

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4625953号  
(P4625953)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>BO1J 23/46</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/46	3O1M
<b>BO1J 23/76</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/76	M
<b>BO1J 37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/02	1O1A
<b>BO1J 37/12</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/12	
<b>BO1J 37/14</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/14	

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-163348 (P2005-163348)  
 (22) 出願日 平成17年6月2日(2005.6.2)  
 (65) 公開番号 特開2006-334527 (P2006-334527A)  
 (43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)  
 審査請求日 平成19年3月6日(2007.3.6)

(73) 特許権者 504171134  
 国立大学法人 筑波大学  
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1  
 (74) 代理人 100110179  
 弁理士 光田 敦  
 (72) 発明者 中村 潤児  
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立  
 大学法人筑波大学内  
 (72) 発明者 劉 銀珠  
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立  
 大学法人筑波大学内

審査官 田澤 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブに担持した金属触媒及びその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カーボンナノチューブを酸化処理してカーボンナノチューブ表面に開口部及び欠陥部を形成し、カーボンナノチューブ内に金属触媒を固定して、カーボンナノチューブに担持した金属触媒を作製する方法であって、

前記カーボンナノチューブの酸化処理は、カーボンナノチューブの前処理、酸化触媒の担持及び酸素酸化の工程で順次行い、

前記前処理では、カーボンナノチューブを硝酸処理することで反応性の高い炭素を部分的に酸化するとともに、カルボキシル基、水酸基又はカルボニル基の酸素原子を含む部位を形成し、

前記酸化触媒の担持では、カーボンナノチューブにLaとCoからなる酸化触媒を付け

、前記酸素酸化では、LaとCoからなる酸化触媒を付けたカーボンナノチューブに空気を流して酸素酸化し、この酸素酸化では、前記カルボキシル基、水酸基又はカルボニル基の酸素原子を含む部位を基点として燃焼させ開口部及び欠陥部を形成し、その後、カーボンナノチューブを硝酸で処理して酸化触媒を溶解除去し、

前記金属触媒のカーボンナノチューブ内への固定は、金属触媒の前駆体物質をカーボンナノチューブに導入し、続いて水素雰囲気中で還元処理して、金属イオン又は金属原子を凝集させて触媒微粒子としてカーボンナノチューブ内に固定することを特徴とするカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

10

20

## 【請求項 2】

カーボンナノチューブを酸化処理してカーボンナノチューブ表面に開口部及び欠陥部を形成し、カーボンナノチューブ内に金属触媒を固定して、カーボンナノチューブに担持した金属触媒を作製する方法であって、

前記カーボンナノチューブの酸化処理は、カーボンナノチューブの前処理、酸化触媒の担持及び酸素酸化の工程で順次行い、

前記前処理では、カーボンナノチューブを硝酸処理することで反応性の高い炭素を部分的に酸化するとともに、カルボキシル基、水酸基又はカルボニル基の酸素原子を含む部位を形成し、

前記酸化触媒の担持では、カーボンナノチューブにL aとC oからなる酸化触媒を付け

10

、  
前記酸素酸化では、L aとC oからなる酸化触媒を付けたカーボンナノチューブに空気を流して酸素酸化し、この酸素酸化では、前記カルボキシル基、水酸基又はカルボニル基の酸素原子を含む部位を基点として燃焼させ開口部及び欠陥部を形成し、その後、カーボンナノチューブを硝酸で処理して酸化触媒を溶解除去するとともに、開口部及び欠陥部に、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はスルホン基を生成し、

前記金属触媒のカーボンナノチューブ内への固定は、金属触媒の前駆体物質をカーボンナノチューブに導入し、金属触媒の前駆体物質を、開口部及び欠陥部に存在する水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、又はスルホン基と反応させて、金属イオンまたは金属原子をカーボンナノチューブの外表面および内表面に付着させ、続いて水素雰囲気中で還元

20

## 【請求項 3】

前記金属触媒の前駆体物質を、前記開口部を通して前記カーボンナノチューブ内に導入することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

## 【請求項 4】

前記金属触媒の前駆体は、a c a c 錯体、硝酸塩又は塩化物から成るものであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

