

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-57603

(P2009-57603A)

(43) 公開日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C23C	14/00	(2006.01)	C23C	14/00	A	4G169		
B01J	37/02	(2006.01)	B01J	37/02	301P	4K029		
C23C	14/14	(2006.01)	C23C	14/14	D	5H018		
H01M	4/88	(2006.01)	H01M	4/88	K	5H026		
H01M	8/10	(2006.01)	H01M	8/10				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-226067 (P2007-226067)
 (22) 出願日 平成19年8月31日 (2007.8.31)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100088487
 弁理士 松山 允之
 (74) 代理人 100119035
 弁理士 池上 徹真
 (72) 発明者 山崎 六月
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内
 (72) 発明者 中山 浩平
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内

最終頁に続く

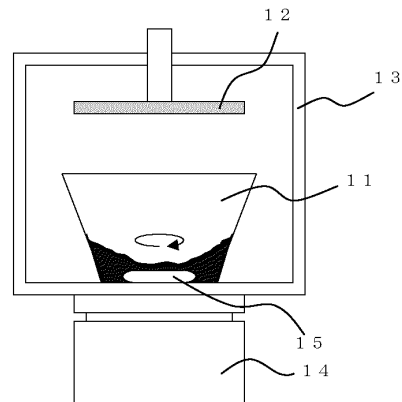
(54) 【発明の名称】 微粒子担持方法及び担持装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、炭素微粒子などの担体微粒子の表面に、粒径が2 nm以上10 nm以下の微粒子を担持した粉体を効率よく提供することである。

【解決手段】 本発明の微粒子担持方法は、粒子状母材の表面に、その粒径より小さい少なくとも2元素以上からなる合金粒子を減圧装置内で担持させる方法であって、前記粒子状母材は減圧装置内に多数かつ母材間の相対位置が可変可能に設置されるとともに母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯と変わる時間帯を交互に設けて合金粒子を担持させることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状母材の表面に、その粒径より小さい少なくとも 2 元素以上からなる合金粒子を減圧装置内で担持させる方法であって、

前記粒子状母材は減圧装置内に多数かつ母材間の相対位置が可変可能に設置されるとともに母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯と変わる時間帯を交互に設けて合金粒子を担持させることを特徴とする微粒子担持方法。

【請求項 2】

前記微粒子担持方法であって、

合金粒子を形成する元素が粒子状母材に飛来する主たる領域において、単位時間、単位面積あたりに前記合金粒子を形成する元素の飛来する量を X (単位: 原子/秒・ cm^2) とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯を T_1 (単位: 秒)、変わる時間帯を T_2 (単位: 秒) とするとき、 $T_1 > T_2$ であって、かつ、前記 X と T_1 との関係が $1 \times 10^{16} < X \times T_1 < 1 \times 10^{19}$ を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の微粒子担持方法。

10

【請求項 3】

粒子状母材の表面に、その粒径より小さく、かつ、少なくとも 2 元素以上からなる合金粒子を減圧装置内で担持させる微粒子担持装置であって、

前記粒子状母材は減圧装置内に多数かつ母材間の相対位置が可変可能に設置されるとともに母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯と変わる時間帯を交互に設けて合金粒子を担持させることを特徴とする微粒子担持装置。

20

【請求項 4】

前記微粒子担持装置において、

合金粒子を形成する元素が炭素粉に飛来する主たる領域において、単位時間、単位面積あたりに前記合金粒子を形成する元素の飛来する量を X (単位: 原子/秒・ cm^2) とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯を T_1 (単位: 秒)、変わる時間帯を T_2 (単位: 秒) とするとき、 $T_1 > T_2$ であって、かつ、前記 X と T_1 との関係が $1 \times 10^{16} < X \times T_1 < 1 \times 10^{19}$ を満たすことを特徴とする請求項 3 に記載の微粒子担持装置。

【請求項 5】

前記母材間の相対位置が概ね変わらない時間は前記粒子状母材を配置した領域の中心部分と外縁部分とで異なり、外縁部分では中心部分より長いことを特徴とする請求項 3 に記載の微粒子担持装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子状母材に粒径 10nm 以下の微粒子を担持させる方法及びそのための装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

Pt などの貴金属は装飾品以外にも化学触媒としても用いられている。例えば自動車の排ガス浄化装置、固体高分子型燃料電池などであるが、特にメタノール溶液を燃料としたメタノール型固体高分子型燃料電池は、低温での動作が可能であり小型軽量であるため、近年モバイル機器などの電源への応用を目的として盛んに研究されている。しかし幅広い普及には更なる性能の向上が望まれている。燃料電池は電極触媒反応によって生じる化学エネルギーを電力に変換するものであり、高性能化には高活性触媒が必要不可欠である。

【0003】

50

現在燃料電池のアノード触媒としてはPtRuが一般的に使われている。ところが、この燃料電池は、電極触媒反応理論電圧が1.21Vであるのに対し、PtRu触媒による電圧ロスが約0.3Vと大きく、これを小さくするためにPtRuを超える高活性(メタノール酸化活性)のアノード触媒が求められている。そこでメタノール酸化活性の向上を目的として、PtRuに他の元素を加えることが検討されている。

【0004】

一般的に触媒合成に用いられる浸漬法などの溶液法では、担持させたい金属を溶液中で、一旦酸化物として炭素微粒子の表面に析出させた後、還元して金属に戻している。従って、還元雰囲気下での熱処理が必要でその温度は元素によって大きく異なる。

【0005】

一般的に良く使われるPtとRuの場合はほぼ同じ温度で還元でき、また容易に合金を形成する。しかしその触媒活性度を向上させる元素を添加しようとするとその中には還元してPtを担持させる温度よりもかなり高い温度まで上げないと還元できず、その際、担持母材の炭素と反応してしまう元素も数多くある。

【0006】

そこでスパッタ法、蒸着法による真空下での触媒合成法も検討されている。

この方法は所望の元素を担持母材の炭素に直接蒸着するため、還元処理をする必要がなく、室温でも容易にPtRuとの合金化を可能にする。

【0007】

従来のスパッタ法あるいは蒸着法では、シート状に加工した炭素(以下カーボンペーパーと記載する)の上に触媒微粒子を担持させることが一般的であった。その場合はカーボンペーパーの表面だけにしか蒸着されないため、数nmの触媒微粒子を担持させた場合、発電に必要な担持量は得られなかった。また蒸着条件によっては、触媒を構成する合金は微粒子にならず薄膜になってしまう場合もあり、その場合には触媒の表面積が小さくなり、より発電性能は低下するという欠点があった。

