

2012/10/15(月)

科研費研究会@阪大工-銀杏会館

放射線法で得られる 燃料電池触媒の特徴と機能 ～実用化に向けた電子線法の改良～

大坂大学大学院 工学研究科
ビジネスエンジニアリング専攻
山本・中川研究室
学振特別研究員

大久保 雄司

本日の流れ

1. 電子線法で得られる燃料電池触媒の紹介
2. 電子線法の特徴(現状と課題)
3. 電子線法の改良A
(電子線法による高担持触媒ナノ粒子の合成)
4. 電子線法の改良B, C, D
(電子線法による高分散・高担持触媒ナノ粒子の合成)
5. まとめ・今後の方針

1.

～放射線法で得られた複合材料～

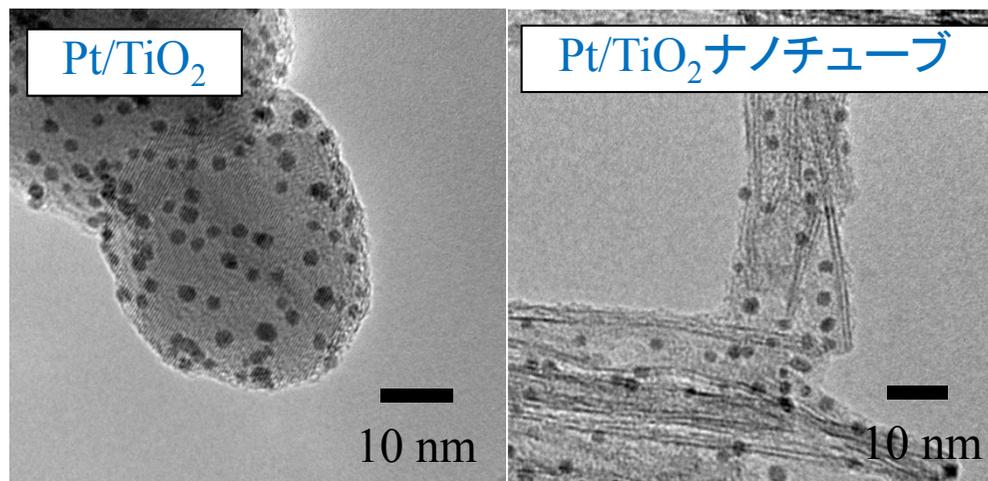
金属イオン

Au, Ag, Pt, Pd, Ru,
Rh, Co, Ni, Cu, etc.

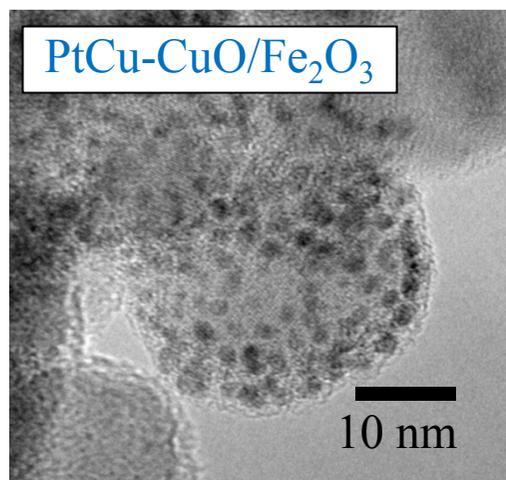
担体

TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, γ -Fe₂O₃,
Fe₃O₄, Carbon, Polymer,
Fibers, etc.

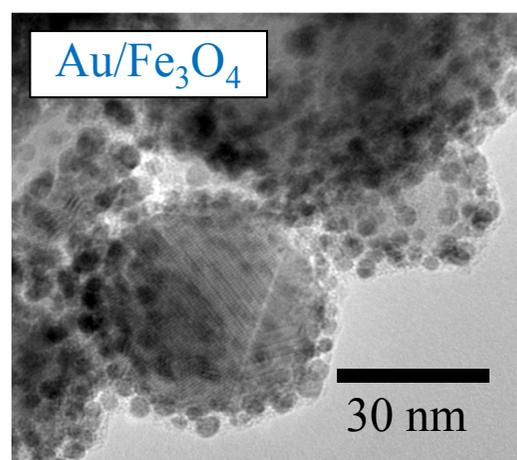
光触媒



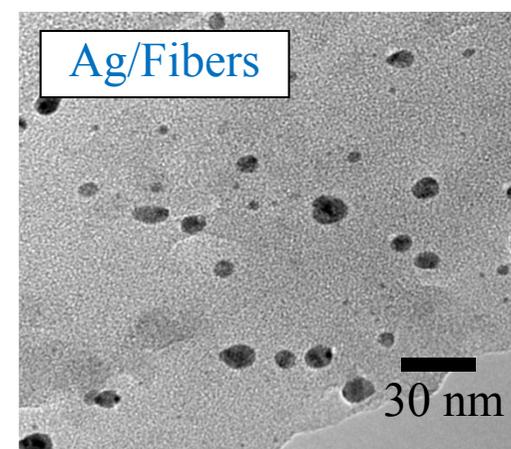
CO選択酸化触媒



磁性ビーズ



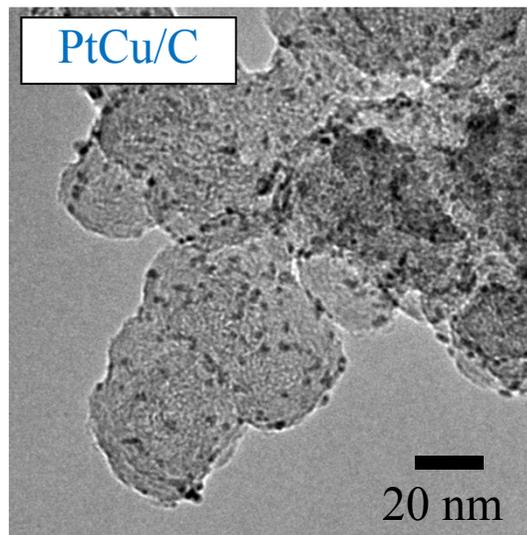
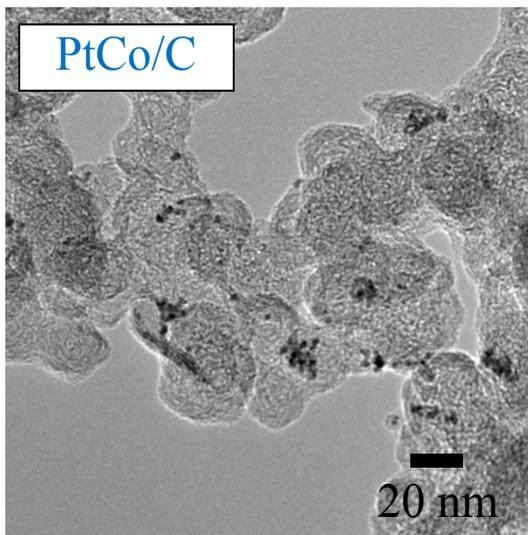
抗菌繊維



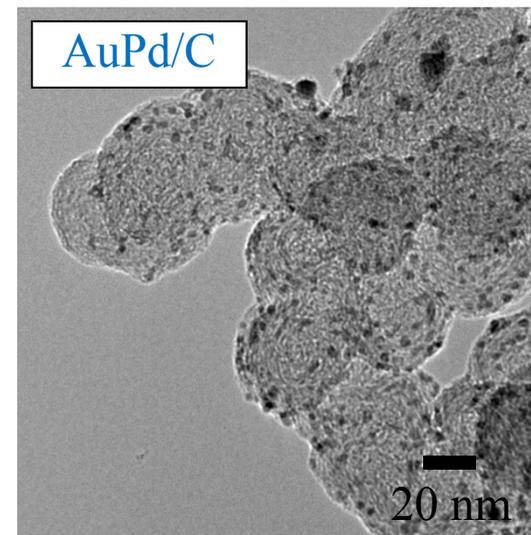
1.

～電子線法で得られた燃料電池触媒～

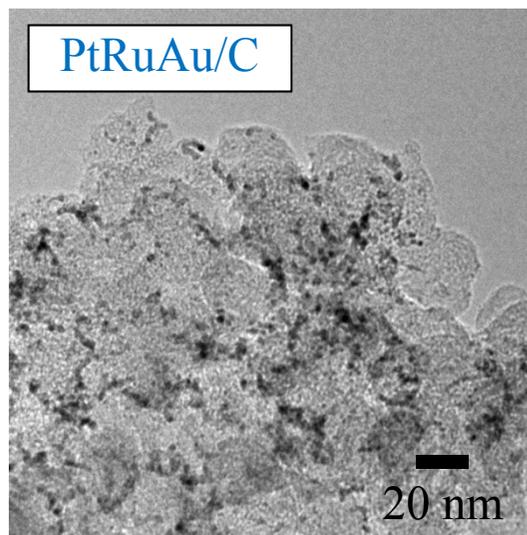
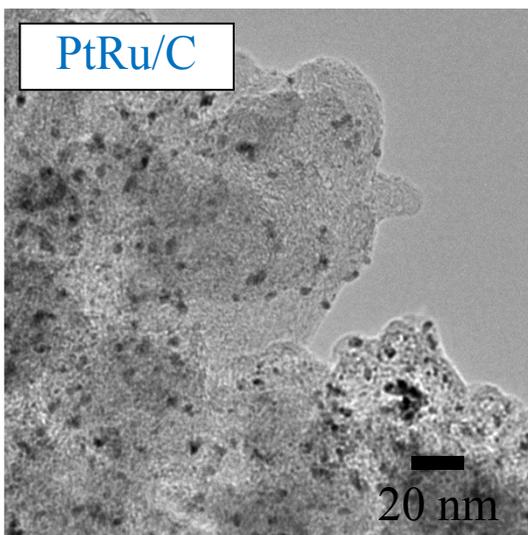
酸素還元カソード触媒



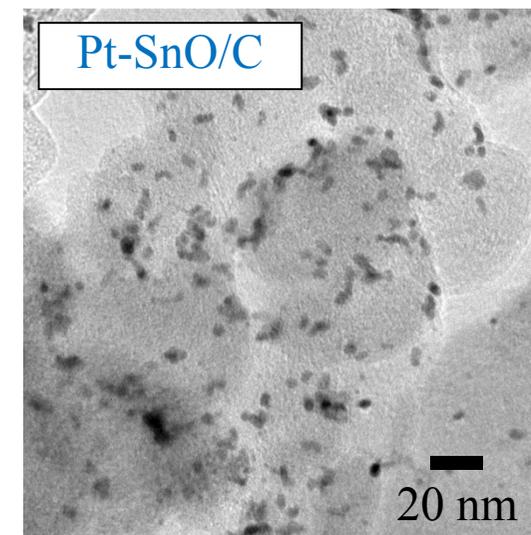
ギ酸酸化アノード触媒



メタノール酸化アノード触媒



エタノール酸化アノード触媒



本日の流れ

1. 電子線法で得られる燃料電池触媒の紹介
2. 電子線法の特徴(現状と課題)
3. 電子線法の改良A
(電子線法による高担持触媒ナノ粒子の合成)
4. 電子線法の改良B, C, D
(電子線法による高分散・高担持触媒ナノ粒子の合成)
5. まとめ・今後の方針

2.

