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

氏名・(本籍・国籍)	いぐち としゆき **井口敏行**（福岡県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	工博甲第２２７５号
学位授与の日付	平成25年9月24日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当　工学府　物質プロセス工学専攻
学位論文題目	**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**
論文調査委員	（主　査）教　授　岸田昌浩 （副　査）教　授　井嶋博之　　教　授　三浦佳子 准教授　竹中　壮

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あるいは金属酸化物を担持する．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，一般的な担持触媒では飽和アルコールが主に生成するが，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（CB）担持Pt触媒が利用されているが，この触媒と比較して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．一方，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表面に触媒金属の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，前処理としてCNTを酸化することでCNT表面に官能基を導入することが多い．しかし，この酸化処理によって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．したがって，CNT表面に官能基を導入す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ている．

また本論文では，CNT担体にFeを担持した非Pt系PEFC電極触媒の研究成果もまとめた．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触媒が一般に用いられている．アノードでの水素酸化に比べてカソードでの酸素還元の反応速度は非常に遅いため，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てカソード触媒の非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章では，CNTとPtナノ粒子を複合化することを目的として，担持Pt触媒上でのエチレン分解によるCNT生成を検討した．種々の担体(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，より均一な直径のCNTを生成させることを目的としてCB担持Pt触媒（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，約10nmで均一な直径のCNTを選択的に高収率で得ることに成功した．

第3章では，エチレン分解によって得られたCNT－Ptナノ粒子複合材料（CNT@Pt）の触媒作用を調べた．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を用いた場合に，不飽和アルコールであるシンナミルアルコールが最も高選択的に生成した．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章では，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，Fe/CNTをシリカで被覆して，その被覆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(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示された．

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．

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は，カーボンナノチューブ(CNT)を触媒担体に利用する際の課題を解決し，新たな応用可能性を見出すことを目的として，白金(Pt)がCNTに強く固定化されたPtナノ粒子-CNT新規複合体の調製に成功するとともに，CNTを担体とした非Pt系固体高分子形燃料電池カソード触媒の高性能化にも成功したもので，物質プロセス工学上価値のある業績と認められる．