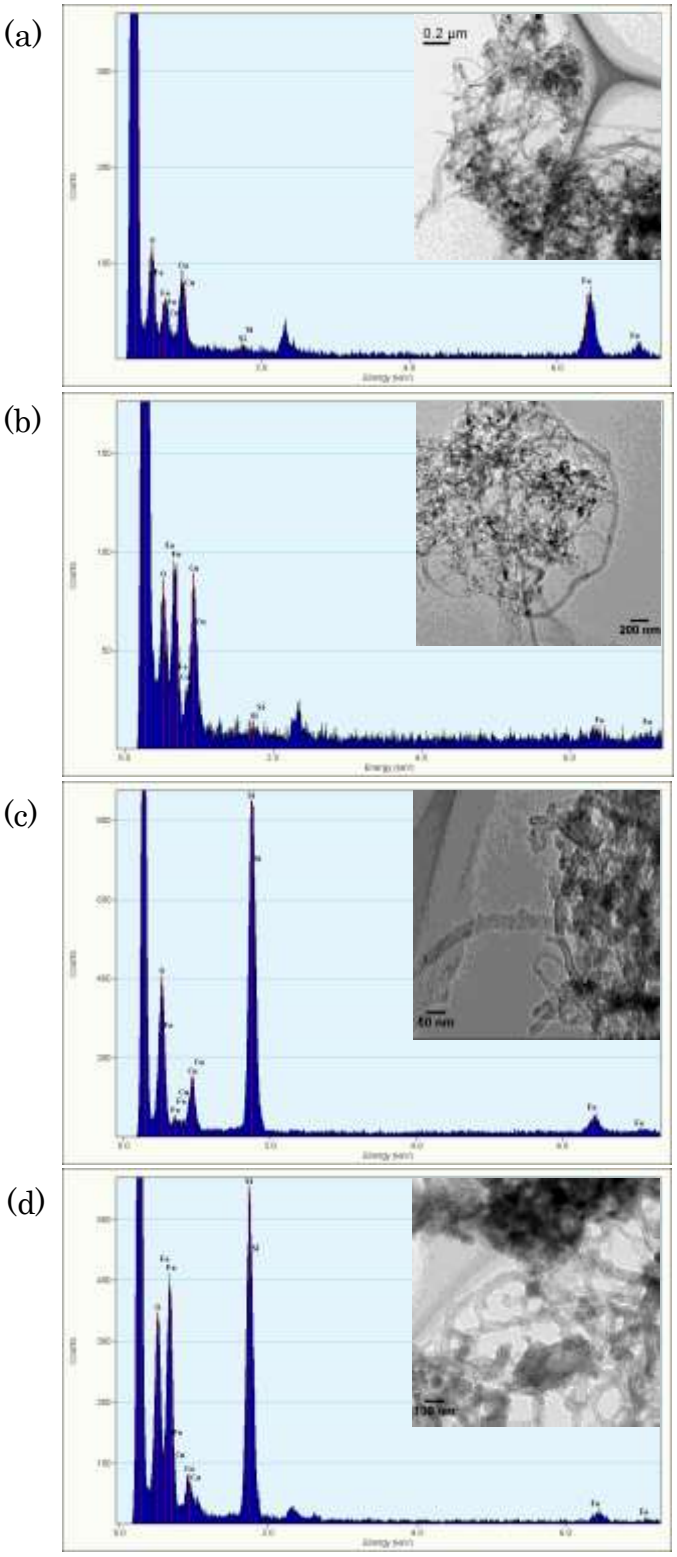

Fig. 4.5 EDX spectra for Fe/CNT and SiO_2/Fe/CNT before and after CV measurement. Fresh Fe/CNT (a), used Fe/CNT (b), fresh SiO_2/Fe/CNT (c) and used SiO_2/Fe/CNT (d).

