

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6086981号
(P6086981)

(45) 発行日 平成29年3月1日 (2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日 (2017.2.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K
BO 1 J 27/24 (2006.01)	BO 1 J 27/24 M
BO 1 J 37/08 (2006.01)	BO 1 J 37/08
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 B
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 18 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-521794 (P2015-521794)	(73) 特許権者	503128320
(86) (22) 出願日	平成25年7月11日 (2013.7.11)		エスティーシー. ユーエヌエム
(65) 公表番号	特表2015-523694 (P2015-523694A)		S T C. U N M
(43) 公表日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		アメリカ合衆国 ニューメキシコ 871
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/050006		06, アルバカーキ, ユニバーシティ
(87) 国際公開番号	W02014/011831		ブルバード サウスイースト 801
(87) 国際公開日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		, スイート101
審査請求日	平成28年7月1日 (2016.7.1)	(74) 代理人	100079980
(31) 優先権主張番号	61/670, 216		弁理士 飯田 伸行
(32) 優先日	平成24年7月11日 (2012.7.11)	(74) 代理人	100167139
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 飯田 和彦

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルベンダジム系触媒作用物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

犠牲的なテンプレート粒子を用意し、
金属前駆体およびカルベンダジム (C B D Z) を前記犠牲的なテンプレート粒子に担持させて、前駆体を生成し、
この前駆体を熱処理し、そして
前記犠牲的なテンプレート粒子を除去して、分散性が高く大きな表面積をもち且つ犠牲的担体の無い自己担持型電極触媒の作用物質を生成することを特徴とする触媒作用物質の生成方法。

【請求項 2】

前記金属前駆体が遷移金属前駆体である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記遷移金属前駆体が硝酸鉄である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記前駆体の熱処理が熱分解からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

750 以上 900 未満の温度で熱分解を行う請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

775 ~ 825 の温度で熱分解を行う請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

10

20

800 で熱分解を行う請求項5に記載の方法。

【請求項8】

反応性雰囲気中で熱分解を行う請求項4に記載の方法。

【請求項9】

アンモニア中で熱分解を行う請求項8に記載の方法。

【請求項10】

熱処理前の金属前駆体：C B D Z 比が、質量比で、1 : 4 ~ 1 : 12 である請求項1に記載の方法。

【請求項11】

熱処理前の金属前駆体：C B D Z 比が、質量比で、1 : 6 ~ 1 : 10 である請求項10に記載の方法。

【請求項12】

熱処理前の金属前駆体：C B D Z 比が、質量比で、1 : 8 である請求項11に記載の方法。

【請求項13】

金属および実質的にカルベンダジウム (C B D Z) に由来する炭素からなることを特徴とする触媒作用物質。

【請求項14】

前記触媒作用物質が未担持の請求項13に記載の触媒作用物質。

【請求項15】

前記触媒作用物質中の炭素のすべてがC B D Z に由来するものである請求項14に記載の触媒作用物質。

【請求項16】

前記金属が遷移金属前駆体に由来するものである請求項13に記載の触媒作用物質。

【請求項17】

遷移金属前駆体：C B D Z の比が、質量比で、1 : 4 ~ 1 : 12 である請求項16に記載の触媒作用物質。

【請求項18】

遷移金属前駆体：C B D Z の比が、質量比で、1 : 8 である請求項17に記載の触媒作用物質。

【発明の詳細な説明】

【関連出願に関する相互参照】

【0001】

本出願は米国仮出願第61/593,542号の優先権を主張する出願であり、この仮特許出願全体を援用するものである。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は重要な代替エネルギーとして大きな注目を集めている。一般に、燃料電池は環境的にクリーンで効率良く電気化学的エネルギーを電気エネルギーに転換するものである。燃料電池の場合、小型の電子装置から車や家庭用品に至るあらゆるものの潜在的なエネルギー源として考えることができる。異なるエネルギーの必要条件を満足するために現在多数の異なる型式の燃料電池が存在し、それぞれが異なる化学的作用、必要条件および用途をもっている。

【0003】

一例として、直接メタノール燃料電池(DMFC)は電気触媒層上のメタノールを酸化して二酸化炭素を生成することを利用している。アノード(正極)で水が消費され、カソード(負極)で水が生成する。正イオン(H⁺)はプロトン交換膜を介してカソードに輸送され、ここで酸素と反応し、水を生成する。次に、電子がアノードから外部回路を介してカソードに輸送され、電力を外部源に供給する。

【 0 0 0 4 】

別な例としてポリマー電解質膜（PEM）燃料電池（プロトン交換膜燃料電池とも呼ばれている）があり、この電池は燃料として（例えば水素タンクによって供給される）純粋な水素を使用する。水素の流れが膜/電極装置（MEA）のアノード側に送られ、触媒作用によってプロトンと電子に分割される。DMFCの場合と同様に、正イオンがプロトン交換膜を横断してカソードに輸送され、酸素と反応し、水を生成する。

【 0 0 0 5 】

現在大きなスケールでPEM燃料電池およびDMFCが商品として出回っているが、これら燃料電池に対する制限ファクターの一つは貴金属に関連するコストである。DMFCも、またPEM燃料電池も共通して電気触媒として白金を使用している。白金などの貴金属の場合、カソードにおける緩慢な酸素還元反応（ORR）に触媒作用を与えるために必要である。この制限を取り払う主要な方法の一つは、貴金属系電気触媒における白金の使用量を増すことである。別な実行可能な方法はコストが低いにもかかわらず十分な活性を示す触媒を多量に使用することである。数クラスの非白金系電解触媒も十分な酸素還元活性をもつことが認められ、商業的な燃料電池用途における潜在的な電気触媒と考えられている。

10

【 0 0 0 6 】

一般に、公知の非白金系電気触媒の場合、高表面積カーボンブラックに担持する。これは、触媒層の分散性を高くし、活性表面積を大きくし、かつ導電性を高くするためである。通常、合成方法は前駆体分子の担持基材への析出および担持された前駆体の沈殿（precipitation）を含む。

