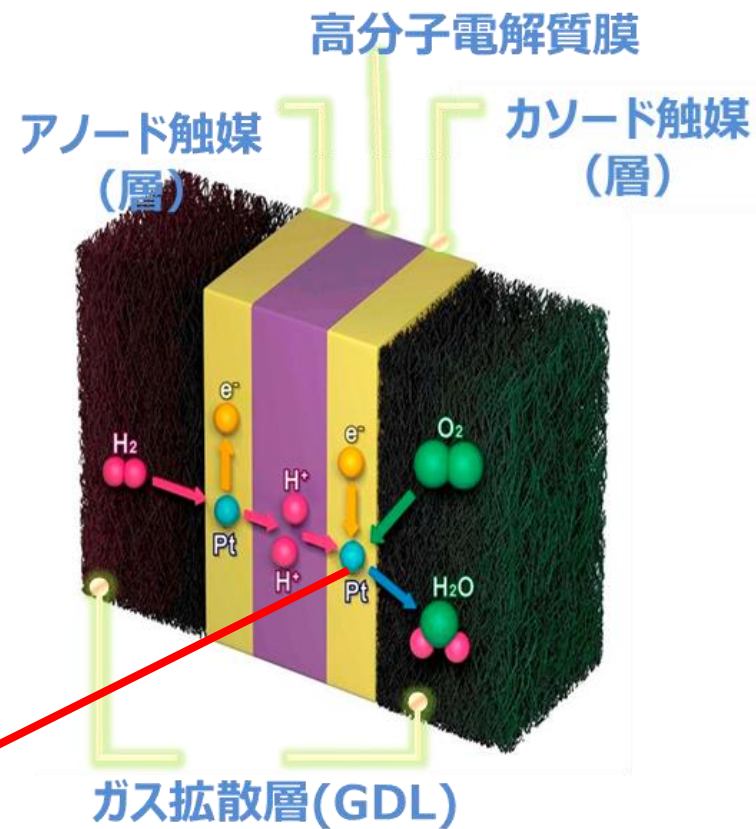
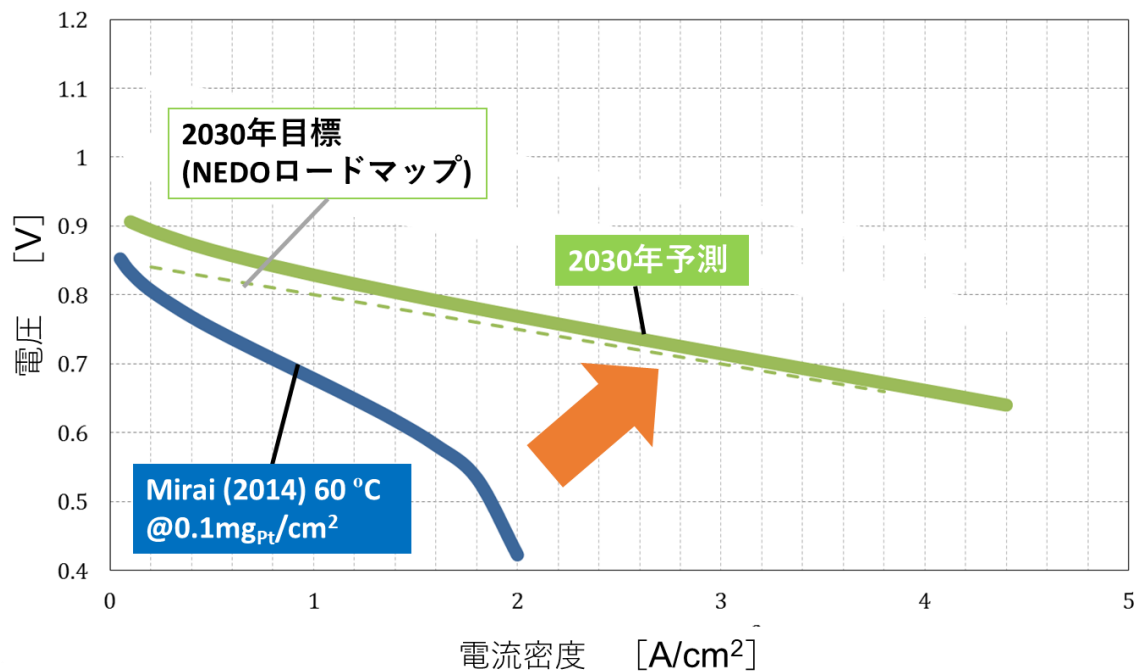


