

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4986616号
(P4986616)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/90 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 M
HO 1 M 4/92 (2006. 01)	HO 1 M 4/92
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006. 01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 25 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2006-515228 (P2006-515228)	(73) 特許権者	510166962
(86) (22) 出願日	平成16年6月7日 (2004. 6. 7)		サイミックス ソリューションズ, イン
(65) 公表番号	特表2006-527464 (P2006-527464A)		コーポレイテッド
(43) 公表日	平成18年11月30日 (2006. 11. 30)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/017876		サニーヴェール, オークミード パーク
(87) 国際公開番号	W02004/109829		ウェイ 4 1 5
(87) 国際公開日	平成16年12月16日 (2004. 12. 16)	(74) 代理人	100094318
審査請求日	平成18年9月1日 (2006. 9. 1)		弁理士 山田 行一
(31) 優先権主張番号	60/476, 395	(74) 代理人	100107456
(32) 優先日	平成15年6月6日 (2003. 6. 6)		弁理士 池田 成人
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100148596
			弁理士 山口 和弘
		(74) 代理人	100123995
			弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒、担持電極触媒粉体、燃料電池電極、燃料電池電解質膜及び燃料電池並びに燃料電池内における電気化学的な変換方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化または還元反応に用いられ、白金と、チタンと、タングステンとを含む燃料電池用触媒であって、

白金が 3 0 ～ 5 0 原子パーセントの濃度であり、チタンが 2 0 原子パーセント未満の濃度であり、タングステンが 4 0 ～ 6 0 原子パーセントの濃度である燃料電池用触媒。

【請求項 2】

白金が 3 5 ～ 4 5 原子パーセントの濃度であり、チタンが 5 ～ 1 5 原子パーセントの濃度であり、タングステンが 4 5 ～ 5 5 原子パーセントの濃度である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

チタンが 2 ～ 1 2 原子パーセントの濃度である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

酸化または還元反応に用いられ、白金と、チタンと、タングステンとを含む燃料電池用触媒であって、

白金が 2 0 ～ 4 0 原子パーセントの濃度であり、チタンが 2 5 ～ 4 5 原子パーセントの濃度であり、タングステンが 3 0 ～ 5 0 原子パーセントの濃度である燃料電池用触媒。

【請求項 5】

白金が 2 5 ～ 3 5 原子パーセントの濃度であり、チタンが 3 0 ～ 4 0 原子パーセントの濃度であり、タングステンが 3 5 ～ 4 5 原子パーセントの濃度である請求項 4 に記載の触

媒。

【請求項 6】

酸化または還元反応に用いられ、白金と、チタンと、タングステンを含む燃料電池用触媒であって、

白金が 15 ～ 45 原子パーセントの濃度であり、チタンが 40 ～ 75 原子パーセントの濃度であり、タングステンが 5 ～ 20 原子パーセントの濃度である燃料電池用触媒。

【請求項 7】

白金が 20 ～ 45 原子パーセントの濃度である請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

白金が 20 ～ 40 原子パーセントの濃度であり、チタンが 50 ～ 65 原子パーセントの濃度であり、タングステンが 5 ～ 15 原子パーセントの濃度である請求項 6 に記載の触媒。

10

【請求項 9】

白金、チタン、およびタングステンの合金を含む請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 10】

電気化学反応装置に使用するための担持電極触媒粉体であって、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒と、前記触媒が表面に分散される導電性担体粒子とを含む担持電極触媒粉体。

【請求項 11】

前記導電性担体粒子が、カーボン担体および導電性ポリマー担体からなる群から選択される請求項 10 に記載の担持電極触媒粉体。

20

【請求項 12】

電極触媒粒子と、前記電極触媒粒子が表面に付着される電極基板とを含み、前記電極触媒粒子が、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒を含む燃料電池電極。

【請求項 13】

前記電極触媒粒子が、前記触媒が表面に分散される導電性担体粒子を含む請求項 12 に記載の燃料電池電極。

【請求項 14】

前記導電性担体粒子が、カーボン担体および導電性ポリマー担体からなる群から選択される請求項 13 に記載の燃料電池電極。

30

【請求項 15】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードの間のプロトン交換膜と、水素含有燃料の触媒酸化または酸素の触媒還元のための請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒とを備える燃料電池。

【請求項 16】

前記触媒が前記プロトン交換膜の表面上にあり、前記アノードと接触している請求項 15 に記載の燃料電池。

【請求項 17】

前記触媒が前記アノードの表面上にあり、前記プロトン交換膜と接触している請求項 15 に記載の燃料電池。

40

【請求項 18】

前記触媒が前記プロトン交換膜の表面上にあり、前記カソードと接触している請求項 15 に記載の燃料電池。

【請求項 19】

前記触媒が前記カソードの表面上にあり、前記プロトン交換膜と接触している請求項 15 に記載の燃料電池。

【請求項 20】

アノードと、カソードと、その間のプロトン交換膜と、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒と、前記アノードと前記カソードとを接続する導電性外部回路とを備える燃料

50

電池内で、反応生成物および電気への水素含有燃料および酸素の電気化学的な変換方法であって、水素含有燃料または酸素を前記触媒と接触させて前記水素含有燃料を触媒酸化、または前記酸素を触媒還元するステップを含む方法。

【請求項 2 1】

前記水素含有燃料が、水素を含有する請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記水素含有燃料が、飽和炭化水素、廃棄オフガス、含酸素炭化水素、化石燃料、およびこれらの混合物からなる群から選択される炭化水素系燃料である請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記水素含有燃料がメタノールである請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 4】

担持されていない触媒層を表面に有する燃料電池電解質膜であって、前記担持されていない触媒層が請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒を含む膜。

【請求項 2 5】

担持されていない触媒層を表面に有する燃料電池電極であって、前記担持されていない触媒層が請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の触媒を含む電極。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0 0 0 1】

本発明は燃料電池（例えば電極触媒）および他の触媒構造の電極に使用するのに有用な、白金、チタン、タングステンを含む触媒に関する。

【関連技術の説明】

【0 0 0 2】

燃料電池は、水素または炭化水素系燃料などの燃料とそこに供給される酸素ガス（空气中）などの酸化剤との酸化還元反応から発生される化学的エネルギーを、低電圧の直流電流に直接変換する電気化学的装置である。したがって、燃料電池は燃料と酸化剤の分子を燃焼させずに化学的に結合し、従来の燃焼の非効率性と環境汚染を回避する。

【0 0 0 3】

燃料電池は一般に燃料電極（アノード）、酸化剤電極（カソード）、電極間に挟まれた電解質（アルカリ性または酸性）、および燃料流と酸化剤流をそれぞれアノードとカソードへ分離して供給する手段とから構成される。動作中に、アノードに供給された燃料は酸化されて電子を放出し、電子は外部回路を経てカソードへ導かれる。カソードにおいて、供給された電子は酸化剤が還元されるときに消費される。外部回路を通過する電流には有用な仕事を行わせることができる。

【0 0 0 4】

燃料電池には、リン酸、溶融炭酸塩、固体酸化物、水酸化カリウム、またはプロトン交換膜を含んでいくつかの種類がある。リン酸燃料電池は約 1 6 0 ～ 2 2 0 °C、好ましくは約 1 9 0 ～ 2 0 0 °C で動作する。この種類の燃料電池は現在数メガワットの施設発電装置および 5 0 から数十万ワットの範囲のコジェネ装置（すなわち熱と電力発生を組み合わせた）に使用されている。対照的に、プロトン交換膜燃料電池は固体プロトン伝導性ポリマー膜を電解質として用いる。典型的に、ポリマー膜はイオン伝導性の損失を防止するために運転の間水と和の形に保たれ、運転温度は運転圧力に応じて約 7 0 ～ 約 1 2 0 °C、好ましくは 1 0 0 °C 以下に制限される。プロトン交換膜燃料電池は、液体電解質燃料電池（例えばリン酸）よりもはるかに高い電力密度を有し、要求電力の変動を満足するように急速に出力を変化させることができる。したがって、それらは迅速な起動が重要である自動車および小規模住宅用発電などの用途に適している。

【0 0 0 5】

ある用途において（例えば自動車）、純粋な水素ガスは最適な燃料である。しかし、より低い運転コストが望ましい他の用途において、改質水素含有ガスは適切な燃料である。

10

20

30

40

50

改質水素含有燃料は、例えば、メタノールと水を200～300℃で二酸化炭素を含む水素富裕燃料ガスへ蒸気改質することによって製造される。理論的に、改質ガスは75容積%の水素と25容積%の二酸化炭素からなる。しかし実際には、このガスは窒素、酸素、および純度に応じて異なる量の一酸化炭素（1容積%まで）も含む。また、ある電子装置は液体燃料を水素に改質するが、ある用途では液体燃料を直接電気に変換することが望ましく、したがって高い貯蔵密度と装置の簡単さが組み合わされる。特に、メタノールは高いエネルギー密度で低コストであり、かつ再生可能な原料から製造されるので望ましい燃料である。

【0006】

燃料電池の酸化と還元反応を有用な速度、特に約300℃以下の運転温度で進めるために、典型的に電極触媒材料が電極に提供される。当初、燃料電池は、腐食性環境に耐えることができるので、単一金属、通常白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、オスmium（Os）、銀（Ag）または金（Au）から作られた電極触媒を使用した。一般に、約300℃以下で動作する燃料に対して、白金は最も効率的で安定な単一金属電極触媒と考えられる。

【0007】

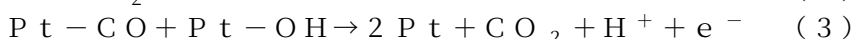
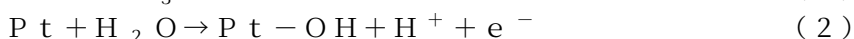
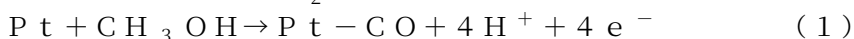
上記元素は最初金属粉の形で燃料電池に使用されたが、後に、これらの金属を導電性担体（例えばカーボンブラック）の表面上に分散して電極触媒の表面積を増加する技術が開発された。電極触媒の表面積の増加は活性点の数を増加させ、電池の効率を向上させる。いずれにしても、電解質、高い温度、および分子状酸素の存在が電極触媒を溶解し、およ

【0008】

白金は燃料電池用の最も効率的で安定した単一電極触媒であると考えられるが、コストが高い。さらに、必然ではないが、燃料電池技術を広範囲で商業化するために、白金よりも高い電極触媒活性が望まれている。しかし、カソード燃料電池電極触媒材料の開発は長年にわたる課題に直面している。最大の課題は電極の酸素還元反応動力学の改善である。実際に、緩慢な電気化学反応動力学によって、酸素還元のための熱力学的な可逆的電極電位を獲得することが妨げられている。これは、例えば低温および中間温度でのPt上の酸素還元において、約 $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ の交換電流密度に反映されている。この現象に寄与する要因は、酸素の水への望ましい還元が4電子移動反応であり、典型的に反応の早い時期に強いO-O結合の分裂が関与する事実を含む。さらに、反応を抑制する過氧化物および恐らくは白金酸化物の形成により、開回路電圧は酸素還元の熱力学的電位から低下する。第2の課題は、長期運転時の酸素電極（カソード）の安定性である。特に、燃料電池カソードは、最も活性のない金属元素でさえ完全に安定ではない領域で動作する。したがって、非貴金属元素を含む合金組成物は、予定された燃料電池の寿命に悪影響を与えるであろう腐食速度を有する。腐食は電池が開回路条件（熱力学的効率にとって最も望ましい電位）近くで動作する時さらに激しくなり得る。

【0009】

また、燃料電池の運転中、アノードでの電極触媒材料も課題に直面している。特に、燃料中の一酸化炭素（CO）の濃度が上昇して約10ppmを超えると、電極触媒の表面は急速に触媒被毒を受ける。結果として、燃料流が一酸化炭素を含む（例えば改質水素ガスは典型的に100ppmを超える）ならば、白金（それ自体）は不十分な電極触媒である。液体炭化水素系燃料（例えばメタノール）はさらに大きな触媒被毒問題を示す。特に、白金の表面は吸着した中間体、一酸化炭素（CO）で遮蔽される。以下の反応によるそれらの被毒化学種の除去に、 H_2O が重要な役割を果たすことが報告された。



前述の反応で示すように、メタノールは電極の表面上に吸着され、白金によって部分的に

酸化される(1)。吸着された水の加水分解からのOHは、吸着されたCOと反応して二酸化炭素とプロトンを生成する(2、3)。しかし、白金は燃料電池電極の運転電位(例えば200mV~1.5V)でOH化学種を十分生成しない。その結果、ステップ(3)は工程中で最も遅いステップであり、CO除去の速度を制限し、それによって電極触媒の被毒が起きる。これはその低い動作温度のため、特にCO被毒に感受性の高いプロトン交換膜燃料電池に当てはまる。

【0010】

酸素還元中に電極触媒のカソード活性を高め、かつ水素の酸化中に電極触媒のアノード活性を高める1つの技術は、さらに活性度が高く、腐食に抵抗性があり、および/またはさらに触媒被毒に許容性のある電極触媒を使用することである。例えば、白金とルテニウムを50:50原子比率で合金化することによるCOへの許容性の増加が報告された(D. ChuおよびS. Gilman、J. Electrochem. Soc.、1996、143、1685参照)。しかし、現在提案されている電極触媒にはさらに改善の余地がある。

10

【発明の概要】

【0011】

したがって簡単にいえば、本発明は酸化または還元反応に使用する触媒に関し、触媒は60原子パーセント(atomic percent)の濃度を超えない白金と、チタンと、タングステンとを含む。

【0012】

また、本発明は、酸化または還元反応に使用する触媒に関し、触媒は白金と、少なくとも20原子パーセントの濃度のチタンと、タングステンとを含む。

20

【0013】

さらに、本発明は、酸化または還元反応に使用する触媒に関し、触媒は白金と、チタンと、タングステンとを含み、タングステンの濃度は少なくとも25原子パーセントである。

【0014】

さらに、本発明は、酸化または還元反応に使用する触媒に関し、触媒は白金と、約2~約12原子パーセントの濃度のチタンと、タングステンとを含む。

【0015】

さらに、本発明は、酸化または還元反応に使用する触媒に関し、触媒は白金と、チタンと、約2~約12原子パーセントの濃度のタングステンとを含む。

30

【0016】

また、本発明は、電気化学反応器装置に使用される担持された電極触媒粉体に関し、担持された電極触媒粉体は前述の触媒の1種と、触媒がその上に分散される導電性担体粒子とを含む。

【0017】

また、本発明は、1種または複数の前述の触媒に関し、前記触媒は前記金属の合金を含み、あるいは、前記触媒は本質的に前記金属の合金からなる。

【0018】

さらに、本発明は、導電性担体および導電性担体上の合金を含む担持された電極触媒に関し、合金は前述の触媒の1種を含む。

40

【0019】

また、本発明は燃料電池電極に関し、燃料電池電極は、電極触媒粒子と、その上に電極触媒粒子が付着される電極基板とを含み、電極触媒粒子は前述の触媒の1種を含む。

【0020】

また、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードの間のプロトン交換膜と、水素含有燃料の触媒酸化または酸素の触媒還元のための前述の触媒の1種とを含む。

【0021】

また、本発明は、アノードと、カソードと、その間のプロトン交換膜と、前述の触媒の

50

1種と、アノードとカソードを接続する導電性外部回路とを備える燃料電池中で、水素含有燃料と酸素を反応生成物と電気に電気化学的に変換する方法に関し、当該方法は、水素含有燃料または酸素を触媒に接触させて水素含有燃料を触媒的に酸化し、あるいは酸素を触媒的に還元するステップを含む。

