

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3769295号
(P3769295)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	Z
B O 1 J 23/40 (2006.01)	B O 1 J 23/40	Z
B O 1 J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42	Z
B O 1 J 23/44 (2006.01)	B O 1 J 23/44	Z
B O 1 J 23/48 (2006.01)	B O 1 J 23/48	Z
請求項の数 12 (全 5 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平7-524482	(73) 特許権者	ビーティージャー・インターナショナル・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成7年3月21日(1995.3.21)		イギリス、イーシー4エム・7エスビー、ロンドン、ライムバーナー・レイン、フリート・プレイス10番
(65) 公表番号	特表平9-510506	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(43) 公表日	平成9年10月21日(1997.10.21)		
(86) 国際出願番号	PCT/GB1995/000620	(74) 代理人	弁理士 皆崎 英士
(87) 国際公開番号	W01995/025588		
(87) 国際公開日	平成7年9月28日(1995.9.28)	(74) 代理人	弁理士 北原 康廣
審査請求日	平成14年3月18日(2002.3.18)		
(31) 優先権主張番号	9405518.3		
(32) 優先日	平成6年3月21日(1994.3.21)		
(33) 優先権主張国	英国(GB)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多孔質金属複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質基体をVIII族金属または銀を用いて金属化し、該金属化基体を酸化処理に付した後、還元処理に付すことを含む金属複合体の製造法において、酸化処理を酸化性プラズマを用いて気相中でおこない、還元処理を還元性プラズマを用いて気相中でおこなうことを特徴とする金属複合体の製造法。

【請求項2】

基体がセラミックまたはポリマーである請求項1記載の方法。

【請求項3】

基体がフルオロポリマーである請求項2記載の方法。

【請求項4】

基体が気相中で金属化される請求項1から3いずれかに記載の方法。

【請求項5】

VIII族金属が白金、パラジウムまたはニッケルである請求項1から4いずれかに記載の方法。

【請求項6】

金属：基体の重量比が1：1以下である請求項1から5いずれかに記載の方法。

【請求項7】

金属：基体の重量比が1：100以下である請求項6記載の方法。

【請求項8】

10

20

金属化基体を酸素プラズマを用いて酸化する請求項 1 から 7 いずれかに記載の方法。

【請求項 9】

還元処理を水素プラズマを用いておこなう請求項 1 から 8 いずれかに記載の方法。

【請求項 10】

プラズマ処理中の基体の温度が 325 ° K を越えない請求項 1 から 9 いずれかに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 いずれかに記載の方法によって製造される多孔質金属複合体。

【請求項 12】

請求項 11 記載の複合体を含有する触媒。

10

【発明の詳細な説明】

この発明は、基体に付着した多孔質金属を有する複合体の製造法に関する。

この種の複合体の用途としてはガスセンサーや燃料電池のような電気化学の分野並びに大きな表面積が一般に必要とされる触媒的に活性な表面および化学反応の触媒の一般的な分野等が例示される。従って、基体は大きな表面積を有するものが好ましく、例えば、多孔質のもの(好ましくは、微孔質のもの)が好ましく、また、不活性な材質のもの、例えば、フルオロポリマーのようなポリマー等が有効である。微孔質フルオロポリマーは種々の相分離の用途において化学的、熱的および生物学的に安定な材料として周知である。該ポリマーはヨーロッパ特許第 2 4 7 7 7 1 号明細書に記載されているような微孔質 P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)膜製品から調製するのが本発明においても有効である。このような微孔質 P T F E 膜は、例えば、スパッターコーティング、電気分解およびスピンコーティング等によって製造される金属化基体を含む利用分野において有用である。スピンコーティングにおいては、一般的には、コロイド中に浸漬された回転ローターの流体力学的遠心作用によってコロイド触媒粒子が P T F E 膜基体上に衝突する。

20

本発明においては多くの VIII 族金属複合体が利用可能であるが、特定のもの、例えば、白金、パラジウムおよびニッケルを含む白金金属複合体は燃料電池、ガスセンサーおよび空気電池の分野において特に有用である。

電池化学の分野においては、触媒と P T F E のインターロッキング(interlocking)構造体はこれらの原料の簡単な分散混合物から製造できることが知られているが(例えば、英国特許第 1 5 5 6 4 5 2 号明細書等参照)、高価な触媒対より安価な P T F E の質量が非常に高い(例えば、10 : 3)。

30

この発明は、この種の複合体の金属の表面積を増大させることによって、例えば、複合体の単位体積または触媒金属の単位質量あたりの触媒活性を高めるためになされたものである。

米国特許第 3 7 1 5 2 3 8 号明細書には、選択された電解質中で燃料電池触媒(例えば、Ru + Pt + 少量の P T F E)を 1 / 2 ~ 20 分間で 1 サイクルの割合で電圧掃引処理することによって復極させる技術が開示されている。この方法によれば、触媒金属は新しい表面上に徐々に沈着されるので、触媒金属の表面積は斬新的に増大する。しかしながら、この方法は、すすぎと乾燥処理および全ての痕跡量の電解質の除去処理を必要とするだけでなく、触媒の製造法としては遅過ぎる。さらに、高価な金属対より安価な P T F E の比が非常に高く、約 10⁴ : 1 である。