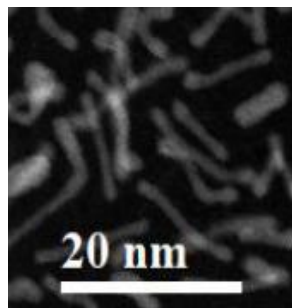
小角X線散乱を用いた白金ナノ粒子形成 過程のその場観察

(株) 豊田中央研究所 ○吉宗 航, 桑木 聡, 草野 巧巳, 松永 拓郎

1. 燃料電池の2030年目標とそのアプローチ



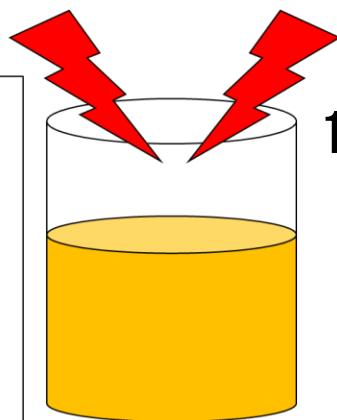
球状ナノ粒子 ⇒ ナノワイヤ



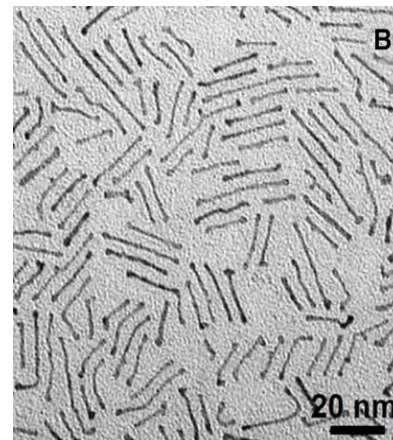
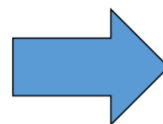
2. Ptナノワイヤの合成プロセス

Oleylamine: 5 cc
 Pt[acac]₂: 10 mg
 Ni[acac]₂: 6.4 mg
 Mo[CO]₆: 3 mg
 CTAC: 32 mg

CTAC: セチルトリメチルアンモニウムクロリド



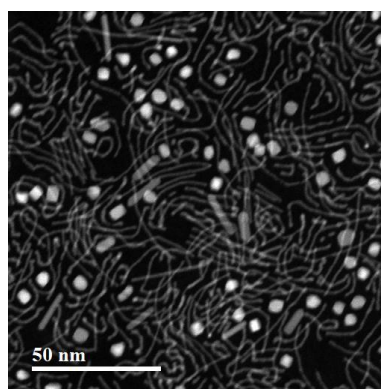
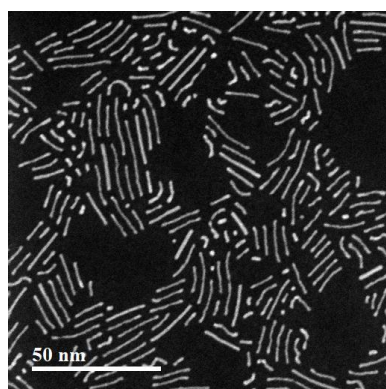
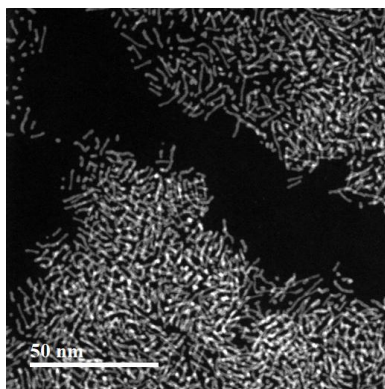
160°C, 2h^[1]



[1] K. Jiang et al., *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1601705.

