

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2016-500560
(P2016-500560A)

(43) 公表日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 31/28 (2006. 01)	B O 1 J 31/28 M	4 G 1 6 9
H O 1 M 4/88 (2006. 01)	H O 1 M 4/88 Z	5 H O 1 8
H O 1 M 4/90 (2006. 01)	H O 1 M 4/90 X	5 H O 2 6
H O 1 M 8/10 (2016. 01)	H O 1 M 4/90 Y	
	H O 1 M 8/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-537000 (P2015-537000)	(71) 出願人 503128320
(86) (22) 出願日 平成25年10月15日 (2013. 10. 15)	エスティーシー. ユーエヌエム
(85) 翻訳文提出日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)	S T C. U N M
(86) 国際出願番号 PCT/US2013/064980	アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 1
(87) 国際公開番号 W02014/062639	0 6, アルバカーキ, ユニバーシティ
(87) 国際公開日 平成26年4月24日 (2014. 4. 24)	ブルバード サウスイースト 8 0 1
(31) 優先権主張番号 61/713, 717	, スイート 1 0 1
(32) 優先日 平成24年10月15日 (2012. 10. 15)	(74) 代理人 100079980
(33) 優先権主張国 米国 (US)	弁理士 飯田 伸行
	(74) 代理人 100167139
	弁理士 飯田 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱分解多重錯体化合物系 O R R 用 P G M 触媒

(57) 【要約】

【構成】 本発明は新規な触媒作用物質、および犠牲的な担体を利用し、かつ炭素源および窒素源としてコストの低い活性ポリマーおよび入手が容易な金属前駆体を使用して M-N-C 触媒作用物質を製造する方法を提供するものである。

【選択図】 図 5

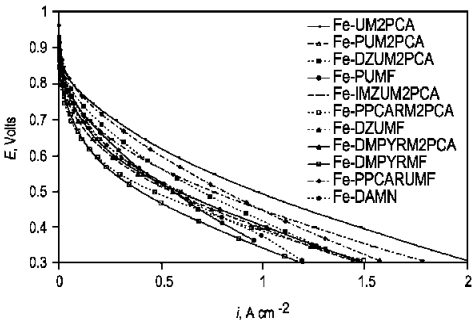


FIG. 5

【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、

反応性ポリマー前駆体を現場重合し、電気触媒作用物質前駆体が分散している反応性ポリマーで被覆された犠牲的なテンプレートを製造するのに好適な条件下において前記の犠牲的なテンプレート粒子に前記反応性ポリマー前駆体および金属前駆体の混合物をテンプレート処理し、

前記の分散している前駆体を熱処理し、そして

前記の犠牲的なテンプレート粒子を除去して、分散度の高い自己担持形の高表面積電気触媒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。

10

【請求項 2】

前記反応性ポリマーがメラミン、カルボアルデヒド、カルバミド、およびこれらの複合体からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応性ポリマー前駆体がメラミン (M)、ホルムアルデヒド (F)、尿素 (U)、イミダゾリジニル尿素 (IMDZU)、ジアゾリジニル尿素 (DAZU)、ピロール-2-カルボキサルデヒド (2-PCA) およびこれらの複合体からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属前駆体が鉄の前駆体である請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記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 6】

前記の分散している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 7】

現場重合を可能にするのに好適な条件が酸の添加からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記酸が H_2SO_4 である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

熱処理が $750^\circ C$ 以上 $\sim 900^\circ C$ 未満の温度で行う第 1 熱分解である請求項 4 に記載の方法。

30

【請求項 10】

さらに第 2 熱分解からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記電気触媒作用物質前駆体が分散している反応性ポリマーで被覆された前記の犠牲的なテンプレートをボールミル処理して、熱分解前に微粉末を生成する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

複数の高度に分散した活性金属サイト、およびメラミン、カルバルデヒド、カルバミド、およびこれらの複合体から生成したポリマーから誘導した相当量の炭素分および窒素分からなることを特徴とする未担持触媒作用物質。

40

【請求項 13】

前記の未担持触媒作用物質の表面積が少なくとも $300 m^2 g^{-1}$ である請求項 12 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 14】

前記反応性ポリマー前駆体がメラミン (M)、ホルムアルデヒド (F)、尿素 (U)、イミダゾリジニル尿素 (IMDZU)、ジアゾリジニル尿素 (DAZU)、およびピロール-2-カルボキサルデヒド (2-PCA) およびこれらの複合体からなる群から選択される請求項 12 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 15】

50

前記金属前駆体が鉄の前駆体である請求項 1 2 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 1 6】

前記金属前駆体が硝酸鉄である請求項 1 2 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 1 7】

複数の高度に分散した活性金属サイト、およびメラミン、カルバルデヒド、カルバミド、およびこれらの複合体から生成したポリマーから誘導した相当量の炭素分および窒素分からなる未担持触媒作用物質において、

