

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6495249号
(P6495249)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89 M
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 K
C 2 2 C 5/04 (2006.01)	C 2 2 C 5/04
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 Z
H O 1 M 4/92 (2006.01)	H O 1 M 4/92

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-513435 (P2016-513435)	(73) 特許権者	512269535
(86) (22) 出願日	平成26年5月14日(2014.5.14)		ジョンソン、マッセイ、フュエル、セルズ
(65) 公表番号	特表2016-525926 (P2016-525926A)		、リミテッド
(43) 公表日	平成28年9月1日(2016.9.1)		JOHNSON MATTHEY FUE
(86) 国際出願番号	PCT/GB2014/051471		L CELLS LIMITED
(87) 国際公開番号	W02014/184546		イギリス国ロンドン、ファリンドン、スト
(87) 国際公開日	平成26年11月20日(2014.11.20)		リート、25、フィフス、フロア
審査請求日	平成29年5月15日(2017.5.15)	(73) 特許権者	511095986
(31) 優先権主張番号	61/823,032		ジーエム・グローバル・テクノロジー・オ
(32) 優先日	平成25年5月14日(2013.5.14)		ペレーションズ・エルエルシー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国ミシガン州48265-3
			000, デトロイト, ルネッサンス・セン
			ター 300
		(74) 代理人	110002077
			園田・小林特許業務法人
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $PtXY$ (式中、 X は、 Ni 、 Co 、及び Cr からなる群から選択され、 Y は、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Be 、 Pb 、 Ga 、 V 、 In 、 Y 、 Sr 、及び Ti からなる群から選択される) の脱合金化されている燃料電池用の触媒であって、 X 線光電子分光法から決定される脱合金化されている触媒の表面の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成が、脱合金化されている触媒のバルク中の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成より 20 ~ 99 % 低いことを特徴とする脱合金化されている触媒。

【請求項 2】

X が、 Ni 又は Co である、請求項 1 に記載の脱合金化されている触媒。

10

【請求項 3】

X が、 Ni である、請求項 2 に記載の脱合金化されている触媒。

【請求項 4】

Y が、 Zn 、 Al 、 V 、又は Ti である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の脱合金化されている触媒。

【請求項 5】

Y が、 Zn である、請求項 4 に記載の脱合金化されている触媒。

【請求項 6】

バルク中の X 及び Y の合計原子百分率が、20 から 70 原子パーセントである、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の脱合金化されている触媒。

20

【請求項 7】

バルク中の X 及び Y の合計原子百分率が、30 から 55 原子パーセントである、請求項 6 に記載の脱合金化されている触媒。

【請求項 8】

表面の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成が、脱合金化されている触媒のバルク中の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成より 45 ~ 75 % 低い、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の脱合金化されている触媒。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の脱合金化されている触媒を含む触媒層。

【請求項 10】

ガス拡散層及び請求項 9 に記載の触媒層を含む、ガス拡散電極。

【請求項 11】

プロトン伝導性膜及び請求項 9 に記載の触媒層を含む、触媒作用膜。

【請求項 12】

転写基材及び請求項 9 に記載の触媒層を含む、触媒作用転写基材。

【請求項 13】

請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の脱合金化されている触媒、請求項 9 に記載の触媒層、請求項 10 に記載のガス拡散電極、又は請求項 11 に記載の触媒膜を含む膜電極接合体。

【請求項 14】

式 $PtXY$ (式中、X は、Ni、Co、及び Cr からなる群から選択され、Y は、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及び Ti からなる群から選択される) の脱合金化されている燃料電池用の触媒を調製するための方法であって、X 線光電子分光法から決定される脱合金化されている触媒の表面の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成が、脱合金化されている触媒のバルク中の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成より 20 ~ 99 % 低く、

(i) 式 $PtXY$ の触媒合金前駆体を調製する工程であって、触媒合金前駆体中の X 及び Y の合計原子百分率が少なくとも 50 原子パーセントである工程と、

(ii) 触媒合金前駆体を、X 及び / 又は Y の一部を触媒合金前駆体から浸出して脱合金化されている触媒を提供するのに十分な条件にかかる工程と

を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された触媒、特に、燃料電池のカソードにおける酸素還元反応のための改良された触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質で隔てられた二の電極を含む電気化学セルである。燃料、例えば、水素、メタノール若しくはエタノールなどのアルコール、又はギ酸が、アノードに供給され、酸化剤、例えば、酸素又は空気が、カソードに供給される。電気化学反応が電極において起こり、燃料及び酸化剤の化学エネルギーが、電気エネルギー及び熱に変換される。電極触媒が用いられ、アノードにおける燃料の電気化学的酸化及びカソードにおける酸素の電気化学的還元を促進する。

