

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5101776号
(P5101776)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 B
BO 1 J 23/42 (2006.01)	BO 1 J 23/42 M
BO 1 J 23/652 (2006.01)	BO 1 J 23/64 1 O 3 M
BO 1 J 23/648 (2006.01)	BO 1 J 23/64 1 O 2 M
BO 1 J 37/02 (2006.01)	BO 1 J 37/02 3 O 1 P

請求項の数 1 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-548456 (P2001-548456)	(73) 特許権者 505005049
(86) (22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)	スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号 特表2003-518721 (P2003-518721A)	ズ カンパニー
(43) 公表日 平成15年6月10日 (2003.6.10)	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号 PCT/US2000/035482	-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号 W02001/048839	フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日 平成13年7月5日 (2001.7.5)	ム センター
審査請求日 平成19年12月25日 (2007.12.25)	(74) 代理人 100077517
(31) 優先権主張番号 60/173,444	弁理士 石田 敬
(32) 優先日 平成11年12月29日 (1999.12.29)	(74) 代理人 100092624
(33) 優先権主張国 米国 (US)	弁理士 鶴田 準一
(31) 優先権主張番号 09/745,501	(74) 代理人 100087871
(32) 優先日 平成12年12月22日 (2000.12.22)	弁理士 福本 積
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100082898
	弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池電極における触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ptを含有する第1触媒材料の層と、Ptではない第2金属の少なくとも1種の亜酸化物を含有する第2触媒材料の層との交互層を含み、

80、周囲圧力および走査速度25mV/秒の条件下で行われるCOストリッピングのサイクリックボルタメトリーによって測定したとき、下記の群から選ばれるいずれか1つの状態：

- a) PtCO酸化ピークよりも低い電位で生じるCO酸化のプレピーク；及び
- b) PtCO酸化ピークよりも低い電位で生じるCO酸化のショルダー

を示す、燃料電池電極における触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、CO酸化の早期発生を示す、交互に層をなす白金含有層と第2金属の亜酸化物を含有する層とを含む燃料電池電極触媒に関する。早期発生は、CO酸化サイクリックボルタメトリーにおいて、通常のPtCO酸化ピークに加えてプレピークとして表れることが好ましい。主題の触媒を製造する方法もまた提供される。本発明の燃料電池触媒は、改質油に対する向上した耐性（許容性）、特にCOに対する向上した耐性を示す。

【0002】

発明の背景

水素燃料電池を送り込む燃料ストリームは、炭化水素を改質することによって供給することが可能である。しかしながら、改質油ストリームは通常、水素に加えてCO、CO₂、N₂およびCH₃を含む成分を含有する。通常の燃料電池触媒は、電力および耐久性を著しく損なう一酸化炭素の付毒作用に影響を受けやすい。米国特許第4,910,099号に、燃料電池においてCO耐性を向上させる一方法が開示されている。この方法では、O₂または空気を電池の陽極側に「ブリード」し、それが燃料ガスストリーム中に存在するCOと反応して、CO₂が形成される。しかしながら、この方法は、電池効率を低下させる。

【0003】

米国特許第5,183,713号は、タンタル2~10%と混合したプラチナの合金からなる、向上したCO耐性を有する燃料電池触媒に関する。これらの金属は交互に層をなしておらず、亜酸化物は教示されていない。

10

【0004】

米国特許第5,523,177号は、酸化物含有量5重量%~20重量%を有する一部還元された金属酸化物陽極多孔性電極を含む直接-メタノール燃料電池に関する。その例としての触媒は、プラチナとルテニウムの合金からなる。この参考文献では、交互に積層された触媒は教示されていない。この参考文献では、RuO_xを著しく還元することなく、PtO_xを還元することによって、「一部還元」が進行することが示されている(米国特許第5,523,177号、4欄62行~5欄4行)。さらに、この参考文献では、RuO_xの還元が望ましくないことが教示されている。この参考文献では、それに開示されている触媒が、水素/空気または改質油/空気燃料電池において好ましいCO耐性特性を有するとは教示されていない。