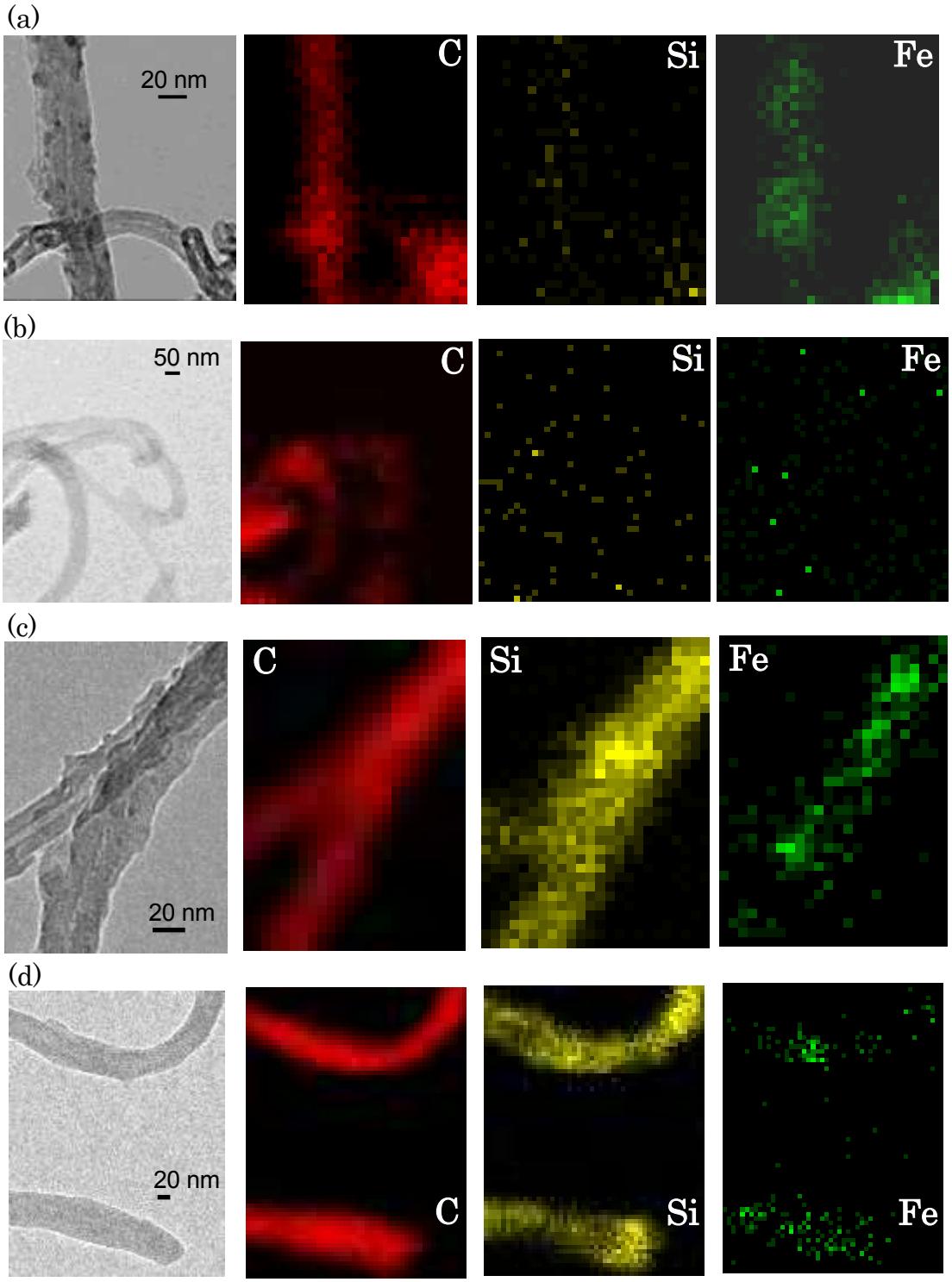

Fig. 4.6 Elemental mapping for Fe/CNT and SiO_2/Fe/CNT before and after CV measurement. Fresh Fe/CNT (a), used Fe/CNT (b), fresh SiO_2/Fe/CNT (c) and used SiO_2/Fe/CNT (d).

次に SiO_2/Fe/CNT の ORR 活性と ORR の反応機構を明らかにするために，回転ディスク電極法を用いて ORR の分極特性を評価した．その結果を Fig. 4.7 に示した. 回転ディスク電極法では, 作用電極の回転速度を変化させることで, 作用電極表面への酸素の供給速度を制御することができる．Fig. 4.7 (a)から明らかなように, 0.6 V 以下の電位で ORR による電流が流れていることが分かる．SiO_2/Fe/CNT 電極触媒の回転速度を増加させると, ORR による電流値が増加した．この結果は，SiO_2/Fe/CNT 上での酸素還元反応は，酸素の拡散速度に影響を受けていることが示唆される．ここで電極回転数に対する電流値の変化を以下に示す Koutecky-Levich 式により整理した[15-17].

