

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5443691号
(P5443691)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/90	(2006.01)
BO 1 J	23/89	(2006.01)
BO 1 J	35/08	(2006.01)
HO 1 M	8/10	(2006.01)
HO 1 M	8/06	(2006.01)

HO 1 M	4/90	Z N MM
BO 1 J	23/89	M
BO 1 J	35/08	B
HO 1 M	8/10	
HO 1 M	8/06	Z

請求項の数 20 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2007-555187 (P2007-555187)

(86) (22) 出願日

平成18年2月9日(2006.2.9)

(65) 公表番号

特表2008-533654 (P2008-533654A)

(43) 公表日

平成20年8月21日(2008.8.21)

(86) 国際出願番号

PCT/US2006/004402

(87) 国際公開番号

W02006/086457

(87) 国際公開日

平成18年8月17日(2006.8.17)

審査請求日 平成21年2月9日(2009.2.9)

(31) 優先権主張番号 11/054,587

(32) 優先日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 501050830

ブルックヘヴン サイエンス アソシエイツ リミテッド ライアビリティ カンパニー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11973 アップトン ブルックヘヴン アベニュー 40 ビルディング 460

(74) 代理人 100092093

弁理士 辻居 幸一

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 複男

(74) 代理人 100084663

弁理士 稲田 篤

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸素還元電極触媒としてのパラジウム-コバルト粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記を含むことを特徴とする、燃料電池：

(i) 酸素還元電極触媒として、少なくともゼロ価パラジウムとゼロ価コバルトとから構成されるパラジウム-コバルトナノ粒子を含み、該パラジウム-コバルトナノ粒子が導電性支持体に固定されている、酸素還元正極；

(ii) 負極；

(iii) 前記酸素還元正極を前記負極に接続させる導電体；および、

(iv) 前記酸素還元正極と前記負極を相互に接触させるプロトン伝導性媒体。

【請求項 2】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、3~10ナノメートルの粒度を有する、請求項1記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記導電性支持体が、カーボンブラック、グラファイト化炭素、グラファイトまたは活性炭である、請求項1または2に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記負極は、燃料源と接触するものである、請求項1~3のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記燃料源が、水素ガス、アルコール、アルコール改質油、メタン、メタン改質油、ガソ

10

20

リン、及びガソリン改質油からなる群より選択される、請求項 4 記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記正極は、酸素と接触するものである、請求項 4 記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、式 $Pd_{1-x}Co_x$ に相応するパラジウム-コバルト二元合金組成物からなり、式中、xが、0.1の最小値および0.9の最大値を有する、請求項 2 記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、パラジウムまたはコバルト以外の 1 種以上のゼロ価金属類をさらに含む、請求項 7 記載の燃料電池。

10

【請求項 9】

前記 1 種以上のゼロ価の金属類が、1 種以上の遷移金属である、請求項 8 記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、パラジウム、コバルト、およびパラジウムまたはコバルト以外の遷移金属を含む三元合金組成物を含む、請求項 9 記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記三元合金組成物が、式 $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$ に示され：式中Mは、パラジウムおよびコバルト以外の遷移金属であり；xおよびyは、互に個々に、0.1～0.9の値を有し；xおよびyの総計が1未満である、請求項 10 記載の燃料電池。

20

【請求項 12】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、パラジウム、コバルトおよびパラジウムまたはコバルト以外の 2 種の金属類を含む四元合金組成物を含む、請求項 8 記載の燃料電池。

【請求項 13】

前記四元合金組成物が、式 $Pd_{1-x-y-z}Co_xM_yN_z$ によって示され：式中MおよびNが、互に個々に、パラジウムおよびコバルト以外の金属を示し；x、yおよびzが、互に個々に、0.1～0.9の値を有し；x、yおよびzの総計が、1未満である、請求項 12 記載の燃料電池。

【請求項 14】

前記パラジウムおよびコバルトが、均質相中にある、請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 15】

30

前記パラジウムおよびコバルトが、不均質相中にある、請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 16】

前記パラジウム-コバルトナノ粒子が、コバルトシェルにより被覆されたパラジウムコアを含む、請求項 15 記載の燃料電池。

【請求項 17】

(i) 燃料電池の酸素還元正極を酸素と接触させる工程、ここで前記酸素還元正極は、導電性支持体に固定されている酸素還元電極触媒であるパラジウム-コバルトナノ粒子を含む；

(ii) 前記燃料電池の負極を燃料源と接触させる工程；

を含む、電気エネルギーの製造方法であって、

40

前記酸素還元正極が、前記負極と電気的に接続しており、前記酸素還元正極と前記負極が、プロトン伝導性媒体と相互に接触していることを特徴とする、上記製造方法。

【請求項 18】

前記燃料源が、水素、アルコール、アルコール改質油、メタン、メタン改質油、ガソリン、及びガソリン改質油からなる群より選択される、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

少なくともゼロ価パラジウムおよびゼロ価コバルトから構成される酸素還元電極触媒であるパラジウム-コバルトナノ粒子を含み、該パラジウム-コバルトナノ粒子を導電性支持体に結合させている、酸素還元正極。

【請求項 20】

50

燃料電池を含み、該燃料電池が下記を含むことを特徴とする電気装置：

(i) 少なくともゼロ価パラジウムおよびゼロ価コバルトから構成される酸素還元電極触媒であるパラジウム-コバルトナノ粒子を含み、該パラジウム-コバルトナノ粒子を導電性支持体に結合させている、酸素還元正極；

(ii) 負極；

(iii) 前記酸素還元正極と前記負極を接続する導電体；および、

(iv) 前記酸素還元正極と前記負極を相互に接続するプロトン伝導性媒体。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

(関連出願との相互参照)

本発明は、米国エネルギー省によって与えられた契約番号DE-AC02-98CH10886による政府助成によってなされた。政府は、本発明においてある種の権利を有する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、燃料電池における酸素還元電極触媒として有用なパラジウム-コバルト合金ナノ粒子に関する。本発明のパラジウム-コバルトナノ粒子は、少なくとも高価格の白金ナノ粒子と同じ触媒活性を有するが、有意に安価な白金代替物を提供することが見出された。

【0003】

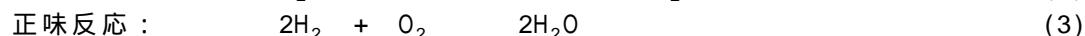
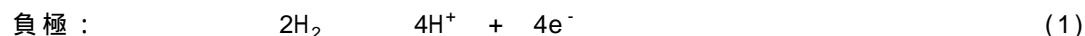
20

(背景技術)

