

氏名	ハイ チュンジ 海 春 喜 HAI CHUNXI
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第851号
学位授与の日付	平成24年9月5日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF CONDUCTIVE ALUMINA WITH NANO-CARBON NETWORKS FABRICATED BY COMBINATION OF GELCASTING AND REDUCTIVE SINTERING (ゲルキャストリング法及び還元焼結法により創製した ナノカーボンネットワークを有する導電アルミナの物理 化学的特性とその応用)
論文審査委員	主査 教授 藤 正 督 教授 石 澤 伸 夫 准教授 安 達 信 泰 教授 王 峰 (北京化工大学)

論文内容の要旨

Electrical Conductive Alumina (CA) with two forms, namely porous (CPA) and dense (CDA) has attracted a surge of interest in recent decades. This binary composite is fabricated by the combination of gel-casting and high temperature reductive sintering (HTRS) in Ar. Due to its unique structure, various potential applications in different fields are available via different modifications. It's noted that nano-carbon networks (NCN) with graphitic structure and matrix alumina grains co-exist in this binary composite. Isotropic electrical conductivity of CPA merits from the well-formed NCN crossing paths and NCN is around 0.7 wt%. Benefiting from Alumina and cross-linked conductive nets leading thermal, physical and thermal stability, two practical application directions are designed as described in separated chapters as follows:

Chapter 1 introduces the key role of energy converters in this era. Merits/defects of converters and available resolutions have been clarified. Taking the unique structure of CA into consideration, it is possible to make it as electro-catalyst and microwave- assisted heater with high activity. In order to enhance their converting efficiency, it is significant to make modifications via different technologies.

Chapter 2 confirms the electrochemical activity of CPA in fuel cells, which results from NCN

with graphitic structure in CA. Comparing with commonly utilized graphite electrode, higher current density and capacity of CPA announce its possible application as electrode. More, considering the crystal structure and amount of hydrophobic NCN and hydrophilic Al_2O_3 grains matrix, it is expected that electro-performance of CPA can be enhanced by surface modification via chemical reductive reaction. Briefly speaking, two steps are involved for decoration, namely, surface pre-treatment and functional particles precipitation. Electrochemical measurements confirm that as-prepared Pt/CPA, Ni/CPA and acid-pretreated CPA have activities toward oxygen reductive reaction (ORR) and Pt/CPA owns the highest activities than others.

Chapter 3 verifies the microwave absorbability of CA. Comparing microwave transparency alumina, good microwave absorptive performance of CA is attributed to polarization of NCN with graphitic structure. Effects of graphite orientation, porosity, and NCN amount are discussed by employing CDA-1400 °C, CDA-1700 °C, CPA-1700 °C and PA-1700 °C. Due to weak graphitization of NCN, CDA-1700 °C displays higher microwave absorbability than CDA-1400 °C. While absorbability of CPA with high porosity up to 66.23 % is not as good as CDA, which has the same HTRS condition at 1700 °C. Furthermore, the key role of graphitic orientation on absorbability of CA is understood in terms of results of CDA-1700 °C, CPA-1700 °C and PA-1700 °C. Therefore, it is reasonable that non-direct dependency of absorbability on size.

Chapter 4 demonstrates the structural modification of CPA via CNT leading enhanced microwave absorbability. Reinforcement pre-treated CNT is added into Al_2O_3 slurry followed by HTRS at 1700 °C. The optimum functionalization condition for as-received CNT is 60 °C for 6h. Improved solubility of CNT in aqueous is attributed to various functional groups (-COOH, -OH etc.). By gel-casting of well-dispersed CNT/ Al_2O_3 slurry and HTRS, ternary composite CNT/CPA (CNT/NCN/ Alumina) is prepared. Reinforcement CNT results in the increased alumina grains. Benefiting from CNT-induced intensified phonon in ternary composite, increased microwave absorbance performance is achieved.

Chapter 5 announces surface modification of CPA and CNT/CPA by micro-assisted chemical reductive reaction (MRR). MRR accelerates ultrafine Pt precipitation on the surface of substrates, by which it is noticed that not only outer but also inner surface are decorated by Pt nanoparticles. More, meriting from good match of metal/dielectric, Pt/carbon composites own better microwave absorbability than others. The highest activity is supplied by Pt/CNT/CPA heterogeneous composite.

Chapter 6 describes the overall conclusions of the present work and the future directions for research. The technique presented in this study provides several techniques suitable for electrical and thermal applications with high efficiency.