～電子線法の特徴(現状)～

○ 担体に担持したナノ粒子(10 nm以下)が容易に得られる。

○ 保護剤を必要としない。

○ pH調整により、担持分散性を改善できる。

低分散

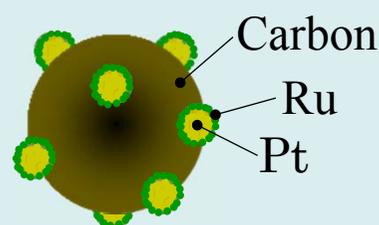
高分散

アルカリ性

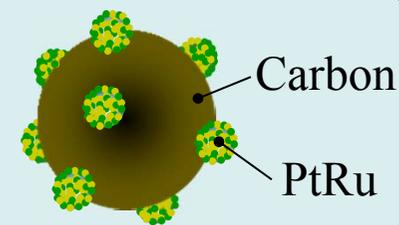
酸性

○ 照射時間が数秒で済む。

○ 錯化剤添加 + pH調整により、合金粒子が得られる。

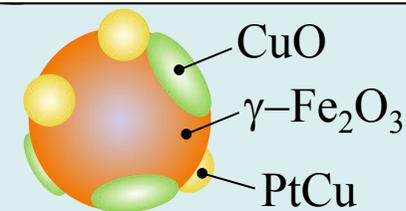


コア・シェル構造



合金構造

○ 合金粒子と酸化物粒子が同時に得られる。



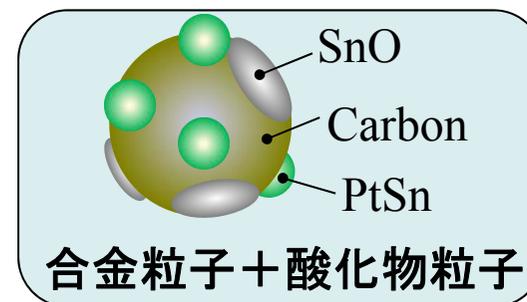
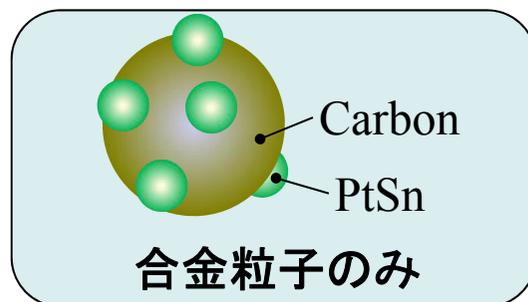
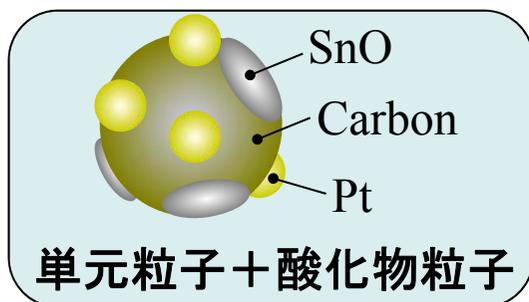
合金粒子 + 酸化物粒子

2. ～電子線法の特徴(課題と研究方針)～

- 合金粒子と酸化物粒子が同時に得られる。



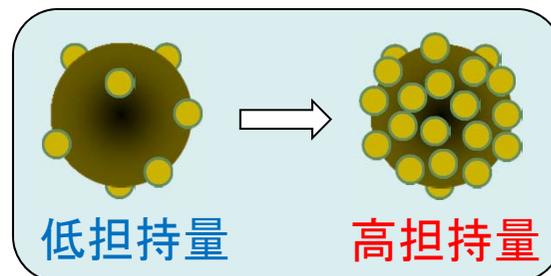
- ✓ 合金粒子と酸化物粒子の比率を制御する。
- ✓ 酸化物粒子の助触媒効果を明らかにする。



- 低担持量の触媒ナノ粒子しか合成していない。



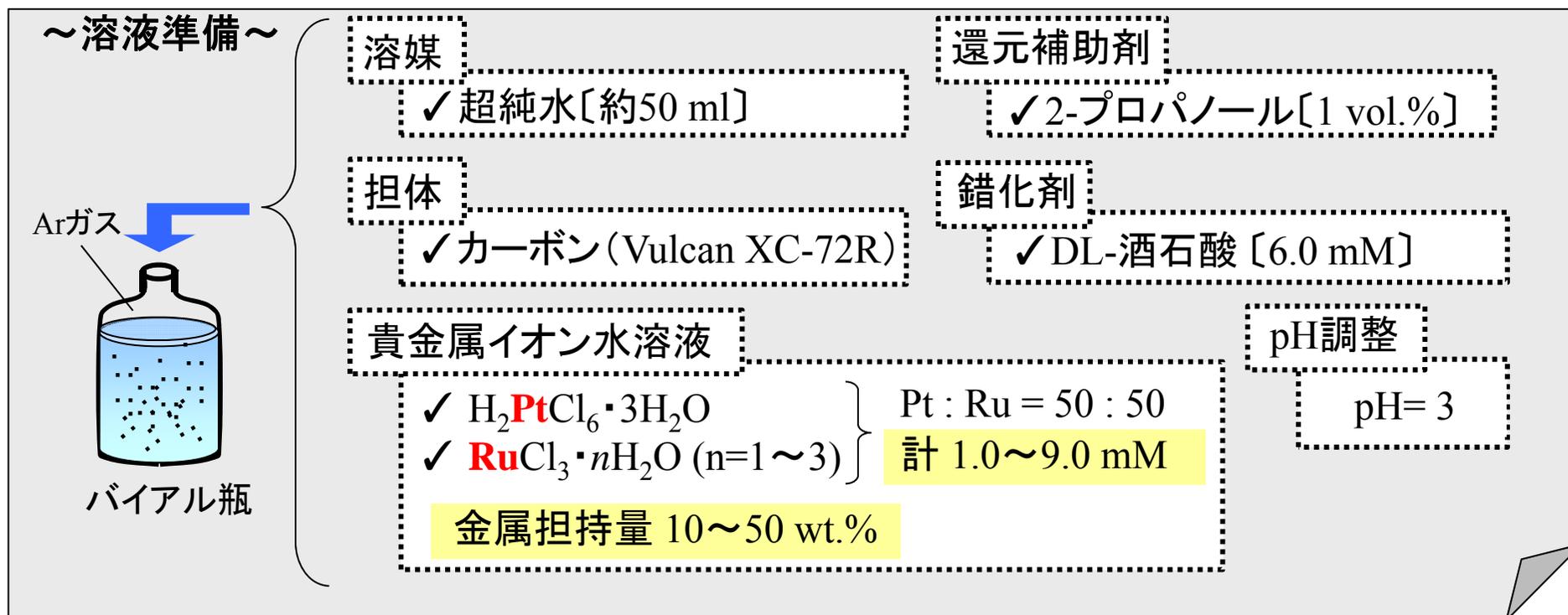
- ✓ 実用化に向けて、高担持量の触媒ナノ粒子を合成する。



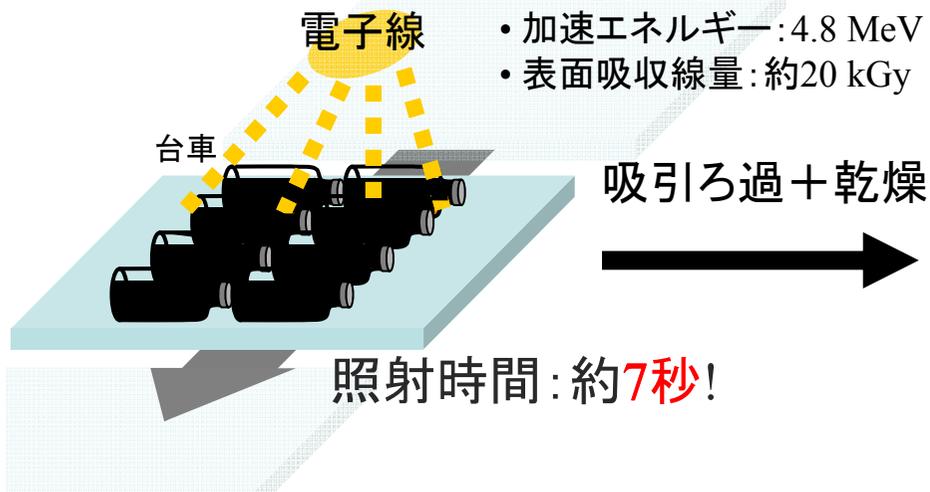
本日の流れ

1. 電子線法で得られる燃料電池触媒の紹介
2. 電子線法の特徴(現状と課題)
3. 電子線法の改良A
(電子線法による高担持触媒ナノ粒子の合成)
4. 電子線法の改良B, C, D
(電子線法による高分散・高担持触媒ナノ粒子の合成)
5. まとめ・今後の方針

3. 実験条件A ~合成手順A(金属イオン濃度UP)~



~電子線照射~



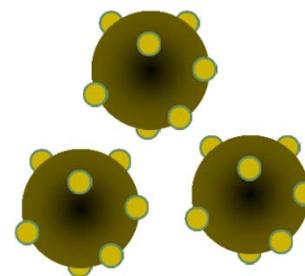
日本電子照射サービス(株)