犠牲的なテンプレート粒子を用意し、

同時に、反応性ポリマー前駆体を現場重合し、電気触媒作用物質前駆体が分散している反応性ポリマーで被覆された犠牲的なテンプレートを製造するのに好適な条件下において前記の犠牲的なテンプレート粒子に前記反応性ポリマー前駆体および金属前駆体の混合物をテンプレート処理し、

前記の分散している前駆体を熱処理し、そして

前記の犠牲的なテンプレート粒子を除去して、分散度の高い自立型の高表面積電気触媒作用物質を生成することによって生成したことを特徴とする未担持触媒作用物質。

【請求項 1 8】

前記電気触媒作用物質前駆体が分散している反応性ポリマーで被覆された前記の犠牲的なテンプレートをボールミル処理して、熱処理前に微粉末を生成した請求項 1 7 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 1 9】

前記反応性ポリマー前駆体がメラミン (M)、ホルムアルデヒド (F)、尿素 (U)、イミダゾリジニル尿素 (IMDZU)、ジアゾリジニル尿素 (DAZU)、ピロール 2-カルボキサルデヒド (2-PCA) およびこれらの複合体からなる群から選択される請求項 1 7 に記載の未担持触媒作用物質。

【請求項 2 0】

前記未担持触媒作用物質の表面積が少なくとも $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である請求項 1 7 に記載の未担持触媒作用物質。

【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、2012 年 10 月 15 日に提出された米国仮出願第 61/713,717 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。

【技術分野】

【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 (DMFCs) 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 (external sources) に供給する。

【0004】

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 (proton exchange membrane fuel cells) 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

10

20

30

40

50

(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。

【0005】

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

【0006】

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(are supported)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(supporting substrate)への析出および担持された前駆体(precursor)の熱分解を含む。

【0007】

金属/窒素/炭素(M-N-C)触媒の場合、燃料電池膜電極装置(MEA)、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。金属相は金属、酸素、炭化物、窒化物、およびこれら混合物を含む。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(バルク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。

20

30

【発明の概要】

【0008】

本発明は、コストが低く、入手しやすい前駆体を使用する犠牲的な担体(sacrificial support)上における多重錯体化合物の現場重合に基づく新規な非白金族金属(PGM)触媒作用物質の製造方法に関する。

40

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明方法に使用するのに好適な例示ポリマーの化学構造を示す概略図である。

【図2】 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-ポリマーミン-ホルムアルデヒド(触媒担持: $600 \mu g \cdot cm^{-2}$ 、1200RPM、 $5 mVs^{-1}$)のRDEデータを示す図である。

【図3】 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-ポリ尿素-メラミン-ピロール-2-カルボキサルデヒド(触媒担持: $600 \mu g \cdot cm^{-2}$ 、1200RPM、 $5 mVs^{-1}$)のRDEデータを示す図である。

【図4】 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-

50

ポリージメチルテトラヒドロピリミドン-メラミン-ホルムアルデヒド（触媒担持： $600 \mu\text{g cm}^{-2}$ 、 1200 RPM 、 5 mV s^{-1} ）のRDEデータを示す図である。

【図5】本発明方法を使用して製造した代表的な触媒の酸素還元反応性能を示す図である。

【図6】本発明方法を使用して製造した代表的な触媒の酸素還元反応性能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の一つの実施態様は、新規な触媒/触媒作用物質およびこれらの製造方法を提供するものである。本発明の全体的な実施態様は、犠牲的な担体上で複数の反応性ポリマー前駆体を現場重合し、テンプレート処理してから、担持されたポリマーを熱分解し、最後に犠牲的な担体を除去することからなる非PGM触媒の生成方法を提供するものである。各種の実施態様においては、重合はテンプレート処理工程の前に、あるいはこの工程と同時に行うことができる。本発明の開示で使用する“現場重合（*in-situ polymerization*）”とは、反応体が犠牲的な担体上に暴露され、従ってテンプレート処理される状態で重合反応が生じることを意味する。以下に詳しく説明するように、一部の実施態様では、犠牲的な担体へ暴露(exposure)する前に重合を開始する（多工程合成）が、この重合は暴露後も続く。他の実施態様（単工程合成）では、犠牲的な担体へ暴露した後にのみ重合を開始する。

【0011】

一つの実施態様では、本発明方法に使用する反応性ポリマーは、最終的な触媒作用物質において炭素源および窒素源として作用するメラミンポリマー前駆体、カルバルデヒドポリマー前駆体および/またはカルバミド（MCC）ポリマー前駆体からなるポリマーである。本明細書に記載する各種実施態様では、本発明方法に使用するのに好適な例示的なMCC前駆体としてはメラミン（M）、ホルムアルデヒド（F）、尿素（U）、イミダゾリジニル尿素（IMDZU）、ジアゾリジニル尿素（DAZU）、およびピロール-2-カルボキサルデヒド（2-PCA）やこれらを組み合わせたもの（複合体）が挙げられる。図1に、これらポリマーの化学構造を示す。他の好適な物質としては尿素、メラミンおよびアルデヒドの各種組み合わせがある。言うまでもなく、当業者ならば、MCCポリマー前駆体を得るために使用できる各種化学物質および出発物質について知悉しているはずである。例えば、アラントインはジアゾリジニル尿素およびイミダゾリジニル尿素的の両者を合成するために使用できる出発物質である。同様に、ジメチルホルムアミドおよびピロールは結合するとピロール-2-カルボキサルデヒドになる。即ち、本発明は本明細書に記載する合成条件下において、あるいは本明細書に記載する結果を得るために好適な条件下において、MCCポリマー前駆体またはMCCポリマーを製造するために使用できる物質を包摂するものである。