30

## 【請求項 5】

前記金属触媒の金属は、F e、C o、N i、C u、A u、A g、P t、R u、R h、及びP dから成る群のうちの1又は2以上であることを特徴とする請求項 1～4のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

## 【請求項 6】

前記カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1～5のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

## 【請求項 7】

前記カーボンナノチューブの外径は、単層カーボンナノチューブの場合は0.8～2 n mであり、多層カーボンナノチューブの場合は、5～50 n mであることを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池の電極触媒等に利用されるカーボンナノチューブに担持した金属触媒に関し、そして、カーボンナノチューブ内に金属触媒を固定して担持する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

近年、燃料電池の技術開発にはめざましい。固体高分子形燃料電池では、アノード極およびカソード極では以下のような反応が起こる。

アノード極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

カソード極： $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

【0003】

Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Ru、Rh、Pdはすべて電極触媒としての機能を有するが、問題は、酸水溶液中での触媒金属が溶解することである。H<sup>+</sup>の移動のために水を電解質中に加えるが、H<sup>+</sup>が存在するため酸性である。Ptの腐食電極電位がもっとも高く、溶解し難い。特に、Pt以外はアノード電極として使えないと云われている。しかし、白金の資源量は限られており、高価である。

10

【0004】

アノード触媒およびカソード電極触媒燃料電池電極触媒では、白金代替触媒が待望されている。白金代替触媒が開発されれば固体高分子形燃料電池の普及におけるブレークスルーとなる。白金にルテニウムを添加するなど第3物質を加えるなど、白金使用量の低減化の試みがなされている。

【0005】

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。本発明者等は、白金代替触媒の技術について鋭意研究を進めており、カーボンナノチューブを水素-空気系の固体高分子形燃料電池電極触媒に用いた発明等について、いくつかの発明を提案している。

20

【0006】

例えば、「繊維状炭素への触媒担持方法並びに、それを利用した燃料電池用電極および燃料電池」(特許文献1参照)、「炭化モリブデン触媒およびその製造方法、並びに、該触媒を利用した燃料電池用電極および燃料電池」(特許文献2参照)等である。

【0007】

さらに、本発明者等は、白金の金属触媒をカーボンナノチューブに担持した燃料電池電極触媒について、国際誌論文でも発表し、その有効性を報告し、Pt使用量を1/3近くまで低減化できることを示した(非特許文献1参照)。

【0008】

その他、燃料電池の電極材料としてカーボンナノチューブを使う公知である発明を挙げると次のとおりである。

30

「固体高分子型燃料電池用電極およびこれを用いた固体高分子型燃料電池」(特許文献3参照)、「燃料電池用途に好適な炭素質材料」(特許文献4参照)、「金属添加炭素質材料の製造方法及びこの方法により製造された金属添加炭素質材料を用いた燃料電池用電極材料、化学反应用触媒担体、ガス貯蔵材」(特許文献5参照)。

【0009】

【特許文献1】特開2004-253224

【特許文献2】特開2005-038818

【特許文献3】特開2004-362875

【特許文献4】特開2004-182541

40

【特許文献5】特開2003-246613

【非特許文献1】T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, and J. Nakamura, "Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes", Chem. Commun., 2004(www.rsc.org/chemcomm), The Royal Society of Chemistry, 2004年2月26日, p. 840-841

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

従来の金属触媒を担持した活性炭は、表面に金属触媒を担持する構造が多く、使用中に溶出したりして触媒活性が徐々に失われる等、耐久性の点で問題があった。また、担持すべき金属触媒をカーボンナノチューブ内に固定することは考えられるが、技術的にはきわめて面倒である。

**【 0 0 1 1 】**

本発明は、上記従来の問題を解決することを目的とし、カーボンナノチューブに担持した金属触媒が溶解して触媒活性が少なくなるようなことのない、カーボンナノチューブ内に金属触媒を担持した構造の金属触媒を実現することを課題とするものである。そして、担持すべき金属触媒をカーボンナノチューブの内部に簡単に固定することのできるカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法を実現することを課題とする。