【0022】

また、本発明は、担持されていない触媒の層を表面に有する燃料電池電解質膜または燃料電池電極に関し、この担持されていない触媒の層は前述の組成物の任意の1種を有する触媒を含む。

【0023】

前述の本発明の特徴と利点および他の特徴と利点は以下の説明および付随する図面によってより明らかになるであろう。

【0024】

図面を通して同じ参照番号は同じ部品を示すことに留意されたい。

【発明の詳細な説明】

【0025】

概論

本発明は、例えば、ポリ電解質膜燃料電池（例えば電極触媒）に使用するための触媒活性を有する金属含有基板に関する。詳細には、本発明は、本明細書でさらに詳細に示すように、対象の酸化および／または還元反応に触媒活性を有する、白金と、チタンと、タングステンとを含む金属含有物質に関する。

【0026】

これに関して、一般に、それらの反応に使用される触媒のコストを低減することは、特に燃料電池に使用されるとき、望ましいが重要ではないことに留意すべきである。コスト低減の1つの方法は、触媒を製造するために使用する貴金属（白金など）の量を低減することである。しかし典型的に、貴金属の濃度が減少すると、触媒組成物は腐食に対してより敏感になり、かつ／または絶対活性度が低下する傾向がある。したがって、貴金属の質量パーセントあたり最も高い活性度を達成することが典型的に望ましい（例えば、下の表A～Dに記載した、Ptの重量割合あたり端電流密度を参照されたい）。これは、例えば触媒を配置する燃料電池の寿命を犠牲にすることなく達成されることが好ましい。貴金属の濃度を制限することによるコスト低減に加えて、あるいは代りに、白金に比べて腐食抵抗性および／または活性度の改善を示す理由から、本発明の触媒組成物を選択することができる（例えば白金に比べて少なくとも3倍の触媒活性度の増加）。

【0027】

したがって、本発明は、酸化および／または還元反応に触媒活性を有する、白金、チタン、タングステンを含む金属含有物質に関する。任意選択的に、本発明の触媒はこれらの金属の合金の形とすることができ、例えば触媒は本質的にこれらの金属の合金からなる。代りに、本発明の触媒は、これらの金属を含むことができ、その一部は合金の形であり、例えば触媒は被覆として、擬似担体として、および／または単純な混合物として酸化物粒子と混合した合金粒子を有する。

【0028】

さらに、この触媒は、触媒活性および／または触媒の結晶学的な構造に役割を果たすためにそこに存在する十分な量の金属として、白金、チタン、タングステンを含む。言い換えれば、本触媒中の白金、チタン、タングステンの濃度は、金属がその中の不純物とは考えられない濃度存在することである。例えば、存在するとき、白金、チタン、タングステンの各濃度は、少なくとも約0.1、0.5、1、または2原子パーセントである。都合の良いことに、また驚くべきことに、本発明の触媒は、例えば標準的な白金に比べて白金量を低減しながら、好ましい電極触媒活性度を示すことが発見された。

【0029】

本発明の1つまたは複数の実施形態において、白金、チタン、および／またはタングステンは実質上その金属酸化状態にあることに注目すべきである。言い換えれば、白金、チ

10

20

30

40

50

タン、および／またはタングステンの平均酸化状態はゼロまたはその近傍である。それらの実施形態において、これらの触媒元素もしくは成分の1種または複数種の酸化状態はゼロよりも大きい触媒の部分があってもよいが、触媒全体を通してこれらの元素の各々の平均酸化状態は、その特定の元素で通常起きる最低の酸化状態よりも低い（例えば、白金の通常形成される最低の酸化状態は2であり、チタンは2であり、タングステンは2である）。したがって、白金、および／またはチタン、および／またはタングステンの平均酸化状態は、好ましい順に約2未満、1.5未満、1未満、0.5未満、0.1未満、または0.01未満、またはゼロである。

【0030】

しかし、本発明の1つまたは複数の実施形態において、白金、チタン、および／またはタングステンは実質上その金属酸化状態で存在しなくてもよいことにさらに注目すべきである。言い換えれば、本発明の1つまたは複数の実施形態において、触媒中に存在する白金、チタン、および／またはタングステンはゼロよりも大きな平均酸化状態を有することができる（白金、チタン、および／またはタングステンが、例えば酸化物または炭化物として触媒中に存在する）。

10

【0031】

触媒は任意選択的に本質的に白金、チタン、タングステンからなることができることにさらに注目すべきである（例えば触媒の触媒活性および／または結晶学的構造に果たす役割の少ない不純物がある程度存在することができる）。言い換えれば、白金、チタン、タングステン以外の金属または非金属元素または触媒の成分の濃度は、任意選択的に不純物と考えられる濃度を超えなくてもよい（例えば、1、0.5、0.1、0.01原子パーセント未満、またはそれ未満）。

20

【0032】

構成成分の濃度

前に開示したように、本発明の触媒は白金を含む。触媒は少なくとも約5原子パーセントの白金を含むことが好ましい。白金の濃度は少なくとも約10原子パーセントであることがさらに好ましい。白金の濃度は少なくとも約15原子パーセントであることがさらに好ましい。白金の濃度は少なくとも約20原子パーセントであることがさらに好ましい。白金濃度範囲の他の端では、第1の実施形態において、白金の濃度は約60原子パーセント未満であることが一般に好ましい。白金の濃度は約50原子パーセント未満であることがさらに好ましい。白金の濃度は約45原子パーセント未満であることがさらに好ましい。したがって、白金濃度は最小白金濃度と最大白金濃度の間とすることができ、最小白金濃度は約5、10、15、20原子パーセントからなる群から選択され、最大白金濃度は約60、50、45原子パーセントからなる群から選択される。白金濃度は少なくとも5原子パーセントであり、および約60原子パーセント未満であることが好ましい。白金濃度は約10～約50原子パーセントであることがさらに好ましい。白金濃度は約20～約45原子パーセントであることがさらに好ましい。しかし、本発明の範囲は、ここで変更可能な様々な濃度範囲、ならびに以下で詳細に述べる濃度範囲の全てを包含することに注目すべきである。

30

【0033】

白金と同様に、チタンの濃度も本明細書に開示する多くの実施形態において広範囲に変化することができる。チタン濃度は少なくとも約1原子パーセントであることが好ましい。第1の実施形態において、チタン濃度は少なくとも約5原子パーセントであることがさらに好ましい。チタン濃度は約10原子パーセントを超えることがさらに好ましい。チタン濃度は約15原子パーセントを超えることがさらに好ましい。チタン濃度は少なくとも約20原子パーセントであることがさらに好ましい。チタン濃度範囲の他の端では、チタン濃度は約80原子パーセント未満であることが好ましい。チタン濃度は約55原子パーセント未満であることがさらに好ましい。チタン濃度は約40原子パーセント未満であることがさらに好ましい。チタン濃度は約30原子パーセント未満であることがさらに好ましい。したがって、チタン濃度は最小チタン濃度と最大チタン濃度の間とすることができ

40

50

、最小チタン濃度は約 1、5、10、15、20 原子パーセントからなる群から選択され、最大チタン濃度は約 80、55、40、30 原子パーセントからなる群から選択される。チタン濃度は約 1～約 80 原子パーセントであることが好ましい。チタン濃度は約 5～約 55 原子パーセントであることがさらに好ましい。チタン濃度は約 5～約 40 原子パーセントであることがさらに好ましい。チタン濃度は約 10～約 30 原子パーセントであることがさらに好ましい。

【0034】

また、タングステンの濃度も本明細書に開示した多くの実施形態において広範囲に変化することができる。第 1 の実施形態において、タングステン濃度は少なくとも約 5 原子パーセントであることが好ましい。タングステン濃度は少なくとも約 10 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度は少なくとも約 15 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度は少なくとも約 20 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度は少なくとも約 25 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度は少なくとも約 30 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度範囲の他の端では、タングステン濃度は約 80 原子パーセント未満であることが好ましい。タングステン濃度は約 60 原子パーセント未満であることがさらに好ましい。タングステン濃度は約 55 原子パーセント未満であることがさらに好ましい。タングステン濃度は約 40 原子パーセント未満であることがさらに好ましい。したがって、タングステン濃度は最小タングステン濃度と最大タングステン濃度の間とすることができ、最小タングステン濃度は約 5、10、15、20、25、30 原子パーセントからなる群から選択され、最大タングステン濃度は約 80、60、55、40 原子パーセントからなる群から選択される。タングステン濃度は約 5～約 80 原子パーセント、または約 10～約 80 原子パーセントであることが好ましい。タングステン濃度は約 15～約 60 原子パーセント、または約 20～約 60 原子パーセントであることがさらに好ましい。タングステン濃度は約 30～約 55 原子パーセント、または約 30～約 40 原子パーセントであることがさらに好ましい。

【0035】

本発明の金属含有物質は、その意図される範囲から逸脱することなく、白金、チタン、タングステン濃度、および／または上記濃度範囲の様々な組み合わせを包含することができることにさらに注目すべきである。例えば、触媒は替わりに約 5～約 60 原子パーセントの白金濃度、約 80 原子パーセント未満のチタン濃度、約 10～約 80 原子パーセントのタングステン濃度を含むことができる。第 1 の従属実施形態において、触媒は約 10～約 50 原子パーセントの白金濃度、約 1～約 55 原子パーセントのチタン濃度、約 20～約 60 原子パーセントのタングステン濃度を含むことができる。第 2 の従属実施形態において、触媒は約 20～約 45 原子パーセントの白金濃度、約 5～約 40 原子パーセントのチタン濃度、約 30～約 55 原子パーセントのタングステン濃度を含むことができる。

【0036】

他の実施例において、白金濃度は約 30～約 50 原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約 20 原子パーセント未満とすることができ、タングステン濃度は約 40～約 60 原子パーセントとすることができ、一従属実施形態において、白金濃度は約 35～約 45 原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約 5～約 15 原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約 45～約 55 原子パーセントとすることができ、

【0037】

さらに他の実施例において、白金濃度は約 20～約 40 原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約 25～約 45 原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約 30～約 50 原子パーセントとすることができ、一従属実施形態において、白金濃度は約 25～約 35 原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約 30～約 40 原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約 35～約 45 原子パーセントとすることができ、

【0038】

さらに他の実施例において、白金濃度は約10～約50原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約30～約80原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約25原子パーセント未満とすることができる。一従属実施形態において、白金濃度は約15～約45原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約40～約75原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約5～約20原子パーセントとすることができる。他の従属実施形態において、白金濃度は約20～約40原子パーセントとすることができ、チタン濃度は約50～約65原子パーセントとすることができ、タングステン濃度は約5～約15原子パーセントとすることができる。

【0039】

しかし、本発明の代替の実施形態において、白金濃度は約60原子パーセントを超えることができる（例えば、約65原子パーセント、約70原子パーセント、約75原子パーセント、約80原子パーセント、約85原子パーセント、またはそれ以上）ことにさらに注目すべきである。例えば、白金濃度は約60、約65、または約70原子パーセントを超える（濃度は例えば約70～約85原子パーセント、または約70～約75原子パーセントの範囲である）ことができ、タングステン濃度は約15原子パーセント未満（濃度は例えば約2～約12原子パーセント、または約5～約10原子パーセントの範囲である）とすることができ、および／またはチタン濃度は約12原子パーセント未満（濃度は例えば約2～約12原子パーセント、または約5～約10原子パーセントの範囲である）とすることができる。

【0040】

本発明の触媒は本質的に白金、チタン、タングステンからなることができ、金属の濃度は前述の個々の金属または金属の組み合わせの任意の1種または複数種の範囲内であることにさらに注目すべきである。しかし、いくつかの実施形態において、本発明の触媒は白金、チタン、タングステン、ならびに例えば白金、チタンおよび／またはタングステン酸化物および／または炭化物を含んで、他の構成成分を含むことが可能である。したがって、いくつかの実施形態において、白金、チタン、タングステンの総濃度はそこに存在する金属原子の約100原子パーセント未満とすることができ、例えば、白金、チタン、タングステンの総濃度は触媒の約100原子パーセント未満とすることができるが、少なくとも約70、約75、約80、約85、約90、または約99原子パーセントとすることができる。

【0041】

本発明の前述の組成物は、電極触媒反応を行う前の、調製された触媒の全体的な化学量論、またはバルクの化学量論であることにさらに注目すべきである。すなわち、報告された触媒組成物（例えば、合金を含む、または本質的に合金からなる）は、調製された触媒の容積全体の平均化学量論であり、したがって、局所的な化学量論的な変動が存在し得る。例えば、表面および最初の数原子層を含む触媒粒子の容積は、バルクの化学量論と相違していてもよい。同様に、粒子のバルク内部において化学量論の変動があり得る。特定のバルク化学量論に対応する表面化学量論は触媒を調製する方法と条件に大きく依存する。したがって、同じバルク化学量論を有する触媒は、大きく異なる表面化学量論を有していてもよい。特定の理論に拘束されずに、異なる表面化学量論は少なくとも部分的に触媒の原子配置の相違、化学的状态、および均一性に由来すると考えられる。

【0042】

さらに、触媒組成物に電極触媒反応（例えば、燃料電池の運転）を起こさせることで、触媒から1種または複数種の構成成分が浸出することによって、組成物に変化し得ると報告されたことに注目すべきである。（Catalysis for low Temperature Fuel Cells Part 1: The Cathode Challenges, T. R. Ralph and M. P. Hogarth, Platinum Metals Rev., 2002, 46, (1), p. 3～14参照）。この浸出効果は、表面積の増加および／または触媒の表面組成物の変化によって触媒の活性増加作用を行う可能性がある。実際に、合成後に意図的に触媒組成物を浸出させて表面積を増

加させることが、I t o hらによって開示された（例えば、米国特許第5, 876, 867号公報参照）。したがって、本発明の触媒組成物は、初期バルク化学量論、それから得られる任意の初期表面化学量論、および触媒に電極触媒反応を行わせることによって生成された初期バルクおよび／または表面化学量論の変化を含むことに注目すべきである。

【0043】

合金を含有する触媒／本質的に合金からなる触媒の形成

本発明の触媒は本質的に白金、チタン、タングステンの合金からなることができる。あるいは、本発明の触媒は、白金、チタン、タングステンの合金を含むことができる。すなわち、本発明の触媒はこれらの金属の合金、および任意選択的にこれらの金属の1種または複数種を非合金の形で（例えば白金、チタン、および／またはタングステン塩、および／または酸化物、および／または炭化物）代わりに含むことができる。

10

【0044】

それらの合金は様々な方法で形成することができる。例えば、適量の構成成分（例えば金属）を互いに混合し、それぞれの融点以上の温度に加熱して金属の熔融溶液を形成し、冷却して固化することができる。

【0045】

典型的に、本発明の触媒は表面積を増すために粉体の形で用いられ、すなわち活性点の数を増加させて触媒が用いられるセルの効率を向上させる。したがって、形成された触媒合金は、固化の後（例えば粉碎によって）または固化の間に（例えば溶融合金を噴霧して液滴を固化させる）粉体に変換すればよい。しかし、これに関して、場合によっては本明細書でさらに説明し図示するように、粉体の形ではない合金の電極触媒活性度を評価することが有利である（例えば以下の実施例1および2参照）。

