

高表面積ナノ白金担持活性炭の製造

高温高压流体技術研究所
陳 再華

【緒 言】

近年、固体高分子形燃料電池（PEFC）の実用化が期待され、高性能触媒である白金炭素複合材料が電極材料として注目されている。また、燃料電池システムにおける水素貯蔵・供給システムには、白金炭素複合材料は脱水素触媒として不可欠である。しかし、カソードにおける酸素還元反応速度が遅いため、現在、多量の白金を炭素に担持した触媒が用いられている。これがコスト高となり、PEFCの実用化に大きな障壁となっている。電極触媒の白金量を低減させるため、また、脱水素効率を向上させるため、その触媒の活性を高めることが重要視される。演者らは高表面積の活性炭の持つ高い吸着能力が白金の触媒活性を高めるものと考え、高表面積活性炭を用いるナノ白金活性炭複合材料（Pt/Ac）の調製に関する基礎研究を実施した。本研究では、比表面積（SSA） $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、粒径 5nm 以下の白金を10%担持した活性炭を調製することを目標とした。

【実 験】

0.27g の塩化白金酸を所定量の溶媒に溶かして、活性炭（MSC30、比表面積： $3200\text{m}^2/\text{g}$ 、関西熱化学） 1g を入れて均一に混ぜ、 30min 間減圧処理した。混合物をオートクレーブ内に設置した後、攪拌しながら超臨界 CO_2 （sc CO_2 ）で吸着処理を行った。処理物をマイクロ波（MW）照射、あるいは超臨界中で熱分解させて、10wt%白金を担持した活性炭が得られた。次いで、調製条件、すなわち、溶媒の選択、sc CO_2 の温度、圧力、保持時間、最適な熱分解温度・時間などについて検討した。得られたPt/Acについて、XRD、SEM、TEM、BET比表面積、細孔分布などを測定した。さらに、ヘキサノールやシクロヘキサンの脱水素実験によって触媒性能を評価した。

【結果及び考察】

重量比で溶質：溶媒は1：60の場合、超臨界 CO_2 中に 100°C 、 25MPa で1時間保持した後、圧力を保ちながら 185°C 、 0min で熱分解して得られたPt/AcのPtの利用率およびPtの粒径と溶媒種類との関係を図1に示す。結果から、アセトン或いはメタノールの場合、白金の利用率は97%以上、粒径は 5nm 以下であった。なお、Pt/AcのTEM写真(図2)からも、 5nm 以下の均一粒子が分散していることが分った。

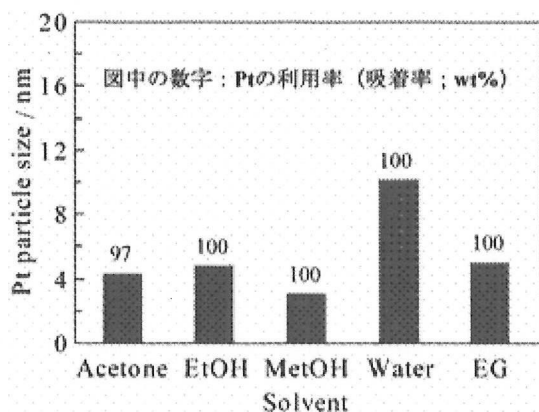


図1 溶媒の影響

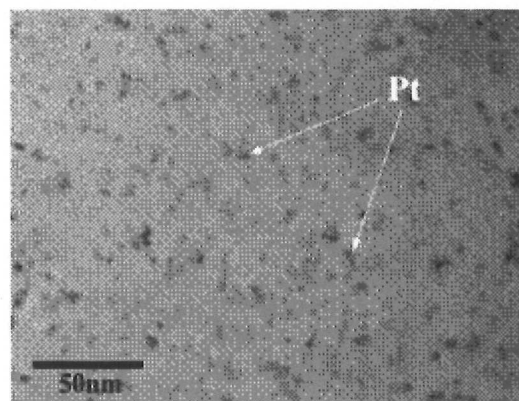


図2 Pt/Ac の TEM 写真 (Pt 10wt%)