10

**【課題を解決するための手段】****【 0 0 1 2 】**

本発明は上記課題を解決するために、カーボンナノチューブに金属触媒を固定して、カーボンナノチューブに担持した金属触媒を作製する方法であって、前記カーボンナノチューブを酸化処理して該カーボンナノチューブ表面に開口部及び欠陥部形成し、前記金属触媒をカーボンナノチューブ内に固定することを特徴とするカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法を提供する。

**【 0 0 1 3 】**

前記金属触媒の前駆体物質を、前記開口部を通して前記カーボンナノチューブ内に導入し金属触媒をカーボンナノチューブ内に固定する構成としてもよい。

20

**【 0 0 1 4 】**

前記金属触媒の前駆体物質を、前記開口部及び欠陥部に存在する水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホン基を反応させて、前記金属触媒をカーボンナノチューブの外表面および内表面に付着させて固定することを特徴とする請求項1又は2記載のカーボンナノチューブに担持した構成としてもよい。

**【 0 0 1 5 】**

前記金属触媒の前駆体は、 $Ru(C_5H_7O_2)_3$ のようなacac錯体、硝酸塩 $Ru(NO_3)$ 、塩化物 $RuCl_3$ 又はニトロシル塩化ルテニウム $Ru(NO)Cl_3 \cdot H_2O$ から成るものである構成としてもよい。

**【 0 0 1 6 】**

前記カーボンナノチューブの酸化処理は、硝酸、硫酸、過酸化水素、オゾン、酸素、過硫酸アンモニウム及び次亜塩素酸ナトリウムから成る群のうちのいずれか1又は2以上を使用して行う構成としてもよい。

30

**【 0 0 1 7 】**

本発明は上記課題を解決するために、カーボンナノチューブが酸化処理されその表面に形成された開口から、金属触媒の前駆体が導入されて金属触媒が前記カーボンナノチューブ内に固定されていることを特徴とするカーボンナノチューブに担持された金属触媒を提供する。

**【 0 0 1 8 】**

前記金属触媒の金属は、Fe、Co、Ni、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Rh、及びPdから成る群のうちの1又は2以上である構成としてもよい。

40

**【 0 0 1 9 】**

前記カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブである構成としてもよい。

**【 0 0 2 0 】**

前記カーボンナノチューブの外径は、単層カーボンナノチューブの場合は0.8~2nmであり、多層カーボンナノチューブの場合は、5~50nmであることが好ましい。

**【 0 0 2 1 】**

前記カーボンナノチューブは、水中に入れてマイクロ波が照射されることで、該マイクロ波を吸収して温度が急上昇し、前記金属触媒の触媒反応の速度を促進させて、水中での

50

有害物質除去に利用されるという、利用態様がある。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒及びその作製方法によれば、次のような効果が生じる。

(1) カーボンナノチューブ内に金属触媒をきわめて単純な方法で、確実に固定することができる。

【0023】

(2) 金属触媒がカーボンナノチューブ内に固定され担持されており、酸水溶液内等の環境下に置かれても、金属触媒が溶出しにくいので、燃料電池の電極触媒や汚染された水の窒素化学物質の分解等に使用される水中触媒等、各種の用途に利用でき、しかも耐久性の向上が図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒及びその作製方法を実施するための最良形態について、その実施例を、図面を参照して、以下に説明する。

【0025】

本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法の特徴は、次のとおりである。

(1) カーボンナノチューブを酸化して、筒状のチューブの内外を貫通する開口部や、チューブの内面及び外面に欠陥部を形成する。カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでもよいし、多層カーボンナノチューブでもよい。ここで、カーボンナノチューブの外径は、単層カーボンナノチューブの場合は0.8~2nmであり、多層カーボンナノチューブの場合は、5~50nmであることが好ましい。

【0026】

(2) 次に、カーボンナノチューブを金属触媒の前駆体物質を有する有機金属溶媒に浸漬し、上記開口部を通して有機金属溶媒を、少なくともカーボンナノチューブ内(カーボンナノチューブの筒状の細孔内)に導入して金属触媒を固定する。またカーボンナノチューブの内面や外面に形成される欠陥部に付着させる。このようにして、カーボンナノチューブに担持した金属触媒を得る。