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{i_l}$$

$$i_l=0.62nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

ここで i_k は活性支配電流，i_l は拡散限界電流，n は反応電子数，F はファラデー定数, A は電極投影面積, C は電解質中の溶存酸素濃度, D は酸素の拡散係数, ν は電解質の動粘度，ω は電極回転数である．ここで Fig. 4.7 (a)で得られた結果を Koutecky-Levich 式に代入し，その結果を Fig. 4.7 (b)に示した．Fig. 4.7 (b)から明らかなように i^{-1} と ω^{-1} の関係が直線になったことから，SiO_2/Fe/CNT 上での ORR 活性は Koutechy-Levich 式により整理できることが分かる．そこで Fig. 4.7 (b)に示した直線の傾きから，反応電子数を見積もった．この際には Table 4.2 に示したパラメーターを利用した．その結果，反応電子数 n は 2.6 となった．酸素の還元反応では，酸素分子の 4 電子還元による水の生成に加え，2 電子還元により過酸化水素が生成する．SiO_2/Fe/CNT 上での酸素還元の反応電子数が 2.6 であったことから，本触媒上では酸素の 2 電子還元と 4 電子還元が同時に進行しているといえる．酸素の 2 電子還元が進行すると，カソードで過酸化水素が生成し，この過酸化水素が強い酸化力をもつため，PEFC の固体高分子電解質膜，カソード触媒担体が劣化することが懸念される[18-20]．このためカソードで酸素の 4 電子還元が選択的に進行することが望ましい．SiO_2/Fe/CNT 上での酸素還元では, 酸素の 2 電子還元も進行していたことから, 今後酸素の 4 電子還元を選択的に進行させる必要があると考える．酸素還元反応の活性点として作用する金属に異種金属を合金化させることで，反応電子数が変化することが報告されており，Fe 触媒を異種金属と合金化させることで，Fe 触媒上でも 4 電子還元を優先して進行させることが可能であると考えている[21].

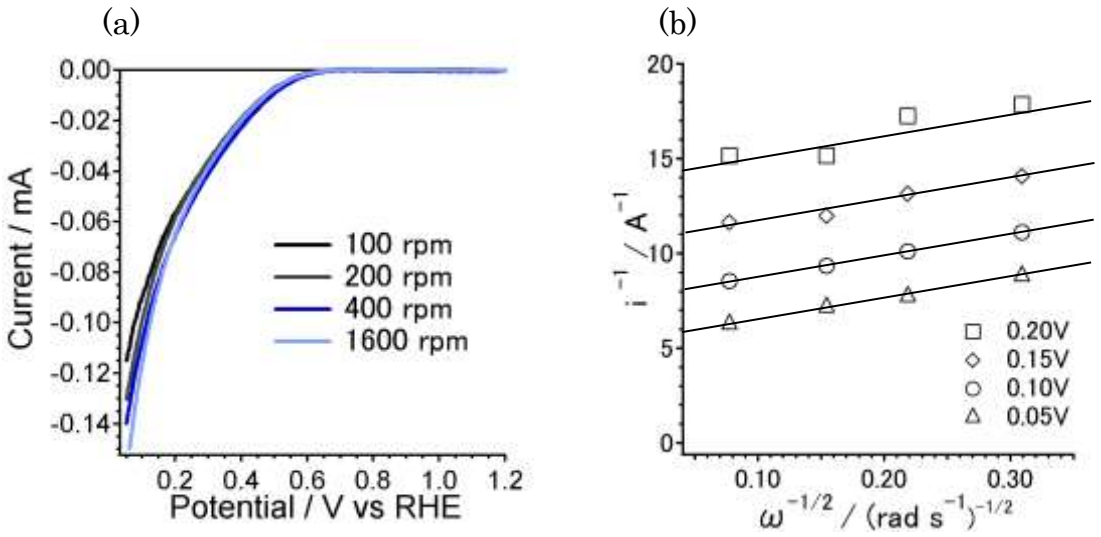

Fig. 4.7　Polarization curves for ORR on SiO_2/Fe/CNT in O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ at room temperature (a). Scan rate was 5 mV /s.
Koutecky-Levich plots obtained from the polarization curves (b).