【0003】

燃料電池は、通常、利用される電解質の性質に従って分類される。多くの場合、電解質は、電子絶縁性であるがイオン伝導性である固体高分子膜である。プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) において、膜はプロトン伝導性であり、アノードにおいて生成されたプロトンは膜を通してカソードに移動し、酸素と組み合わせられて、水を形成する。

【0004】

PEMFCの主成分は、本質的に5層から構成される膜電極接合体(MEA)である。中心層は、イオン伝導性高分子膜である。イオン伝導膜のどちら側にも、特定の電解反応用に設計された電極触媒を含有する電極触媒層が存在する。最後に、各電極触媒層に隣接して、ガス拡散層が存在する。ガス拡散層は、反応物が電極触媒層に到達することを可能にするものでなければならず、電気化学反応により発生する電流を伝導するものでなければならぬ。したがって、ガス拡散層は、多孔質で導電性でなければならぬ。

【0005】

通常、MEAは、以下に概説するいくつかの方法により構築され得る：

(i) 電極触媒層がガス拡散層に塗布され得、ガス拡散電極を形成する。ガス拡散電極がイオン伝導膜の両側に配され、共に積層され、5層のMEAを形成する。

(ii) 電極触媒層がイオン伝導膜の両面に塗布され得、触媒コートされたイオン伝導膜を形成する。続いて、ガス拡散層が触媒コートされたイオン伝導膜の各面に塗布される。

(iii) MEAが、片側が電極触媒層でコートされたイオン伝導膜、その電極触媒層に隣接するガス拡散層、及びイオン伝導膜のもう一方の側のガス拡散電極から形成され得る。

【0006】

ほとんどの用途に十分な電力を供給するには、典型的に、何十又は何百ものMEAが必要であり、したがって複数のMEAが組み立てられ、燃料電池スタックを作製する。フィールドフロープレートが用いられ、MEAを隔てる。プレートは、いくつかの機能：反応物質をMEAに供給すること；生成物を除去すること；電氣的接続を提供すること；及び物理的支持を提供すること、を果たす。

【発明の概要】

【0007】

燃料酸化及び酸素還元のための電極触媒は、典型的に、白金、又は一又は複数の他の金属と合金化された白金に基づく。白金又は白金合金触媒は、ナノメートルサイズの非担持粒子(例えば、金属ブラック)の形態であり得、又は離散的な非常に高表面積のナノ粒子として担体材料上に堆積され得る(担持触媒)。電極触媒はまた、担体材料上に堆積させたコーティング又は拡張フィルムの形態であり得る。改良された活性及び/又は安定性を有し、その結果、高価な白金触媒をより効果的に利用する触媒、特に酸素還元触媒の継続的な研究が行われている。これは、MEAの性能の向上、又はMEAで使用される触媒のローディング(ひいてはコスト)の低減、又は両方の利益を組み合わせることを可能にさせる。

【0008】

Pt二元合金、Pt単分子層触媒、Ptスキン触媒、及びナノ構造薄膜(NSTF)触媒などの広範な触媒概念が、ここ10年にわたり研究されている。近年報告された高活性触媒への別の手法は、脱合金Pt-M概念-粒子表面からの卑な金属の選択的浸出プロセスを受ける、卑金属(M)リッチの粒子の合成により得られる材料に関するものである。得られた、脱合金化された電極触媒粒子の白金リッチのシェルは、圧縮歪みを示して、電子的効果により高活性な酸素還元反応(ORR)触媒をもたらす。回転ディスク電極(RDE)とMEA実験の両方において期待が持てる性能が報告された。しかしながら、このような触媒の活性及び安定性のさらなる増強を可能にする、白金リッチのシェル及び基となるコア材料の構造のより良い制御でさらに改良された触媒を設計する必要性が依然としてある。

【0009】

したがって、本発明の目的は、改良された触媒、特に、燃料電池のカソードにおける酸素還元反応のための改良された触媒を提供することである。特に、改良された触媒は、非常に高い活性及び安定性を示す。

【0010】

したがって、本発明の第一の態様は、式PtXY(式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、

10

20

30

40

50

S r、及びT iからなる群から選択される)の脱合金化された触媒であって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低い(すなわち、脱合金化された触媒の表面のX及びYの合計原子組成が、比で示すと、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYの合計原子組成の0.8と0.01の間である)ことを特徴とする脱合金化された触媒を提供する。