20

【0005】

米国特許第6,040,077号は、PtおよびRu酸化物および亜酸化物を含むPtとRuが交互に積層された触媒に関する。

【0006】

陽極触媒材料のCO酸化に関する将来性のある調査(Ross著、「The Science of Electrocatalysis on Biometallic Surfaces」, Lawrence Berkeley National Laboratories Report, LBNL-40486)には、触媒材料の選択に以下の重要な基準を挙げている:材料はPt合金でなければならず、Ptと合金化する材料は、酸化物であってはならないかもしくは容易に酸化物を形成してはならないことを挙げている。

30

【0007】

発明の概要

簡潔には、本発明は、交互に層をなす白金含有層と第2金属の亜酸化物を含有する層とを含み、CO酸化の早期発生を示す燃料電池電極触媒を提供する。この早期発生は、CO酸化サイクルポルタメトリーにおいてショルダーとして表れることが好ましく、プレピークとして表れることがさらに好ましい。

【0008】

他の態様では、本発明は、交互に層をなす白金含有層と第IIIB族金属、第IVB族金属、第VB族金属、第VIB族金属および第VIIIB族金属からなる群から選択される第2金属の亜酸化物を含有する層とを含む燃料電池電極触媒を提供する。第2金属は、Ti、Ta、WおよびMoからなる群から選択することが好ましい。

40

【0009】

他の態様では、本発明は、かかる触媒を製造する方法を提供する。特に、本発明は、亜当量(亜化学量論的)の気体酸素の存在下で、白金と第2金属とを交互に堆積することによって、かかる触媒を製造する方法を提供する。

【0010】

当該技術分野で記載されておらず、かつ本発明によって提供されるものは、本発明の組成

50

物のCO耐性燃料電池触媒または本明細書中で提供されるその製造方法である。

【0011】

本明細書において：

「亜酸化物」とは、1種以上の化学酸化状態 MO_n を有する金属Mの組成物 MO_x を意味する（ n は1以上の正の有理数（通常、小さな正の整数の比）、 x は任意の n に等しくなく、かつ x は最も大きな n よりも小さい）；

「置換」とは、所望の生成物の妨げにならない従来の置換基により置換されるという意味であり、例えば置換基は、アルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ（F、Cl、Br、I）、シアノ、ニトロ等であることが可能である。

「ピーク」とは、局所極大値を意味する；

「プレピーク」とは、CO酸化サイクリックボルタメトリーに関して、PtCO酸化ピークに加えて、PtCO酸化ピークよりも低い電位で現れるピークを意味する；

「ショルダー」とは、値の第1導関数における局所極大を意味する；

「CO酸化の早期発生」とは、PtCO酸化ピークよりも低い電位で生じるCO酸化を意味するものである。PtCO酸化のピークは通常、飽和カロメル電極を基準として約400mVで生じるが、他の金属、例えばRuが存在することによって、200mVと低くシフトする。CO酸化の早期発生は、CO酸化サイクリックボルタメトリーにより示すことが可能であり、COの酸化を反映する電流の上昇により示される。サイクリックボルタメトリーを行う好ましい条件は、温度80、周囲圧力および走査速度25mV/秒である。さらに詳細には、早期発生は、Pt触媒で得られた曲線に対して主題のCO酸化サイクリックボルタメトリー曲線を比較することによって示すことが可能である。2つの曲線がPt酸化物還元ピーク（図3の表示（1））で同じ値を有するように、主題の曲線の値を換算計数に掛けることによって、主題の曲線（電流を表す）のy軸をPt曲線に正規化する。これらの曲線は、x軸（電位を表す）では正規化しない。「早期発生」は、 H_2 発生ポイントと基準電極（飽和カロメル電極（SCE））よりも140ミリボルト正のポイントとの間の主題曲線の領域に関して定義され、好ましくは H_2 発生ポイントとSCEを110ミリボルト超えるポイントとの間の領域、さらに好ましくは H_2 発生ポイントとSCEを80ミリボルト超えるポイントとの間の領域、最も好ましくは H_2 発生ポイントとSCEを50ミリボルト超えるポイントとの間の領域で定義される。主題曲線のその領域におけるポイントが正の勾配を有するか、さらに好ましくはPt曲線よりも少なくとも10%高い容量性（二重層）電流を示す「早期発生」が見られる。