【0012】

本発明は高圧/高温合成方法を使用して、メラミンおよびホルムアルデヒドから担持触媒作用物質を製造するものであるが、本発明は合成時に使用される物質へのダメージの恐れが少ない、未担持触媒作用物質の簡単でコストの低い製造方法を提供することができる。さらに、後で示す実施例において各種の物質によって実証されるように、本発明方法は広い範囲の反応性ポリマーに使用するのが好ましい。

【0013】

簡潔簡明を期すために、本明細書で使用する用語“触媒”は例えば、触媒活性(catalytic activity)をもつ燃料電池に使用するのに好適な最終製品を示す用語であることを指摘しておく。触媒としては、複数タイプの物質であって、そのうちの一部分がそれ自体触媒活性をもたない（例えば担持物質）物質を挙げることができる。また、用語“触媒作用物質”は、それ自体が触媒活性をもつか、あるいは触媒の一部として触媒活性をもつ任意の物質を指す用語である。

【0014】

本発明は、本明細書に記載する触媒作用物質の単工程合成方法または多工程合成方法を提供するものである。例示的な単工程合成方法（即ちワンポット合成方法）では、一種か複数の金属前駆体および一種か複数の反応性ポリマー前駆体の混合物を同時に犠牲的な担体に注入し、重合する。生成物を次に熱分解した後、最終的に犠牲的な担体を除去する。重合が現場重合であるため、生成するポリマーが何らかの細孔、凹部（dimple）、凸条部（ridge）などを有する三次元構造の犠牲的な担持体に完全に注入する。得られる犠牲的な担体の正確なネガによって、高度に複雑な構造を形成することができ、これら構造は高濃度の金属活性サイトで装飾された、例えば非常に大きな表面積（これについては犠牲的な担体の形状によって判断できる）をもつ構造である。

【0015】

なお一般的には、同時重合/テンプレート処理(simultaneous polymerization and templating)に好適な条件は、使用するために選択した具体的な物質に依存するものであるが、ワンポット合成方法の一つの一般的な例では、尿素前駆体、メラミン前駆体、アルデヒド前駆体などのポリマー前駆体を好適な溶剤中で混合した後に、鉄前駆体および犠牲的な担体を添加する。次に、酸/塩基機構によって重合を実施できる。溶剤が蒸発した後、生成した粉末を空气中温度 $T = 150 \sim 300^\circ\text{C}$ で硬化処理する。次に、不活性/還元または反応性雰囲気中温度 $T = 800 \sim 1100^\circ\text{C}$ で乾燥粉末を熱処理してから、犠牲的な担体が可溶性媒体によって犠牲的な担体を除去する。一部の実施態様では、重合後、犠牲的な担体およびテンプレート処理ポリマー/金属活性サイト前駆体をボールミル処理し、粒子を微粉に粉砕する。

【0016】

一つの例示的な多工程方法の場合、一種か複数の反応性ポリマー前駆体をまず混合し、重合を開始する。重合しているポリマー前駆体および金属前駆体を次に好適な条件下において犠牲的な担持体に導入して、犠牲的な担体上および担体内においてポリマー前駆体および金属前駆体をテンプレート処理する。ワンポット合成方法に関して上記したように方法を続行し、熱処理を行ってから、犠牲的な担体を除去する。

【0017】

犠牲的な担体へ暴露する前に（多工程）、あるいは暴露後にのみ（単工程）重合を開始するかどうかに関係なく、本発明方法では犠牲的な担体の周りにポリマーを現場重合する。なお、場合にもよるが、現場重合では重合した前駆体と犠牲的な担体との間に異なる表面反応が生じる。これは、非重合前駆体が異なる担体湿潤性および異なる粘度をもつからである。例えば、親水性前駆体の場合、ヒドロキシル被覆担体粒子にこれを被覆処理できるため、前駆体の重合後に担体粒子の被覆がより完全になる。対照的に、疎水性前駆体と親水性前駆体の混合物の場合には、担体の被覆が非連続になるため、担体とポリマーとの間にギャップが生じる。これらギャップは熱分解後に細孔になるため、生成する触媒の細孔構造が異なることになる。このように、現場重合を使用し、前駆体と担体との間に目的の接触の均質性および性質を得ることができる物質を特異的に選択することによって、本発明方法では単なる機械的な混合では実現できない最終製品の形態を微妙に調整できる。