“燃料電池”とは、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。典型的な燃料電池においては、水素のような気体燃料を、負極(アノード、負の電極)に供給し、一方酸素のような酸化剤を、正極(カソード、正の電極)に供給する。負極での燃料の酸化は、燃料から負極と正極を接続する外部回路への電子の放出を生じる。引き続き、上記酸化剤は、酸化した燃料によってもたらされる電子を使用し正極において還元される。電気回路は、電極間の化学的相互作用を可能にする電解質によるイオン流によって完成する。電解質は、典型的には、負極および正極コンパートメントを隔離し且つ電気絶縁性でもあるプロトン伝導性高分子膜の形にある。そのようなプロトン伝導性膜の周知の例としては、NAFION^Rがある。

燃料電池は、典型的な電池の成分および特徴と同様な成分および特徴を有するものの、幾つかの点で異なる。電池は、利用可能なエネルギーが電池自体内に貯蔵された化学反応物の量によって決まるエネルギー貯蔵装置である。電池は、貯蔵された化学反応物が消費されたときに電気エネルギーの生産を終える。対照的に、燃料電池は、燃料およびオキシダントを電極に供給する限りは電気エネルギーを発生させる能力を理論的に有するエネルギー変換装置である。

典型的なプロトン交換膜(PEM)燃料電池においては、水素を負極に供給し、酸素を正極に供給する。水素を酸化して、プロトンを生成させると共に、電子を外部回路中に放出させる。酸素を正極で還元して、還元酸素種を形成させる。プロトンは、プロトン伝導性膜を通って正極コンパートメントに移動し、還元酸素種と反応して水を形成する。典型的な水素/酸素燃料電池における反応は、下記のとおりである：



【0004】

多くの燃料電池系においては、水素燃料は、メタンのような炭化水素系燃料またはメタノールのような酸素化炭化水素燃料を“改質”として知られている方法において水素に変換することによって製造する。改質法は、典型的には、メタンまたはメタノールのいずれかと水との熱を適用しての反応により、水素を副生成物の二酸化炭素および一酸化炭素と一緒に生成させることを含む。

40

50

“直接”または“非改質”燃料電池として知られている他の燃料電池は、水素含有量の多い燃料を直接酸化し、水素を改質法によって最初に生成させることはない。例えば、低級第一級アルコール、とりわけメタノールを直接酸化し得ることは、1950年代から知られている。従って、実質的な努力は、改質工程回避の利点故に、いわゆる“直接メタノール酸化”燃料電池の開発に費やされてきた。

燃料電池内での酸化および還元反応が有用な速度および所望の電位において生じるためには、電極触媒を必要とする。電極触媒は、電気化学反応の速度を促進する、即ち、燃料電池が低い過電圧で作動するのを可能にする触媒である。従って、電極触媒の不存在下においては、典型的な電極反応は、起こり得るとしても、極めて高過電圧でのみ生じるであろう。白金の高触媒性能に基づき、支持型白金および白金合金材料が、燃料電池の負極および正極における電極触媒として好ましい。10

しかしながら、白金は、法外に高価な貴金属である。事実、現状技術の電極触媒を使用する必要白金装填量は、商業的に実施可能な燃料電池の大量生産においては依然として高過ぎる。

【0005】

従って、電極触媒中の白金量を低減する努力がなされている。例えば、白金ナノ粒子が電極触媒として研究されている(例えば、米国特許第6,007,934号および第4,031,292号を参照されたい)。さらに、白金-パラジウム合金ナノ粒子のような白金合金ナノ粒子も研究されている(例えば、米国特許第6,232,264号; Solla-Gullon, J., et al., “Electrochemical And Electrocatalytic Behaviour Of Platinum-Palladium Nanoparticle Alloys”, *Electrochim. Commun.*, 4, 9: 716 (2002); および Holmberg, K., “Surfactant-Templated Nanomaterials Synthesis”, *J. Colloid Interface Sci.*, 274: 355 (2004)を参照されたい)。20

Adzic等に付与された米国特許第6,670,301 B2号は、ルテニウムナノ粒子上の白金の原子単分子層に関する。該白金コーティングルテニウムナノ粒子は、燃料電池の一酸化炭素耐性負極電極触媒として有用である。また、Brankovic, S. R., et al., “Pt Submonolayers On Ru Nanoparticles--A Novel Low Pt Loading, High CO Tolerance Fuel Cell Electrocatalyst”, *Electrochim. Solid State Lett.*, 4, p. A217 (2001); および Brankovic, S. R., et al., “Spontaneous Deposition Of Pt On The Ru(0001) Surface”, *J. Electroanal. Chem.*, 503: 99 (2001)も参照されたい; これらも、ルテニウムナノ粒子上の白金単分子層を開示している。30

しかしながら、上記の白金系ナノ粒子は、費用高い白金の存在を依然として必要としている。実際に、現在知られている殆どの白金系ナノ粒子は、高装填量の白金を依然として必要としている。

従って、白金またはその合金に匹敵する電極触媒酸素還元能力を有する新規な非白金電極触媒が求められている。上述の技術のうちで、白金と同様な酸素還元電極触媒活性を有する非白金ナノ粒子電極触媒を開示しているものはない。本発明は、そのような非白金酸化還元電極触媒に関する。

【0006】

(発明の開示)

本発明は、パラジウム-コバルト粒子およびその酸素還元電極触媒としての使用に関する。該パラジウム-コバルト電極触媒は、燃料電池における酸素還元正極成分としてとりわけ有用である。40

従って、1つの実施態様においては、本発明は、導電性支持体に結合させたパラジウム-コバルト粒子を含有する酸素還元正極を有する燃料電池に関する。該燃料電池における導電性支持体は、好ましくは、カーボンブラック、グラファイト化炭素、グラファイトまたは活性炭である。

上記燃料電池においては、上記酸素還元正極は、負極と導電体を介して接続される。上記燃料電池は、負極およびイオン伝導性媒体、好ましくはプロトン伝導性媒体をさらに含む。該プロトン伝導性媒体は、上記の酸素還元正極および負極を相互接続している。上記50

燃料電池は、負極が燃料源と接触し且つ正極が酸素と接触するときに、エネルギーを発生させる。

上記の燃料電池用に意図する幾つかの燃料源は、例えば、水素ガス、メタノールまたはエタノールのようなアルコール、メタン、およびガソリンである。さらに、アルコール、メタンまたはガソリンは、改質しなくてもよく、或いは、改質して相応する改質油、例えば、メタノール改質油を調製してもよい。

酸素ガスは、酸素還元正極に、純粹酸素ガスの形で供給し得る。より好ましくは、酸素ガスは、空気として供給する。また、酸素ガスは、酸素と1種以上の不活性ガスとの混合物として供給する。