超音波分散 1時間

弊社での追試実験



実用化のために…

- ・ 高い収率で
- ・ 高い比表面積の

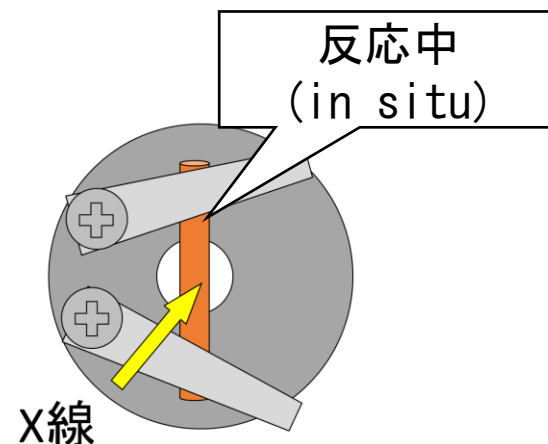
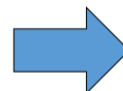
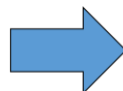
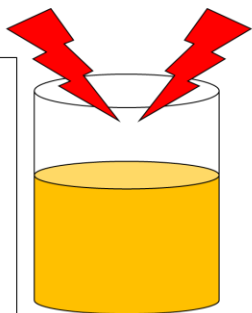
触媒をつくりたい

反応条件(反応温度・反応時間・昇温速度)によってさまざまな形態をとる
 ⇒小角X線散乱を用いた白金ナノ粒子形成過程のその場観察を実施

3. 時分割小角X線散乱 (SAXS) 測定

試料準備

Oleylamine: 5 cc
 Pt[acac]₂: 10 mg
 Ni[acac]₂: 6.4 mg
 Mo[CO]₆: 3 mg
 CTAC: 32 mg

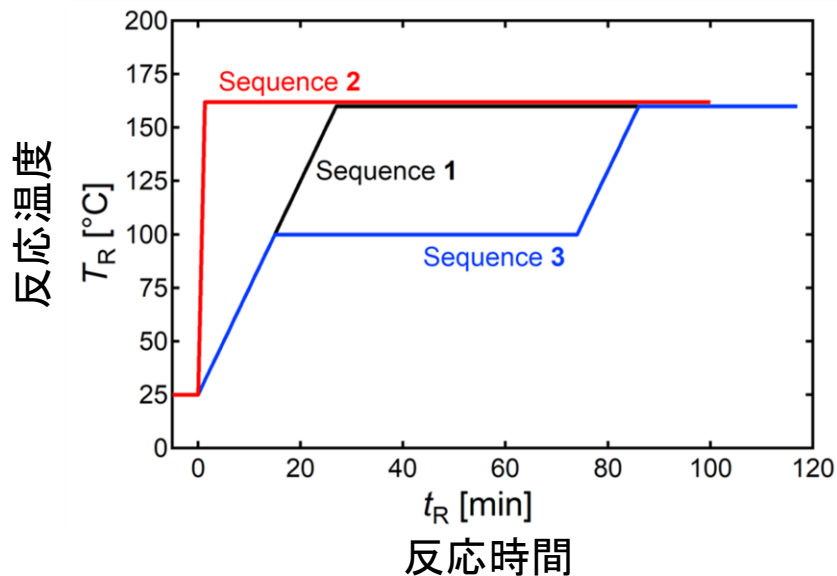


超音波分散
1時間

カプトンチューブ封止
(直径2 mmφ)