20

【0046】

表面積と効率をさらに増加させるために、燃料電池に使用する触媒合金（すなわち合金を含む、または本質的に合金からなる）は導電性担体（例えばカーボンブラック）の表面に付着させることができる。触媒合金を担体上に装填する1つの方法は、金属前駆体化合物を担体上に付着させ、前駆体化合物を金属の形に変換し、還元雰囲気中（例えば、アルゴンなどの不活性ガスおよび／または水素などの還元性ガスを含む雰囲気）の熱処理を用いて金属を合金化するステップを典型的に含む。前駆体化合物を付着させる1つの方法は担体上への前駆体化合物の化学的凝結を含む。化学的凝結法は、典型的に、担体と前駆体化合物原料（例えば1種または複数種の無機金属塩を含む水性溶液）を担体上に望ましい触媒装填を得るのに十分な濃度で混合し、その後、前駆体化合物の凝結（例えば、水酸化アンモニウム溶液の添加によって）を開始することによって達成する。次いで、典型的にスラリーを真空中で液体から濾過し、脱イオン水で洗い、乾燥して担体上の前駆体化合物を含む粉体を生成させる。

30

【0047】

前駆体化合物を付着させる他の方法は、溶液とその中に懸濁された担体を含む懸濁液を形成することを含み、溶液は、溶媒部分と、付着される前駆体化合物の構成成分とを含む溶質部分を含む。懸濁液は凍結されて担体粒子上に前駆体化合物を析出（例えば凝結）する。凍結された懸濁液は溶媒部分を除去するために凍結乾燥され、担体と担体上の前駆体化合物の付着物（d e p o s i t s）を含む凍結乾燥された粉体が残る。

40

【0048】

工程は凍結された懸濁液からの溶媒部分の昇華を伴うものであるため、担体が懸濁される溶液の溶媒部分は、その凝固点以下で適切な蒸気圧を有することが好ましい。多くの金属含有化合物および金属も溶解するそれらの昇華可能な溶媒の例は、水、アルコール（例えばメタノール、エタノール等）、酢酸、四塩化炭素、アンモニア、1, 2-ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド等である。

【0049】

担体が分散され／懸濁された溶液は、担体の表面に付着させる金属化学種を運ぶ手段を提供する。金属化学種は最終的に望ましい形とすることができるが、多くの場合そうでは

50

ない。金属化学種が最終的に望ましい形でなければ、付着した金属化学種は最終的に望ましい形の前駆体である。それらの前駆体または金属化学種の例は、金属のハロゲン化物、硫化物、炭酸塩、硝酸塩、窒化物、シュウ酸塩、酢酸塩、ギ酸塩等の無機および有機金属化合物を含む。最終的に望ましい形への変換は、熱分解、化学的還元、または他の反応によって行うことができる。例えば、熱分解は、前駆体を加熱することによって行われ、異なる固体材料とガス状材料を得る。一般に、知られているように、ハロゲン化物、硫化物、炭酸塩、硝酸塩、窒化物、シュウ酸塩、酢酸塩、ギ酸塩の熱分解は約200～約1,200℃の温度で行うことができる。

【0050】

通常、前駆体は変換によるあらゆる望ましくない副生成物が粉体生成物から除去されるようなものが選択される。例えば、典型的に熱分解中に望ましくない分解生成物を揮発させる。電極触媒金属合金である最終生成物を生成するためには、典型的に、担体の表面上の金属付着物の均一性を大きく変化させずに、および／または最終粉体の粒子サイズを大きく変化させずに（例えば凝集によって）、付着した前駆体を含む粉体を還元することができるように金属前駆体を選択される。

10

【0051】

殆どあらゆる金属は、金属または金属を含む化合物が適切な媒体（すなわち溶媒）に溶解可能であれば、本明細書に述べた1種または複数種の工程によって担体上に付着させることができる。同様に、金属または金属含有化合物が適切な媒体に溶解可能であれば、殆どあらゆる金属は任意の他の金属と結合させ、または合金化することができる。

20

【0052】

溶質部分は、付着させる金属化学種の原料として、有機金属化合物および／または無機金属含有化合物を含むことができる。一般に、有機金属化合物はよりコスト高であり、無機金属含有化合物よりも不純物を多く含むことがあり、有機溶媒を必要とする。有機溶媒は水よりもコスト高であり、典型的に純度の制御または毒性の除去のための手順および／または処理を必要とする。したがって、有機金属化合物および有機溶媒は一般に好ましくない。適切な無機塩の例は、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ である。それらの塩は水への溶解性が非常に高く、したがって、水は好ましい溶媒である。場合によって、無機金属含有化合物は、他の無機金属含有化合物と混合する前に酸性溶液に溶解することが望ましい。

30

【0053】

特定の組成物または化学量論的な触媒合金を形成するためには、それを考慮してその組成物を得るのに必要な様々な金属含有原料化合物の量が決定される。担体が予備付着された金属（pre-deposited metal）を有するならば、金属含有原料化合物の必要量を計算するとき、予備付着された担体上への金属装填を考慮に入れる。金属含有化合物の適切な量が決定された後、任意の適切な方法によって溶液を調製することができる。例えば、全ての選択された金属含有原料化合物が室温で同じ溶媒中に望ましい濃度で溶解可能であれば、それらは単に溶媒と混合することができる。あるいは、原料溶液を混合することによって懸濁溶液を形成してもよく、原料溶液は特定の濃度の特定の金属含有原料化合物を含む。しかし、選択された全ての化合物を互いに混合するとき（溶媒中に粉体としてまたは原料溶液として）同じ温度で溶解可能でなければ、混合物の温度を上昇させて1種または複数種の原料化合物の溶解性限界を高め、懸濁溶液を形成してもよい。温度による溶解性の調節に加えて、懸濁溶液の安定性は、例えば、緩衝剤の添加、錯化剤の添加および／またはpHの調節によって調節することができる。

40

【0054】

様々な金属の量を変化させて異なる組成物を有する合金を形成することに加えて、この方法は担体上への金属の装填に広範囲の変形を可能にする。これは担持された触媒合金粉体（例えば電極触媒粉体）の電極触媒活性を最大にするので有益である。装填は、様々な金属の相対量を維持しながら溶液中の様々な金属の総濃度を調節することによって部分的に制御される。実際に、無機金属含有化合物の濃度は溶液の溶解限界に近づくことができ

50

る。しかし、典型的に、溶液中の無機金属含有化合物の総濃度は約0.01～約5Mであり、これははるかに溶解限界以下である。一実施形態において、溶液中の無機金属含有化合物の総濃度は約0.1～約1Mである。金属付着物の表面積を減少させることなく担持された金属合金電極触媒の装填を最大化することが望ましいので、溶解限界以下の濃度が用いられる。例えば、特定の組成物、付着物のサイズ、付着物の担体上の分布の均一性に応じて、この最大化条件は典型的に約5～約60質量パーセントの装填で達成される。一実施形態において、装填は約15～約45質量パーセントもしくは約55質量パーセントであり、または約20～約40質量パーセントもしくは約50質量パーセントである。他の実施形態において、装填は約20質量パーセント、または約40質量パーセント、または約50質量パーセントである。

10

【0055】

その上に金属化学種（例えば金属含有化合物）が付着される担体は、熱を取り除いて金属化学種を凝結させる間に溶液中に分散／懸濁することの可能な、任意のサイズおよび組成物とすることができる。最大サイズは、懸濁液の攪拌、担体の密度、溶液の比重、系から取り除かれる熱の速度を含むいくつかのパラメータに依存する。一般に、担体は導電性であり、燃料電池に触媒化合物を支持するのに有用である。それらの導電性担体は典型的に無機、例えばカーボン担体である。しかし、導電性担体は、導電性ポリマー（例えば米国特許第6,730,350号公報参照）などの有機材料を含むことができる。カーボン担体は主として非晶質またはグラファイト質であり、それらは商業的に調製され、または特別に処理してそのグラファイト性質を増加させ（例えば、真空中または不活性ガス雰囲気中高温で熱処理する）、それによって腐食抵抗性を高めることができる。カーボンブラック担体粒子は約2000m²/gまでのBrunauer, Emmett and Teller (BET) 表面積を有することができる。例えば約75m²/gよりも高い中間多孔質面積を有するカーボンブラック担体粒子を用いて、満足できる結果が得られることが報告された（例えばCatalysis for Low Temperature Fuel Cells Part 1: The Cathode Challenge s, T. R. Ralph and M. P. Hogarth, Platinum Metals Rev., 2002, 46, (1), p. 3～14参照）。現在までの実験結果は、約500m²/gの表面積が好ましいことを示している。

20

【0056】

他の実施形態において、担体はその上に予備付着された材料を有する。例えば、カーボン担体上の付着物の最終組成物が白金合金であるとき、カーボンに支持された白金粉体を使用することが有利である。それらの粉体は、New JerseyのJohnson Matthey, Inc.、およびSomerset, New JerseyのDe Nora, N. A., Inc. のE-Tek Div. などから市場で入手可能であり、特定の白金装填を有するように選択することができる。白金装填の量は担持された金属合金の望ましい化学量論を得るように選択される。典型的に、白金装填は約5～約60質量パーセントである。一実施形態において、白金装填は約15～約45質量パーセントである。白金付着物のサイズ（すなわち最大断面長さ）は典型的に約20nm未満である。本発明の他の実施形態において、白金付着物のサイズは約10nm、5nm、または2nm未満であり、さらに小さくすることができる。本発明の他の実施形態において、白金付着物のサイズは約2～約3nmである。現在までの実験結果は、望ましい担持された白金粉体は、約150～約170m²/g（CO吸着によって求めた）の白金表面積と、約350～約400m²/g（N₂吸着によって求めた）のカーボンと白金の組み合わせ表面積と、および約100～約300nmの平均担体サイズを有することをさらに特徴とすることを示している。

30

40

【0057】

溶液および担体は、分散液／懸濁液を形成する任意の適切な方法に従って混合することができる。例示的な方法は、磁気攪拌、回転子などの攪拌構造または装置の挿入、振動、超音波、または前記方法の組み合わせを含む。担体を溶液と十分混合できるならば、担体

50

と溶液の相対量は広範囲に変化させることができる。例えば、溶解した無機金属含有化合物を含む水性懸濁液を用いてカーボンに支持された電極触媒を調製するとき、カーボン担体は典型的に約1～約30質量パーセントの懸濁液を含む。他の実施形態において、カーボン担体は約1～約15質量パーセントの懸濁液、約1～約10質量パーセントの懸濁液、約3～約8質量パーセントの懸濁液、約5～約7質量パーセントの懸濁液、または約6質量パーセントの懸濁液を含む。

【0058】

また、担体と溶液の相対量は、容積比で記述することができる。一実施形態において、分散液／懸濁液は少なくとも約1：10の溶液に対する担体粒子の容積比を有する。最小容積比を規定することは、溶液の容積に対して担体粒子の容積を増加できることを意味する。他の実施形態において、容積比は少なくとも約1：8、1：5、および1：2である。

10

【0059】

調製の一方法において、本明細書に説明または例示される溶液および担体は、分散液／懸濁液を形成するのに十分な出力と期間の超音波を用いて混合され、担体の孔は溶液で含浸され、および／または担体が均一に溶液に分散される。懸濁液が均一に混合されない（すなわち担体が溶液で均一に含浸されず、および／または担体が溶液全体に均一に分散されない）ならば、担体上に形成された付着物は典型的に不均一である（例えば金属化学種の装填は担体間で変化し、付着物のサイズは担体および／または担体間で大きく変動し、および／または付着物の組成物は担体間で変化し得る）。均一な混合が一般に好ましいが、不均一な混合が望ましい状況もあり得る。

20

【0060】

調製に凍結乾燥法が用いられるとき、典型的に、懸濁液の均一性は懸濁液から熱を除去する間維持される。この均一性は、冷却するときに懸濁液の混合を継続することによって維持することができる。しかし、一実施形態において、均一性は分散液／懸濁液の粘度によって維持される。担体粒子を均一に懸濁させるために必要な実際の粘度は、分散液／懸濁液の担体粒子の量と担体粒子のサイズに大きく依存する。必要な粘度は担体の密度と溶液の比重に少なからず依存する。一般に、懸濁液から熱を除去して付着物を凝結させるとき、一実施形態では分散液／懸濁液が凍結するまで、粘度は担体の実質的な沈澱を十分防止する。沈澱する場合、沈澱の程度は、例えば、懸濁液の凍結した部分を試験することによって求めることができる。典型的に、任意の2つの部分の担体の濃度が約±10%以上変化するならば、実質的な沈澱が起きたと考えられる。凍結乾燥法によってカーボン担持触媒粉末を調製するとき、粘度は少なくとも約4分間沈澱を防止するのに十分である。一実施形態において、粘度は少なくとも約10分間、約30分間、約1時間、および約2日間まで沈澱を防止する。他の実施形態において、分散液／懸濁液の粘度は少なくとも約5,000 mPa・sである。

30

【0061】

熱が分散液／懸濁液から除かれるので、少なくとも一部の溶質部分が溶媒部分から分離し、担体上および／または任意の予め存在する付着物の上に金属化学種（例えば、予備付着された白金または相溶性のない溶質の凝結によって形成された付着物）が付着する（例えば凝結）。懸濁液中の担体の濃度が十分であり（例えば上記の範囲内）、熱が十分除去されれば、付着すべき金属化学種の殆ど全てが溶媒部分から分離して、担体上に金属化学種を含む付着物（例えば凝結物）が形成される。一実施形態では、熱を除去して分散液／懸濁液を凍結し、固体状態の溶媒部分のマトリックス内に、担体上に金属化学種を含む付着物を有する担体を含む複合体を形成する。溶液中の溶質部分の濃度が金属化学種の付着物を収容する担体の能力を超えると、溶質のいくらかの部分はマトリックス内で結晶化する。これが起きた場合、このような結晶は担持された粉体とは考慮されない。

40

【0062】

本発明の一実施形態において、金属化学種の付着物は触媒合金の前駆体であり、金属化学種付着物のサイズは、最終的に形成された合金付着物が燃料電池触媒として使用するの

50

に適したサイズ（例えば、20 nm、10 nm、5 nm、3 nm（30 Å）、2 nm（20 Å）、またはそれ以下）であるように制御される。上述のように、これは、系から熱を除去する間、良好に含浸され均一に分散された懸濁液を維持することによって達成することができる。さらに、化合物または複数種の化合物を担体上に付着させるとき、熱を急速に分散液／懸濁液から除去することによって達成することができる。

【0063】

急速な熱の除去は、少なくとも約20℃の温度から溶媒の凝固点以下の温度に（例えば、少なくとも約20℃／分の速度で）懸濁液を冷却することによって達成することができる。一実施形態において、懸濁液は少なくとも約50℃／分の速度で冷却される。他の実施形態において、懸濁液は約50℃／分～100℃／分の速度で冷却される。典型的に、それらの冷却速度は、約10分、5分、または3分間以下の凝固期間内で、室温などの温度（約20℃）またはそれ以上（例えば約100℃）から懸濁液を凝固させる。

10

【0064】

熱は任意の適切な方法によって分散液／懸濁液から除去することができる。例えば、ある容量の分散液／懸濁液が入っている容器を凍結乾燥機などの冷凍ユニット内に置き、分散液／懸濁液の容積を冷却した表面（例えばプレートまたは容器）に接触させて、容器内の分散液／懸濁液の容積を低温液体中に浸漬させ、または接触させればよい。同じ容器を分散液の形成の間、かつ／または付着された担体から溶媒を分離する間使用できることが有利である。一実施形態において、容器の開口部に蓋が置かれる。蓋は容器からいかなる固体物質も抜け出ることを完全に防止することができるが、一実施形態において、蓋はガスが容器から抜け出ることを許し、担体は容器から出ることが実質上阻止される。それらの蓋の例は、例えば約500 μm（孔径の最大長さ）未満のサイズの孔を有する引き伸ばし可能なフィルム（例えば、PARAフィルム）を含む。