Table 4.2　The parameter to calculate Koutechy-Levitch plot.

index	value	unit
F	96485	C / mol
A	0.2826	cm^2
C	1.27×10^{-6}	mol / cm^3
D	2.00×10^{-5}	cm^2 / s
ν	0.01	cm^2 / s

先に示したように Fe/CNT をシリカで被覆することで酸性水溶液電解質中での Fe 種の溶出が抑制されるとともに，SiO_2/Fe/CNT は酸素還元活性を示すことが分かった．Fe 以外の金属種でもシリカで被覆すれば，その触媒中の金属種は酸性電解質中でも溶出せず，その触媒は酸素還元活性を示すことが期待される．そこで Mn，Co，Ni を担持した CNT を調製し，それらをシリカで被覆した．Table 4.3 には，各種シリカ被覆 CNT 担持 Mn，Co および Ni 触媒中のシリカ，金属及び炭素の重量%を示した．Table 4.3 に示したいずれの触媒でも 3 wt%程度の金属種が含まれており，またシリカ量は 30 wt%程度であった．さらに各シリカ被覆触媒のシリカの構造を明らかにするために，それぞれの触媒を空気中 800℃で処理し，得られた試料を TEM により観察した．その結果を Fig. 4.8 に示した．いずれの試料でもシリカチューブの存在が確認でき，シリカチューブ内部に金属種が存在することが分かる．よって SiO_2/Mn/CNT, SiO_2/Co/CNT 及び SiO_2/Ni/CNT の表面は均一にシリカ層で被覆されているといえる．

Table 4.3 Content of transition metal, SiO_2 and carbon in silica-coated catalysts.

catalyst	metal / wt%	SiO_2 / wt%	C / wt%
SiO_2/CNT	0.0	31.1	68.9
SiO_2/Mn/CNT	2.9	30.6	66.5
SiO_2/Co/CNT	3.2	31.2	65.6
SiO_2/Ni/CNT	3.2	29.9	66.9

これらのシリカ被覆 Mn, Co および Ni 触媒の酸素還元活性を評価するために，酸素で飽和した 0.1M $HClO_4$ 中で CV を測定した．その結果を Fig. 4.9 に示した．なお，これらの CV を測定する前には，0.1M $HClO_4$ 電解質中を酸素で 30 分間バブリングし，酸素を溶解させた．SiO_2/CNT の CV では，0.4V 以下の電位で還元電流が得られており, CNT 上で酸素還元が進行していると考えられる．酸素飽和した 0.1M $HClO_4$ 中で SiO_2/CNT の CV を 100 サイクル測定したが，酸素還元による電流値はほとんど変化しなかった．したがって CNT 上に存在する酸素還元の活性点は，本条件下で安定であるといえる．一方 SiO_2/Mn/CNT 及び SiO_2/Co/CNT の CV では，SiO_2/CNT と比較して，より大きな還元電流が流れていることが分かる．よって，CNT 上に担持された Mn 及び Co 種も酸素還元活性を示していると考えられる．しかし，これらの触媒上での酸素還元による電流は，CV を繰り返し測定することで徐々に低下した．よって SiO_2/Mn/CNT 及び SiO_2/Co/CNT 中の Mn 及び Co 種は酸素還元活性を示すものの，電位変動下で溶出したと考えられる．一方 SiO_2/Ni/CNT の CV では，SiO_2/CNT と同程度の還元電流しか得られなかった．したがって，SiO_2/Ni/CNT 中の Ni 種は酸素還元に対しほとんど活性を示さないといえる．

次に Fig. 4.9 に示した各触媒の ORR 活性を比較するために，Fig. 4.9 に示した実験後(酸素雰囲気下で CV を 100 サイクル測定した後), 酸素雰囲気及び窒素雰囲気で CV を測定し，各触媒上での酸素還元の電流値を求めた．その結果を Fig. 4.10 に示した．また Fig. 4.10 に示した結果から各触媒上での酸素還元の開始電位を見積もり，その結果を Table 4.4 に示した．Fig. 4.10 及び Table 4.4 から SiO_2/CNT に比較して，金属種を含むシリカ被覆触媒の方が酸素還元の電流値が高く，また開始電位も高いことが分かる．したがって，Mn, Fe, Co および Ni のいずれの金属種も酸素還元反応に対し，活性を有するといえる．これら金属種の活性の序列を酸素還元反応の開始電位から見積もると，Fe＞Co＞Mn＞Ni の順となった．

