

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656515

研究課題名（和文） 高機能性カーボンナノファイバー担体を用いた合金ナノ粒子の調製

研究課題名（英文） Preparation of alloy nanoparticles using functionalized carbon nanofibers

研究代表者

竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10302936

研究成果の概要(和文):種々の触媒反応で貴金属が触媒活性成分として利用されているが、それらは高価であるため、使用量低減が求められる。貴金属の触媒活性はより安価な遷移金属と合金化することで向上するが、合金の調製には高温での処理を必要とするため、ナノサイズの合金粒子を調製することは難しい。本研究ではカーボンナノファイバーを担体に用いることで、直径数 nm 程度の Pt 系合金ナノ粒子を高密度に担持することに成功した。カーボンナノファイバー表面に存在する細孔が合金粒子の凝集を抑制した結果、ナノ粒子が生成したと結論した。

研究成果の概要(英文): Precious metals such as Pt have been utilized as catalytically active components for various reactions. However, it is required to reduce the loading of precious metals in the catalysts due to their high costs. It has been reported that the alloying of precious metals with transition metals enhances the catalytic activity of the precious metals. However, the preparation of alloy particles with small size is a challenging task, because the preparation of alloys needs the treatment at high temperatures. In the present study, we demonstrated that Pt-based alloy nanoparticles with diameters of a few nanometers can be prepared by using carbon nanofibers as supports. The porous structure of carbon nanofibers prevents the aggregation of the alloy particles at high temperatures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術

1. 研究開始当初の背景

Pt に代表される貴金属を触媒活性成分として利用した触媒が、有機合成、自動車排ガスの処理、固体高分子形燃料電池用電極などの用途で利用される。貴金属は様々な触媒反応

に対して極めて高い活性と、優れた選択性を示す。しかし貴金属は高価であり、それらの資源量は乏しいため、貴金属の使用量低減が強く求められている。貴金属の触媒活性は、適当な遷移金属と合金化することで向上す

ることが報告されている．たとえば固体高分子形燃料電池のカソードでは，炭素担持 Pt 触媒が利用されるが，Pt と Co を合金化することで Pt の触媒活性が著しく向上する．これら合金触媒は，通常，担体上に 2 種の金属あるいは金属前駆体を担持し，これらを高温で処理することで調製される．この高温での処理により，金属の合金化度は大きく改善され，これにより合金の触媒活性も向上する．しかし触媒を高温条件にさらすと，担体上で金属種が激しく拡散・移動し，これにより金属粒子が凝集する．したがって，直径数ナノメートルの合金粒子を調製することは困難である．

2. 研究の目的

我々は，直径 100nm 程度のカーボンナノファイバーを濃硝酸中で加熱処理すると，カーボンナノファイバー上に水酸基，カルボキシル基などの官能基が生成することに加え，カーボンナノファイバー表面に細孔構造が形成されることを見出している．本研究では，この知見を利用し，カーボンナノファイバーを合金ナノ粒子調製用担体として利用し，ナノサイズの Pt 系合金粒子の生成を試みた．カーボンナノファイバー上に存在する官能基は金属錯体のアンカーサイトとして作用し，細孔は金属粒子のシンタリング抑制に機能すると考えられる．またカーボンナノファイバーは高い電気伝導性を有しているため，カーボンナノファイバー担持貴金属系合金触媒は，電極触媒に利用できると考えられる．

3. 研究の方法

カーボンナノファイバーは，シリカ担持 Ni 触媒上でのメタン分解により生成した．担持 Ni 触媒に 550°C でメタンを接触させると，メタンが炭素と水素に分解され，炭素は直径 100nm 程度のカーボンナノファイバーとして析出した．カーボンナノファイバーを濃硝酸中に浸漬し，120°C で加熱することでカーボンナノファイバーを官能基化した．カーボンナノファイバー担体への Pt-Co 合金の担持は逐次的な含浸法により行った．まずカーボンナノファイバーを塩化 Pt 酸水溶液に含浸し，350°C で水素により還元することでカーボンナノファイバー担持 Pt 触媒を得た．この Pt 触媒を硝酸コバルト水溶液に含浸し，300°C で水素により還元し，続いて不活性ガス雰囲気下，800°C で処理することで Pt と Co の合金化を行った．また比較用の試料として，カーボンブラック担持 Pt-Co 触媒も，同様の方法で調製した．

調製した Pt-Co 触媒の金属種の構造は，X 線回折 (XRD)，X 線吸収スペクトル (XAFS) に

より解析した．また Pt-Co 触媒の電極活性は，過塩素酸水溶液電解質中での酸素還元反応により見積もった．酸素還元活性は，三電極式電気化学セルを用い，回転ディスク電極法により評価した．

