

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6391594号
(P6391594)

(45) 発行日 平成30年9月19日 (2018.9.19)

(24) 登録日 平成30年8月31日 (2018.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

BO 1 J 23/648 (2006.01)
HO 1 M 4/92 (2006.01)
HO 1 M 4/90 (2006.01)
HO 1 M 4/86 (2006.01)

BO 1 J 23/648 M
 HO 1 M 4/92
 HO 1 M 4/90 M
 HO 1 M 4/86 B

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2015-555791 (P2015-555791)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月29日 (2014.1.29)
 (65) 公表番号 特表2016-508439 (P2016-508439A)
 (43) 公表日 平成28年3月22日 (2016.3.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/050226
 (87) 国際公開番号 W02014/122426
 (87) 国際公開日 平成26年8月14日 (2014.8.14)
 審査請求日 平成29年1月23日 (2017.1.23)
 (31) 優先権主張番号 1302016.9
 (32) 優先日 平成25年2月5日 (2013.2.5)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 512269535
 ジョンソン、マッセイ、フュエル、セルズ
 、リミテッド
 JOHNSON MATTHEY FUE
 L CELLS LIMITED
 イギリス国ロンドン、ファリンドン、スト
 リート、25、フィフス、フロア
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ボール、 サラ キャロライン
 イギリス国 オクソン オーエックス10
 9エヌエックス、 チョールジー、 イ
 ルジス レーン 49

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】

白金及びタンタルを含む二元合金触媒であって、前記タンタルが合金中 20 から 45 原子%存在し、触媒の全重量に対する白金の重量に基づき、5 - 15 重量%の担持で合金が担体材料上に分散される、二元合金触媒。

【請求項 2】

合金が分散される担体材料を更に含む、請求項 1 に記載の二元合金触媒。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の二元合金触媒を含む電極。

【請求項 4】

アノードである、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の電極を含むリン酸型燃料電池。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のアノード、カソード、及びアノードとカソードの間に配されるリン酸電解質を含むリン酸型燃料電池であって、前記燃料電池のアノードが、操作中、一酸化炭素含有水素燃料を供給される、リン酸型燃料電池。

【請求項 7】

電解質が担持マトリックス中で保持される液体のリン酸である、請求項 6 に記載のリン酸型燃料電池。

【請求項 8】

電解質がリン酸でドーブされたポリベンズイミダゾール膜である、請求項 6 に記載のリン酸型燃料電池。

【請求項 9】

アノードが請求項 1 又は 2 に記載の二元合金触媒を含むリン酸型燃料電池を提供する工程；一酸化炭素を含む燃料流をアノードに提供する工程；及び、前記燃料電池を 120 以上かつ 220 以下の温度において操作する工程を含む、リン酸型燃料電池を操作するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、新規触媒、具体的には、リン酸及び/又はポリリン酸又はリン酸官能基を含む材料のような材料によりプロトン伝導が実施される、酸電解質を用いる燃料電池のガス拡散電極における使用のための一酸化炭素耐性触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池中、燃料は、典型的に水素又はメタノール若しくはエタノール等のアルコールであり、燃料電極（アノード）で酸化され、酸素、典型的には空気は、酸素電極（カソード）で還元され、電流を生じ、製品である水を生成する。両方の電極と接触して、アルカリ性又は酸性であってもよく、液体又は固体であってもよい電解質は、必要とされる。150 - 210 の温度で操作される液体電解質リン酸型燃料電池は、商業化され、何メガワットもの実用的な電力市場、及び50かた数百キロワットの範囲で複合した熱と電力、すなわち、コージェネレーションシステムでも応用を見出す第1の燃料電池であった。最近では、リン酸でドーブされたポリベンズイミダゾール膜が電解質として使用される燃料電池は、最近では、リン酸麻薬中毒のポリベンソイミダゾール膜が電解質として使われる燃料電池は、120 を上回る温度、一般的に1 - 5KWの範囲で発電のために利用された。

20

【0003】

アノードとカソードで起こる酸化と還元反応を促進するために、触媒が使用される。貴金属、特に白金は、300 より下の温度で作動する燃料電池のための最も効果的で安定な電極触媒であることが見出されてきている。白金電極触媒は、典型的に、高い表面積の非常に小さな粒子（ $\sim 2 - 5 \text{ nm}$ ）として提供され、それはしばしばであるが、常にではなく、望ましい触媒担持を提供するためにより大きな巨視的な電気伝導性粒子により分散され担持される。導電性炭素は、一般に、触媒を担持するために好ましい材料である。