先に示したように SiO_2/Fe/CNT は酸性電解質中で高い安定性を示すことも見出している．SiO_2/Fe/CNT の酸素還元活性は，現行の PEFC で使用される Pt 触媒と比較して著しく低いため，SiO_2/Fe/CNT を直ちに PEFC カソード触媒に使用することはできない．しかし，シリカでの被覆法を応用することで遷移金属種でも PEFC カソード触媒に利用できることが実証できた点は意義深いと考えている．

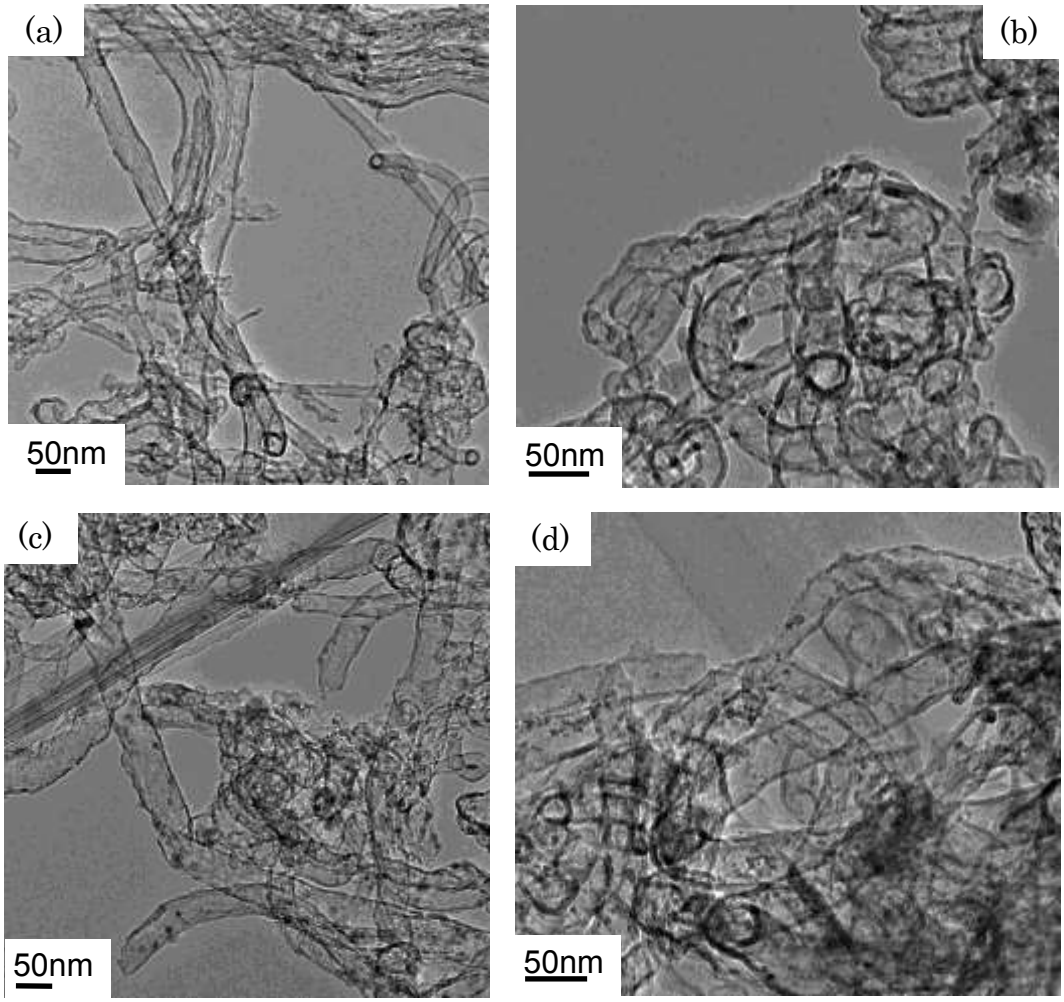

Fig. 4.8 TEM images of silica-coated catalysts after calcination in air at 1073 K; SiO_2/CNT (a), SiO_2/Mn/CNT (b), SiO_2/Co/CNT (c) and SiO_2/Ni/CNT (d).