20

【0065】

一実施形態において、分散液／懸濁液は、分散液／懸濁液容器の表面の少なくとも約50、60、70、80、または90パーセントが低温液体に接触するようなサイズと形状にされた低温容器内の低温液体の容積に分散液／懸濁液を含む容器を浸漬することによって、少なくとも約20℃／分の速度で冷却される。低温液体は典型的に溶媒の凝固点の少なくとも約20℃以下の温度である。適切な低温液体の例は液体窒素、液体ヘリウム、液体アルゴンを典型的に含むが、より安価な媒体を用いることができる（例えば、氷水／水和塩化カルシウム混合物は約-55℃の低い温度に達することができ、アセトン／ドライアイス混合物は約-78℃の低温に達することができ、ジエチルエーテル／ドライアイス混合物は約-100℃の低温まで達することができる）。

30

【0066】

容器は、殆どあらゆる種類の材料から作ることができる。一般に、選択される材料は特別な取り扱い手順を必要とせず、構造の破壊なしに繰り返し使用に耐える（例えば熱衝撃抵抗性）ことができ、懸濁液への不純物の原因にならず（例えば化学的攻撃に対する抵抗性）、および熱伝導性がある。例えば、高密度ポリエチレンから作られたプラスチック瓶を使用することができる。

【0067】

その上に付着物を有する担体は、濾過、蒸発（例えば噴霧乾燥によって）、昇華（例えば凍結乾燥）、またはその組み合わせなどの任意の適切な方法によって溶媒部分から分離することができる。蒸発または昇華速度は、熱を加える（例えば溶媒の温度を上げる）こと、および／または溶媒が曝される雰囲気圧力を下げることによって高めることができる。

40

【0068】

一実施形態において、凍結された懸濁液は凍結懸濁液から溶媒部分を除去するために凍結乾燥される。凍結乾燥はLABCONCO FREEZE DRY SYSTEM（Model 79480）などの任意の適切な装置中で行うことができる。当業者であれば直感的に、担体の凝集を防止するため、凍結懸濁液の温度を溶媒の凝固点以下に維持する（

50

すなわち溶媒は昇華によって除去される）であろう。本明細書に説明し例示する凍結乾燥工程はそれらの条件下で実施することができる。しかし、驚くべきことに、溶媒部分が完全に凍結されて残ることは重要ではない。特に、液体溶媒の蒸発速度が溶融速度よりも速いレベル（例えば、約0.2ミリバール、0.000197気圧、または20Pa以下）に凍結乾燥機内の圧力を維持すれば、溶媒が溶融しても、自由に流動し凝集していない粉体を調製することができることが発見された。したがって、典型的に、担体の凝集を招く液体状態の溶媒が十分存在しない。これは、溶媒部分を除去するために必要な時間を短縮するために有利に用いることができる。溶媒部分の除去は、担体および担体上の金属化学種の付着物を含む自由に流動し凝集していない支持された粉体をもたらす。

【0069】

10

前躯体から金属への変換を行うために、粉体は典型的に還元雰囲気中（例えば水素および／またはアルゴンなどの不活性ガスを含む雰囲気）で前躯体を分解するのに十分な温度で加熱される。熱処理の間に到達した温度は、典型的に少なくとも前躯体化合物の分解温度程度の高さであり、担体の劣化、および担体および／または触媒付着物の凝集を起すほど高くない。典型的に、温度は約60℃～約1100℃である。無機金属含有化合物は、典型的に約600～1000℃の温度で分解する。

【0070】

熱処理の期間は、典型的に、少なくとも実質上前躯体付着物を望ましい状態に変換するのに十分な期間である。一般に、温度および時間は逆比例する（すなわち変換はより高い温度でより短時間に達成され、逆もそうである）。無機金属含有化合物を上記合金に変換する典型的な温度で、熱処理の期間は典型的に少なくとも約30分間である。一実施形態において、期間は約1～約14時間、または約2～約12時間である。

20

【0071】

図1を参照すれば、本明細書に説明し例示した凍結乾燥法に従って製造された、本発明のカーボン担持触媒合金粉体粒子1は、カーボン担体2と担体上の触媒合金の付着物3とを含む。粒子および前記粒子を含む粉体は約90質量パーセントまで装填することができる。しかし、担持された金属粉体が燃料電池触媒として用いられるとき、装填は典型的に約5～約60質量パーセントであり、一実施形態において約15～約45もしくは約55質量パーセントであり、または約20～約40もしくは約50質量パーセント（例えば約20質量パーセント、約40質量パーセント、または約50質量パーセント）である。典型的に、装填を約60質量パーセント以上増加させても、活性度は増加しない。特定の理論には拘束されないが、過剰の装填は付着した金属の一部を被覆し、被覆された部分は望ましい電気化学的反応に触媒作用を行うことができないと考えられる。他方、担持された金属触媒の活性度は、装填が約5質量パーセント以下であれば典型的に顕著に低下する。

30

【0072】

この凍結乾燥法は、1種または複数種の非貴金属を含む触媒合金のナノ粒子付着物が濃密に装填された、担持された触媒合金粉体を製造するのに用いることができ、付着物は比較的狭いサイズ分布を有する。一実施形態において、担持された非貴金属含有触媒合金粉体は、粉体の少なくとも約20質量パーセントの金属装填、約10nm未満の平均付着物サイズ、付着物の少なくとも約70パーセントが平均付着物サイズの約50～約150パーセントである付着物サイズ分布を有する。他の実施形態において、金属装填は約20～約60質量パーセント、または約20～約40質量パーセントである。他の実施形態において、触媒合金付着物の平均サイズは約5nm（50Å）を超えず、3nm（30Å）を超えず、または約2nm（20Å）を超えない。他の実施形態において、触媒合金付着物の平均サイズは約3nm～約10nmである。他の実施形態において、付着物のサイズ分布は、付着物の少なくとも約80パーセントが、平均付着物サイズの約75～125パーセント以内であるような分布である。

40

【0073】

担持された触媒粉体を調製する凍結乾燥法は、懸濁液が単一容器中に好ましく保持され、溶液が担体から（例えば濾過によって）物理的に分離せず、凍結が実質上溶質の全てを

50

担体上に凝結させるので、付着物の優れた化学量論的制御が可能になる。さらに、付着物は遊離し、小さく均一に担体の表面に分散する傾向があり、それによって、全体の電極触媒活性度が高まる。さらに、濾過が必要ではないので、極めて微細な粒子の損失がなく、この方法によって製造された、担持された金属粉体はより大きな表面積と活性度を有する傾向がある。また、担体上への金属化学種の付着作用は迅速である。例えば、懸濁液の容器を低温液体中に浸漬することによって、3～4分間で懸濁液を固化することができる。

【0074】

電極／燃料電池用途における非担持触媒

本発明の他の実施形態において、触媒（例えば金属成分の合金を含む、または本質的に金属成分の合金からなる）は担持されなくてもよい、すなわち、担体粒子なしで使用できることに注目すべきである。さらに詳細には、本発明の他の実施形態において、白金、チタン、およびタングステンを含む金属触媒を、例えば、（i）電極の一方または両方の面（例えばアノード、カソード、または両方）に、および／または（ii）ポリ電解質膜の一方または両方の面に、および／または（iii）膜の裏打ち（例えばカーボン紙）などの他の表面に直接付着（例えばスパッタ）させることができる。

10

【0075】

これに関して、触媒の各成分（例えば金属）は、例えば電極、膜等の表面上の分離した層として分離して付着させることができることにさらに注目すべきである。あるいは、2種またはそれ以上の成分を同時にさせることができる。さらに、触媒がこれらの金属の合金を含み、または本質的にこれらの金属の合金からなるとき、合金を形成し、次いで付着させることができ、またはその成分を付着させ、次いでその上に合金を形成することができる。

20

【0076】

成分の付着は、既知のスパッタ技術を含んで（例えばPCT出願国際公報第99/16137号パンフレット参照）当分野に既知の手段を用いて達成することができる。しかし、概して言えば、一手法において、スパッタ蒸着は、不活性雰囲気中の真空室内でターゲット成分材料とターゲット成分が蒸着される表面の間に電位差を形成してターゲット成分材料から粒子を放出させ、次いで、例えば電極または電解質膜の表面に蒸着させ、したがってその上にターゲット成分の被覆を形成することによって達成される。一実施形態において、成分は、例えば、（i）テトラフルオロエチレンとペルフルオロポリエーテルスルホン酸のコポリマー膜（NAFIONの商品名で販売されている膜材料など）、（ii）過フッ化スルホン酸ポリマー（ACIPLIXの商品名で販売されている膜材料など）、（iii）ポリエチレンスルホン酸ポリマー、（iv）ポリケトンスルホン酸、（v）リン酸をドーブしたポリベンズイミダゾール、（vi）スルホン化ポリエーテルスルホン、（vii）他のポリ炭化水素系スルホン酸ポリマーを含むポリマー電解質膜上に付着される。

30

【0077】

所与の用途への組成物を微調整するために、各金属または触媒成分の特定量を独立に制御できることに注目すべきである。しかし、ある実施形態において、付着される各成分の量、または代りに付着される触媒（例えば触媒合金）の量は、表面積（例えば電極表面積、膜表面積等）の約 5 mg/cm^2 未満、約 1 mg/cm^2 未満、約 0.5 mg/cm^2 未満、約 0.1 mg/cm^2 未満、または約 0.05 mg/cm^2 未満とすることができる。他の実施形態において、付着される成分の量、または代りに付着される触媒（例えば触媒合金）の量は、約 0.5 mg/cm^2 ～約 5 mg/cm^2 未満、または約 0.1 mg/cm^2 ～約 1 mg/cm^2 未満の範囲とすることができる。

40

【0078】

さらに、各成分、または特定量の触媒、および／または成分または触媒が付着される条件を制御して、得られる成分、または触媒、電極の表面上の層、電解質膜等の厚さを制御できることに注目すべきである。例えば、当分野で既知の手段（例えば、走査電子顕微鏡またはラザフォード後方散乱分光測光法）によって測定して、成分または触媒が付着され

50

た層は、数オングストローム（例えば、約 2、4、6、8、10 Å、またはそれ以上）～数十オングストローム（例えば、約 20、40、60、80、100 Å、またはそれ以上）の範囲、数百オングストローム（例えば、約 200、300、400、500 Å、またはそれ以上）までの厚さを有することができる。さらに、全ての成分が付着され、任意選択的に合金化された後（または、代りに、触媒が付着され、任意選択的に合金化された後）、本発明の多成分触媒の層は、数十オングストローム（例えば、約 20、40、60、80、100 Å、またはそれ以上）～数百オングストローム（例えば、約 200、400、600、800、1000、1500 Å、またはそれ以上）までの範囲の厚さを有することができる。したがって、異なる実施形態において、厚さは、例えば、約 10～約 500 オングストローム（Å）、約 20～約 200 オングストローム（Å）、約 40～約 100 オングストローム（Å）とすることができる。

10

【0079】

さらに、触媒（またはその成分）が例えば電極または電解質膜の表面上の薄膜として付着される実施形態において、付着された触媒の組成物は本明細書で前に述べたものとしてすることができることにさらに注目すべきである。さらに、他の実施形態において、付着される触媒または合金の組成物は前に述べたもの以外とすることができる。例えば、担持されていない触媒について、白金の濃度は約 60 原子パーセントを超えなくてもよく、または代りに約 60 原子パーセントを超えることもできる。

【0080】

燃料電池への触媒の組み込み

20

本発明の触媒組成物はプロトン交換膜燃料電池に使用するのに特に適している。図 2 および図 3 に示したように、全体に 20 で示した燃料電池は燃料電極（アノード）22 および空気電極／酸化剤電極（カソード）23 を備える。電極 22 と 23 の間のプロトン交換膜 21 が電解質として働き、通常、ペルフルオロスルホン酸系膜などの強い酸性イオン交換膜である。プロトン交換膜 21、アノード 22、カソード 23 は 1 つの本体に一体化して電極とプロトン交換膜の間の接触抵抗を最小にすることが好ましい。電流コレクター 24 および 25 は、それぞれアノードおよびカソードに係合する。燃料室 28 および空気室 29 はそれぞれの反応物を含み、それぞれ封止材 26 および 27 によって封止される。

【0081】

一般に、電気は水素含有燃料の燃焼によって発生する（すなわち水素含有燃料と酸素が反応して、水、二酸化炭素、および電気を形成する）。これは上記燃料電池において、水素含有燃料 F を燃料室 28 に導入し、酸素 O（好ましくは空気）を空気室 29 に導入することによって達成され、それによって電流が外部回路（示していない）を通過して直ちに電流コレクター 24 と 25 の間を移動することができる。水素含有燃料はアノード 22 で酸化されて水素イオン、電子、可能ならば二酸化炭素ガスを生成することが理想的である。水素イオンは強い酸性プロトン交換膜 21 を通って移動し、酸素と、外部回路を通過してカソード 23 へ移動する電子と反応して水を形成する。水素含有燃料 F がメタノールであるならば、化学反応を促進するために希釈酸性溶液として導入することが好ましく、それによって、出力が増加する（例えば、0.5 M メタノール／0.5 M 硫酸溶液）。

30

【0082】

プロトン交換膜中のイオン性伝導の損失を防止するために、これらは典型的に燃料電池の運転中水和されて留まる。その結果、プロトン交換膜の材料は、典型的に、約 100～約 120 °C の温度での脱水に抵抗性を有するように選択される。プロトン交換膜は、通常、還元および酸化安定性、酸および加水分解に対する抵抗性、十分に低い電気抵抗度（例えば < 10 Ω・cm）、および低い水素または酸素透過度を有する。さらに通常、プロトン交換膜は親水性である。これは、プロトン伝導を確保し（アノードへの水の逆拡散によって）、導電性を低下させる膜の乾燥を防止する。便宜上、膜の層厚さは典型的に 50～200 μm である。一般に、前述の特性は、脂肪族の水素－炭素結合のない材料、例えば、水素をフッ素で置換することによって、または芳香族構造の存在によって得られる材料で達成され、プロトン導電性はスルホン酸基（酸性度が高い）の組み込みから得られる。

40

50

また、適切なプロトン導電性膜は、E. I. du Pont de Nemours & Co.、Wilmington、Delawareによって製造されるNAFIONなどの過フッ化スルホン化ポリマーおよびその誘導体を含む。NAFIONはテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルとから作られたコポリマーに基づき、イオン交換基として働くスルホン基を有する。他の適切なプロトン交換膜は、過フッ化化合物（例えば、オクタフルオロシクロブタンおよびペルフルオロベンゼン）などのモノマー、またはプラズマポリマー中にいかなる脂肪族H原子も形成しないC-H結合を備えるモノマーで作製され、酸化性分解のための攻撃部位を構成することができる。

【0083】

本発明の電極は、本発明の触媒組成物およびその上に触媒が付着される電極基板を備える。一実施形態において、触媒は電極基板上に直接付着される。他の実施形態において、触媒は導電性担体上に担持され、担持された触媒が電極基板上に付着される。また、電極は触媒に接触したプロトン伝導性材料を含むこともできる。プロトン伝導性材料は電解質と触媒間の接触を容易にし、したがって燃料電池の性能を高めることができる。電極は、反応物（すなわち燃料または酸素）と、電解質と、触媒の間の接触を増加させることによって電池効率を高めるように設計されることが好ましい。特に、燃料／酸化剤が反応物ガス流（裏面）に露出した電極の面から電極に入り、電解質が電解質（前面）に露出した電極の面を通して浸透し、反応生成物、特に水が電極を拡散して出ることを可能にするので、多孔質またはガス拡散電極が典型的に使用される。