- 加速エネルギー: 4.8 MeV
- 表面吸収線量: 約20 kGy

~キャラクタリゼーション~

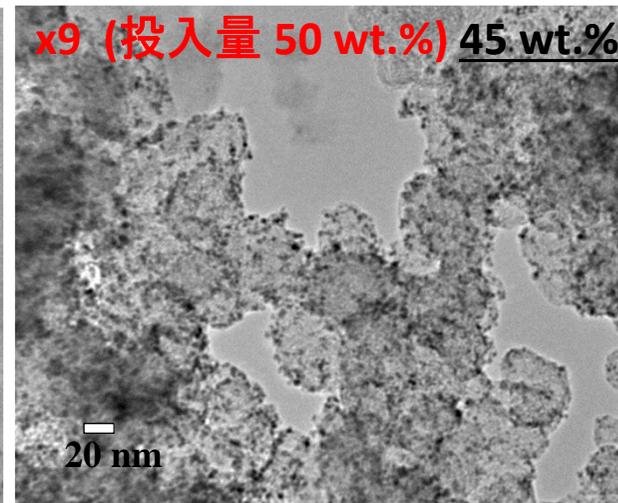
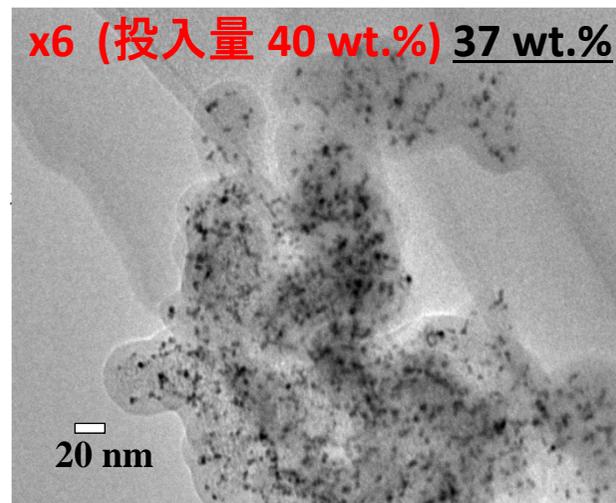
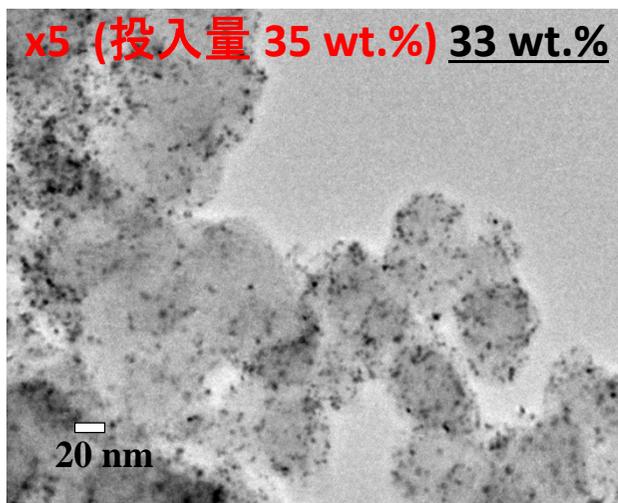
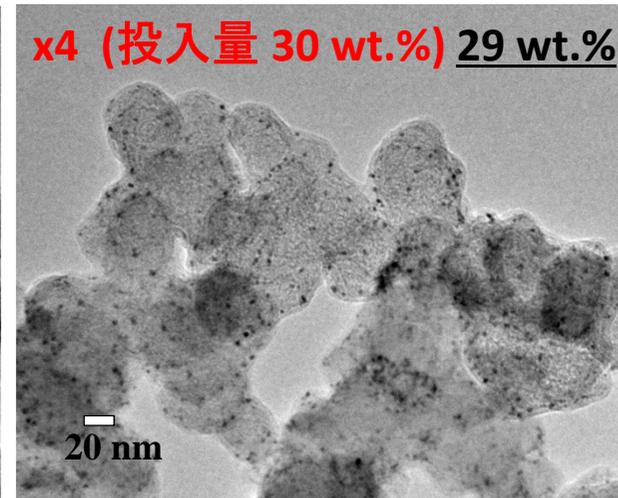
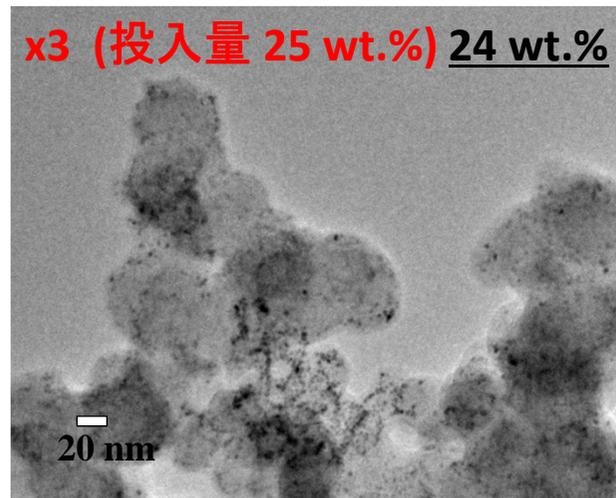
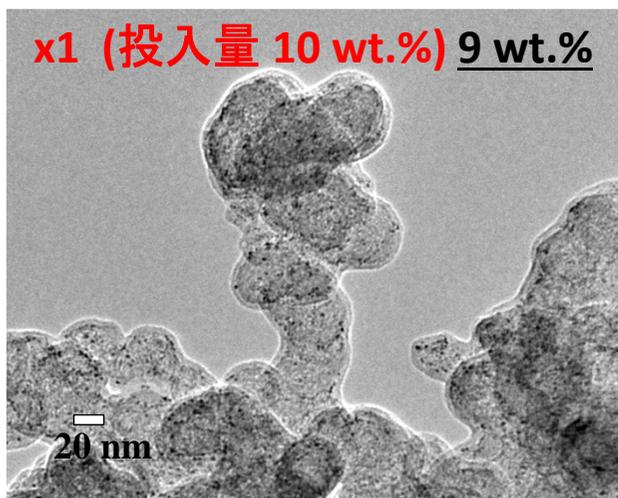
構造評価

- TEM
- ICP-AES



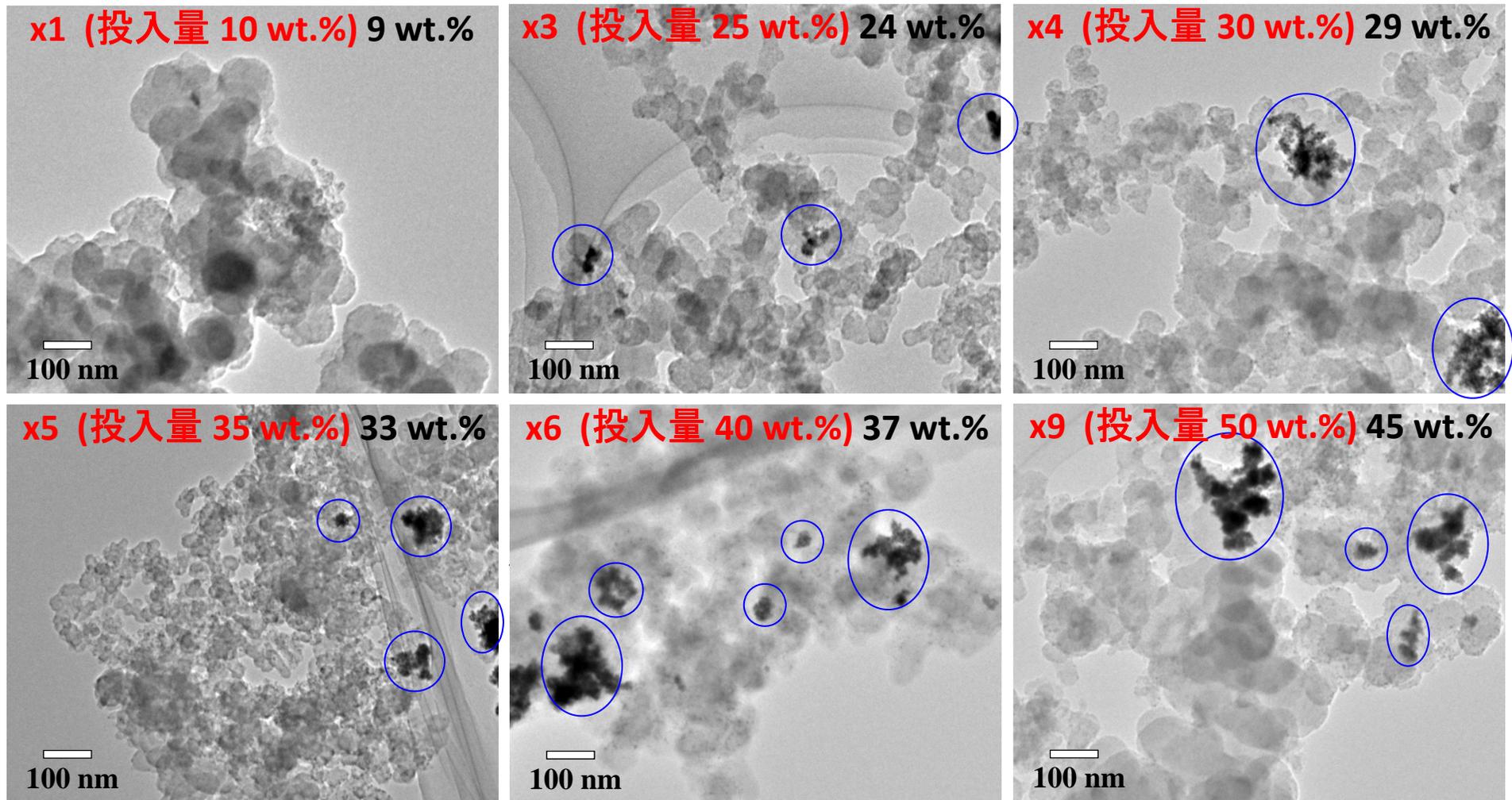
カーボン担持PtRuナノ粒子
(PtRu/C)

3. 結果A ~TEM・ICP-AES-中倍率 (金属イオン濃度UP)~



金属イオン濃度の増加により、担持金属量が明らかに増加している。
(金属イオン濃度の増加のみで、担持量増加に成功している)

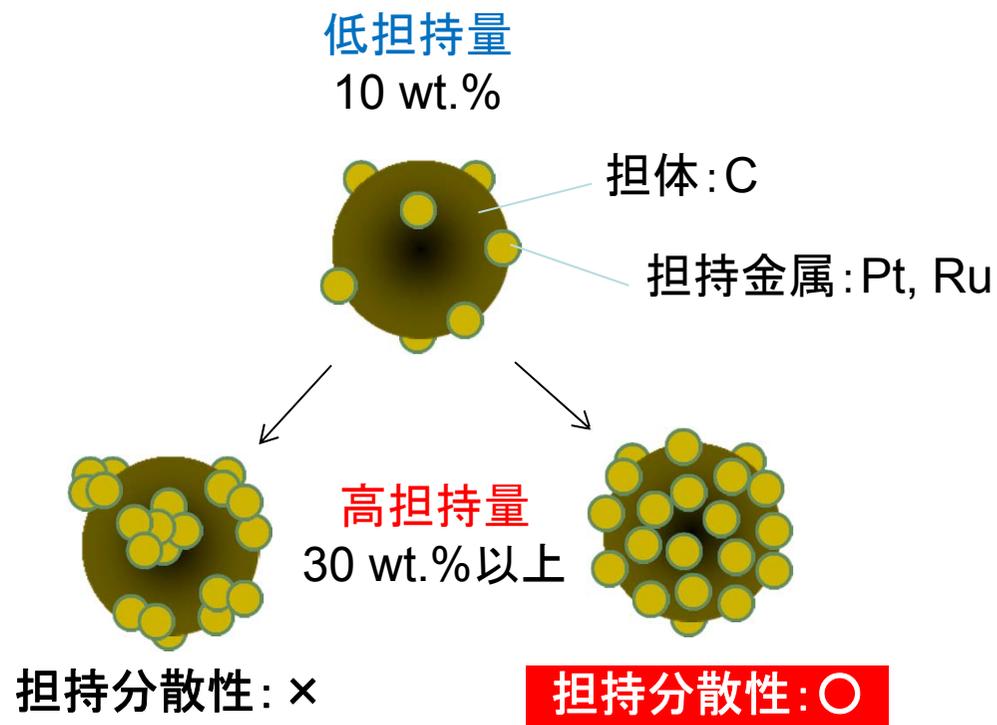
3. 結果A ~TEM・ICP-AES-低倍率 (金属イオン濃度UP)~



- ・基準である投入量10 wt.%の場合のみ、凝集体が見られない。
- ・投入量25 wt.%の時点で、既に50 nm以下の凝集体が見られる。
- ・投入量30 wt.%以上では、いずれも50 nm以上の凝集体が見られる。

3. 目的の再設定

目的：高担持量の触媒ナノ粒子を合成する
(金属ナノ粒子を担体上に**高分散・高担持**させる)