【0007】

10

好ましくは、上述した燃料電池内のパラジウム-コバルト粒子は、パラジウム-コバルトナノ粒子である。該パラジウム-コバルトナノ粒子は、好ましくは、約3~10ナノメートルの粒度を有する。より好ましくは、該パラジウム-コバルトナノ粒子は、約5ナノメートルの粒度を有する。

上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、最小限(minimally)パラジウムおよびコバルトから構成される。例えば、1つの実施態様においては、パラジウムおよびコバルトは、式 $Pd_{1-x}Co_x$ に相応するパラジウム-コバルト二元合金中に存在し、式中、xは、約0.1の最小値および約0.9の最大値を有する。より好ましくは、xは、約0.2の最小値および約0.6の最大値を有する。より好ましくは、xは、約0.5の値を有する。さらにより好ましくは、xは、約0.3の値を有する。

20

さらなる実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、1種以上のパラジウムまたはコバルト以外の金属をさらに含み、より高級の合金を構成する。好ましくは、1種以上のパラジウムまたはコバルト以外の金属は、遷移金属である。より好ましくは、遷移金属は、3d遷移金属である。

1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、パラジウム、コバルト並びにパラジウムまたはコバルト以外の金属からなる三元合金ナノ粒子である。例えば、該三元合金ナノ粒子は、パラジウム、コバルト並びにパラジウムまたはコバルト以外の3d遷移金属からなり得る。該三元合金組成物は、式 $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$ によって示し得、式中、Mは、パラジウムまたはコバルト以外の3d遷移金属である。より好ましくは、Mは、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれる。xおよびyの総計は、好ましくは、約0.1の最小値および約0.9の最大値を有する。

30

もう1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、パラジウム、コバルト並びにパラジウムまたはコバルト以外の2種の金属からなる四元合金ナノ粒子である。該四元合金組成物は、式 $Pd_{1-x-y-z}Co_xM_yN_z$ によって示し得、式中、MおよびNは、互に個々に、コバルト以外の遷移金属を示す。x、yおよびzの総計は、好ましくは、約0.1の最小値および約0.9の最大値を有する。

【0008】

上記パラジウム-コバルト粒子においては、パラジウムおよびコバルトは、均質相、不均質相、または双方の組合せのいずれか中に存在し得る。

均質パラジウム-コバルト相においては、パラジウムおよびコバルトは、粒子全体に亘って分子レベルで均一に分布する。不均質パラジウム-コバルト相においては、パラジウムおよびコバルトは、粒子中に不均一に分布する。例えば、1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、コーティングされたパラジウムコアおよびコバルトシェルからなる。もう1つの実施態様においては、パラジウム-コバルトナノ粒子は、パラジウムシェルによってコーティングされたコバルトコアからなる。

40

さらに、本発明は、上述のパラジウム-コバルト粒子を使用する電気エネルギーの生産方法に関する。該方法は、上記の燃料電池の酸素還元正極を酸素と接触させる工程、および上記の燃料電池の負極を燃料源と接触させる工程を含む。

もう1つの実施態様においては、本発明は、酸素ガスの還元方法に関する。1つの実施態様においては、該方法は、上記のパラジウム-コバルトナノ粒子を使用して酸素ガスを

50

還元する。上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、酸素ガスと接触するとき、固体形であり得、或いは液相中に分散または懸濁させ得る。もう1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、酸素ガスを還元するとき、支持体に結合させる。

本発明は、燃料電池内の酸素還元電極触媒を、酸素還元正極内で費用高の白金を使用することなく構築することを可能にする。本発明のパラジウム-コバルト酸素還元電極触媒は、白金を含まず、そして、なお有利なことに、白金系電極触媒と同様の酸素還元触媒活性を有する。

【 0 0 0 9 】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明の1つの実施態様は、酸素還元電極触媒として機能するパラジウム-コバルト粒子に関する。 10

上記パラジウム-コバルト粒子は、少なくとも(minimally)ゼロ価パラジウムおよびゼロ価コバルトから構成される。例えば、1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルト粒子は、パラジウム-コバルト二元合金からなる。

パラジウム-コバルト二元合金は、式 Pd_nCo (1)によって示し得る。式(1)においては、nは、コバルト原子当りのパラジウム原子数、即ち、比 $Pd : Co$ ($n : 1$)を示す。従って、 Pd_2Co は、コバルト1原子当りパラジウム2原子($PdCo$ 2 : 1)の化学量論的組成を有する二元合金を示す。同様に、 Pd_4Co は、コバルト1原子当りパラジウム4原子($PdCo$ 4 : 1)の化学量論的組成を有する二元合金を示す。

また、そのようなパラジウム-コバルト二元合金は、式 $Pd_{1-x}Co_x$ (2)によても表し得る。式(2)は、xが $1/(n+1)$ と等価である点で式(1)と関連している。従って、式(1)に従う Pd_2Co は、式(2)に従う $Pd_{0.67}Co_{0.33}$ におおよそ相応する。換言すれば、2 : 1 $Pd : Co$ (Pd_2Co)の化学量論的組成は、67%のPdおよび33%のCo ($Pd_{0.67}Co_{0.33}$)のモル組成におおよそ相応する。同様に、 Pd_3Co は $Pd_{0.75}Co_{0.25}$ (75%Pdおよび25%Coのモル組成)に相応し、 Pd_4Co は $Pd_{0.8}Co_{0.2}$ (80%Pdおよび20%Coのモル組成)に相当する。 20

式(2)においては、xの値は、特に限定されない。好ましくは、xは、約0.01、より好ましくは0.05、より好ましくは0.1の最小値、そして、さらにより好ましくは、約0.2の最小値を有する。好ましくは、xは、約0.99の最大値、より好ましくは約0.9の値、より好ましくは約0.6の値、そして、さらにより好ましくは約0.5の最大値を有する。例えば、好ましい実施態様においては、xは、約0.2の最小値と約0.6の最大値を有する。より好ましい実施態様においては、xは、約0.2の最小値と約0.5の最大値を有する。 30

パラジウム-コバルト二元合金の幾つかの例としては、 $Pd_{0.1}Co_{0.9}$ 、 $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ 、 $Pd_{0.3}Co_{0.7}$ 、 $Pd_{0.4}Co_{0.6}$ 、 $Pd_{0.5}Co_{0.5}$ (即ち $PdCo$)、 $Pd_{0.6}Co_{0.4}$ 、 $Pd_{0.66}Co_{0.33}$ (即ち Pd_2Co)、 $Pd_{0.7}Co_{0.3}$ 、 $Pd_{0.75}Co_{0.25}$ (即ち Pd_3Co)、 $Pd_{0.8}Co_{0.2}$ (即ち Pd_4Co)および $Pd_{0.9}Co_{0.1}$ がある。好ましくは、パラジウムコバルト二元合金相は、 $Pd_{0.7}Co_{0.3}$ または $Pd_{0.66}Co_{0.33}$ (Pd_2Co)である。