【0084】

プロトン交換膜、電極、および触媒材料は互いに接触していることが好ましい。これは、典型的に、触媒を電極上またはプロトン交換膜上のいずれかに付着し、次いで電極と膜を接触させることによって達成される。本発明の触媒は、プラズマ蒸着、粉体応用（粉体はスラリー、ペースト、またはインクの形とすることができる）、化学的めっき、スパッタを含み、様々な方法によって電極または膜上のいずれかに付着させることができる。プラズマ蒸着は、一般に低圧プラズマを用いて膜状の触媒組成物の薄層（例えば3～50 μm、好ましくは5～20 μm）の付着を伴う。例えば、トリメチルシクロペンタジエニル白金などの有機白金化合物は 10^{-4} ～10ミリバールでガス状であり、無線周波数、マイクロウェーブ、または電子サイクロトロン共鳴発信機を用いて励起し、膜上に白金を付着させることができる。他の手順によれば、触媒粉体はプロトン交換膜表面に分配され、高温で圧力をかけて一体化される。しかし、触媒粉体の量が約 2 mg/cm^2 を超えるならば、ポリテトラフルオロエチレンなどの結合剤を含むのが通常である。さらに、触媒は分散した小さな担体粒子上（例えば、サイズは典型的に20～200 Åであり、さらに好ましくは約20～100 Åである）にめっきすることができる。これは触媒の表面積を増加させ、すなわち反応点の数を増加させてセルの効率を改善する。例えば、それらの化学的めっき工程の1つでは、合金を含む金属成分の化合物の水性溶液または水性懸濁液（スラリー）に伝導性カーボンブラックなどの粉状支持材料を接触させ、金属化合物またはそれらのイオンを担体上または担体へ吸着または含浸させる。次いで、スラリーを高速で攪拌しながら、アンモニア、ヒドラジン、ギ酸、またはホルマリンなどの適切な定着剤の希釈溶液をゆっくり滴下して加え、担体上に不溶性化合物または部分的に還元された微細金属粒子として金属成分の分散と付着を行う。

【0085】

膜または電極上への触媒の装填、または表面濃度は、部分的に、特定の燃料電池の望ましい出力とコストに基づく。一般に、出力は濃度の増加とともに増加するが、しかし、それを超えても性能が向上しないレベルがある。同様に、燃料電池のコストは濃度の増加とともに増加する。したがって、触媒の表面濃度は用途の要件を満たすように選択される。例えば、大気圏外宇宙船などの厳しい用途における要件を満たすために設計された燃料電池は、通常燃料電池の出力を最大にするのに十分な触媒の表面濃度を有する。要求のより少ない用途については、望ましい出力ができるだけ少ない触媒で得られるように経済性で決定される。典型的に、触媒の装填は、約 $0.01\sim6\text{ mg/cm}^2$ である。現在まで

の実験結果は、ある実施形態において、触媒装填は約 $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満であることが好ましく、約 $0.1 \sim 1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ がさらに好ましいことを示す。

【0086】

コレクター、電極、触媒、および膜の間の接触を促進するために、層は通常高温で圧縮される。個々の燃料電池の筐体は、良好なガスの供給が確保され、同時に生成物の水を適切に排出することができるように構成される。典型的に、いくつかの燃料電池は結合してスタックを形成するので、総出力は経済的に実現性のあるレベルまで増加する。

【0087】

一般に、本発明の触媒組成物および燃料電池電極を用いて、水素を含む任意の燃料（例えば、水素および改質水素燃料）に電極触媒作用を行うことができる。また、メタン（天然ガス）、エタン、プロパン、ブタンなどの飽和炭化水素、廃棄オフガス、メタノールやエタノールなどの酸素化炭化水素、ガソリンや灯油などの化石燃料、およびその混合物を含んで、炭化水素系燃料を用いることができる。

【0088】

プロトン交換膜の完全なイオン伝導特性を達成するために、ある実施形態において、典型的に適切な酸（ガスまたは液体）が燃料に加えられる。例えば、 SO_2 、 SO_3 、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、またはそのフッ化物、また、トリフルオロ酢酸などの強い酸性カルボン酸、および揮発性リン酸化合物を使用することができる（「Ber. Bunsenges. Phys. Chem.」、Volume 98 (1994)、631～635 ページ）。

【0089】

燃料電池の用途

上述のように、本発明の金属含有物質は、電気エネルギーを発生して有用な仕事を行うための燃料電池の触媒（例えば電極触媒）として有用である。例えば、触媒合金組成物は、電気施設電力発生設備、無停電電源装置、大気圏外宇宙船、重量トラック、自動車、自動二輪車などの輸送装置（Fujiらの米国特許第6,048,633号公報、Shinkaiらの米国特許第6,187,468号公報、Fujiらの米国特許第6,225,011号公報、Tanakaらの米国特許第6,294,280号公報参照）、住宅用電力発生装置、ワイヤレス電話、ページャー、およびサテライト電話などの携帯通信装置（Prattらの米国特許第6,127,058号公報、Kelleyらの米国特許第6,268,077号公報参照）、ラップトップコンピュータ、個人用データアシスタント、オーディオ録音および／または再生装置、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、電子ゲーム遊戯装置などの携帯電子装置、全地球位置把握装置などの軍事および宇宙装置、ロボットの燃料電池に使用することができる。

【0090】

定義

活性度は、電極に製造されたとき、所与の電位（ボルト）での最大値または定常状態の電流（アンペア）として定義される。さらに、異なる電極触媒を比較するとき、電極の幾何形状的面積が異なるため、活性度はしばしば電流密度（ A / cm^2 ）で表される。

【0091】

合金は、溶質と溶媒原子（溶媒の用語は過剰に存在する金属に用いられる）が不規則に配列する固溶体として説明され、液体溶液とまったく同様に説明することができる。いくつかの溶質原子が溶媒の構造中のいくつかを置換するならば、固溶体は置換固溶体として定義することができる。あるいは、より小さな原子がより大きな原子の間の間隙を占拠するならば、侵入型固溶体が形成される。2種類の組み合わせも可能である。さらに、ある固溶体では、超構造（superstructure）として説明することのできる部分的な規則性をもたらす適切な条件下で、あるレベルの規則的な配列を形成することができる。これらの固溶体は、XRDなどの特性試験技術によって識別することのできる特性を有することができる。XRDにおける顕著な変化は対称性の変化に起因することは明らかであろう。金属原子の全体的な配列は固溶体および規則的な合金の場合と同様にすること

ができるが、金属A原子と金属B原子の特定の配置の間の関係はここでは規則的であって不規則性がなく、異なる回折パターンを与える。さらに、均一な合金は構成成分金属を含む単一化合物である。均一な合金は個々の金属および／または金属含有化合物の緊密な混合物を含む（Structural Inorganic Chemistry、A. F. Wells、Oxford University Press、5th Edition、1995、chapter 29参照）。本明細書で定義される合金は、一般に非金属と考えられている元素を含むことのできる材料を含むことを意味する。例えば、本発明のいくつかの合金は、一般に低レベルまたは不純物レベルと考えられる量の酸素および／または炭素を含むことができる（例えば、Structural Inorganic Chemistry、A. F. Wells、Oxford University Press、5th Edition、1995、chapter 29参照）。 10

【実施例】

【0092】

実施例1 個々にアドレス可能な電極上への触媒の形成

以下の表A～Cに記載した触媒組成物は、Warrenらの米国特許第6,187,164号公報、Wuらの米国特許第6,045,671号公報、Strasser, P.、Gorer, S.、およびDevenney, M.、Combinatorial Electrochemical Techniques For The Discovery of New Fuel-Cell Cathode Materials、Nayayanan, S. R.、Gottesfeld, S.、およびZawodzinski, T. 出版のDirect Methanol Fuel Cells、Proceedings of the Electrochemical Society、New Jersey、2001、191ページ、Strasser, P.、Gorer, S.、およびDevenney, M.、Combinatorial Electrochemical Strategies For The Discovery of New Fuel-Cell Electrode Materials、Proceedings of the International Symposium on Fuel Cells for Vehicles、41st Battery Symposium、The Electrochemical Society of Japan、Nagoya 2000、153ページに開示された組み合わせ技術を用いて調製した。例えば、独立電極のアレイ（約1～3mm²の面積を有する）を不活性基板（例えば、ガラス、石英、サファイア、アルミナ、プラスチック、および熱処理したシリコン）上に作製することができる。個々の電極は実質上基板の中心に配置され、基板の周辺の接触パッドにワイヤで接続した。電極、結合したワイヤ、および接触パッドは伝導性材料（例えば、チタン、金、銀、白金、銅、または他の通常用いられる電極材料）から作製した。 20 30

【0093】

特に、表A～Cに記載した触媒組成物は、フォトリソグラフ／RFマグネトロンスパッタ技術（GHz範囲）を用いて調製し、64個の個々にアドレス可能な電極アレイ上に触媒の薄膜を積層した。石英絶縁性基板を提供しフォトリソグラフ技術を用いてその上に電極パターンを設計し、作製した。基板上に予め定めた量のフォトレジストを塗布し、フォトレジストの予め選択した領域を感光し、これらの感光させた領域を除去し（例えば、適切な現像剤を用いて）、RFマグネトロンスパッタを用いて表面全体に約500nm厚さのチタン層を積層し、積層されたチタンの予め定めた領域を除去することによって（例えば、下地のフォトレジストの溶解によって）、個々にアドレス可能な電極の複雑なパターンを基板上に作製した。 40

【0094】

図4を参照すれば、作製されたアレイ40は、8×8平方内に配置され互いに（十分な空間で）絶縁され、および基板44（絶縁基板上に作製された）から絶縁された64個の個々にアドレス可能な電極41（直径約1.7mm）からなり、その相互接続42および 50

接触パッド43は、電気化学的試験溶液から絶縁した（硬化したフォトレジストまたは他の適切な絶縁材料によって）。

【0095】

最初のアレイ作製後、およびスクリーニング用の触媒の付着の前に、電極と露出された周辺の接触パッドの外側部分を残して、ワイヤと周辺の接触パッドの内側部分を被覆するパターン形成された絶縁層を積層した（接触パッドの約半分がこの絶縁層で被覆されることが好ましい）。絶縁層によって、ワイヤまたは周辺の接触パッドに発生し得る反応を心配することなく、所与の接触パッドの外側部分にリード（例えば、ポゴピン（pogo pin）またはワニ挟み）を接続し、アレイを溶液に浸漬する間、その結合電極にアドレスすることが可能である。絶縁層は硬化したフォトレジストであったが、絶縁性のあることが知られている任意の他の適切な材料を使用することもできる（例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化シリコン、窒化ホウ素、酸化イットリウム、または二酸化チタン）。

10

【0096】

チタン電極アレイの作製に続いて、64個の孔（直径1.7mm）を有するスチールマスクを基板に押圧して、スパッタされた材料が絶縁レジスト層に付着することを防止した。また、触媒の付着はRFマグネトロンスパッタおよびWuらが説明した、1個または複数の電極に同時に材料の付着を可能にする2個のシャッター遮蔽装置を用いて達成した。各個々の薄膜触媒は超格子蒸着法によって形成した。例えば、金属M1、M2、M3を含む触媒組成物を調製するとき、各々を蒸着させ、次いで部分的または完全に1個の電極上に合金化する。さらに詳細には、最初に金属M1のスパッタターゲットを選択し、特定の厚さを有するM1の薄膜を電極に蒸着する。この初期の厚さは、典型的に約3～約12Åである。この後、金属M2をスパッタターゲットとして選択し、M1の層の上にM2の層を蒸着する。また、M2層の厚さも約3～約12Åである。蒸着された層の厚さは金属原子の拡散長さの範囲（例えば、約10～約30Å）であり、金属のその場での合金化が可能である。次いで、M3の層がM1-M2合金の上に蒸着され、M1-M2-M3合金膜を形成する。3段階の蒸着ステップの結果、望ましい化学量論的な合金薄膜（厚さ9～25Å）が形成される。これが1蒸着サイクルの結果である。触媒材料の望ましい総厚さを達成するために、蒸着サイクルを必要なだけ繰り返し、これは特定の総厚さ（典型的に約700Å）の超格子構造を形成する。回数、厚さ（化学量論的）、および個々の金属層の塗工順序は手作業で決定することができるが、特定のライブラリーウェア（すなわちアレイ）を調製する間、スパッタ装置の運転を制御するのに必要な情報を含む出力ファイルを策定するコンピュータプログラムを用いることが望ましい。それらのコンピュータプログラムの1つはSanta Clara、カリフォルニア州のSymyx Technologies, Inc. から入手可能なLIBRARY STUDIOソフトウェアであり、欧州特許第1080435号公報に記載されている。いくつかのスパッタしたばかりの合金を電子分散分光計（EDS）を用いて分析し、それらが望ましい組成物で構成されていることが確認された（EDSを用いて測定した化学的組成は実際の組成物の約5%以内である）。

20

30

【0097】

アレイを調製して、以下の表A～Cに記載した特定の合金組成物を評価した。各アレイで、電極は本質的に1個の白金を含み、スクリーニング作業のための内部標準とした。

40

【0098】

【表 1】

表A

電極番号	端電流密度 (絶対活性度) mA/cm ²	Ptの 重量割合あたり 端電流密度	内部Ptに比較した 相対活性度	Pt 原子%	Ti 原子%	W 原子%
34	-4.42	-11.69	29.24	31	21	48
17	-2.59	-10.39	17.15	18	32	50
25	-2.65	-9.28	17.52	22	27	51
10	-2.48	-9.23	16.38	18	39	43
35	-4.07	-9.19	26.90	36	23	42
9	-1.86	-8.75	12.28	15	37	48
33	-2.75	-8.61	18.22	26	21	53
27	-3.40	-8.35	22.48	31	29	40
49	-3.20	-8.31	21.16	35	7	58
41	-2.92	-8.28	19.34	30	14	55
2	-1.86	-8.13	12.28	15	44	41
3	-2.30	-7.94	15.24	18	46	36
42	-3.06	-7.43	20.22	35	15	50
28	-3.39	-7.10	22.46	36	30	34
52	-3.04	-6.73	20.09	40	11	49
19	-2.24	-6.05	14.80	26	35	39
4	-2.11	-5.88	13.96	22	48	30
12	-2.35	-5.87	15.57	27	42	31
15	-1.96	-5.76	12.98	15	71	13
26	-1.90	-5.55	12.59	26	28	46
20	-2.42	-5.49	16.00	31	37	32
18	-1.40	-4.57	9.26	22	34	44
5	-1.97	-4.50	13.04	27	50	24
13	-2.05	-4.28	13.58	31	44	24
45	-2.03	-4.05	13.43	41	22	37
6	-2.06	-3.91	13.63	32	52	16
11	-1.27	-3.84	8.40	22	41	37
38	-1.73	-3.07	11.41	41	34	25
7	-1.27	-2.02	8.43	37	55	9
14	-0.82	-1.43	5.41	36	46	17
31	-0.69	-1.07	4.55	41	46	13
37	-0.33	-0.85	2.19	28	34	38
46	-0.28	-0.43	1.83	53	22	25
39	-0.30	-0.41	1.96	54	34	12
53	-0.20	-0.34	1.33	53	11	36
50	-0.04	-0.27	0.29	15	11	74
43	-0.03	-0.15	0.19	15	23	63
64	-0.15	-0.15	1.00	100	0	0