20

【 0 0 0 7 】

金属/窒素/炭素（M-N-C）触媒の場合、燃料電池膜電極装置（MEAs）、燃料電池膜電極スタックおよび燃料電池システムにおける電気化学的酸素還元用途において将来きわめて有望であることがわかっている。これら触媒の決定的に重要な面は、金属粒子の存在、複合的な炭素/窒素/酸化物/金属ネットワークの存在、および窒素結合炭素の存在である。この金属相は金属、酸化物、炭化物、窒化物およびこれらの混合物を含む。N/C/MネットワークおよびN/Cネットワークの化学的状態および化学的結合は性能に影響を与える。例えば、全窒素分が高くなると、ORR性能が向上する。ところが、これらシステムの場合、いくつかの大きな欠点がある。例示すると、酸性環境において安定性が低い、酸およびアルカリ性環境において耐久性が低い、窒素前駆体のコストが高い、白金と比較した場合ORR活性が低いなどである。酸において安定性が低いという問題は、炭素/窒素ネットワークから金属の浸出に関連がある。酸溶液およびアルカリ性溶液において耐久性が低いことについては、これら環境では金属に対しても、また炭素/窒素ネットワークに対しても腐食性を示す H_2O_2 がかなりの量発生することで説明することができる。また活性が低くなることは、低い金属担持量に原因があり、この結果として、外部炭素源（バルカンブラックやケタジャンブラックなどの高表面積炭素）の使用によってこのような触媒の活性サイトの濃度が低くなる。

30

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

40

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 A . S e r o v , M . H . R o b s o n , K . A r t y u s h k o v a , P . A t a n a s s o v “ T e m p l a t e d n o n - P G M c a t h o d e c a t a l y s t s d e r i v e d f r o m i r o n a n d p o l y (e t h y l e n e i m i n e) p r e c u r s o r s ” A p p l . C a t a l . B 1 2 7 (2 0 1 2) 3 0 0 - 3 0 6

【 非特許文献 2 】 A . S e r o v , M . H . R o b s o n , B . H a l e v i , K . A r t y u s h k o v a , P . A t a n a s s o v “ H i g h l y A c t i v e a n d D u r a b l e T e m p l a t e d N o n - P G M C a t h o d e C a t a l y s t s D e r i v e d f r o m I r o n a n d A m i n o a n t i p y r i n

50

e " Electrochem Comm. 22 (2012) 53 - 56

【非特許文献3】F. Jaouen、E. Proietti、M. Lefevre、R. Chenitz、J. P. Dodelet、G. Wu、H. T. Chung、C. M. Johnston、P. Zelenay Energy Environ. Sci. 4 (2011) 114 - 130 ; M. H. Robson、A. Serov、K. Artyushkova、P. Atanassov " A Mechanistic Study of 4 - Aminoantipyrine and Iron Derived Non - Platinum Group Metal Catalyst on the Oxygen Reduction Reaction " Electrochim. Acta、90 (2013) 656 - 665

10

【非特許文献4】S. Brocato、A. Serov、P. Atanassov " pH Dependence of Catalytic Activity for ORR of the non - PGM Catalyst Derived from Heat - Treated Fe - Phenanthroline " Electrochim. Acta、87 (2013) 361 - 365

【非特許文献5】A. Serov、M. H. Robson、M. Smolnik、P. Atanassov " Templated bi - metallic non - PGM catalysts for oxygen reduction " Electrochim. Acta 80 (2012) 213 - 218 ;

20

【発明の概要】

【0009】

本発明は、犠牲的な担持アプローチを利用し、かつコストが低く、入手が容易な前駆体を使用するカルペンダジウム (M - CBDZ) 系触媒作用物質の製造方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】カルペンダジウムを示す化学式である。

【図2】鉄を含有しないCBDZ触媒のSEM像である。

【図3】Fe - 4CBDZ触媒のSEM像である。

【図4】Fe - 12CBDZ触媒のSEM像である。

【図5】熱分解CBDZの高解像度N1スペクトルである。

30

【図6】800 で熱分解したFe - 2CBDZの高解像度N1スペクトルである。

【図7】900 で熱分解したFe - CBDZの高解像度N1スペクトルである。

【図8】アンモニア雰囲気中で第2熱分解を行ったFe - CBDZの高解像度N1スペクトルである。

【図9】熱分解温度Tの関数としての窒素の原子%および異なる窒素種の相対%の変化を示すグラフである。

【図10】異なるFe : CBDZ比を有するFe - CBDZ触媒のRRDEデータである。() はCBDZを示し、() はFe - 4CBDZを示し、(. . .) はFe - 6CBDZを示し、(.) はFe - 8CBDZを示し、(. .) はFe - 10CBDZを示し、(. . .) はFe - 12CBDZを示す。条件は、O₂ 飽和0.5M H₂SO₄、1,200RPM、5mVs⁻¹、触媒担持量0.6mg cm⁻²である。

40

【図11】異なる温度で熱処理したFe - 8CBDZ触媒のRRDEデータである。() はT = 750 を示し、() はT = 800 を示し、(. . .) はT = 850 を示し、(=) はT = 900 を示す。条件は、O₂ 飽和0.5M H₂SO₄、1,200RPM、5mVs⁻¹、触媒担持量0.6mg cm⁻²である。

【図12】異なる雰囲気中で2度熱処理したFe - CBDZ触媒のRRDEデータである。() は熱処理を一回行ったFe - 8CBDZを示し、() は窒素中で熱処理を二回行ったFe - 8CBDZを示し、(. . .) はアンモニア中で熱処理を二回行ったFe - 82CBDZを示す。条件は、O₂ 飽和0.5M H₂SO₄、1,200RPM、5mVs⁻¹、触媒担持量0.6mg cm⁻²である。

50

【図13】全Fe-CBDZ電気触媒の $E_{1/2}$ の関数としてのピリジン窒素中心の原子%を示すグラフである。

【図14】全Fe-CBDZ電気触媒の $E_{1/2}$ の関数としての N_4 -Fe中心の原子%を示すグラフである。

【図15】すべて800℃で熱分解した前駆体担持の関数としての N_4 -Fe中心の原子%を示すグラフである。

【図16】RRDE法によるFe-8CBDZに関するD_oE耐久性を示すグラフである。()はBoL中のFe-8CBDZを示し、()は1,000サイクル後のFe-8CBDZを示し、(. . .)は5,000サイクル後のFe-8CBDZを示し、(. . .)は10,000サイクル後のFe-8CBDZを示す。条件は、O₂飽和0.1M H₂SO₄、900RPM、5mVs⁻¹、触媒担持量0.2mg cm⁻²である。