【0027】

そして、本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒は、このような作製方法で作成されることにより、少なくともカーボンナノチューブ内(カーボンナノチューブの筒状の細孔内)に金属触媒が固定されており、またカーボンナノチューブの内面や外面に形成される欠陥部にも金属触媒付着された、カーボンナノチューブに担持した金属触媒である。

【0028】

ここで、カーボンナノチューブ内とは、カーボンナノチューブのチューブ(筒状の細孔)の中、その内面、チューブ壁内等が含まれる。さらに、欠陥部とは、カーボンナノチューブを酸化処理することで生じる、微小な凹凸部、細隙、溝等であり、カーボンナノチューブのチューブ内面や外面に形成されるものである。

【実施例】

【0029】

本発明の実施例を説明する。この実施例は、カーボンナノチューブ(以下、この実施例では「CNTサンプル」という。)に、金属触媒を固定した金属触媒の作成方法の1例である。なお、カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでもよいし、多層カーボンナノチューブでもよいが、単層カーボンナノチューブの場合は、その外径は0.8~2nmであり、多層カーボンナノチューブの場合はその外径は、5~50nmであることが好ましい。

【0030】

10

20

30

40

50

この実施例では、外径20～60nm、長さ1～20μmのCNTサンプル、重量500mg内に、ルテニウム(Ru)触媒を導入して固定し担持させる方法、及びこの方法で得られるルテニウム(Ru)触媒を担持したカーボンナノチューブについて説明する。具体的には、液相グラフイティング法により行うが、その工程を説明する。

#### 【0031】

##### 1. CNTサンプルの前処理

(1) CNT合成触媒及びアモルファスカーボンを除去するために、CNTサンプル500mgを硝酸溶液(14N)100mlに入れて室温で超音波処理を2時間行なう。

(2) このCNTサンプルをろ過しながら、pH=7になるまで蒸留水で洗う。

(3) その後、CNTサンプルを、363Kで1日間乾燥する。

10

なお、この前処理では、CNTサンプルを硝酸処理することで反応性の高い炭素を部分的に酸化(燃焼)もする。

#### 【0032】

##### 2. 酸化触媒の担持(例えば、仕込み量La(10)、Co(20)wt%の場合)

(1) THF(Tetrahydrofuran テトラヒドロフラン:  $C_4H_8O$ )100mlに溶解させた $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (450mg)と、同じくTHF 100mlに溶解させた $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1000mg)を、同時に、窒素置換しながらTHF100ml中のCNTサンプル(300mg)に加え、室温で1日攪拌しながら溶媒を飛ばす。

(2) その後、CNTサンプルを室温で自然乾燥する。

20

#### 【0033】

##### 3. CNTサンプルの酸素酸化

この工程では、上記のとおり、LaとCoからなる触媒を付けた(担持した)CNTサンプルを酸素で酸化して、その表面に開口部や欠陥部をつくる。CNTサンプルを酸素で酸化するという事は、炭素を燃焼させている事に相当する。この場合、上記酸化触媒があると、より低温で燃焼する、すなわち、効率よく欠陥を作ることができる。なお、前述のとおり、硝酸処理で反応性の高い炭素を部分的に酸化(燃焼)したが、この硝酸酸化を軽度の酸化とすると、この酸素酸化は重度の酸化と言える。この酸素酸化法は、具体的に次のように行う。

#### 【0034】

(1) 上記工程で得たLa/Co/CNTサンプルを流通系反応装置に70～80mg入れ、空気を30cc/minで流し、620～650Kで酸化する。

(2) 酸化したCNTサンプル中の酸化触媒を溶解除去するために、硝酸(14N)50mlに、CNTサンプルを入れ、超音波処理を2時間行なう。この操作により、溶液の色はピンク色を呈し、Coが溶出したことを示す。

(3) このCNTサンプルをろ過しながら、pH=7になるまで蒸留水で洗う。

(4) このCNTサンプルを363Kで1日間乾燥させる。

30

#### 【0035】

なお、ここでの酸素酸化における燃焼による開口は、以下のようなメカニズムで行われるものと想定される。即ち、カーボンナノチューブはグラファイトの6員環網目構造から構成されるが、カーボンナノチューブの屈曲部には5員環、7員環、8員環などがあることがよく知られており、また、炭素原子の結合が途切れた欠陥部位が存在する。