【0008】

一方、担体微粒子上に触媒金属を蒸着もしくはスパッタして触媒微粒子を担持させることが知られている(例えば、特許文献1参照)。

この方法において炭素粒子を担体として用いた場合、炭素粉を攪拌しながらスパッタあるいは蒸着することになるが、この場合、電子顕微鏡で観察しても炭素以外の物質を見つけることはできなかった。その理由は被蒸着物である炭素微粒子の表面状態と蒸着された原子が金属微粒子を形成するプロセスに関わっている。すなわち真空プロセスで金属を物理蒸着する場合、熱あるいは運動エネルギーを利用して蒸着物を原子状にして飛ばし、被蒸着物に衝突させる。そこで蒸着原子はマイグレーション(担体表面の自由移動)してエネルギー的に安定なところに定着した後、そこを核に粒子が成長し、それらがつながって多結晶の膜になる。ところが粒径が1 μ m以下の炭素微粒子の場合、表面に欠陥が非常に多く存在するため、蒸着された原子がマイグレーションできる距離は非常に短く粒成長に必要な核が形成される確率が低い。従って炭素粉を攪拌しながら蒸着した場合は核が形成される前に粉が移動して蒸着物が飛来しなくなるため表面に原子状として付着しているだけで粒成長はおろか核生成すら起こらない。触媒として機能するためには粒径が2nm以上10nm以下の微粒子が炭素粉の表面に担持されていなければならないにもかかわらず、上記のように、金属原子が、担体表面に原子状で付着しているのでは触媒としての機能を発揮することは期待できない。

【特許文献1】特開2005-264297号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、以上のような事情に鑑みてなされたもので、炭素微粒子などの担体微粒子の表面に、粒径が2nm以上10nm以下の微粒子を担持した粉体を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上記目的を達成するために物理蒸着法による触媒合成プロセスについて鋭意研究を重ねてきた結果成されたもので、上述したような平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子状母材に粒径が $2\ \text{nm}$ 以上 $10\ \text{nm}$ 以下の微粒子を担持するために必要な装置と方法を提供するものである。

【0011】

すなわち、第1の本発明の微粒子の担持方法は、粒子状母材が減圧装置内に多数かつ母材間の相対位置が可変可能に配置されるとともに、母材間の相対位置を変える攪拌装置を具備するとともに母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯と変わる時間帯を交互に設けて合金粒子を担持させることを特徴としている。

10

【0012】

また、この第1の本発明の微粒子の担持方法では、合金粒子を形成する元素が粒子状母材に飛来する主たる領域において、単位時間、単位面積あたりに前記合金粒子を形成する元素の飛来する量を X （原子/秒 $\cdot\text{cm}^2$ ）とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯を T_1 （秒）、変わる時間帯を T_2 （秒）とするとき、 $T_1 > T_2$ であって、かつ、前記 X と T_1 との関係が、 $1 \times 10^{16} < X \times T_1 < 1 \times 10^{19}$ となる関係を満たすことが好ましい。

【0013】

第2の本発明の微粒子の担持装置は、粒子状母材が減圧装置内に多数かつ母材間の相対位置が可変可能に配置されるとともに、母材間の相対位置を変える攪拌装置を具備するとともに母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯と変わる時間帯を交互に設けて合金粒子を担持させることを特徴としている。

20

【0014】

この第2の本発明の微粒子の担持装置では、合金粒子を形成する元素が粒子状母材に飛来する主たる領域において、単位時間、単位面積あたりに前記合金粒子を形成する元素の飛来する量を X （原子/秒 $\cdot\text{cm}^2$ ）とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯を T_1 （秒）、変わる時間帯を T_2 （秒）とするとき、 $T_1 > T_2$ であって、かつ、前記 X と T_1 との関係が、 $1 \times 10^{16} < X \times T_1 < 1 \times 10^{19}$ となる関係を満たすことが好ましい。

30

【0015】

また、上記担持装置において、粒子状母材を収容する容器の中心部と周縁部とにおいて、粒子状母材相互の相対位置が変化しない時間帯は、周縁部の方が長いことが好ましい。

【0016】

上記本発明において、粒子状母材に飛来する合金元素の量は、スパッタリング法ではターゲットに印加する電力、蒸着法では原料を蒸発させるボートの温度を制御することによって決定することができる。

【発明の効果】

40

【0017】

上記本願発明の担持方法および担持装置によれば、所定の粒径を有する合金粒子を、粒子状母材表面に効率的に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

[第1の実施の形態]

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明の微粒子担持方法は、粒子状母材の表面に、2元素以上の金属の合金を担持させる方法であって、2元素以上の金属を減圧装置内において、蒸着もしくはスパッタ法によ

50

って、粒子状母材表面に担持されるものであるが、蒸着ないしスパッタ工程において、個々の粒子状母材が相互に相対位置が変化する時間帯と、個々の粒子状母材の相対位置が変化しない時間帯を設けることによって、所望の粒径の合金微粒子を粒子状母材の表面に担持させるものである。

【0019】

このプロセスにおいて、個々の粒子状母材の相対位置が変化しないこととは、粒子状母材の群が移動していないか、あるいは、移動したとしても隣接する粒子状母材が同一方向に、相互の位置関係および相対面を変化させることなく並行移動していることを意味しており、粒子状母材に担持する金属元素の蒸発源もしくはスパッタターゲットに対向する面領域に合金粒子が被着される状態である。すなわち、粒子状母材群を攪拌せずに静置しているか、あるいは、粒子状母材群を一方方向に平行移動させている状態を示している。

また、個々の粒子状母材の相対位置が変化することとは、粒子状母材群を攪拌などによって、個々の粒子状母材それぞれが異なる方向に移動している状態を示しており、粒子状母材に担持する金属元素の蒸発源もしくはスパッタターゲットに対向する面領域が常に変化する状態を示しており、この時間帯においては、粒子状母材の表面への金属粒子の被着はほとんど行われることはない。

【0020】

この方法で粒子状母材表面に金属粒子を形成することによって、所定の粒径範囲の金属粒子が形成されることを可能にする。

【0021】

上記プロセスにおいて、個々の粒子状母材の相対位置が変化しないということは、全ての粒子状母材間において、完全に相対位置が変化しないことを意味するものではなく、大多数の粒子間の相対位置が変化しない状態であれば差し支えない。更に詳細に言うならば金属粒子が飛来する領域に面している粒子の少なくとも50%以上、好ましくは80%以上の粒子間の相対位置が変化しない状態であれば差し支えない。すなわち、実質的に粒子状母材表面に金属粒子が被着されることが必要である。一方、個々の粒子状母材の相対位置が変化すると謂うことは、これとは逆に、大多数の粒子間の相対位置が変化する状態であって、実質的に粒子状母材表面への金属粒子の被着が生じない状態を生起させればよい。