加熱による合成
時分割SAXS測定

反応条件

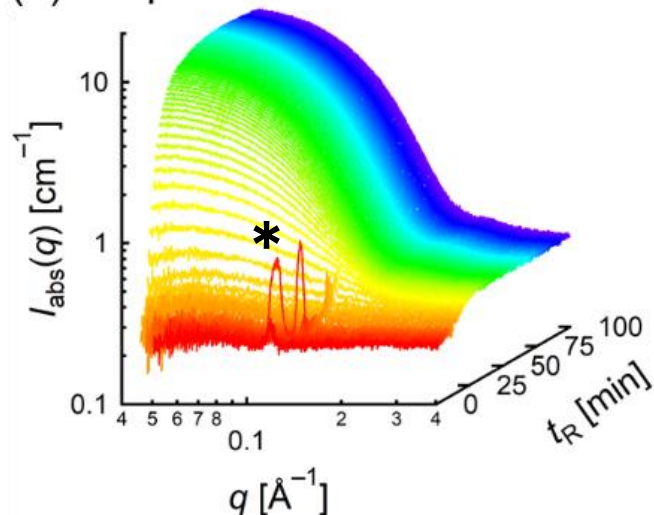


測定条件

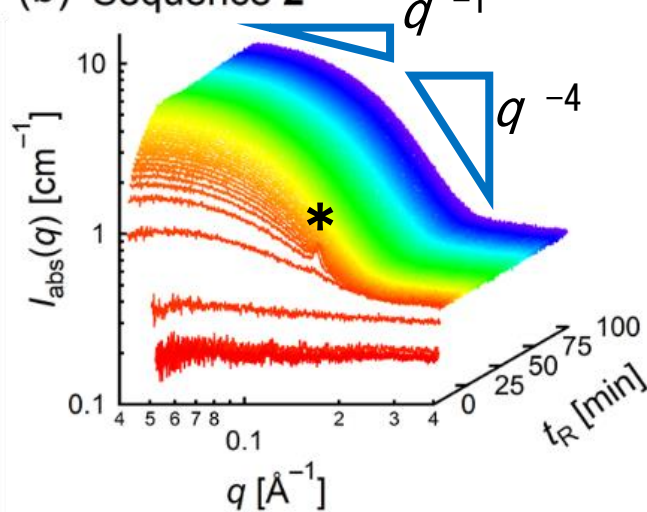
ビームライン: BL8S3
 X線エネルギー: 13.5 keV
 検出器: PILATUS 100K
 カメラ長: 1.16 m
 測定条件: 60 秒/scan
 (露光時間: 58 秒/scan)

4. 時分割SAXS測定結果

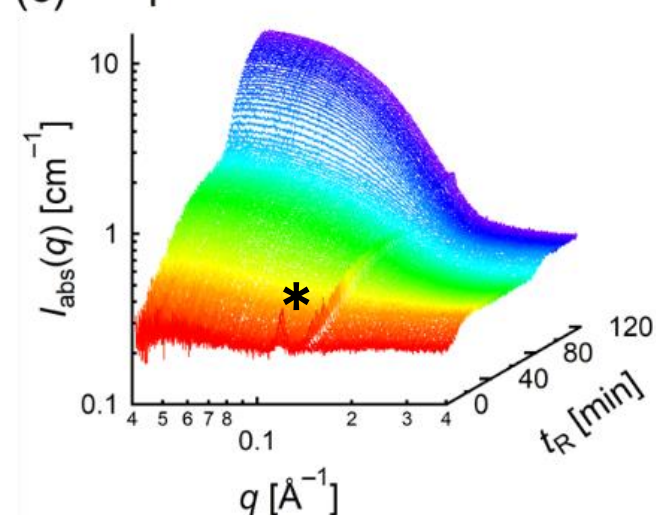
(a) Sequence 1



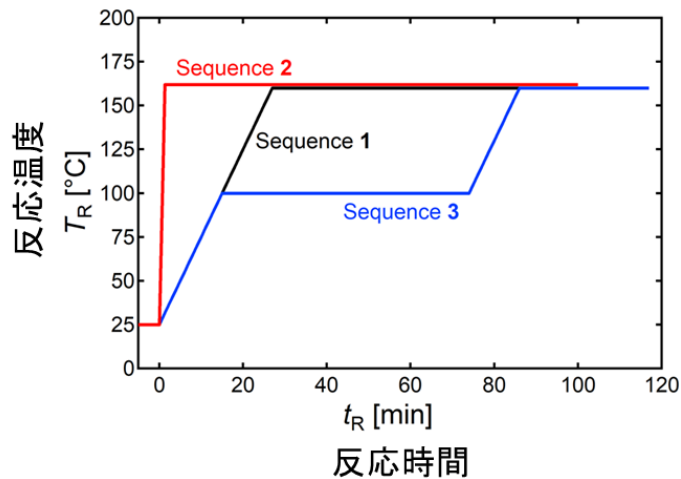
(b) Sequence 2



(c) Sequence 3



*界面活性剤 (CTAC) の自己組織構造



- 棒状粒子の形成を確認
- 反応温度100°C程度でlow- q での散乱強度が増加
⇒白金の核形成・核成長反応(100°C以上が必要)
- 30分程度で反応終了 (Sequence 2)