40

#### 【0036】

上記前処理における硝酸処理では、5員環、7員環、8員環、欠陥部位の炭素を酸化する。この硝酸酸化の過程で、カルボキシル基( $COOH$ )、OH(水酸基)、CO(カルボニル基)などの酸素原子を含む部位ができる。酸素酸化では、この部位を基点として欠陥部位が拡大する形で燃焼する。

#### 【0037】

##### 4. Ruの導入、担持

(1) 開口部および欠陥を導入したCNTサンプル280mgに、金属触媒の前駆体物

50

質として、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [Tris(acetylacetonato)Ruthenium(III)] 200 mg 入れ、窒素置換しながら、溶媒 THF 40 ml を入れる。

(2) 窒素雰囲気中で超音波による混合を2時間行なう。

【0038】

(3) CNT サンプルを一晩室温で放置する。

(4) THF を流しながら過することにより、CNT サンプルを THF で洗浄する。

(5) CNT サンプルを乾燥する。

(6) CNT サンプルを、温度 673 K 中の水素雰囲気中で還元する。

【0039】

以上、1 実施例を説明したが、前記金属触媒の金属は、Fe、Co、Ni、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Rh、Pd のいずれか、或いは2以上の組み合わせでもよい。又、この実施例では、金属触媒の前駆体は、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  (「ルテニウム acac 錯体」とも言われている。)を採用したが、それ以外に、硝酸塩  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、塩化物  $\text{RuCl}_3$  又はニトロシル塩化ルテニウム  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  から成るものでもよい。

10

【0040】

なお、上記 CNT サンプルの酸化の工程では、硝酸だけでなく、硝酸、硝酸、硫酸、過酸化水素、オゾン、酸素、過硫酸アンモニウム及び次亜塩素酸ナトリウムから成る群のうちのいずれか1又は2以上を使用してもよい。この酸化工程で、CNT サンプルに開口部および欠陥が形成され、しかも、開口部及び欠陥に水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホン基等が生成される。

20

【0041】

そして、前記金属触媒の前駆体が、開口部及び欠陥部に存在する水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、又はスルホン基と反応して、金属イオンまたは金属原子がカーボンナノチューブの外表面および内表面に付着する。続く還元処理によって、金属イオンまたは金属原子は凝集して触媒微粒子となり、カーボンナノチューブの外表面および内表面に強固に固定することとなる。

【0042】

例えば、Ru の場合は、Ru acac 錯体、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)\text{HNO}_3$ 、 $\text{RuCl}_2$  など金属塩のうち1つを使って、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホン基のいずれかと反応させ、Ru をカーボンナノチューブに固定化する。その後で、673 K、水素雰囲気中で還元して acac 錯体、硝酸塩、塩化物に含まれていた、酸素、窒素、塩素などを飛ばす。

30

【0043】

(水素重水素交換反応による評価試験)

以上の工程により、カーボンナノチューブ内(カーボンナノチューブの筒状の細孔内)に担持した金属触媒を作製することができた。このカーボンナノチューブを担持した金属触媒の評価試験を実施したので、以下、説明する。

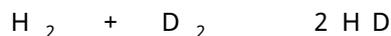
【0044】

この評価試験では、金属触媒を担持したカーボンナノチューブを硝酸水溶液で洗浄した後、溶解せずに残るか、さらに、水素重水素交換反応に活性が否かを調べた。

40

【0045】

ここで、「水素重水素交換反応」は、次のような反応を呼ぶ。



この反応は、 $\text{H}_2$  および  $\text{D}_2$  の結合が切断しなければ起こらない。よって、この反応に活性な触媒は、水素解離能を有することを意味する。Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Ru、Rh、Pd はすべて水素解離能を有することが知られている。

【0046】

具体的には、「水素重水素交換反応」は、常圧流通式反応器を用いて、水素( $\text{H}_2$ )と重水素( $\text{D}_2$ )の混合ガス(体積比1:1)を、1気圧、1~10 c c / m i n の流速で

50

流し、下流の質量分析計で、 $H_2$ 、 $HD$ 、 $D_2$ の分布を測定する。この常圧流通式反応器内に、カーボンナノチューブに内包された金属触媒が置かれ、 $300 \sim 600 \text{ K}$ で反応が行われる。