4. 研究成果

図 1 には本研究で使用したカーボンナノファイバーの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示した．未処理のカーボンナノファイバーの TEM 写真から，ファイバーの長さ方向に対してグラファイト層がある角度をもって積層していることが分かる．一方濃硝酸で処理したカーボンナノファイバーでも，ファイバー上の炭素が確認できるが，ファイバーの TEM 像にはとところどころ濃淡に差がみられた．これはファイバー中の炭素原子の密度が均一でないことを示唆している．

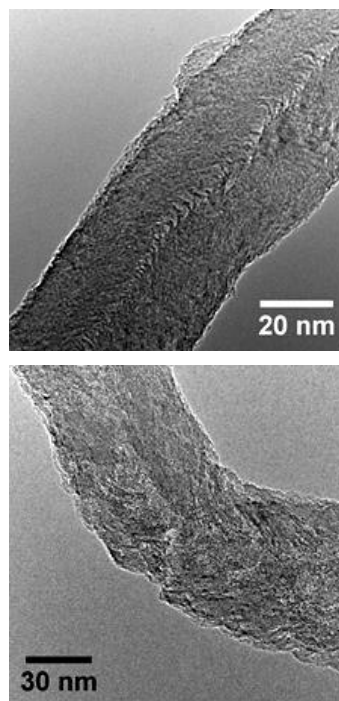


図 1. 未処理 (上) と硝酸で処理したカーボンナノファイバー (下) の TEM 写真．

図 2 には，硝酸での処理前後のカーボンナノファイバーの細孔径分布を示した．これらの細孔径分布は 77 K での窒素の吸着-脱離実験から見積もった．未処理のカーボンナノファイバーはほとんど細孔をもたないものの，硝酸で処理したカーボンナノファイバーには直径 3 nm 程度の細孔が存在していることが分かる．カーボンナノファイバーを濃硝酸で処理すると，炭素表面に水酸基，カルボキシル基が導入され，カルボキシル基は CO₂ に分解されると予想される．このカーボンナ

ノファイバーの酸化により，細孔が形成されたと考えられる．

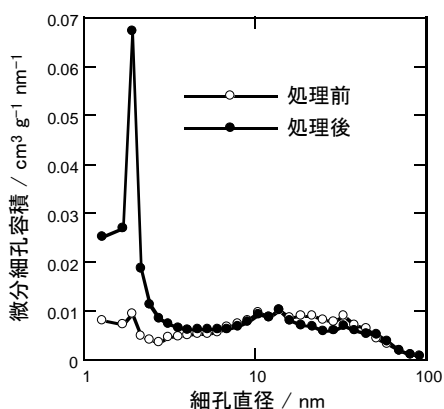


図 2. 未処理と硝酸で処理したカーボンナノファイバーの細孔径分布．

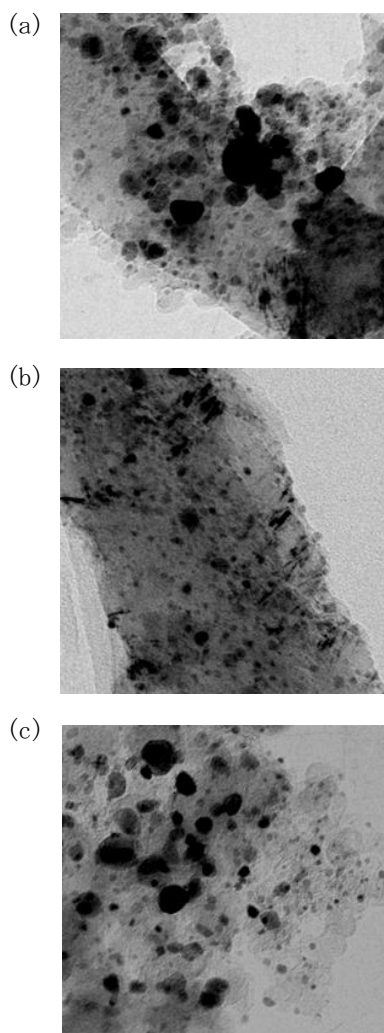


図 3. 未処理のカーボンナノファイバー (a)，硝酸で処理したカーボンナノファイバー (b) およびカーボンブラック (c) 上に担持された Pt-Co 触媒の TEM 像．

図 3 (a)には未処理のカーボンナノファイバーを担体に用いた Pt-Co 触媒，(b)には硝酸で処理したカーボンナノファイバーを担体に用いた Pt-Co 触媒，(c)にはカーボンブラック担持 Pt-Co 触媒の TEM 写真を示した．未処理のカーボンナノファイバー担体上には，直径 5 nm 以下の小さな金属粒子が確認できるものの，10 nm 以上にシンタリングした金属粒子も多数確認された．一方硝酸で処理したカーボンナノファイバー担体上にも多くの金属粒子が担持されており，その粒子の多くは直径 5 nm 以下であった．またカーボンブラック上でも直径 5 nm を超える多くの金属粒子が存在していることが分かる．このように硝酸で処理したカーボンナノファイバーを担体に用いると，5 nm 以下の金属ナノ粒子を選択的に担持できる．