【 0 0 1 0 】

上記の二元合金パラジウム-コバルト粒子は、パラジウムおよびコバルト以外の1種以上のさらなるゼロ価金属をさらに含んで、より高級の合金を構成し得る。パラジウムおよびコバルト以外のさらなる金属数は、本発明においては特に限定されない。従って、三元合金、四元合金、五元合金およびより高級の合金が、本発明の範囲内に全て属する。 40

適切な追加の金属は、本質的に、パラジウムおよびコバルト以外の任意の金属または金属混合物であり得る。例えば、1種以上の追加の金属は、アルカリ、アルカリ土類、主族、遷移、ランタニドおよびアクチニド群の金属類から選択し得る。

適切なアルカリ金属類の幾つかの例としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)およびルビジウム(Rb)がある。適切なアルカリ土類金属類の幾つかの例としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)がある。適切な主族金属の幾つかの例としては、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、イオウ(S)、セレンium(Se)およびテルル(Te)がある。 50

。

適切な遷移金属の幾つかの例としては、3d遷移金属(スカンジウム(Sc)で始まる遷移金属列)；4d遷移金属(イットリウム(Y)で始まる遷移金属列；および5d遷移金属(ハフニウム(Hf)で始まる遷移金属列)がある。適切な3d遷移金属の幾つかの例としては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)および亜鉛(Zn)がある。適切な4d遷移金属の幾つかの例としては、モリブデン(Mo)、テクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、銀(Ag)およびカドミウム(Cd)がある。適切な5d遷移金属の幾つかの例としては、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)および金(Au)がある。

適切なランタニド金属の幾つかの例としては、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)およびテルビウム(Tb)がある。適切なアクチニド金属の幾つかの例としては、トリウム(Th)、プロトアクチニウム(Pa)、ウラン(U)およびアメリシウム(Am)がある。

好ましくは、高級合金を製造するための1種以上の追加のゼロ価金属類は、パラジウムまたはコバルト以外の遷移金属である。より好ましくは、1種以上の追加の金属は、3d遷移金属から選択する。さらに好ましくは、少なくとも1種の追加の金属は、ニッケル(Ni)または鉄(Fe)のいずれかである。金(Au)は、もう1つの好ましい追加の金属である。

【0011】

1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルト粒子は、1種の追加のゼロ価金属を含んで、三元合金を構成する。そのような三元合金は、式 $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$ (3)によって示し得る。式(3)においては、Mは、適切であるとして上述した金属類のいずれかである。好ましくは、Mは、3d遷移金属である。より好ましくは、Mは、ニッケルまたは鉄のいずれかである。xおよびyの値は、特に限定されない。好ましくは、xおよびyは、互に個々に、約0.01の値から約0.99の値を有する。より好ましくは、xおよびyは、互に個々に、約0.1の値から約0.9の値を有する。化学法則によれば、式(3)におけるxおよびyの総計は、1未満でなければならない。好ましくは、xおよびyの総計は、約0.1の最小値および約0.9の最大値を有する。

三元合金組成物の幾つかの例としては、パラジウム-コバルト-鉄(Pd-Co-Fe)およびパラジウム-コバルト-ニッケル(Pd-Co-Ni)群の三元合金がある。パラジウム-コバルト-鉄三元合金の幾つかの特定例としては、 $Pd_{0.1}Co_{0.5}Fe_{0.4}$ 、 $Pd_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.4}$ 、 $Pd_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.2}$ 、 $Pd_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.3}$ 、 $Pd_{0.5}Co_{0.25}Fe_{0.25}$ 、 $Pd_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.1}$ 、 $Pd_{0.7}Co_{0.2}Fe_{0.1}$ 、 $Pd_{0.75}Co_{0.2}Fe_{0.05}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.1}Fe_{0.1}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.19}Fe_{0.01}$ 、および $Pd_{0.9}Co_{0.05}Fe_{0.05}$ がある。パラジウム-コバルト-ニッケル三元合金の幾つかの特定例としては、 $Pd_{0.1}Co_{0.5}Ni_{0.4}$ 、 $Pd_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.4}$ 、 $Pd_{0.3}Co_{0.5}Ni_{0.2}$ 、 $Pd_{0.4}Co_{0.3}Ni_{0.3}$ 、 $Pd_{0.5}Co_{0.25}Ni_{0.25}$ 、 $Pd_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1}$ 、 $Pd_{0.7}Co_{0.2}Ni_{0.1}$ 、 $Pd_{0.75}Co_{0.2}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.19}Ni_{0.01}$ および $Pd_{0.9}Co_{0.05}Ni_{0.05}$ がある。

【0012】

もう1つの実施態様においては、パラジウム-コバルト粒子は、2種の追加のゼロ価金属の組合せを含んで、四元合金を構成する。そのような四元合金は、式 $Pd_{1-x-y-z}Co_xM_yN_z$ (4)によって示し得る。式(4)においては、MおよびNは、適切であるとして上述した金属類のいずれかである。好ましくは、MおよびNは、3d遷移金属である。最も好ましくは、MおよびNは、ニッケルまたは鉄である。x、yおよびzの値は、特に限定されない。好ましくは、x、yおよびzは、互に個々に、約0.01の値から約0.99の値を有する。より好ましくは、x、yおよびzは、互に個々に、約0.1の値から約0.9の値を有する。化学法則によれば、式(4)におけるx、yおよびzの総計は、1未満でなければならない。好ましくは、x、yおよびzの総計は、約0.1の最小値および約0.9の最大値を有する。

四元合金組成物の例は、パラジウム-コバルト-鉄-ニッケル(Pd-Co-Fe-Ni)群の四元合金である。パラジウム-コバルト-鉄-ニッケル四元合金の幾つかの特定例としては、 $Pd_{0.1}Co_{0.5}Fe_{0.2}Ni_{0.2}$ 、 $Pd_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.2}$ 、 $Pd_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.1}Ni_{0.1}$ 、 $Pd_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.2}Ni_{0.1}$ 、 $Pd_{0.5}Co_{0.25}Fe_{0.2}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.7}Co_{0.2}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.75}Co_{0.2}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.1}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.8}Co_{0.19}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.9}Co_{0.05}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$ 、 $Pd_{0.9}Co_{0.05}Ni_{0.05}$ がある。

10

20

30

40

50

$\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.02}$ 、 $\text{Pd}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}$ 、 $\text{Pd}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.02}$ 、 $\text{Pd}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.4}$ および $\text{Pd}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.01}$ がある。