【0022】

本発明においては、合金粒子を形成する元素が、粒子状母材である炭素粉に飛来する主たる領域において、単位時間、単位面積あたりに前記合金粒子を形成する元素の飛来する量を X （単位：原子/秒・ cm^2 ）とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯を T_1 （単位：秒）、変わる時間帯を T_2 （単位：秒）とするとき、 $T_1 > T_2$ であって、かつ、前記 X と T_1 との関係が $1 \times 10^{16} < X \times T_1 < 1 \times 10^{19}$ を満たすことが好ましい。

【0023】

以下その理由を説明する。

通常物理蒸着ではガラスなどの基板を複数設置しそれらが順次蒸着領域を通過するように移動させて成膜することは良く行われており、本発明のように基板に蒸着される時間とされない時間が繰り返し存在するが、通常成膜に用いる基板をどのような速度で移動しても成膜される。すなわち基板表面での膜成長に必要な核生成は基板の移動速度に影響されず、移動速度が速くても膜は必ず成長する。これは基板に幾つかの蒸着原子が到達すればたとえそれがまばらであっても基板上をマイグレーションできる距離が長いので適当な地点に集まって核が生成され、そこから粒成長して膜になりやすいためである。しかし本発明に用いる平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粉体では上述したように表面に欠陥が非常に多く存在するため蒸着された原子がマイグレーションできる距離は非常に短いため核生成確率が低く、また核ができてそこから粒成長するには、その位置、あるいは、その極めて近傍に蒸着原子が到達しなければならない。つまり同じ場所に粒成長に必要な原子が来ないと実用に供しうる 2nm 以上 10nm 以下の微粒子に成長しない。そのためには粒子状母材

10

20

30

40

50

に粒径が2 nm以上10 nm以下の微粒子が成長する間は粉を攪拌せず、次いで、合金粒子が成長したところで、粒子状母材を攪拌して、合金粒子を担持していない粉を被蒸着面に移動させることが必要である。鋭意研究の結果、攪拌しない時間と元素の飛来する量の積が上記範囲にある時にだけ粒子状母材に粒径が2 nm以上10 nm以下の微粒子が成長することを見出し、本発明を完成したものである。

【0024】

すなわち、元素の飛来する量を X （原子/秒・ cm^2 ）とし、前記母材間の相対位置が変わらない時間帯 T_1 （秒）としたとき X と T_1 の積が 1×10^{16} 以下では粒成長は起こらず 1×10^{19} 以上では粉体の表面を覆う膜になってしまう。 Pt-Ru 系触媒が薄膜となってしまうと、触媒同士の接触抵抗が増加し、集電機能が低下して出力の低下をもたらすため、好ましくない。

10

Pt-Ru 系触媒が薄膜となってしまうと、表面積が小さくなりメタノールを酸化するサイトが減少するため発電機能が低下して出力の低下をもたらすため、好ましくない。

【0025】

X が 1×10^{14} 以下では T_1 を長くしてもほとんど粒成長しない。 1×10^{18} 以上では T_1 を短くしても膜になってしまう確率が高い。従って X は 1×10^{14} 以上 1×10^{18} 以下でなくてはならず、生産性及び歩留まりを考慮すると好ましくは 5×10^{14} 以上 5×10^{17} 以下にすることが望まれる。

20

【0026】

一方、攪拌している時間 T_2 は攪拌容器の最表面にある粉が入れ替わればなるべく短い方が良い。その理由は上述したように攪拌しながら蒸着した場合、粒成長しないので蒸着した原料は無駄になるからである。従って $T_1 > T_2$ でなくてはならず、好ましくは $T_1 / T_2 > 10$ であることが望ましい。ただし T_2 を短くしすぎると攪拌により位置が入れ替わらない粉が多くなり、このような粉は触媒合金が膜として炭素に付着するので歩留まりの低下につながる。特に単位時間内の蒸着量が多い場合は T_2 を長くしてよく攪拌しないと触媒合金が膜になる確率が高くなる。 T_2 を長くする場合は蒸着を止める方が原料の無駄がなくなるので好ましく、それには蒸着の停止、再開を瞬時にできるという点でパターニングが適している。

30

【0027】

上記本発明の方法において用いることができる粒子状母材は、平均粒径が、10 nm ~ 10 μm の微粒子であり、その材料としては、炭素粒子、Pt微粒子 PtRu合金微粒子などが挙げられるが、抵抗率が低く、塗布法で電極に整形しやすいことから、炭素粒子が好ましい。

その比表面積としては、50 ~ 600 m^2 / g の範囲の物が好ましい。比表面積が上記範囲内にはない場合には、小さいと十分な量の触媒合金微粒子を担持させることができず、発電能力がひくくなってしまい、大き過ぎると電極形成のためのスラリーを作製する際、ナフィオンや有機溶媒の量を多量に入れないとスラリーができず、多量に入れるとスラリーの粘度が下がりすぎてカーボンペーパーへの塗布が困難になるなどの問題があり好ましくない。

40

【0028】

Pt-Ruとともに上記粒子状母材に担持される金属原子としては、W、Nb、Pd、Rh、Os、Ir、Re、Au、Ag、Fe、Ni、Ti、Al、Cu、Co、Mo、Mn、Nd、Zn、Ga、Ge、Cd、In、Sn、V、Cr、Zr、Mg、Ca、Rb、Y、Sb、Pb、Biからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

その組成は、特に制限されるものではないが、Ptが30 ~ 60 at%、Ruが10 ~ 50 at%であり、かつその合計が70 ~ 90 at%、残部が上記金属である。組成がこの範囲外である場合には、触媒活性が十分でなく、また、内部抵抗による電圧ロスが大きくなり好ましくない。

担持される金属粒子の量は、粒子状母材に対して、50 ~ 80 wt%の範囲が好ましく

50

、特に50wt%以上であることが好ましい。担持量が上記範囲を下回った場合、十分な発電性能を得るのに必要な量の金属粒子を担持している粒子状母材の量が多いため電極の厚さが厚くなる。その結果、燃料の拡散性が悪くなり、十分な量の金属粒子が存在しているにもかかわらず十分な発電性能が得られないという問題があり、担持量が上記範囲を上回った場合、金属粒子が接触して膜になるので表面積が小さくなり発電性能が低下するという問題があり、いずれも好ましくない。