【0012】

向上したCO耐性を示す燃料電池触媒を提供することが、本発明の1つの利点である。

【0013】

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、交互に層をなす白金含有層と第2金属の亜酸化物を含有する層とを含む燃料電池触媒、好ましくは陽極触媒を提供する。かかる触媒は、低い電位でCOを酸化するその向上した能力により、燃料電池の使用において向上したCO耐性を提供することが発見された。

【0014】

本発明の白金含有層は、白金を1~100原子%、好ましくは50~100原子%含有する。白金は、亜酸化物として存在してもよい。この層は、酸素を0~30原子%、好ましくは2~10原子%含有することも可能である。

【0015】

亜酸化物含有層は、酸素および少なくとも1種の第2金属Mを含有する。好ましい金属には、第IIIB族金属、第IVB族金属、第VB族金属、第VIB族金属および第VIIIB族金属からなる群から選択される金属が含まれる。さらに好ましい金属には、Ti、Ta、WおよびMoが含まれる。

【0016】

酸素とMとの原子比は、Mの任意の化学量論的酸化状態 n における比と等しくない。 x は

10

20

30

40

50

、好ましくは2%以上、さらに好ましくは5%以上、最も好ましくは10%以上変動する。さらに、 x は、Mの化学酸化状態におけるOとMとの最も高い比よりも低い。 x は0.1~5.0であることが好ましい。

【0017】

さらに、様々な層を組み合わせた触媒を製造することができる。好ましい一態様では、 $PtMO_x$ および $PtRu$ 触媒を交互に堆積することによって組み合わせる。第2触媒材料 MO_x の層と Ru 含有層とは隣接していないが、例えば層の繰り返し単位が $Pt:MO_x:Pt:Ru$ であり、 Pt 含有触媒材料の層が間に挟まれている。図2から分かるように、かかる触媒は、本発明によるCO酸化の早期発生と、 $PtRuO_x$ 触媒で認められる $PtCO$ 酸化ピークのシフトの両方を利用することが可能である。

10

【0018】

本発明の触媒は、1つの白金含有層と、1つの亜酸化物含有層とを少なくとも含むが、好ましくは各層が少なくとも30層、さらに好ましくは各種の層が60を超える交互層を含有する。場合によっては、介在する層は、 Pt 層と亜酸化物層との間に形成することが可能であり、2つの主要な層の種類で見られる材料の合金を含有することが可能である。

【0019】

Pt 、 M および O を含む触媒材料の総添加量は、少なくとも 0.01 mg/cm^2 であることが好ましく、さらに好ましくは少なくとも 0.1 mg/cm^2 である。触媒材料の総添加量は、 1 mg/cm^2 以下であることが好ましい。CO耐性およびCO酸化の発生電位は、添加量に伴って高まる傾向がある。

20

【0020】

本発明の触媒は、適切な方法によって製造することができる。触媒は、少なくとも2種類の異なる材料の層を交互に堆積することによって製造することが好ましい。堆積技術には、スパッタ堆積、蒸着、陰極アーク析出、レーザーアブレーション、電気化学法を含む湿式化学法、化学蒸着法、燃焼蒸着およびJVD（登録商標）が含まれる。

【0021】

好ましい一方法は、スパッタ堆積法である。亜酸化物層の堆積は、好ましくはアルゴンと混合して、スパッタリングガスとして使用する亜化学量論的量の酸素の存在下で、選択された金属を堆積することによって行う。触媒の製造は、堆積される材料と Pt からどの酸化物が、どの Ar/O 比で形成されるかを決定することによって進めることが好ましい。反応性スパッタリングにおいて、材料のターゲット電位は、一定電力モードで操作する場合には、ターゲット表面の酸化状態の関数である。代替方法としては、RF電力供給を用いることによって、酸素ガスを用いることなくアルゴン中で、金属酸化物ターゲットを使用することが可能である。

30

【0022】

本発明の触媒を使用して、米国特許第5,879,827号および同第5,879,828号に記載のように、電気化学電池に組み込まれる膜電極アセンブリ(MEA)を製造することができる。これらの米国特許の教示内容を参照により本明細書に組み込む。本発明の触媒は、水素燃料電池で使用することが好ましい。

【0023】

本発明の触媒は、陽極もしくは陰極電極として、好ましくは陽極電極として使用することが可能である。本発明の触媒は、水素、メタノールおよびエタノールを含むアルコール、ケトン、アルデヒド、エーテル、アンモニア、ヒドラジン等の電解酸化可能な燃料で動作する燃料電池で使用することができる。好ましい燃料電池は、水素もしくはメタノール燃料で動作し、最も好ましくは水素で動作する。