5. 棒状モデル解析：反応収率と比表面積の導出

実験データの散乱強度は以下のように書き下せる

$$I_{\text{abs}}(q) = (\rho_{\text{Pt}} - \rho_{\text{OAm}})^2 NV^2 P(q) S(q) + I_{\text{bkg}}(q)$$

$I_{\text{abs}}(q)$: 絶対散乱強度データ

$I_{\text{bkg}}(q)$: バックグラウンドの散乱強度

$P(q)$: 白金の形状因子

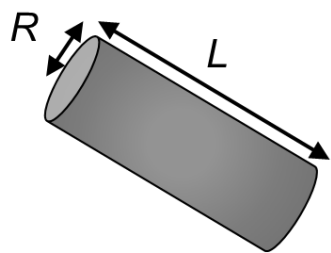
$S(q)$: 白金の構造因子

$A_{\text{rod}}(q)$: 白金の散乱振幅

ρ_{Pt} : 白金の散乱長密度 [cm^{-2}]

ρ_{Oam} : オレイルアミン(分散媒)の散乱長密度 [cm^{-2}]

棒状モデル



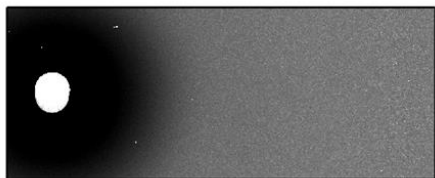
フィッティングパラメータ

N : 白金の数密度 [個cm^{-3}]

R : ロッド半径 [\AA]

L : ロッド長 [\AA]

2D SAXSパターン

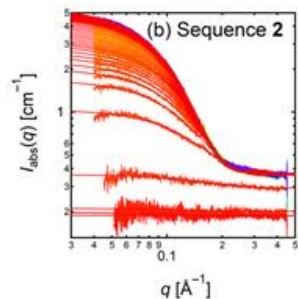


白金ナノ粒子形状として棒状粒子を仮定すると、

$$P_{\text{rod}}(q) = |A_{\text{rod}}(q)|^2,$$

$$A_{\text{rod}}(q) = \frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(q(L/2)\cos\alpha)}{q(L/2)\cos\alpha}$$

フィッティング結果(一部)



分散液中の白金体積分率は0.004程度と非常に薄いので、

$$S(q) = 1$$

2D SAXSパターンから配向性がないので、

$$P_{\text{rod}}^{\text{random}}(q) = \int_0^{\pi/2} P_{\text{rod}}(q; \alpha) \sin\alpha \, d\alpha / \int_0^{\pi/2} \sin\alpha \, d\alpha$$