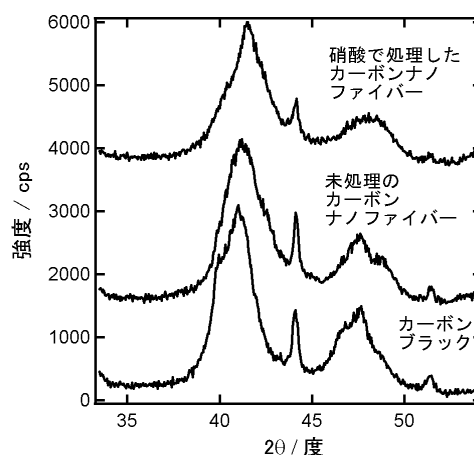


図 4. 各種 Pt-Co 触媒の XRD パターン．

次に図 3 に示した触媒中に含まれる金属種の構造を XRD および XAFS により検討した．XRD の結果のみを図 4 に示したが，いずれの試料でも 42 と 47 度付近に回折線が確認できる．このことよりいずれの試料でも，金属種は面心立方構造であると結論できる．また回折線の位置に注目すると，カーボンブラック<未処理のカーボンナノファイバー<硝酸で処理したカーボンナノファイバーの順に，回折線が高角度側にシフトしていることが分かる．これは面心立方構造の Pt 格子内に Co が浸入し，置換型の合金が形成していることを意味しており，回折線が高角側にシフトするほど，合金内の Co 濃度が高いことを示している．硝酸で処理したカーボンナノファイバー上に担持された Pt-Co 合金の回折線が最も高角度側に位置していたことから，この担体上で Pt と Co の合金化が最も進んでいると考えられる．XAFS 測定からも同様の結論が得られた．硝酸で処理したカーボンナノファイバー上には多くの官能基と細孔構造が存在す

るため、触媒調製時に金属粒子の凝集は進行しにくいと考えられる。このため硝酸で処理したカーボンナノファイバー上には小さい金属粒子が担持され、高温での処理時に小さな金属粒子間で合金化が進んだと考えられる。

図5には各Pt-Co触媒上での酸素還元反応の分極曲線を示した。いずれのPt-Co触媒上でも1.0V以下の電位で酸素還元による電流値が増加し、0.8V以下の電位では電流値は一定となった。0.8V以下の電位では、触媒表面への酸素の拡散速度により反応速度が支配されたために一定値になったと考えられる。硝酸で処理したカーボンナノファイバー上に担持されたPt-Co触媒が、その他の触媒と比較して高い酸素還元活性を示していることが分かる。硝酸で処理したカーボンナノファイバー上には、粒子径が小さく、合金化度の高いPt-Co合金が生成していることを上述した。このために硝酸で処理したカーボンナノファイバーを担体に用いた触媒が最も高い酸素還元活性を示したと結論した。

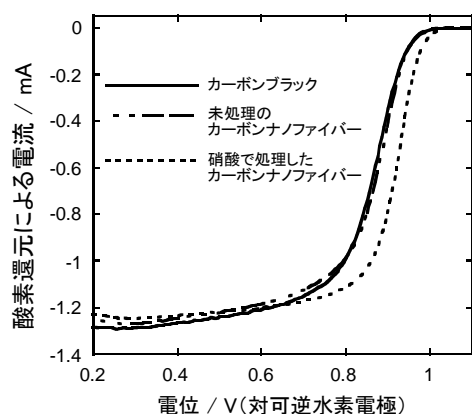


図5. 各Pt-Co触媒上での酸素還元の分極曲線。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

- ① Sakae Takenaka, Atsuro Iga, Kayoung Park, Hideki Matsune and Masahiro Kishida, "Carbon nanofiber supports for the preparation of Pt-based metal nanoparticles with high tolerance to sintering", Applied Catalysis A: General, Vol. 450, pp. 211-221 (2013) (査読あり), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.015>

[学会発表] (計 3件)

- ① 朴佳榮, 伊賀淳朗, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, "Pt ナノ粒子担体用としてのカーボンナノファイバーの開発", 化学工学会 第76年回, 平成23年3月22日(東京農工大学).
- ② 朴佳榮, 伊賀淳朗, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, "Pt系ナノ粒子調製用カーボンナノファイバー担体の開発", 化学工学会 第43回秋季大会, 平成23年9月14日(名古屋工業大学).
- ③ 竹中 壮, 伊賀淳朗, 朴佳榮, 松根英樹, 岸田昌浩, "Pt系合金ナノ粒子調製用カーボンナノファイバー担体の開発", 第108回触媒討論会, 平成23年9月20日(北見工業大学).

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/lab2>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 10302936