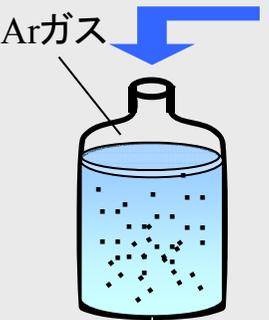
$$* \text{担持量 [wt.\%]} = \frac{\text{担持金属重量 [g]}}{\text{担体重量 [g]} + \text{担持金属重量 [g]}} \times 100$$

本日の流れ

1. 電子線法で得られる燃料電池触媒の紹介
2. 電子線法の特徴(現状と課題)
3. 電子線法の改良A
(電子線法による高担持触媒ナノ粒子の合成)
4. 電子線法の改良B, C, D
(電子線法による高分散・高担持触媒ナノ粒子の合成)
5. まとめ・今後の方針

4. 実験条件B ~合成手順B(微粒子化剤の添加)~

~溶液準備~

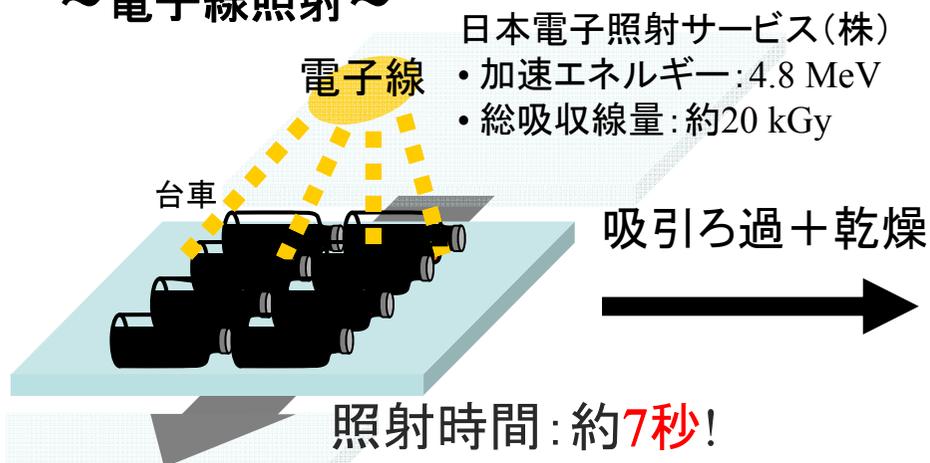


Arガス
バイアル瓶

溶媒 ✓ 超純水 [約50 ml]	還元補助剤 ✓ 2-プロパノール [1 vol.%]
担体 ✓ カーボン (Vulcan XC-72R)	錯化剤 ✓ DL-酒石酸 [6.0 mM]
貴金属イオン水溶液 ✓ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ✓ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=1~3)	微粒子化剤* ✓ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ・Px1/12 (0.5 mM) ・Px1/4 (1.5 mM) ・Px1/2 (3.0 mM)

Pt : Ru = 50 : 50
 計 6.0 mM
 金属担持量 40 wt.%

~電子線照射~



日本電子照射サービス(株)
 ・加速エネルギー: 4.8 MeV
 ・総吸収線量: 約20 kGy

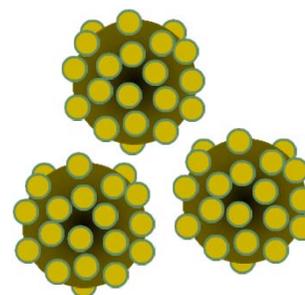
~キャラクタリゼーション~

構造評価

- ・TEM
- ・ICP-AES

活性評価

- ・LSV

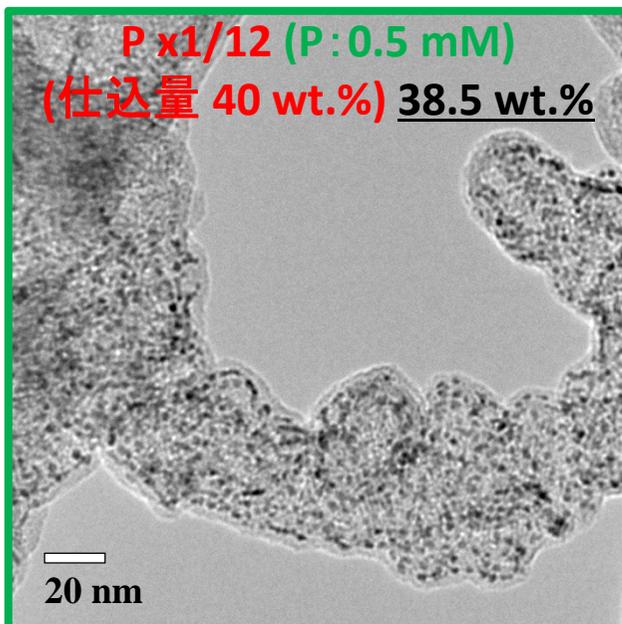


カーボン担持PtRuナノ粒子
(PtRu/C)

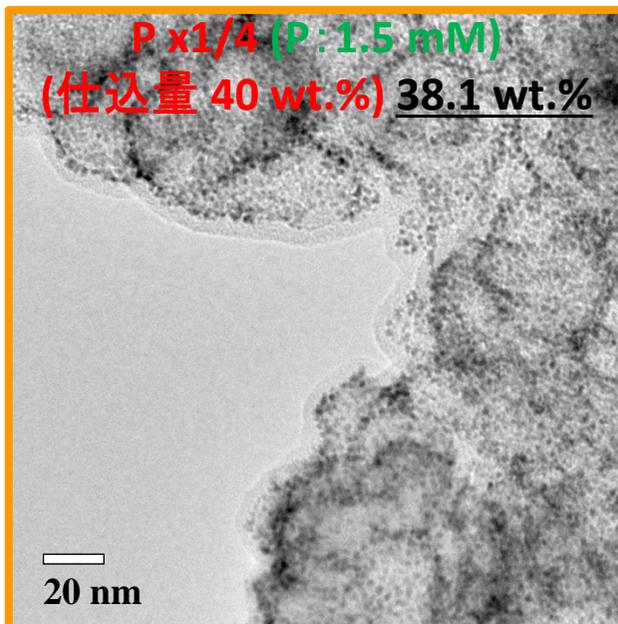
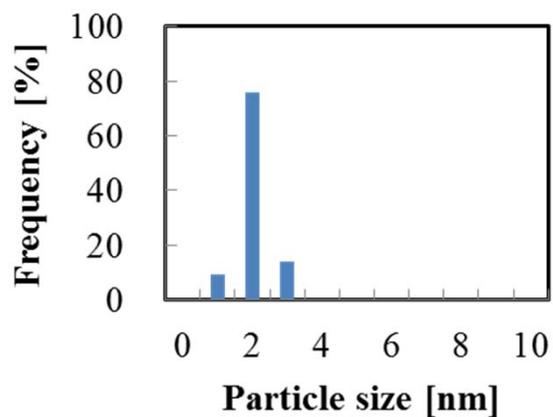
* H. Dimon and Y. Kurobe, *Catalysis Today* 111 (2006) 182-187.

4. 結果B

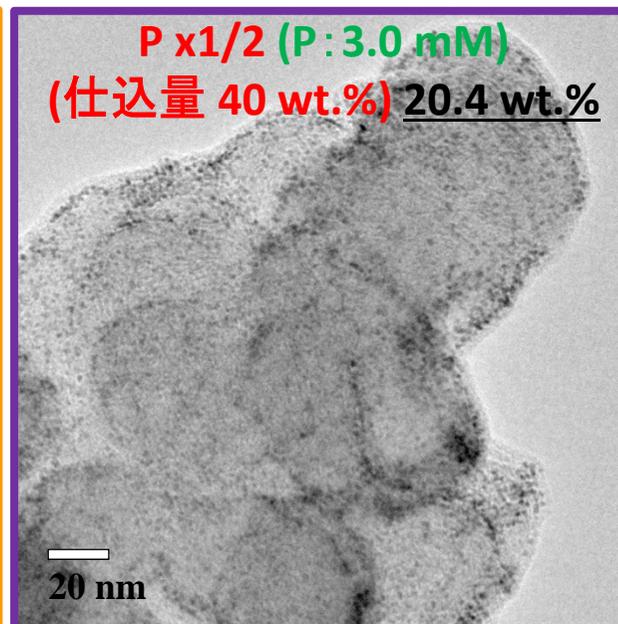
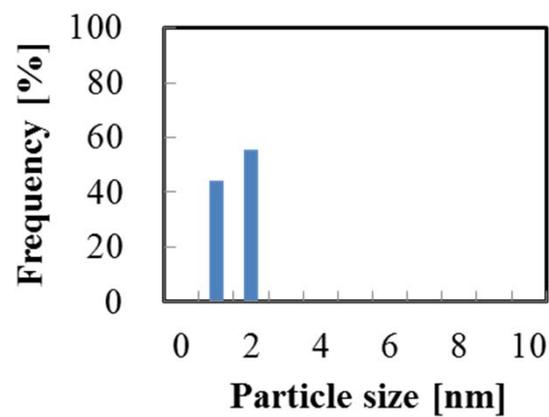
～TEM・ICP-AES（微粒子化剤の添加）～



