

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5715264号
(P5715264)

(45) 発行日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月20日(2015.3.20)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J 23/46	(2006.01)	BO1J 23/46	3O1M
CO1B 31/02	(2006.01)	CO1B 31/02	1O1Z
BO1J 37/16	(2006.01)	BO1J 37/16	
BO1J 37/04	(2006.01)	BO1J 37/04	1O2
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	1O1C

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-546550 (P2013-546550)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月29日(2010.12.29)
 (65) 公表番号 特表2014-511255 (P2014-511255A)
 (43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/080449
 (87) 国際公開番号 W02012/088678
 (87) 国際公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)
 審査請求日 平成25年7月23日(2013.7.23)

(73) 特許権者 512331256
 オーシャンズ キング ライティング サ
 イエンス アンド テクノロジー シーオ
 ー., エルティーディー
 中華人民共和国 518054 グアンドン,
 シェンチェン, ナンシャン ディスト
 リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン
 ビルディング, ブロックA, 22階
 (74) 代理人 100142804
 弁理士 大上 寛
 (72) 発明者 チョウ, ミンジエ
 中華人民共和国 518054 グアンドン,
 シェンチェン, ナンシャン ディスト
 リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン
 ビルディング, ブロックA, 22階
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒の作製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒の作製法であって、
 ハマー法に従い、グラファイト粉を酸化反応して、酸化グラファイトを得るステップと、
 作製された酸化グラファイトは、水に加えられて超音波で分散され、均一に分散された
 一体層を有する酸化グラフェン溶液を形成するステップと、

室温で、含有界面活性剤、補助界面活性剤、油相、および塩化白金酸とルテニウム塩化
 物水溶液の逆ミセル系を作製するステップと、

作製された逆ミセル系に酸化グラフェン溶液が滴下され、水浴において加熱させながら
 、還元剤を滴下して、還元反応させ、白金-ルテニウムナノ合金とグラフェンを含むエマ
 ルジョンを得るステップと、

エマルジョンに乳化破壊剤を滴下し、白金-ルテニウムナノ合金をグラフェンのキャリヤ
 ー上に負荷させるステップと、

白金-ルテニウムナノ合金が負荷されたグラフェンを濾過、洗浄、及び乾燥して、白金
 -ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒を得るステップと、を含む、白金-ルテニウムナ
 ノ合金/グラフェン触媒の作製法。

【請求項2】

グラファイト粉、過硫酸カリウム、およびリン五酸化物が、80 の温度で濃硫酸に加え
 られ、均一に攪拌して冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得るステッ
 プと、

10

20

乾燥されたサンプルは、0 の 200 ~ 250 ml の濃硫酸に加えられ、過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物が 5 ~ 60 分間、0 ~ 20 の温度で保温され、その後、1 ~ 2 時間、オイルバスにおいて 35 の温度で保持され、過酸化水素を含む脱イオン水がゆっくりと加えられ、混合物を得るステップと、

混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、塩酸で洗浄し、濾過を行い、乾燥を行い、酸化グラファイトを得るステップと、をさらに含む、ことを特徴とする請求項 1 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

【請求項 3】

グラファイト粉、過硫酸カリウム、およびリン五酸化物の質量比がそれぞれ 2 : 1 : 1 である、ことを特徴とする請求項 2 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

10

【請求項 4】

過マンガン酸カリウムの付加量がグラファイト粉の付加量の 3 倍であり、過酸化水素の濃度は 30 wt % である、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

【請求項 5】

界面活性剤は、メチルベンゼンスルホン酸塩、ナトリウムドデシルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族硫酸塩、及び第四アンモニウム塩のいずれか一つであり、補助界面活性剤は n - オクタノール、n - ノニルアルコール、n - ヘプタノール、および n - ヘキシルアルコールのいずれか一つであり、油相はシクロヘキサンであり、塩化白金酸の酸性水溶液のモル濃度は 0.04 mol / L であり、ルテニウム塩化物水溶液のモル濃度は 0.04 mol / L であり、表面活性剤、補助界面活性剤、および油相の質量比は、10 : 7 : 1 である、