【0013】

パラジウム-コバルト二元合金は、均質相中に存在し得る。均質パラジウム-コバルト相においては、パラジウムおよびコバルトは、粒子全体に亘って分子レベルで均一に分布する。

また、パラジウム-コバルト二元合金は、不均質相中に存在し得る。不均質パラジウム-コバルト相においては、パラジウムおよびコバルトは、粒子内で不均一に分布する。例えば、不均質パラジウム-コバルト相においては、個々のパラジウム粒子は、パラジウム-コバルト粒子の全体に亘って個々のコバルト粒子と混ざり合い得る。また、不均質パラジウム-コバルト相においては、パラジウムコアが、コバルトのシェルによって囲い込まれ得、或いはその逆も可能である。10

上記の不均質パラジウム-コバルト二元合金は、上述した追加の金属類いずれかを含んで、パラジウムおよびコバルトを含有する不均質三元、四元およびより高級の合金を構成し得る。例えば、不均質三元または四元合金は、ニッケルおよび鉄のような1種以上の他の金属の粒子と混ざり合った個々のパラジウムおよびコバルト粒子を含み得る。また、不均質三元または四元合金は、パラジウムおよびコバルトの不均質コアに囲まれたニッケル、鉄、金、銀またはルテニウムのような他の金属のコアを含み得る。

また、不均質パラジウム-コバルト合金は、均質または不均質いずれかのパラジウム-コバルト相と非-ゼロ価の金属成分とからなり得る。幾つかの非-ゼロ価金属成分には、金属炭化物、金属窒化物、金属リン化物、金属硫化物、金属酸化物および有機物質がある。幾つかの金属炭化物の例としては、炭化ケイ素および炭化バナジウムがある。幾つかの金属窒化物の例としては、窒化ガリウムおよび窒化チタンがある。幾つかの金属リン化物の例としては、リン化ガリウムおよびリン化鉄がある。幾つかの金属酸化物の例としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化タンゲステンおよび酸化リチウムがある。幾つかの有機物質の例としては、プラスチックおよびポリマー類がある。20

従って、不均質パラジウム-コバルト粒子は、例えば、酸化ケイ素コア、窒化ケイ素コア、酸化チタンコア、酸化アルミニウムコア、酸化鉄コア、金属塩コア、ポリマーコア、炭素コア等上の均質または不均質パラジウム-コバルトシェルからなり得る。

【0014】

さらに、パラジウム-コバルト粒子は、均質成分および不均質成分の組合せを有し得る。そのようなパラジウム-コバルト粒子の例は、コバルトのシェルに結合したパラジウム-コバルトの均質コアを含有する粒子である。そのようなパラジウム-コバルト粒子のもう1つの例は、パラジウムまたはコバルトの1層以上の中間層内にパラジウム-コバルトの均質相を含有する粒子である。30

上記パラジウム-コバルト粒子は、任意の数種の形態を有し得る。例えば、上記粒子は、ほぼ球形、立方八面体、棒状、立方体、ピラミッド状、非晶質等であり得る。

また、上記パラジウム-コバルト粒子は、任意の数種の配列内にあり得る。上記粒子は、例えば、ゼオライトまたはパターン化ポリマー等のような主体中の客体としての、凝集体、ミセル体、序列アレー等であり得る。40

上記パラジウム-コバルト粒子の粒度は、特に限定されない。例えば、1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルト粒子の粒度は、数ナノメートル乃至およそ100ナノメートルのナノスケール範囲内である。もう1つの実施態様においては、上記粒子の粒度は、数100ナノメートル乃至数10または数100ミクロン、即ち、マイクロ粒子である。さらにもう1つの実施態様においては、上記粒子の粒度は、大きさで数100ミクロン乃至数ミリメートルの範囲である。

上記パラジウム-コバルト粒子の最低粒度は、好ましくは1ミクロン、より好ましくは50ナノメートル、より好ましくは100ナノメートル、さらにより好ましくは10ナノメートルである。粒子の最大粒度は、好ましくは1ミリメートル、より好ましくは500ミクロン、より好ましくは100ミクロン、さらにより好ましくは10ミクロンである。50

上記パラジウム-コバルト粒子は、その表面上に、ある種の微量の化学物を有し得る。微量化学物の幾つかの例としては、そのような微量化学物が意図する上記粒子の使用を妨げない限りの、酸化物、ハロゲン、一酸化炭素等がある。例えば、燃料電池において使用するには、上記粒子が表面酸化物または一酸化炭素を含有しないことが好ましい。

【0015】

上記パラジウム-コバルト粒子は、種々の手段によって合成し得る。そのような粒子を合成するのに当該技術において知られている方法としては、液相中の還元化学法、化学蒸着(CVD)、熱分解、物理的蒸着法(PVD)、反応性スパッタリング、電着、レーザー熱分解およびソル・ゲル法がある。

例えば、1つの実施態様においては、パラジウム粒子、好ましくはナノ粒子を、コバルト塩を含有する溶液中に懸濁させ、該懸濁液に適切な還元剤を添加する。該還元剤は、酸化コバルトを還元し得なければならない。パラジウムナノ粒子上へのコバルトの還元により、少なくとも最初は、コバルトでコーティングしたパラジウムナノ粒子が得られる。本質的には、あらゆるコバルト塩が本発明において適し得る。適切なコバルト塩の幾つかの例としては、塩化コバルト(II)、酢酸コバルト(II)、炭酸コバルト(II)、硝酸コバルト(II)および硫酸コバルト(II)がある。コバルト(II)を還元するための幾つかの適切な還元剤としては、ホウ化水素、次亜リン酸塩およびヒドラジンがある。幾つかのホウ化水素の例としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムおよび水素化アミノホウ素リチウムがある。次亜リン酸塩の幾つかの例としては、次亜リン酸ナトリウムおよび次亜リン酸がある。

また、コバルトナノ粒子を、パラジウム塩を含有する溶液中に懸濁させることもできる。パラジウム塩中のパラジウムイオンは、パラジウムがコバルトよりもはるかに高い正還元電位を有することから、コバルトナノ粒子によって自然に還元される。パラジウムの自然還元により、少なくとも最初は、パラジウムでコーティングしたコバルトナノ粒子が得られる。本質的には、あらゆるパラジウム塩が本発明において適し得る。適切なパラジウム塩の幾つかの例としては、塩化テトラミンパラジウム(II)、塩化パラジウム(II)、アセチルアセトン酸パラジウム(II)、シアノ化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)および硫酸パラジウム(II)がある。