【 0 0 9 9 】

【表 2】

表B

電極番号	端電流密度 (絶対活性度) mA/cm ²	Ptの 重量割合あたり 端電流密度	内部Ptに比較した 相対活性度	Pt 原子%	Ti 原子%	W 原子%
25	-1.494	-3.480	3.609	20	70	10
39	-1.485	-3.461	3.589	20	70	10
17	-1.427	-2.576	3.449	30	60	10
29	-1.316	-4.902	3.181	20	30	50
4	-1.315	-2.257	3.177	40	40	20
3	-1.285	-3.814	3.106	30	10	60
36	-1.280	-1.975	3.094	40	50	10
33	-1.199	-3.212	2.897	20	60	20
5	-1.197	-5.292	2.892	20	10	70
53	-1.141	-2.556	2.758	40	10	50
15	-1.107	-3.352	2.676	20	50	30
57	-1.094	-2.484	2.645	30	40	30
49	-1.045	-1.611	2.525	40	50	10
19	-1.017	-2.101	2.458	40	20	40
21	-0.978	-2.673	2.362	30	20	50
7	-0.976	-2.615	2.359	20	60	20
63	-0.969	-1.975	2.342	30	50	20
1	-0.951	-2.879	2.298	20	50	30
12	-0.942	-1.782	2.277	40	30	30
37	-0.870	-3.544	2.103	20	20	60
30	-0.766	-1.061	1.852	50	40	10
14	-0.742	-1.337	1.792	50	10	40
38	-0.716	-1.091	1.730	50	30	20
41	-0.656	-0.909	1.586	50	40	10
6	-0.637	-1.060	1.540	50	20	30
34	-0.614	-0.851	1.484	50	40	10
51	-0.522	-0.942	1.262	50	10	40
60	-0.504	-0.768	1.217	50	30	20
62	-0.464	-0.702	1.121	60	10	30
2	-0.452	-0.689	1.092	50	30	20
46	-0.423	-0.485	1.021	80	10	10
48	-0.414	-0.414	1	100	0	0
8	-0.412	-0.537	0.995	70	10	20
58	-0.397	-0.554	0.959	60	20	20
22	-0.381	-0.488	0.921	60	30	10
40	-0.381	-0.459	0.921	70	20	10
54	-0.375	-0.452	0.906	70	20	10
10	-0.211	-0.351	0.509	50	20	30
9	-0.080	-0.269	0.192	20	40	40

【0 1 0 0】

10

20

30

【表 3】

表C

電極番号	端電流密度 (絶対活性度) mA/cm ²	Ptの 重量割合あたり 端電流密度	内部Ptに比較した 相対活性度	Pt 原子%	Ti 原子%	W 原子%
21	-4.711	-12.880	4.560	30	20	50
63	-4.483	-9.134	4.339	30	50	20
3	-4.418	-13.106	4.276	30	10	60
39	-4.391	-10.233	4.250	20	70	10
35	-4.124	-11.276	3.992	30	20	50
57	-4.041	-9.172	3.912	30	40	30
17	-4.037	-7.287	3.908	30	60	10
25	-3.941	-9.184	3.815	20	70	10
27	-3.709	-9.280	3.590	30	30	40
29	-3.527	-13.134	3.414	20	30	50
36	-2.659	-4.101	2.574	40	50	10
49	-2.531	-3.904	2.450	40	50	10
7	-2.493	-6.678	2.413	20	60	20
33	-2.212	-5.924	2.141	20	60	20
12	-2.130	-4.028	2.062	40	30	30
53	-2.076	-4.649	2.009	40	10	50
19	-1.985	-4.099	1.921	40	20	40
4	-1.965	-3.373	1.902	40	40	20
1	-1.636	-4.953	1.584	20	50	30
14	-1.635	-2.948	1.583	50	10	40
9	-1.505	-5.080	1.457	20	40	40
37	-1.479	-6.023	1.431	20	20	60
10	-1.404	-2.336	1.359	50	20	30
34	-1.220	-1.690	1.181	50	40	10
51	-1.207	-2.176	1.168	50	10	40
5	-1.162	-5.138	1.125	20	10	70
38	-1.153	-1.757	1.116	50	30	20
6	-1.150	-1.914	1.114	50	20	30
2	-1.136	-1.731	1.099	50	30	20
60	-1.115	-1.699	1.079	50	30	20
41	-1.113	-1.541	1.077	50	40	10
48	-1.033	-1.033	1	100	0	0
30	-0.972	-1.346	0.941	50	40	10
62	-0.972	-1.470	0.941	60	10	30
58	-0.735	-1.025	0.711	60	20	20
46	-0.734	-0.843	0.711	80	10	10
54	-0.718	-0.865	0.695	70	20	10
8	-0.682	-0.889	0.660	70	10	20
40	-0.643	-0.775	0.622	70	20	10
22	-0.586	-0.751	0.568	60	30	10
15	-0.527	-1.594	0.510	20	50	30

【0101】

実施例2—電極触媒活性度の触媒スクリーニング

実施例1に記載した方法によってアレイ上に合成された表A記載の触媒組成物を、分子状酸素の水への電気化学的還元について実験計画1（詳細は以下）に従ってスクリーニングを行い、内部および／または外部白金標準に対する電極触媒活性度を求めた。さらに、実施例1に記載した方法によってアレイ上に合成された表Bおよび表C記載の触媒組成物を、分子状酸素の水への電気化学的還元について実験計画2（詳細は以下）に従ってスクリーニングを行い、内部および／または外部白金標準に対する電極触媒活性度を求めた。

【0102】

全体的に、アレイウェハを電気化学的スクリーニングセル、および64個の電極触媒（動作電極）とスクリーニングに使用される64チャンネルの多チャンネル電位計の間に電気的接触を確立したスクリーニング装置に組み立てた。詳細には、スクリーニング装置中に各ウェハアレイを64点全てが上方に面するように置き、概して環状であり内径が約2

10

20

30

40

50

インチ（5 cm）のチューブセル本体を、上方に面したウェハ表面に押圧した。この管状のセルの直径は、矩形形状の電極の配列を備えるウェハの部分が円筒形容積の基礎を形成し、接触パッドが円筒形容積の外部にあるようにした。この円筒形容積の中へ液体イオン性溶液（すなわち、0.5 Mの H_2SO_4 水性電解質）を注ぎ、共通対電極（すなわち、白金網）と共通参照電極（例えば水銀／硫酸水銀参照電極（MMS））を電解質溶液中に置いて電気回路を閉じた。

【0103】

スクリーニング中に強制的な対流拡散条件を提供するために、ブレードを備える回転軸を電解質中に置いた。回転速度は典型的に約300～約400 rpmであった。スクリーニング実験に応じて、測定中アルゴンまたは純粋な酸素を電解質に通して泡立てた。アルゴンは電解質中の O_2 ガスを除去し、触媒の初期条件に用いるための O_2 を含まない条件を模擬する働きをした。純粋な酸素の導入は、酸素還元反応のために電解質を酸素で飽和する働きをした。スクリーニング中、電解質は60℃に保ち、回転速度は一定であった。

【0104】

実験計画1：3つの試験グループで触媒の活性度をスクリーニングした。電気化学的測定の前に電解質をアルゴンで約20分間パージした。試験の第1グループは、アルゴンによる電解質パージ中のサイクルボルタンメトリー測定を含んだ。詳細には、第1試験グループは、

（a）速度約20 mV/sで、開回路電位（OCP）から約+0.3 V、-0.63 Vへ、および約+0.3 Vへ戻る電位掃引

（b）速度約200 mV/sで、OCPから約+0.3 V、-0.7 Vへ、および約+0.3 Vへ戻る連続75回の電位掃引

（c）速度約20 mV/sで、OCPから約+0.3 V、-0.63 Vへ、および約+0.3 Vへ戻る電位掃引

を含んだ。

試験（c）で得た、内部Pt標準触媒のサイクルボルタンメトリー（CV）プロファイルの形状を、安定したCVが得られるまで予備処理を行ったPt薄膜電極から得た外部標準CVプロファイルと比較した。試験（c）が類似のサイクルボルタモグラムになれば、実験の第1グループは終了したものと考えた。試験（c）のサイクルボルタモグラムの形状が予期した標準Pt CV挙動にならなければ、Pt標準触媒が望ましい標準ボルタンメトリープロファイルを示すまで試験（b）と（c）を繰り返した。このようにして、後続の実験において、Pt標準触媒が安定して良好に画定された酸素還元活性度を示すことを確実にした。次いで、電解質を酸素で約30分間パージした。酸素によるパージを継続しながら、以下の第2試験グループを行った。

（a）開回路電位（OCP）を1分間測定し、次いで電位を-0.4 Vにして1分間保ち、次いで速度約10 mV/sで約+0.4 Vまで掃引

（b）開回路電位（OCP）を1分間測定し、次いで約5分間電流を測定しながら電位をOCPから約+0.1 Vまで印加

（c）開回路電位（OCP）を1分間測定し、次いで約5分間電流を監視しながら電位をOCPから約+0.2 Vまで印加

試験の第3グループは、第2試験グループの完了から約1時間後の第2試験グループの繰り返しを含んだ。待機中、電解質を連続的に攪拌し、酸素でパージした。前述の試験電圧の全ては水銀／硫酸水銀（MMS）電極による。さらに、64個の白金電極を備える外部白金標準を使用して試験を監視し、酸素還元評価の正確さと整合性を確保した。

【0105】

実験計画2：4つの試験グループで触媒の活性度をスクリーニングした。第1グループは予備処理工程であり、他の3つのグループは酸素還元活性度、ならびに触媒の現在の電気化学的表面積をスクリーニングするための同一実験の組である。電解質は電気化学的測定の前に、アルゴンで約20分間パージした。第1試験グループは、アルゴンによる電解質のパージ間のサイクルボルタンメトリー測定を含んだ。詳細には、第1試験グループは

、
 (a) 速度約 20 mV/s で、開回路電位 (O C P) から約 $+0.3 \text{ V}$ 、 -0.63 V へ、および約 $+0.3 \text{ V}$ へ戻る電位掃引

(b) 速度約 200 mV/s で、O C P から約 $+0.3 \text{ V}$ 、 -0.7 V へ、および約 $+0.3 \text{ V}$ へ戻る連続 50 回の電位掃引

(c) 速度約 20 mV/s で、O C P から約 $+0.3 \text{ V}$ 、 -0.63 V へ、および約 $+0.3 \text{ V}$ へ戻る電位掃引

を含んだ。

第 1 試験グループのステップ (c) の後、電解質を酸素で約 30 分間パージした。次いで、酸素飽和溶液 (すなわち、試験 (a))、続いて A r パージ中に行う試験 (すなわち、酸素を含まない溶液、試験 (b)) を含む、以下の第 2 試験グループを行った。

(a) 酸素飽和溶液中で、O C P を 1 分間測定し、次いで電位を O C P から約 -0.4 V にし、この電位を約 30 秒間保ち、次いで約 5 分間電流を測定しながら電位を約 $+0.1 \text{ V}$ まで加えた。

(b) 電解質を A r で約 30 分間パージした後、速度約 20 mV/s で、約 $+0.3 \text{ V}$ の開回路電位 (O C P) から約 -0.63 V 、および約 $+0.3 \text{ V}$ へ戻る電位掃引を行った。

第 3 および第 4 試験グループは、試験完了後の第 2 試験グループの繰り返しを含んだ。

前述の試験電圧の全ては水銀/硫酸水銀 (M M S) 電極による。さらに、64 個の白金電極を備える外部白金標準を使用して試験を監視し、酸素還元評価の正確さと整合性を確保した。

【0106】

上述の実験計画 1 (表 A) または実験計画 2 (表 B および表 C) に従って、表 A ならびに表 B および表 C に記載の特定の触媒組成物を調製しスクリーニングを行った。試験結果をその中に記載する。表 A 中のスクリーニング結果は第 3 試験グループのものである ($+0.1 \text{ V M M S}$ での定常電流)。表 B および表 C 中のスクリーニング結果は、第 4 試験グループの酸素還元測定 (すなわち、酸素飽和溶液中の最終スクリーニング) から取り、A r 飽和段階は時間を経た表面積など追加の触媒に関する要因の評価に役立つ。

【0107】

報告された電流値 (端電流密度 (E n d C u r r e n t D e n s i t y)) は、幾何形状表面積で正規化した、クロノアンペロメトリー試験の最後の 3 つの電流値の平均結果である。これらの表に示した結果から、多数の組成物が、例えば内部白金標準を超える酸素還元活性を示したことに注目すべきである (例えば、表 A 中の電極番号 34、17、25、10、35、9、33、27、49、41、2、3、42、28、52、19、4、12、15、26、20、18、5、13、45、6、11、38、7、14、31、37、46、39、53、50、43 に対応する触媒組成物、表 B 中の電極番号 25、39、17、29、4、3、36、33、5、53、15、57、49、19、21、7、63、1、12、37、30、14、38、41、6、34、51、60、62、2、46、8、58、22、40、54 に対応する触媒組成物、表 C 中の電極番号 21、63、3、39、35、57、17、25、27、29、36、49、7、33、12、53、19、4、1、14、9、37、10、34、51、5、38、6、2、60、41、30、62、15 に対応する触媒組成物参照)。

【0108】

実施例 3—担持触媒の合成

カーボン担体粒子上の白金—チタン—タングステン多重触媒組成物の合成 (以下の表 D 参照) を異なる工程条件に従って試み、典型的に燃料電池に使用される状態での触媒の性能を評価した。それを行うために、担持された白金粉体 (すなわち、カーボンブラック粒子に担持された白金ナノ粒子) 上に触媒化合物前駆体を付着または凝結させた。カーボンブラック上に担持された白金は、New Jersey の Johnson Matthey, Inc.、および Somerset, New Jersey の De-Nora, N.