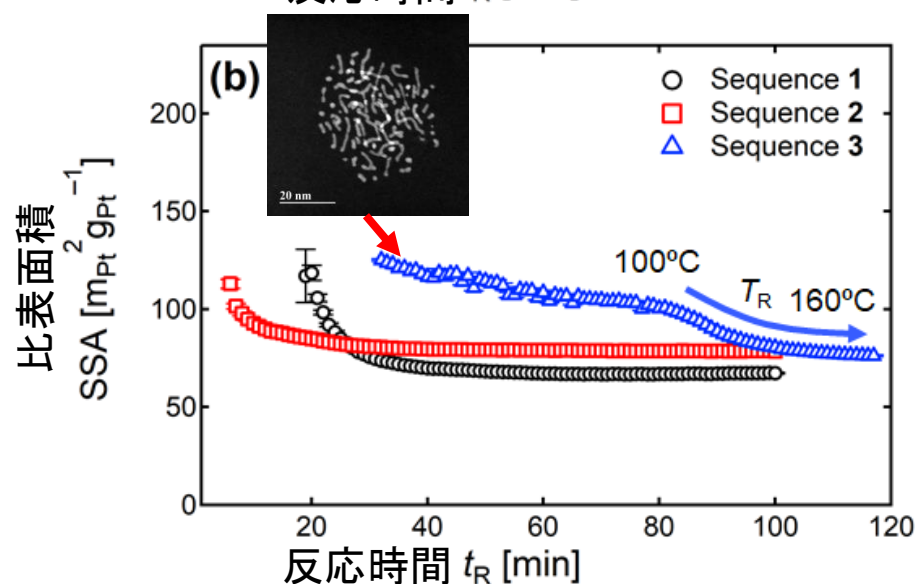
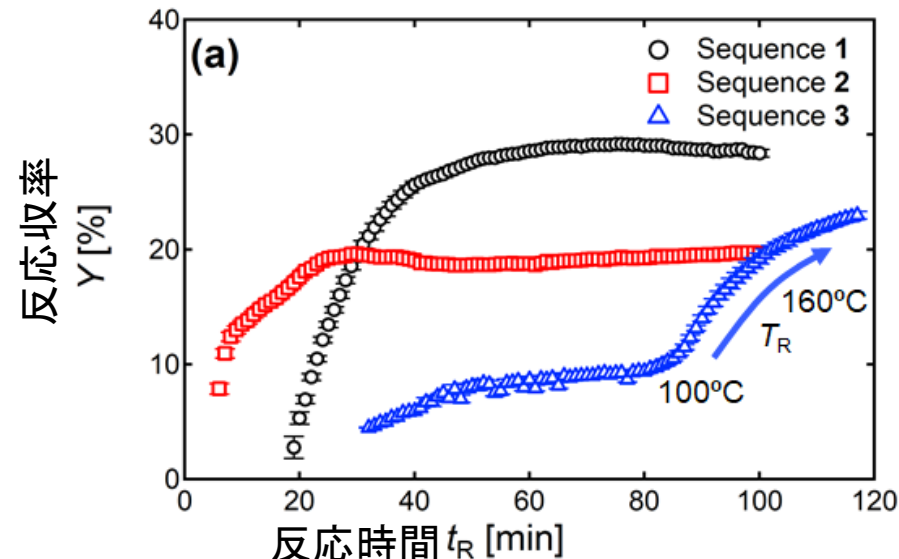
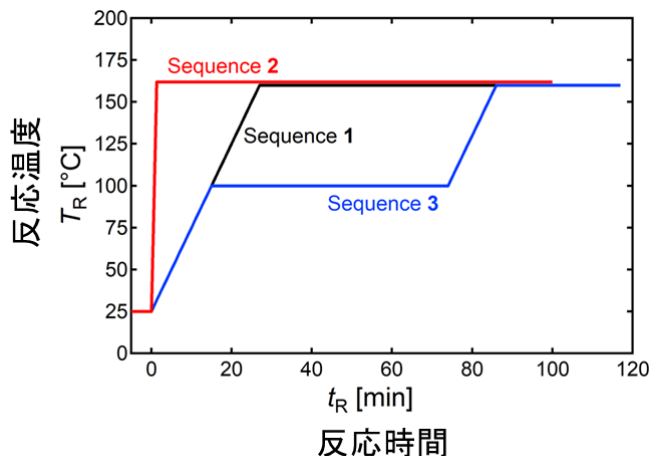
6. (a) 反応収率Yと (b) 比表面積SSAの反応時間 t_R 依存性

(a) 反応収率Y

- ・ 反応温度が高いほど収率が高くなる
- ・ 長時間の反応時間は不要

(b) 比表面積SSA

- ・ 低温 (100°C) で短時間 (30分程度) の場合、高い比表面積 (背反として低収率)



ϕ_{Pt} : 白金粒子の体積分率 [-] (=数密度 \times 1粒子の体積)

ϕ_{Pt}^0 : 白金の仕込み体積分率 [-]

Y: 白金の収率 [%] (= $[\phi_{\text{Pt}}/\phi_{\text{Pt}}^0] \times 100$)

SSA: 白金の比表面積 [$\text{m}_{\text{Pt}}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$]

7. まとめ

- ・ 白金ナノ粒子合成過程における粒子形状、数密度、収率、比表面積の変化を時分割SAXS測定によって追跡できた。
 - ・ 反応条件（反応温度・反応時間・昇温速度）の違いによる白金ナノ粒子形態変化を観測することができた。
 - ・ 低温かつ短時間の合成反応によって高比表面積白金ナノ粒子が形成されたが、背反として収率は10%に低下した。
- ⇒ 燃料電池触媒用白金ナノ粒子合成プロセス検討のために、放射光を用いた評価手法が有効であることを示すことができた。