【0029】

[第2の実施の形態：第1の装置]

図1に、本発明において用いることができるスパッタ装置を採用した微粒子担持装置の断面模式図を示す。図1において、13が減圧装置である真空チャンバーであり、その内部に、粒子状母材を収納した容器11が配置されている。この容器11の上方には、所望の組成が得られるように組成を調整した合金ターゲット12が配置されている。真空チャンバー13内の容器11の下部には、マグネティックスターラ14が配置されており、このマグネティックスターラ14の回転に同期して磁性体回転子15が回転し、容器11内に配置されている粒子状母材を攪拌する。マグネティックスターラ14の回転は、図示しない制御装置によって回転停止の制御が行われる。

10

【0030】

図1においては、減圧装置、電源装置などスパッタ装置における付属装置は図示していないが、マグネティックスターラ15を配置すること以外は、一般に用いられているスパッタ装置を用いることができる。具体的には、イオンスパッタ装置、RF/DCスパッタ装置、ECRスパッタ装置などを用いることができる。

20

また上記装置においては、スパッタ装置の例を示したが、同様にマグネティックスターラを配置することで、一般的に用いられている金属蒸着装置を上記スパッタ装置に代えて用いることができる。

【0031】

上記装置を粒子状母材表面への合金粒子被着に用い、マグネティックスターラを駆動もしくは停止させることによって、粒子状母材の相対位置が変化する時間帯と、変化しない時間帯を制御することができ、上記所要の粒径を有する合金粒子担持粉を得ることができる。

30

【0032】

粉体状母材間の相対位置が概ね変えない時間帯と変える時間帯を設ける方法として、以下の方法がある。

図2は容器17と攪拌子18の俯瞰図であるが攪拌子は容器の中心に回転可能に設けられており、それを1以上100rpm以下の回転速度で回転させて攪拌する。このとき攪拌子の回転速度を蒸着物の飛来する量に合わせて変化させる。たとえば蒸着物の飛来する量が多い場合は回転数を20rpm程度まで上げてよい。ただし容器の外径が10cm以上であることが望まれる。すなわち上述したような比較的遅い回転速度で攪拌子を回転させた場合、回転子の上方近傍にある粉体状母材だけが攪拌され粉体状母材間の相対位置が変わるが、それ以外の領域では母材間の相対位置は概ね変わらない。尚、その領域の広さは回転子の形状にも依存し、平板状もしくは棒状の物を用いると、母材間の相対位置が概ね変わらない領域が広がる。また、回転子が回転時に粉体状母材によって常に覆われるようにすると蒸着物が付着しないので好ましい。回転子に蒸着物が付着した場合、厚くなると金属箔として剥がれ落ちる場合があり、金属箔はたとえPtを含んでいても電極中に混入すると触媒として働かないばかりか、使用している間に構成元素が溶け出してきて性能の低下を引き起こすので好ましくない。一方、容器の径が小さいと母材間の相対位置が概ね変わらない領域が狭くなりやすいので、その場合は回転速度を落とすことが望まれる。また容器の中心付近では粉体状母材間の相対位置の変わる時間が長いがその領域の面積が容器開口面積の20%以下であれば生産量に及ばず影響は少ないので許容され

40

50

る。

【0033】

表1に攪拌子の回転速度に対する炭素からなる粉体状母材の表面に平均粒径4nm以上10nm以下のPtRuWMo合金を担持したDMFC用触媒の生産量を示す。表1の試験例は、蒸着量が 1×10^{18} 原子/秒 \cdot cm²で、容器開口面積が320cm²で行ったものである。

【0034】

【表1】

回転数 (r. p. m)	生産量 (g)
1	50
5	50
10	50
20	45
50	30
100	20

10

20

【0035】

この表1より回転数が遅いほど平均粒径4nmのPtRuWMo合金を担持したDMFC用触媒の生産量が増えることが判る。なおこの回転数より遅い場合は平均粒径が10nm以上になる場合が多く好ましくない。またこれより早い場合は平均粒径が4nmより小さくなり触媒としての活性度が下がり好ましくない。

【0036】

[第3の実施の形態：第2の装置]

図3は、本発明において用いることのできる攪拌装置の一例を示す攪拌装置の概略上面図である。図3において、21が攪拌装置であり、これは、図示しないスパッタ装置のチャンパー内、あるいは蒸着装置のチャンパー内に配置され、その中に收容される粒子状母材を攪拌するのに用いるものである。

30

【0037】

この攪拌装置21は、粒子状母材を收容する容器部22と、容器部22の内部に配置される螺旋翼16を備えた第1の回転軸23と、この第1の螺旋状回転軸23を駆動する第1のギア24と、前記第1の螺旋状回転軸23の外縁部に配置される螺旋翼16を備えた第2の回転軸25と、この第2の回転軸25を駆動する第2のギア27と、前記第1のギア24と、第2のギア27とをそれぞれ駆動するモータのような回転駆動装置28、29を備えており、この第1の回転軸23および第2の回転軸25の回転によって、容器22内部に收容されている粒子状母材を攪拌するようになっている。

40

上記本実施の形態の装置においては、第1の回転軸23と第2の回転軸25とをそれぞれ複数配置することが好ましい。

【0038】

また本発明による微粒子の担持方法及び担持装置に用いられる攪拌装置は母材間の相対位置を可変可能に、前記粒子状母材を收容するとともに母材間の相対位置を変えない時間が中心部分と外縁部分とで異なり外縁部分では中心部分より長くしていることを特徴としている。

【0039】

前述したように本発明に用いる粉体への触媒担持法では触媒粒子が成長する前に粒子状母材を動かすと、それまで蒸着された原子は無駄になるので成長している間は粒子状母材

50

を動かしてはならない。通常の物理蒸着では蒸着原子の到達する量が概ね均一な領域にだけ被蒸着物を置くが、蒸着する物質が貴金属の場合には蒸着原子の到達する量が少ない領域にも被蒸着物を置かなくてはコストが高くなる。しかし上述したように粒成長するまでは被蒸着面を動かしてはならないので、上記攪拌装置では蒸着原子の到達する量が少ない領域に配置された粒子状母材については攪拌周期を延ばさなくてはならない。従って攪拌周期（攪拌しない時間）は粒子状母材を納めた攪拌容器の外縁部分では到達する量が多い領域、すなわち攪拌容器の中心部分と比較して長くしている。そのとき全ての領域において上記関係 $1 \times 10^{-6} < X \times T < 1 \times 10^{-9}$ を満たすと蒸着原料の無駄がなくなるので好ましい。

