

平成 21 年 4 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19360361

研究課題名 (和文) ナノスケール準閉鎖空間の反応解析とハイブリッド材料創製

研究課題名 (英文) Analysis of kinetics in closed nano-scale space and the formation of nanocomposites

研究代表者

岸田 昌浩 (KISHIDA MASAHIRO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60243903

研究成果の概要：カーボンナノチューブと金属ナノ粒子から構成されるハイブリッド材料を創生することを目的に、Ni、Pt に代表される高機能性金属ナノ粒子からの炭化水素分解によるカーボンナノチューブの生成を行った。その結果、Ni、Pt ナノ粒子上での炭化水素分解により、それらの金属粒子を先端にもつカーボンナノチューブを生成することができた。しかしこれらの金属粒子径、カーボンナノチューブ直径は不均一であった。一方 Ni、Pt をナノスケールのシリカで被覆すると、均一な直径の金属ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を高収率で生成することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2008 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,500,000	4350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ハイブリッド材料・金属ナノ粒子・カーボンナノチューブ・シリカ被覆

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブはその構造に由来する特異な化学的・物理的特性を有しており、ナノデバイスとしての応用が期待されている。カーボンナノチューブをナノデバイスとして利用するには、高機能性を有する物質とカーボンナノチューブをハイブリッド化しなければならない。例えば Pt ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を燃料電池電極触媒に応用した

場合、優れた活性・耐久性を示すことが報告されている。しかしカーボンナノチューブ表面は化学的に不活性であるため、カーボンナノチューブ表面に金属ナノ粒子を固定化することは困難である。そこでカーボンナノチューブ上に金属ナノ粒子を固定化するために、カーボンナノチューブ表面の酸化による化学修飾が検討されている。しかしカーボンナノチューブを酸化すると、カーボンナノチューブ本来の化学的特性が損なわれる問題

がある。したがって金属ナノ粒子とカーボンナノチューブをハイブリッド化させる新たな方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

一般に Fe、Co、Ni に代表される金属ナノ粒子に高温で炭化水素を接触させると、金属ナノ粒子を先端にもつカーボンナノチューブが生成する。本研究では金属ナノ粒子からの炭化水素分解によるカーボンナノチューブの生成法に注目し、金属ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料の創製を行った。さらに、金属ナノ粒子—カーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料の金属ナノ粒子径を均一にすることを目的に、金属粒子をナノスケールのシリカで被覆した。シリカで被覆されていない金属粒子は炭化水素分解中にシタリングするのに対し、シリカ被覆触媒中の金属粒子はシタリングしないので、均一な直径の金属ナノ粒子を有するハイブリッド材料が生成可能と考えた。

3. 研究の方法

シリカ担持 Ni 触媒、およびカーボンブラック担持 Pt 触媒は、含浸法で調製した。担体を、硝酸ニッケル水溶液、あるいは塩化白金酸水溶液に含浸し、蒸発乾固、水素で還元することにより、担持 Ni 触媒、あるいは担持 Pt 触媒を調製した。シリカ担持 Ni 触媒のシリカでの被覆は、シリカ担持 Ni をエタノール—水混合溶媒中に分散し、ここにテトラエトキシシランを添加し、これらを加水分解することにより行った。またカーボンブラック担持 Pt 触媒のシリカでの被覆は、カーボンブラック担持 Pt 触媒をエタノール—水混合溶媒中に分散させ、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逐次的に添加し、これらを加水分解することにより行った。

カーボンナノチューブの生成は、常圧固定床流通式反応装置で行った。Ni および Pt 触媒を石英製反応器に充填し、500°C で水素により還元した後、700°C でエチレンを接触させることで、カーボンナノチューブを生成した。生成したカーボンナノチューブは透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

4. 研究成果

(1) ニッケルとカーボンナノチューブから構成されるハイブリッドの創製 一般にカーボンナノチューブは、Fe、Co、Ni に代表される遷移金属ナノ粒子に炭化水素を接触させることで生成される。そこで遷移金属ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を生成することを目的に、シリカ担持 Ni 触媒上でのエチレン分

解を行った。図 1 には、エチレン分解前後のシリカ担持 Ni 触媒の TEM 像を示した。エチレン分解前のシリカ担持 Ni 触媒では、シリカ担体上に直径 10 nm 程度の Ni 粒子が担持されていることが分かる。一方エチレン分解後の担持 Ni 触媒の TEM 像では、カーボンナノチューブの生成が確認でき、カーボンナノチューブの先端には金属 Ni 粒子が存在した。この結果は、金属 Ni 粒子上でのエチレン分解により、カーボンナノチューブと金属 Ni 粒子から構成されるハイブリッド材料が生成可能であることを示している。

