

ナノ粒子担体作製技術に関する研究

電子技術課 坂井雄一、本保栄治

1. 緒言

近年、貴金属ナノ粒子材料を中心にさまざまな種類のナノマテリアルが開発されており、酸化物についてもナノ粒子が開発されている。酸化物材料は、機能性電子材料としての側面もあり、貴金属ナノ材料とは異なった応用展開が期待できる。たとえば、酸化物ナノ粒子へ金属ナノ粒子を担持することで、表面積の大きなガスセンサや燃料電池用の触媒としての応用が期待できる。今回、各種酸化物ナノ粒子へのPt微粒子の担持および担体へのシリカコーティング層の形成について検討した。作製した各種担体は燃料電池の触媒としての応用を試みた。

2. 実験方法

酸化物微粒子として平均粒子径が数十nmの市販のCuO、SnO₂、ITO、CeO₂、Ho₂O₃、Bi₂O₃の各微粒子（NanoTek[®]、シーアイ化成）を用いた。塩化白金酸を出発原料としてPtコロイド液を調整し、酸化物微粒子を含浸させたのち、ろ過、洗浄を行い、乾燥した。回収した粉は3%H₂雰囲気200°C1hで還元処理を行なった。作製した担体表面へのシリカ層の形成を目的として、水、有機酸、メタノールの混合液にテトラエトキシシラン(TEOS)、メチルトリエトキシシラン(MTES)、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)を単体もしくは組み合わせて混合し、1hの加水分解処理ののち、担体の含浸処理を行なった。単体の回収、乾燥後、350°C-2hの熱処理を行なった。作製した担体はTEM観察およびXPS、XRD、EPMAによる分析を行った。

作製した担体は、溶媒に分散したのち、カーボンペーパーに塗布、乾燥することで、燃料電池用の触媒付きのガス拡散層とした。比較試料として、市販のPt担持カーボン粉末(C-Pt)とNafion[®]溶液、溶剤、水からペーストを調整し、カーボンペーパーに塗布、乾燥することで、触媒付きのガス拡散層を作製した。Pt量はいずれも0.6mg/cm²とし、作製した試料は、市販の固体高分子形燃料電池の簡易セルのカソードに組み込み、電気特性を測定した。

3. 実験結果

各種酸化物をPtコロイド液への含浸し、Pt微粒子を担持させ、200°Cで還元処理した試料のTEM観察結果を図1に示す。CuO、Bi₂O₃は還元処理の熱により酸化物微粒子およびPt微粒子が凝集した。他の酸化物では担持Ptや酸化物の凝集は見られず、均一にPt微粒子が担持され

たままであった。担持されたPtの粒子径は、ITO、SnO₂、CeO₂上に担持されたものは数~5nm程度であった一方で、Ho₂O₃上に担持されたものは2から3nm程度と比較的小さな粒子となった。いずれの試料もXRDから求めたPtの結晶子サイズは2-3nmであった。凝集の起こらなかったPt担持ITO、SnO₂、CeO₂、Ho₂O₃のそれぞれの粉末試料についてEPMAによりPt量を評価したところ、仕込み組成でPt量20wt%に対して、いずれも18~19wt%程度であった。

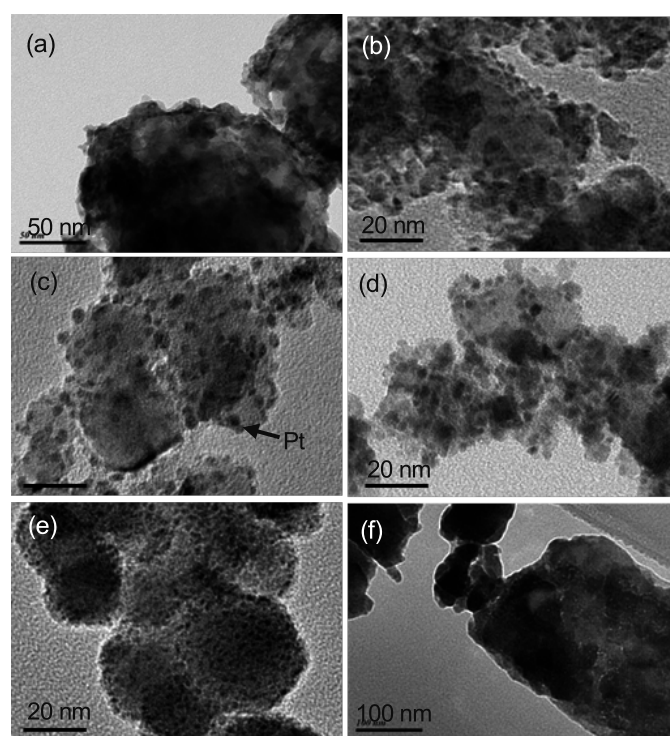


Fig. 1 TEM images of Pt loaded oxides prepared using (a) CuO, (b) ITO, (c) SnO₂, (d) CeO₂, (e) Ho₂O₃, and (f) Bi₂O₃