【0040】

10

このように、この装置においては、容器部22の中心部と外縁部とでは、蒸着ないしスパッタされる金属元素の被着量が異なることから、外縁部分においては、中心部分より、攪拌せずに粒子状母材を静置する時間を長くすることが必要であるが、このために、中心部分と外縁部分との攪拌時間を異ならしめることができるように、それぞれ独自に制御するものである。

【0041】

[第4の実施の形態：第3の装置]

前記第3の実施の形態にかかる攪拌装置は、図3の紙面上下方向においては、中心部と周縁部とで回転を独自に制御することができるようになってきているが、図3の紙面左右方向では、中心部と周縁部とで異なる回転数に制御することはできない。これを可能にする装置が、図5に示す装置である。図5は、本願発明の微粒子担持装置において用いることができる攪拌装置の他の例を示す概略上面図である。

20

【0042】

図5の攪拌装置40において、容器部41内には、容器部の周辺部に配置され、回転軸の全域に渡って螺旋翼42を備えた少なくとも2つの第1の回転軸43と、回転軸の両端部に螺旋翼42を備えた複数の第2の回転軸44と、回転軸の中心部に螺旋翼42を備えた複数の第3の回転軸45が配置されており、前記第2の回転軸44と前記第3の回転軸45は、それぞれ交互に配置されている。これらの第1、第2および第3の回転軸43、44、45は、それぞれこれらを駆動する回転ギア46に固定されている。そして、回転ギア46は、複数の回転駆動装置47に接続されている。

30

【0043】

この攪拌装置によれば、粒子状母材を収容する容器部の中央部と周縁部とを、それぞれ最適な攪拌率で攪拌することができるよう、きめ細かい制御を可能にし、金属粒子の被着歩留まりを向上させることを可能にするものである。

【0044】

[第5の実施の形態：第4の装置]

図6は別の攪拌容器の断面図である。螺旋状回転ロッド61が一定間隔で設けられ、それぞれ隣り合うロッドの回転方向が異なるように回転する。このとき螺旋状回転ロッドの径Rとロッド間距離L、粉体状母材の深さTによって母材間の相対位置が概ね変わらない時間帯を設けることができる。すなわちロッド間距離Lをロッドの径Rの1.5倍以上、5倍以下好ましくは1.5倍以上3倍以下にするとともに、平均の深さTをRの1.5倍以上、2倍以下にした場合ロッド間の中央付近にある粉体状母材の相対位置が概ね変わらない時間帯があり、除々に移動してロッド付近に移動して来ると粉体状母材間の相対位置が大きく変わる。図7はRと回転数を代表的な条件にした場合にLとTに対する生産量を示したグラフである。図7において、蒸着量は、 1×10^{-8} 原子/秒・ cm^2 の条件で、容器開口面積は 400 cm^2 とし、 $R = 15 \text{ mm}$ 、回転数 50 r.p.m の条件で蒸着を行った。

40

50

【 0 0 4 5 】

一方、図 8 のように $R < L < 1.5 R$ 、 $0.8 R < T < 1.5 R$ の場合はロッドの上方にある粉体状母材の相対位置が概ね変わらない時間帯を設けることが可能になる。ただしその場合はロッドの回転数を 10 r.p.m 以下好ましくは 5 r.p.m 以下にすることが必要である。図 9 は R と回転数を代表的な条件にした場合に L と T に対する生産量を示したグラフである。回転数が 2 r.p.m では L が $1.5 R$ 以下でないといと攪拌が不十分なため合金粒子の粒径が大きくなりすぎてしまい好ましくない。一方、図 10 は $L = 1.5 R$ 、 $T = 1.2 R$ の時の回転数と生産量の関係を表すグラフである。これより L と T が小さい場合には回転数を遅くすることが必要であることが判る。

10

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

(実施例 1)

【 0 0 4 7 】

テフロン（登録商標）をコーティングした磁性体を用いたマグネティックスターラを攪拌装置として採用する図 1 の微粒子担持装置を用いて、平均粒径 150 nm 以下、表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素を母体とした粒子状母材 100 g に、Pt, Ru, W, Nb の合金をターゲットとして、下記条件で、スパッタ処理を行った。

RF Power ; 1 kW
Ar 流量 ; 50 SCCM
圧力 ; $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$

20

なお、蒸着量（炭素粉に飛来する主たる領域の単位時間、単位面積あたりに飛来する量を X （単位：原子 / 秒 $\cdot \text{cm}^2$ ））、非攪拌時間 T_1 （単位：秒）、攪拌時間 T_2 （単位：秒）については下表に示す条件を採用した。

その結果、得られる合金粒子の粒径、および担持率 50 となる粉体の収量（単位：g / Hour）を表 2 および 3 に併せて示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

蒸着量 ($\times 10^{13} \text{ atm}$ / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)	T1 (秒)	T2 (秒)	粒径 (nm)	生産量 (g / 時間)
1	100	2	0	0
1	500	2	0	0
1	1000	2	2	0.1
1	5000	2	2	2
5	100	2	0	0
5	500	2	2	2
5	1000	2	2	20
5	5000	2	2	20