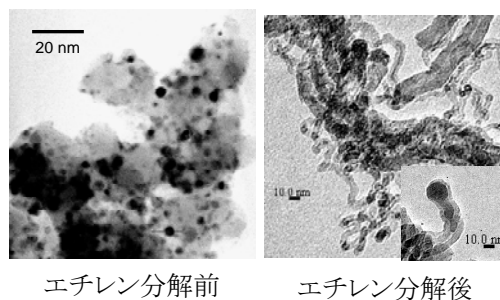
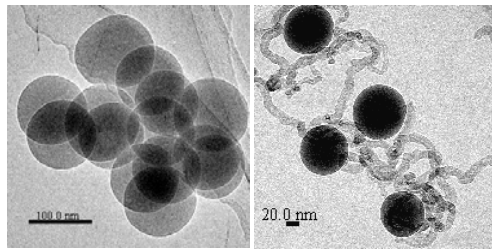


図 1. エチレン分解前とエチレン分解後のシリカ担持 Ni 触媒の TEM 像。

しかし図 1 から明らかなように、シリカ担持 Ni 触媒から生成したカーボンナノチューブの直径は不均一であった。エチレン分解によるカーボンナノチューブ生成は 700°C で行ったため、エチレン分解中に金属 Ni 粒子がシタリングし、その結果、カーボンナノチューブの外径が不均一になったと考えられる。金属ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を機能性材料として利用するには、カーボンナノチューブの直径が均一であることが望ましい。そこでシリカ担持 Ni 触媒の Ni 粒子のシタリングを抑制することを目的に、シリカ担持 Ni 触媒をシリカ層で被覆し、この触媒をエチレン分解に供した。図 2 にはエチレン分解前とエチレン分解後のシリカで被覆されたシリカ担持 Ni 触媒の TEM 像を示した。シリカで被覆前のシリカ担持 Ni 触媒のシリカ粒子径は 20 nm 程度であったが、シリカでの被覆により触媒粒子径は 100 nm 程度まで増加しており、また TEM 像中に金属 Ni 粒子の存在を確認できない。この結果は、シリカ担持 Ni 触媒は厚さ 30 nm 程度のシリカ層で被覆されたことを示している。このシリカ被覆 Ni 触媒を用いてエチレン分解を行ったところ、カーボンナノチューブが生成しており、その直径は 20 nm で均一であった。このように担持 Ni 触媒をシリカで被覆すると均一な直径のカーボンナノチューブを生成させることができる。このようにシリカで被覆された Ni 触媒がエチレン分解に活性を示し、均一な直径

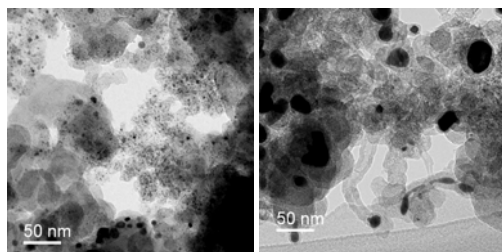
のカーボンナノチューブを生成することを
実証した研究は、本研究が始めてである。



エチレン分解前 エチレン分解後

図 2. エチレン分解前とエチレン分解後のシリカで被覆されたシリカ担持 Ni 触媒の TEM 像。

(2) 白金とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料の創製 先に示したように担持 Ni 触媒上でのエチレン分解により、金属 Ni ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を生成することができた。金属ナノ粒子とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を各種機能性材料に応用する場合、Ni に代表される遷移金属だけでなく、Pt などの貴金属とカーボンナノチューブのハイブリッド化が望まれる。しかし貴金属からのカーボンナノチューブ生成に関する研究はほとんど無い。そこでまず担持 Pt 触媒上でエチレン分解を行い、カーボンナノチューブの生成を確認した。



エチレン分解前 エチレン分解後

図 3. エチレン分解前とエチレン分解後のカーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像。

図 3 には、エチレン分解前後のカーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像を示した。エチレン分解前のカーボンブラック担持 Pt 触媒上には、直径 5 nm 程度の Pt 粒子が担持されており、その粒子径分布は比較的均一であった。一方エチレン分解後のカーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像では、わずかであるがカーボンナノチューブの生成が確認でき、またカーボンナノチューブの先端には金属 Pt ナノ粒子が存在していることも分かる。したが