20

ことを特徴とする請求項 1 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

【請求項 6】

白金 - ルテニウムナノ合金とグラフェンを含むエマルジョンにおいて、白金 - ルテニウムナノ合金とグラフェンの質量比は 1 : 10 である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

30

【請求項 7】

還元剤が、ヒドラジン水化物または水素化ホウ素ナトリウムであり、還元剤のモル量が塩化白金酸のモル量の 3 ~ 10 倍である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

【請求項 8】

乳化破壊剤は、アセトン又は無水エタノールである、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的エネルギー分野に関連し、特にプロトン交換燃料電池で使用される白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒に関する。また、本発明は、白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒の作製法と使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) は燃料として水素を使用する新世代発電デバイスであり、高エネルギー変換効率と環境対応性といった、燃料電池の一般的な利点以外に、

50

高比出力、高比エネルギー、低稼働温度、室温での高速始動、超寿命といった際立った利点があり、これらによって、PEMFCが最も有望な燃料電池とされている。

【0003】

PEMFCの電気触媒は商業化を制約する主な要因であり、電気触媒に関する研究がPEMFCの研究の主要な内容となっている。MITの化学部の学部長であるLippard氏による20世紀の化学発展の総評では、「優良な燃料電池触媒を開発に成功しなかったことが後悔される」、と指摘されている。

【0004】

触媒の作製法は、触媒中の白金粒子(Pt粒子)の粒径や結晶状態に対して大きく影響し、従来の白金(Pt)/炭素(C)触媒の作製法として、主に、無機コロイド法、浸漬法、ゾルゲル法、および沈降法などが報告されている。これらの従来の方法で作製された触媒は、粒子分散性が悪く、粒径が不均一であり、反応条件が比較的厳しいといった問題を有する。作製プロセスが触媒の構成と構造を決定し、その結果、その触媒性能に影響するため、触媒の調合の方法と作製のプロセスの研究は非常に重要である。

【0005】

グラフェンの理論は60年間以上研究されており、構造の異なる炭素質材料の性能の研究に広く応用されてきた。雑誌サイエンス2009年324巻1530頁中において、Geimは、グラフェンは10層未満のグラファイト分子の階層構造を有する炭素材料であり、より高い比表面積(グラフェンの理論上の比表面積は $2620\text{ m}^2/\text{g}$ までである)を有しており、より多くの金属負荷位置を提供することができる、と指摘している。同時に、グラフェンは強い量子効果を示し、良好な電子伝導率を有している。第1原理計算によると、白金族は、グラフェン上に安定して負荷することができ、グラフェンの存在によって金属白金粒子上の一酸化炭素または水素の吸収が抑制され、燃料電池での反応が有利なものとなる。したがって、グラフェンは、良好な炭素担体として使用することができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の問題に鑑み、本発明は白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒の作製法を提供する。その方法は以下のステップを含む。

【0007】

1. 酸化グラファイトの作製。グラファイト粉を利用し、修正ハマー法(modified-Hummers method)に従い、酸化グラファイトが作製される。

【0008】

2. 酸化グラフェン溶液の作製。作製された酸化グラファイトは、水に加えられて超音波で分散され、均一に分散された一体層を有する酸化グラフェン溶液を形成する。

【0009】

3. 逆ミセル系の作製。室温下において、界面活性剤(ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムドデシルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族硫酸塩、第四アンモニウム塩などの陰イオン界面活性剤または陽イオン界面活性剤)、補助界面活性剤(n-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-ヘプタノール、n-ヘキシルアルコールなど)、油相(シクロヘキサンなど)、 0.04 mol/L のモル濃度の塩化白金酸(H_2PtCl_6)の酸性水溶液、 0.04 mol/L のモル濃度のルテニウム塩化物(RuCl_3)の水溶液、を含む混合系が作製され、混合系が超音波により、均一で安定した逆ミセル系を形成するために超音波作用により分散される。表面活性剤、補助界面活性剤、および油相の質量比は10:7:1である。