A.、Inc. の E-Tek Div. から市場で入手可能である。それらの担持された白金粉体は広範囲の白金装填で入手可能である。この実施例で使用した担持白金粉体は、約 20 または約 40 質量パーセントの公称白金装填、約 $150 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ (CO 吸着による測定) の白金表面積、約 $350 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンと白金の組合わせ表面積 (N_2 吸着による測定)、約 0.5 mm 未満の平均粒子サイズ (分粒篩による測定) を有した。

【0109】

表 D (以下) の触媒組成物を凍結乾燥凝結法を用いてカーボン担体粒子上に形成した。凍結乾燥法は、望ましい金属原子を望ましい濃度で含む前駆体溶液の形成を含んだ。担持された触媒の各々は金属含有化合物の量を変化させて、類似の方法で調製した。例えば、
(NH_4)₂TiO(C_2O_4)₂・ H_2O の 0.25 M 水性溶液 0.394 ml と、(NH_4)₁₀W₁₂O₄₁・5 H_2O の 0.05 M 水性溶液 0.082 ml と、2.024 ml の H_2O とを混合することによって目標 Pt₄₀Ti₄₀W₂₀ 触媒組成物 (例えば HFC1235) を調製した。透明な溶液を 0.100 g の担持された白金粉体を含む HDPE 試験瓶に導入し、これは約 19.2 質量パーセントの公称白金装填であり、黒色懸濁液になった。BRANSON SONIFIER 150 のプローブを試験瓶に浸漬し、混合物に約 90 秒間出力レベル 3 で超音波をかけることによって懸濁液を均一化した。次いで、均一化した懸濁液を含む試験瓶を液体窒素浴に約 3 分間浸漬し、懸濁液を固化した。次いで、固体懸濁物を約 24 時間 LABCONCO FREEZE DRY SYSTEM (Model 79480) を用いて凍結乾燥し、溶媒を除去した。凍結乾燥機のトレイおよび収集コイルは、系を脱気する間、それぞれ約 27℃ および約 -49℃ に保った (圧力は約 0.15 ミリバールに保った)。凍結乾燥の後、試験瓶は、その上にタングステンおよびチタン前駆体が付着した担持白金粉体を含む粉体を含んだ。

【0110】

次いで、回収した前駆体粉体を熱処理して前駆体をその金属状態に還元し、金属とカーボンプラック粒子上の白金を互いに完全にまたは部分的に合金化した。1 つの特定の熱処理は、粉体を約 6% の H_2 と 94% の Ar を含む雰囲気中の石英フロー炉中で約 5℃/分の速度で室温から約 40℃ まで加熱するステップと、約 40℃ で 2 時間保つステップと、温度を約 5℃/分の速度で約 200℃ まで上昇するステップと、約 200℃ で 2 時間保つステップと、温度を約 5℃/分の速度で約 600、700、800、900、または 950℃ まで上昇するステップと、約 600、700、800、900、または 950℃ の最大温度で約 2、7、10、または 12 時間保つ (以下の表 D に示すように) ステップと、室温まで冷却するステップとを含んだ。

【0111】

担持された触媒の実際の組成物を求めるために、異なる調製の触媒 (例えば、組成物の変化または熱処理の変化) を EDS (電子分散分光計) 元素分析にかけた (サンプルの粉体は直径 6 mm、厚さ約 1 mm のペレットに圧縮した)。あるいは、1 種または複数種の異なる調製の担持触媒 (例えば、組成物の変化または熱処理の変化) は ICP 元素分析で測定することもできた。ある担持触媒の目標組成物および実際の組成物を表 D に記載する。

【0112】

10

20

30

40

【表 4】

粉末名称	目標触媒組成	期間の最大温度	実際の触媒組成	目標P装填(質量%)	P装填(質量%)	表D(その1)										RDE試験後の組成
						+0.15VMMSでのLogP質量活性度	+0.15VMMSでのP質量活性度	+0.15VMMSでの設計相対性能	+0.15VMMSでの相対性能	1時間後の+0.15VMMSでの設計LogP質量活性度	1時間後の+0.15VMMSでの設計相対性能	第2CV後の+0.15VMMSでの設計LogP質量活性度	第2CV後の+0.15VMMSでの設計相対性能	+0.15VMMSでの触媒質量活性度(mA/mg)		
HFC10	Pt	---	Pt	37.8	37.8	2.11	128.82	1.00	1.00	---	---	---	---	48.70	Pt	
HFC181	Pt30Ti22W48	700/7	Pt30Ti24W46	14.4	14.4	2.51	325.76	2.53	2.53	---	---	---	---	46.91	Pt54Ti5W41	
HFC182	Pt30Ti22W48	900/2	---	14.4	---	---	---	2.26	---	---	---	---	---	41.85	---	
HFC181a	Pt30Ti22W48	700/7	Pt30Ti24W46	14.4	14.4	2.54	346.29	2.69	2.69	---	---	---	---	49.87	Pt54Ti5W41	
HFC402	Pt30Ti22W48	700/7	---	14.5	---	---	---	1.92	---	---	---	---	---	35.88	---	
HFC403	Pt40Ti11W49	700/7	---	15.6	---	---	---	1.80	---	---	---	---	---	36.19	---	
HFC404	Pt40Ti40W20	700/7	---	16.9	---	---	---	2.16	---	---	---	---	---	47.06	---	
HFC405	Pt40Ti50W10	700/7	---	17.4	---	---	---	1.46	---	---	---	---	---	32.79	---	
HFC406	Pt60Ti30W10	700/7	---	18.2	---	---	---	1.79	---	---	---	---	---	41.94	---	
HFC407	Pt30Ti22W48	900/2	---	14.5	---	---	---	1.86	---	---	---	---	---	34.70	---	
HFC408	Pt40Ti11W49	900/2	---	15.6	---	---	---	1.65	---	---	---	---	---	33.07	---	

10

表D(その2)

HFC409	Pt40Ti40W20	900/2	---	16.9	---	---	---	1.33	---	---	---	---	---	28.98	---	
HFC410	Pt40Ti50W10	900/2	---	17.4	---	---	---	1.16	---	---	---	---	---	25.90	---	
HFC411	Pt60Ti30W10	900/2	---	18.2	---	---	---	1.34	---	---	---	---	---	31.50	---	
HFC414	Pt40Ti40W20	700/7	---	16.9	---	---	---	2.04	---	---	---	---	---	44.34	---	
HFC415	Pt40Ti40W20	600/7	---	16.9	---	---	---	2.10	---	---	---	---	---	45.78	---	
HFC416	Pt40Ti40W20	700/12	---	16.9	---	---	---	1.97	---	---	---	---	---	42.87	---	
HFC417	Pt40Ti40W20	700/12	---	16.9	---	---	---	1.91	---	---	---	---	---	41.69	---	
HFC418	Pt40Ti40W20	700/12	---	16.9	---	---	---	1.91	---	---	---	---	---	41.62	---	
HFC736	Pt30Ti22W48	950/10	---	14.4	---	---	---	1.78	---	2.35	1.74	2.34	1.70	32.99	Pt58Ti1W41	
HFC740	Pt30Ti22W48	950/2	---	14.4	---	---	---	2.45	---	2.50	2.45	2.49	2.40	45.54	Pt65Ti2W33	
HFC744	Pt30Ti22W48	900/10	---	14.4	---	---	---	1.70	---	2.34	1.70	2.33	1.66	31.50	Pt60Ti4W36	
HFC748	Pt30Ti22W48	900/2	Pt35Ti25W40	14.4	---	---	---	1.82	---	2.38	1.86	2.37	1.82	33.76	Pt60Ti2W38	
HFC752	Pt30Ti22W48	800/10	---	14.4	---	---	---	2.45	---	2.50	2.45	2.50	2.45	45.54	Pt55Ti14W31	
HFC756	Pt30Ti22W48	800/2	---	14.4	---	---	---	2.51	---	2.51	2.51	2.51	2.51	46.60	Pt54Ti13W33	
HFC760	Pt30Ti22W48	700/10	---	14.4	---	---	---	2.63	---	2.53	2.63	2.53	2.63	48.79	Pt44Ti14W42	
HFC764	Pt30Ti22W48	700/2	---	14.4	---	---	---	2.29	---	2.47	2.29	2.47	2.29	42.50	Pt46Ti14W40	
HFC768	Pt30Ti22W48	600/10	---	14.4	---	---	---	1.82	---	2.37	1.82	2.37	1.82	33.76	Pt50Ti13W37	
HFC772	Pt30Ti22W48	600/2	---	14.4	---	---	---	2.29	---	2.47	2.29	2.47	2.29	42.50	Pt50Ti14W36	
HFC1235	Pt40Ti40W20	700/7	Pt41Ti36W23	16.9	---	---	---	2.33	---	2.47	2.30	2.46	2.22	50.67	Pt59Ti25W16	
HFC1236	Pt35Ti40W25	700/7	Pt38Ti35W27	16.2	---	---	---	2.77	---	2.54	2.71	2.53	2.63	57.86	Pt54Ti27W19	
HFC1237	Pt40Ti35W25	700/7	---	16.6	---	---	---	2.22	---	2.44	2.16	2.43	2.10	47.54	---	
HFC1238	Pt35Ti45W20	700/7	---	16.5	---	---	---	2.24	---	2.45	2.19	2.44	2.16	47.63	---	
HFC1239	Pt45Ti40W15	700/7	---	17.4	---	---	---	2.11	---	2.42	2.05	2.41	1.98	47.29	---	
HFC1240	Pt35Ti35W30	700/7	---	16.0	---	---	---	1.98	---	2.40	1.94	2.39	1.91	40.82	---	
HFC1241	Pt30Ti45W25	700/7	---	15.7	---	---	---	2.14	---	2.42	2.05	2.42	2.05	43.33	---	
HFC1242	Pt45Ti30W25	700/7	---	17.0	---	---	---	2.03	---	2.41	2.00	2.40	1.97	44.37	---	
HFC1243	Pt45Ti35W20	700/7	Pt46Ti31W23	17.2	---	---	---	2.44	---	2.48	2.36	2.48	2.32	53.93	Pt64Ti24W12	
HFC1244	Pt40Ti45W15	700/7	---	17.1	---	---	---	2.25	---	2.45	2.21	2.45	2.19	49.73	---	
HFC1245	Pt35Ti50W15	700/7	Pt38Ti44W18	16.8	---	---	---	2.34	---	2.48	2.33	2.48	2.34	50.65	Pt50Ti40W10	
HFC1246	Pt50Ti35W15	700/7	---	17.7	---	---	---	1.94	---	2.39	1.90	2.38	1.87	44.20	---	
HFC1318	Pt45Ti45W10	700/7	Pt48Ti41W10	17.7	---	---	---	2.40	---	2.49	2.38	2.48	2.37	54.67	Pt62Ti31W6	
HFC1319	Pt30Ti40W30	700/7	---	15.4	---	---	---	2.33	---	2.47	2.30	2.46	2.26	46.34	---	
HFC1320	Pt30Ti50W20	700/7	---	16.0	---	---	---	2.46	---	2.50	2.46	2.50	2.47	50.70	---	
HFC1321	Pt40Ti30W30	700/7	Pt41Ti29W30	16.4	---	---	---	2.17	---	2.44	2.12	2.43	2.10	45.75	Pt43Ti42W16	
HFC1322	Pt50Ti40W10	700/7	---	17.9	---	---	---	1.99	---	2.41	1.98	2.41	1.99	45.79	---	
HFC1323	Pt25Ti45W30	700/7	---	14.7	---	---	---	2.27	---	2.46	2.25	2.46	2.23	43.18	---	

20

30

40

表D(その3)

HFC1324	Pt25Ti50W25	700/7	---	15.1	---	---	---	2.02	---	2.41	2.01	2.41	2.00	39.12	---
HFC1325	Pt30Ti35W35	700/7	---	15.2	---	---	---	1.93	---	2.39	1.92	2.39	1.90	37.68	---
HFC1326	Pt35Ti55W10	700/7	---	17.1	---	---	---	2.18	---	2.45	2.17	2.45	2.17	47.89	---
HFC1327	Pt55Ti30W15	700/7	---	17.9	---	---	---	1.80	---	2.36	1.79	2.36	1.77	41.41	---
HFC1328	Pt55Ti35W10	700/7	Pt62Ti29W9	18.1	---	---	---	2.28	---	2.47	2.29	2.47	2.31	53.15	Pt80Ti12W8
HFC1329	Pt25Ti40W35	700/7	---	14.5	---	---	---	1.77	---	2.35	1.75	2.35	1.74	32.97	---
HFC1330	Pt30Ti60W10	700/7	---	16.6	---	---	---	2.03	---	2.42	2.05	2.42	2.06	43.52	---
HFC1331	Pt60Ti30W10	700/7	---	18.2	---	---	---	1.93	---	2.40	1.94	2.40	1.95	45.31	---
HFC1332	Pt25Ti35W40	700/7	---	14.2	---	---	---	1.87	---	2.39	1.89	2.39	1.90	34.04	---
HFC1333	Pt25Ti60W15	700/7	---	15.7	---	---	---	2.03	---	2.41	2.01	2.41	2.00	41.11	---
HFC1334	Pt40Ti50W10	700/7	---	17.4	---	---	---	1.79	---	2.36	1.78	2.36	1.77	40.14	---
HFC1335	Pt50Ti30W20	700/7	---	17.4	---	---	---	2.04	---	2.41	2.00	2.40	1.96	45.89	---
HFC1336	Pt30Ti55W15	700/7	---	16.3	---	---	---	2.21	---	2.46	2.21	2.45	2.19	46.40	---
HFC1337	Pt35Ti30W35	700/7	---	15.7	---	---	---	1.86	---	2.37	1.82	2.36	1.77	37.71	---
HFC1338	Pt25Ti55W20	700/7	Pt30Ti47W23	15.4	---	---	---	2.30	---	2.47	2.29	2.46	2.26	45.55	Pt39Ti42W19
HFC1339	Pt30Ti30W40	700/7	---	14.9	---	---	---	2.09	---	2.43	2.07	2.42	2.05	40.16	---
HFC1340	Pt25Ti30W45	700/7	---	13.9	---	---	---	1.98	---	2.41	1.98	2.40	1.95	35.48	---
HFC1341	Pt25Ti65W10	700/7	Pt31Ti56W13	16.1	---	---	---	2.59	---	2.52	2.54	2.51	2.50	53.62	Pt38Ti53W9
HFC1380	Pt35Ti60W5	700/7	---	17.4	---	---	---	2.20	---	2.44	2.13	2.46	2.23	49.08	---
HFC1381	Pt20Ti60W20	700/7	Pt25Ti50W24	14.5	---	---	---	3.10	---	2.61	3.20	2.59	3.04	57.98	Pt31Ti53W16
HFC1382	Pt30Ti65W5	700/7	Pt33Ti60W7	17.0	---	---	---	2.98	---	2.58	2.96	2.59	3.02	65.17	Pt39Ti55W6
HFC1383	Pt15Ti60W25	700/7	---	12.9	---	---	---	2.57	---	2.53	2.65	2.51	2.50	42.72	---
HFC1384	Pt25Ti70W5	700/7	Pt29Ti65W6	16.4	16.2	2.62	421.56	3.23	3.27	2.62	3.25	2.62	3.23	68.29	Pt29Ti67W4
HFC1385	Pt20Ti70W10	700/7	Pt21Ti65W13	15.3	---	---	---	2.87	---	2.58	2.92	2.56	2.84	56.47	Pt27Ti65W9
HFC1386	Pt15Ti70W15	700/7	---	13.7	---	---	---	2.42	---	2.51	2.50	2.49	2.37	42.76	---
HFC1387	Pt20Ti75W5	700/7	---	15.7	---	---	---	2.07	---	2.43	2.09	2.42	2.05	41.94	---
HFC1389	Pt15Ti65W20	700/7	---	13.3	---	---	---	2.48	---	2.51	2.50	2.51	2.51	42.43	---
HFC1390	Pt15Ti75W10	700/7	---	14.2	---	---	---	2.48	---	2.50	2.46	2.50	2.46	45.29	---
HFC1391	Pt15Ti80W5	700/7	---	14.6	---	---	---	2.55	---	2.52	2.58	2.53	2.61	48.08	---

10

20

【0113】

実施例4—担持された触媒の触媒活性度の評価

表Dに記載し、実施例3によって形成された担持触媒をその活性度を評価するために電気化学的測定を行った。評価のために、担持触媒を当分野で通常使用される回転ディスク電極（RDE）上に塗工した（大表面積Pt/Vulcanカーボン燃料電池電極触媒のCO許容値についての回転ディスク電極測定（Rotating disk electrode measurements on the CO tolerance of a high-surface area Pt/Vulcan carbon fuel cell electrocatalyst）、Schmidtら、Journal of the Electrochemical Society（1999）、146（4）、1296～1304、回転ディスク電極構造を用いる大表面積電極触媒の特性評価（Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration）、Schmidtら、Journal of the Electrochemical Society（1998）、145（7）、2354～2358参照）。回転ディスク電極は、酸素還元に対するその固有の電解質活性度に関して担持触媒を評価するための比較的速く簡単なスクリーニングツールである（例えば燃料電池のカソード反応）。

