

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4507802号
(P4507802)

(45) 発行日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D 7/00 (2006. 01)

C 2 5 D 7/00 R

C 2 5 D 5/54 (2006. 01)

C 2 5 D 5/54

H O 1 M 4/88 (2006. 01)

H O 1 M 4/88 K

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-287038 (P2004-287038)
 (22) 出願日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2006-97111 (P2006-97111A)
 (43) 公開日 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)
 審査請求日 平成19年8月21日 (2007. 8. 21)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 山崎 大蔵
 愛媛県東温市南方2131番地1 松下寿
 電子工業株式会社内

審査官 市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属担持導電性粉体の製造方法およびそれを用いた触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属前駆体を担持した導電性粉体を第1の電極に固定する電極固定工程と、
 前記第1の電極を電解液に浸し陰極とし、陽極となる第2の電極を前記電解液に浸し、前
 記第1と第2の電極に電流を流す電解還元工程と、
 前記電極から導電性粉体を回収する回収工程とからなることを特徴とする金属担持導電性
 粉体の製造方法。

【請求項 2】

金属前駆体を溶媒に溶解させる金属前駆体溶液の作製工程と、
 導電性粉体を溶媒に分散させる導電性粉体溶液の作製工程と、
 前記金属前駆体溶液と前記導電性粉体溶液とを混合し金属前駆体を担持した導電性粉体を
 作製する担持工程と、
 前記金属前駆体を担持した導電性粉体を第1の電極に固定する電極固定工程と、
 前記第1の電極を電解液に浸し陰極とし、陽極となる第2の電極を前記電解液に浸し、前
 記第1と第2の電極に電流を流す電解還元工程と、
 前記電極から導電性粉体を回収する回収工程とからなることを特徴とする金属担持導電性
 粉体の製造方法。

【請求項 3】

前記電極固定工程が、結着剤を用いて固定することを特徴とする請求項1または2に記載
 の金属担持導電性粉体の製造方法。

【請求項 4】

前記結着剤が、ポリマー、セラミックもしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の金属担持導電性粉体の製造方法。

【請求項 5】

前記ポリマー、セラミックもしくはそれらの混合物がイオン伝導性を有することを特徴とする請求項 4 に記載の金属担持導電性粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属担持導電性粉体の製造方法に関し、より詳細には、電解還元法による金属担持導電性粉体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属担持導電性粉体は、燃料電池、電解の水素陽極および酸素陰極、公害物質である窒素酸化物等の除去、ガス反応を利用したセンサー等の幅広い用途がある。例えば燃料電池においては、白金担持カーボン粉体もしくは白金ルテニウム担持カーボン粉体等の貴金属担持カーボン粉体が、燃料の酸化還元反応を促進する電極触媒として利用されている。貴金属担持カーボン粉体の貴金属は表面積を高め利用効率を増すために、一般に数十 nm のカーボン粉体表面に数 nm の微粒子状態で担持されている。

【0003】

このような金属担持導電性粉体の製造方法は、一般に化学メッキ法を用いることが多く、例えば、還元剤として水素や水素化ホウ素ナトリウムを用いた白金担持カーボン粉体の製造方法がある(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、これらの方法は、還元剤自身が有害危険であるため、安全のための付帯設備を設けなければならない、製造設備にコストがかかるという課題を有している。さらに、還元剤の共析による担持金属の品質低下という課題を有している。

【0004】

このような課題を解決する方法として、電解還元法的一种である電気メッキ法を用いた金属担持導電性粉体の製造方法がある。電気メッキ法は、被メッキ物を金属前駆体が含まれるメッキ液に接触させた状態で通電する方法である。すなわち、メッキ液中の電極間に電位を加えると、メッキ液中の金属前駆体が、陰極として作用する被メッキ物表面に移動し、電子を受容することによって被メッキ物表面に金属として還元析出する。しかしながら、導電性粉体を被メッキ物として電気メッキする場合、分散しやすい導電性粉体を電極に対して保持することが極めて難しい。また保持できた場合でも、導電性粉体は凝集した状態で保持されるため、通電しても凝集体内部の粉体はメッキ液中の金属前駆体に接触できず、メッキが施されないという課題が生じる。

【0005】

このような課題を解決する技術として、遠心作用を用いた導電性粉体の電気メッキ法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。この方法は、メッキ槽を高速回転させ、陰極として作用するメッキ槽壁面に、導電性粉体を遠心力により固定通電し、電気メッキを行うものである。また、メッキ槽の回転方向を時々反転させることにより粉体をばらし、導電性粉体が塊状でメッキされることを防ぐものである。

【特許文献 1】特開平 8 - 1 6 2 1 3 3 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 1 3 7 2 8 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、遠心作用を用いた金属担持導電性粉体の製造方法では、粉体の大きさが直径 $0.5 \mu\text{m} \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲でないと適用できない。また、比重の小さな粉体になると遠心力が作用しにくくなるので十分なメッキが施せない。そのため、前記従来の技