【0010】

4. 前駆体の形成。作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下される。

【0011】

5. 前駆体の還元。80℃の水浴中において、上述の逆ミセル系に対し、過剰量の還元剤

10

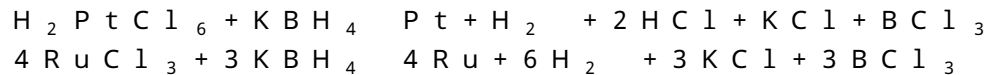
20

30

40

50

(還元剤のモル量が塩化白金酸のモル量の3～10倍であるヒドラジン水化物または水素化ホウ素ナトリウムなど)が加えられ、塩化白金酸とルテニウム塩化物とグラフェン酸化物が白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、グラフェンにそれぞれ還元され、PtとRuが共沈すると同時にPt-Ruナノ合金が得られ、Pt-Ruナノ合金とグラフェンを含むエマルジョンが得られる。 H_2PtCl_6 、 $RuCl_3$ が一例として使用され、 KBH_4 が還元剤として使用され、反応式は、以下の通りとなる。



【0012】

6. 解乳化。乳化破壊剤(アセトンまたは無水エタノールであって、その添加ボリュームをシクロヘキサンの添加ボリュームの20%から50%とする乳化破壊剤)が、超音波震動をさせながらエマルジョンに加えられ、白金(Pt)-ルテニウム(Ru)ナノ合金がグラフェンキャリアー上に負荷され、混合系が形成される。

10

【0013】

7. フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。解乳化された混合系は、真空濾過され、次いで、エタノールと脱イオン水を用いて数回洗浄、濾過され、フィルターにより得られる白金-ルテニウムナノ合金が負荷されたグラフェンが乾燥され、白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

【0014】

上記の方法により作製された白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒は、キャリアーとしてグラフェンを含むため、白金-ルテニウムナノ合金はグラフェンの上に負荷される。

20

【0015】

本発明に従って作製される白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒は、プロトン交換膜燃料電池の分野において使用することができる。

【0016】

本発明の白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒は、キャリアーとしてグラフェンを使用し、グラフェンのイオン効果と二次元延性が利用されることで、触媒の安定性が高められる。逆ミセル系は、一種の微環境(油で水が包まれるマイクロエマルジョン)を提供し、金属ナノ粒子合成のための理想的な環境が提供され、上記方法に従って提供される金属ナノ粒子の粒径を容易に制御することができ、その分布を比較的均一にすることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

図1は本発明に従った白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒の作製法のフローチャートである。

【0018】

図2は実施例1から得た白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒EDS試験スペクトルである。

【詳細な説明】

40

【0019】

本発明は、プロトン交換膜燃料電池で使用される白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒の作製法を提供する。ここで、負荷される白金の量は5～80wt%である。触媒は、キャリアーとしてグラフェンを使用し、グラフェンのイオン効果と二次元延性が利用されることで、触媒の安定性が高められる。

【0020】

図1に示すように、上記の白金/グラフェン触媒の作製法は、以下のステップを含む。

【0021】

1. 酸化グラファイトの作製。グラファイト粉を利用し、修正ハマー法(modified-Hummers method)に従い、酸化グラファイトが作製される。

50

【 0 0 2 2 】

2 . 酸化グラフェン溶液の作製。作製された酸化グラファイトは、水に加えられて超音波で分散され、均一に分散された一体層を有する酸化グラフェン溶液を形成する。

【 0 0 2 3 】

3 . 逆ミセル系の作製。室温下において、界面活性剤（ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムドデシルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族硫酸塩、第四アンモニウム塩などの陰イオン界面活性剤または陽イオン界面活性剤）、補助界面活性剤（*n*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、*n*-ヘプタノール、*n*-ヘキシルアルコールなど）、油相（シクロヘキサンなど）、 0.04 mol/L のモル濃度の塩化白金酸（ H_2PtCl_6 ）の酸性水溶液、 0.04 mol/L のモル濃度のルテニウム塩化物（ RuCl_3 ）の水溶液、を含む混合系が作製され、混合系が超音波により、均一で安定した逆ミセル系を形成するために超音波作用により分散される。表面活性剤、補助界面活性剤、および油相の質量比は、 $10:7:1$ である。