【0011】

本発明はさらに、式PtXY(式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及びTiからなる群から選択される)の脱合金化された触媒であって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低く、

(i)式PtXYの触媒合金前駆体を調製する工程と、

(ii)触媒合金前駆体を、X及び/又はYの一部を触媒合金前駆体から浸出し、該脱合金化された触媒を得るのに十分な条件にかける工程とを含むプロセスにより得られることを特徴とする脱合金化された触媒を提供する。

【0012】

本発明はまた、式PtXY(式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及びTiからなる群から選択される)の脱合金化された触媒を調製するためのプロセスであって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低く、

(i)式PtXYの触媒合金前駆体を調製する工程であって、触媒合金前駆体中のX及びYの合計の原子百分率が少なくとも50原子パーセントである工程と、

(ii)触媒合金前駆体を、X及び/又はYの一部を触媒合金前駆体から浸出し、該脱合金化された触媒を得るのに十分な条件にかける工程とを含むことを特徴とするプロセスを提供する。

【0013】

本発明はさらに、触媒層、ガス拡散電極、触媒作用膜、触媒作用転写基材、及び膜電極接合体を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、式PtXY(式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及びTiからなる群から選択される)の脱合金化された触媒であって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低い(すなわち、脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、比で示すと、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成の0.8と0.01の間である)ことを特徴とする脱合金化された触媒を提供する。

【0015】

適切には、Xは、Ni又はCo、好ましくはNiである。

【0016】

適切には、Yは、Zn、Al、V、又はTi、より適切にはZn又はAl、好ましくはZnである。

【0017】

本文脈において、脱合金化された触媒のバルク及び表面のX及びYの合計原子組成は、一定のPtレベルに対するX及びYの原子又はモルの数であり；任意の付加的な非金属成分(例えば、炭素)は考慮されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

脱合金化された触媒のバルクにおける原子百分率への言及は、触媒（任意の触媒担体材料は除く）の全質量における原子百分率を指す。脱合金化された触媒のバルク相中の Pt、X、及び Y の各々の原子百分率は、当業者に公知の標準的な手順、例えば、試料の湿式化学分析：温浸に続いて、誘導結合プラズマ発光分光法により測定される。本発明の脱合金化された触媒のバルク相は、適切には 20 から 70 原子パーセント、適切には 20 - 60 原子パーセント、適切には 25 から 55 原子パーセント、好ましくは 30 から 55 原子パーセントの X 及び Y（合計）の原子百分率を含む。

【 0 0 1 9 】

脱合金化された触媒の表面の Pt、X、及び Y の各々の原子百分率は、X 線光電子分光法により決定される。XPS 分析は、Thermo Escalab 250 を用いて行われた。用いられた放射線は、650 ミクロンスポットサイズの単色化アルミニウム K_α 放射線であった。2 eV 設定のインレンズエレクトロンフラッドガン及び「0 エネルギー」アルゴンイオンの「401」ユニットにより電荷補償が与えられた。

【 0 0 2 0 】

バルク及び表面における合計原子組成は、上述の原子百分率の測定から決定され、一定の Pt レベルに標準化される。

【 0 0 2 1 】

X 及び Y の Pt に対する合計原子組成は、脱合金化された触媒のバルク中よりも脱合金化された触媒の表面の方が小さい。適切には、表面の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成は、脱合金化された触媒のバルク中の X 及び Y の Pt に対する合計原子組成より 20 と 99 % の間、適切には 40 と 80 % の間、好ましくは 45 と 75 % の間で低い。バルクと比較した、脱合金化された触媒の表面における X 及び Y の合計の減損量は、次式を用いて、原子組成から計算され得る。

