



ボールミルを用いたCu-Mn酸化物担持スギ炭素化物の調製

—試料作製条件がCO酸化性能に与える影響—

(福島大・理工)○藤田 雄、浅田 隆志

目的・背景

Hopcalite(II)

酸化マンガン(IV)と酸化銅(II)の複合物。酸素の存在下で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化。



CO酸化触媒であるPtやRuなどの貴金属触媒に比べCu、Mnともに安価で資源量が豊富

貴金属触媒の使用例

固体高分子形燃料電池(PEFC)のCO除去部に使用

COによる電池電極の劣化を防止

Hopcalite(II)をモデルとしたCO酸化触媒の研究
Cu-Mn複合酸化物を多孔質材料であるスギ炭素化物に担持

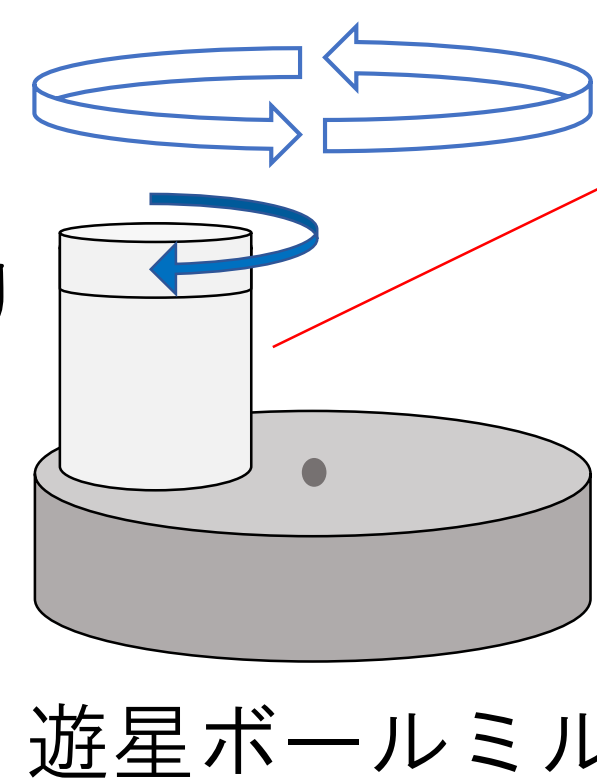
触媒の活性面積向上

一般的な担持方法「含浸法」… 2種類の金属溶液を任意の担持量で担持させるのは困難