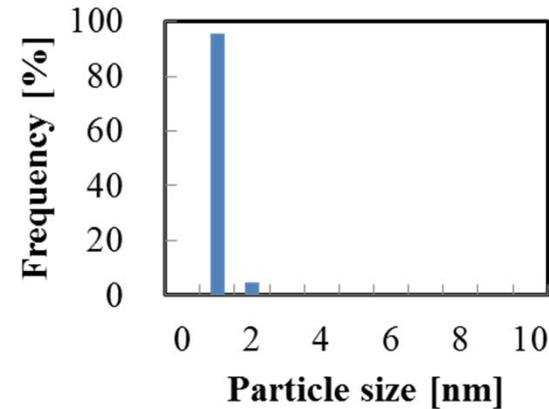
平均粒径: 2.1 nm



平均粒径: 1.7 nm



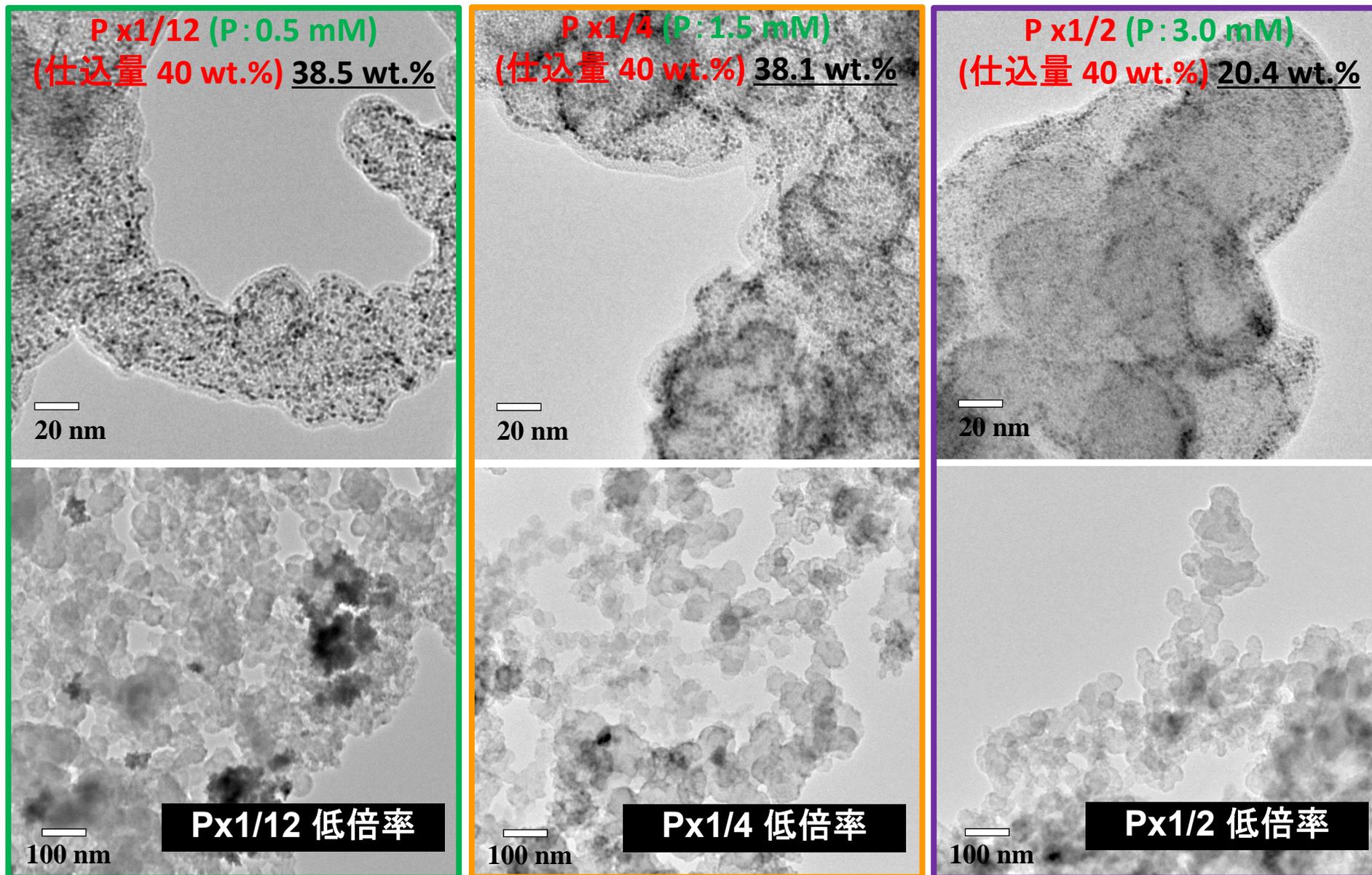
平均粒径: 1.5 nm



ホスフィン酸ナトリウム(P出発原料)の添加により、担持金属粒子が微細化している。 11/33

4. 結果B

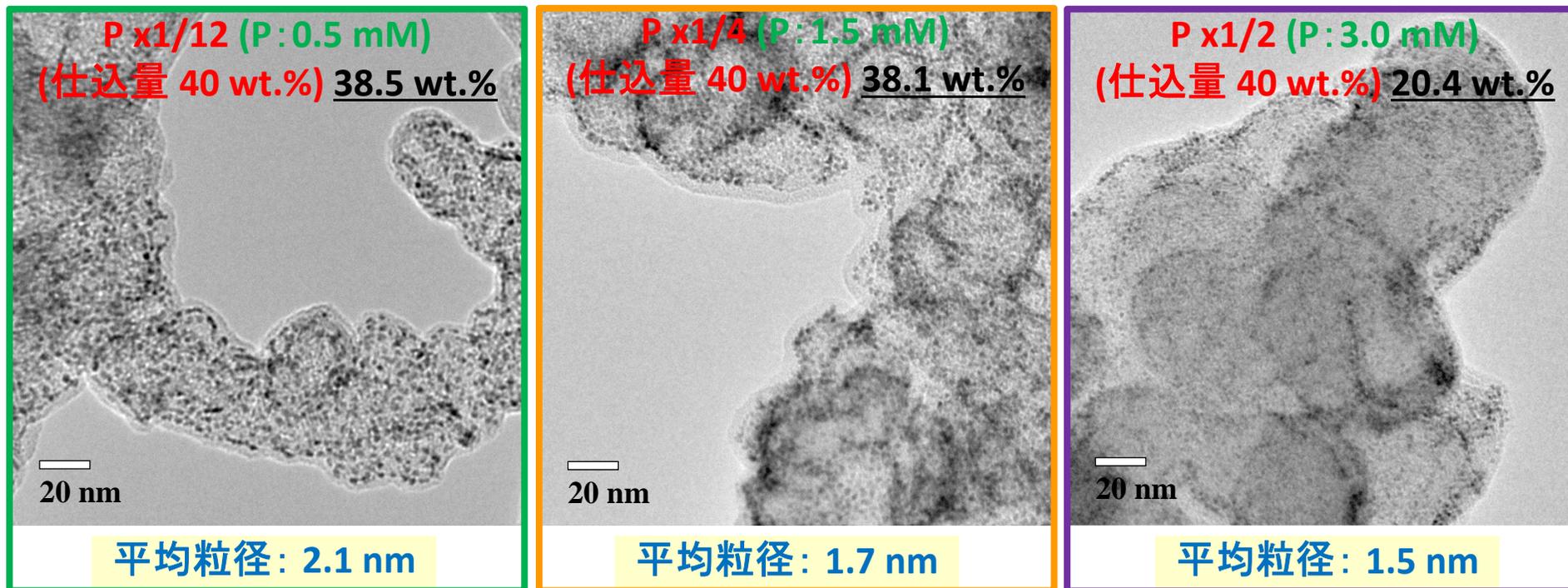
～TEM・ICP-AES (微粒子化剤の添加)～



ホスフィン酸ナトリウム(P出発原料)の添加により、担持分散性も改善されている。12/33

4. 結果B

～TEM・ICP-AES（微粒子化剤の添加）～



微粒子化剤の添加は、金属粒子を高分散・高担持させる上で非常に有効である！

Sample ID	Pt量[mg]	Ru量[mg]	C量[mg]	担持量[wt.%]	Pt : Ru
P x1/12 (40 wt.%)	29.3	12.4	66.6	38.5	55 : 45
P x1/4 (40 wt.%)	28.9	12.1	66.6	38.1	55 : 45
P x1/2 (40 wt.%)	9.3	7.7	66.6	20.4	39 : 61
投入量	29.3	15.2	66.6	40.0	50 : 50

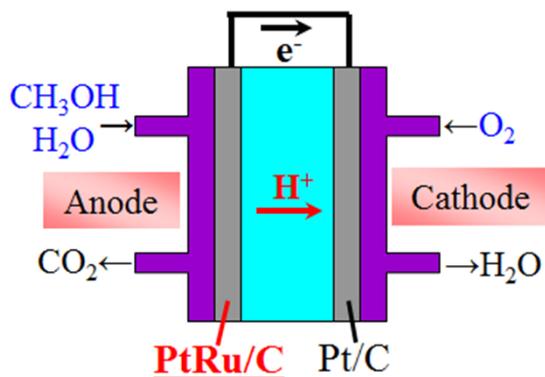
* 微粒子化剤を添加し過ぎると担持量が減少してしまうので、
微粒子化剤の添加量には注意が必要である。

評価方法

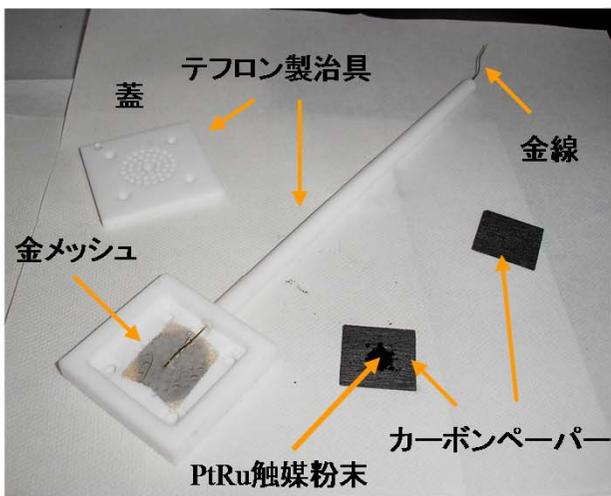
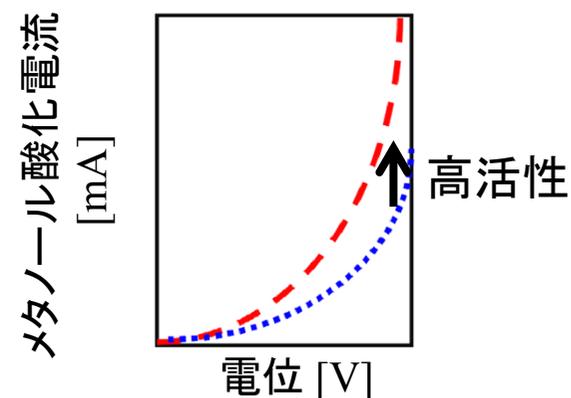
触媒活性測定装置