【図17】Fe-8CBDZ触媒のMEA性能を示すグラフである。()は熱処理を一回行ったFe-8CBDZを示し、()はN₂中で熱処理を二回行ったFe-8CBDZを示し、()はNH₃中で熱処理を二回行ったFe-8CBDZを示す。条件は100%RH、O₂/H₂、アノード流量100ccm、カソード流量100ccm、30psig、セルT=80℃である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の一つの実施態様は、新規な触媒および新規な触媒作用物質、ならびにこれらを製造する方法に関する。鉄と錯体を形成する、および/またはキレート状構造をもつ出発物質を利用するM-N-C系触媒作用物質を製造する多くの前記方法とは対照的に、本発明の場合には通常は鉄と錯体を形成せず、また非キレート状の構造を有する前駆体カルベンダジム(CBDZ)を利用する。カルベンダジムの化学的構造を図1に示す。カルベンダジムが最もよく知られているのは、広いスペクトルのベンズイミダゾールカーボネート殺菌剤としてであるが、本発明では、このカルベンダジムを、酸化還元反応を対象とする新規なきわめて活性の高い非PGM触媒生成時における炭素前駆体として使用する。

【0012】

以下便宜上本発明においては、用語“触媒”は例えば触媒活性を示す燃料電池に使用するのに好適な最終製品を示すものとする。触媒は、多数のタイプの物質を有することができ、これら物質の一部についてはそれ自体触媒活性をもたなくてもよい(例えば担持物質)。ここで用語“触媒物質”はそれ自体触媒活性を有するか、あるいはある触媒の一部として働く任意の物質を指すものとする。

【0013】

本発明のカルベンダジム系触媒作用物質の製造方法は1工程方法でもよく、また2工程方法でもよい。いずれの工程の場合もカルベンダジムを犠牲的な担持体(sacrificial support)に導入し、得られた物質を熱分解する。

【0014】

より具体的な1工程実施例の場合、本発明の触媒物質は犠牲的担体にカルベンダジムおよび、望む場合には金属前駆体を注入することによって合成することができる。合成前のカルベンダジムに対する金属の比は任意に選択できる比である。各種の具体的な実施例では、金属が鉄で、Fe:カルベンダジム(Fe: CBDZ)比が1:4~1:12、具体的には1:6~1:10、より具体的には1:8の触媒物質を生成することができる。

【0015】

なお、犠牲的担体については、1合成工程で合成、注入してもよく、あるいは最初に合成してから(あるいはこれ以外で得てから)、カルベンダジムおよび適当な金属前駆体を注入してもよい。次に、この注入処理した犠牲的担体を不活性雰囲気(N₂、Ar、Heなど)中か、あるいは反応性雰囲気(NH₃、アセトニトリルなど)中で(熱分解などの)熱処理する。

【0016】

一つの実施態様では、犠牲的担体にカルベンダジムおよび鉄前駆体を注入する。好適な

10

20

30

40

50

鉄前駆体としては、限定するものではないが、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄、塩化鉄などを例示することができる。さらに、鉄の代わりに、Ce、Cr、Cu、Mo、Ni、Ru、Ta、Ti、V、WやZrなどの他の遷移金属を使用することが可能であり、この場合にはこれら金属の前駆体を使用するだけでよい。遷移金属前駆体としては、限定するものではないが、硝酸セリウム、硝酸クロム、硝酸銅、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケル、塩化ルテニウム、タンタルイソプロポキシド、チタンエトキシド、硫酸バナジウム、タングステン酸アンモニウム、アンモニウム・タングスタネート (ammonium tungstate)、硝酸ジルコニウムを例示することができる。さらに、本発明のいくつかの実施態様では、複数金属の触媒を製造するために2つかそれ以上の金属の前駆体を利用することができる。

10

【0017】

合成時に犠牲的担体が暴露される高温を考えると、具体的に適用する合成条件下において触媒物質に対して非反応性の犠牲的担体を選択することが重要であることは言うまでもない。従って、シリカが犠牲的な担体の好ましい物質であるが、他の物質も好まなければ使用できる。他の好適な犠牲的な担体としては、限定するわけではないが、ゼオライト類、アルミナ類などを例示することができる。担体は球形でもよく、粒子でもよく、あるいは他の二次元又は、三次元的な規則形状、不規則形状でもよく、あるいは不定形形状でもよい。球形担体、粒子担体、あるいは他の形状の担体は単分散担体でもよく、あるいは大きさが不規則であってもよい。これら球形担体、粒子担体または他の形状の担体は、多孔性担体でもよく、非多孔性担体でもよく、多孔性担体の場合、孔のサイズおよび形状は同一でもよく、あるいは相異していてもよい。

20

【0018】

また、シリカ粒子のサイズおよび形状は電気触媒物質内の空隙 (void) の目的の形状およびサイズに従って選択することができる。即ち、シリカ粒子の特定のサイズおよび形状を選択することによって、サイズおよび形状が予測可能な空隙を有する電気触媒物質を製造することができる。例えば、シリカ粒子が球形粒子の場合には、電気触媒は複数の球形空隙をもつことになる。当業者ならば、複数の白金-ルテニウム合金球形粒子からなる電気触媒Pt-Ruブラックについて知悉しているはずである。上記方法を利用して球形粒子から形成した電気触媒は、このPt-Ruブラックのネガ像のように見える。即ち、Pt-Ruブラックに空隙として存在する空間は金属電気触媒で充填され、そしてPt-Ruブラックに金属電気触媒として存在する空間は空隙である。

30

【0019】

上記したように、本発明のいくつかの実施態様では、任意の直径の球形シリカを使用することができる。本発明のいくつかの好ましい実施態様では代表長さが1nm~100nmのシリカ粒子を使用することができ、より好ましい実施態様では代表長さが100nm~1,000nmのシリカ粒子を使用することができる。他の好ましい実施態様では、1mm~10mmの代表長さを有するシリカ粒子を使用することができる。さらに、テンプレート合成方法では、メソ細孔 (mesoporous) シリカを使用できる。この場合、テンプレート合成方法ではシリカ粒子のメソ細孔をインターカレーションすることによって、多孔度が2~20nmの範囲にある自己担持の電極触媒 (self-supported electrocatalysis) を得ることができる。一つの具体的な実施態様では、シリカテンプレートはCaboasil無定形フュームドシリカ ($325\text{ m}^2/\text{g}$) である。上記したように、球形シリカが電気触媒形成のテンプレートとして働くため、平均直径が20nmのシリカ粒子を使用する実施態様では、電気触媒の球形空隙は例えば直径がほぼ20nmになる。当業者ならば、市販されている各種のシリカ粒子に知悉しているはずであり、従ってこのような粒子を使用することが可能になる。あるいは、シリカ粒子を形成する公知方法を利用して、目的の形状および/またはサイズの粒子を得ることも可能である。

