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

（別紙様式２）

論　文　要　旨

区　分	甲	氏　名	井　口　敏　行
論文題名　　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			

論　文　内　容　の　要　旨

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・化学的特性を有しており，物理，化学など幅広い分野でその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検討した．CNTを触媒に応用する際，CNT表面に触媒活性種となる金属や金属酸化物が担持される．このCNTに担持された金属触媒が他の担体を用いた触媒と比較して，優れた触媒作用を示すことが報告されている．例えば，アルミナ，シリカなどの担体上に担持された触媒を用いてα，β―不飽和アルデヒドの水素化を行うと，飽和アルコールが生成するが，CNT担持貴金属触媒上では不飽和アルコールが生成する．また，現行の固体高分子形燃料電池（PEFC）では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，この触媒に比べCNT担持Pt触媒は高い発電性能と耐久性を示す．このようにCNTを担体とした触媒は特異な触媒作用を示す．CNTを担体に利用するには，CNTの外表面にナノサイズの金属粒子を担持しなければならない．しかし，CNT表面は化学的に不活性なグラフェンで構成されるため，CNT表面に金属ナノ粒子を固定化することは難しい．そこでCNT上に金属ナノ粒子を担持するために，CNTを酸化することでその表面に官能基が導入される．しかし，これによりグラフェンに欠陥が生じるため，CNT本来の特性が損なわれることが懸念される．CNTに官能基を導入させることなく金属ナノ粒子とCNTを複合化させる方法が求められる．

また本論文では固体高分子形燃料電池電極触媒を開発した．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，両極で炭素担持Pt触媒が用いられる．アノードでの水素酸化に比較し，カソードでの酸素還元の反応速度は遅いため，カソードで多量のPt触媒が使用されている．Ptは高価であるため，PEFCの本格的普及に向け，カソード触媒の非Pt化が求められている．しかしPEFCのカソードは高い正電位，酸性雰囲気，酸素雰囲気などの厳しい環境にさらされるため，ほとんどの金属種は溶解－溶出する．このためカソードの非Pt化は困難となっている．

本論文では，CNTと金属ナノ粒子の新規複合化法を開発すると共に，生成したCNTと金属ナノ粒子複合材料の触媒作用を検討した．またCNTと遷移金属種を利用したPEFC新規カソード触媒を開発した，本論文の第2章では，担持Pt触媒上でのエチレン分解によりPtとCNTから構成される複合材料の生成法を検討した．第3章では，2章で調製したCNTとPtから成る複合材料の化学的特性を検討すると共に，それらの触媒作用を検討した．また第4章ではCNTと遷移金属から構成される複合材料のPEFCカソードへの応用と，この複合材料の耐久性向上を検討した．

本論文は以下の5章で構成される．

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章はCNT とPt ナノ粒子を複合化することを目的に，担持Pt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，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．その結果，エチレン分解中に進行するPt粒子のシンタリングが抑制され，均一な直径（約 10 nm）のCNTを選択的に高収率で得ることに成功した．

第3章は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）の触媒作用を検討した．

CNT@Pt, Pt/CNTおよびPt/MgO上でシクロヘキセンの水素化を行ったところ, CNT@Ptが最も高い活性を示した. 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上で最も高選択的に不飽和アルコールであるシンナミルアルコールが生成した. 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.

第4章は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0.70 V(vs RHE)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.

第5章は本論文の結論であり，本研究で得られた知見を総括した.