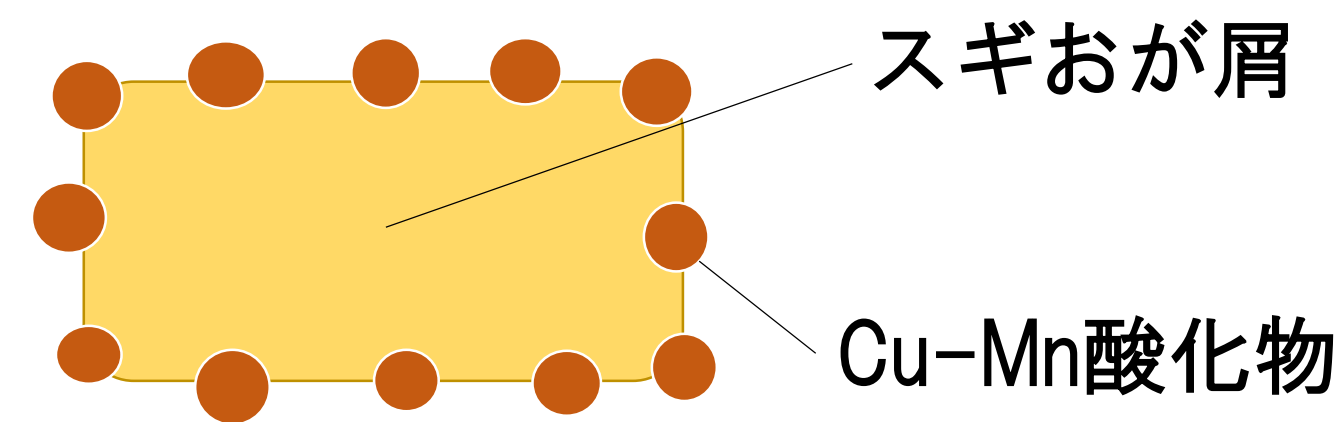
本研究で用いる担持方法

「ボールミル法」

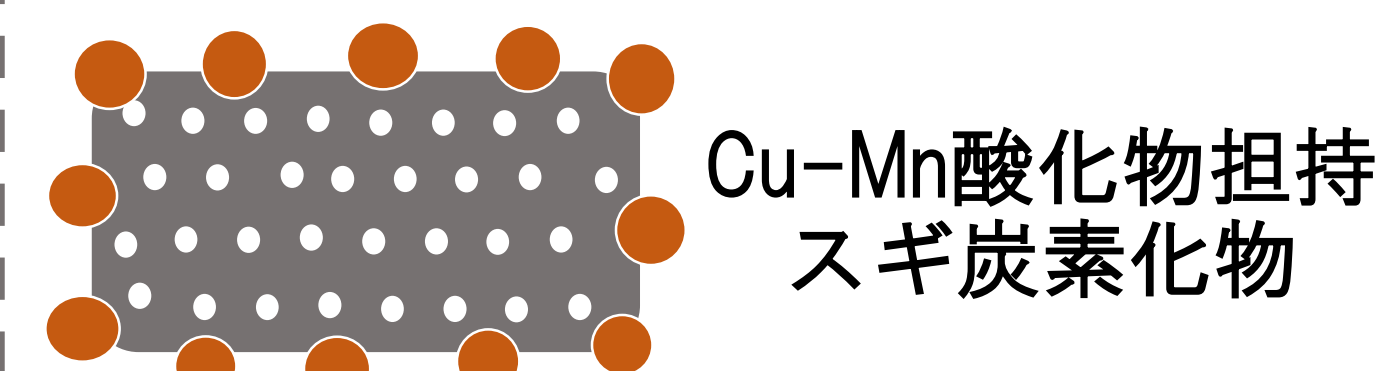
複合金属の状態を担持させることにより
2種類の金属に対して
金属量を制御して担持可能
金属の化学形態を制御して担持可能
溶解せず担持可能



- ・硬質ボール
- ・スギおが屑
- ・金属化合物



BM処理により金属をスギ表面に担持して炭素化

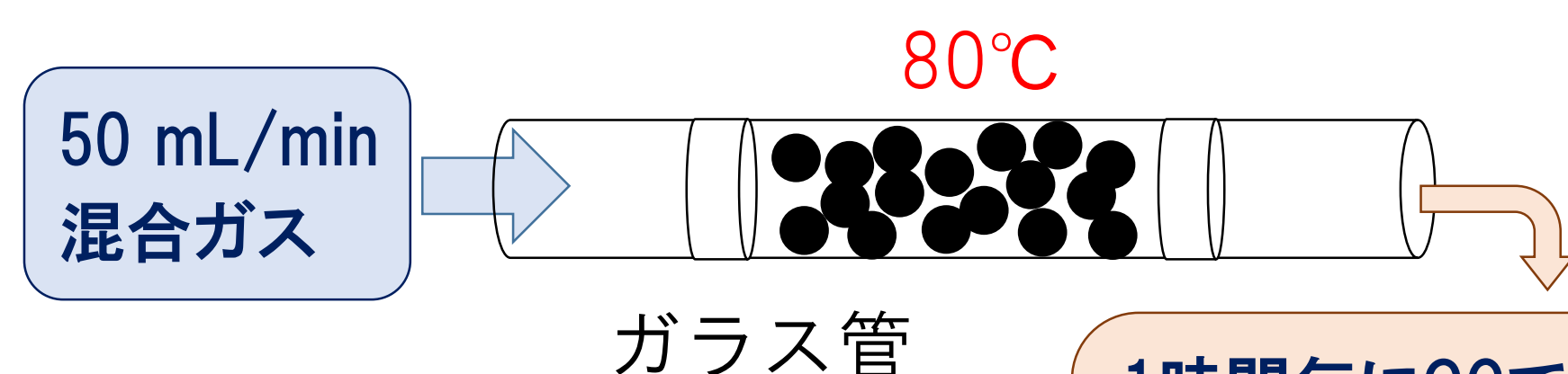


特性評価方法

- 担持金属量
蛍光X線分析測定装置(XRF) : Rigaku EDXL300
- 細孔特性
ガス吸着測定装置 : QUANTACHROME AUTOSORB-1-C
- 結晶相解析
粉末X線回折測定装置(XRD) : Rigaku RINT-Ultima III