40

【0024】

本発明は、特にCO耐性が有利な燃料電池またはCO耐性を必要とする燃料電池で有用である。

【0025】

本発明の目的および利点を、以下の実施例によりさらに説明するが、これらの実施例に記

50

載の特定の材料およびその量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を過度に制限するものではない。

【0026】

実施例

以下の実施例において、触媒担体として使用する微細構造を、その教示内容を参照により本明細書に組み込む米国特許第5,338,430号に記載の方法に従って製造した。ポリイミド基材上のナノ構造ペリレンレッド(PR 149、American Hoechst社、ニュージャージー州サマセット)フィルムを、米国特許第4,812,352号および同第5,039,561号に記載の技術を用いて、有機顔料C.I.ピグメントレッド149、つまりN,N'-ジ(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド)を熱蒸着および真空アニールすることによって製造した。堆積かつアニールした後、大きなアスペクト比、調節可能な長さ約0.5~2マイクロメートル、幅約0.03~0.05マイクロメートル、および約30ウイスキー/平方マイクロメートルの面密度を有し、ポリイミド基材に対して実質的に垂直には配向した、高い配向の結晶構造を形成した。これらの微細構造は非導電性であり、Nafion(登録商標)(デラウェア州ウィルミントンのDuPont社、マサチューセッツ州ウォーバンのElectroChem社、およびウイソコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical社から入手可能)などのイオン導電性膜材料中に押し入れた場合に、ポリイミド基材から容易に分離する。

【0027】

以下の実施例では、図1に図示する真空システムを用いてスパッタ堆積により、上述のPR149担体に、光学的に平坦なポリイミド境界スライドに、かつ/またはその上にPR149を有するガラス状炭素基材に、触媒金属コーティングを施した。その装置は、直径38cm(15インチ)の回転ドラムを含む円筒形チャンバの外周に配置された3源マグネトロンスパッタリングシステムからなる。基材はドラム上に取り付けられ、結果的にスパッタリング源の前を通り越した位置で1~8rpmの速度で回転した。2つのフラックスから同時に、試料をコーティングすることができないように、スパッタリング源を遮蔽した。使用した真空ポンプは、Alactel 2012A回転羽根式荒引きポンプ(Alactel Vacuum Products社、マサチューセッツ州ヒンガム)を備えたVarian AV8クライオポンプ(Varian Associates社、マサチューセッツ州レキシントン)であった。クライオポンプは、バタフライバルブによりチャンバから隔離した。堆積中には、スパッタリングガス流量をMKS流量調節器(MKS Instruments社、マサチューセッツ州アンドーヴァー)により制御する際、圧力を0.28Pa(2.1ミリトル)に維持した。使用したスパッタリングガスは、アルゴンまたはアルゴン/酸素混合物のいずれかである。酸素化学量論の制御は、アルゴン/酸素流量比を変化させることによって達成した。酸素化学量論は、固定電力で達するターゲット電位を測定することによってモニターすることも可能である。ターゲット電位は、アルゴン/酸素の流量比の関数である。インジウムで銅製バックグに接合されたターゲット材料0.76cm(0.3インチ)からなる、3インチのターゲット(Target Materials社、オハイオ州コロンバス)を使用した。それぞれの堆積で、Advanced Energy MDX500電源(Advanced Energy Industries社、コロラド州フォートコリンズ)を一定電力モードで使用した。少なくとも2つのローテーションに関して、Ptリッチ表面が得られるように、Ptターゲットのみが活性であった。

【0028】

堆積後に、簡単な重量分析によって、触媒添加量の測定を行った。約1マイクログラムの精度のデジタル天秤を用いて、ポリイミド担持ナノ構造フィルム層の試料を集めた。次いで、そのナノ構造層を、ティッシュペーパーまたは麻布を用いてポリイミド基材からぬぐい取り、基材を再度集めた。ナノ構造触媒担体の好ましい性質が、それが容易かつ完全にイオン交換膜に移動することであることから、それはまた、布で簡単にぬぐうことによ