30

【0114】

回転ディスク電極は、担持触媒とNAFION溶液を含む水性系インクをガラス状カーボンディスク上に付着させることによって調製した。NAFION溶液中の触媒粉体の濃度は、約1mg/mlであった。NAFION溶液は過フッ化イオン交換樹脂、低級脂肪族アルコール、および水を含み、樹脂の濃度は約5質量パーセントであった。NAFION溶液はALDRICHカタログから製品番号27, 470-4として市場で入手可能である。ガラス状カーボン電極は、直径5mmであり、鏡面に研磨した。ガラス状カーボン電極は、例えば、Grove City, PennsylvaniaのPine Instrument Companyから市場で入手可能である。各電極について、10μLの触媒懸濁液をカーボン基板に加え、約60～70℃の温度で乾燥させた。得られるNAFIONと触媒の層は厚さ約0.2μm未満であった。この方法は特定の懸濁液で作られ

40

50

た各電極についてわずかに異なる白金装填を作ったが、変化は10質量パーセント未満であることが測定された。

【0115】

乾燥後、各回転ディスク電極を、室温に保たれた水性0.5M H_2SO_4 電解質溶液を含む電気化学的電池中に浸漬した。測定を行う前に、電解質にアルゴンを約20分間泡立てることによって、電気化学的電池から酸素を除去した。全ての測定は電極を約2000rpmで回転しながら行い、測定された電流密度をガラス状カーボン基板面積または電極上の白金装填のいずれかに対して正規化した。2つの試験グループは担持触媒の活性度をスクリーニングするために実施した。第1試験グループは、電解質のアルゴンパージ中のサイクルボルタンメトリー測定を含んだ。詳細には、第1グループは、

(a) 速度約50mV/sで、OCPから約+0.35Vへ、次いで-0.65Vへ、およびOCPへ戻る2回の連続電位掃引

(b) 速度約200mV/sで、OCPから約+0.35Vへ、次いで-0.65Vへ、およびOCPへ戻る200回の連続電位掃引

(c) 速度約50mV/sで、OCPから約+0.35Vへ、次いで-0.65Vへ、およびOCPへ戻る2回の連続電位掃引を含んだ。

第2試験は、酸素で約15分間パージし、続いて電解質の酸素によるパージを継続しながら酸素還元についての電位掃引試験の実施を含んだ。詳細には、約-0.45Vから+0.35Vへの電位掃引を約5mV/sの速度で行い、電位の関数として触媒の初期活性度を評価し、幾何形状電流密度プロットを作成した。触媒を0.15Vでの拡散補正活性度を比較することによって評価した。前述の全ての試験電圧は水銀/硫酸水銀電極を参照している。また、触媒のないガラス状カーボンRDEの酸素還元測定は、電位の枠内にいかなる適切な活性度も示さなかったことに注目すべきである。

【0116】

上述の担持触媒組成物を上述の方法に従って評価し、その結果を表Dに示した。その中に示した結果から、多数のカーボン担持触媒組成物が、例えばカーボン担持白金標準を超える酸素還元活性を示したことに注目すべきである(例えばHFC181a、760、1235、1236、1243、1244、1245、1318、1320、1328、1341、1380、1381、1382、1384、1385に対応する触媒組成物参照)。

【0117】

評価の結果は本発明の担持触媒が異なる工程温度と時間を用いて製造できることを示している。しかし、特定の触媒組成物を製造する最適パラメータの組を開発するためには多数の繰り返し作業を要することに注目すべきである。また、データによって明らかなことは、活性度が加工条件の変化によって調節できることである。

【0118】

さらに、特定の理論に拘束されなければ、類似の触媒組成物の活性度の相違は、均一性(例えば、本明細書で定義したように、合金は、構成元素が規則性の存在または欠如を示す領域、すなわち、規則的格子内の固溶体領域、またはいくつかのその超構造を有する)、成分原子の平均サイズの変化による格子パラメータの変化、粒子サイズの変化、結晶学的構造/対称性の変化など、いくつかの要因に起因するものと現在考えられている。構造の分岐および対称性の変化はしばしば予測することが困難である。例えば、Pt-Ti系において、白金に加えられたチタンの量が増加すると、得られる合金の格子は面心立方格子(白金100%)から構造的に類似の単純立方格子(Pt_3Ti)に変化することが予測できる。さらにチタンを加えることによって、得られる構造は元の面心立方格子に比べて大きく変化することができる。Pt-W系内において、PtWの組成物での固溶体が報告されたが、面心立方格子に関係のない他の種類の構造も説明された。Pt-Ti-W三元系において、両方の挙動のいくつかの組み合わせが予測できるが、金属半径または電子的特性ならびに正確な合成条件は、何が起こり得るかを的確に予測することを困難にする

。特定の理論に拘束されなければ、白金に対するチタンとタングステンの相対比率が増加すると、固溶体は結晶化することができ（例えば、 Ti/W および Pt は、ある濃度限界またはある特定の合成条件内で、不規則に混じり合うことができる）、この固溶体の外部に規則性相が徐々に結晶化（例えば、 $Pt(Ti, W)$ ）して単に固溶体に戻り（不規則性合金）、式 $PtTiW$ （例えば、 $Pt_{35}Ti_{35}W_{30}$ ）に達すると再び規則性相に戻ることができる。

【0119】

対称性の変化（例えば、面心立方格子から単純立方格子への変化に伴って）は、X線回折パターンを大きく変化させる。これらの変化は、それぞれの金属構成成分のサイズの変化を暗示することができる、もっと僅かな格子パラメータの変化にも伴う。例えば、白金、チタン、およびタングステンの12配位金属半径は、それぞれ1.39 Å、1.46 Å、1.41 Åであり、1個の金属が他の金属で置換されると、平均金属半径、したがって観察される格子パラメータはそれに応じて収縮または拡大することが予測できる。したがって、平均半径は化学量論の関数として格子変化の指標として用いることができ、または代わりに、観察された格子パラメータに基づく化学量論の指標として用いることができる。しかし、平均半径は一般則として有用であるが、局部的規則性、原子間の大きなサイズ格差、対称性の顕著な変化、および他の要因によって予測と一致しない値が生じるので、実験結果は一般論における一致だけを期待すべきであることに留意すべきである。場合によって、替りの金属半径を使用することが有益である。それらの1つの代替半径の概念は、純粋な金属の替りに Pt_3Ti または $Pt_{50}W_{50}$ などの既知の結晶学的規則性Pt系合金（両方の場合とも立方対称性は維持される）を用いて金属半径を近似する。この場合、上記の白金の許容された12配位金属半径と共に規則性金属合金の格子パラメータを用いることを除いて、同じ最密充填幾何形状の議論が当てはまる。これらの概念を用いれば、チタンとタングステンの有効半径は、それぞれ1.36 Åおよび1.395 Åである。

【0120】

いくつかの前述の担持触媒についてのXRD分析の解釈を以下に記載する。XRD分析の解釈は主観的なものであり、したがって、以下の結論によって制限されない。

【0121】

$Pt_{30}Ti_{22}W_{48}$ （HFC181および182、実際は $Pt_{30}Ti_{24}W_{46}$ ）：目標および実際の化学量論に基づいて予測された平均半径の変化は、白金に対して約0.2%の減少であった。HFC181のXRD測定は、白金に比べて非常に僅かな減少（-0.1%）であったが、小レベルの非合金化チタン金属およびタングステン金属が存在した。HFC182のXRD測定は、白金に比べて僅かな増加（+0.6%）を示した。不純物レベルは確立が困難であるがピーク形状の不規則性はそれらが存在し得ることを示した。いずれのサンプルにも明確な規則性は見られない。

【0122】

$Pt_{25}Ti_{70}W_5$ （HFC1384、実際は $Pt_{29}Ti_{65}W_6$ ）：実際の化学量論に基づいて予測された平均半径の変化は、白金に対して1.3%の減少であった。HFC1384のXRD測定は、白金に比べて実際に移動のないことを示した。しかし、 TiO_2 （アナターゼ構造）も存在した。電気化学的測定の前後に行ったXRD測定は変化がなかったことに注目すべきである。

【0123】

前述のことから、特定の触媒組成物について、その特定の組成物の最高の活性度を形成するためには、最適条件を決定することが好ましい。実際に、ある触媒組成物について、異なる構造的特性は、「良好な」触媒として正確に記述されるものを定義することができる。これらの特性は、組成物の相違（格子パラメータの観点から）、結晶性、結晶学的規則性、および／または粒子サイズの相違を含むことができる。これらの特性は、必ずしも予測可能ではなく、出発材料、合成方法、合成温度および組成物の間の複雑な相互作用に依存する。例えば、触媒合金の合成に使用する出発材料は、合成された触媒合金の活性度に役割を果たす。詳細には、金属硝酸塩溶液以外の何かを用いて金属原子を供給し、異な

10

20

30

40

50

る活性度にすることができる。さらに、代替のPt源を用いることができる。雰囲気、時間、温度等の凍結乾燥および熱処理パラメータも最適化を必要とするであろう。この最適化は、組成物に依存するであろう。さらに、この最適化は競合現象のバランスをとることを含み得る。例えば、熱処理温度の上昇は、一般に金属塩の金属への還元を改善し、典型的に活性度を高めることが知られているが、触媒合金粒子のサイズを増加させ、表面積を減少させる傾向があり、これは電極触媒活性度を低下させる。

【0124】

上述の説明は例示のためであり制限するものではないことを理解すべきである。当業者であれば、上述の説明を読み取ることによって多くの実施形態が明らかになるだろう。したがって、本発明の範囲は上述の説明によってではなく、請求項およびそれらの請求項が含まれる等価の範囲全てを参照して決定されるべきである。

10

【0125】

本発明またはその実施形態の元素を導入するとき、冠詞「a」、「an」、「the」および「said」は1種または複数種の元素があることを意味する。用語「comprising」、「including」、および「having」は包含的であり記載した元素以外の追加の元素が存在し得ることを意味する。

【0126】

端点による数字の範囲の列挙は、その範囲内に包含される全ての数字を含む。例えば、1～5で記述される範囲は1、1.6、2、2.8、3、3.2、4、4.75、および5を含む。

20

【図面の簡単な説明】

【0127】

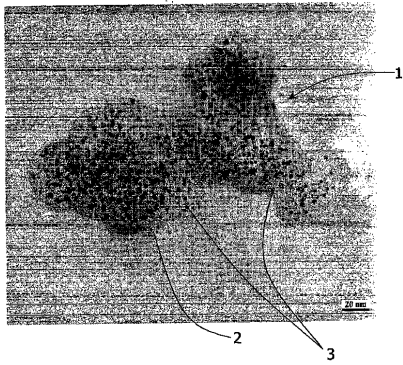
【図1】本発明に係る、触媒ナノ粒子が表面に付着しているカーボン担体のTEM像写真である。

【図2】燃料電池の膜を示す、構造展開模式図である。

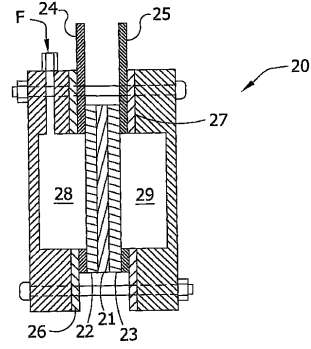
【図3】図2の組み立てられた燃料電池を示す断面図である。

【図4】本発明に係る、個別にアドレス可能な電極上に付着された薄膜触媒組成物を含む電極アレイの写真である。

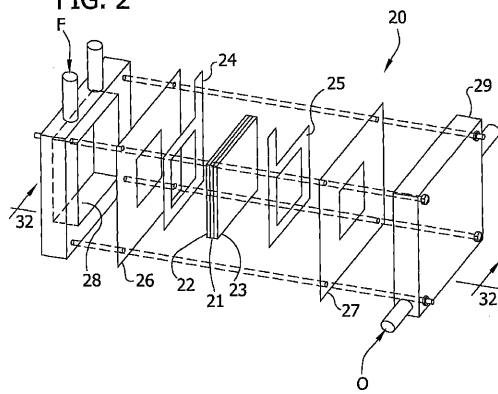
【図 1】
FIG. 1



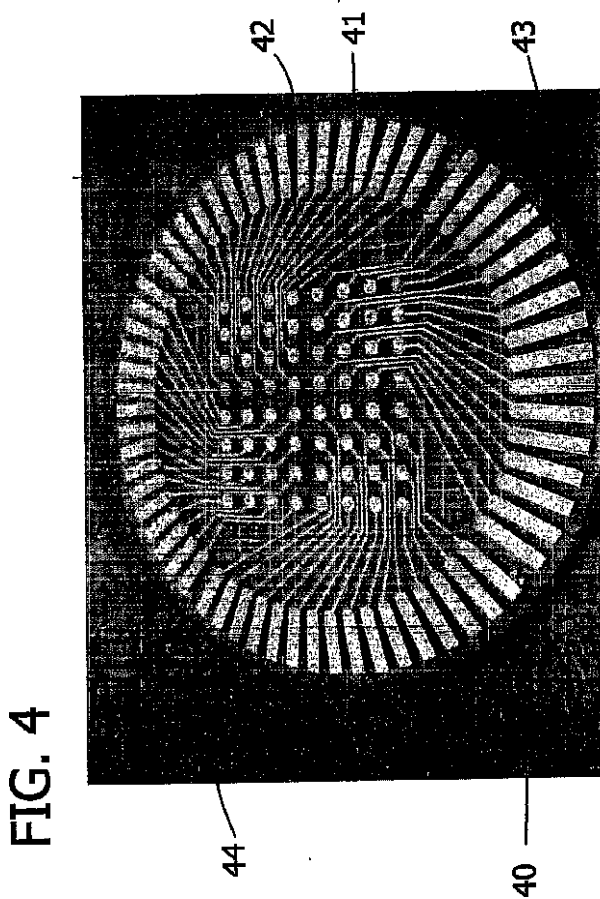
【図 3】
FIG. 3



【図 2】
FIG. 2



【図 4】



フロントページの続き

(73)特許権者 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(74)代理人 100094318

弁理士 山田 行一

(74)代理人 100123995

弁理士 野田 雅一

(72)発明者 ファン, クン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フレモント, クインタナ ウェイ 1178

(72)発明者 ストラッサー, ペーター

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, マウンテン ヴュー, マリポサ アヴェニュー 551

(72)発明者 ゴラー, アレクサンダー

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン ノゼ, ミル リヴァー レーン 455

(72)発明者 デヴェンニー, マーチン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, マウンテン ヴュー, ボニタ アヴェニュー 1311

(72)発明者 ヒ, ティン

アメリカ合衆国, オハイオ州, ダブリン, ノーン ストリート 5794

(72)発明者 小柳 洋之

日本国埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 ジアクィンタ, ダニエル, エム.

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, マウンテン ヴュー ジャスミン コート 149

(72)発明者 浦田 健多

日本国埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 福田 博一

日本国埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 チョンドラウンディス, コンスタンチノス

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーヴェール, ファーロッチ アヴェニュー 542 アpartment ナンバー3

(72)発明者 センダック, ケイス, ジェムス

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サンタ クララ, セントラル エクスプレスウェイ 3100 サイミックス テクノロジーズ, インコーポレイテッド内

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特表2002-532833 (JP, A)

特開2001-357857 (JP, A)

特開2002-343403 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/90

H01M 4/92

H01M 8/02

H01M 8/10