10

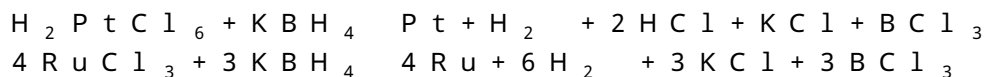
【 0 0 2 4 】

4 . 前駆体の形成。作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下される。

【 0 0 2 5 】

5 . 前駆体の還元。80 の水浴中において、上述の逆ミセル系に対し、過剰量の還元剤（還元剤のモル量が塩化白金酸のモル量の3～10倍であるヒドラジン水化物または水素化ホウ素ナトリウムなど）が加えられ、塩化白金酸とルテニウム塩化物とグラフェン酸化物が白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、グラフェンにそれぞれ還元され、白金-ルテニウムナノ合金とグラフェンの質量比が1：10である白金-ルテニウムナノ合金とグラフェンを含むエマルジョンが得られる。 H_2PtCl_6 、 RuCl_3 が一例として使用され、 KBH_4 が還元剤として使用され、反応式は、以下の通りとなる。

20



【 0 0 2 6 】

6 . 解乳化。乳化破壊剤（アセトンまたは無水エタノールであって、その添加ボリュームをシクロヘキサンの添加ボリュームの20%から50%とする乳化破壊剤）が、超音波震動をさせながら上述のエマルジョンに加えられ、白金-ルテニウムナノ合金がグラフェンキャリアー上に負荷され、混合系が形成される。

30

【 0 0 2 7 】

7 . フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。解乳化された混合系は、真空濾過され、次いで、エタノールと脱イオン水を用いて数回洗浄、濾過され、フィルターにより得られる白金-ルテニウムナノ合金が負荷されたグラフェンは70 の温度で2時間真空乾燥され、白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

【 0 0 2 8 】

酸化グラファイトを作製するステップは、以下のステップを含む。

【 0 0 2 9 】

(1) グラファイト粉、過硫酸カリウム、およびリン五酸化物が、80 の温度で濃硫酸に加えられ、均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。

40

【 0 0 3 0 】

(2) 乾燥されたサンプルは0 の200～250mlの濃硫酸に加えられ、過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物が5～60分間0～20 の温度で保温され、その後、1～2時間オイルバスにおいて35 の温度で保持され、過酸化水素を含む脱イオン水がゆっくりと加えられ、混合物を得る。

【 0 0 3 1 】

(3) 混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、塩酸で洗浄し、濾過を行い、60 で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

50

【0032】

上記の方法により作製された白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒は、キャリアーとしてグラフェンを含むため、白金 - ルテニウムナノ合金はグラフェンの上に負荷される。

【0033】

本発明にしたがって作製される白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒は、プロトン交換膜燃料電池の分野において使用することができる。

【0034】

本発明の白金 - ルテニウムナノ合金 / グラフェン触媒は、キャリアーとしてグラフェンを使用し、グラフェンのイオン効果と二次元延性が利用されることで、触媒の安定性が高められる。逆ミセル系は、一種の微環境（油で水が包まれるマイクロエマルジョン）を提供し、金属ナノ粒子合成のための理想的な環境が提供され、上記方法に従って提供されるナノ粒子の粒径を容易に制御することができ、その分布を比較的均一にすることができる。

10

【0035】

本発明の好適な実施例は、図面を参照して以下に詳細に説明される。

【0036】

実施例 1

【0037】

1. 酸化グラファイトの作製。修正ハマー法 (modified-Hummers method) に従い、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップは以下を含む。
20 g の 50 メッシュグラファイト粉、10 g の過硫酸カリウム、および 10 g のリン五酸化物が、80 の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6 時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、温度 0 において 230 mL の濃硫酸に加えられ、60 g の過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物が 30 分間、20 以下の温度で保温され、その後、2 時間、オイルバスにおいて 35 の温度で保持され、920 mL の脱イオン水がゆっくりと加えられる。15 分後に、2.8 L の脱イオン水（濃度 30% の 50 mL の過酸化水素を含む）が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度 10% の 5 L の塩酸で洗浄し、濾過を行い、60 で 48 時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