10

20

30

40

50

て容易に除去された。Ptを含まない触媒担体粒子の単位面積当たりの質量もまたこの方法で測定した。陽極で使用するナノ構造（燃料電池の水素反応側）を以下の各実施例で示すように製造した。陰極で使用するナノ構造（燃料電池の酸素反応側）を、アルゴンスパッタリングガスを用いて、PR149ナノ構造上にPtを堆積することによって製造した。触媒添加量は、 0.21 mg/cm^2 であった。

【0029】

以下に記述するように、燃料電池で試験するために、いくつかのPR149担持触媒を膜電極アセンブリ(MEA)に組み立てた。MEAは、以下に示す担持触媒、イオン導電性膜(ICM)および電極バックング材料から製造した。

【0030】

使用したイオン導電性膜は、過フッ化スルホン酸材料、特にNafion(登録商標)117膜(デラウェア州ウィルミントンのDuPont社、マサチューセッツ州ウォーバンのElectroChem社、および Wisconsin州ミルウォーキーのAldrich Chemical社から入手可能)である。

【0031】

使用前に、Nafion膜を、a)沸騰水に1時間、b)3%沸騰 H_2O_2 に1時間、c)沸騰超純水に1時間、d)沸騰した $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ に1時間、e)沸騰DI超純水に1時間、順次浸漬することによって前処理した。次に、Nafion膜を使用するまでDI超純水の中で保存した。MEA形成前に、Nafion膜を、数層の清潔な麻布の間に敷くことによって、30で10~20分間乾燥させた。

【0032】

真空下、130および圧力160MPa(平方インチ当たり11.6トン)で押し付けることによって、触媒被覆ナノ構造要素をNafion117膜に移動させることからなる静圧手順を用いて、各MEAを製造した。静圧法により作用面積 5 cm^2 を有するMEAを作製するために、ポリイミド基材上にあるナノ構造要素の2つの 5 cm^2 の角片-1つは陽極、もう1つは陰極に-を $7.6 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm}$ Nafion117膜の中心のいずれかの面に配置した。厚さ50マイクロメートル、 $7.6 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm}$ ポリイミドシートを、触媒被覆基材/Nafion/触媒被覆基材サンドイッチの各面に配置した。次いで、このアセンブリを2つの鋼製シムプレート間に設置し、Carver Labプレス(Carver社、インディアナ州ワバッシュ)を用いて、低い程度の真空下、130および圧力160MPa(平方インチ当たり11.6トン)でプレスした。最大圧力をかける直前に、低い程度の真空(約2トル未満)をかけて、スタックから空気を一部除去した。次いで、元の 5 cm^2 ポリイミド基材を剥ぎ取り、触媒がNafion膜表面に付けられたままとした。

【0033】

MEAの両方の触媒電極を、厚さ 0.4 cm (0.015 インチ)のELAT(登録商標)電極バックング材料(Etek社、マサチューセッツ州ナティック)で覆い、 5 cm^2 の四角い穴の中央に位置決めし、厚さ250マイクロメートルのTeflon(登録商標)被覆ガラス繊維ガasket(The Furon社、CHR Division、コネチカット州ニューヘーヴン)の触媒領域に合致させるために切断した。ELAT電極バックング材料は、炭素のみと指定され、つまり触媒を含有しない。

【0034】

エネルギー分散性蛍光分析(EDAX)法を用いて、バルク組成物を測定した。Tracor Northern計数エレクトロニクスおよびソフトウェアを用いたケイ素ベースのX線検出器アレイを備えたAmway走査電子顕微鏡を用いて、測定を行った。使用した試料は、境界スライド上の堆積から、または歯科用接着剤から除去したウイスキーから得た。走査電子顕微鏡の電子ビームによって、電子ビームが試料に当たった際に、X線が生成される。X線のエネルギーは、それが当たる材料の原子電子構造に依存する。固定ビーム電流で100秒間にわたり0~10keVのX線エネルギーについて、データを取った。そのデータを適合し、バックグラウンドを減ざると、Pt-Laピーク(2.051