【0047】

水素重水素交換反応に活性を示すか否かの評価試験を、次の3種類のサンプルについて硝酸水溶液( $HNO_3$ )で洗浄(硝酸処理)した後に行った。

イ．本発明の上記実施例：

上記の実施例のとおり、カーボンナノチューブに欠陥を生成させて担持した金属触媒(「Ru/欠陥有りCNT」と略す)

ロ．比較例：活性炭に担持したRu触媒(「Ru/活性炭」と略す)

10

【0048】

サンプルの硝酸処理の日数(日数等)を適宜、変え、夫々について、反応温度を変えて水素重水素交換反応評価試験を行った。評価試験の結果は、図1及び図2に示すとおりであり、図中、横軸は反応温度を示し、縦軸は、活性を示す。ここで、縦軸の活性は、 $[HD]/([H_2]+[HD]+[D_2])$ (%)で示される。

【0049】

(1)本発明(Ru/欠陥CNT)の結果は図1(Ru/defectCNT)に示すが、この図1から見ると、硝酸処理10日で水素重水素交換反応に対する活性が落ちず、高い活性を維持していることを示している。すなわち、酸処理によって、Ru金属は溶解していない。

20

【0050】

RuはCNTの外表面と内表面に付着しているか目視検査をしたが、1回目の硝酸処理で外表面のRuは溶解している。しかし、Ruによる高い触媒活性が図1から明らかであり、これは、CNT内のRuは酸に溶解しないことを実証している。

【0051】

(2)比較例(Ru/活性炭)の結果は図2に示すが、この図2から見ると、硝酸処理1日で水素重水素交換反応に対する活性が2桁以上落ちることがわかる。すなわち、触媒量は100分の1以下になることを意味する3日間の硝酸処理で活性が激減する。

【0052】

以上の評価試験から、本発明(Ru/欠陥CNT)のサンプルは、硝酸処理しても活性が保持され、しかもその理由は、CNT内に担持されたRuは硝酸で溶解されることがない、ということが実証された。

30

【0053】

(燃料電池電極触媒として利用した場合の評価)

本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒は、燃料電池電極触媒としてきわめて有用である。この点を実証するために、本発明者等は、カーボンナノチューブ内にRu触媒を担持させて固体高分子形燃料電池のアノード極およびカソード極の電極材を構築し、固体高分子形燃料電池の部材として組み込み、燃料電池の特性としての電流電圧曲線(I-V特性)の評価試験を行った。図3(a)は、この結果を示すグラフである。

【0054】

40

ところで、燃料電池では、電流を取り出すときの外部仕事として利用できる出力電圧(端子電圧)は、燃料電池内のいろいろな抵抗要素(内部抵抗)のために、電流を大きくしようとすると電圧低下は大きくなり、出力電圧は下がる。機能劣化していない電極触媒を利用した状態における、燃料電池の電流密度と電圧の一般的な関係は、図3(b)に示すとおりである。

【0055】

本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒の評価試験の結果は、図3(a)に示すとおり、電流電圧曲線は図3(b)にほぼ近い結果を示しており、このような電流電圧曲線が得られたことは燃料電池の電極触媒としてカーボンナノチューブに内包させたRuが触媒として機能していることを意味する。すなわち金属触媒の溶解がなく、

50

脱白金電極触媒を構築したことを意味している。

【0056】

以上、本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒及びその作製方法を実施するための最良の形態を、実施例に基づいて説明したが、本発明はこのような実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された技術的事項の範囲内でいろいろな実施例があることは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0057】

以上のとおり、本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒の作製方法によって形成されたカーボンナノチューブに担持した金属触媒は、酸に対しても溶出しないので、その活性を長時間保持できる。よって、酸水溶液中で使用される金属触媒として利用でき固体高分子形燃料電池等の燃料電池の電極触媒として好適である。

10

【0058】

ここで、燃料電池の電極触媒以外の利用例を挙げる。活性炭などに担持させて調製したRu、Pd、Cu、Ni、Coなどの金属触媒は水中の有害物質である硝酸イオンやアンモニアを気体の窒素酸化物などへ転換し水中から除去するために使用されている。しかし長時間の使用によって金属が溶出するという問題がある。