20

【0038】

2. 酸化グラフェン溶液の作製。作製された 0.5 g の酸化グラファイトが 200 mL の水に加えられ、超音波で分散されて、均一に分散された一体層を有する酸化グラフェン溶液が得られる。

30

【0039】

3. 逆ミセル系の作製。室温下において、脂肪族硫酸塩、n-ヘキシルアルコール、およびシクロヘキサンが、100:70:10 の質量比にて混合され、次いで、脂肪族硫酸塩と水のモル比を 1:7 とするように水が加えられ、超音波振動を 30 分間実施し、0.04 mol/L の塩化白金酸の酸溶液と 0.04 mol/L のルテニウム塩化物溶液がゆっくりと混合溶液に滴下され、超音波振動が 30 分間実施され、透明な逆ミセル系が形成される。

40

【0040】

4. 前駆体の形成。作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下されて、30 分間超音波振動が実施される。白金ルテニウム合金とグラフェンの質量比は 1:10 である。

【0041】

5. 前駆体の還元。80 の水浴中において、逆ミセル系に対し、過剰量の水素化ホウ素ナトリウムが加えられ、次いで、2 時間超音波振動を実施し、グラフェン酸化物、塩化白金酸とルテニウム塩化物をそれぞれ還元させる。

【0042】

6. 解乳化。乳化破壊剤としての 30 mL のアセトンが超音波振動を実施しながら反応系

50

に加えられ、反応系が層を形成するまで静置される

【0043】

7. フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。溶液は濾過され、濾過ケーキがエタノール溶液と脱イオン水で数回洗浄され、触媒が2時間70の温度で真空乾燥され、白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

図2は実施例1から得た白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒のEDS試験スペクトルである。図2から見る事ができるように、得られた触媒は主にプラチナ(Pt)、ルテニウム(Ru)、炭素(C)、および酸素(O)の4つの元素を含んでいる。ピークに対応する領域は、各元素のパーセンテージ含有量を表示する。これからわかるように、炭素の含有量は最も多く、他の元素よりはるかに高く、ピーク面積の計算結果によると、複合材料の中の質量比はC : O : Pt : Ru = 65 : 4 : 22 : 9であることがわかる。

10

【0044】

実施例2

【0045】

1. 酸化グラファイトの作製。修正ハマー法(modified-Hummers method)に従い、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップは以下を含む。20gの50メッシュグラファイト粉、10gの過硫酸カリウム、および10gのリン五酸化物が、80の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、200mLの濃硫酸に温度0度において加えられ、60gの過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物が5分間、20以下の温度で保温され、その後、1時間、オイルバスにおいて35の温度で保持され、920mLの脱イオン水がゆっくりと加えられる。15分後に、2.8Lの脱イオン水(濃度30%の50mLの過酸化水素を含む)が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度10%の5Lの塩酸で洗浄し、濾過を行い、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

20

【0046】

2. 酸化グラフェン溶液の作製。作製された0.5gの酸化グラファイトが200mLの水に加えられ、超音波で分散されて、均一に分散された一体層を有する酸化グラフェン溶液が得られる。

【0047】

3. 逆ミセル系の作製。室温で、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、n-ヘプタノール、およびシクロヘキサンが、100 : 70 : 10の質量比にて混合され、次いで、ベンゼンスルホン酸ナトリウムと水とのモル比を1 : 7とするように水が加えられ、超音波振動を30分間実施し、0.04mol/Lの塩化白金酸の酸溶液と0.04mol/Lのルテニウム塩化物溶液がゆっくりと混合溶液に滴下され、超音波振動が30分間実施され、透明な逆ミセル系が形成される。

30

【0048】

4. 前駆体の形成。10% - 60%、作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下されて、30分間超音波振動が実施される。白金ルテニウム合金とグラフェンの質量比は1 : 10である。

40

【0049】

5. 前駆体の還元。80の水浴中において、逆ミセル系に対し、過剰量の水素化ホウ素ナトリウムが加えられ、次いで、2時間超音波振動を実施し、グラフェン酸化物、塩化白金酸とルテニウム塩化物をそれぞれ還元させる。