【0016】

パラジウムのコバルトへのまたコバルトのパラジウムへの拡散能力は、通常の条件下では、典型的にかなり高い。従って、通常条件下では、最初に生成したコバルトコーティングパラジウムまたはパラジウムコーティングコバルト粒子は、いずれも、パラジウムとコバルトとの均質合金を有する粒子として次第に再生する。パラジウム-コバルト均質合金への転換速度は、幾つかの要因に、最も顕著には温度に依存する。そのような不均質パラジウム-コバルト粒子を暴露させる温度が高いほど、パラジウムとコバルトとの均質相へのそのような粒子の転換は速い。事実、そのような不均質パラジウム-コバルト粒子を意図的に高温工程に暴露させて、それら粒子を均質パラジウム-コバルト相へより迅速に転換することができる。

もう1つの実施態様においては、パラジウム-コバルトナノ粒子は、パラジウム塩とコバルト塩の混合物を含有する溶液を還元することによって調製する。還元剤は、パラジウムおよびコバルト金属イオンの双方を還元し得る。コバルトはパラジウムよりも還元するのが難しいので、コバルトに対する上記の還元剤は、同様に当該実施態様に適応する。

もう1つの実施態様においては、パラジウム-コバルトナノ粒子は、パラジウムナノ粒子をコバルト(II)塩含有溶液中に懸濁させることによって調製する。好ましくは、パラジウムナノ粒子は、炭素支持体に結合させる。その後、得られた懸濁液の液相を蒸発により除去して、パラジウムナノ粒子と乾燥コバルト(II)塩の混合物を残存させる。その後、乾燥混合物を、高温で、水素の存在下に、コバルト(II)を完全に還元するのに適する時間量で、空気中で加熱または焼成し、および/またはアニーリングする。加熱、焼成またはアニーリングするのに適する温度は、例えば、400~800°Cであり得る。そのような温度下で加熱またはアニーリングするのに適する時間量は、例えば、1~4時間であり得る。

10

20

30

40

50

上記実施態様の別の形式においては、パラジウム塩とコバルト塩を溶液中で混合する。該溶液の液相を蒸発により除去して、パラジウムおよびコバルト塩の乾燥混合物を残存させる。その後、乾燥混合物を、上述したようにして、加熱、アニーリングまたは焼成する。

【0017】

さらにもう1つの実施態様においては、イオン化またはゼロ価コバルト原子を含有する蒸気およびプラズマをパラジウム粒子と接触させて、コバルトの層をパラジウム粒子上に蒸着させる。或いは、イオン化またはゼロ価パラジウム原子を含有する蒸気およびプラズマをコバルト粒子と接触させて、パラジウム層をコバルト粒子上に蒸着させる。或いは、コバルトおよびパラジウムの双方を含有する蒸気およびプラズマを凝縮させて、パラジウムとコバルトとの均質合金粒子を形成させる。

パラジウム-コバルト粒子の合成のための上述した実施態様のいずれにおいても、パラジウムまたはコバルト以外の任意の他の適切な金属、金属混合物、金属塩または金属塩混合物を添加して、三元、四元およびより高級の合金粒子を製造し得る。例えば、液相中のパラジウムナノ粒子の懸濁液には、コバルト塩とニッケル塩を添加し得る。適切な還元剤によって還元して、Pd-Co-Ni粒子を製造する。或いは、例えば、パラジウム塩、コバルト塩およびニッケル塩；或いは、パラジウム塩、コバルト塩および鉄塩；或いは、パラジウム塩、コバルト塩、鉄塩およびニッケル塩を溶液中で混合し、液相を除去し、乾燥混合物を加熱および/またはアニーリングして、それぞれ、Pd-Co-Ni、Pd-Co-FeおよびPd-Co-Ni-Fe粒子を製造することもできる。

【0018】

上記パラジウム-コバルト粒子は、任意の適切な形であり得る。例えば、上記粒子は、固体形、例えば、粉末であり得る。該粉末は、支持されてなくても、或いは支持体に結合させてもよい。

支持体は、任意の適切な支持体であり得る。例えば、支持体は、炭素、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ゼオライト、侵入型クレー(interstitial clay)等であり得る。

また、上記パラジウム-コバルト粒子は、液相中に懸濁または分散させ得る。液相は、任意の適切な液相であり得る。例えば、液相は、水性系であり得る。水性系液相は、完全に水であり得るか、あるいはもう1つの適切な溶媒を含み得る。例えば、水性系液相は、水-アルコール混合物であり得る。

また、液相は、有機溶媒を含み得る。適切な有機溶媒の幾つかの例としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、ヘキサン、グライムおよびジエチルエーテル等がある。

また、上記パラジウム-コバルト粒子は、適切な場合、上記パラジウム-コバルト粒子の表面に結合させたまたは該表面と会合させた任意の適切な金属結合性リガンドまたは界面活性剤を含み得る。金属結合性リガンドの幾つかの例としては、ホスフィン類、アミン類およびチオール類がある。金属結合性リガンドのより具体的な幾つかの例としては、トリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン類およびそれらからの誘導体、ジホスフィン類、ピリジン類、トリアルキルアミン類、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)のようなジアミン類、チオフェノール、アルキルメルカプタン類およびそれらからのアルキレンオキシ、エチレンオキシおよびポリ(エチレンオキシ)誘導体等がある。界面活性剤の幾つかの例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリジノン、アルブミン、ポリエチレングリコール類、ドデシル硫酸ナトリウム、脂肪酸塩類等がある。

【0019】

本発明のさらなる実施態様は、上記のパラジウム-コバルト粒子を含有する酸素還元正極に関する。本発明のもう1つのさらなる実施態様は、上記パラジウム-コバルト粒子および/または上記の酸素還元正極を含有する燃料電池に関する。

酸素還元正極内または燃料電池における酸素還元電極触媒として使用する場合、上記パラジウム-コバルト粒子の粒度は、好ましくは、数ナノメートル乃至数100ナノメートル

10

20

30

40

50

、即ち、ナノ粒子である。さらに、上述の用途においては、上記パラジウム-コバルト粒子の粒度は、臨界的である。上記粒子の粒度が低下するにつれて、上記粒子は、酸化に対し増分的に感受性になる傾向を有する。一方、上記粒子の粒度が増大するにつれ、粒子の表面積が低下する。表面積の低下は、触媒の活性および有効性の同時低下を引起す。

従って、上記パラジウム-コバルト粒子は、好ましくは約3ナノメートルの最小粒度、より好ましくは約5ナノメートルの最小粒度を有するナノ粒子である。上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、好ましくは約500ナノメートルの最大粒度、より好ましくは100ナノメートルの最大粒度、さらにより好ましくは約50ナノメートルの最大粒度、最も好ましくは約10ナノメートルの最大粒度を有する。