$$\frac{(X+Y)_{\text{バルク}} - (X+Y)_{\text{表面}}}{(X+Y)_{\text{バルク}}} \times 100$$

【 0 0 2 2 】

脱合金化された触媒は、担体上に担持されていなくても、堆積されていてもよく、適切には、オイルファーネスブラック、超伝導性ブラック、アセチレンブラック又はその熱処理若しくは黒鉛化されたそれらの異形物、あるいはカーボンナノファイバー又はナノチューブのような、例えば伝導性炭素である、伝導性の高表面積担体材料上に堆積される。また、必要な電子伝導性を呈するように脱合金化された触媒が表面全体に十分に堆積されている場合、又は必要な伝導性を呈するようにさらなる添加剤が含まれている場合、無機金属酸化物粒子のような非伝導性担体材料を使用することも可能であり得る。脱合金化された触媒は、好ましくは、伝導性炭素材料上に分散される。代表的な炭素は、Akzo Nobel Ketjen EC300J（又は熱処理若しくは黒鉛化されたその異形物）、Cabot Vulcan XC72R（又は熱処理若しくは黒鉛化されたその異形物）、及び Denka Acetylene Black を含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の脱合金化された触媒は、Pt、X、及び Y を含む触媒合金前駆体を調製し、X 及び / 又は Y が該触媒合金前駆体から浸出され、脱合金化された触媒を得るプロセスに該触媒合金前駆体をかけることにより調製される。適切な浸出プロセスは；触媒合金前駆体を 0.5 M の硫酸のような酸性溶液と接触させて、X 及び / 又は Y の一部を可溶化すること；触媒前駆体合金を、in situ で行い得る電気化学反応にかけること（例えば、触媒合金前駆体を含む、ガス拡散電極又は MEA の電気化学サイクルを行うこと）；並びに窒素、酸素、水素、一酸化炭素、及び一酸化窒素などを含むがこれらに限らない制御された気体雰囲気中で加熱することを含む。浸出プロセスにより、本発明の脱合金化された触媒のバルク中の X + Y（合計）の原子百分率は、触媒合金前駆体の場合よりもかなり小

10

20

30

40

50

さくなる。

【0024】

触媒合金前駆体は、触媒合金前駆体のバルク中において、50から90原子パーセント、適切には60から90原子パーセント、好ましくは60から85原子パーセントのX + Y（合計）の原子百分率を適切に含む。

【0025】

触媒合金前駆体は、最初に、適切な溶媒（例えば、水）中の予備形成された担持白金触媒（例えば、Pt/C）の分散を作製し、これに、適切な溶媒（例えば、水）に溶解させた第二及び第三の金属（X及びY）の塩（例えば、硝酸塩）を適切な混合と共に添加することにより製造され得る。第二及び第三の金属溶液は、同時に又は何れかの順で順次に添加され得る。Pt/C触媒への金属の含浸が完了すると、形成された材料は、分離され、乾燥され、その後、不活性雰囲気中において高温でアニールされ、触媒合金前駆体を形成する。

10

【0026】

あるいは、X及びYの一方の堆積後、形成された材料は乾燥され、アニールされる。アニールされた材料は、その後、適切な溶媒（例えば、水）に再分散され、別の金属の塩の溶液が適切な混合と共に添加される。第三の金属の堆積が完了すると、合金前駆体材料は乾燥され、アニールされる。

【0027】

金属が同時に又は順次に堆積されようが、正確なアニール条件は、X及びYとして用いられる特定の金属に依存するであろう。実際のプロセス及び条件の選択は、当業者の能力の範囲内にある。

20

【0028】

あるいは、合金にする金属の共堆積又は順次堆積を含む方法のような、コロイド堆積又は制御された加水分解堆積法を含む、当業者に公知の他の任意の一般的な製造方法も、触媒合金前駆体の作製に適応され得る。

【0029】

本発明の第二の態様は、式PtXY（式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及びTiからなる群から選択される）の脱合金化された触媒であって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低く、

30

(i) 式PtXYの触媒合金前駆体を調製する工程と；

(ii) 触媒合金前駆体を、X及び/又はYの一部を触媒合金前駆体から浸出し、該脱合金化された触媒を得るのに十分な条件にかける工程と

を含むプロセスにより得られることを特徴とする脱合金化された触媒を提供する。

【0030】

本発明の脱合金化された触媒は、例えば、燃料電池（例えば、PEMFC又はリン酸燃料電池(PAFC)）のような、電気化学セルの、ガス拡散電極、好ましくはカソードにおける使用のための、触媒層における用途を有する。したがって、本発明の脱合金化された触媒を含む触媒層がさらに提供される。触媒層は、例えば、インクを調製し、該インクを、膜、ガス拡散層、又は転写基材に、印刷、吹付け、ナイフオーバーロール、粉体塗装、電気泳動などの標準方法で塗布することのような、当業者に公知のいくつかの方法により、調製され得る

40

【0031】

触媒層はまた、付加的な成分を含み得る。このような成分は、プロトン伝導体（例えば、ペルフルオロスルホン酸(PFSA)ポリマー（例えば、Nafion（登録商標））、炭化水素プロトン伝導性ポリマー（例えば、スルホン化ポリアリーレン）又はリン酸のような高分子電解質又は水性電解質）；水輸送を制御するための疎水性(PTFEのよう