30

【0004】

リン酸型燃料電池における使用のために、水素リッチ燃料ガスは、天然ガスのような炭化水素の外部改質により得られる。このようなプロセスは、水素に加えて、一酸化炭素を1 - 2 %のレベルで含むガスの混合物を生じる。比較的低いレベルでさえ、そして、リン酸型燃料電池が操作される温度でさえ、一酸化炭素は、純粋な白金触媒を汚染することが知られている。従って、研究者らは、一酸化炭素が触媒を汚染することを避ける可能な方法として燃料電池に入る前に、水素燃料の一酸化炭素含有量を減らす方法を調査してきた。しかし、大規模な一酸化炭素の減少又はクリーンアッププロセスは、常に燃料改質システムの大きさ、複雑さ、及び費用を増大させる。代替のより単純でより費用効果がよい解決は、一酸化炭素にそれ自体本質的により耐性のある触媒を提供することであり、これを達成することは重要な研究の課題でもあった。

40

【0005】

米国特許第5183713号は、担体上に堆積した白金を2から50重量%含む白金 - タンタル合金系で担持された触媒を開示する。該白金 - タンタル合金系触媒は、約2から10原子%のタンタルを含む。該触媒中のタンタルの好ましい範囲は、約5から8原子%の間である。タンタルは、約8原子%を超えるパーセンテージで、白金表面の一部を覆い、それにより燃料の反応部位を妨げ、一方、約2原子%未満のパーセンテージで、タンタ

50

ルは、受け入れがたいレベルまで一酸化炭素耐性における減少を引き起こす。

【発明の概要】

【0006】

低レベルの一酸化炭素（例えば、最高で4%の一酸化炭素）を含む燃料流の存在下、最先端の触媒に相当する性能又は向上する性能を示す触媒を提供することは、本発明の目的である。

【0007】

従って、本発明は、白金 タンタルを含む二元合金触媒を提供し、タンタルは、触媒中15から50原子%で存在する。

【0008】

本発明は、白金 タンタル触媒の製法のための方法、及び燃料電池の電極中における活性成分としての利用を更に提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1及び比較例1から3についての分極のデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の好ましい及び/又は特徴は、今、述べられる。本発明のいかなる態様は、前後関係が別に必要としない限り、本発明の他のいかなる態様とも結びつけられてもよい。いかなる態様のいかなる好適又は任意の特徴は、前後関係が別に必要としない限り、単独に又は組み合わせで、本発明のいかなる態様とも結びつけられてもよい。

【0011】

本発明は、白金及びタンタルを含む二元合金触媒を提供し、前記タンタルが触媒中15から50原子%存在する。

【0012】

好適には、タンタルは、触媒中、20から45原子%、好適には20から40原子%、好適には20から35原子%、好適には20から30原子%、好適には22から28原子%、好適には24から26原子%存在する。

【0013】

本文脈において、「原子%」は、原子パーセント、すなわち、白金とタンタルの全体の原子又はモルに基づくパーセントを意味し；いかなる追加の非金属成分（例えばカーボン）も考慮に入れられない。用語「合金」において、白金格子中タンタル金属の少なくともいくつかの相互作用及び挿入があることを意味するが、挿入は、合金粒子全体を通して必ずしも完全ではなく、又は均一ではない。合金触媒中の金属の原子パーセントは、当業者に知られる標準的な操作法、例えば、試料の湿式化学消化の後の誘導結合プラズマ（ICP）発光分光法により測定されてもよい。

【0014】

本発明の触媒は、燃料電池中担持されていない触媒（例えば、メタルブラックとして）又は担持された触媒（例えば、担体材料上に分散された）として使用され得る。

【0015】

好ましくは、本発明の触媒は、担持された触媒として使用される。白金 - タンタル合金の含量は、担持された触媒の全重量に対する白金の重量に基づき5 - 15 wt %、好適には5 - 10 wt %である。本発明による担持された触媒において、白金 - タンタル合金は、好適には、導電性の高表面積の担体材料の上、例えば、導電性炭素、オイルファーネスブラック、極導電性ブラック、アセチレンブラック、又はこれらの熱処理若しくは黒鉛化した変形、又はカーボンナノファイバー若しくはナノチューブ、に十分に分散される。触媒が、必要とされる電気伝導度を提供するために、表面に十分によく堆積される場合、無機金属酸化物の粒子のような非導電性担体材料を使用することも可能であり得る。本発明の触媒は、好ましくは、導電性炭素材料上に分散された白金 - タンタル合金から本質的になる。例示的な炭素は、Akzo Nobel Ketjen EC300J（又はこれらの熱処理若しくは黒鉛化