【0059】

この解決手段として、本発明のような構造でカーボンナノチューブ内に担持した金属触媒を用いれば、触媒金属の溶出を防ぐことができ、長期間にわたり使用することが可能である。また、金属溶解による二次汚染も引き起こすことはない。なお、硝酸イオンとアンモニアの他に、硫酸イオン、塩素イオンなどを除去することが可能である。

20

【0060】

また、同じく水中での有害物質除去の利用例であるが、本発明者等は、水中にカーボンナノチューブを入れてマイクロ波を照射すると、カーボンナノチューブは水よりも選択的にマイクロ波を吸収し温度が急上昇し、そのため、触媒反応の速度が促進し、有害物質を効率よく除去することができる、という新規な知見を得ている。

【0061】

ところで、この新規な知見では上記温度の急上昇によりカーボンナノチューブに担持している触媒金属の溶融や遊離の懸念があったが、本発明により得られたカーボンナノチューブに担持された金属触媒を利用すると、このような水中での有害物質のきわめて特殊な除去技術においても、触媒金属の溶出を防ぐことができ、長期間にわたり使用することが可能である。このような新規な水中での除去技術と本発明の溶出、分離しにくいという特徴が相乗的に機能し、きわめて多大な効果が生じる。

30

【図面の簡単な説明】

【0062】

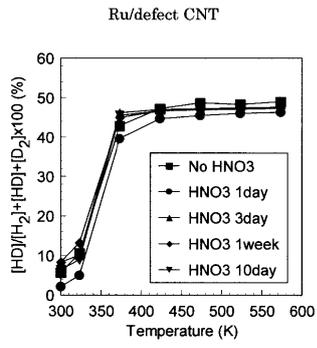
【図1】本発明のカーボンナノチューブに欠陥を生成させて担持した金属触媒の評価試験の結果を示すグラフである。

【図2】活性炭に担持したRu触媒（比較例）の評価試験の結果を示すグラフである。

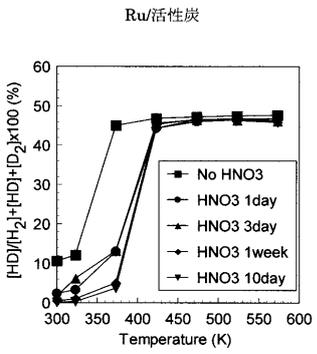
【図3】(a)は本発明に係るカーボンナノチューブに担持した金属触媒を燃料電池電極触媒として利用した場合の電流 電圧曲線 (I - V 特性) の評価試験結果を示し、(b)は燃料電池の一般的な電流 電圧曲線を示す。

40

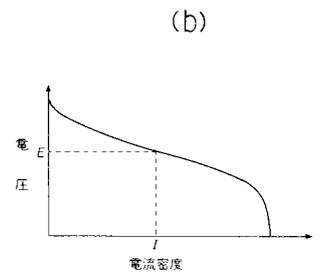
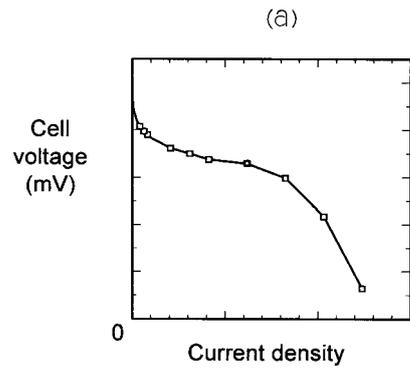
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>H 0 1 M</b>	<b>4/88</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 M	4/88	K
C 0 1 B	31/02	(2006.01)	C 0 1 B	31/02	1 0 1 F
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M	8/10	

(56)参考文献 特開2004-253224(JP,A)  
 特開2004-059409(JP,A)  
 特開2003-246613(JP,A)  
 特開2005-038818(JP,A)  
 特開2004-362875(JP,A)  
 特開2004-182541(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
 C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6  
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 9 8  
           8 / 0 0 - 8 / 2 4  
 J S T P l u s ( J D r e a m I I )  
 J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I )