

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466191号
(P4466191)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.

F 1

B 01 J	23/46	(2006.01)	B 01 J	23/46	3 O 1 A
B 01 D	53/86	(2006.01)	B 01 D	53/36	G
B 01 J	23/50	(2006.01)	B 01 D	53/36	C
B 01 J	23/52	(2006.01)	B 01 J	23/50	A
B 01 J	23/652	(2006.01)	B 01 J	23/52	A

請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-147105 (P2004-147105)

(22) 出願日

平成16年5月18日 (2004.5.18)

(65) 公開番号

特開2005-34835 (P2005-34835A)

(43) 公開日

平成17年2月10日 (2005.2.10)

審査請求日

平成18年9月29日 (2006.9.29)

(31) 優先権主張番号

特願2003-177439 (P2003-177439)

(32) 優先日

平成15年6月23日 (2003.6.23)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

(74) 代理人 100100310

弁理士 井上 学

(72) 発明者 岩▲崎▼ 富生

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社
日立製作所 機械研究所内

(72) 発明者 三浦 英生

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社
日立製作所 機械研究所内

審査官 廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒構造体および触媒を備えた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガス中に含まれる有機ハロゲン化合物を除去する触媒構造体であって、導電性膜と、前記導電性膜に隣接して形成された触媒粒子と、前記触媒粒子に接触して形成されたコーティング材料とを備え、

前記導電性膜を構成する材料の最近接原子間距離と前記触媒粒子を構成する材料の最近接原子間距離の相対差が16%以下であり、

前記触媒粒子の主構成材料がPtRuまたはPtMoを有し、前記導電性膜の主構成元素がNi、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを有し、前記コーティング材料の主構成材料がDNA分子又はカーボンナノホーンであることを特徴とする触媒構造体。

10

【請求項 2】

前記触媒粒子の大きさが2.6 nm以上4.2 nm以下であることを特徴とする請求項1記載の触媒構造体。

【請求項 3】

排ガスの供給部と、前記供給された排ガス中の煤塵を除去する第一バグフィルタ装置と、前記第一バグフィルタ装置を経た排ガスに含まれる有機ハロゲン化合物を除去する吸着剤充填層装置と、前記吸着剤充填層装置を経た排ガス中の酸性成分を除去する第二バグフィルタ装置を備えた排ガス処理システムであって、

前記吸着剤充填層装置は、

導電性膜と、前記導電性膜に隣接して形成された触媒粒子と、前記触媒粒子に接触して

20

形成されたコーティング材料とを有し、

前記導電性膜を構成する材料の最近接原子間距離と前記触媒粒子を構成する材料の最近接原子間距離の相対差が16%以下であり、

前記触媒粒子の主構成材料がPtRuまたはPtMoを有し、前記導電性膜の主構成元素がNi、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを有し、前記コーティング材料の主構成材料がDNA分子又はカーボンナノホーンである触媒構造体を備えていることを特徴とする排ガス処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、触媒構造およびそれを用いた燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

以前から、燃料電池は次世代のエネルギーとして注目を集めているが、最近では、取り扱いの難しい水素以外の物質を燃料とする燃料電池が検討されており、特にメタノールが注目されている。例えば、応用物理Vol. 71, No.8 (2002年) の1005ページから1006ページまでに記載されているように、メタノールを電極で直接反応させることによって電気を発生させる燃料電池は、ダイレクトメタノール方式燃料電池 (<U>D</U>irect <U>M</U>etanol <U>F</U>uel <U>C</U>ell, DMFC) と呼ばれ、携帯機器等に用いられる燃料電池として検討されている。DMFCの課題は、電池出力の向上であり、前記文献(応用物理)にも記載されているように、表面に凹凸を設けて触媒の実効面積を増加させ、触媒活性を向上させる対策が検討されている。

20

【0003】

さらに、例えば特許公開公報の特開2003-247414号公報に記載されているように、車輌用内燃機関の排ガス浄化装置においては、排ガス浄化触媒粒子が高温で粒成長して実行面積が減り、触媒機能が劣化する問題を解決するための排ガス浄化装置運転方法が提案されている。また、環境問題が深刻化するにつれて、例えば特許公開公報の特開2004-24979号公報に記載されているように、工場や発電設備などで排出される排ガスの処理装置も提案されている。

