

D218

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選択的合成

(九大院工) (学)井口敏行・(正)松根英樹・(正)竹中 壮・(正)岸田昌浩*

【緒言】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、化学的性質を有しており、機能性材料へ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 は高機能性を持った金属粒子と複合化することが必要とされる。通常 CNT は、Fe、Co、Ni に代表される遷移金属ナノ粒子に高温下で炭化水素を接触させることで、これらの遷移金属ナノ粒子を成長末端とした CNT が生成する。このため、元来 CNT 中には金属ナノ粒子が含まれており、これら遷移金属ナノ粒子の機能性を利用した CNT の応用が期待される。これら金属ナノ粒子と CNT から構成されるコンポジットの機能性は、金属の種類に強く依存するため、様々な金属ナノ粒子を用いた炭化水素分解による CNT 生成が望まれる。例えば、Pt は燃料電池の電極触媒等に利用されており、Pt ナノ粒子から生成した CNT は、燃料電池用電極触媒としての利用が考えられる。しかし、Pt に代表される貴金属ナノ粒子上での炭化水素分解による CNT 生成の報告は少なく、その詳細については明らかではない。

本研究では、担持 Pt 触媒上でのエチレン分解による CNT 生成を試みた。さらに Pt ナノ粒子を厚さ数 nm のシリカで被覆された触媒を利用することで、均一な直径の CNT が生成することを実証した。

【実験】CNT 生成用触媒として含浸法により担持 Pt 触媒を調製した。触媒担体としてカーボンブラック (CB)、MgO、Al₂O₃、SiO₂ を担体に用いた。シリカで被覆された Pt/CB 触媒は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTS) とテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解を利用することで調製した。これらの触媒を石英製の反応器に充填し、400 °C で水素により還元した後、700 °C で 90 分間エチレンと水素を接触させることで CNT 生成を行った。

【結果と考察】図 1a) には、エチレン分解後の Pt/CB 触媒の TEM 像を示した。エチレン分解により多数の CNT が生成していることが確認できる。図 1 b) に示したように CNT の先端に Pt 粒子が存在しており、この Pt 粒子がエチレンを分解し CNT を生成させたことが示唆される。本研究では Pt/CB 以外に、Pt/SiO₂、Pt/MgO および Pt/Al₂O₃ を用いてエチレン分解を行ったところ、いずれの触媒上にも Pt/CB を用いた場合同様に CNT が生成した。炭素収量は担体の種類に依存し、Pt/MgO (160 mol-C/mol-Pt) > Pt/SiO₂ (57 mol-C/mol-Pt) > Pt/Al₂O₃ (38 mol-C/mol-Pt) > Pt/CB

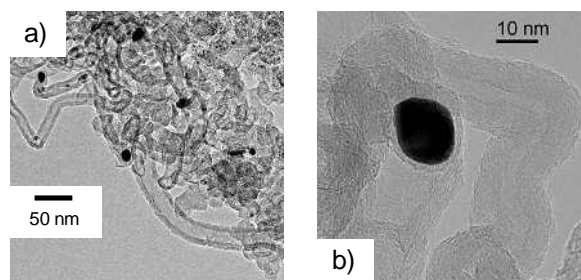


図 1. Pt/CB 触媒上に生成した CNT の TEM 像。

(33 mol-C/mol-Pt) の序列となった。以上の結果より、金属 Pt はエチレン分解に触媒活性を示し、CNT を生成することが分かった。

図 1a) から明らかなように、担持 Pt 触媒上に生成した CNT の直径は 5 - 30 nm に広く分布した。一方、図には示していないが、エチレン分解前の触媒中の Pt 粒子は直径 2-5 nm 程度であったことから、Pt ナノ粒子はエチレン分解中に激しくシンタリングし、様々な直径を有する CNT が生成したと考えられる。そこでエチレン分解中の Pt ナノ粒子のシンタリングを抑制するために、担持 Pt 触媒を厚さ数 nm のシリカで被覆し、この触媒をエチレン分解に供した。図 2 にはシリカで被覆された Pt/CB 触媒から生成した CNT の TEM 像を示した。図 2a) から明らかなように、シリカで被覆された Pt/CB 上には、均一な直径 (約 7 nm) を有する CNT が生成していることが分かる。また炭素収率は、シリカで被覆することで、33 mol-C/mol-Pt から 97 mol-C/mol-Pt まで向上した。シリカで触媒を被覆することで、Pt 粒子のシンタリングが抑制されたため、生成した CNT の直径が均一となり、炭素収率が向上したと考えられる。また、図 2b) には生成した CNT の先端の TEM 像を示した。シリカで被覆された Pt/CB 触媒上に生成した CNT の先端には、Pt 粒子が存在しないことから、Pt ナノ粒子は担体上に存在し、これらがエチレンを分解し、CNT を生成させたと考えられる。

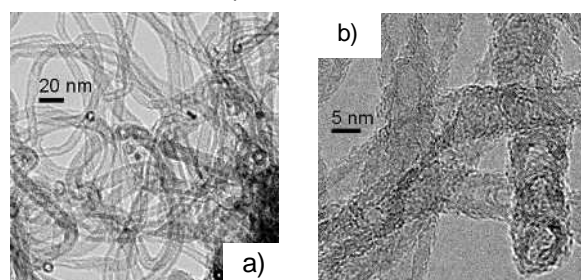


図 2. シリカ被覆 Pt/CB 上に生成した CNT の TEM 像。

*kishida@chem-eng.kyushu-u.ac.jp