→メタノール酸化電流を測定するために、電気化学測定(LSV)を行った。

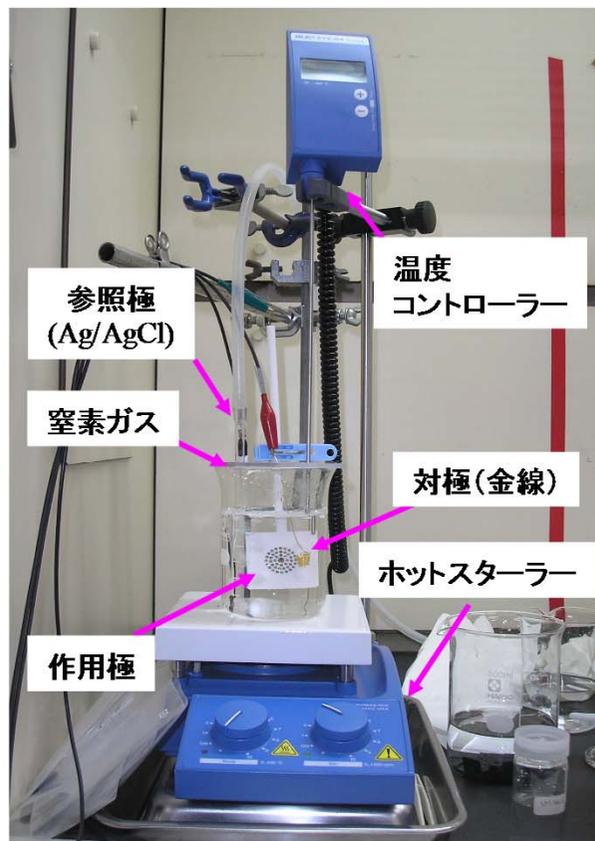


電流がたくさん流れる → 優れた触媒である



粉末触媒をカーボンペーパーに挟み、金メッシュと金線に接触させテフロン製治具で密着させる

触媒活性測定用作用極



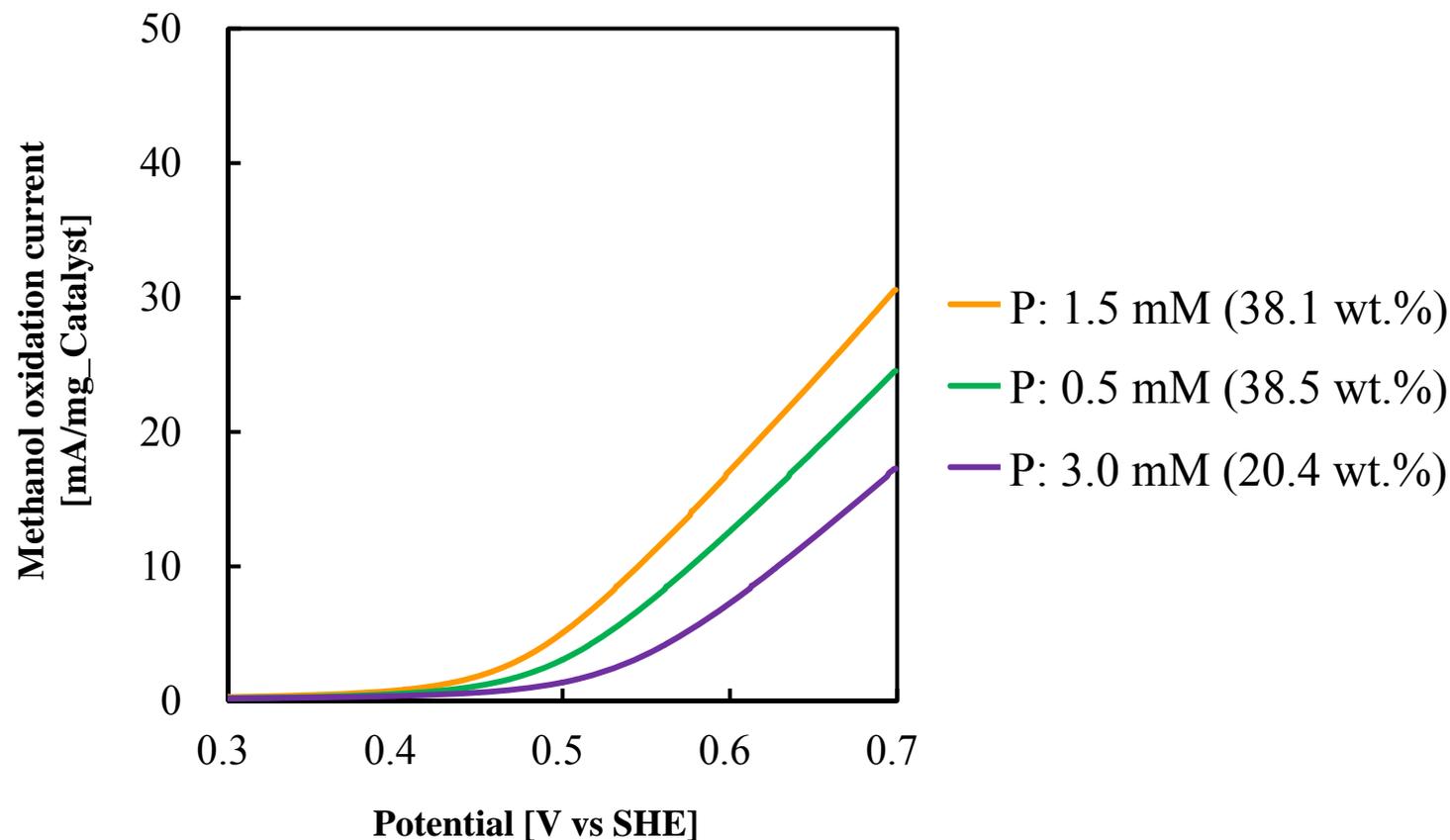
触媒活性測定の様子

メタノール酸化電流により触媒活性を評価

電流: 大
↓
反応: 速
↓
活性: 高

4. 結果B

～LSV(微粒子化剤の添加)～

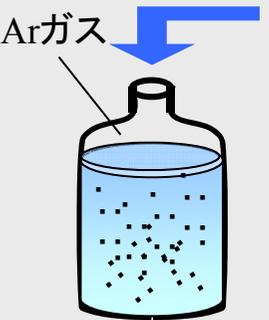


粒径効果により(粒径が小さくなったので)触媒活性が高くなった。

→ 高分散・高担持の触媒ナノ粒子を合成することが重要である。

4. 実験条件C ～合成手順C(担体カーボン量down)～

～溶液準備～

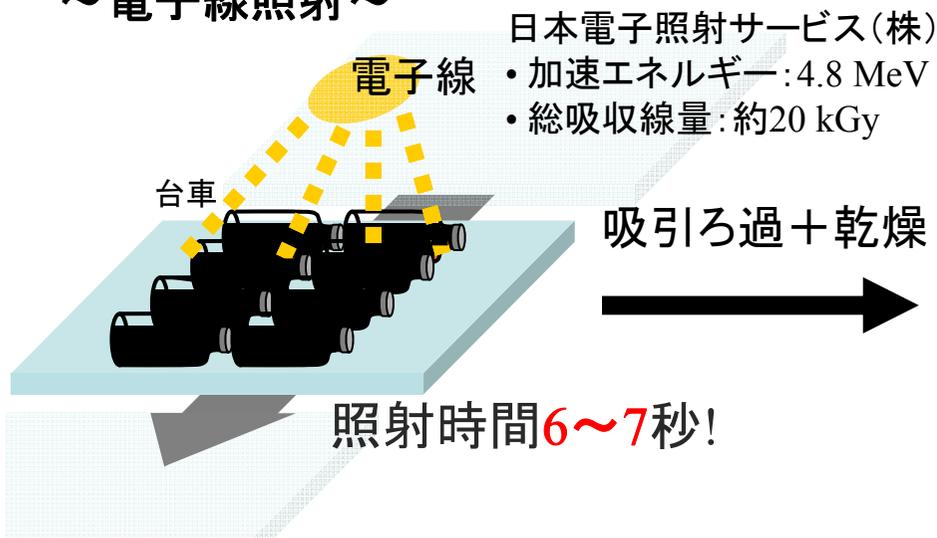


Arガス
バイアル瓶

溶媒 ✓ 超純水[約50 ml]	還元補助剤 ✓ 2-プロパノール[1 vol.%]
担体 ✓ カーボン(Vulcan XC-72R) C1/1, C1/2, C1/4	錯化剤 ✓ DL-酒石酸 金属イオン x3
貴金属イオン水溶液 ✓ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ✓ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=1~3)	微粒子化剤 ✓ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 金属イオン x1/4

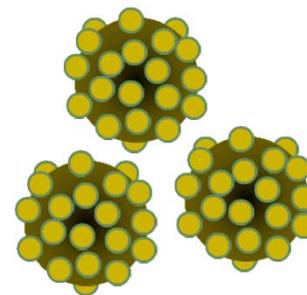
Pt : Ru = 50 : 50
 計 0.75~3.0 mM
 金属担持量 40 wt.%

～電子線照射～



～キャラクタリゼーション～

- 構造評価
- ・TEM
 - ・ICP-AES
- 活性評価
- ・LSV



カーボン担持PtRuナノ粒子
(PtRu/C)

4. 実験条件C ～出発原料水溶液レシピC(担体カーボン量down) ～

○レシピの固定

- ・Pt, Ru二元系0.5 mMずつを基準として金属イオン濃度を6倍(担持量:40 wt.%)
- ・錯化剤あり(DL-酒石酸) * 合計金属イオン濃度の3倍に固定
- ・微粒子化剤あり(ホスフィン酸ナトリウムあり) * 合計金属イオン濃度の1/4倍に固定
- ・pH調整(酸性状態 pH=3)
- ・Arガス置換あり
- ・担体カーボン量を3段階(C1/1, C1/2, C1/4)

○調合日・吸引ろ過日の固定

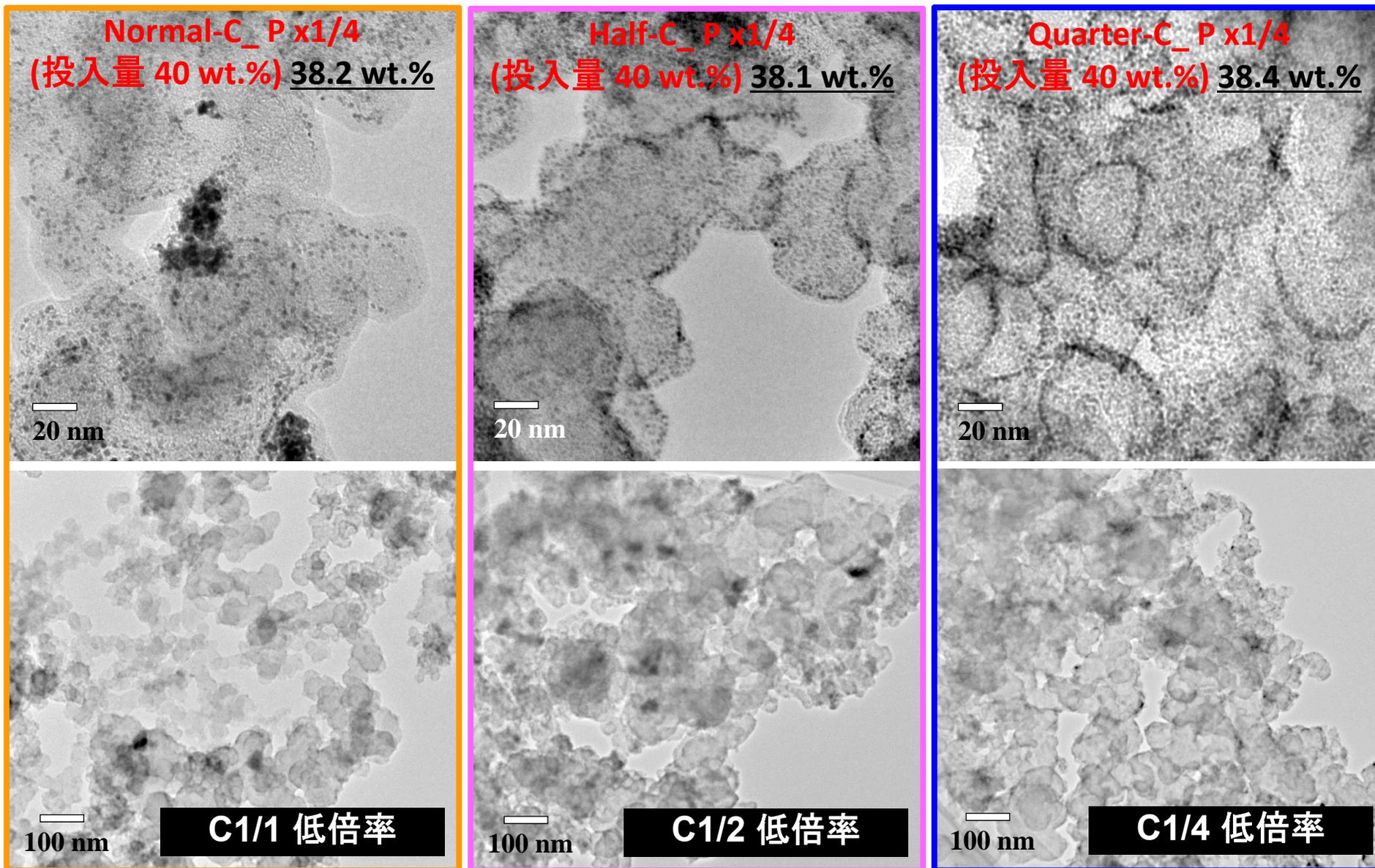
- ・全て2日前に同時に調合、全て照射してから3日後に吸引ろ過。

○保管条件の固定

- ・照射前後(調合～吸引ろ過)の保管温度を固定(恒温器使用:20°C)