論文審査結果の要旨

近年、燃料電池など次世代エネルギーに注目が集まっている。エネルギー変換効率を向上させるために、高活性触媒の作製が必要となっている。その一つの候補として申請者は、アルミナ(CA)はグラファイト構造を持つカーボンネットワーク(NCN)とアルミナ結晶粒の複合体であり、ゲルキャスト成形体をアルゴン雰囲気下で高温還元焼結することによって得ることができ、導電性アルミナ緻密体(CDA)、多孔体(CPA)の作製が可能である方法および材料に注目した。その一つの理由として、NCNによる導電性パスがCAに等方的な導電性を付与し、さらに、アルミナマトリックスとNCN導電性パスによりCAの熱的、物理的安定性が向上することを上げている。すなわち、このようなCAの特異構造により、高活性な電気触媒や電磁波誘導加熱触媒としての応用が期待されると述べている。しかし、従来技術では、CA複合体の構造と触媒活性の相関性に未知の部分が多い。そこで、CA複合体の構造制御技術を確立し、複合構造と触媒能の相関性を明らかにすることを本論文の目的としている。

本論文は第6章で構成されている。第1章では従来技術と調査し、本論文の目的と意義が示されている。

第2章では、CPAを燃料電池に応用したときの電気化学的活性について述べている。これは、CA中のグラファイトNCN構造に起因することが指摘されている。従来用いられるグラファイト電極と比較すると、より高い電流密度と誘電率が得られ、電極としての応用が期待できるとのべている。さらに、疎水性NCNと親水性アルミナ結晶粒、またこれらの結晶構造を考慮すると、CPAの電気的性質が還元反応を用いたCPAの表面改質により増強されることが期待されることを示している。さらに、この表面改質は、前処理と機能性付与の2段階により行っている。電気化学測定により、作製したPt/CPA、Ni/CPA、酸溶液による前処理を施したCPAが酸素還元反応(oxygen reductive reaction, ORR)活性であることを示し、さらにPt/CPAはこれらの中で最も高活性であることも確認している。

第3章では、電磁波誘導加熱触媒への応用を目的としてCAの電磁波吸収特性を評価し、CAの構造との関係性を明らかにしている。電磁波透過性であるアルミナと比較して、グラファイトからなる極性NCN構造によりCAの電磁波吸収性能が高いことがわかった。グラファイト配列、気孔率、NCN量がCAの電磁波吸収性能に与える影響を、異なる温度で還元焼成した試料(CDA-1400°C、CDA-1700°C、CPA-1700°C、多孔質アルミナ(PA)-1700°C)により議論している。還元焼成温度が異なるCDAでは、CDA-1700°CがCDA-1400°Cより高い電磁波吸収特性を示した。これは、CDA-1700°Cのグラファイト構造の脆弱性に起因することを示している。一方、還元焼成温度が一定のCDAとCPAを比較すると、気孔率が66.23%のCPA-1700°Cの吸収性能は、CDA-1700°Cほど高くないことを示した。さらに、CDA-1700°C、CPA-1700°C、PA-1700°Cの構造評価により、グラファイト配列構造がCAの電磁波吸収特性に与える影響について考察し、気孔径は吸収特性に影響を与えないことを示している。

第4章では、電磁波吸収性能をさらに向上させることを目的として、カーボンナノチューブ(CNT)によるCPAの表面改質技術を提案している。CNT表面を官能基(カルボン酸、水酸基など)で修飾し、原料であるアルミナスラリーに添加した。良分散CNT/アルミナスラリーのゲルキャスト成形と高温還元焼成により、三成分系CNT/CPA(つまり、CNT/NCN/Al₂O₃)を形成させる。CNTの存在により三成分複合体のフォノンが増強され、電磁波吸収性能が向上したことを実証している。

第5章では、電磁波誘起化学還元反応(MRR)によるCPAとCNT/CPAの表面改質技術を提案している。MRRは、CPA基板表面だけでなく気孔内部に微小Ptを析出させることが可能である。さらに、金属/誘電性の良好な親和性により、Pt/カーボン複合体はより高い電磁波吸収性能を示すことを示した。最も高い活性は、Pt/CNT/CPAヘテロ複合体により得られるとう結論に至った。

第6章は、本論文の成果を総括し、今後の展望を示されている。

本論文は、電氣的、熱的エネルギー分野への応用に多大な貢献が期待できる基礎的な研究成果が纏められており、今後新たな工学の発展の基盤となるものと思われる。したがって、本論文は、博士(工学)の学位論文に十分値するものと認める。