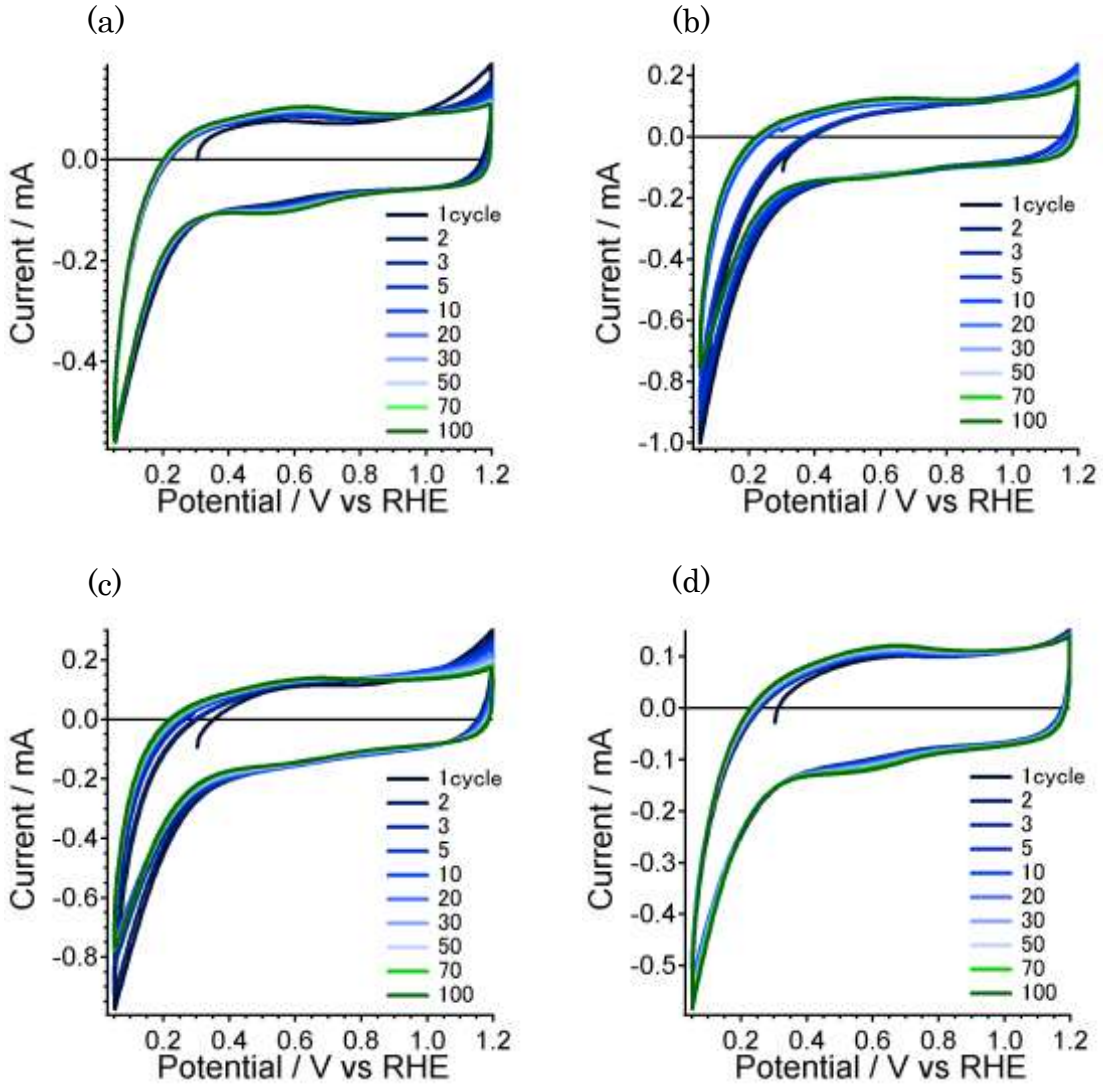

Fig. 4.9 Cyclic voltammograms of SiO_2/CNT (a), SiO_2/Mn/CNT (b), SiO_2/Co/CNT (c) and SiO_2/Ni/CNT (d) in O_2-purged 0.1 M $HClO_4$ at 303 K. Scan rate was 50 mV/s.