Table I Open circuit potential (OCP) of prepared cell

Sample	SnO ₂	ITO	CeO ₂	Ho ₂ O ₃	C-Pt
OCP (V)	0.82	0.88	0.55	0.56	0.94

還元処理工程においても凝集が起こらなかった、Pt担持SnO₂、ITO、CeO₂、Ho₂O₃をそれぞれ触媒とした燃料電池の電気特性を測定した。開放電圧測定結果を表1に示す。ITO微粒子を用いた担体の開放電圧が最も高い値を示した。

開放電圧が最も高い値を示したPt担持ITO微粒子について、シリカコート層の形成手法について検討した。

TEOS、MTES、PhTES、TEOS と MTES を併用した液を用いてそれぞれ処理を行なったところ、MTES と TEOS を併用したときに担体表面にコート層の形成が可能であった。このときの TEM 像を図 2 に示す。担体表面に一樣に約 5nm の層が形成されていることを確認できた。得られた担体について XPS による分析を行い、 Si_{2p} ピークに対して波形分離処理を行なった結果、主成分は、 Si_2O_3 と SiO_2 であった。Pt 微粒子の凝集耐性について、熱処理を行なうことで簡易的に評価した。350°C-24h 放置試験前後の担体について TEM 観察を行なったが、コート層の有、無にかかわらず、粒子の凝集は見られず、さらに時間や温度をかけた試験が必要であることがわかった。作製した担体を触媒とした燃料電池の電気特性を測定した。このときの分極曲線を図 3 に示す。コート層なし、コート層ありの触媒を用いた際の開放電圧は、それぞれ、0.88V、0.85V であり、出力電力は、それぞれ、220、130mW であった。コート層による出力の低下が見られたもののコート層を有していても燃料電池が動作することを確認した。比較用の市販の白金担持カーボン触媒を用いた場合の特性には及ばなかったが試作した触媒については Nafion[®] なしで評価していることから、Nafion[®] や導電助剤などを最適化することで特性が向上するものと期待される。燃料電池用途としては Pt 担持 ITO 微粒子が有用であったが、今回作製した各種 Pt 担持酸化物微粒子はガスセンサ材料などとしての利用も可能であり、担体に使用する酸化物の種類によって異なる機能を持たせることも可能と考えられる。

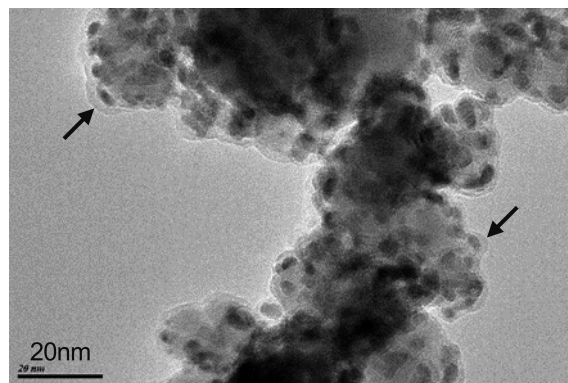


Fig. 2 TEM images of Pt loaded ITO particles with coat layer

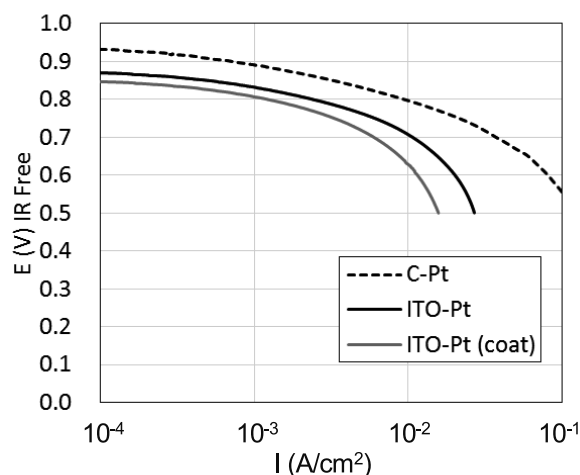


Fig. 3 Polarization curves of prepared cell

参考文献

- 1) 坂井ほか:富山県工業技術センター研究報告 30(2016)94.

キーワード：ナノ粒子、触媒、燃料電池

Preparation of Nanoparticles-loaded Oxides

Toyama Industrial Technology Center; Yuichi SAKAI and Eiji Honbo

Nanoparticles-loaded oxides can be applied to catalysts of gas sensors or polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In this study, Pt nanoparticles-loaded nano-sized oxides with silica coated layer were prepared. And then, the prepared oxides were applied to cathode catalysts of PEFCs. Pt nano-particles were loaded onto nano-sized CuO , SnO_2 , ITO, CeO_2 , Ho_2O_3 , and Bi_2O_3 by using colloidal Pt solution. The dispersion of the loaded Pt-nanoparticles was uniform. Silica layer was prepared on the surface of the prepared Pt-loaded ITO particles by using silane coupling agents. The thickness of silica layer was approximately 5 nm. Prepared Pt nanoparticles-loaded ITO particles with silica layer were applied to cathode catalysts of PEFCs. It was confirmed that the prepared Pt nanoparticles-loaded oxides act as catalysts of PEFCs by measuring polarization curves. Output power of the PEFCs using Pt-loaded oxides with silica layer were lower than that of the PEFCs using Pt-loaded oxides with silica without silica layer.