【0050】

6. 解乳化。乳化破壊剤としての20mLのアセトンが超音波振動を実施しながら反応系に加えられ、反応系が層を形成するまで静置される。

【0051】

7. フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。溶液は濾過され、濾過ケーキがエタノール溶液と脱イオン水で数回洗浄され、触媒が2時間70の温度で真空乾燥され、白金-ルテ

50

ニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

【0052】

実施例3

【0053】

1. 酸化グラファイトの作製。修正ハマー法(modified-Hummers method)に従い、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップは以下を含む。20gの50メッシュグラファイト粉、10gの過硫酸カリウム、および10gのリン五酸化物が、80の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、250mLの濃硫酸に温度0度において加えられ、60gの過マンガン酸カリウムが加えられ、20以下の温度で保温され、その後、2時間、オイルバスにおいて35の温度で保持され、920mLの脱イオン水がゆっくりと加えられる。15分後に、2.8Lの脱イオン水(濃度30%の50mLの過酸化水素を含む)が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度10%の5L塩酸で洗浄し、濾過を行い、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

10

【0054】

2. 酸化グラフェン溶液の作製。得られた0.5gの酸化グラファイトを200mLの水に加え、超音波分散し、単片層で均一に分散されたグラフェン酸化物の溶液を得る。

【0055】

3. 逆ミセル系の作製。室温で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、n-ノニルアルコール、およびシクロヘキサンが、100:70:10の質量比にて混合され、次いで、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩と水のモル比を1:7とするように水が加えられ、超音波振動を30分間実施し、0.04mol/Lの塩化白金酸の酸溶液と0.04mol/Lのルテニウム塩化物溶液がゆっくりと混合溶液に滴下され、超音波振動が30分間実施され、透明な逆ミセル系が形成される。

20

【0056】

4. 前駆体の形成。10%-60%、作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下されて、30分間超音波振動が実施される。白金ルテニウム合金とグラフェンの質量比は、1:10である。

【0057】

5. 前駆体の還元。80の温度の水浴において、余分なヒドラジン水化物溶液が逆ミセル系に加えられ、次に、2時間超音波振動を実施し、グラフェン酸化物、塩化白金酸とルテニウム塩化物をそれぞれ還元させる。

30

【0058】

6. 解乳化。乳化破壊剤としての50mLの無水エタノールが超音波振動を実施しながら反応系に加えられ、反応系が層を形成するまで静置される。

【0059】

7. フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。溶液は濾過され、濾過ケーキがエタノール溶液と脱イオン水で数回洗浄され、触媒が2時間70の温度で真空乾燥され、白金-ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

40

【0060】

実施例4

【0061】

1. 酸化グラファイトの作製。修正ハマー法(modified-Hummers method)に従い、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップは以下を含む。20gの50メッシュグラファイト粉、10gの過硫酸カリウム、および10gのリン五酸化物が、80の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、240mLの濃硫酸に温度0度において加えられ、60gの過マンガン酸カリウムが加えられ、20以下の温度で保温され、その後、2時間、オイルバスにおいて35の温度で保持され

50

、920 mLの脱イオン水がゆっくりと加えられる。15分後に、2.8 Lの脱イオン水（濃度30%の50 mLの過酸化水素を含む）が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度10%の5 L塩酸で洗浄し、濾過を行い、60 で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

【0062】

2. 酸化グラフェン溶液の作製。得られた0.5 gの酸化グラファイトを200 mLの水に加え、超音波分散し、単片層で均一に分散されたグラフェン酸化物の溶液を得る。

【0063】

3. 逆ミセル系の作製。室温で、第四級アンモニウム塩、n-オクタノール、およびシクロヘキサンが、100:80:10の質量比にて混合され、次いで、第四級アンモニウム塩と水のモル比を1:8とするように水が加えられ、超音波振動を30分間実施し、0.04 mol/Lの塩化白金酸の酸溶液と0.04 mol/Lのルテニウム塩化物溶液がゆっくりと混合溶液に滴下され、超音波振動が30分間実施され、透明な逆ミセル系が形成される。