4. 結果C

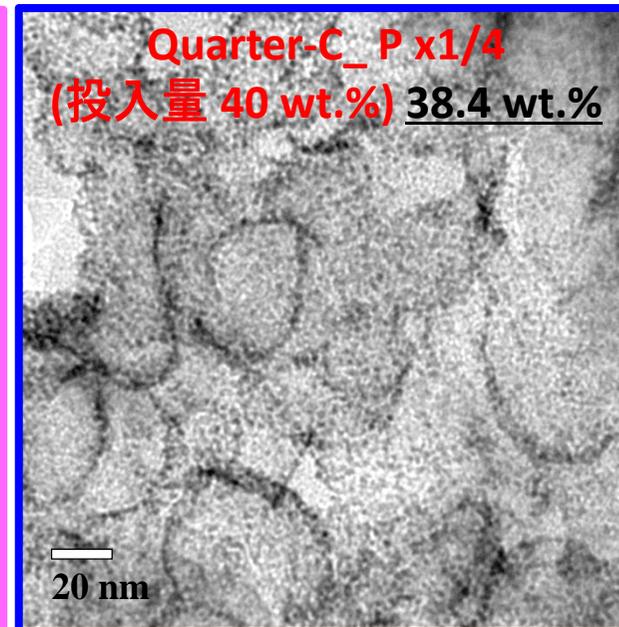
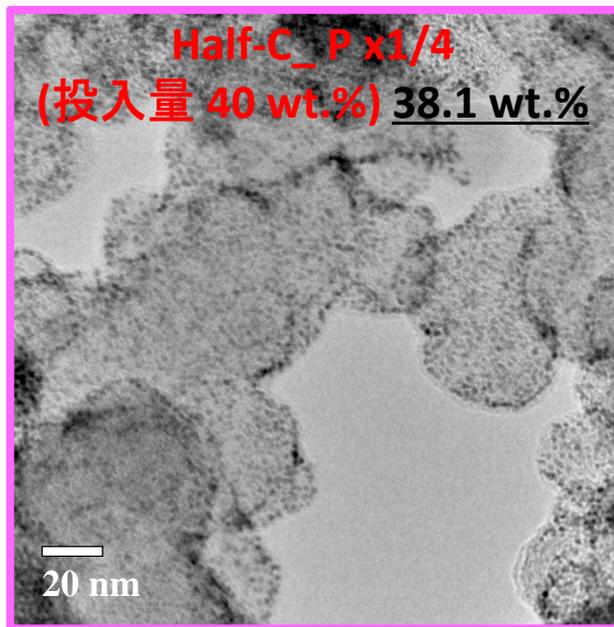
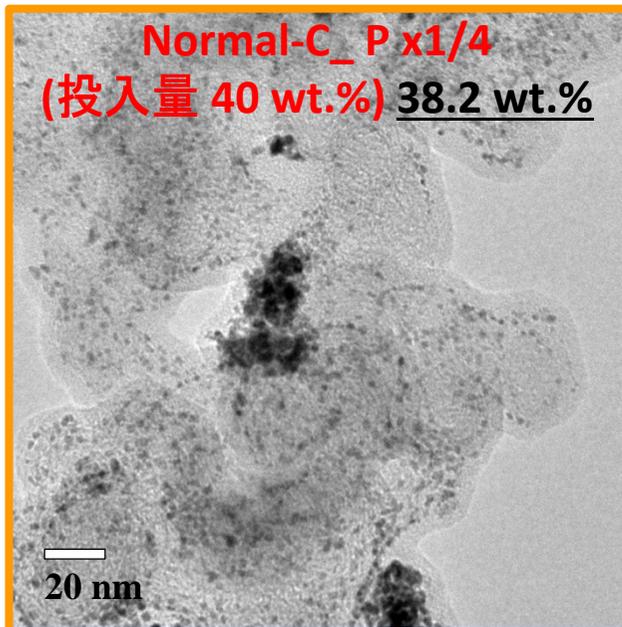
～TEM・ICP-AES（担体カーボン濃度down）～



投入する担体カーボン量の減少により、凝集体がさらに減少している。

4. 結果C

～TEM・ICP-AES（担体カーボン濃度down）～

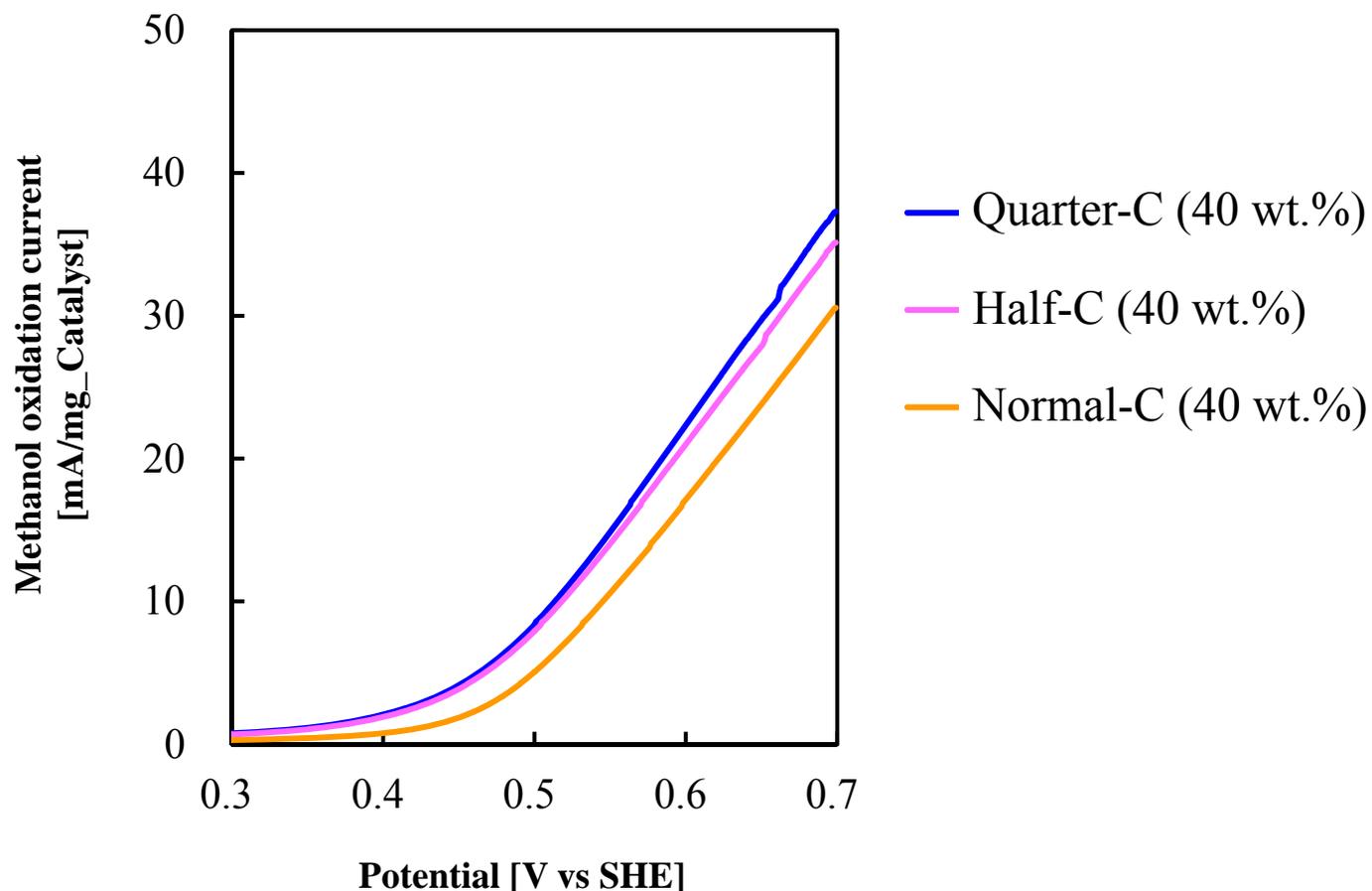


Sample ID	Pt量[mg]	Ru量[mg]	C量[mg]	担持量[wt.%]	Pt : Ru
Normal-C (40 wt.%)	28.8	12.4	66.6	38.2	55 : 45
Half-C (40 wt.%)	13.9	6.6	33.3	38.1	52 : 48
Quarter-C (40 wt.%)	7.0	3.4	16.7	38.4	52 : 48

- ・担体カーボン量を減少させても、担持量に影響はない（全て38 wt.%以上）。
- ・担体カーボン量の減少にともない、投入する金属イオン濃度も減少したため、Ruの還元量が増え、Pt : Ruの比率が50 : 50に近づいている。

4. 結果C

～LSV(担体カーボン量down)～



担体カーボン量を減らすと、メタノール酸化活性が増加している

4. 実験条件D ~出発原料水溶液レシピE(容器の変更)~

○レシピの固定

- ・全て同条件で、容器のみ変更

○調合日・吸引ろ過日の固定

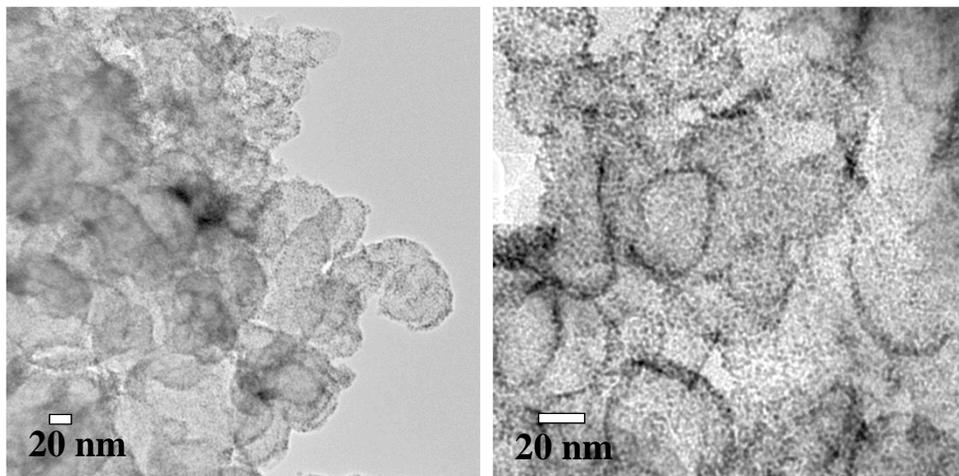
- ・全て2日前に同時に調合、
全て照射してから3日後に吸引ろ過。

○保管条件の固定

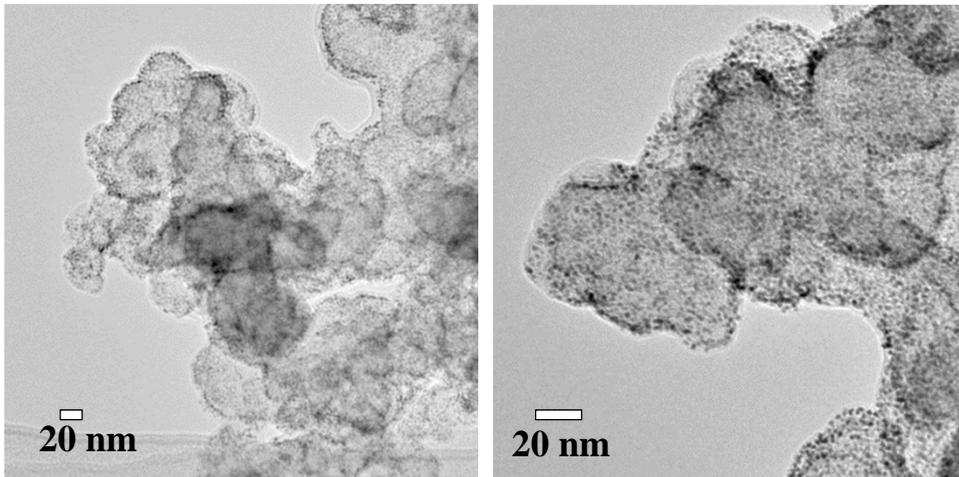
- ・照射前後(調合~吸引ろ過)の保管温度を固定(恒温器使用:20°C)