従って、1つの実施態様においては、上記パラジウム-コバルトナノ粒子は、約3ナノメートルの最小粒度および約10ナノメートルの最大粒度を有する。上記パラジウム-コバルトナノ粒子の最大粒度は、好ましくは、約12ナノメートルを越えない。上記ナノ粒子は、最も好ましくは、約5ナノメートルの粒度を有する。

【0020】

燃料電池において酸素還元電極触媒として使用する場合、支持体は、好ましくは導電性である。導電性支持体の幾つかの例としては、カーボンブラック、グラファイト化炭素、グラファイトまたは活性炭がある。導電性支持体は、好ましくは微分割する。

本発明の燃料電池は、上述した、好ましくは導電性支持体に結合させたパラジウム-コバルト粒子を有する酸素還元正極を含む。また、上記燃料電池は、燃料を酸化するための負極も含む。導電体により上記正極と負極を接続し、それによって上記正極と負極間の電気的接触を可能にする。

また、燃料電池内の酸素還元正極と負極は、イオン伝導性媒体とも相互接觸している。好ましくは、イオン伝導性媒体は、プロトン伝導性媒体である。プロトン伝導性媒体は、プロトンのみしか伝導せず、従って、燃料を酸素から隔離する。プロトン伝導性媒体は、任意の幾つかの適切な形、例えば、液体、固体または半固体であり得る。好ましいプロトン伝導性膜は、過フッ化ポリマーNAFION^Rである。

燃料電池の負極は、当該技術において既知の任意の負極である。例えば、負極は、支持されたまたは支持されていない白金または白金合金であり得る。また、負極は、一酸化炭素耐性電極触媒を含み得る。そのような一酸化炭素耐性負極としては、多くの白金合金がある。ルテニウムナノ粒子上に白金の原子的薄層を含有する注目すべき一酸化炭素耐性負極は、Adzic等によって開示されている(米国特許第6,670,301 B2号)。Adzic等による該米国特許は、その全体を参考として本明細書に含ませる。

【0021】

さらに、本発明の酸素還元正極および/または燃料電池は、上述したように、装置、とりわけ電子装置の部品であり得る。例えば、上記酸素還元正極または燃料電池は、ラップトップ型コンピュータ、携帯電話、自動車および宇宙船における電気エネルギーを発生させるように機能し得る。そのような装置内の燃料電池は、コンパクトで軽量であるという利点を提供し、数少ない可動部品を有し得る。

さらなる実施態様においては、本発明は、上述したような燃料電池を酸素源および燃料源と一緒に供給することによる電気エネルギーの生産方法に関する。上記燃料電池は、説明するように、酸素還元正極を酸素ガスと接觸させ且つ負極を燃料源と接觸させたときに、作動可能となり、即ち、電気エネルギーを発生させる。

酸素ガスは、酸素還元正極に純粹酸素ガスの形で供給し得る。より好ましくは、酸素ガスは、空気として供給する。また、酸素ガスは、酸素と1種以上の他の不活性ガスとの混合物として供給し得る。例えば、酸素は、酸素-アルゴンまたは酸素-窒素混合物として供給し得る。

幾つかの意図する燃料源としては、例えば、水素ガスおよびアルコールがある。適切なアルコールの幾つかの例としては、メタノールおよびエタノールがある。アルコールは、改質しなくても或いは改質してもよい。改質アルコールの例は、メタン改質油である。他の燃料の例としては、メタン、ガソリン、ギ酸およびエチレングリコールがある。ガソリ

10

20

30

40

50

ンおよびメタンは、好ましくは改質して、現存の燃料電池に対してより適し得る燃料を製造する。

もう1つの実施態様においては、本発明は、酸素ガスの還元方法に関する。1つの実施態様においては、該方法は、上記のパラジウム-コバルト粒子を使用して酸素ガスを還元する。酸素を還元する場合、上記パラジウム-コバルト粒子は、例えば、支持されていない粉末状または粒状固体、或いは液相中の支持されていない分散液または懸濁液の形であり得る。また、上記パラジウム-コバルト粒子は、酸素ガスを還元する場合、支持体に結合させ得る。

【0022】

(実施例)

10

以下の実施例は、例示を目的とし且つ現時点での本発明の最良の形態を説明するために提示する。しかしながら、本発明の範囲は、本明細書において提示する実施例によって如何なる形でも限定すべきではない。

実施例1

パラジウム-コバルト粒子の調製

方法A：塩化テトラアミンパラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar社、99.9%)の23gと40mgの炭素粒子 (Vulcan XC-72、E-Tek社) を200mlの水と混合し、15分間超音波処理した。20mlの水中に溶解した水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) (Alfa Aesar社、99.9%)の0.1g溶液をパラジウム溶液に添加した。混合物を30分間攪拌して、反応を終了させた。その後、炭素支持パラジウムナノ粒子生成物(Pd/C)を濾過し、過剰のおよそ2~3リットルの水で洗浄した。以下の2つのパラジウム対コバルト比を、コバルトによる Pd/C 改質において使用した：

4:1のパラジウム対コバルト($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$)においては、50mgの Pd/C と2.3mlの0.01M塩化コバルト(II) (CoCl_2)水溶液を200mlの水中で混合し、15分間超音波処理した。20mlの水中の0.02gの NaBH_4 溶液を混合物に添加した。混合物をさらに30分間攪拌した。最終生成物($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$)を、濾過し、過剰の2~3リットルの水で洗浄した。

2:1のパラジウム対コバルト($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$)においては、 $\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$ の上記合成手順を使用したが、4.6mlの0.01M CoCl_2 水溶液と0.04gの NaBH_4 を使用した。

方法B(熱)：塩化テトラアミンパラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar社、99.9%)の23mgおよび40mgの炭素粒子 (Vulcan XC-72、E-Tek社) を40mlの水と混合し、15分間超音波処理し、80℃で乾燥させた。混合物を水素中で400℃に2時間加熱し、上記パラジウムを Pd/C に還元した。4:1のパラジウム対コバルト($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$)においては、50mgの Pd/C と2.3mlの0.01M CoCl_2 水溶液を、40mlの水中で混合し、15分間超音波処理し、80℃で乾燥させた。その後、混合物を、水素中で400℃に1時間加熱し、800℃で1時間アニーリングした。2:1のパラジウム対コバルト($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$)においては、 $\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$ の上記合成手順を使用したが、4.6mlの0.01M CoCl_2 水溶液を使用した。