30

【0004】

【特許文献1】特開2003-247414号公報

【0005】

【特許文献2】特開2004-24979号公報

【非特許文献1】応用物理Vol. 71, No.8 (2002年) の1005ページから1006ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、前記公知例には、触媒活性の高い触媒構造が十分開示されているとは言えない。また、電池出力の高い燃料電池を提供するには十分とは言えない。

【0007】

40

そこで、本発明の第一の目的は、触媒活性の高い触媒構造を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、電池出力の高い燃料電池を提供することにある。さらに、本発明の第三の目的は、高温でも安定な触媒構造を提供することにある。また、本発明の第四の目的は、高い機能を持つ排ガスシステムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の特徴は、排ガス中に含まれる有機ハロゲン化合物を除去する触媒構造体であつて、導電性膜と、前記導電性膜に隣接して形成された触媒粒子と、前記触媒粒子に接触して形成されたコーティング材料とを備え、前記導電性膜を構成する材料の最近接原子間距離と前記触媒粒子を構成する材料の最近接原子間距離の相対差が16%以下であり、前記触

50

媒粒子の主構成材料がPtRuまたはPtMoを有し、前記導電性膜の主構成元素がNi、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを有し、前記コーティング材料の主構成材料をDNA分子又はカーボンナノホーンとすることにある。

【0010】

また、本発明は、排ガスの供給部と、前記供給された排ガス中の煤塵を除去する第一バグフィルタ装置と、前記第一バグフィルタ装置を経た排ガスに含まれる有機ハロゲン化合物を除去する吸着剤充填層装置と、前記吸着剤充填層装置を経た排ガス中の酸性成分を除去する第二バグフィルタ装置を備えた排ガス処理システムであって、前記吸着剤充填層装置が以下の触媒構造体を有することを特徴とする。

導電性膜と、前記導電性膜に隣接して形成された触媒粒子と、前記触媒粒子に接触して形成されたコーティング材料とを有し、前記導電性膜を構成する材料の最近接原子間距離と前記触媒粒子を構成する材料の最近接原子間距離の相対差が16%以下であり、前記触媒粒子の主構成材料がPtRuまたはPtMoを有し、前記導電性膜の主構成元素がNi、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを有し、前記コーティング材料の主構成材料がDNA分子又はカーボンナノホーンである触媒構造体。

【0011】

なお、ここで、主構成材料とは、最も大きな原子濃度で存在する材料のことを意味する。また、主構成元素とは、最も大きな原子濃度で存在する元素のことを意味する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、触媒活性の高い触媒を提供することができる。また、高機能の排気ガス処理システムを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を図に示した実施例により詳細に説明する。なお、本発明は、本明細書に記載した形態のみに限るのではなく、公知技術及び今後公知技術となる技術にもとづいて修正することを阻止するものではない。

【0014】

まず、本発明における第一の実施例である触媒構造体における主要部分の概略を図1に示す。本実施例の触媒構造は、図1に示すように、導電性膜1に接触して触媒粒子2が形成され、さらにコーティング材料3が形成された構造となっている。このコーティング材料の効果については後で述べるが、この効果が不要な場合には、省略することもできる。ここで、導電性膜1を構成する材料の格子定数と触媒粒子2を構成する材料の格子定数の差は16%以下がこの好ましい。より好ましくは3%以上にする。また、更により好ましくは格子定数の差は3%以上11%以下である。この理由は、格子定数がこれらの条件を満たす場合に、触媒粒子のサイズを室温(20°C)において十分小さく(例えば、10 nm以下)することができ、触媒粒子の表面積の総和を大きくすることができるためである。これによって、触媒活性機能を向上させることができる。格子定数の差が3%未満の場合には、導電性膜の表面の原子配列に従って触媒原子も並ぶため、導電性膜1の上に触媒は粒子状に形成されず膜状に形成されてしまう。このため、表面積の総和を大きくすることが困難である。また、格子定数の差が16%を超える場合には、導電性膜1と触媒粒子2の格子不整合が大きすぎるために触媒原子の拡散が活発に起こり、触媒粒子同士がくっついてサイズが大きくなってしまう。この場合にも表面積の総和を大きくすることができない。格子定数の差が16%以下である場合には、触媒粒子の拡散が抑制されて触媒粒子のサイズを室温において十分小さく(一例としては10 nm以下)にすることができる。好ましくは更に3%以上になるようコントロールする。