40

【0020】

既に説明したように、カルベンダジウムおよび金属前駆体を犠牲的担体に析出および/または含浸処理した後、 N_2 、Ar、Heなどの不活性雰囲気中か、あるいは NH_3 、アセ

50

トニトリルなどの反応性雰囲気中で熱処理を行う。例えば注入された物質が窒素分に富む場合には、不活性雰囲気を使用する。不活性雰囲気は、Fe（または他の金属）をN4中心とする多数の活性サイトを形成することを可能にするからである。なお、注入された物質が炭素分に富み、かつ窒素分が欠乏している場合には、窒素分に富む雰囲気を使用することが望ましい。窒素分に富む雰囲気は、N4中心とするFe（または他の金属）を形成することを可能にするからである。以下の実験を説明する項で詳しく説明するように、本発明のいくつかの好ましい実施態様では、反応性雰囲気中で熱処理を行う。

【0021】

1工程合成方法を使用する特にいくつかの実施態様では、熱処理の最適な温度は例えば500 ~ 1,100 である。いくつかの実施態様の場合、750 ~ 900 の範囲で熱処理を行うのが好ましく、より好ましくは775 ~ 825 の範囲で熱処理を行う。またいくつかの実施態様の場合、800 前後で熱処理を行うのが好ましい。実験データからこの温度においてある特定の物質に対して多量の触媒活性を示す触媒を得ることができるからである（後述の実験の項を参照）。

10

【0022】

熱処理後、適当な手段を使用して犠牲的な担体を除去する。例えば、犠牲的な担体は化学的エッチングによって除去することができる。好ましいエッチャント（etchants）の実例にはNaOH、KOHやHFがある。いくつかの実施態様では、KOHを使用することが好ましい。KOHはすべての金属および金属酸化物を触媒中に保存するからである。またこれらが触媒活性を示す場合にKOHを使用すると実際触媒活性が増す。あるいはいくつかの実施態様ではHFが好ましい。HFは攻撃性がきわめて強く、触媒の表面から一部の毒性のある種を除去するために使用できるからである。従って、当業者ならば、形成する特異的な触媒物質の具体的な必要条件に基づいて所望のエッチャントを選択できるはずである。

20

【0023】

既に説明したように、本発明の触媒物質は2工程方法によって合成できる。この方法では、カルベンダジウムおよび金属前駆体を犠牲的な担体に注入し、次に熱分解などの第1の熱処理を行って、未反応鉄分に富む中間物を得る。この中間物を次に例えば第2熱分解などの第2の熱処理に回して、活性サイトを形成する。第2の熱処理後、上記したように化学的エッチングやその他の適当な手段を使用して犠牲的な担体を除去する。

30

【0024】

2工程方法を使用する実施態様、即ち2つの別々な熱処理を行う実施態様では、異なる条件下において、例えば異なる温度および/または異なる時間で異なる熱処理工程を行うことが望ましい。例えば、第1熱処理を800 などの高温で1時間行い、そして800 ~ 1,000 の温度で10分間~1時間第2熱処理を行えばよい。

【0025】

後述の実施例の項でより詳しく説明するように、従来の合成方法とは対照的に、犠牲的な担体を使用する本発明方法では炭素担体の使用を避けることができ、結果として表面積がより広く、かつ3D細孔構造を実現できる。いくつかの実施態様では、Fe-CBDZ複合材の熱分解時に形成する触媒物質は、カルベンダジウム由来の炭素をかなりの量（即ち75%以上）含む。即ち、複合材中の炭素の75%以上、80%、85%、90%、95%、99%がCBDZ由来である。いくつかの実施態様では、複合材中の炭素のすべて（100%）がカルベンダジウム由来である。犠牲的な担体の除去後最終的に形成された触媒物質は自己担持（self-supported）であり、活性サイトの密度が高い。

40

【0026】

なお、いくつかの用途においては、一種類の金属からなる触媒は、安定性または活性の面において従来の白金系触媒または白金合金系触媒の代替触媒になる程のものではない。即ち、既に説明したように、本発明のいくつかの実施態様では、複数の金属の前駆体を使用して目的の安定性および/または活性を実現する。

【0027】

50

本発明のいくつかの実施態様では、本発明触媒を例えばバッチ方法で多量に製造することが望ましい。即ち、本発明はさらに本発明触媒を大規模で製造する方法を提供するものである。本発明の一つの実施態様は、犠牲的な担体を使用する方法を噴霧熱分解 (spray pyrolysis) と併用し、自立触媒、自己担持触媒 (self-supported catalysts) を製造する方法を提供するものである。この方法の場合、噴霧熱分解法は連続法であり、自己担持触媒に基づく方法はバッチ法 (batch-wise) である。一つの例示的な方法では、本発明のカルベンダジムおよび金属前駆体をシリカ担体と混合し、噴霧し、管炉で乾燥する。この方法で得られた粉末を次にフィルターで回収する。次に、回収した粉末を熱処理する。最後に、犠牲的な担体を例えば HF または KOH 浸出によって除去する。

【0028】

10

なお、上記の大規模製造方法は広い範囲の前駆体および物質に使用するのが好適であり、本明細書に記載する触媒に必ずしも制限されない。

【0029】

本明細書に具体的に記載する方法および組成物は好適な実施態様を表すもので、例示であり、本発明の範囲を限定するものではない。上記以外の目的、態様および実施態様については、本明細書の検討を通して明らかになるはずであり、いずれも特許請求の範囲の各請求項に記載した発明の精神に包摂されるものである。また当業者ならば容易に理解できるように、本発明の範囲および精神から逸脱せずに、本明細書に記載した発明に各種の置換および変更を加えることが可能である。本明細書に例示した発明は、本明細書において本質的なものとして具体的に述べられていない任意の要素 (複数要素) または限定 (複数限定) がなくても実施することが可能である。本明細書に例示する方法および方法工程は異なる工程順でも実施可能であり、いずれも本明細書および特許請求の範囲に記載して順に必ずしも制限を受けるものではない。また、本明細書および特許請求の範囲において、特に断らない限り、単数表現は複数表現を含むものとする。従って、例えば、一つの触媒という表現は複数の触媒を意味するなどである。

20

【0030】

本明細書において使用する用語および表現は説明を目的とするもので、限定を目的とするものではなく、いずれも図示しかつ記載した特徴または特徴部分と等価なものを排除するものではなく、各種の変更などは特許請求の範囲に記載した範囲内に包摂されるものである。本発明について好適な実施態様および選択的な特徴によって具体的に特定してきたが、本明細書に開示する技術思想の修正および変更は当業者によって実行可能なはずであり、これらはいずれも特許請求の範囲に記載した本発明の範囲内に含まれるものとする。