10

20

30

40

50

eV) および Ru-La ピーク (2.558 eV) の比から、バルク材料の原子比が得られる。

【0035】

触媒堆積の表面化学量論を、Al K モノクロメーターを備えた Hewlett Packard モデル 5950A ESCA システム (Hewlett-Packard 社、カリフォルニア州パロアルト) を使用して、X線電子分光法 (XPS) によって決定した。XPS は、穏やかな X 線励起により原子芯レベルから発光される電子の運動エネルギーを測定することに基づいて、材料表面の元素組成を決定するダメージのない方法である。放出された電子は、試料表面に対する様々な角度で検出することができる; 0° に近い角度で検出される電子は、その表面に最も近い、例えばその表面のおよそ最初の 5 の元素組成を示す。使用した試料は、境界スライド上の堆積から得た。

10

【0036】

次いで、試験セルステーション (Fuel Cell Technologies 社、ニューメキシコ州アルバカーキ) に、MEA を取り付けた。この試験ステーションは、ガス流量、圧力および湿度を制御するための陽極および陰極ガス取り扱いシステムと共に、可変電子ロードを備える。電子ロードおよびガス流量はコンピューター制御される。

【0037】

燃料電池の分極曲線は以下の試験パラメーターで得られた: 電極面積 5 cm^2 ; セル温度 75°C ; 陽極ガス圧 (ゲージ) 62.0 kPa (9 psig); 陰極ガス流量 $40 \sim 150$ 標準 $\text{cc}/\text{分}$; 陽極加湿温度 105°C ; 陰極ガス圧 (ゲージ) 41.4 kPa (60 psig); 陰極流量 600 標準 $\text{cc}/\text{分}$; 陰極加湿温度 65°C 。ガストリームの加湿は、指定した温度に維持されたスパーキング瓶にガスを通すことによって得られた。核燃料電池を、水素および酸素フロー下において 75°C での動作条件にした。動作の 24 時間後に、試験手順を開始し、以下の変数: 陽極の圧力、陽極流量、陰極の圧力、陰極流量、セル温度および CO 濃度を測定した。H₂ および CO ガス混合物は、市販のプレミックスされたタンク (Oxygen Services、ミネソタ州セントポール) に入った。そのタンクには、分析の合格証が付いている。比較の方法については、H₂ からの動作と CO 検証下での動作との間の 700 mV にて、CO 耐性を決定するために、電位差力学走査で測定された電流の変化を距離として測定した。距離としての 700 mV の理由は、分極曲線の運動移動領域と質量移動領域との間にいくらかある。それ自体では、曲線の他の領域にさらに悪影響を及ぼす可能性のある、MEA における他のアーティファクトに影響を受けにくい。

20

30

【0038】

CO を酸化する触媒材料の能力を決定するために、CO ストリッピング形式で、CO 酸化サイクリックボルタメトリー (CV) を行った。本明細書における方法の実施において、ポリイミド基材の代わりに GC ガラス状炭素電極 (東海カーボン、日本) を使用したことを除いては、触媒被覆ナノ構造ウィスカーを上述のように成長させた。ガラス状炭素電極は、過フルオロスルホン酸ベースのプロトン交換膜の環境をさらに忠実に模倣するために、電解液として選択された $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で試験した。温度 80°C および気圧で試験を行った。これらの実験に使用したポテンシオスタットは、Solartron 1280B (Solartron 社、英国) であった。セットアップは、面積 0.95 cm^2 を有する作用電極を用いた標準 3 電極セル構成からなる。電位を測定するための基準電極は飽和カロメル電極 (SCE) である。実験手順において、セルを最初に N₂ で 15 分間パージして、酸素を除去した。次いで、CO ガスを 15 分間加えて、触媒表面の作用を損なわせた。次いで、CO ガスを窒素と取り替え、ポテンシオスタットを使用して、電位掃引を行い、電流を測定した。その電圧掃引速度は $25 \text{ mV}/\text{秒}$ であった。

40

【0039】

図 2 に、Pt、PtRuO_x および PtMoO_x 触媒で観察された CO 酸化サイクリックボルタメトリー曲線を示す。曲線が Pt 酸化物還元ピーク (この図には示されていない) で同じ値を有するように、主題の曲線の値を換算計数に掛けることによって、PtRuO_x

50

および $PtMoO_x$ 曲線を Pt 曲線に正規化した。

【0040】

図3に、 $PtTaO_x$ および $PtTa_2O_5$ 触媒で観察されたCO酸化サイクリックボルタメトリー曲線を示す。 $PtTaO_x$ および $PtTa_2O_5$ の走査を上述のように正規化した。