50

なポリマー又は表面処理を施した若しくは施していない無機固体)又は親水性(酸化物のようなポリマー又は無機固体)添加剤を含むが、これらに限らない。さらに、触媒層はまた、本発明の脱合金化された触媒と同じ機能を有しても有していなくてもよいさらなる触媒材料を含み得る。例えば、本発明の脱合金化された触媒が酸素還元触媒として使用される場合、付加的な触媒材料(例えば、ルテニウム及び/又はイリジウムベースの金属酸化物を含む)が添加され得、酸素発生反応を触媒することにより、スタートアップ/シャットダウンサイクルを繰り返すことで引き起こされる分解を軽減する。さらなる実施例では、付加的な触媒(例えば、セリア又は二酸化マンガンを含む)は、過酸化水素の分解を促進し得る。

【0032】

本発明は、本発明によるガス拡散層(GDL)及び触媒層を含むガス拡散電極をさらに提供する。典型的なGDLは、硬質シート炭素繊維紙のような従来の不織炭素繊維ガス拡散基材(例えば、東レ株式会社(日本)から入手可能な炭素繊維紙のTGP-Hシリーズ)又はロール-グッド炭素繊維紙(例えば、Freudenberg FCC TKG(ドイツ)から入手可能なH2315をベースにしたシリーズ; SGL Technologies GmbH(ドイツ)から入手可能なSigracet(登録商標)シリーズ; Ballard Material Products(米国)から入手可能なAvCarb(登録商標)シリーズ; 又はCeTech Co., Ltd.(台湾)から入手可能なNOSシリーズ)をベースにし、あるいは炭素繊維織布基材(例えば、SAATI Group, S.p.A.(イタリア)から入手可能な炭素布SCCGシリーズ; 又はCeTech Co., Ltd(台湾)から入手可能なWOSシリーズ)に適切には基づく。多くのPEMFC(直接メタノール燃料電池(DMFC)を含む)用途では、不織炭素繊維紙又は炭素繊維織布基材は、典型的には、疎水性ポリマー処理で改変され、及び/又は基材内に埋め込まれ若しくはコートされる微粒子材料、あるいは両方の組合せの微粒子材料を含むマイクロ多孔質層の塗布で改変され、ガス拡散層を形成する。微粒子材料は、典型的には、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のようなポリマーとの混合物である。適切には、GDLは、100と400µmの間の厚さである。好ましくは、カーボンブラック及びPTFEのような微粒子材料の層が、触媒層と接触するGDLの面上に存在する。

【0033】

PEMFCでは、本発明の触媒層は、プロトン伝導性膜の片面又は両面上に堆積され、触媒作用膜を形成する。さらなる一態様では、本発明は、プロトン伝導性膜及び本発明の触媒層を含む触媒作用膜を提供する。

【0034】

膜はPEMFCについての使用に適するいかなる膜であり得、例えば、膜は、Nafion(登録商標)(DuPont)、Aquivion(登録商標)(Solvay Plastics)、Flemion(登録商標)(旭硝子株式会社)及びAciplex(登録商標)(旭化成株式会社)のような過フッ素化スルホン酸材料に基づき得る; これらの膜は、改変せずに使用され得、又は例えば添加剤を組み込むことにより改変され得、高温性能を向上する。あるいは、膜は、FuMA-Tech GmbH(fumapem(登録商標)P、E、又はKシリーズの製品)、JSR株式会社、東洋紡株式会社などから入手可能なものなどのスルホン化炭化水素膜に基づき得る。膜はプロトン伝導性材料及び機械的強度などの特性を付与する他の材料を含有する複合膜であり得る。例えば、膜は、膨張PTFE基材を含み得る。あるいは、膜は、リン酸でドーブされるポリベンズイミダゾールに基づき得、BASFFuelCell GmbHのような開発企業からの膜、例えば120 から180 の範囲で作動するCeltec(登録商標)-P膜を含む。

【0035】

本発明のさらなる一実施形態では、本発明の触媒層が塗布される基材は転写基材である。したがって、本発明のさらなる一態様は、転写基材及び本発明の触媒層を含む触媒作用

10

20

30

40

50

転写基材を提供する。転写基材は、当業者に公知の適するいかなる転写基材であり得るが、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド、ポリビニリデンジフルオリド（PVDF）、若しくはポリプロピレン（特に、二軸延伸ポリプロピレン、BOPP）のようなポリマー材料、又はポリウレタンでコートされた紙のようなポリマーコートされた紙である。転写基材はまた、シリコン剥離紙又はアルミニウム箔のような金属箔でもあり得る。本発明の触媒層は、その後、当業者に公知の技術によりGDL又は膜に転写され得る。