Pt/Ac中の白金の粒径とscCO₂の温度（25MPaで）、圧力（100℃で）との関係をまとめて表1a、表1bに示す。CO₂の圧力の影響が少ないが、温度の影響が見られた。超臨界吸着処理の最適条件は100℃、25MPaであることが認められた。

表 1a 吸着温度の影響(25MPa)

温度/℃	60	80	100	120	140
Pt粒径/nm	5.5	4.8	4.3	5.5	7.3

表 1b 吸着圧力の影響(100℃)

圧力/MPa	10	15	20	25
Pt粒径/nm	5.6	5.7	4.7	4.3

溶媒はアセトンを用いて、溶質：溶媒は重量比で1：5の場合、scCO₂中に100℃、25MPaで1時間保持した後、乾燥してマイクロ波照射により熱分解を行ったPt/AcのPt粒径と熱分解温度（10minで）、時間（185℃で）との関係を表2a、表2bに示す。結果から、マイクロ波熱分解の場合、185℃で、1min以内が最適条件であった。

表 2a MW 熱分解温度の影響(10min)

温度/℃	185	250	350	450
Pt粒径/nm	5.6	5.8	6.7	8.0

表 2b MW 熱分解時間の影響(185℃)

時間/min	1	5	10
Pt粒径/nm	5.6	5.7	4.7

白金担持前後の活性炭の細孔分布を図3に示し、比表面積や細孔体積の結果を表3に示す。細孔径が1.5~3.5nmにわたって細孔容積が減少しており、白金粒子がこの範囲で活性炭の微細孔内部にも担持されているものと考えている。一方、Pt/Acの触媒性能をシクロヘキサンの脱水素実験で調べた結果を図4に示す。本研究で得られたPt/Acは市販品より優れた触媒性能を持っていることを認めた。

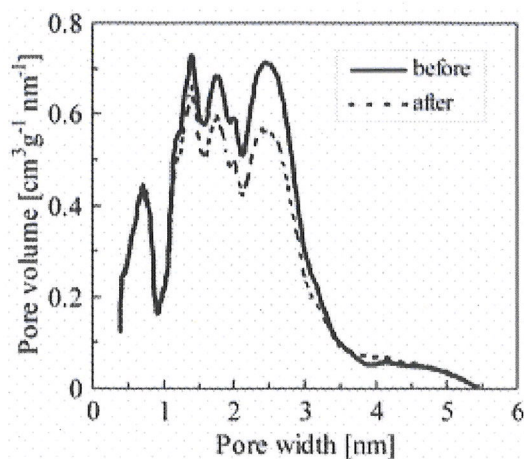


表 3 Pt 担持前後の活性炭の変化

	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Ac	3260	1.61
Pt/Ac	2680	1.35

図 3 Pt 担持前後の活性炭の細孔変化

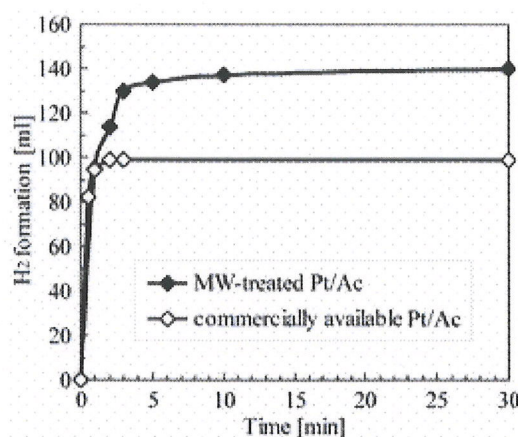


図 4 シクロヘキサンの脱水素結果

【結 論】

超臨界二酸化炭素吸着法及びマイクロ波焼成法を用いてPt/Ac複合物を調製した結果、白金化合物の利用率は97%以上に達した。また、5nm以下の白金粒子が均一に担持した活性炭複合体が得られた。シクロヘキサンの脱水素結果、市販品より優れた触媒性能を示した。