【0015】

本実施例の効果を詳しく説明するために、分子動力学シミュレーションによる解析例を示す。分子動力学シミュレーションとは、例えばジャーナルオブアプライドフィジックス(Journal of Applied Physics)の第54巻(1983年発行)の4877ページに記述され

10

20

30

40

50

ているように、原子間ポテンシャルを通して各原子に働く力を計算し、この力を基にニュートンの運動方程式を解くことによって各時刻における各原子の位置を算出する方法である。なお、本実施例では、上記の分子動力学法に電荷移動を取り入れて異種元素間の相互作用を計算することにより、後述の関係を求める。

本実施例の主な効果は、前述したように、導電性膜1と触媒粒子2の格子定数の差が16%以下である場合に、触媒粒子の拡散が抑制されて触媒粒子のサイズを室温において十分小さくすることができることである。そこで、触媒粒子2の導電性膜1との界面近傍での拡散係数を計算し、その格子不整合依存性を解析することによってこの効果を示すことができる。分子動力学シミュレーションにより拡散係数を計算する方法は、例えばフィジカルレビューB(Physical Review B)の第29巻(1984年発行)の5367ページから5369ページまでに記述されている。10

【0016】

はじめに、コーティング材料3が存在せず、触媒粒子2の材料としてはPtを用いた場合のシミュレーションについて、横軸に形成された触媒粒子2と導電性膜1の格子定数aの相対的な差Aをとり、縦軸に触媒粒子2の導電性膜1との界面での拡散係数Dの計算結果を表示した。ここでは、格子定数aは最近接原子間距離を意味する。また、図2において、D₀は、触媒粒子2と導電性膜1がともにPt材料である場合の拡散係数を示す。

【0017】

なお、本実施例では、一例としてPtを用いることが好ましいが、前記触媒粒子の主構成材料がPtRuまたはPtMoを有するようにすることができる。これは、Ptとほぼ同じ格子定数を有するので、基本的に同様の特性を有するからである。このため、以下の説明Ptに触媒粒子を例にした説明することでこれらの場合の図面記載を省略する。また、他の白金族元素についても同様の基本的傾向を示すので、図示省略した。このため、他の観点からPt以外の白金族元素を使用することもできる。20

【0018】

図2のシミュレーション結果から、格子定数の差が大きいほど拡散係数が大きく、触媒粒子同士がくっついて成長しやすいことがわかる。このように、Pt, Pdが拡散係数が小さく、そして、Al, Au, Ti, Agさらに、Cu, Co, Ni, Fe, そしてEr, Pbのように大きくなっている。シミュレーション結果を粒子サイズについて着目して表示した結果を図3に示す。図3は図2と良く似ており、拡散係数の大きい領域では、粒子サイズが大きいことがわかる。特に格子定数の差が16%を超えると、図2に示した拡散係数は顕著に大きくなる。このため、16%以下にする。また、図3に示した粒子サイズも顕著に大きくなることがわかる。格子定数の差が3%未満の領域では、図3に示した粒子サイズには結果を表示していないが、これは、膜状になってしまったことを示す。このため、3%以上であることがこのましい。したがって、触媒粒子の表面積の総和を大きくするためには、格子定数の差は、3%以上16%以下が好ましい。図3より、粒子サイズを十分小さくするためには(例えば、5 nm以下)、格子定数の差は、11%以下であることが好ましい。30