10

20

30

40

50

した変形)、Cabot Vulcan XC72R(又はこれらの熱処理若しくは黒鉛化した変形)、及び Denka Acetylene Blackを含む。

【0016】

本発明は、更に、本発明の白金-タンタル合金触媒の製造のための方法を提供する。本発明の触媒は、高温で炭素の分散に白金とタンタルのそれぞれの化合物を含有する混合溶液を加えることにより調製される。一旦金属の堆積が完了すると、触媒は、例えば、ろ過により回収され、可溶性のイオン種がないように洗浄され、乾燥される。熱処理プロセスは、不活性雰囲気下、700 から1000 の温度で実施され、触媒を形成する。あるいは、白金及びタンタル溶液は、炭素担体上に逐次堆積し、ろ過、乾燥、熱処理と続いてよい。

10

【0017】

本発明の触媒は、リン酸及び/又はポリリン酸又はリン酸官能基を含む材料のような材料によりプロトン伝導が実施される、酸電解質を含む燃料電池の電極中の活性成分として特に有用である。このような電池の例は、限定されるものではないが、電解質が担持マトリックス(例えば、炭化ケイ素マトリックス)中に担持される液体のリン酸である燃料電池、及び電解質がリン酸でドーブされたポリベンズイミダゾール膜である燃料電池を含む。本発明の文脈において、電解質としてリン酸原料を含む全てのこのような燃料電池は、「リン酸型燃料電池」と呼ばれるであろう。具体的には、本発明の触媒は、一酸化炭素が混入する水素(例えば、最高4%の濃度で)が燃料として使用されて場合、水素酸化触媒として特に有用である。

20

【0018】

従って、本発明の更なる態様は、本発明の白金-タンタル系触媒を含む電極を提供する。好適な実施態様において、該電極はアノードである。電極を形成するために、本発明の触媒を含む触媒層は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のようなフルオロポリマーの結合剤と混合され、様々な確立した技術を用いて多孔性ガス拡散基材の一方に塗布され、次いで、乾燥され、ポリマーの融点より高く加熱される。典型的なガス拡散基材は、カーボンファイバーのネットワーク及び熱硬化性樹脂結合剤(例えば、日本の東レ社から入手可能な炭素繊維紙のTGP-Hシリーズ、若しくはドイツのFreudenberg FCCT KGから入手可能なH2315シリーズ、若しくはドイツのSGL Technologies GmbHから入手可能なSigracet(登録商標)シリーズ、若しくはBallard Power Systems Inc.からのAv Carb(登録商標)シリーズ、又は織られた炭素布)を含む不織紙又は織紙を含む。炭素紙、織紙、又は布は、電極中で使用される前に、より水和性のある(親水性)か又は防水性のある(疎水性)ための更なる処理を施して提供されてもよい。

30

基材は、液体懸濁液からの含浸を経て、非晶質カーボンブラックのような材料の取り込みにより水和性をより高くされ得、あるいは、PTFE又はポリフルオロエチレンプロピレン(FEP)のようなポリマーのコロイド懸濁液で孔構造の基材を含浸することにより、より疎水性にされ得て、次いで、乾燥され、ポリマーの融点より高く加熱される。

【0019】

本発明の更なる実施態様において、本発明の触媒は、デカル転写基材に塗布される。従って、本発明の更なる態様は、表面に塗布される本発明の白金-タンタル触媒を含むデカル転写基材を提供する。転写基材は、当業者に知られるいかなる適切な転写基材でもあり得るが、好ましくはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)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、又はポリウレタンコート紙のようなポリマーコート紙である。転写基材は、シリコーン剥離紙又はアルミニウム箔のような金属箔であってもよい。本発明の触媒は、その後、当業者に知られた技術によりガス拡散基材に転写され得る。

40

【0020】

リン酸型燃料電池のために、該触媒は、高分子結合剤として作用するために、通常PTFEのようなフルオロポリマーの水性懸濁液及び直接のろ過、フィルター転写、(米国特許第4185131号中に記載されるような)孔版印刷、又は(米国特許第417505