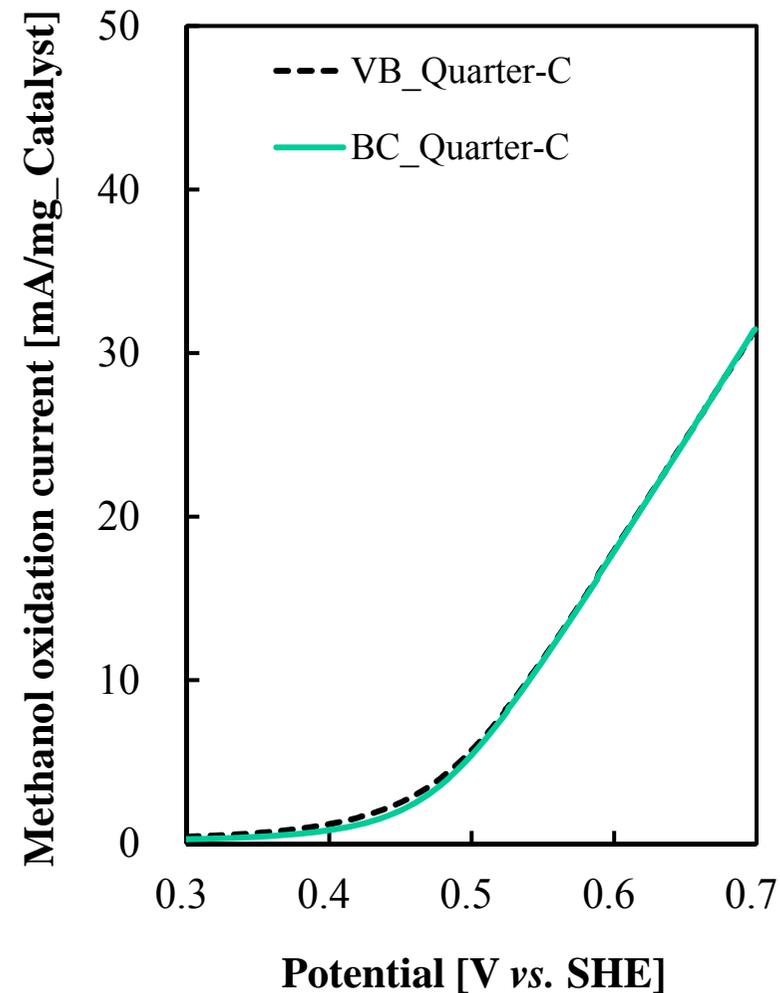
4. 結果D ~TEM・ICP-AES・LSV (容器の変更)~



バイアル瓶で合成したPtRu/CのTEM像 (38.4 wt.%)



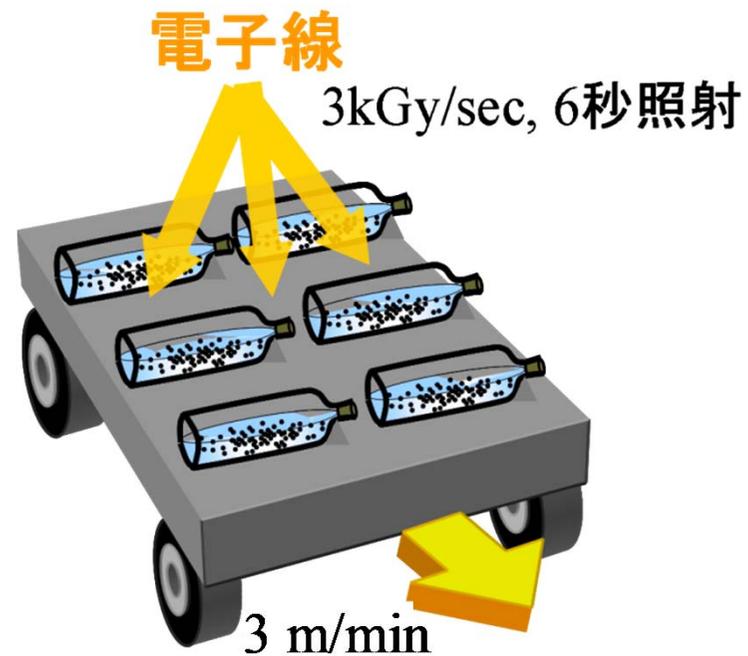
大容器で合成したPtRu/CのTEM像 (38.0 wt.%)



- ・大容器で合成しても、高分散・高担持PtRu/C触媒を合成できている。
- ・大容器で合成しても、PtRu/C触媒のメタノール酸化活性はほとんど変わらない。 22/33

4. 結果D

～大量合成の様子～



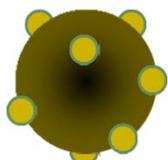
$320 \text{ mg} \times 35 \text{ 本/台} = 11200 \text{ mg} \rightarrow 11.2 \text{ g/台}$

グラムオーダーの触媒を容易に得られる！

結論(まとめ)

●高分散・高担持PtRu/C触媒ナノ粒子の大量合成に成功した。

高分散
低担持量

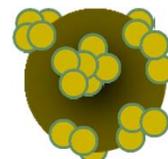


✓ 金属イオン濃度UP

→ 担持量: ◎

→ 担持分散性: ×

低分散
高担持量



✓ 微粒子化剤濃度UP

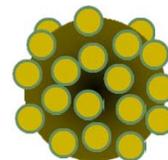
→ 担持分散性: ◎

✓ 担体カーボン濃度down

→ 担持量: ◎

→ 担持分散性: ◎

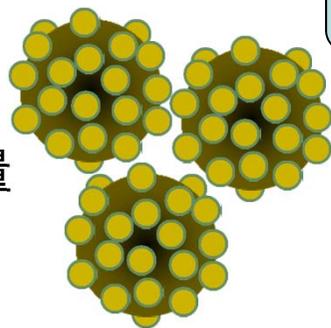
高分散
高担持量



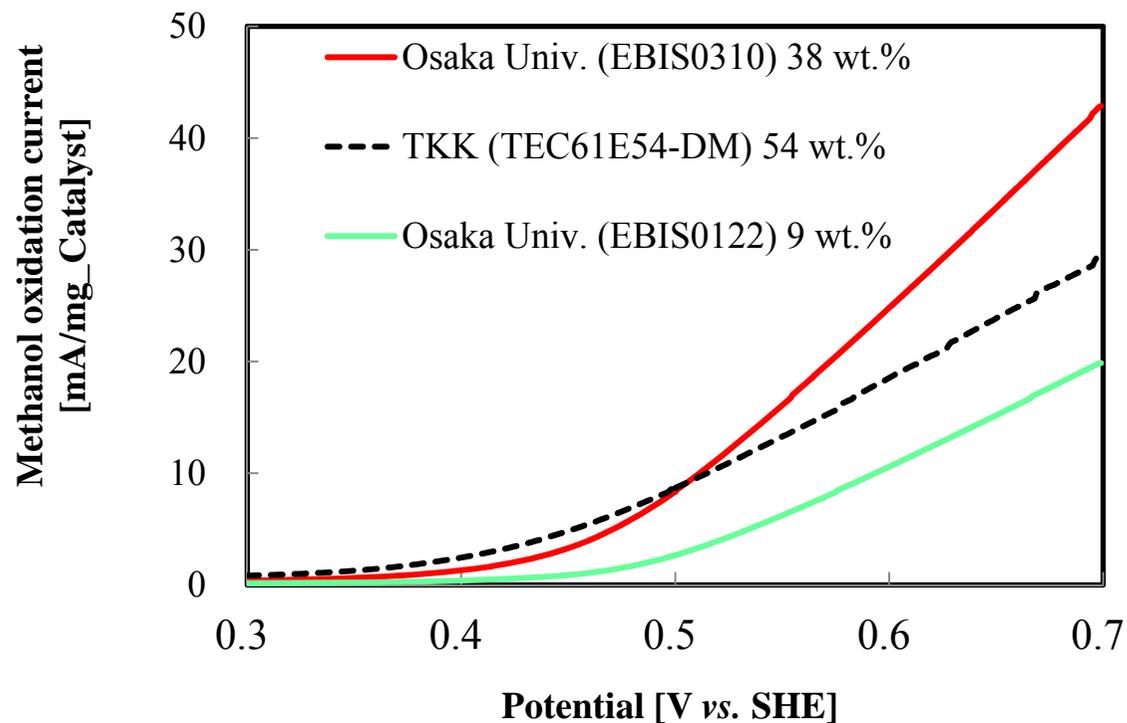
✓ 容器サイズUP

→ 収率: ◎

高分散
高担持量
高収率



触媒総重量(Catalyst)で規格化



- ✓ 担持量増加により、触媒活性が高くなっている。
- ✓ 高電位側では、市販触媒よりも高い触媒活性を示している。
- ✓ 低電位側では、市販触媒よりも触媒活性が低くなっている。

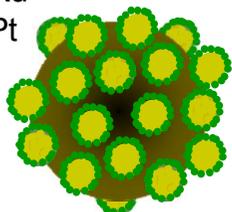


さらに活性を高めるためには...

今後の研究方針

● 高分散・高担持・高合金化率(粒子全体)のPtRu/C触媒を開発する。

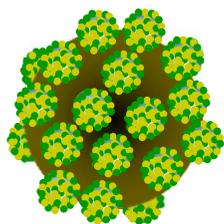
● Ru
● Pt



高分散
高担持量
低合金化率

✓ Approach 1

- ・高分散・高担持を維持しつつ合金化UP
- ・金属イオン濃度をさらにdown
- ・低pHでも使える錯化剤の探索



高分散
高担持量
高合金化率
(粒子全体)

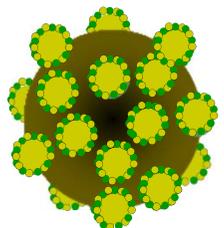
✓ Approach 2

- ・合金化率を優先し、担持量を徐々にUP

✓ Approach 3

- ・後処理(熱処理)により合金化率UP

● 高分散・高担持・高合金化率(表面のみ)のPtRu/C触媒を開発する。



高分散
高担持量
高合金化率
(表面のみ)

✓ Approach 4

- ・PtRu比を変え、表面の合金化率のみUP

● さらに高担持(50 wt.%以上)のPtRu/C触媒を開発する。

✓ Approach 5

- ・PtRu金属イオン濃度の再調整

ご清聴ありがとうございました。

大久保 雄司