10

20

30

40

50

術では、大きさが数十nmである極小の導電性粉体にメッキを施すことが出来なかった。

【0007】

本発明は従来の課題を解決するもので、導電性粉体の大きさや比重に関係なく、安全かつ低コストで前記導電性粉体に金属を担持させることが可能である電解還元法による金属担持導電性粉体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

従来の課題を解決するために、本発明の金属担持導電性粉体の製造方法は、金属前駆体を担持した導電性粉体を第1の電極に固定する電極固定工程と、前記第1の電極を電解液に浸し陰極とし、陽極となる第2の電極を前記電解液に浸し、前記第1と第2の電極に電流を流す電解還元工程と、前記電極から導電性粉体を回収する回収工程とからなることを特徴としたものである。

10

【0009】

また、本発明の金属担持導電性粉体の製造方法は、金属前駆体を溶媒に溶解させる金属前駆体溶液の作製工程と、導電性粉体を溶媒に分散させる導電性粉体溶液の作製工程と、前記金属前駆体溶液と前記導電性粉体溶液とを混合し金属前駆体を担持した導電性粉体を作製する担持工程と、前記金属前駆体を担持した導電性粉体を第1の電極に固定する電極固定工程と、前記第1の電極を電解液に浸し陰極とし、陽極となる第2の電極を前記電解液に浸し、前記第1と第2の電極に電流を流す電解還元工程と、前記電極から導電性粉体を回収する回収工程とからなることを特徴としたものである。

20

【0010】

さらに、本発明の金属担持導電性粉体の製造方法は、前記電極固定工程が、結着剤を用いて固定することを特徴としたものである。

【0011】

さらに、本発明の金属担持導電性粉体の製造方法は、前記結着剤が、ポリマー、セラミックもしくはそれらの混合物であることを特徴としたものである。

【0012】

さらに、本発明の金属担持導電性粉体の製造方法は、前記ポリマー、セラミックもしくはそれらの混合物がイオン伝導性を有することを特徴としたものである。

【発明の効果】

30

【0013】

本発明の金属担持導電性粉体の製造方法によれば、導電性粉体の大きさ比重に関係なく、電解還元法を用いて金属担持導電性粉体を製造することができる。すなわち、従来の化学メッキ法に代わり、還元剤不要の電解還元法を用いるため、安全かつ低コストで高品質の金属担持導電性粉体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明である金属担持導電性粉体の製造方法を図面とともに詳細に説明する。

【実施例1】

【0015】

40

金属前駆体溶液の作製工程について説明する。本実施例では、金属前駆体として白金前駆体である H_2PtCl_6 を用いた。 H_2PtCl_6 の0.78M水溶液0.22mlに対し、エタノール25mlを添加し、金属前駆体溶液である $6.4 \times 10^{-3} M$ の H_2PtCl_6 溶液を作製した。本実施例では、金属前駆体として白金前駆体 H_2PtCl_6 を用いたが、これに限るものではなく、金前駆体、銀前駆体、銅前駆体、 H_2PtCl_6 以外の白金前駆体、ルテニウム前駆体、ロジウム前駆体、パラジウム前駆体、バナジウム前駆体、セリウム前駆体、ジルコニウム前駆体、タンタル前駆体、亜鉛前駆体、モリブデン前駆体、タングステン前駆体、鉄前駆体、鉛前駆体、錫前駆体、アルミニウム前駆体、コバルト前駆体、インジウム前駆体、ニッケル前駆体、クロム前駆体、チタン前駆体、アンチモン前駆体、ビスマス前駆体、ゲルマニウム前駆体、カドミウム前駆体、ケイ素前駆体

50

【 0 0 1 6 】

10

【 0 0 1 7 】

20

【 0 0 1 8 】

30

40

50

圧着もしくは遠心による固定等が挙げられる。

【0019】

次に電解還元工程について説明する。この工程では、先に述べた電極固定工程の結果得られた H_2PtCl_6 担持カーボン粉体が固定化されたグラッシカーボンを陰極、白金ワイヤーを陽極となるよう電源に接続した。前記陰極および前記陽極を電解液として作用する $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の HClO_4 水溶液10mlの中に浸漬し、電流密度 20 mA/cm^2 で30分間通電することにより、前記 H_2PtCl_6 担持カーボン粉体における H_2PtCl_6 を電解還元し、白金担持カーボン粉体を作製した。本実施例では、電解液として HClO_4 水溶液を用いたが、これに限るものではなく、硫酸水溶液等を使用できる。また、本実施例では、定電流にて電解還元を行ったが、これに限るものではなく、定電圧、パルス電圧もしくはパルス電流等を用いても良い。また、本実施例では、対極として白金ワイヤーを用いたが、これに限るものではなく、カーボン等の電気抵抗が小さく耐食性の高い材料であれば良い。

10

【0020】

次に回収工程について説明する。この工程では、先に述べた電解還元工程の結果得られた白金担持カーボン粉体が固定化されているグラッシカーボンを電解液から引き上げ、白金担持カーボン粉体を回収した。