【0018】

なお、犠牲的な担体それ自体は同時に合成、注入してもよく、あるいは犠牲的な担体をまず始めに合成して（あるいは得て）から目的のポリマーおよび金属前駆体を注入してもよい。次に不活性な(in an inert)雰囲気 (N_2 、Ar、He など) か反応性の(reactive) 雰囲気 (NH_3 、アセトニトリルなど) 中において、注入された犠牲的な担体を熱処理（熱分解など）する。

【0019】

一つの実施態様では、犠牲的な担体に反応性ポリマー前駆体および鉄前駆体を注入して鉄含有触媒作用物質を得る。合成前の金属前駆体/反応性ポリマー前駆体比は目的に応じて設定すればよい。具体的な実施例では、触媒作用物質を生成するさいの金属前駆体/ポリマー前駆体比は $1 : 4 \sim 1 : 12$ 、より具体的には $1 : 6 \sim 1 : 10$ 、さらに具体的には $1 : 8$ であればよい。

【0020】

好適な鉄前駆体を例示すると、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄、塩化鉄などであるが、これらに限定されない。なお、鉄の代わりにCe、Cr、Cu、Mo、Ni、Ru、Ta、Ti、V、W、Zrなどの他の遷移金属も使用可能であり、これら金属の前駆体を使用するだけでよい。遷移金属前駆体を例示すると、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、硝酸ジルコニウムなどであるが、これらに限定されない。さらに、一部の実施態様では、本発明方法に多金属触媒を得るために2種かそれ以上の金属の前駆体を利用することができる。

【0021】

言うまでもなく、合成時に犠牲的な担体を処理する高温を考えるなら、使用する具体的な合成条件下において触媒作用物質に対して非反応性である犠牲的な担体を選択することが重要である。従って、犠牲的な担体としてはシリカが好ましいが、他の好適な担体物質も使用可能である。他の好適な犠牲的な担体を例示すると、ゼオライト、アルミナなどであるが、これらに限定されない。担持体は球体、粒子の形状を取ることができ、また他の二次元または三次元の規則的な形状、不規則な形状や不定形の形状を取ることができる。これら球体、粒子やその他の形状については単分散サイズでもよく、あるいは不規則サイズでもよい。またこれら球体、粒子やその他の形状は細孔(pores)を有していてもよく、あるいは有していなくてもよく、このような細孔についてはサイズおよび形状が同じでもよく、異なってもよい。

【0022】

なお、シリカ粒子のサイズおよび形状については、電気触媒物質内の空隙の目的の形状およびサイズに従って選択すればよい。即ち、シリカ粒子の具体的な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を製造することが可能になる。例えば、シリカ粒子が球体の場合には、電気触媒は複数の球状空隙を含むことになる。当業者ならば、複数の白金-ルテニウム合金球体からなる電気触媒Pt-Ruブラックについて知悉しているはずである。上記方法でシリカ球体を使用して形成した電気触媒はPt-Ruブラックのネガ像のように見える。即ち、Pt-Ruブラック内に空隙として存在する空間は金属電気触媒で充填され、Pt-Ruブラック内に金属電気触媒として存在する空間は空隙である。

【0023】

上記したように、一部の実施態様では、任意の直径のシリカ球体を使用することができる。一部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~1000nmのシリカ粒子を使用することができ、他の好ましい実施態様では、代表長さが1mm~10mmのシリカ粒子を使用することができる。さらに、テンプレート処理合成方法では、メソ細孔シリカを使用することができ、この場合のテンプレート処理で触媒物質のメソ細孔をインターカレーション処理すると、細孔度が2~20nmの範囲にある自己担持形(self-supported)電気触媒が得られる。一つの具体的な実施態様の場合、シリカテンプレートはCaboasil無定形フェームドシリカ(325m²/g)である。上述したように、球体は電気触媒を形成するためのテンプレートとして働くため、平均径が20nmのシリカ粒子を使用する一つの実施態様の場合、電気触媒中の球状空隙は一般にほぼ20nmの直径をもつことになる。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、実際にこのような粒子を使用することができる。あるいはシリカ粒子の公知形成方法を利用して、目的の形状および/またはサイズの粒子を得てもよい。

【0024】

既に説明したように、犠牲的な担体に反応性ポリマー前駆体および金属前駆体を重合、テンプレート処理した後、N₂、ArまたはHe等の不活性雰囲気中か、あるいはNH₃またはアセトニトリルなどの反応性雰囲気中で熱処理を行う。一般的に、注入物質が窒素分に富む場合には不活性雰囲気を使用する。これは、不活性雰囲気を使用すると、Fe(

10

20

30

40

50

または他の金属) N 4 中心をもつ活性サイト数が増えるからである。なお、注入物質が炭素分に富む一方、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のが望ましい。これは、窒素分に富む雰囲気を使用すると、Fe (または他の金属) N 4 中心が産生するからである。後述の実験の項で詳しく説明するように、一部の好ましい実施態様では、本発明の物質は反応性雰囲気中で熱処理を行う。