10

【0064】

4. 前駆体の形成。10% - 60%、作製された酸化グラフェン溶液が、逆ミセル系にゆっくりと滴下されて、30分間超音波振動が実施される。白金ルテニウム合金とグラフェンの質量比は、1:10である。

【0065】

5. 前駆体の還元。80 の温度の水浴において、余分な水素化硼素ナトリウムが逆ミセル系に加えられ、次に、2時間超音波振動を実施し、グラフェン酸化物、塩化白金酸、およびルテニウム塩化物をそれぞれ還元させる。

20

【0066】

6. 解乳化。乳化破壊剤としての30 mLのアセトンが超音波振動を実施しながら反応系に加えられ、反応系が層を形成するまで静置される。

【0067】

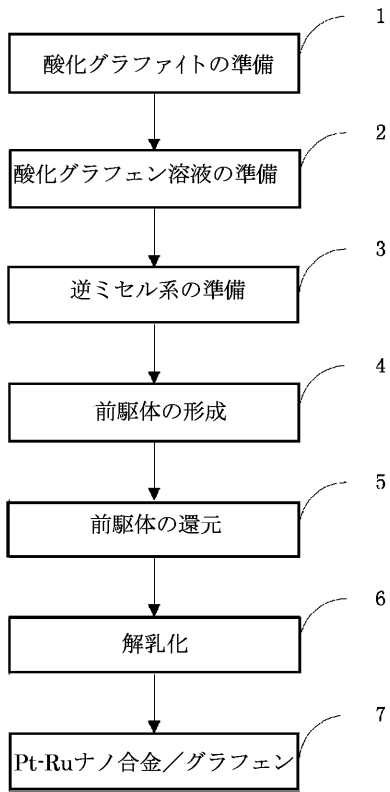
7. フィルターにかけ、洗浄し、乾燥する。溶液は濾過され、濾過ケーキがエタノール溶液と脱イオン水で数回洗浄され、触媒が2時間70 の温度で真空乾燥され、白金 - ルテニウムナノ合金/グラフェン触媒が得られる。

【0068】

本発明の構成的特徴、及び/または、方法は特定の実施例によって詳しく説明されているが、本発明の実質的な技術内容はそれらの実施例に限定されるべきではなく、添付された請求の範囲に基づくべきである。

30

【図1】



【図2】

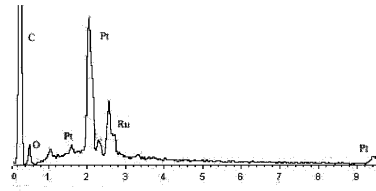


図2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>B 0 1 J</i>	<i>37/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>37/12</i>	
<i>B 0 1 J</i>	<i>37/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>37/34</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/90</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/90</i>	<i>M</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/88</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/88</i>	<i>K</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>8/10</i>	
<i>B 8 2 Y</i>	<i>40/00</i>	<i>(2011.01)</i>	<i>B 8 2 Y</i>	<i>40/00</i>	

(72)発明者 ズヨン, リンロン

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 グアンドン, シェンチェン, ナンシャン ディストリクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 2 2階

(72)発明者 ワン, ヤオピン

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 グアンドン, シェンチェン, ナンシャン ディストリクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 2 2階

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 1 7 4 0 7 8 6 (C N , A)
 特開2 0 1 0 - 1 2 9 3 8 5 (J P , A)
 特開2 0 0 6 - 0 2 1 1 4 1 (J P , A)
 特開2 0 0 8 - 0 0 4 5 4 1 (J P , A)
 特開2 0 0 6 - 0 5 4 1 6 5 (J P , A)
 中国特許出願公開第1 0 1 2 1 4 4 3 7 (C N , A)
 中国特許出願公開第1 0 1 8 1 4 6 0 7 (C N , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6
B 8 2 Y 4 0 / 0 0
H 0 1 M 4 / 8 8
H 0 1 M 4 / 9 0
H 0 1 M 8 / 1 0