30

40

【 0 0 4 9 】

【表 3】

蒸着量 ($\times 10^{14}$ atm/ cm ² sec)	T1 (秒)	T2 (秒)	粒径 (m)	生産量 (g/hour)	蒸着量 ($\times 10^{14}$ atm/ cm ² sec)	T1 (秒)	T2 (秒)	粒径 (m)	生産量 (g/hour)	蒸着量 ($\times 10^{14}$ atm/ cm ² sec)	T1 (秒)	T2 (秒)	粒径 (m)	生産量 (g/hour)
1	0	連続	0	0	1	0	連続	0	0	1	0	連続	0	0
1	10	2	0	0	1	10	4	0	0	1	10	6	0	0
1	50	2	0	0	1	50	4	0	0	1	50	6	0	0
1	100	2	2	98	1	100	4	2	97	1	100	6	2	96
1	500	2	3	99	1	500	4	3	98	1	500	6	3	97
1	1000	2	4	100	1	1000	4	4	99	1	1000	6	4	98
5	0	連続	0	0	5	0	連続	0	0	5	0	連続	0	0
5	10	2	0	0	5	10	4	0	0	5	10	6	0	0
5	50	2	3	480	5	50	4	3	460	5	50	6	3	440
5	100	2	4	490	5	100	4	4	480	5	100	6	4	470
5	500	2	5	498	5	500	4	5	496	5	500	6	5	494
5	1000	2	6	500	5	1000	4	6	498	5	1000	6	6	496
10	0	連続	0	0	10	0	連続	0	0	10	0	連続	0	0
10	10	2	2	100	10	10	4	2	60	10	10	6	2	20
10	50	2	3	960	10	50	4	3	920	10	50	6	3	880
10	100	2	4	980	10	100	4	4	960	10	100	6	4	940
10	500	2	6	996	10	500	4	6	992	10	500	6	6	988
10	1000	2	8	1000	10	1000	4	8	996	10	1000	6	8	992
20	0	連続	0	0	20	0	連続	0	0	20	0	連続	0	0
20	10	2	2	200	20	10	4	2	160	20	10	6	2	120
20	20	2	3	1200	20	20	4	3	1000	20	20	6	3	800
20	50	2	4	1920	20	50	4	4	1840	20	50	6	4	1760
20	100	2	6	1960	20	100	4	6	1920	20	100	6	6	1880
20	500	2	7	1992	20	500	4	7	1984	20	500	6	7	1976
20	1000	2	8	2000	20	1000	4	8	1992	20	1000	6	8	1984
50	0	連続	0	0	50	0	連続	0	0	50	0	連続	0	0
50	10	2	2	3000	50	10	4	2	2000	50	10	6	2	1000
50	50	2	4	4800	50	50	4	4	4600	50	50	6	4	4400
50	100	2	6	4900	50	100	4	6	4800	50	100	6	6	4700
50	500	2	7	4960	50	500	4	7	4920	50	500	6	7	4880
50	1000	2	8	4980	50	1000	4	8	4960	50	1000	6	8	4940
50	2000	2	9	5000	50	2000	4	9	4980	50	2000	6	9	4960
100	0	連続	0	0	100	0	連続	0	0	100	0	連続	0	0
100	10	2	4	5000	100	10	4	4	3000	100	10	6	4	2000
100	50	2	8	9500	100	50	4	8	9300	100	50	6	8	9100
100	100	2	9	9800	100	100	4	9	9600	100	100	6	9	9400
100	500	2	10	9000	100	500	4	10	9500	100	500	6	10	9400
100	1000	2	膜	0	100	1000	4	膜	0	100	1000	6	膜	0
200	0	連続	0	0	200	0	連続	0	0	200	0	連続	0	0
200	10	2	4	10000	200	10	4	4	6000	200	10	6	4	3000
200	50	2	8	19000	200	50	4	8	18000	200	50	6	8	17000
200	100	2	9	19500	200	100	4	9	19200	200	100	6	9	19000
200	200	2	10	18000	200	200	4	10	19000	200	200	6	10	19500
200	500	2	膜	0	200	500	4	膜	0	200	500	6	膜	0
500	0	連続	0	0	500	0	連続	0	0	500	0	連続	0	0
500	10	2	6	30000	500	10	4	6	20000	500	10	6	6	10000
500	50	2	9	46000	500	50	4	9	43000	500	50	6	9	40000
500	100	2	10	30000	500	100	4	10	40000	500	100	6	10	38000
500	200	2	膜	0	500	200	4	膜	0	500	200	6	膜	0
1000	0	連続	0	0	1000	0	連続	0	0	1000	0	連続	0	0
1000	10	2	10	50000	1000	10	4	10	40000	1000	10	6	10	30000
1000	50	2	膜	0	1000	50	4	膜	0	1000	50	6	膜	0
1000	100	2	膜	0	1000	100	4	膜	0	1000	100	6	膜	0
2000	0	連続	0	0	2000	0	連続	0	0	2000	0	連続	0	0
2000	5	2	膜	0	2000	5	4	膜	0	2000	5	6	膜	0
2000	20	2	膜	0	2000	20	4	膜	0	2000	20	6	膜	0

10

20

30

40

【0050】

表 2 に示すように X が 1×10^{14} 以下では T1 を長くしてもほとんど粒成長しない。
 また表 3 に示すように 1×10^{18} 以上では T1 を短くしても膜になってしまう確率が高い。
 従って X は 1×10^{14} 以上 1×10^{18} 以下でなくてはならず、生産性及び歩留ま

50

りを考慮すると好ましくは 5×10^{14} 以上 5×10^{17} 以下にすることが望まれる。

【0051】

一方、攪拌している時間 T_2 は攪拌容器の最表面にある粉が入れ替わればなるべく短い方がよい。その理由は上述したように攪拌しながら蒸着した場合、粒成長しないので蒸着した原料は無駄になるからである。従って $T_1 > T_2$ でなくてはならず、好ましくは $T_1 / T_2 > 10$ であることが望ましい。ただし T_2 を短くしすぎると入れ替わらない粉が多くなりそれらは触媒合金が膜として炭素に付着するので歩留まりの低下につながる。特に単位時間内の蒸着量が多い場合は T_2 を長くしてよく攪拌しないと触媒合金が膜になる確率が高くなる。 T_2 を長くする場合は蒸着を止める方が原料の無駄がなくなるので好ましい。

10

【0052】

(実施例2)

図1は本発明による微粒子担持装置の模式図である。平均粒径 150 nm 以下、表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素を母体とした粒子状母材を収納した容器11を所望の組成が得られるように組成を調整した Pt、Ru、W、Nb の合金ターゲット12の下に置き、以下の条件で10時間スパッタした。この時真空チャンバー13の外に設置したマグネティックスター14を用いて予め容器の中に入れておいた磁性体にテフロン(登録商標)コートした回転子15を一定周期毎に一定時間回転させて、粉を攪拌した。

RF Power	;	1 kW
Ar 流量	;	50 SCCM
圧力	;	$1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
攪拌しない時間 T_1	;	100 秒
攪拌時間 T_2	;	5 秒
蒸着量	;	$1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$