50

5号中に記載されるような)乾燥粉末真空蒸着によりガス拡散基材又はデカル転写基材に塗布される結果として生じる凝集物とともに混合される。

【0021】

本発明の触媒は、 $0.1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ から $0.35 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ の間、好適には、 $0.15 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ から $0.35 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ の間、及び好ましくは $0.15 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ から $0.25 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ の間のアノードへの堆積で、ガス拡散基材又はデカル転写基材に、好適には、塗布される。本発明の触媒は、 $0.2 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ から $0.8 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ の間、好適には、 $0.3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ から $0.6 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ の間のカソードへの堆積で、ガス拡散基材又はデカル転写基材に、好適には、塗布される。

10

【0022】

本発明の触媒は、リン酸及び/又はポリリン酸のような材料又はリン酸官能基を含む材料によりプロトン伝導が実施される酸電解質を含む燃料電池中、特に、リン酸型燃料電池中で使用される。従って、本発明の更なる態様は、本発明の電極、好ましくは、本発明のアノードを含むリン酸型燃料電池を提供する。操作時、一酸化炭素含有水素燃料は、(本発明の)アノード及び(本発明の)カソードに供給されるであろう。より具体的には、本発明は、本発明のアノード、カソード、及びアノードとカソードの間に配されるリン酸基を含む電解質を含むリン酸型燃料電池を提供し、該燃料電池の該アノードが、操作中、一酸化炭素含有水素燃料を供給される。

【0023】

20

リン酸型燃料電池を操作するための方法も本発明により提供され、該方法は、アノードが本発明による白金-タンタル触媒を含むリン酸型燃料電池を提供する工程；一酸化炭素を含む燃料流をアノードに提供する工程；及び、該燃料電池を高温で操作する工程を含む。

【0024】

典型的に、燃料流は、最高4%の一酸化炭素、例えば、最高2%の一酸化炭素を含む。典型的に、燃料流は、少なくとも4%の一酸化炭素を含む。

【0025】

高温とは、約120 以上の温度を意味する。リン酸型燃料電池が操作される最高温度は、約220 である。

30

【0026】

本発明は、現在、以下の実施例において更に詳細に記載され、実施例は、本発明を例証するものであるが、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0027】

実施例1： $\text{Pt}_{7.5}\text{Ta}_{2.5}$ 触媒の調製

カーボンブラック(Cabot Vulcan XC72R)(180.4g)は、剪断型混合機を用いて水中で分散され、反応器に移された。 NaHCO_3 (143.8g)は、該スラリーに加えられ、混合物は加熱還流された。濃塩酸中に溶解した TaCl_5 (9.2g)は、15.0gのPtを含有する塩化白金酸溶液に加えられた。該Pt/Ta溶液は、前記の還流しているカーボンブラックの懸濁液に加えられた。金属の堆積が完了した時、触媒は、ろ過により回収され、可溶性イオンを含まなくなるまで、脱イオン水で床上を洗浄された。該材料は、乾燥され、その後、不活性雰囲気下高温(例えば、800)でアニールされた。最終的な分析は、試料の湿式化学消化及び金属分析を決定するために結果として生じる金属溶液のICP-MSにより実施された。試料の均一性及び合金性の程度は、X線回折(XRD)分析法を用いて評価された。

40

名目 $\text{Pt}_{7.5}\text{Ta}_{2.5}$ 触媒(すなわち7.5原子%のPt、2.5原子%のTa)は、炭素上で名目7.5重量%のPtの担持で得られた。

【0028】

比較例1：白金触媒

50

実施例 1 のために記述されたプロセスに類似したプロセスを使用して、Pt 触媒は、Cabot Vulcan XC72R のカーボンブラック上で名目の 10 重量 % の Pt の担持で得られた。

【0029】

比較例 2 : Pt₉₀Ta₁₀ 触媒の調製

実施例 1 のために記述されたプロセスに類似したプロセスを使用して、名目 Pt₉₀Ta₁₀ 触媒（すなわち、90 原子 % の Pt、10 原子 % の Ta）は、Cabot Vulcan XC72R のカーボンブラック上で名目 7.4 重量 % の Pt の担持で得られた。

【0030】

比較例 3 : 白金触媒

比較例 3 は、比較例 1 における触媒と同一の触媒を用いた。

10

【0031】

電極の調製及び試験

電極は、アノード触媒として比較例 1、2、及び 3 並びに実施例 1 を用いて調製された。同一のプロセスは、電極の調製のために使用された。

【0032】

全ての触媒は、高い剪断で混合される前にフロックをつくるために、PTFE と炭素担体の一定の比で、PTFE の水分散に加えられた。乾燥粉末の堆積プロセスが PTFE の溶解する温度より高く後で加熱される不織布でグラファイト化した基材上にアノード触媒を堆積するために使用される前に、インクはその後ろ過され乾燥された。表 1 は、アノードにおける Pt の担持を示す。