【0041】

図2では、本発明による $PtMoO_x$ 触媒が、CV曲線における異なるプレピークとして現れるCO酸化の早期発生を示している。比較すると、比較用 Pt および $PtRuO_x$ 触媒のCV曲線は平坦であり、同一範囲でゼロの勾配を有し、 $PtCO$ 酸化ピークの始まりまで続いている。比較用 $PtRuO_x$ 触媒の $PtCO$ 酸化ピークは、 Pt 触媒の $PtCO$ 酸化ピークから約150mVシフトするが、 $PtMoO_x$ 触媒の $PtCO$ 酸化ピークはわずかにシフトしただけであった。本発明による $PtMoO_x$ 触媒は、 $PtRuO_x$ 触媒と比較して明確に異なるメカニズム、つまり $PtCO$ 酸化ピークのシフトよりもむしろCO酸化の早期発生によって向上したCO酸化を提供する。

【0042】

図3では、本発明による $PtTaO_x$ 触媒もまた、CV曲線の別のショルダーとして現れるCO酸化の早期発生を示す。比較すると、比較用 $PtTa_2O_5$ 触媒のCV曲線は、 $PtCO$ 酸化ピークに関連するCO酸化の後の発生を示す。

【0043】

実施例1

この実施例の試験用触媒は、堆積速度により決定され、EDAXにより確認された3:1の比で Pt および Mo からなる。触媒金属を堆積する際、 Mo ターゲット電力を100ワットに維持し、ターゲット電圧は、 $PtMo$ 触媒では390ボルト、 $Pt(MoO_x)$ 触媒では575ボルト、 $Pt(MoO_3)$ 触媒では675ボルトであった。各サンプルについて、堆積したままの仕上げ表面は、XPSにより決定した $Pt:Mo$ の原子比約6:1を有した。

【0044】

$Pt(MoO_x)$ 触媒材料の正規化したCOサイクリックボルタメトリー線を図2に示す。

【0045】

第I表に示すCO濃度によって、検証下の燃料電池における各サンプルのCO酸化測定を行った。各測定に対して5回の走査を行い、その平均を報告する。RMSの誤差は+または-10アンペア/cm²未満であった。第I表にこの測定結果をまとめる。

【0046】

【表1】

第I表

H ₂ 分極曲線からの 700mV (mAmps/cm ²) での電流の変化			
CO 濃度 (PPM)	PtMo	Pt (MoO _x)	Pt (MoO ₃)
55	-57	-10	-310
100	-163	-25	試験せず

【0047】

実施例2

この実施例の試験用触媒は、堆積速度により決定された3 : 1の比でPtおよびTiからなる。Tiターゲット電力を100ワットに維持し、ターゲット電圧は、PtTi触媒では414ボルト、Pt(TiO_x)触媒では434ボルト、Pt(TiO₂)触媒では474ボルトであった。各サンプルについて、堆積したままの仕上げ表面は、XPSにより決定したPt : Tiの原子比約6 : 1を有した。

【0048】

第II表に示すCO濃度によって、検証下の燃料電池における各サンプルのCO酸化測定を行った。各測定に対して5回の走査を行い、その平均を報告する。RMSの誤差は+または-10アンペア/cm²未満であった。第II表にこの測定結果をまとめる。

【0049】

【表2】

10

第II表

H ₂ 分極曲線からの700mV (mAmps/cm ²) での電流の変化			
CO濃度 (PPM)	PtTi	Pt(TiO _x)	Pt(TiO ₂)
48	-298	-56	-60
100	試験せず	-149	-250

20

【0050】

実施例3

以下に示す各ケースにおいて、堆積速度により決定したPtとTaとの原子比は、2 : 1であった。Taターゲット電力を100ワットに維持し、ターゲット電圧を、PtTaでは390ボルト、Pt(TaO_x)では435ボルト、PtTa₂O₅では510ボルトであった。各サンプルについて、堆積したままの仕上げ表面は、XPSにより決定したPt : Taの原子比約6 : 1を有した。

30

【0051】

Pt(TaO_x)およびPtTa₂O₅触媒材料の正規化したCO酸化サイクリックボルタメトリー線を図3に示す。

【0052】

第III表に示すCO濃度によって、検証下の燃料電池における各サンプルのCO酸化測定を行った。各測定に対して5回の走査を行い、その平均を報告する。RMSの誤差は+または-10アンペア/cm²未満であった。第III表にこの測定結果をまとめる。