【0019】

次に図4に200 nmでの粒子サイズを示す。図3の室温の場合と比較して、触媒粒子のサイズが大きくなることを示している。これに対して、コーティング材料としてカーボンナノホーンを用いた場合の200 nmでのシミュレーション結果を図5に示す。図5と、コーティング材料の無い場合の図4を比較すると、図5の粒子サイズが20%~30%程度小さく抑えられていることがわかる。したがって、カーボンナノホーンをコーティング材料として用いることによって、高温での粒子成長を防止できるといえる。40

【0020】

次に、コーティング材料としてB-DNAを用いた場合の200 nmでのシミュレーション結果を図6に示す。図6と、コーティング材料としてカーボンナノホーンを用いた場合の図5を比較すると、図6の粒子サイズのほうが20%~30%程度小さく抑えられていることがわかる。したがって、B-DNAのほうがカーボンナノホーンよりも粒子成長抑制効果が高いとい50

える。図5、図6に対応した20¹⁰でのシミュレーション結果を図7、図8に示す。これらは200¹⁰でのシミュレーション結果(図5、図6)と近い結果を示していることから、カーボンナノホーンやDNAでできたコーティング材料が、温度に依らずにサイズを小さくする効果を持つことがわかる。

【0021】

これらの実施例では、触媒粒子としてPt粒子を用いた例を示したが、CO被毒に耐性のあるPtRu粒子やPtMo粒子を用いることがより好ましい。前記のPt粒子の場合と同様のシミュレーションによって、PtRu粒子やPtMo粒子についても前記と同様の効果が得られることを示すことができる。例えば、PtRu粒子を触媒粒子として用い、コーティング材料としてB-DNAを用いた場合の20¹⁰でのシミュレーション結果を図9に示す。図9の結果は、図8とほぼ同様の結果を示しており、Pt粒子の代わりにCO被毒耐性の高いPtRu粒子を用いても粒子サイズを小さくする効果が得られることがわかる。¹⁰

【0022】

次に、本発明における第二の実施例である燃料電池構造の概略図を図10に示す。本実施例の燃料電池は、図10に示すように、電解質膜101の両面に触媒を担持した電極(触媒担持電極102、103)を取り付け、これに配線104、105と負荷106を接続した構造をもつ。燃料としては、例えばメタノールが用いられる。触媒担持電極102は酸素極、触媒担持電極103は燃料極である。酸素極102に使用される触媒粒子には、酸素分子の還元を促進する触媒を含有する材料、例えばPdまたはPd合金を用いることが好ましい。燃料極103は、例えば実施例1に示したような触媒構造を持つことが好ましい。例えば、燃料極103に使用される触媒粒子としては、CO被毒耐性の高いPtRu粒子やPtMo粒子を用い、これを担持する電極(導電性膜)は、Ni、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを主構成元素とすることが好ましい。特に好ましいのはAl、Au、Ti、Agの少なくとも何れかを有するようにすることが良い。これにより格子定数の差を効果的に小さくすることができ、粒子サイズも十分な微細な状態にすることができる。第一の実施例に示したような効果によって、触媒活性機能が向上するため、本実施例の燃料電池は、電池出力が高い。²⁰

【0023】

次に、本発明における第三の実施例である排ガス浄化システムの概略図を図11に示す。この図は、特許公開公報の特開2003-247414号公報の図1と同様の形態とする場合の例である。この排ガス浄化システムの例は、図11に示すように、電子式機関運転制御装置(ECU)201、内燃機関202、排気系203、スロットル弁204、サービタンク205、吸気マニホールド206、燃料噴射装置207、排気マニホールド208、上流側触媒コンバータ209、下流側触媒コンバータ210、スロットル開度センサ211、クランク角センサ212、酸素センサ213a、213b、バイパス手段214、バイパス通路215、流路切換弁216により構成されている。酸素センサ213aは、排気ガス中の残留酸素により燃焼された混合気の空燃比を検出するためのセンサであり、酸素センサ213bは、バイパス切換手段の作動が正常に行われているか否かを検出するためのセンサである。この実施例の特徴としては、高温にて作動する上流側触媒コンバータの触媒構造が例えば実施例1に示したような触媒構造を持つことである。例えば、上流側触媒コンバータ209に使用される触媒粒子としては、白金族を主構成元素とする粒子(例えばPt粒子、Ru粒子、Rh粒子、PtRu粒子やPtMo粒子)を用い、これを担持する材料は、Ni、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを主構成元素とすることが好ましい。特に好ましいのはAl、Au、Ti、Agの少なくとも何れかを有するようにすることが良い。これにより格子定数の差をより好ましい値にすることができる、粒子サイズも十分に微細な状態にすることができる。上流側触媒コンバータは、高温におかれるために、従来技術では粒子サイズが大きくなりやすいが、本実施例においては、粒子サイズを微粒にできるので、排ガス浄化システムとしての機能が高い。³⁰

