

氏名(国籍)	劉銀珠(韓国)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第3926号		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	金属触媒担持カーボンナノチューブを用いた水素吸蔵および燃料電池電極触媒の研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	国森公夫
副査	筑波大学教授	博士(工学)	鈴木博章
副査	筑波大学助教授	博士(工学)	小林正美
副査	筑波大学助教授	博士(理学)	富重圭一
副査	筑波大学助教授	理学博士	中村潤児

論文の内容の要旨

本研究は、新しい炭素材料として期待されているカーボンナノチューブに金属触媒を担持し、水素吸蔵材料および燃料電池電極触媒に応用しようとするものである。

第一に、水素吸蔵では、原子状の水素をカーボンナノチューブに吸蔵させる研究を行った。これまでCNTによる水素吸蔵研究の多くは、金属触媒担持を施さないCNTが用いられた。そこでは、低温(液体窒素温度以下)または高圧の条件下で分子状水素を物理的に吸蔵させようとする試みであった。しかし、物理吸着による水素吸蔵研究は再現性を得ることが難しいことまたは水素吸蔵量が2~4wt%にとどまると報告されることが多い。物理吸着による水素吸蔵研究に比べ、炭素材料の欠陥などに原子状水素の吸着は多量の水素吸蔵が期待される。金属担持CNTを用いて常圧で原子状水素を吸蔵させるために、酸化触媒をカーボンナノチューブに担持して欠陥部位をつくり、さらに水素解離用のPd触媒を担持した。その結果、3wt%以上の原子状水素をカーボンナノチューブ欠陥部位に再現性良く吸蔵させることに成功した。吸着された水素は赤外分光分析により炭素とCH₂の形で共有結合をしていることが分かった。

第二に、金属触媒添加CNTの用途として、燃料電池用電極触媒が挙げられる。燃料電池の電極触媒には、主にPtやPt-Ru合金、Pt-Co、Pt-Mo合金などが用いられる。しかし、Ptは高価であり埋蔵量も限られており、燃料電池の普及にはPt使用量の削減が望まれる。また、燃料電池電極触媒問題は、酸水溶液中での触媒金属が溶解することである。これを解決するためには、不溶性の金属触媒を調製する必要がある。本研究では、カーボンナノチューブに金属触媒を固定し、電極触媒の可能性を検討した。酸処理後水素重水素交換反応を行った結果、Ru/欠陥導入CNTsは硝酸処理30日後もHD交換反応の活性が維持された。一方、Ru/欠陥無しCNTsとRu/活性炭は硝酸処理1日で活性が激減した。また、電気化学測定の結果、Ru/欠陥導入CNTsは100ppmCOを含んでも純粋な水素と同程度の電流が流れ、耐CO被毒性を持つことが分かった。さらに、欠陥導入CNTに担持したPt/Ru触媒は市販のPt/Ru/Carbonより優れた耐CO被毒性が示唆された。

以上述べたように、金属触媒を担持したカーボンナノチューブの、水素吸蔵および燃料電池電極触媒とし

での優位性が示され、さらにカーボンナノチューブの表面状態がそれら機能の発現に大きく影響することが明らかとなった。

審査の結果の要旨

本論文は、カーボンナノチューブの水素吸蔵材料および燃料電池電極触媒への応用を目指した研究であり、今後期待されている水素社会を念頭に置いた基礎研究である。現在、国内外において、水素社会実現のための研究がさまざまなレベルで行われている。水素利用のプロセスを大きく分けると、水素の製造、貯蔵・運搬、エネルギー変換となるが、どのプロセスにおいても課題が山積しており、水素社会の実現のためには、基礎および応用の観点からの集中的な研究が必要である。劉氏は、大きな課題である水素貯蔵および燃料電池電極触媒の白金使用低減に関わる研究を行ってきたが、これらは社会的ニーズの高い研究課題であると云える。一方、カーボンナノチューブの応用研究も活発になされているが、触媒化学的観点からなされた研究は少ない。劉氏の研究の特長は、触媒化学および表面科学の観点から、カーボンナノチューブを用いて、水素吸蔵および電極触媒の研究に取り組んだところにある。その意味でオリジナルな研究アプローチである。

劉氏の論文は大きく二つのテーマに分けられる。すなわち、金属触媒を担持したカーボンナノチューブを用いた原子状水素の吸蔵および燃料電池電極触媒に関して研究を行った。

水素吸蔵の研究では、金属触媒としてパラジウムを表面欠陥に担持させ、水素を原子状に解離させ、さらにそれを欠陥上に吸着させるという新しい試みである。この方法によって、4wt%以上の水素吸蔵に成功した。常圧でこれほど高容量の水素を再現性良く吸蔵させた例は他になく、水素吸蔵の研究として工学的意義が高い。さらに、赤外分光法を用いて、大部分の水素吸蔵状態がシクロヘキサンの CH_2 種と同様であることを明らかにした。この点においても新しくまた価値ある成果と云える。しかし、繰り返し実験によって吸蔵量が徐々に減少するという問題点も示された。吸蔵量減少の原因は炭素欠陥部位の再結晶化のためとされた。以上のように、原子状水素の吸蔵方法について、詳細に研究されており、多量水素吸蔵が可能であることが示されると同時に、実用化のための課題が明らかとなった。

燃料電池電極触媒の研究において、劉氏は一酸化炭素被毒耐性が著しく向上することを見出した。定置用燃料電池では水素燃料に含まれる100 ppm程度の一酸化炭素による触媒被毒が問題となっている。劉氏はPt-Ru触媒を一般に用いられているカーボンブラックに担持すると触媒が被毒されるが、カーボンナノチューブに担持すると被毒耐性があることを見出した。これは実用面から価値ある発見であり、工学的インパクトが大きい。さらにこの原因が炭素表面の状態の違いであるというモデルを提出した。このほかに1 nm以下のルテニウム触媒微粒子が酸に溶解せず、1ヶ月程度活性を維持することを見出した点も工学的価値が高い。

以上述べたように、劉氏の研究は、カーボンナノチューブに担持した金属触媒を水素吸蔵材料および電極触媒へ応用する研究として工学的価値のある成果を挙げた。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。