【0053】

【表3】

40

第Ⅲ表

CO 濃度 (PPM)	H ₂ 分極曲線からの 700mV (mAmps/cm ²) での電流の変化		
	PtTa	Pt (TaO _x)	PtTa ₂ O ₅
55	-465	-20	-162
300	試験せず	-85	-320

10

【0054】

実施例 4

本発明による PtWO_x 亜酸化物触媒材料を用いた追加の実施例によって、CO 酸化の早期発生が実証された。

【0055】

本発明の範囲および原理から逸脱することなく、本発明に様々な修正および変更を加えることが可能なことは、当業者には明らかとなるだろう。本発明は、本明細書中で先に記載の態様に過度に制限されないことを理解されたい。個々の刊行物または特許は、それらの個々の内容を具体的にかつ個々に記載したのと同じように、すべての刊行物および特許を参照により本明細書に組み込む。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の方法を実施するための装置の概略図である。

【図 2】 2つの比較用触媒、PtおよびPtRuO_xと、本発明による1種類の触媒、PtMoO_xのCO酸化サイクリックボルタメトリーを示すグラフである。PtRuO_xおよびPtMoO_xの走査を比較のためにPtの走査に正規化する。

【図 3】 比較用触媒、PtTa₂O₅と、本発明による触媒、PtTaO_xのCO酸化サイクリックボルタメトリー走査を示すグラフである。PtTaO_xおよびPtTa₂O₅の走査を、同じPt酸化物還元ピーク(1)に正規化した。

30

【 図 1 】

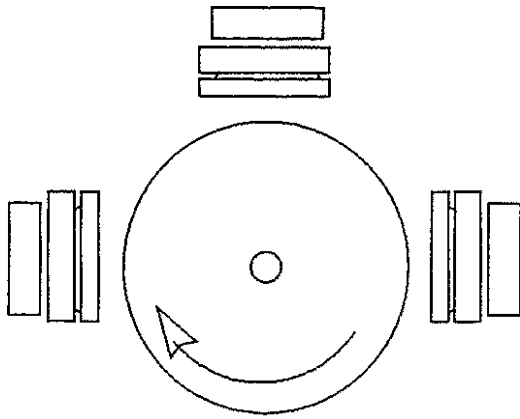


FIG. 1

【 図 2 】

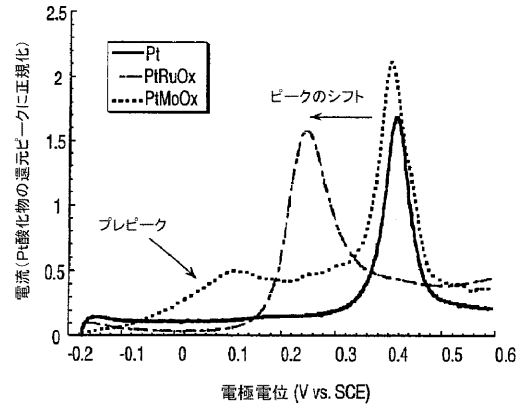


FIG. 2

【 図 3 】

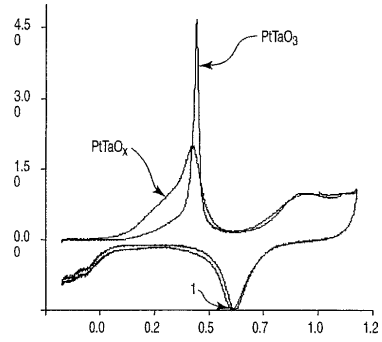


FIG. 3

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10
- (74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
- (72)発明者 ホーゲン, グレゴリー エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 デーブ, マーク ケー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 トーマス, ジョン エイチ . ザ サード
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 ルウィンスキー, クルジズトフ エー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 バーンストロム, ジョージ ディー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開平03 - 252057 (JP, A)
国際公開第00 / 035037 (WO, A1)
特表平11 - 512869 (JP, A)
特開昭55 - 134181 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/90
B01J 23/42
B01J 23/648
B01J 23/652
B01J 37/02
H01M 8/10