【0025】

一部の実施態様の場合、特に熱処理を一回だけ行う実施態様の場合、熱処理の最適な温度は例えば500℃~1100℃である。一部の実施態様では、熱処理温度は好ましくは750℃~900℃、より好ましくは775℃~825℃である。また、一部の実施態様では、ほぼ800℃の熱処理が好ましい。実験データによれば、この温度においてある特定の物質に対して高い触媒活性量を示す触媒が得られるからである(実験の項を参照)。

10

【0026】

熱処理後、好適な手段を使用して犠牲的な担体を除去する。例えば、化学的エッチング処理によって犠牲的な担体を除去することができる。好適なエッチャントの例を挙げると、NaOH、KOH、HFなどである。一部の実施態様では、KOHを使用するのが好ましい。すべての金属および金属酸化物を触媒中に残すことができるからである。触媒活性を示す種を使用する場合には、実際にはKOHを使用するのが好ましく、触媒活性が向上する。あるいは、一部の実施態様の場合、HFが好ましい。これは攻撃性が非常に強く、触媒の表面から毒性のある種を除去できるからである。当業者ならば、形成すべき具体的な触媒作用物質の具体的な必要条件に基づいて目的のエッチャン(etchants)を選択できるはずである。

20

【0027】

一部の実施態様では、熱処理工程を複数回行うことができる。この方法では、ポリマー前駆体および金属前駆体を犠牲的な担体において重合、テンプレート処理してから(ワンポット方法または多工程方法のいずれかとして)、次に熱分解などの第1熱処理工程を行い、未反応鉄分に富む中間体を得る。次にこの中間体を使用して第2熱分解処理などの第2熱処理工程を行い、活性サイトを新たに形成する。第2熱処理後に、既に説明したような化学的エッチングやその他の好適な手段を使用して犠牲的な担体を除去する。

【0028】

2つの個別に行う熱処理工程を利用する実施態様の場合、異なる条件下で、例えば異なる温度においておよび/または異なる時間これらの異なる熱処理工程を行うことが望ましい。例えば、第1熱処理工程については800℃などのより高い温度で1時間行い、そして第2熱処理工程については、800~1000℃の温度で10分間~1時間行えばよい。

30

【0029】

なお、用途にもよるが、単金属触媒については、従来の白金系触媒または白金合金系触媒を置換できるほど十分に安定性がなく、あるいは活性がないことがある。従って、既に説明したように、本発明の方法では複数の金属の前駆体を利用して、目的の安定性および/または活性を得ている。

【0030】

なお、本発明の方法によると、高度に複雑な形態学的構造をもつ触媒作用物質を製造することができ、この構造が触媒反応にきわめて望ましい広い表面積を確保するものである。各種の実施態様の場合、本発明の触媒作用物質の表面積は少なくとも100m²g⁻¹、少なくとも150m²g⁻¹、少なくとも200m²g⁻¹、少なくとも250m²g⁻¹または少なくとも300m²g⁻¹になる。

40

【0031】

一部の実施態様の場合、例えばバッチ方式を利用して多量の触媒を製造することが望ましい。この点で、本発明はさらに本発明触媒の大規模製造方法を提供するものである。一つの実施態様によれば、本発明は、犠牲的な担体を使用する方法に噴霧熱分解を併用して自己担持形触媒を製造する方法を提供するものである。この方法では、噴霧分解を連続方

50

法で行う一方、犠牲的な担体を使用する方法をバッチ方式で行う。一つの例示的な方法では、本明細書に示すポリマー前駆体物質および金属前駆体物質をシリカ担体と混合し、噴霧処理し、管状炉で乾燥する。得られた粉末をフィルターで回収し、次に熱処理し、最後にHFまたはKOH浸出処理などによって犠牲的な担体を除去する。

【0032】

言うまでもなく、セミバッチ方式または連続方式でも本発明触媒は製造可能である。例えば、出発原料すべてを長いネジ式供給機に供給し、前駆体を混合する一方で、これらを加熱し、前進させると、原料を一端に連続的に送り込み、そして完成した前駆体/担体混合物を他端から吐き出すことができる。

【0033】

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好適であり、本明細書に記載する触媒に限定されない。

【0034】

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た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、触媒、または、一つの触媒という表現は複数の触媒を含むものとするなどである。

【0035】

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。

【0036】

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で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に組み込む権利を有するものである。

【0037】

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(reduction)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】

【0038】

I. 多工程方法

【0039】

Fe-イミダゾリジニル-尿素-メラミン-ホルムアルデヒド (Fe-IMDZU-M-F) 触媒の合成および分析

【0040】

Fe-イミダゾリジニル-尿素-メラミン-ホルムアルデヒド (Fe-IMDZU-M-F) 触媒を2工程方法で製造した。

【0041】

イミダゾリジニル尿素20gを水200mlに溶解した。溶液の温度を80℃まで上げた。溶液にメラミン12gを添加し、ホルムアルデヒド40mlを添加した。30分後、1M KOH1mlを溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃H₂SO₄2.5mlを加え、前駆体を重合した。ホットプレート上T=145℃で混合物を乾燥した。乾燥した粉末をT=185℃で48時間硬化処理した。