20

【0053】

これにより担持率(炭素の重量に対する触媒の重量)50%の触媒担持炭素粉を100g作製した。その後得られた粉体を用いてカソード電極、アノード電極それぞれを作製し、カソード電極とアノード電極の間にプロトン伝導性固体高分子膜としてナフィオン117(デュボン社製)を挟んで、125、10分、 $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で熱圧着して、電極複合体を作製した。この電極複合体と流路板とを用いて燃料直接供給型高分子電解質型燃料電池の単セルを作製した。この単セルに燃料としての1Mメタノール水溶液、流量 $0.6 \text{ ml} / \text{min}$ でアノード極に供給すると共に、カソード極に空気を $200 \text{ ml} / \text{分}$ の流量で供給し、セルを65に維持した状態で $150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 電流密度を保つように放電させ、30分後のセル電圧を測定したところ0.6Vの電圧が得られた。これは同じ貴金属量で作製した場合と比較して20%以上高い値である。またこのように真空プロセスで作製した場合Ruが酸化していないため、発電過程で生ずる蟻酸による溶出が少なく、長期間使用した場合の特性劣化が少ないことが確認された。

30

【0054】

(実施例3)

図3は本発明に用いる攪拌装置21の略図であるが、装置内部に螺旋状回転軸23が一定間隔で回転可能に設置されており、図示しない制御装置によってモータ28を駆動し一定周期毎に一定時間回転して、粉を攪拌する。これを実施例1と同じスパッタ装置内に設置した。図4は10cm角の合金ターゲットを用いて実施例1と同じ条件でスパッタした時の蒸着量の分布を示している。それぞれの基板上の任意の領域における蒸着量は、基板の中心領域である領域1において、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であり、基板の周辺領域である領域2においては、 $2 \times 10^{14} \text{ atoms} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。ターゲットと攪拌装置の距離を10cmとした時に約20cm四方に蒸着されるが、領域2では領域1と比較して1/5まで低下する。この蒸着領域に15cm角の攪拌装置

40

50

6を設置した場合、攪拌装置の外周付近は領域2にあたるので両サイドの螺旋状回転軸9を回転させない時間を内部と比較して5倍にした。これにより担持率（炭素の重量に対する触媒の重量）50%の触媒担持炭素粉を120g作製できた。その後得られた粉体を用いてカソード電極、アノード電極それぞれを作製し、カソード電極とアノード電極の間にプロトン伝導性固体高分子膜としてナフィオン117（デュボン社製）を挟んで、125、10分、30kg/cm²の圧力で熱圧着して、電極複合体を作製した。この電極複合体と流路板とを用いて燃料直接供給型高分子電解質型燃料電池の単セルを作製した。この単セルに燃料としての1Mメタノール水溶液、流量0.6ml/min.でアノード極に供給すると共に、カソード極に空気を200ml/分の流量で供給し、セルを65に維持した状態で150mA/cm²電流密度を保つように放電させ、30分後のセル電圧を測定したところ0.6Vの電圧が得られた。これは同じ貴金属量で作製した場合と比較して20%以上高い値であった。この方法では蒸着量が少ない蒸着領域に飛んできたPtなどの貴金属を無駄にすることなく効率よく高性能の触媒を得ることができる。

【0055】

（実施例4）

図5は本発明に用いる攪拌装置40の略図である。この攪拌装置40には容器41の内周部分にだけ螺旋状翼42を有している螺旋状回転軸45と容器41の外周部分にだけ螺旋状翼42を有している螺旋状回転軸44が交互に設置されている。そして一つおきの螺旋状回転軸45を同じ周期で、かつ隣あった螺旋状回転軸44とは異なる周期で回転させることで攪拌装置40の内周部分と外周部分で炭素粉を攪拌しない時間を変えることができる。尚、両サイドの螺旋状回転軸43には全長にわたって螺旋状翼42を有しており螺旋状回転軸44と同じ周期で回転する。このような攪拌装置を実施例1と同じスパッタ装置内に設置した。ターゲットと攪拌装置の距離を10cmとした時に実施例2と同様に約20cm四方に蒸着され、領域2では領域1と比較して1/5まで低下する。ここに15cm角の攪拌装置40を設置し、回転させない時間を螺旋状回転軸44は螺旋状回転軸45と比較して5倍にした。これにより担持率（炭素の重量に対する触媒の重量）50%の触媒担持炭素粉を140g作製できた。その後得られた粉体を用いてカソード電極、アノード電極それぞれを作製し、カソード電極とアノード電極の間にプロトン伝導性固体高分子膜としてナフィオン117（デュボン社製）を挟んで、125、10分、30kg/cm²の圧力で熱圧着して、電極複合体を作製した。この電極複合体と流路板とを用いて燃料直接供給型高分子電解質型燃料電池の単セルを作製した。この単セルに燃料としての1Mメタノール水溶液、流量0.6ml/min.でアノード極に供給すると共に、カソード極に空気を200ml/分の流量で供給し、セルを65に維持した状態で150mA/cm²電流密度を保つように放電させ、30分後のセル電圧を測定したところ0.6Vの電圧が得られた。これは同じ貴金属量で作製した場合と比較して20%以上高い値であった。この方法では回転軸の長手方向で容器外周付近の蒸着量が少ない蒸着領域に飛んできたPtなどの貴金属も無駄にすることないので実施例2以上に効率よく高性能の触媒を得ることができる。

【0056】

（変形例）

上記実施例では、合金粒子を構成する元素として、Pt-Ru-W-Nbの例を示したが、このほかにも、Ni, Si, W, Mo, Zr, Hf, Ti, Cr, AlTa, Vなどの元素の組合せにおいても同等の作用効果を期待することができる。

例えば、Pt-Ru-T-X（T, Xは下記表3で示す元素、T:X=1:1~0.5at%）で示す元素の組合せにおいて、上記実施例2と同様にして合金粒子の担持を行った。これを用いて燃料電池を実施例2と同様にして行った結果、下記表3の通りの結果が得られた。表3において、数値は、I=150mA時の電圧（V）である。

この結果から、Pt-Ru-W-Nbの組合せ以外にも、種々の金属元素の組合せにおいても本発明の効果が得られることが判明した。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

		X					
		Mo	Cr	Zr	Si	Nb	Ta
T	W	0.62	0.59	0.61	0.61	0.6	0.59
	Ni				0.63		
	Hf			0.59		0.61	0.58
	V			0.58		0.63	

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】本発明で用いることができる微粒子担持装置の一例を示す概略断面図。