30

【0031】

明細書全体を含めて以下に言及するすべての特許公報および刊行物は、本発明が関係する技術分野における技術水準を示すもので、いずれの特許公報および刊行物については、これらに対する言及によって個々に、あるいは全体として援用されるように同じ範囲援用されるものとする。出願人は、これら引用特許公報および刊行物からの資料および情報のうち任意のものおよびすべてを本明細書に物理的組み込む権利を有するものである。

【0032】

40

以下の項に記載する実施例から追加的な情報を収集することは可能である。添付図面に示し、かつ以下の実施例に記載する反応試験は、本発明方法を使用して得た触媒が、酸媒体中に高い酸素還元活性もつことを証明するものである。さらに、酸素還元の機序は4電子経路 (4 electron pathway) によって酸素を水に直接還元し、腐食性を示す過酸化物の生成を防止し、触媒の安定性および耐久性を改善することを示すものである。即ち、本発明組成の触媒および本発明製造方法を使用して得た触媒は、本明細書に記載した触媒を含めて (本発明はこれらに限定されるものではない)、酸素還元に対する有効な触媒である。

実施例

1. Fe - CBZD 触媒合成

50

【0033】

犠牲的担持方法によってFe-CBDZ触媒を調製した。まず、超音波浴において水に計算量のシリカ(Cab-O-Sil(登録商標)L90、表面積 $90\text{m}^2/\text{g}$)を分散した。次に、このシリカにカルベンダジム(Carbendazim、Sigma-Aldrich)の水懸濁液を加え、20分間超音波処理した。最後に、 SiO_2 -CBDZ溶液に硝酸鉄溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、Sigma-Aldrich)を加え、8時間超音波処理した(全金属担持量の計算量は ~ 15 重量%)。超音波処理後、シリカとFe-CBDZの粘稠溶液を一夜 $T = 85$ で乾燥した。生成した固体物質をメノウ乳鉢において細粉に粉碎してから、熱処理(HT)した。HTの全体的な条件はUHP室素(流量 100ccmin^{-1})、昇温速度 20deg min^{-1} 、および熱分解時間1.5時間であった。実験HT温度はそれぞれ750、800、850および900であった。熱処理後、シリカを25重量%HFによって一夜浸出処理した。最後に、Fe-CBDZをpHが中性になるまでDI水で洗浄し、 $T = 85$ で乾燥した。不活性(N_2)雰囲気中、あるいは反応性(NH_3)雰囲気中において $T = 950$ で30分間アンモニア雰囲気において第2熱処理を行った。第2熱処理の触媒活性への影響を評価するために、性能が最良のFe-CBDZを不活性(N_2)雰囲気中、あるいは反応性(NH_3)雰囲気中において $T = 950$ で熱処理した。Feを添加しないカルベンダジムおよびFeを添加したカルベンダジムの活性を比較するために、カルベンダジムのみを使用して同じ合成方法を行った。

10

【0034】

Fe:CBDZ各質量比を比較する実験では、Fe無添加CBDZ、Fe-4CBDZ、Fe-6CBDZ、Fe-8CBDZ、Fe-10CBDZおよびFe-12CBDZ触媒を合成した。

20

【0035】

Fe:CBDZ各質量比を比較する実験では、Fe無添加CBDZ、Fe-4CBDZ、Fe-6CBDZ、Fe-8CBDZ、Fe-10CBDZおよびFe-12CBDZ触媒を合成した。ここでのFe:CBDZの比は熱処理前の硝酸鉄とカルベンダジムの初期混合物のそれで、重量で示すと $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1g対CBDZ 4g、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1g対CBDZ 6g、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1g対CBDZ 8g、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1g対CBDZ 10g、および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1g対CBDZ 12gであった。

30

2. リングディスク電極

【0036】

合成した触媒について、Pine Instrument社の電気化学分析システムを使用して電気化学的分析を行った。この分析に使用した回転速度は1,200RPMで、走査速度は 5mV s^{-1} であった。電解液は室温で O_2 飽和処理した $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ であった。白金線カウンター電極およびAg/AgCl参照電極を使用した。

【0037】

5mgのFe-DBDZ電気触媒を850 μL のイソプロピルアルコールおよび150 μL のNafion(登録商標)ポリマー(0.5重量%、DuPont)と混合することによって作用電極を調製した。混合物を音波処理してから、30 μL を横断面積が0.2474 cm^2 のガラス質炭素ディスク上に担持した。電極の触媒担持量は 0.6mg cm^{-2} であった。

40

3. 非PGMカソード触媒のDoE耐久性プロトコル

【0038】

上記と同様にして作用電極を調製した。ただし、触媒担持量は(0.2mg cm^{-2})に減量した。電解液は O_2 で飽和処理した $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ であった。耐久性試験を900RPMの回転数および 50mV s^{-1} の走査速度で行った。電位範囲は、DoEの推奨に従って0.2~1.1V vs. RHEを選択した。

4. MEA製造および試験

【0039】

50

7.5 mgの触媒と1.2 gの5重量% Nafion (登録商標) ポリマー溶液および3.5 mlのIPAとを混合することによってMEA用インクを調製した(固体のNafion (登録商標) ポリマーの名目含量は45重量%)。混合物を超音波浴で2時間音波処理した。手で噴霧する方法を使用して 4 mg cm^{-2} の触媒を 5 cm^2 SGL 25 BCカーボン紙の表面に付着させた。 $T = 135^\circ\text{C}$ 、 $t = 3$ 分および圧力 $1,000 \text{ l b s}$ においてアノード($\text{Pt/C JM0.5 mg cm}^{-2}$)、膜(Nafion (登録商標) N211ポリマー)および手で噴霧したカソードを熱間プレスすることによってMEAを製作した。

【0040】

選択した試験条件は O_2/H_2 T cell = 80、100% RH、およびアノード/カソードへの流量 100 c c m であった。

10

5. 結果および考察

【0041】

カルベンダジム、および異なるFe: CBDZ質量比で合成したFe-CBDZ触媒の形態分析から、触媒すべてが良好に発達した細孔構造を有することがわかる(図2~図4)。大きな細孔は凝集シリカの浸出時に形成し、一方小さな細孔は個々の SiO_2 粒子($\sim 30 \text{ nm}$)の除去後に形成した。表面積はすべての触媒で同じであった($\sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。図2~図4の比較から理解できるように、カルベンダジム濃度が高くなっても形態に影響は出ない。