10

【0042】

フュームドシリカ (Cab-O-SilTM EH-5、表面積：~400m²g⁻¹) 10gおよび硝酸鉄2.75gを使用して得られたポリマー25gをボールミル処理した。固形物をボールミルで粉碎し、微粉末を得てから、これを熱処理 (HT) した。HTの条件は流量100cc min⁻¹のUHP N₂雰囲気、HT温度850℃、HT加熱速度10℃min⁻¹、HT時間1時間であった。室温において24時間25重量% HF溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH=6になるまで粉末をDI水で洗浄し、T=85℃において一晩乾燥した。

20

【0043】

Fe-ジアゾリジニル-尿素-メラミン-ホルムアルデヒド (Fe-DAZU-M-F) 触媒の合成および分析

【0044】

Fe-ジアゾリジニル-尿素-メラミン-ホルムアルデヒド (Fe-DAZU-M-F) 触媒を2工程方法で製造した。

【0045】

ジアゾリジニル尿素43gを水400mlに溶解した。溶液の温度を80℃まで上げた。溶液にメラミン23gを添加し、ホルムアルデヒド140mlを添加した。30分後、1M KOH1mlを溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃H₂SO₄2.5mlを加え、前駆体を重合した。ホットプレート上T=145℃で混合物を乾燥した。乾燥した粉末をT=185℃で48時間硬化処理した。

30

【0046】

フュームドシリカ (Cab-O-SilTM EH-5、表面積：~400m²g⁻¹) 10gおよび硝酸鉄2.75gを使用して得られたポリマー25gをボールミル処理した。固形物をボールミルで粉碎し、微粉末を得てから、これを熱処理 (HT) した。HTの条件は流量100cc min⁻¹のUHP N₂雰囲気、HT温度850℃、HT加熱速度10℃min⁻¹、HT時間1時間であった。室温において24時間25重量% HF溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH=6になるまで粉末をDI水で洗浄し、T=85℃において一晩乾燥した。

40

【0047】

Fe-尿素-メラミン-ピロール-2-カルボキサルデヒド (Fe-U-M-2PCA) の合成および分析

【0048】

Fe-尿素-メラミン-ピロール-2-カルボキサルデヒド (Fe-U-M-2PCA) 触媒を2工程方法で製造した。

【0049】

尿素13gを水100mlに溶解した。溶液の温度を80℃まで上げた。溶液にメラミン23gを添加し、ピロール-2-カルボキサルデヒド120mlを添加した。30分後

50

、1 M KOH 1 ml を溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃 H_2SO_4 2.5 ml を加え、前駆体を重合した。ホットプレート上 $T = 145^\circ C$ で混合物を乾燥した。乾燥した粉末を $T = 185^\circ C$ で48時間硬化処理した。

【0050】

フュームドシリカ (Cab-O-SilTM EH-5、表面積： $\sim 400 m^2 g^{-1}$) 10 g および硝酸鉄 2.75 g を使用して得られたポリマー 25 g をボールミル処理した。固形物をボールミルで粉碎し、微粉末を得てから、これを熱処理 (HT) した。HT の条件は流量 $100 cc min^{-1}$ の UHP N_2 雰囲気、HT 温度 $850^\circ C$ 、HT 加熱速度 $10^\circ C min^{-1}$ 、HT 時間 1 時間であった。室温において 24 時間 25 重量% HF 溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH = 6 になるまで粉末を DI 水で洗浄し、 $T = 85^\circ C$ において一晩乾燥した。

10

【0051】

II. ワンポット合成

【0052】

シリカ EH5 を水 100 ml に分散した。水 100 ml に尿素 23 g を溶解し、シリカ懸濁液に加えた。溶液の温度を $80^\circ C$ まで上げた。メラミン 23 g を溶液に添加してから、ピロール-2-カルボキサルデヒド 120 ml および $Fe(NO_3)_3$ 26 g を添加した。30 分後、1 M KOH 1 ml を溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃 H_2SO_4 2.5 ml を加え、前駆体を重合した。ホットプレート上 $T = 145^\circ C$ で混合物を乾燥した。乾燥した粉末を $T = 185^\circ C$ で48時間硬化処理した。HT の条件は流量 $100 cc min^{-1}$ の UHP N_2 雰囲気、HT 温度 $850^\circ C$ 、HT 加熱速度 $10^\circ C min^{-1}$ 、HT 時間 1 時間であった。室温において 24 時間 25 重量% HF 溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH = 6 になるまで粉末を DI 水で洗浄し、 $T = 85^\circ C$ において一晩乾燥した。

20

【0053】

シリカ EH5 を水 100 ml に分散した。水 100 ml に尿素 18 g を溶解し、シリカ懸濁液に加えた。溶液の温度を $80^\circ C$ まで上げた。メラミン 23 g を溶液に添加してから、ピリジンカルボキサルデヒド 19 g および $Fe(NO_3)_3$ 4 g を添加した。30 分後、1 M KOH 1 ml を溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃 H_2SO_4 2.5 ml を加え、前駆体を重合した。ホットプレート上 $T = 145^\circ C$ で混合物を乾燥した。乾燥した粉末を $T = 185^\circ C$ で48時間硬化処理した。HT の条件は流量 $100 cc min^{-1}$ の UHP N_2 雰囲気、HT 温度 $850^\circ C$ 、HT 加熱速度 $10^\circ C min^{-1}$ 、HT 時間 1 時間であった。室温において 24 時間 25 重量% HF 溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH = 6 になるまで粉末を DI 水で洗浄し、 $T = 85^\circ C$ において一晩乾燥した。