【0036】

本発明のさらなる一態様は、本発明による触媒層、電極、又は触媒作用膜を含む膜電極接合体を提供する。MEAは、次のものを含むいくつかの方式で作製され得るが、これらに限定されない：

（i）プロトン伝導性膜は、二の電極（一のアノード及び一のカソード）に挟まれ得、それらのうちの少なくとも一方は、本発明によるガス拡散電極である；

（ii）触媒層により片側だけがコートされた触媒作用膜は、（a）ガス拡散層とガス拡散電極の間に挟まれ得、ガス拡散層は触媒層でコートされた膜の側面と接触している、又は（b）二の電極に挟まれ得、触媒層及び電極（一又は複数）のうち少なくとも一つは本発明による触媒層を含む；

（iii）触媒層で両側がコートされた触媒作用膜は、（a）二のガス拡散層、（b）ガス拡散層及びガス拡散電極、又は（c）二の電極に挟まれ得、触媒層及び電極（一又は複数）のうち少なくとも一つは本発明による触媒層を含む。

【0037】

MEAは、例えば国際公開第2005/020356号に記載される、MEAのエッジ領域を封止及び/又は補強する成分をさらに含み得る。MEAは、当業者に公知の従来の方法によって組み立てられる。

【0038】

本発明の脱合金化された触媒は、いくつかの用途、例えばPEMFC、特に酸素還元反応のためのカソードにおいて用いられ得る。PEMFCは、アノードにおいて水素若しくは水素リッチ燃料で作動され得、又はメタノールのような炭化水素燃料で補給され得る。本発明の脱合金化された触媒はまた、これらの燃料で作動するPEMFCのアノードにおいて使用することができる。あるいは、本発明の脱合金化された触媒は、PAFCのカソード又はアノードにおいて使用することができる。

【0039】

本発明の脱合金化された触媒はまた、徳山曹達株式会社、FuMA-Tech GmbHから入手可能なもののような、例えば、OH⁻伝導性膜である、プロトン以外の電荷キャリアを使用する燃料電池のカソード又はアノードにおいて使用され得る。本発明の脱合金化された触媒はまた、水性酸及びアルカリ溶液のような液体イオン伝導性電解質を利用する他の低温燃料電池において使用され得る。

【0040】

したがって、本発明のさらなる一態様は、本発明の脱合金化された触媒、触媒層、ガス拡散電極、触媒作用膜、又はMEAを含む燃料電池、好ましくはプロトン交換膜燃料電池又はリン酸形燃料電池又はアニオン交換膜形燃料電池を提供する。

【0041】

本発明の第三の態様は、式PtXY（式中、Xは、Ni、Co、及びCrからなる群から選択され、Yは、Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr、及びTiからなる群から選択される）の脱合金化された触媒を製造するためのプロセスであって、X線光電子分光法から決定される脱合金化された触媒の表面のX及びYのPtに対する合計原子組成が、脱合金化された触媒のバルク中のX及びYのPtに対する合計原子組成より20と99%の間で低く、

（i）式PtXYの触媒合金前駆体を調製する工程であって、触媒合金前駆体中のX及びYの合計の原子百分率が少なくとも50原子パーセントである工程と、

(i i) 触媒合金前駆体を、X 及び / 又は Y の一部を触媒合金前駆体から浸出し、該脱合金化された触媒を得るのに十分な条件にかけける工程とを含むことを特徴とするプロセスを提供する。

【 0 0 4 2 】

次に、本発明は以下の例を参照してさらに記載されるであろう。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 から 4 及び比較例 1 のための一般的方法：予備形成された 3 0 % P t / C 触媒が、国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 5 8 9 4 号に記載される炭素担持白金触媒の調製の一般的な方法に類似する方法を用いて調製された。P t / C 触媒が水に分散された。水中の「X」金属塩の溶液が一定分量で添加され、混合され、均一な分散を確実にした。堆積が完了したら、P t X 触媒は回収され、乾燥され、不活性雰囲気中でアニールされ、白金及び「X」金属を合金化した。P t X 触媒が水に再分散され、水中の「Y」金属塩の溶液が一定分量で添加され、混合され、均一な分散を確実にした。「Y」金属の堆積が完了したら、P t X Y 触媒は乾燥され、不活性雰囲気中でアニールされ、触媒合金前駆体（又は比較例 1 の場合は最終触媒合金）を与える。