【0042】

XPS分析から、触媒の主成分が炭素であり、数原子%の窒素および酸素を含んでいることが判明した。未反応鉄がHFに溶解したため鉄含量は0.1~0.3原子%と認められた。図5~図8に、試料の一部のN1のカーブフィッティング結果を示す。金属を含有しないサンプルの最大ピークは 400.7 eV におけるピロール窒素である。かなりの量のニトリル(398 eV)窒素、ピリジン(398.6 eV)窒素およびアミン(399.6 eV)窒素、加えて少量の第4級(401.8 eV)窒素およびグラファイト(403 eV)窒素も存在している。以前から、ピロール窒素が O_2 の H_2O_2 還元への第1の2e-ステップを招く窒素の主タイプであることがわかっている。これらピークのすべてに加えて、Feを含有するすべてのサンプルのスペクトルについて、N-金属配位による2つのピークを使用してカーブフィッティングした。第1タイプはピリジン窒素(399.4 eV)から $+0.8 \text{ eV}$ シフトするように拘束されたFe-N₂であり、そして他のタイプはピリジン(399.7 eV)窒素から 1.1 eV シフトしたFe-N₄である。後者が金属を含有しないサンプル中のアミン基の正確な位置である。図9は上記種の発生を熱分解温度の関数としてフォローした図である。理解できるように、窒素の合計量がかなり減少している。熱分解温度が高くなるにつれて、Fe-N₂中心のほとんどが消失する。ピリジン窒素も同様に減少し、Fe-N₄中心の量が増加し、熱分解温度が 850°C になると最大に達する。図示してはいないが、第4級窒素は温度が高くなると消失し、グラファイト窒素が増加することも認められた。

20

30

【0043】

本発明者は既に2クラスのN-C前駆体(4アミノ-アンチピリンおよびポリエチレンジイミン)に関して、熱処理した金属を含有しない触媒は活性が非常に低く、そして H_2O_2 のサブステーション量が発生し、これは2e機序が利用されていることを示す。(例えばA. Serov, M. H. Robson, K. Artyushkova, P. Atanassov "Templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and poly(ethyleneimine) precursors" Appl. Catal. B127(2012)300-306、およびA. Serov, M. H. Robson, B. Halevi, K. Artyushkova, P. Atanassov "Highly Active and Durable Templated Non-PGM Cathode Catalysts Derived from Iron and Aminoantipyrine" Electrochem Comm. 22(2012)53-56を参照。いずれの文献

40

50

も本明細書に援用するものとする)。図10に、Fe: CBDZ比の最適化およびカルベンダジムのORR活性への影響を示す。確認できたことは、鉄を含有しないCBDZ系触媒はFe-CBDZ触媒と比較した場合、ORR性能がかなり低く、過酸化水素生成量が~8倍以上であることである。図示のように、Fe: CBDZの質量比が1:8のFe-CBDZ触媒が最善の性能を示したため、さらに実験を行うためにこの質量比を選択した。

【0044】

従前から認められているように[1、33-36、38]、熱処理パラメータが触媒活性に重大な影響を示す(例えばF. Jaouen、E. Proietti、M. Lefevre、R. Chenitz、J.-P. Dodelet、G. Wu、H. T. Chung、C. M. Johnston、P. Zelenay *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 114-130; M. H. Robson、A. Serov、K. Artyushkova、P. Atanasov "A Mechanistic Study of 4-Aminoantipyrine and Iron Derived Non-Platinum Group Metal Catalyst on the Oxygen Reduction Reaction" *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 656-665; S. Brocato、A. Serov、P. Atanasov "pH Dependence of Catalytic Activity for ORR of the non-PGM Catalyst Derived from Heat-Treated Fe-Phenanthroline" *Electrochim. Acta*, 87 (2013) 361-365; A. Serov、M. H. Robson、K. Artyushkova、P. Atanasov "Templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and poly(ethyleneimine) precursors" *Appl. Catal. B* 127 (2012) 300-306; A. Serov、M. H. Robson、M. Smolnik、P. Atanasov "Templated bi-metallic non-PGM catalysts for oxygen reduction" *Electrochim. Acta* 80 (2012) 213-218; およびA. Serov、M. H. Robson、B. Halevi、K. Artyushkova、P. Atanasov "Highly Active and Durable Templated Non-PGM Cathode Catalysts Derived from Iron and Aminoantipyrine" *Electrochem. Comm.* 22 (2012) 53-56を参照。各文献について本明細書に援用するものとする)。一連のFe-CBDZ触媒を、熱処理温度を750~900 の範囲内で変更して調製した(図11)。T=800 で調製した触媒が最も高いORR活性を示すことが認められた。最も低い活性はT=750

で処理したFe-CBDZに認められ、この温度で窒素量が最も大きくなる事実(図9)にもかかわらず、この温度が活性サイトの生成に十分であることは自明である。なお、以前したように、熱分解温度が高くなり過ぎると、活性サイトが分解するため活性が低くなる(例えばA. Serov、M. H. Robson、K. Artyushkova、P. Atanasov "Templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and poly(ethyleneimine) precursors" *Appl. Catal. B* 127 (2012) 300-306およびA. Serov、M. H. Robson、B. Halevi、K. Artyushkova、P. Atanasov "Highly Active and Durable Templated Non-PGM Cathode Catalysts Derived from Iron and Aminoantipyrine" *Electrochem. Comm.* 22 (2012) 53-56を参照。)これらの研究では同じ観察結果が得られている(図11)。

【0045】

2つの異なる雰囲気、即ち不活性(N₂)雰囲気および反応性(NH₃)雰囲気中での

10

20

30

40

50

O R R 活性への第 2 処理の作用を図 1 2 に示す。熱処理を一回行った触媒についても、また熱処理を二回行った触媒についても制限電流が同様に見られた事実にもかかわらず、第 2 熱処理を反応性雰囲気中で行った時に最も大きな速度活性が認められることが理解できる。このデータから、アンモニア雰囲気中での第 2 処理によって $\text{Fe} - \text{N}_4$ に対応する活性中心の量が増加するという仮説を設定できる。