30

【0054】

シリカ EH5 を水 100 ml に分散した。水 100 ml に尿素 10 g を溶解し、シリカ懸濁液に加えた。溶液の温度を $80^\circ C$ まで上げた。メラミン 29 g を溶液に添加してから、ピロール-2-カルボキサルデヒド 100 ml および $Fe(NO_3)_3$ 29 g を添加した。30 分後、1 M KOH 1 ml を溶液に加え、混合物を1時間攪拌した。濃 H_2SO_4 2.5 ml を加え、前駆体を重合した。ホットプレート上 $T = 145^\circ C$ で混合物を乾燥した。乾燥した粉末を $T = 185^\circ C$ で48時間硬化処理した。HT の条件は流量 $100 cc min^{-1}$ の UHP N_2 雰囲気、HT 温度 $850^\circ C$ 、HT 加熱速度 $10^\circ C min^{-1}$ 、HT 時間 1 時間であった。室温において 24 時間 25 重量% HF 溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH = 6 になるまで粉末を DI 水で洗浄し、 $T = 85^\circ C$ において一晩乾燥した。

40

【0055】

シリカ EH5 を水 100 ml に分散した。水 100 ml にジメチルテトラヒドロピリミドン 30 g を溶解し、シリカ懸濁液に加えた。溶液の温度を $80^\circ C$ まで上げた。メラミン 23 g を溶液に添加してから、ホルムアルデヒド 120 ml および $Fe(NO_3)_3$ 39 g を添加した。30 分後、1 M KOH 1 ml を溶液に加え、混合物を1時間攪拌し

50

た。濃 H_2SO_4 2.5 mlを加え、前駆体を重合した。ホットプレート上 $T = 145^\circ\text{C}$ で混合物を乾燥した。乾燥した粉末を $T = 185^\circ\text{C}$ で48時間硬化処理した。HTの条件は流量 100cc min^{-1} のUHP N_2 雰囲気、HT温度 850°C 、HT加熱速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 、HT時間1時間であった。室温において24時間25重量% HF溶液を使用してシリカ担体を除去した。pH = 6になるまで粉末をDI水で洗浄し、 $T = 85^\circ\text{C}$ において一晚乾燥した。

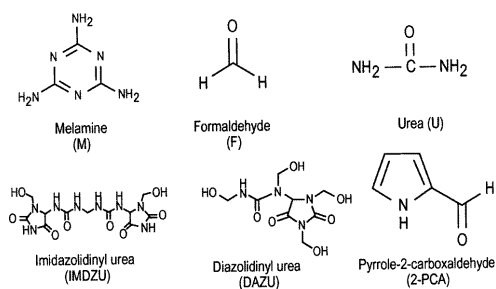
【0056】

以上記載した方法を使用して製造した代表的な触媒のRDEデータを図2、図3および図4に示す。図2は、 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-ポリメラミン-ホルムアルデヒド（触媒担持： $600\mu\text{g cm}^{-2}$ 、1200RPM、 5mVs^{-1} ）のRDEデータを示す図である。図3は、 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-ポリ尿素-メラミン-ピロール-2-カルボキサリデヒド（触媒担持： $600\mu\text{g cm}^{-2}$ 、1200RPM、 5mVs^{-1} ）のRDEデータを示す図である。図4は、 O_2 で飽和した0.5Mの H_2SO_4 においてHT温度を変えて製造したFe-ポリジメチルテトラヒドロピリミジン-メラミン-ホルムアルデヒド（触媒担持： $600\mu\text{g cm}^{-2}$ 、1200RPM、 5mVs^{-1} ）のRDEデータを示す図である。

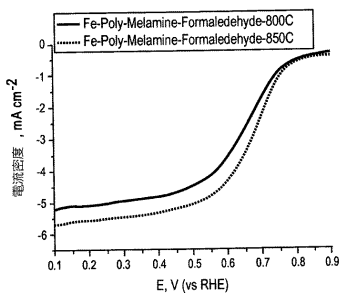
【0057】

以上記載した方法を使用して製造した代表的な触媒の酸素還元反応性能を図5および図6に示す。MEA性能試験から、熱分解多重錯化合物系非PGM触媒がORR活性をもつことがわかる。さらに、図5および図6に示すMEA性能試験の反応速度における触媒性能から、触媒性能は反応速度論的に限定されず、これら触媒作用物質の性能が改善していることがわかる。