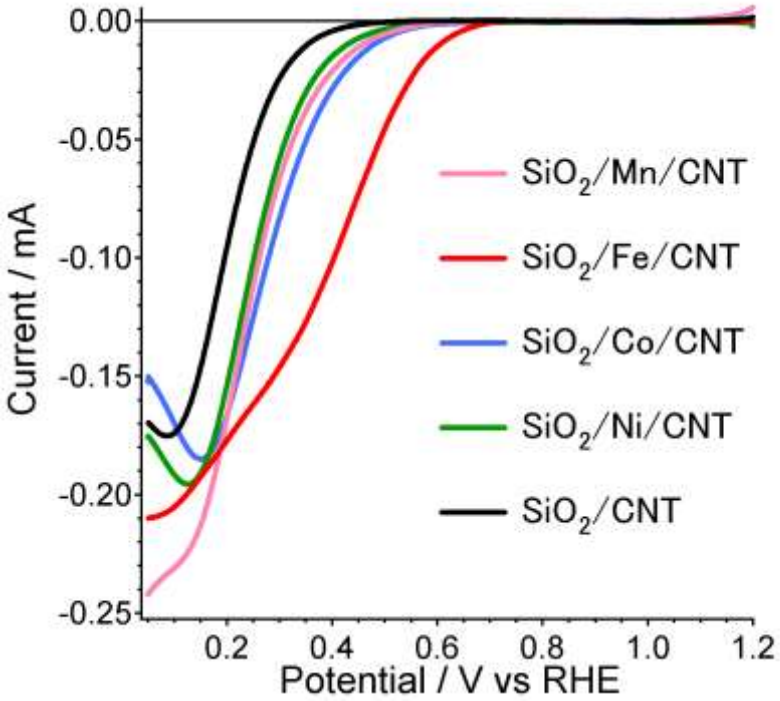

Fig. 4.10 The potential vs ORR current (i_{ORR}) curve for various silica-coated catalysts.

Table 4.4 The onset potential of the ORR for silica-coated catalysts.

Catalyst	E / V vs RHE
SiO_2/CNT	0.47
SiO_2/Mn/CNT	0.59
SiO_2/Fe/CNT	0.70
SiO_2/Co/CNT	0.62
SiO_2/Ni/CNT	0.56

4.4　結言

シリカで被覆された Fe/CNT の酸素還元活性を評価し, 以下に示す知見を得た.

1. シリカで被覆することで PEFC カソード雰囲気での Fe の溶出を抑制することができた.

2. シリカで被覆された Fe 触媒上では，0.70 V 以下の電位で酸素還元反応が進行した.

3. シリカでの被覆法を応用することで，Fe に加え，Ni の溶出も抑制することができた.

参考文献

[1] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, Platinum Met. Rev., 46, (2002), 146.
[2] L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, J. Power Sources, 156, (2006), 171.
[3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Chem. Phys. Chem., 1, (2000), 162.
[4] A.C.C. Tseung, S.C. Dhara, Electrochim. Acta, 20, (**1975),** 681.
[5] A. Honji, T. Mori, K.Tamura, Y. Hishinuma, J. Electrochem. Soc., 135, (1988), 355.
[6] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, J. Electrochem. Soc., 154, (2007), B96.
[7] S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, J. Phys. Chem. C, 111, (2007), 15133.
[8] H. Matsumori, S. Takenaka, H. Matsune, M. Kishida, Appl. Catal. A, 373, (2010), 176.
[9] S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, J. Catal., 279, (2011), 381.
[10] S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, Chem. Commun., 46, (2010), 8950.
[11] S. Takenaka, T. Arike, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, J. Catal., 257, (2008), 345.
[12] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, Energy Environ. Sci., 4, (2011), 3167.
[13] Y. Feng, N. Alonso-Vante, Phys. Stat. Sol. (b), 245, (2008), 1792.
[14] R. Jasinski, Nature, 201, (1964), 1212.
[15] M. Watanabe, H. Igarashi, K. Yoshioka, Electrochim. Acta, 40, (1995), 329.
[16] S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya, K. Ota, J. Electrochem. Soc., 149, (2002), A1370.
[17] V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 11011.
[18] K.H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvic , J. Electrochem. Soc., 151, (2004), E125.
[19] M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, Electrochem. Solid. St., 7, (2004), A474.

[20] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abeb, Z. Ogumi, J. Power Sources, 158, (2006), 1222.
[21] K.S. Alcantara, O.S. Feria, J. Power Sources, 192, (2009), 165.

5章　総括

カーボンナノチューブ(CNT)は, その構造に由来する特異な物理的及び化学的特性を有しており，物理，化学など幅広い分野で研究が進められている．本論文では CNT の触媒化学への応用を目的に，炭化水素分解による Pt と CNT の複合化を試み，それらを触媒反応に応用した．また，CNT の PEFC カソード触媒への応用を目的にシリカで被覆された CNT 担持遷移金属触媒を調製し, その電極活性を評価した．本研究で得られた知見を以下にまとめた.

