

酸化ダイヤモンド担持 Ni 触媒への Co 添加が マリモカーボンの合成に及ぼす影響

The effect of Co addition on the Marimo Carbon growth with using
the oxidized diamond-supported Ni catalysts

東洋大院工¹, 東洋大理工², 関西大環境都市工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, 勝亦 徹², 蒲生西谷 美香²

Toyo Univ.^{1,2}, Kansai Univ.³, NIMS⁴

○Hiraku Ota¹, Shota Yonezu², Kiyoharu Nakagawa³, Toshihiro Ando⁴, Toru Katsumata²,

Mikka Nishitani-Gamo²

E-mail: mngamo@toyo.jp

[緒言]

我々の研究グループでは、ダイヤモンド微粉末(sp³炭素)を核として、繊維状ナノ炭素(sp²炭素)が覆うように成長したダイヤモンド-繊維状ナノ炭素複合体(Dia.-CNFs) “マリモカーボン” の合成研究を進めている[1]。酸化ダイヤモンド担持 Ni 触媒(Ni/O-dia.)を用いて、CH₄接触反応により合成したマリモカーボンを構成する CNFs は、反応温度に大きく依存することを見いだしている。その CNFs 表面の微細構造を活かして、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]。近年、メタン改質において、Co 触媒の一部を Ni に置換することにより、炭素析出を抑えつつ、触媒活性の長寿命化がはかられることが報告されている[3]。マリモカーボンの合成においても、二元系触媒を用いることにより、炭素析出反応条件の幅が広がり、新たな構造及び物性の発現が期待される。本研究では、酸化ダイヤモンド担持 Ni-Co 触媒を用い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ることに より、Ni 触媒への Co 添加と生成物の関係を明らかにすることを試みた。

[実験方法]

触媒担体として、空气中で焼成した酸化ダイヤモンド粉体(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 Ni 六水和物(Ni(NO₃)₂·6H₂O)および硝酸 Co 六水和物(Co(NO₃)₂·6H₂O)を用いた。Ni-Co 触媒は、表 1 に示すモル比で調製した。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。表 1 に合成条件を示す。触媒金属の担持状態は XRD、得られた生成物の形態および微細構造は、SEM および TEM を用いて調べた。

[結果および考察]

図 1 に Co の比率と最大炭素析出量を与える温度および金属 1 mol あたりの炭素析出量最大値の関係を示す。Co の添加比率が 60 %までは、Ni 触媒を用いた場合と同様の反応温度でほぼ同量の炭素析出量を得た。析出した CNFs の SEM 観察から、Co70 %までは、形態が Ni 100 %の場合とほとんど同様であった。Co 添加 90 %以上で、Co 100 %の場合に見られた CNFs の屈曲部の生成がわずかに確認できた。マリモカーボンの成長に対して、Ni が支配的であることが示唆される。

[参考文献]

- 1) K. Nakagawa et al., *J. Mater. Sci.*, **44**, 221(2009).
- 2) K. Baba et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 06GD0601(2013).
- 3) K. Takanabe et al., *J. Catal.*, **232**, 268(2005).

表 1 実験条件

	Ni-Co(5 wt%)/O-dia.
使用触媒	Co: 0, 10, 30, 50, 60, 70, 90, 95, 100 %
反応温度	400~600 °C
反応時間	1 h
反応ガス	CH ₄
流量	30 sccm

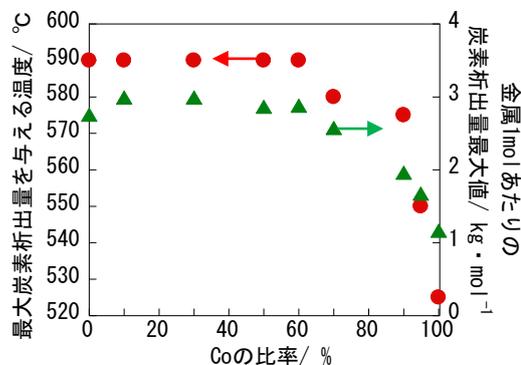


図 1 Co 添加の比率と最大炭素析出量を与える温度および金属 1 mol あたりの炭素析出量最大値の関係