●CO酸化性能
流通式固定床型反応器

- ・混合ガス (N₂ 79%, O₂ 20%, CO 1%)
- ・流量 : 50 mL/min
- ・試料 : 0.3 g
- ・空間速度 : 10000 mL/hr · g
- ・流通時間 : 300 min
- ・試料部分を80°Cに加熱



ガスクロマトグラフィー
Shimadzu GC-8A

1時間毎にGCで測定
テドラパックにガスを採取
(採取時間:10分)

試料作製方法

①Cu-Mn複合金属調製

0.1 M CuSO₄ 50 mL
0.1 M MnSO₄ 50 mL

0.1 M CuSO₄ 100 mL
0.1 M MnSO₄ 50 mL

1 M Na₂CO₃

pH 9まで滴下

共沈

濾別・洗浄・乾燥

cp-Cu-Mn

cp-2Cu-Mn

②Cu-Mn酸化物の担持と炭素化

スギおが屑 20 g

cp-Cu-Mn 3 g

cp-2Cu-Mn 3 g

フリッチュ製 P-6
364 rpm、20 min

混合(遊星BM)

ふるい分け106~1000 μm

炭素化

ふるい分け106~1000 μm

Cu-Mn400C

Cu-Mn700C

Cu-Mn1000C

2Cu-Mn400C

2Cu-Mn700C

2Cu-Mn1000C

いすゞ製 EPDS-7.2R
昇温速度 5°C/min、
保持時間 1 hr
400°C、700°C、1000°C

③金属酸化処理

Cu-Mn400C

Cu-Mn700C

Cu-Mn1000C

2Cu-Mn400C

2Cu-Mn700C

2Cu-Mn1000C

各試料 3 g

0.05 M KMnO₄ 50 mL

加熱処理ホットスターラー 95°C、30 min

濾別・乾燥

Cu-Mn400C-Ox

Cu-Mn700C-Ox

Cu-Mn1000C-Ox

2Cu-Mn400C-Ox

2Cu-Mn700C-Ox

2Cu-Mn1000C-Ox

結果と考察

Table 1 Cu-Mn酸化物担持スギ炭素化物の表面特性

試料名	Cu担持量 (wt%)	Mn担持量 (wt%)	BET比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (× 10 ⁻¹ cc/g)
Cu-Mn400C	9.0	11.2	79	0.62
Cu-Mn400C-Ox	4.9	13.4	26	0.34
2Cu-Mn400C	24.2	7.4	67	0.51
2Cu-Mn400C-Ox	10.3	12.8	37	0.40
Cu-Mn700C	10.5	12.1	447	2.84
Cu-Mn700C-Ox	6.6	14.0	425	2.46
2Cu-Mn700C	20.8	9.9	411	2.57
2Cu-Mn700C-Ox	14.4	13.8	403	2.28
Cu-Mn1000C	9.8	12.9	752	3.82
Cu-Mn1000C-Ox	6.2	14.9	727	3.63
2Cu-Mn1000C	25.0	11.7	730	3.83
2Cu-Mn1000C-Ox	13.5	15.3	714	3.68