【 0 0 4 4 】

実施例 1 から 4 の各々のための触媒合金前駆体は、その後、0 . 5 M の H ₂ S O ₄ を用いて室温で 2 4 時間処理され、X 及び / 又は Y 金属の少なくとも一部を浸出し、実施例 1 から 4 の脱合金化された触媒をそれぞれ形成した。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

実施例 1 : P t N i ₂ . 5 Z n ₀ . 5 (前駆体、公称)

P t / C = 1 0 . 0 g (2 . 8 g 、 0 . 0 1 4 4 m o l P t)

N i (N O ₃) ₂ . 6 H ₂ O = 1 0 . 4 5 g (2 . 1 2 g 、 0 . 0 3 5 9 m o l N i)

水 = 2 2 m l

第一のアニール温度：1 0 0 0

Z n (N O ₃) ₂ . 6 H ₂ O = 2 . 1 5 5 g (0 . 4 7 g 、 0 . 0 0 7 2 m o l Z n)

水 = 2 0 m l

第二のアニール温度：最高 8 0 0 まで

【 0 0 4 6 】

実施例 2 : P t N i ₂ Z n (前駆体、公称)

P t / C = 5 . 0 g (1 . 4 g 、 0 . 0 0 7 2 m o l P t)

N i (N O ₃) ₂ . 6 H ₂ O = 4 . 1 8 g (0 . 8 4 0 g 、 0 . 0 1 4 4 m o l N i)

水 = 1 1 . 5 m l

第一のアニール温度：1 0 0 0

Z n (N O ₃) ₂ . 6 H ₂ O = 2 . 0 3 g (0 . 4 4 5 g 、 0 . 0 0 6 8 m o l Z n)

水 = 1 1 . 5 m l

第二のアニール温度：最高 8 0 0 まで

【 0 0 4 7 】

実施例 3 : P t C o ₂ Z n (前駆体、公称)

P t / C = 2 3 g (6 . 4 4 g 、 0 . 0 3 3 m o l P t)

C o (N O ₃) ₂ . 6 H ₂ O = 1 9 . 2 g (3 . 8 6 g 、 0 . 0 6 6 m o l N i)

水 = 5 3 m l

第一のアニール温度：1 0 0 0

Z n (N O ₃) ₃ . 6 H ₂ O = 4 . 0 3 g (0 . 8 9 g 、 0 . 0 1 3 6 m o l Z n)

水 = 1 1 . 5 m l

第二のアニール温度：800

【0048】

実施例4：PtNi₂Al（前駆体、公称）

Pt/C = 50 g（14 g、0.071 mol Pt）

Ni(NO₃)₂・6H₂O = 40.6 g（8.40 g、0.14 mol Ni）

水 = 115 ml

第一のアニール温度：1000

Al(NO₃)₃・9H₂O = 2.55 g（2.55 g、0.0068 mol Al）

水 = 7 ml

第二のアニール温度：800

10

【0049】

比較例1：PtNi₂Zn（公称）

Pt/C = 10.0 g（2.8 g、0.0144 mol Pt）

Ni(NO₃)₂・6H₂O = 0.975 g（0.196 g、0.0033 mol Ni）

水 = 22 ml

第一のアニール温度：1000

Zn(NO₃)₂・6H₂O = 0.7 g（0.152 g、0.0023 mol Zn）

水 = 9 ml

第二のアニール温度：最高800 まで

20

【0050】

実施例1から4の各々及び比較例1のバルク中の最終的な脱合金化された触媒の原子百分率は、試料の湿式化学分析：温浸に続いて、誘導結合プラズマ発光分光法により測定され、実施例1から4の各々及び比較例1の表面の原子百分率は、X線光電子分光法により決定された。一定のPtレベルに対する原子組成が計算された。結果は表1に示される。

【0051】

実施例1及び2並びに比較例1の酸素還元活性（すなわち、質量活性）は、0.9 VのiR-フリー電圧から導かれた。これは、標準Pt/Cアノード及び、薄い、機械的に補強されたPFSA膜を含む50 cm²のMEAにおいて測定された。MEAは、80 で、十分に加湿された（すなわち、100% RH）H₂/O₂（アノードの化学量論は2；カソードの化学量論は9.5）の下で150 KPaの合計出口圧力を用いて動作された（Gasteigerら、Applied Catalysis B: Environmental、56、（2005年）9-35頁より）。測定前に、Pt表面の酸化物を低減させ、試験再現性を向上させるために、カソードへの酸化剤ガスが止められ、その電圧が0.1 V未満に低下することが許された。