【図 2】本発明で用いることができる微粒子担持装置の一例を示す俯瞰図。

【図 3】本発明で用いることができる攪拌装置の一例を示す概略上面図。

【図 4】本発明を説明するための概念図。

【図 5】本発明で用いることができる攪拌装置の他の例を示す概略上面図。

【図 6】本発明で用いることができる攪拌装置のさらに他の例を示す断面図。

20

【図 7】本発明のさらに他の例を示す攪拌装置における効果を示すグラフ。

【図 8】本発明で用いることができる攪拌装置のさらに他の例を示す断面図。

【図 9】本発明のさらに他の例を示す攪拌装置における効果を示すグラフ。

【図 10】本発明のさらに他の例を示す攪拌装置における効果を示すグラフ。

【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

1 1 ... 容器

1 2 ... 合金ターゲット

1 3 ... 減圧装置（真空チャンバー）

1 4 ... マグネティックスターラ

30

1 5 ... 磁性体回転子

2 1 ... 攪拌装置

2 2 ... 容器部

2 3 ... 第 1 の回転軸

2 4 ... 第 1 のギア

2 5 ... 第 2 の回転軸

2 6 ... 第 2 のギア

2 7 ... 螺旋翼

2 8 , 2 9 ... 回転駆動装置

4 0 ... 攪拌装置

40

4 1 ... 容器部

4 2 ... 螺旋翼

4 3 ... 第 1 の回転軸

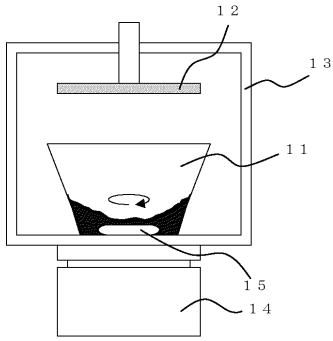
4 4 ... 第 2 の回転軸

4 5 ... 第 3 の回転軸

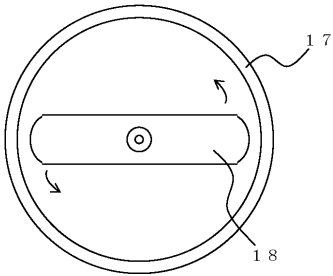
4 6 ... 回転ギア

4 7 ... 回転駆動装置

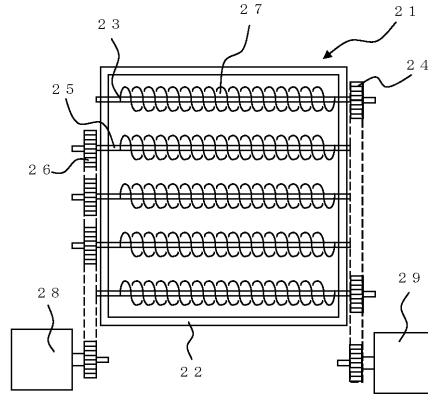
【 図 1 】



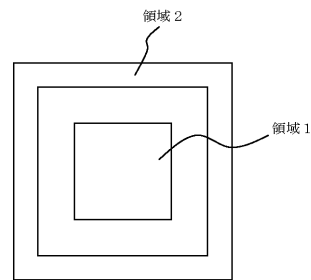
【 図 2 】



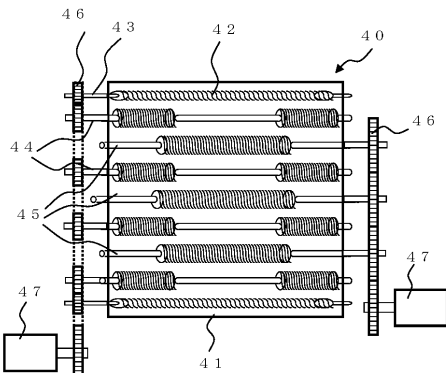
【 図 3 】



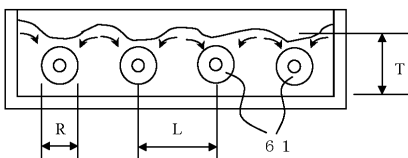
【 図 4 】



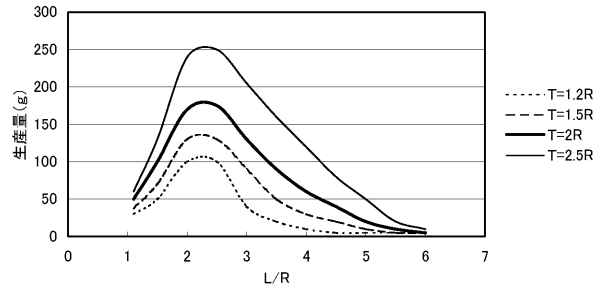
【 図 5 】



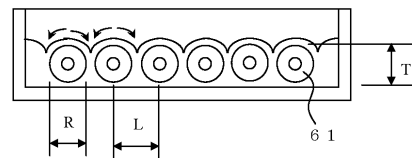
【 図 6 】



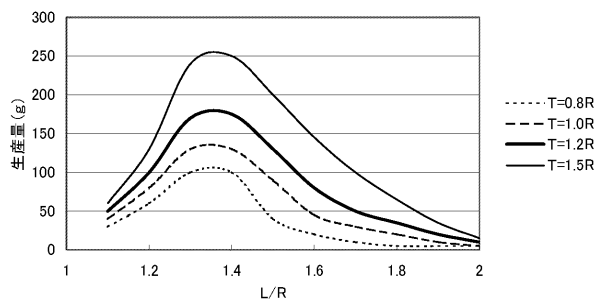
【 図 7 】



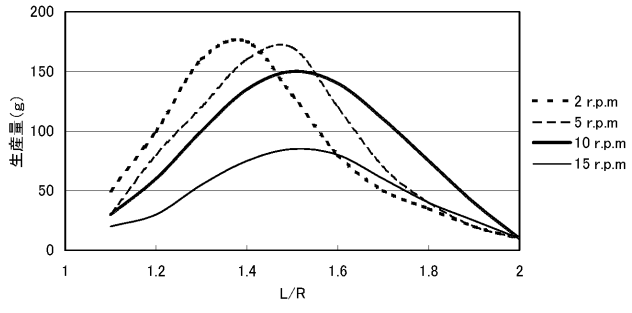
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 義彦

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 梅 武

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA08B BA22B BB02A BB02B BC16B BC50B BC51B BC52B
BC54B BC55B BC56B BC58B BC59B BC60B BC68B BC70B BC75B BD05B
CC32 DA05 EA02X EA02Y FA02 FB02
4K029 AA04 AA22 BA22 BC00 CA05 DC04 DC35 JA00
5H018 AA06 AA07 AS01 BB07 EE02 EE03 EE05 HH01 HH10
5H026 AA06 BB04 CX04 EE02 EE05 HH01 HH03 HH05 HH10