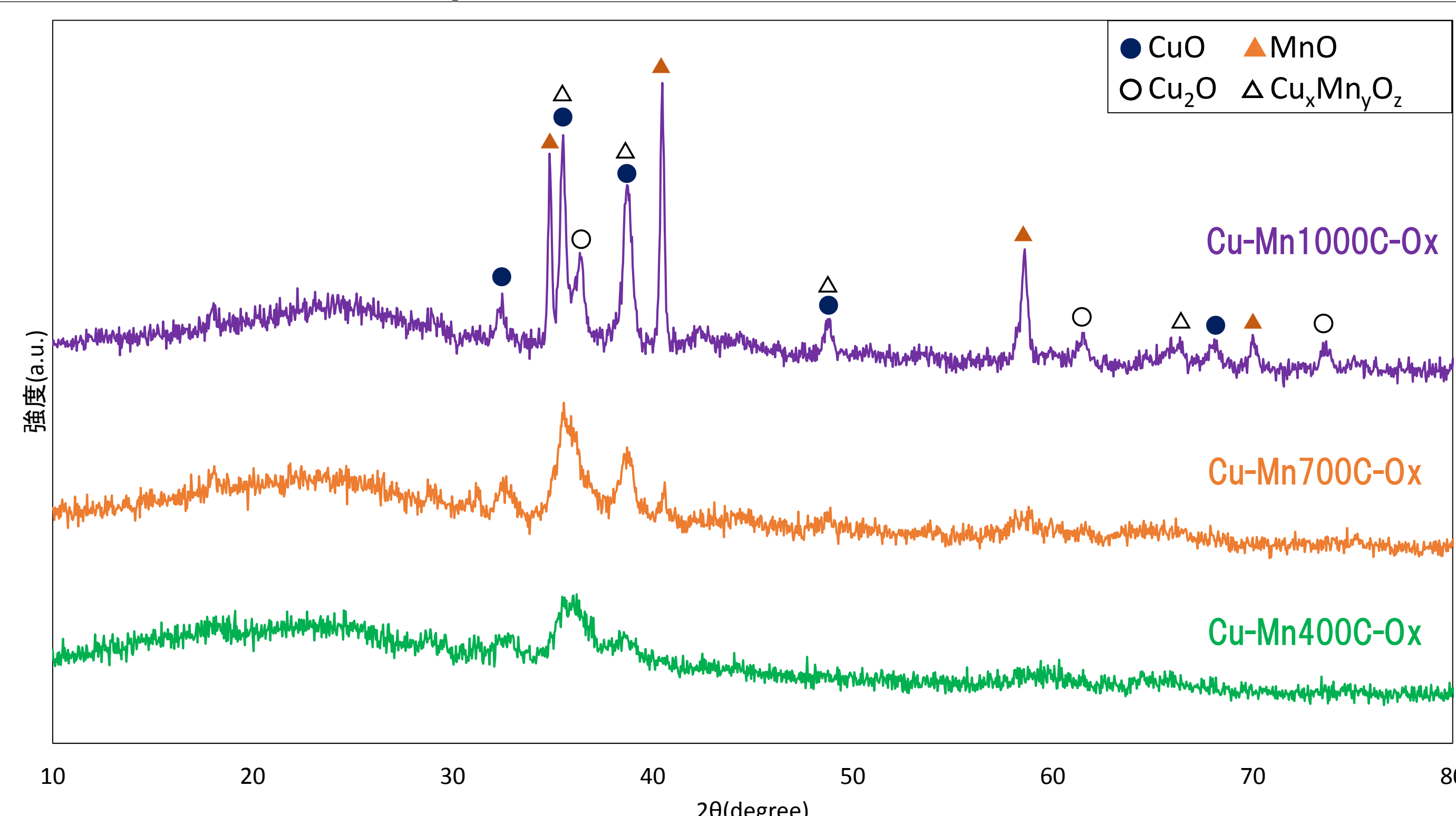


Fig.1 Cu-Mn酸化物担持スギ炭素化物のXRDパターン

- BM法でCu-Mn複合金属を担持することにより、いずれの試料においても、CuとMnの両方が担持。
- KMnO₄処理により、Cu担持量が減少。Mnの担持量が増加。また、BET比表面積、全細孔容積は減少。

- 1000°C試料において、Cu-Mn複合酸化物、CuO、Cu₂O、MnOのピークを検出
- 400、700°C試料ではブロードなピークを検出

アモルファス状の金属の可能性

Cu-Mn酸化物触媒は一般的に、アモルファスの形態ほどCO酸化性能が高いと報告

$$\text{CO転化率(\%)} = \frac{\text{ガラス管流通後ガスのCO}_2\text{濃度(\%)}}{\text{ガラス管流通前ガスのCO濃度(\%)}} \times 100$$