って担持 Pt 触媒上でのエチレン分解によりカーボンナノチューブと Pt ナノ粒子から構成されるハイブリッド材料を作成できる。しかし Pt 粒子径に注目すると、エチレン分解後に Pt 粒子径が著しく増大していることが分かる。この結果は、エチレン分解中に Pt ナノ粒子が激しくシタリングしたことを示している。そこで Pt 粒子のシタリングを抑制するために、カーボンブラック担持 Pt 触媒をシリカで被覆し、その触媒をエチレン分解に供した。図 4 には、エチレン分解前後のシリカ被覆カーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像を示した。エチレン分解前の触媒の TEM 像には直径 5 nm 以下の Pt 粒子が存在しており、それらは厚さ数 nm のシリカ層で被覆されていることが分かる。一方、エチレン分解後のシリカ被覆カーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像では、数多くのカーボンナノチューブが生成していることが分かる。またカーボンナノチューブの直径は 10 nm 程度であり、その直径分布は均一であった。このように担持 Pt 触媒をシリカで被覆すると、カーボンナノチューブの生成が促進され、また生成したカーボンナノチューブの直径が均一になることが分かった。

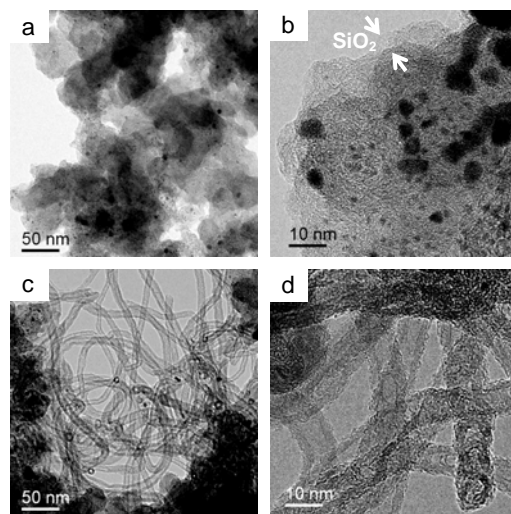


図 4. エチレン分解前後のシリカ被覆カーボンブラック担持 Pt 触媒の TEM 像。エチレン分解前 (a), (b); エチレン分解後 (c), (d)。

また図 4 に示したシリカ被覆カーボンブラック担持 Pt とカーボンナノチューブから構成されるハイブリッド材料を固体高分子形燃料電池の電極触媒に応用したところ、このハイブリッド材料はカーボンナノチューブ担持 Pt 触媒より優れた耐久性を示すことが分かった。Pt ナノ粒子上でのエチレン分解で生成した Pt ナノ粒子-カーボンナノチューブハイブリッド材料では、Pt ナノ粒子とカーボ

ンナノチューブが強く相互作用しているために、このハイブリッド触媒が優れた耐久性を示したと考えている。

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 3 件)

- ① S. Takenaka, T. Iguchi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts—Effects of silica coating on catalytic performance of Pt-, *Chemistry Letters*, vol. 37, p. 944–945 (2008). 査読あり
- ② S. Takenaka, T. Iguchi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts, *Carbon*, vol. 47, p. 1251–1257 (2009). 査読あり
- ③ T. Iguchi, S. Takenaka, K. Nakagawa, H. Matsune, M. Kishida, Production of carbon nanotube by ethylene decomposition over silica-coated metal catalysts, *Topics in Catalysis*, in press.

[学会発表] (計 3 件)

- ① T. Iguchi, S. Takenaka, K. Nakagawa, H. Matsune, M. Kishida, Production of carbon nanotube by ethylene decomposition over silica-coated metal catalysts, Pre-symposium of 14th International Congress on Catalysis, 2008 年 7 月 10 日 (京都大学)
- ② 井口敏行、松根英樹、竹中 壮、岸田昌浩、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の選択的生成、第 38 回石油・石油化学討論会、2008 年 11 月 7 日 (国立オリンピック記念青少年総合センター)
- ③ 井口敏行、松根英樹、竹中 壮、岸田昌浩、担持 Pt 触媒上での炭化水素分解によるカーボンナノチューブの生成、第 101 回触媒討論会、2008 年 9 月 26 日 (名古屋大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田 昌浩 (KISHIDA MASAHIRO)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60243903

(2) 研究分担者

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