【 0 0 4 6 】

次に、触媒の表面化学作用 (X P S データ) と性能 (R R D E 、 $E_{1/2}$) との相関について詳しく分析した。結果を図 1 3 および図 1 4 に示す。これら図において、ピリジン窒素および $\text{Fe} - \text{N}_4$ 種の絶対量を中間電位 (*half-way potential*) $E_{1/2}$ の関数としてプロットする。異なる温度で熱分解し、異なる比の前駆体を使用し
10
て得たサンプルについて測定した $E_{1/2}$ は $0.72 \sim 0.79 \text{ V}$ であった。最善の活性は 8 0 0 で熱分解した $\text{Fe} - \text{C B D Z}$ サンプルにおいて認められる。また、ピリジン窒素の量が増すにつれて、酸素還元に対する電極触媒 (*electrocatalytic*) 活性が高くなる
20
ことが明らかであり、これは発表されているデータに完全に一致する。ところが、金属を含有しないサンプルの場合同じ条件で熱分解し、かなりのピリジン窒素含量を含んでいるにもかかわらず、このサンプルの活性は劇的に低い ($E_{1/2} = 0.40 \text{ V}$) 。これは、ピリジン窒素中心が第 1 の $2e$ - ステップのみにおいて役割を担うと仮定すれば説明することができる。これについては、鉄を含有しないサンプルにおいて H_2O_2 収率が高くなる
ことによって確認されている。 Fe 含有サンプルの中では、 $\text{Fe} - 6 \text{ C B D Z}$ 、 $\text{Fe} - 10 \text{ C B D Z}$ および $\text{Fe} - 12 \text{ C B D Z}$ がピリジン窒素の量が 1 0 ~ 3 0 % 多い。ところが、活性は ~ 5 % で、最善の性能を示す Fe 含有触媒、即ち $\text{Fe} - 8 \text{ C B D Z}$ よりも悪い。
さらに、 $\text{Fe} - 8 \text{ C B D Z}$ の場合、 $\text{Fe} - \text{N}_4$ 中心の量が最大である (図 1 5) 。特に $\text{Fe} - \text{N}_4$ 立体構成において、 N に結合した Fe の存在は、図 1 4 において非常に強い相関 ($R^2 = 0.9$) によって示されるように、きわめて重要な意味をもつ。表面部位と O R R 性能との相関に関する分析は、議論の余地なく、 $\text{Fe} - \text{N}_4$ が大多数の $\text{Fe} - \text{N} - \text{C}$ 族の触媒における酸素還元の固有な活性サイトになることを示すものである。

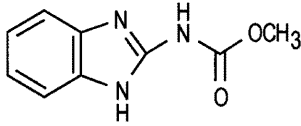
【 0 0 4 7 】

R D E に基づく耐久性試験を、非 P G M カソード触媒について D o E が奨励している条件の下で行った。 $\text{Fe} - 8 \text{ C B D Z}$ がきわめて耐久性のある触媒であり、 1 0 , 0 0 0 サイクル後の活性損失は 6 % に過ぎないことが判明した (図 1 6) 。 5 , 0 0 0 サイクルと
30
1 0 , 0 0 0 サイクルとの間に普通ではない性能の向上が認められた。この普通ではない性能向上は、恐らくはサイクル時の親水性の改善によって、活性サイトの酸素に対するアクセス性の向上によって説明できる。

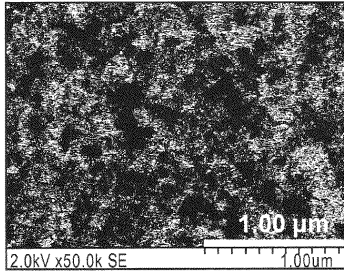
【 0 0 4 8 】

R R D E データから、 $\text{Fe} - 8 \text{ C B D Z}$ が白金代替物としてきわめて有望な触媒であることがわかる。これを証明するために、熱処理を一回行ったサンプル、および熱処理を二回行ったサンプルについて M E A 試験を行った (図 1 7) 。性能の傾向は R R D E 実験と同じであった。即ち、 $\text{Fe} - 8 \text{ C B D Z} - \text{D H T} - \text{NH}_3 > > \text{Fe} - 8 \text{ C B D Z} - \text{D H T} - \text{N}_2 > \text{Fe} - 8 \text{ C B D Z} - \text{S H T}$ である。 0.6 V における最も高い活性は 0.7 A cm^{-2} であり、これは白金性能の ~ 4 0 % である。 $\text{Fe} - \text{C B D Z}$ の低い製造コストおよび
40
この触媒の高い活性およびすぐれた耐久性を考慮すると、この触媒は酸素還元反応における白金の代替物として使用できる現実的な候補になると考えられる。