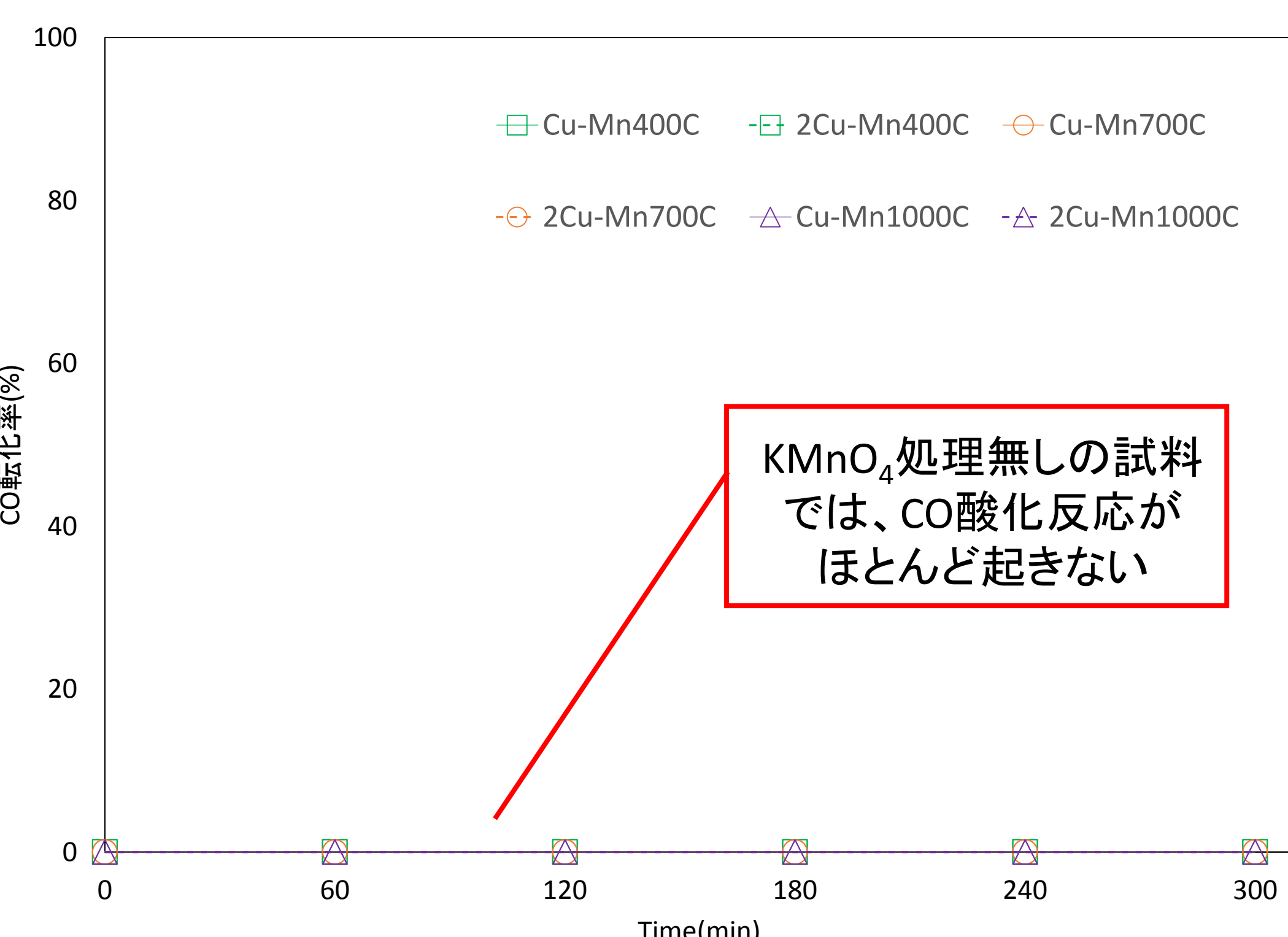


Fig.2 Cu-Mn酸化物担持スギ炭素化物のCO酸化性能

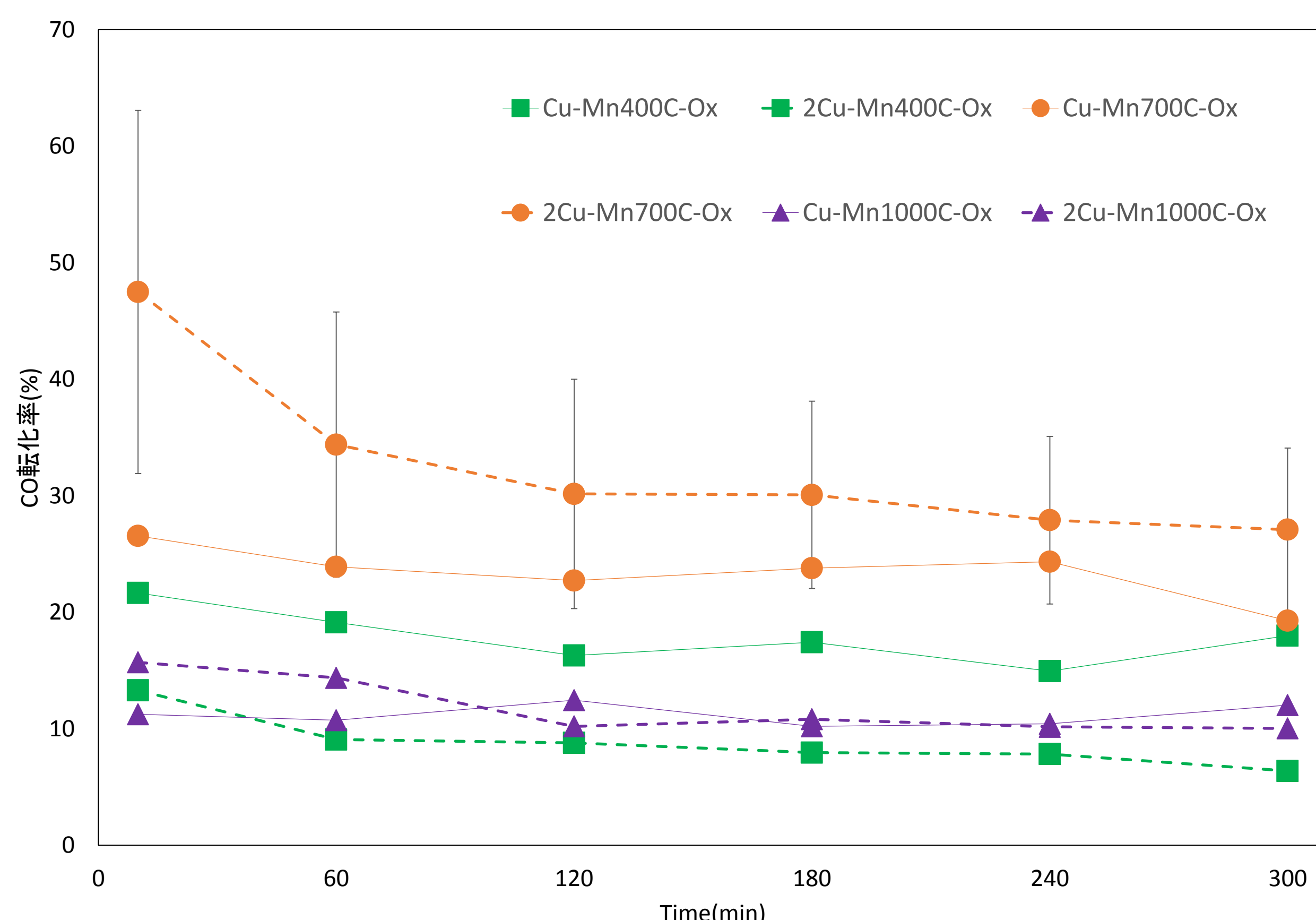


Fig.3 Cu-Mn酸化物担持スギ炭素化物のCO酸化性能 (KMnO₄処理した試料)

- KMnO₄処理により、CO酸化反応が向上
- 炭素化温度により、CO酸化反応に差
結晶性の良い1000°C試料のCO酸化性能は低い
- 同じ炭素化温度でも銅担持量によりCO酸化反応が変化
Cu-Mn700C-Ox < 2Cu-Mn700C-Ox

KMnO₄処理
担持金属の化学形態
銅担持量

Cu-Mn酸化物担持スギ炭素化物のCO酸化性能に影響

謝辞 本研究の一部は科研費(課題番号:16K07802)の助成を受けたものである。