40

米国特許第 4 5 4 0 4 7 6 号明細書には、多孔質ニッケルブラックに交流電位を印加することによって、サイクルの酸化性部分においてはニッケルを溶解させ、サイクルの還元性部分においては酸化されたニッケルを水酸化物として沈析させる。この処理は金網状支持体上に焼結されたニッケルを用いておこなわれるので、P T F E との複合体としての単位体積あたりの大きな表面積、多孔度および前述の経済性の点では問題はないが、湿式電解法の場合と同様の前記の問題点がある。

本発明によれば、多孔質基体(例えば、セラミック製もしくはポリマー製基体)を好ましくは気相において金属化させ(金属 : 基体の重量比は好ましくは 1 : 1 以下、特に、1 : 100 以下、所望によっては 1 : 10⁴ 以下である)、該金属化基体を酸化処理に付した後、

50

所望により、該金属化基体を部分的もしくは完全な還元処理に付すことを含むVIII族金属複合体の製造法において、酸化処理を気相中で酸化性プラズマによっておこない、還元処理を気相中で還元性プラズマ(例えば、アンモニア、ヒドラジンまたは水素)によっておこなうことを特徴とする金属複合体の製造法が提供される。酸化性プラズマは酸素または水素と反応して揮発性生成物を形成する他のアニオン(一原子もしくは多原子アニオン、例えば、臭素アニオン等)であってもよい。いずれの場合も、問題となるガスの圧力は0.05 ~ 1 Torrであってもよい。プラズマ処理は1 ~ 30 W / dm²(基体)、好ましくは2 ~ 5 W / dm²(基体)の電力が1 ~ 20分間、例えば、3 ~ 10分間おこなってもよい。従って、基体はセラミックやポリマー(例えば、PTFEのようなフルオロポリマー等)または少なくともプラズマ照射に対して安定な他の材料等の不活性材料であって、孔径が例えば約10ミクロンまでの微孔質のものが好ましい。

VIII族金属(合金を含む)は白金金属、例えば、白金、パラジウムもしくはニッケルまたは、例えばルテニウムもしくはロジウムであってもよい(なお、本発明においては、VIII族金属に属さない銀を使用してもよい)。

本発明には上記方法によって製造される複合体および、例えばガスセンサー、燃料電池または電極等における触媒としての該複合体の用途が包含される。本発明によれば、金属の含有量が1重量%である多孔質基体を有し、該金属の表面積が基体の表面積よりも少なくとも10倍大きい新規な多孔質金属複合体を製造することができる。金属層の厚さは1ミクロン以下、例えば、0.05 ~ 0.1ミクロンまたはこれ以下であり、最低コストで最大の触媒活性を得ることができる。

前述の電気分解法のような湿式法の不都合や再現性の欠如は金属化処理、酸化処理および還元処理を気相でおこなうことによって回避される。気相法は一般に清浄かつ迅速に実施できるので、製品パラメーターの調整が容易となる。

気相金属化は金属層が分析中に衝突する電子を連行して非伝導性試料の寿命を延ばす電子顕微鏡検査用試料の調製の場合と同様にしておこなってもよい。さらに、この方法によれば、特に高価な材料の装飾的で保護的な被覆層を高い費用効率で形成させることができる。

特にコストの観点から重要な金属の純度と付着厚、従って、得られる製品(例えば電極)の金属含有量を正確に調整することができる。

好ましくは、本発明による複合体の製造法の次の段階においては、所謂低温プラズマ(cold plasma)を使用するが、これは基体上での処理温度が約300 °Kであって、325 °K以下に保持されるからである。複合体、例えば微孔質PTFEに白金を付着させた複合体は排気室に入れて酸素プラズマ処理に付してもよい。複合体に要求される最終的な電導度に応じて調整された量の白金を酸化してもよい。適当な段階において酸化処理を停止し、酸化された複合体を水素プラズマ処理に付す。このような還元性条件下においては、酸化物は金属に変換され、金属化層に多孔性が付与されるが、これは、酸化物の酸素によって占められていたサイトに間隙が形成されるからである(酸化物の酸素は水分子となって排気される)。

この方法はその他の幾何学的な形態や寸法を有する基体および他の金属にも容易に適用できる。一般に、コストとエネルギーの観点から最も有効な触媒は、表面積が最大になるときに得られる。触媒の特性と量は最終的な用途、例えば、ガスセンサー用電極、処理粒体上のクロマトグラフ分離またはフィルムもしくはチューブを用いる平面分離等に応じて極めて正確に調整することができる。