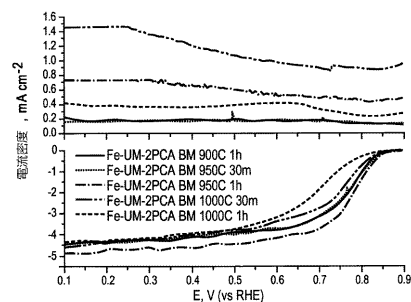
【図1】



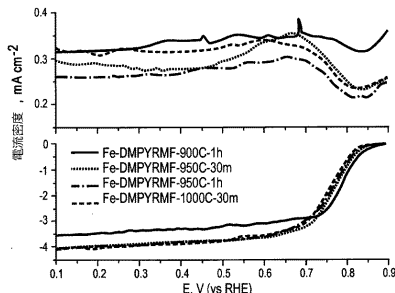
【図2】



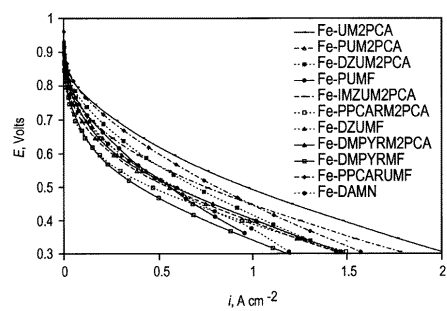
【図3】



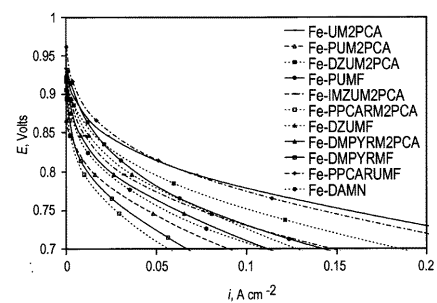
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/064980
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 37/08(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 37/08; B05D 5/12; C01B 31/08; H01M 4/96; B01J 21/18; B01J 31/22; B01J 31/12; B01J 23/745		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: catalyst, sacrificial template, metal, iron, precursor, heat, pyrolysis, fuel cell.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008-0312073 A1 (OLSON, TIM et al.) 18 December 2008 See abstract; claims 1, 6, 16; paragraph [0015]; figure 1.	1-20
Y	US 2006-0264325 A1 (WU, MARK Y.) 23 November 2006 See abstract; claims 1, 4, 5, 8, 13, 15, 16; paragraphs [0021]-[0026]; figure 2.	1-20
A	US 2011-0287174 A1 (CALABRESE BARTON, SCOTT A. et al.) 24 November 2011 See abstract; claims 1, 6, 10, 11.	1-20
A	US 2010-0167106 A1 (PAK, CHAN-HO et al.) 1 July 2010 See abstract; claims 9, 12.	1-20
A	US 5372981 A (WITHERSPOON, ROMEO R.) 13 December 1994 See abstract; claims 1, 3.	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 January 2014 (07.01.2014)		Date of mailing of the international search report 08 January 2014 (08.01.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-8647

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/064980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0312073 A1	18/12/2008	US 7678728 B2 US 8252711 B1	16/03/2010 28/08/2012
US 2006-0264325 A1	23/11/2006	CN 101176281 A0 CN 101176281 B CN 101405970 A EP 1875637 A1 EP 1875637 B1 US 2006-0263095 A1 US 2006-0280507 A1 US 7447443 B2 US 7561806 B2 US 7687427 B2 WO 2006-122503 A1 WO 2006-138282 A2 WO 2006-138282 A3 WO 2007-112666 A1	07/05/2008 08/12/2010 08/04/2009 09/01/2008 29/04/2009 23/11/2006 14/12/2006 04/11/2008 14/07/2009 30/03/2010 23/11/2006 28/12/2006 28/06/2007 11/10/2007
US 2011-0287174 A1	24/11/2011	None	
US 2010-0167106 A1	01/07/2010	EP 2204237 A2 EP 2204237 A3 KR 10-2010-0080420 A	07/07/2010 03/10/2012 08/07/2010
US 05372981 A	13/12/1994	US 05240893 A US 05372981 A	31/08/1993 13/12/1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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 87111, アルバカーキ, ユーバンク ブールバード アパートメント 9ジェイ 5300

(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 87506, サンタ フェ, ヴィラ ストラータ 1642

(72)発明者 ハレヴィ, バー

アメリカ合衆国 ニューメキシコ 87102, アルバカーキ, ゴールド アヴェニュー サウス イースト アpartment シー 1510

(72)発明者 ショート, ポール

アメリカ合衆国 ニューメキシコ 87111, アルバカーキ, ユーバンク ブールバード アパートメント 9ジェイ 5300

Fターム(参考) 4G169 AA02 BA02C BA21C BA22A BA22B BB12C BC66A BC66B BE06B BE06C
BE10B BE10C BE13B BE13C BE16B BE16C BE19B BE19C BE20B BE20C
CC32 DA05 EC03X FA02 FB34 FB62 FC03 FC07
5H018 AA06 AA07 AS03 BB01 BB11 BB12 EE02 EE11 EE17 HH02
HH08
5H026 AA06 AA08