【0023】

実施例2

パラジウム-コバルト粒子の回転ディスク電極の製造

Pd_2Co ナノ粒子を含む電極を製造するにために、炭素基体上の Pd_2Co ナノ粒子($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$)の分散液を、水中 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ ナノ粒子を約5~10分間超音波処理して均一懸濁液を調製することによって調製した。その後、5マイクロリットルのこの懸濁液を、ガラス状炭素ディスク(GC)電極上に置き、空気中で乾燥させた。

【0024】

実施例3

パラジウム-コバルトナノ粒子の電極触媒活性測定

本発明の方法Aに従い調製したパラジウム-コバルトナノ粒子(Pd_2Co)の酸素還元電極触媒活性を、白金(Pt_{10}/C)ナノ粒子触媒の電極触媒活性と比較した(図1参照)。図1の分極曲線において、 Pt_{10}/C は、炭素支持体上の10ナノモル白金の白金装填濃度を示す。 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ におけるパラジウム装填量は、16ナノモルのパラジウムであった。分極曲線は、実施例2

20

30

40

50

において記載したようにして製造した回転ディスク電極を使用し、0.1M HClO₄溶液中で20mV/sの掃引速度により1600rpmで操作することによって測定した。

図1における分極曲線によって示されるように、Pd-Coナノ粒子の活性は、白金(Pt₁₀C)ナノ粒子の活性に匹敵している。例えば、双方のナノ粒子は、約0.84Vの半波長電位および酸化還元開始時でかなりの正電位(即ち、0.95~1V)を有する。

分極曲線以外で、種々の電極触媒の活性を比較する有用な方法は、それら電極の質量-比活性度を比較することによる。図2は、炭素支持体上の10ナノモルPt装填量の白金ナノ粒子(Pt/C)のPt質量-比活性度を、炭素支持体上の16ナノモルPd装填量のパラジウム-コバルトナノ粒子(Pd₂Co/C)の比活性度と比較している。左群の棒グラフは、0.80Vでの質量-比活性度に相当する。右群の棒グラフは、0.85Vでの質量-比活性度に相当する。図2は、本発明のパラジウム-コバルトナノ粒子が白金ナノ粒子に匹敵し得る活性を有することを示している。10

また、酸素還元における分極曲線を、Pd₂Coナノ粒子において、0.1M HClO₄溶液中の回転環状ディスク電極(RRDE)を使用して得た(図3参照)。各曲線は、それぞれ、20mV/sの掃引速度、1.27Vのリング電位で、0.037および0.164cm²のリングおよびディスク面積を使用して作成した。回転速度(rpm)は、100~2500で変動した。図3の各分極曲線は、パラジウム-コバルトナノ粒子の高活性を示している。酸素還元の開始電位は図3において約1.0Vであり、半波長電位は約0.84Vであった。図3におけるこれらのデータは、全て、パラジウム-コバルトナノ粒子の高活性を示していた。さらに、図3の各分極曲線は、低電位範囲のリング電極で検出された極めて小さい電流が存在することから、上記リング電極で検出されたH₂O₂の少量発生を示している。H₂O₂の検出は、O₂からH₂Oへの主として4個の電子還元を裏付けている。また、図3における酸素還元の各分極曲線は、曲線間の重複がないことおよび高回転速度での電流減衰がないことを示しており、このことは、酸素還元におけるパラジウム-コバルトナノ粒子の触媒特性が極めて安定であることを示している。20

【0025】

このように、本発明の好ましい実施態様であると現在信じている形態を説明してきけれども、当業者であれば、他のさらなる実施態様を、本発明の精神から逸脱することなく、構成させ得ることは理解し得ることであろうし、そのようなさらなる修正および変更は、全て特許請求の範囲の真の範囲に属するものとする

【図面の簡単な説明】

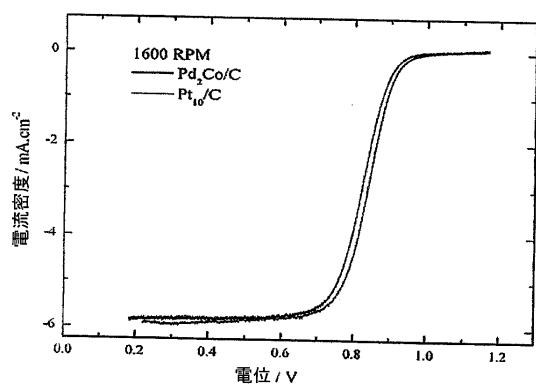
【0026】

【図1】1600rpmの回転速度の回転ディスク電極上での、0.1M HClO₄溶液中のPd₂Co/CおよびPt₁₀/Cにおける酸素還元速度の分極曲線の比較を示す。

【図2】0.80Vおよび0.85Vの電位において市販Pt電極触媒と比較したPd₂Co電極触媒の質量比活性度を示す。

【図3】0.1M HClO₄溶液中の炭素支持型Pd₂Coナノ粒子上での酸素還元において回転環状ディスク電極(RRDE)によって得られた分極曲線を示す。

【図1】



【図2】

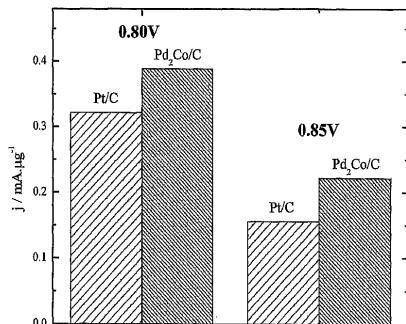


Figure 2

Figure 1

【図3】

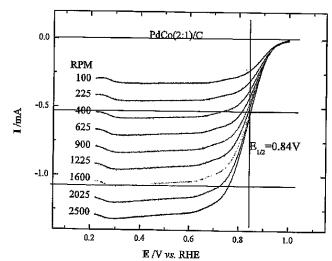
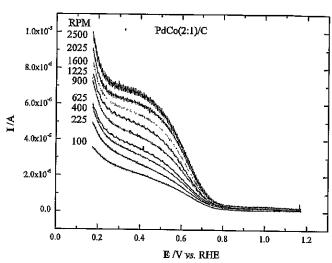


Figure 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 8 2 B 1/00 (2006.01) B 8 2 B 1/00

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(72)発明者 アジック ラドスラフ アール
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11733 イースト シトーケット エリック プレイス
6

(72)発明者 フアン タオ
アメリカ合衆国 テキサス州 78731 オースティン グレイストーン ドライヴ 3607
#2116

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開2004-253385 (JP, A)
特開平03-260119 (JP, A)
特開2003-055703 (JP, A)
特開昭59-132947 (JP, A)
特開平09-007620 (JP, A)
特表2008-525638 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M	4 / 90
B 01 J	23 / 89
B 01 J	35 / 08
B 8 2 B	1 / 00
H 01 M	8 / 06
H 01 M	8 / 10