16p-P7-32

酸化ダイヤモンド担持 Co 触媒を用いた メタンの接触反応によるマリモカーボンの合成

Synthesis of the Marimo carbon by the decomposition of methane using oxidized diamond-supported Co catalysts

東洋大院工 [1]，東洋大理工 [2]，関西大都市環境工 [3]，物材機構 [4]，
°太田 拓 [1]，米津 翔太 [2]，中川 清晴 [3]，安藤 寿浩 [4]，蒲生西谷 美香 [2]
Toyo Univ. [1, 2], Kansai Univ. [3], NIMS[4]
°Hiraku Ota[1], Shota Yonezu[2], Kiyoharu Nakagawa[3], Toshihiro Ando[4], Mikka Nishitani-Gamo[2]
E-mail: mngamo@toyo.jp

[緒言]

マリモカーボンとは、所属する研究グループが開発した新しい炭素複合材料である[1]。数十ナノメートルオーダーのダイヤモンド微粒子を核として、繊維状ナノ炭素(carbon nanofilament : CNF)が表面をびっしりと覆ってできた球状構造を持ち、軽く、化学的安定性に優れたオールカーボン材料である。酸化ダイヤモンド担持 Ni 触媒(Ni/O-dia.)を用いて、CH_4 接触反応により合成したマリモカーボンは、その微細構造を生かして、リチウムイオン二次電池の導電助剤や燃料電池の電極触媒担体として用いる研究を進めている[2]。Ni 触媒を用いた場合、触媒担体や反応ガス種の組み合わせにより、ヘリンボーン型やカップ積層型など様々な構造の繊維状ナノ炭素が生成することが報告されている [3]。一方、Co 触媒を用いた場合には、析出する繊維状ナノ炭素はナノチューブになる可能性が示唆されている[4]。しかし、合成条件と CNF の構造との詳細な関係は明らかになっていない。

本研究では、合成条件と生成物の関係を明らかにすることにより、構造制御性に優れた合成を実現するため、Co を触媒としてマリモカーボンの系統的な合成実験を行い、その形態及び微細構造を調べた。

[実験方法]

触媒担体として空気中で焼成した酸化ダイヤモンド紛体(O-dia.)を用い、含浸法により触媒調製を行った。金属触媒前駆体に硝酸 Co 六水和物($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)を用いた。触媒の担持量は、担体重量に対して 5 %とした。マリモカーボンの合成は、固定床流通式反応装置を用いた。Table. 1 に合成条件を示す。触媒金属の担持状態、得られた生成物の形態、及び微細構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて調べた。

Table. 1 実験条件

使用触媒	Co (5 wt%)/O-dia.
触媒量	100 mg
反応温度	425～575 ℃
反応時間	30～300 min
反応ガス	CH_4
ガス流量	30 sccm

[結果および考察]

Fig. 1 に反応温度と炭素析出量の関係を示す。反応温度 425 ℃では重量増加は得られなかった。温度を上げると重量増加が起こり、反応温度 510 ℃で炭素析出量が極大となった。マリモカーボンを構成する CNFs の SEM 像及び TEM 像を、Fig. 2(a)及び(b)にそれぞれ示す。Fig. 2(a)から直径がナノメートルオーダーの繊維状ナノ炭素の生成が確認できた。Fig. 2(b)から微細構造は一部中空状であり、竹の節のような構造も観察された。

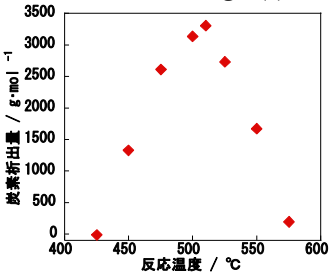
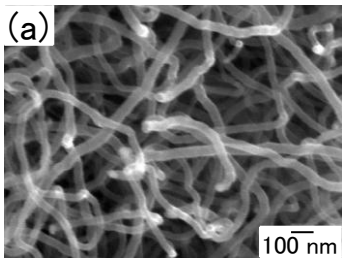


Fig. 1　反応温度と炭素析出量の関係
反応温度: 5h



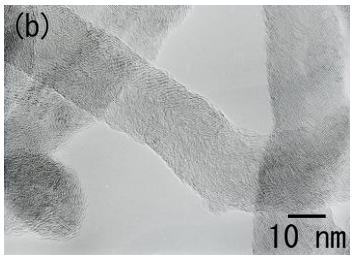


Fig. 2　マリモカーボンを構成する CNFs の形態
(a) SEM 像　(b) TEM 像
反応温度: 510 ℃　反応時間: 5h

[参考文献]

1) K. Nakagawa et al., *J. Mater Sci.*, **44**, pp.221-226 (2009).
2) K. Baba et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
3) N. M. Rodriguez., *J. Mater. Res.*, **8**, 3323 (1993).
4) U. Narkiewicz et al., *Appl. Catal. A : Gen.*, **384**, pp.27-35 (2010).

© 2013 年　応用物理学会