20

【0033】

表 1

電極番号	触媒	アノードにおける Pt の担持
実施例 1	75/25 原子 % Pt/Ta/C	0.19 mg/cm ²
比較例 1	Pt/C	0.19 mg/cm ²
比較例 2	90/10 原子 % Pt/Ta/C	0.19 mg/cm ²
比較例 3	Pt/C	0.27 mg/cm ²

30

【0034】

電極は、その後、SiC マトリックスの間に Pt / Co / Cr 三元合金触媒を含む最新鋭のカソードと対にされ、集積された単一のリン酸型燃料電池電極アセンブリを作るために、同じ既知の量のリン酸をドーブされた。該アセンブリは、完全な単一の燃料電池を組み立てるために、金属製流動フィールド板の両側に設置された。各セルは、その後、100 mA / cm² で 15 時間調整され、分極曲線は、カソードにおいて空気から 204 で生成され、70 % H₂、29 % N₂、1 % CO を含有する改質燃料流は、アノードに供給した。セルの分極の結果は、図 1 に示される。

40

【0035】

比較例 1 及び 2 並びに実施例 1 は、それぞれ、アノードで同一の白金担持量を示す。比較例 1 及び 2 は、非常に類似した性能を示すが、本発明の Pt / Ta 合金を用いる実施例 1 は、300 mA / cm² の操作上の電流密度で燃料電池出力において 10 mV の改善を実現する電流密度の範囲にわたり改善を明らかに示した。一度オームで示される抵抗を修正すれば、動力学的な改善は、15 mV の範囲である。

【0036】

比較例 3 は、実施例 1 よりも高い白金担持量であるが、実施例 1 は、また、電流密度範囲にわたり改善を示している。

【0037】

50

本発明の実施例 1 により達成されたより高い電池電圧は、燃料電池から著しくより高い電気効率出力を供給する。

【 図 1 】

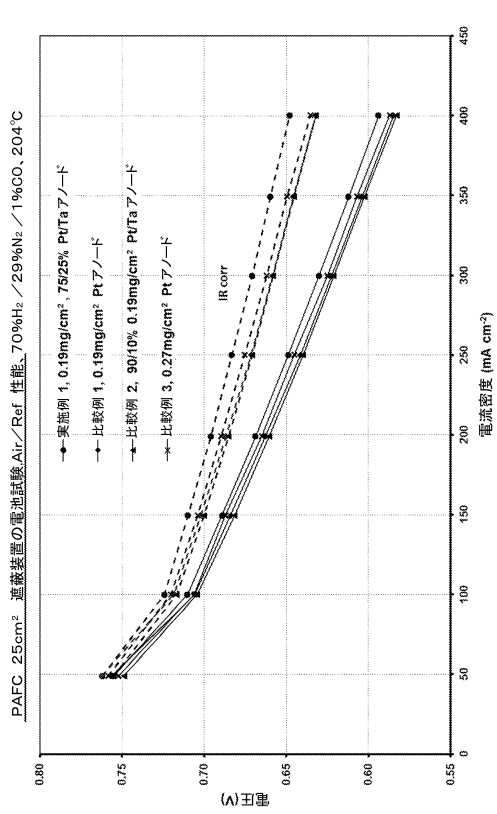


図1:カソードにおいて空気から204℃で生成された実施例1、比較例1、2、及び3についての分極の改善を有する、70%H₂/29%N₂/1%COを含む改質燃料流をアノードに供給した。

フロントページの続き

- (72)発明者 セオバルド, ブライアン ロナルド チャールズ
イギリス国 パークシャー アールジー4 9エルキュー, レディング, ソニング コモン,
ラセット クローズ 1
- (72)発明者 ブッシュ, シルヴァン
イギリス国 パークシャー アールジー4 6エルアール, レディング, キャバーシャム パ
ーク ヴィレッジ, ヘンリー ロード 234

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平03-236160(JP,A)
米国特許第05183713(US,A)
米国特許出願公開第2009/0098437(US,A1)
特開2011-014475(JP,A)
特開昭59-008273(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	21/00	-	38/74
H01M	4/86		
H01M	4/90		
H01M	4/92		