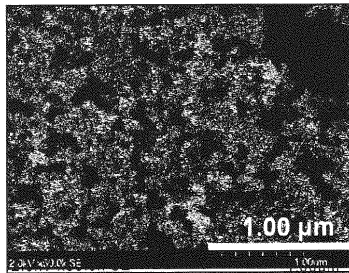
【図 1】



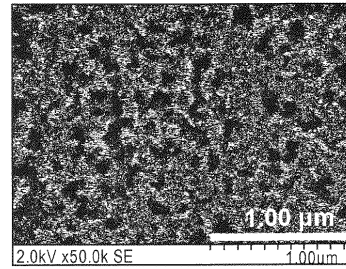
【図 2】



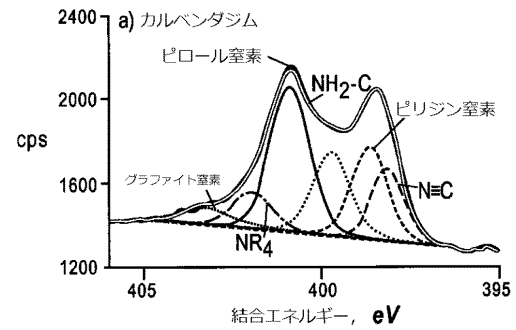
【図 3】



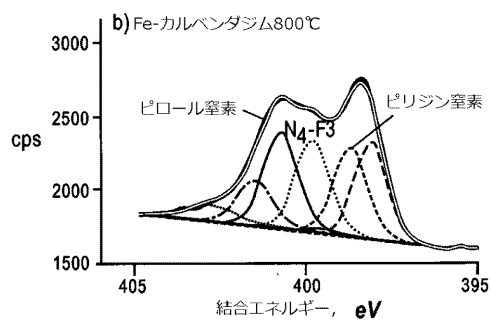
【図 4】



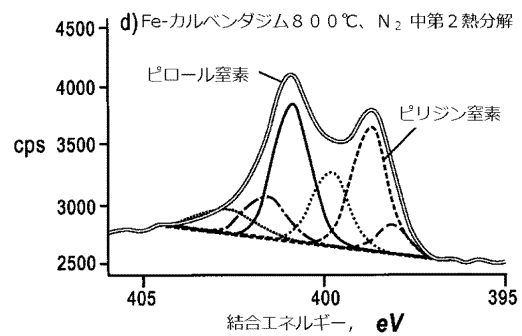
【図 5】



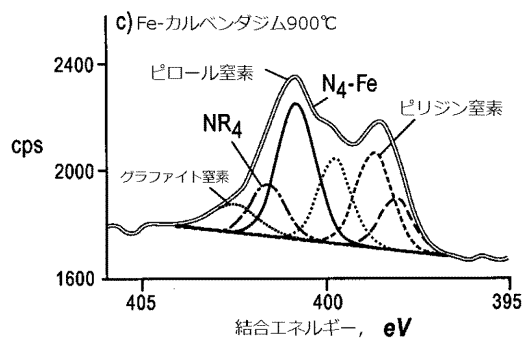
【図 6】



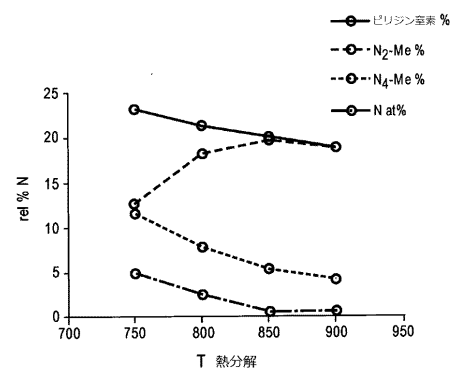
【図 8】



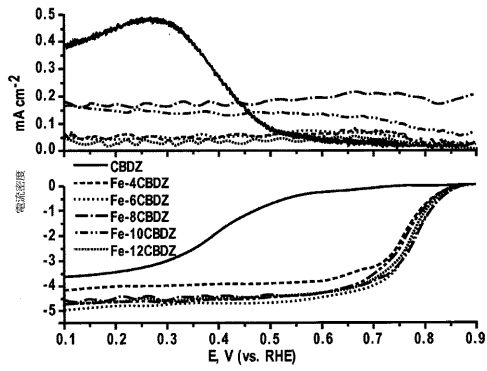
【図 7】



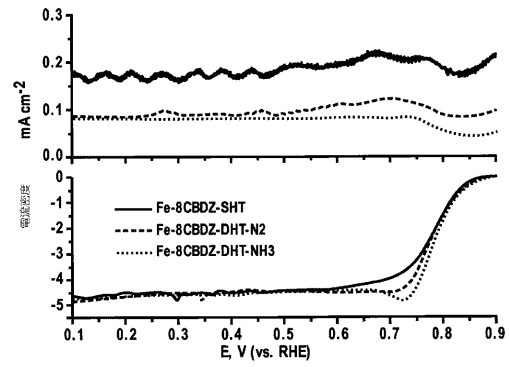
【図 9】



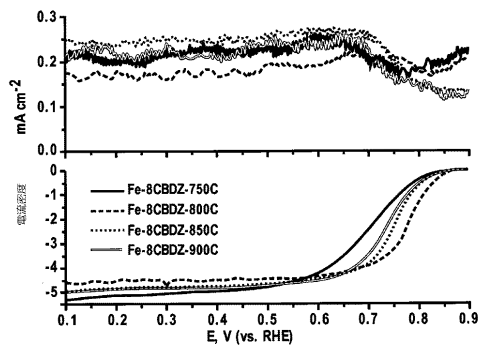
【図 10】



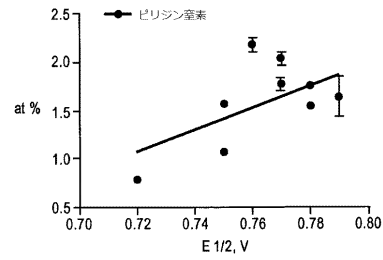
【図 12】



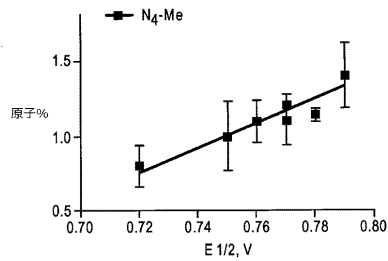
【図 11】



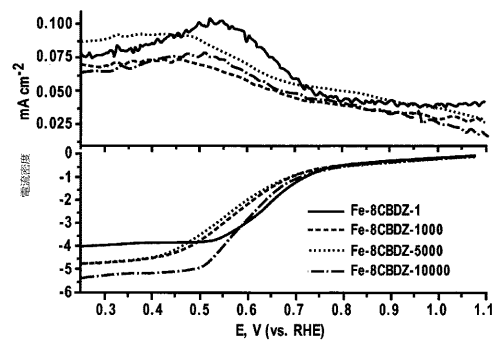
【図 13】



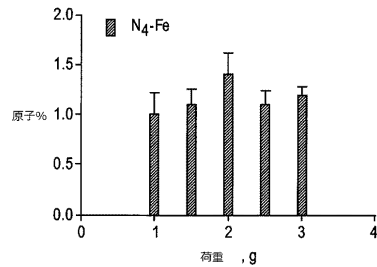
【図 14】



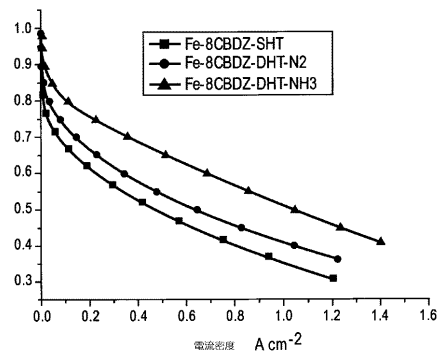
【図 16】



【図 15】



【図 17】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/02 (2016.01) H 0 1 M 8/02 E

(72)発明者 セロフ, アレクシー
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 1 1 1, アルバカーキ, 5 3 0 0 ユーバンク プールバ
ード アpartment 9 ジェイ
(72)発明者 アタナソフ, プラメン, ビー
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 5 0 6, サンタ フェ, ヴィラ ストラータ 1 6 4 2

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 2 3 0 6 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 4 2 3 3 7 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 3 5 2 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 7 8 8 5 9 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 8 7 7 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 5 4 1 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 8 8
H 0 1 M 4 / 9 0
B 0 1 J 2 7 / 0 0
B 0 1 J 3 7 / 0 0