30

表1

実施例	前駆体の原子組成		最終触媒のバルク組成		最終触媒の表面組成	バルクと比較した表面の(X+Y)の原子組成の減損百分率	質量活性、 (A/mg _{Pt})
	原子百分率	原子組成	原子百分率	原子組成			
実施例 1	Pt(27.7%) Ni(61.7%) Zn(10.6%)	Pt _{3.0} Ni _{16.6} Zn _{1.2}	Pt(51.7%) Ni(41.4%) Zn(6.9%)	Pt _{3.0} Ni _{12.33} Zn _{0.33}	Pt _{3.0} Ni _{0.38} Zn _{0.35}	73%	0.61
実施例 2	Pt(25.5%) Ni(47.1%) Zn(27.4%)	Pt _{3.0} Ni _{15.7} Zn _{3.3}	Pt(62.5%) Ni(16.7%) Zn(20.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.69} Zn _{0.96}	Pt _{3.0} Ni _{0.1} Zn _{1.2}	21%	0.61
実施例 3	Pt(25.2%) Co(51.7%) Zn(23.1%)	Pt _{3.0} Co _{6.2} Zn _{2.8}	Pt(69.2%) Co(7.3%) Zn(23.5%)	Pt _{3.0} Co _{0.3} Zn _{1.0}	Pt _{3.0} Co ₀ Zn _{0.7}	46%	0.56
実施例 4	Pt(27.4%) Ni(47.7%) Al(25.0%)	Pt _{3.0} Ni _{15.2} Al _{2.7}	Pt(47.3%) Ni(48.2%) Al(4.5%)	Pt _{3.0} Ni _{3.06} Al _{0.3}	Pt _{3.0} Ni _{0.28} Al _{0.58}	74%	0.51
比較例 1			Pt(65.2%) Ni(13.0%) Zn(21.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.61} Zn _{0.95}	Pt _{3.0} Ni _{0.19} Zn _{1.12}	16%	0.32

【 0 0 5 2 】

表 1 から、本発明の実施例 1 から 4 は、表面の原子組成が、バルク組成と比較して、Ni + Zn、Co + Zn、及び Ni + Al においてかなり減損したことが分かる。対照的に、比較例 1 は、表面組成が、バルク組成と比較して、Ni + Zn においてわずかに減損し

10

20

30

40

50

ただけである。

【 0 0 5 3 】

さらに、実施例 2 及び比較例 1 のバルク組成が、本質的に類似していることが分かる（それぞれ $\text{Pt}_{3.0}\text{Ni}_{0.69}\text{Zn}_{0.96}$ 及び $\text{Pt}_{3.0}\text{Ni}_{0.61}\text{Zn}_{0.95}$ ）。しかし、浸出プロセスで製造した実施例 2 の質量活性は、標準プロセスで製造した比較例 1 の質量活性のほぼ 2 倍である。したがって、本発明の脱合金化された触媒が、従来プロセスで製造した、バルク組成が似た標準触媒よりもかなりの活性を有することが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2016.01) H 0 1 M 4/88 Z
H 0 1 M 8/10 1 0 1

(72)発明者 ボナストリ, アレハンドロ マルティネス
イギリス国 パークシャー アールジー 1 6 キューイー, レディング, ウォーターサイド
ガーデンズ 1 0

(72)発明者 オマリー, レイチェル ルイーズ
イギリス国 パークシャー アールジー 4 9 エヌエイチ, レディング, ソニング コモン,
ブロンツ コート, ジョンソン マッセイ テクノロジー センター

(72)発明者 スパイクス, ジェフリー ヒュー
イギリス国 パークシャー アールジー 4 8 イービー, キャバーシャム, ゴスブルック ロ
ード 3 0 2

(72)発明者 ワーグナー, フレデリック タデウシュ
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 4 5 0, フェアポート, ウォーターフォード ウェイ
9 1

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 6 9 9 1 4 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 7 3 6 9 5 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 1 8 9 3 3 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 1 9 1 6 5 (J P , A)
Yuan Zhang, et al., Combinatorial screening for methanol oxidation catalysts in alloys
of Pt, Cr, Co and V, Journal of Power Sources, 2 0 1 2 年, vol.206, p.29- 36

(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 2 2 C 5 / 0 4
H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 8
H 0 1 M 8 / 1 0