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1

ファラデーケージで包囲した円筒状のガラス製グロー放電反応器(直径: 4.5 cm、容量: 1/2 リットル)にガス導入管、ピラニ圧力計および液体窒素冷却トラップに接続したロータリーポンプを装着した。反応器は洗剤で洗浄し、イソプロピルアルコールですすぎ、オープンで乾燥した後、高出力(50 W)エアプラズマ処理に30 ~ 40分間付した。反応器の外側に巻きつけた銅コイル(直径が4 mmで、ガス導入口から8 ~ 15 cmにわた

10

20

30

40

50

って9回巻きつけたコイル)を整合回路網を用いて13.56MHz高周波数源に誘導的に接続させることによって該プラズマを発生させた。微孔質PTFE試料(100mm×150mmのシート)を銅コイルで包囲された領域内の反応器中に入れた。このシート状試料はスパッタリングによって高純度白金被覆層(1ミクロン)を形成させたものである。反応器を低圧(一般的には、 5×10^{-3} Torr)まで排気し、純度99.9%の酸素(圧力:0.05もしくは0.1~1 Torr、一般的には0.1、0.2、もしくは0.5 Torr)を約5分間導入してパージした後、プラズマを30Wで一般的には10分間発火させた。次いで高周波数のスイッチを切り、ガス導入口を閉鎖し、反応器を少なくとも5分間で元の圧力まで排気する。この処理によって酸素原子が白金中に導入される。

第二の還元処理段階は高純度(99.9%)水素を約0.05もしくは0.1~1 Torr(例えば、0.1、0.2もしくは0.5 Torr)の圧力で反応器内へ導入し、数分間パージした後、30Wで一般的には10分間プラズマを発火させた。この処理によって水素を白金中の酸素原子と反応させた。高周波数のスイッチを切り、ガス導入口を閉鎖させた後、反応器を5分間排気させた。この処理によって反応した酸素を水蒸気として排出させた。以上の処理によって、酸素原子はその反応サイトであって白金原子によって置換されたサイトから物理的に除去されるので、白金表面は粗面となり、その表面積は増大する。次いで系内を大気圧にした後、試料を取り出し、使用に供した。

以下の実施例は上記の装置を使用し、処理条件を適宜変える以外は実施例1の手順に準拠したおこなった。

実施例 2

白金を種々の厚さ(5 μm、1 μm、0.1 μmおよび0.05~0.1 μm)で基体上に沈着させた。上記と同様の酸化処理と還元処理に付すことによって有効な触媒が得られた。

実施例 2 A

試料をコイルで包囲される領域内に置かずに、該領域の外側の「アフターグロー」領域内に置く以外は実施例2と同様の操作をおこなった。この場合は高エネルギー粒子の影響がないために、該粒子による過エネルギー衝突による沈着金属の除去量は減少する。残存荷電粒子は酸化と還元処理に非常に適したエネルギー分布を示した。これによって触媒として有効な試料が得られた。

実施例 3

白金の代わりに、標準的な金/パラジウム合金(60:40)を用いてスパッタリングをおこなった。該合金はその組成の変化をほとんど伴わずにPTFE上に1 μmの厚さで沈着された。上記のような酸化処理と還元処理をおこなったところ、触媒として有効な試料が得られた。上記の処理によって沈着合金中のパラジウムはその表面積を増大させるが、金は変化せず、良好な電気伝導体としての特性を示すものと考えられる。

実施例 4

実施例3のようにスパッタリング処理に付した基体を0.2 Torrの酸素を用いる酸化処理に付した後、0.1 Torrの水素を用いる還元処理に付したところ、特に良好な結果が得られた。

実施例 5

金とパラジウム、および銅を別々に用いて実施例3と4の手順を繰り返して有用な試料を得た。

実施例 6

銀を用いて実施例3と4の手順を繰り返した。この場合、酸化処理は0.2 Torrの酸化と3Wプラズマを用いて3分間おこなった。

実施例 7

実施例2の手順を繰り返した。この場合、酸化または還元処理は0.1 Torrの酸素または水素を使用し、5Wプラズマを用いて5分間おこなった。このような穏やかな条件下での処理によって、例えば、電流測定センサー等として極めて有効な電気化学材料が得られた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

B 0 1 J	23/74	(2006.01)	B 0 1 J	23/74	Z
B 0 1 J	23/755	(2006.01)	B 0 1 J	23/74	3 2 1 Z
B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/89	Z
B 0 1 J	31/06	(2006.01)	B 0 1 J	31/06	Z
B 0 1 J	37/14	(2006.01)	B 0 1 J	37/14	
B 0 1 J	37/18	(2006.01)	B 0 1 J	37/18	

(72)発明者 トーマス、トーマス・ロナルド

イギリス国ロス - シャー、アイブイ 7・8 ジェイユー、ディングウォール、カルボキー、カルボ・ロード、ロワン・ハウス (番地の表示なし)

(72)発明者 バッドヤル、ジャス・パル・シング

イギリス国ダーラム、ディーエイチ 1・2 キューエフ、ハイ・シンクリップフェ、ラングトン・リー 7 番

審査官 真々田 忠博

(56)参考文献 特開昭 5 6 - 8 4 6 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 14/58

B01J 23/40 - 37/18