1. CNT と Pt ナノ粒子を複合化することを目的に，担持 Pt ナノ粒子触媒上でのエチレン分解により CNT 生成を検討した. 種々の担体(カーボンブラック(CB)，MgO，Al_2O_3，SiO_2)上に担持された Pt 触媒上でエチレン分解を行ったところ，いずれの触媒上でも CNT が生成した．また，エチレン分解時に水素を共存させると CNT の収量が向上した. Pt 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成では 973K 以上の反応温度が必要であることがわかった．さらに，担持 Pt 触媒上でのエチレン分解により均一な直径の CNT を生成させることを目的に，Pt/CB を厚さ数 nm のシリカで被覆した．シリカで被覆されていない Pt/CB 上でのエチレン分解では，エチレン分解時に Pt 粒子がシンタリングし，幅広い直径分布をもつ CNT が生成した．一方シリカ被覆 Pt/CB では，エチレン分解中の Pt 粒子のシンタリングが抑制され，その結果均一な直径の CNT が生成した.

2. エチレン分解で生成した Pt と CNT から構成されるコンポジット材料（CNT@Pt）の触媒作用を明らかにするために，Pt/MgO 上でエチレン分解を行うことで CNT@Pt を調製し，この触媒の触媒作用を CNT 担持 Pt（Pt/CNT）及び Pt/MgO の触媒作用と比較した．CNT@Pt は，Pt/CNT 及び Pt/MgO に比べシクロヘキセンの水素化に対し高い触媒活性を示した. また α，β－不飽和アルデヒドであるシンナムアルデヒドの水素化では，CNT@Pt 上での反応で不飽和アルコールへの選択率が最も高かった．CNT@Pt の特異な触媒作用は, CNT と Pt の強い相互作用により CNT から Pt へ電子が遷移しているためと結論した.

3. CNT 担持遷移金属触媒の PEFC カソード触媒への応用を目的に，シリカ被覆 CNT 担持 Fe 触媒を調製し, その触媒の電極活性及び耐久性を評価した．Fe/CNT をシリカ層で被覆することで，PEFC カソード条件での Fe 種の溶

出を抑制することができた．シリカで被覆された Fe 触媒では 0.70V 以下の電位で酸素還元活性を示すとともに優れた耐久性を有していることがわかった．

謝辞

本論文を締めくくるにあたり, 本論文研究の遂行に際して御懇篤な御指導を賜り，また暖かいお心遣いのもとに叱咤激励を賜りました，九州大学大学院工学研究院化学工学部門 岸田 昌浩 教授，竹中 壮 准教授に心より感謝を申し上げます.

本論文を執筆するにあたり, 多くの有益な御教授と暖かい御指導を賜りました, 九州大学大学院工学研究院化学工学部門 三浦 佳子 教授，及び九州大学大学院工学研究院化学工学部門　井嶋　博之 教授に厚く御礼申し上げます.

本研究を進める中で, 多岐にわたり貴重な御助言および御教授をくださいました，九州大学大学院工学研究院化学工学部門 松根 秀樹 助教に心より感謝致します.

本論文における透過型電子顕微鏡像の観察では, 九州大学超高圧電子顕微鏡室, 及び広島県産業技術研究所 田辺 栄司 博士にご協力頂きました．深く感謝いたします.

本論文における誘導プラズマ結合分析では九州大学大学院工学研究院応用化学部門後藤研究室の分析装置を利用させていただきました．また測定にあたりご協力下さいました，九州大学大学院工学研究院応用化学部門 久保田 富生子 助教，および後藤研究室の皆様に深く感謝致します.

本論文におけるX線吸収スペクトルの測定では，茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光施設を利用させていただきました．心より感謝致します.

合同検討会を通して多くの適切なご助言を賜りました九州大学大学院工学研究院応用化学部門 後藤 雅宏 教授，九州大学大学院工学研究院化学工学部門 川上 幸衛 元教授に深く感謝致します．また，九州大学大学院工学研究院の他講座の先生方にも多くのご助言と激励を賜りましたことを感謝致します.

本研究室の諸先輩方，同期生，後輩の皆様にはディスカッションを通じ研究に対する思考の深みを増す機会を与えてくれましたことを感謝致します．また化学工学部門の事務の方にも大変お世話になりました．ここに謝意を表します.

最後に，私が博士課程に進学することを承諾し，その後も惜しまぬ応援をしてくれた両親に心より感謝いたします.

平成 25 年 6 月