【0021】

上記実施例1で作成された2種類の白金担持カーボン粉体について、粉末X線回折測定を行った。測定結果を図2（横軸は回折角、縦軸は規格化された強度を表す）に示す。ここで図2a. は実施例1（カーボン粉体の平均粒径 23 nm ）、図2b. は実施例1（カーボン粉体の平均粒径 55 nm ）、図2c. は H_2PtCl_6 担持カーボン粉体、図2d. は市販の白金担持カーボン粉体を示す。図2c. においては、白金前駆体担持カーボン粉体であるため、白金金属由来の回折ピークを観察することはできない。一方、図2a. および図2b. においては図2d. と同様、白金金属の面心立方格子（f.c.c.）由来回折ピークが観察でき{高角度側からそれぞれf.c.c.の（111）（200）（220）（311）面に対応している}、本発明の電解還元法により白金前駆体担持カーボン粉体から白金担持カーボン粉体を得られることを示している。

20

【0022】

なお、本発明において最も注目すべきは、導電性粉体に予め金属前駆体を担持させた状態で該導電性粉体を電極に固定し、電解還元する点にある。この状態で導電性粉体を電極に固定することにより、各導電性粉体に対して確実に金属を担持させることが可能となる。導電性粉体に金属前駆体を担持させた金属前駆体担持導電性粉体は、公知の任意の方法によりすることができる。例えば、本発明の実施例1に限ることはなく、導電性粉体に金属前駆体溶液を噴霧する方法等により作製しても良い。

30

【0023】

上記の方法によって、水素等の危険な還元剤を用いることなく、安全かつ低コストで金属担持導電性粉体を得られる。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明にかかる金属担持導電性粉体の製造方法は、燃料電池、電解の水素陽極および酸素陰極、公害物質である窒素酸化物等の除去、ガス反応を利用したセンサー等の電気化学装置用触媒の製造方法等として有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施例1を示すフローチャート

【図2】（a）本発明の実施例1（カーボン粉体の平均粒径 23 nm ）により得られた白金担持カーボン粉体の粉末X線回折スペクトルを示す図（b）本発明の実施例1（カーボン粉体の平均粒径 55 nm ）により得られた白金担持カーボン粉体の粉末X線回折スペクトルを示す図（c） H_2PtCl_6 担持カーボン粉体の粉末X線回折スペクトルを示す図

50

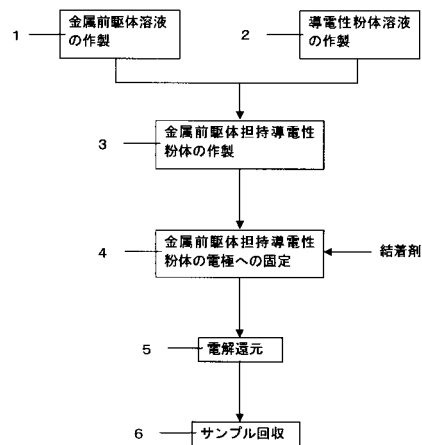
(d) 市販の白金担持カーボンの粉末X線回折スペクトルを示す図

【符号の説明】

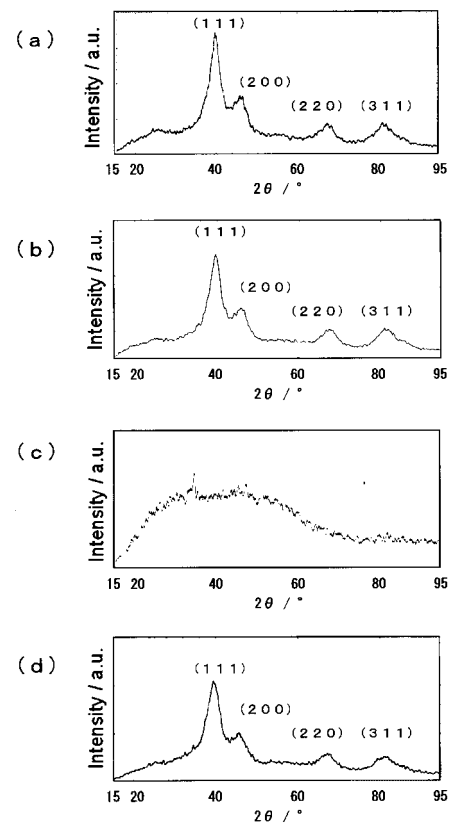
【0026】

- 1 金属前駆体溶液の作製工程
- 2 導電性粉体溶液の作製工程
- 3 担持工程
- 4 電極固定工程
- 5 電解還元工程
- 6 回収工程

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-325964(JP,A)
特開昭59-041489(JP,A)
特開平03-243793(JP,A)
特開2000-309895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 D	5 / 0 0	~	7 / 1 2
C 2 5 C	1 / 0 0	~	7 / 0 8
B 2 2 F	1 / 0 0	~	8 / 0 0
C 2 2 C	1 / 0 0	~	1 / 0 4
C 2 5 B	1 1 / 0 0	~	1 1 / 2 0
C 2 5 B	1 / 0 0	~	9 / 0 4
C 2 5 B	1 3 / 0 0	~	1 5 / 0 8
H 0 1 M	4 / 8 6	~	4 / 9 8
C 2 5 D	1 7 / 1 0	~	1 7 / 1 4