【0024】

次に、本発明における第四の実施例である排ガス処理システムの概略図を図12に示す

10

20

30

40

50

。この図は、特許公開公報の特開2004-24979号公報の図1と同様の形態にした場合の例である。この排ガス処理システムの例は、排ガス発生源301に対して、第一バグフィルタ装置302、第二バグフィルタ303、吸着剤充填層装置304、中和剤噴霧装置305、飛灰加熱装置306、重金属処理装置307、埋め立て処理308、灰溶解装置309、再生装置310を備えて構成されている。この例では、吸着剤充填層装置304は、有機ハロゲン化合物を吸着除去する吸着剤311と、主に触媒作用により前記化合物を分解除去する触媒構造312を備えている。この実施例の特徴としては、触媒構造312が例えば実施例1に示したような触媒構造を持つことである。例えば、触媒構造312に使用される触媒粒子としては、白金族を主構成元素とする粒子（例えばPt粒子、Ru粒子、Rh粒子、PtRu粒子やPtMo粒子）を用い、これを担持する材料は、Ni、Co、Fe、Cu、Au、Ag、Al、Tiの群から選ばれる一つを主構成元素とすることが好ましい。特に好ましいのはAl,Au,Ti,Agの少なくとも何れかを有するようにすることが良い。これにより格子定数の差をより好ましい値にすことができ、粒子サイズも十分に微細な状態にすことができる。触媒構造312には、高温の排気ガスが入りこんで高温となる場合があるために、従来技術では粒子サイズが大きくなりやすいが、本実施例においては、粒子サイズを微粒にできるので、排ガス処理システムとしての機能が高い。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の第一の実施例である触媒構造の概略図である。

【図2】触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と拡散係数の比の関係を示す図である。

【図3】コーティング材料が無い場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と20における粒子サイズの関係を示す図である。

【図4】コーティング材料が無い場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と200における粒子サイズの関係を示す図である。

【図5】コーティング材料がカーボンナノホーンである場合について、触媒粒子/導電性膜の格子不整合と200における粒子サイズの関係を示す図である。

【図6】コーティング材料がB-DNAである場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と200における粒子サイズの関係を示す図である。

【図7】コーティング材料がカーボンナノホーンである場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と20における粒子サイズの関係を示す図である。

【図8】コーティング材料がB-DNAである場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と20における粒子サイズの関係を示す図である。

【図9】コーティング材料がB-DNAである場合について、触媒Pt粒子/導電性膜の格子不整合と20における粒子サイズの関係を示す図である。

【図10】本発明の第二の実施例である燃料電池の概略図である。

【図11】本発明の第三の実施例である排ガス浄化システムの概略図である。

【図12】本発明の第四の実施例である排ガス浄化システムの概略図である。

【符号の説明】

【0026】

1…導電性膜、2…触媒粒子、3…コーティング材料、101…電解質膜、102…触媒担持電極（酸素極）、103…触媒担持電極（燃料極）、104…配線、105…配線、106…負荷、201…電子式機関運転制御装置、202…内燃機関、203…排気系、204…スロットル弁、205…サージタンク、206…吸気マニホールド、207…燃料噴射装置、208…排気マニホールド、209…上流側触媒コンバータ、210…下流側触媒コンバータ、211…スロットル開度センサ、212…クランク角センサ、213a、213b…酸素センサ、214…バイパス手段、215…バイパス通路、216…流路切換弁、301…排ガス発生源、302…第一バグフィルタ装置、303…第二バグフィルタ、304…吸着剤充填層装置、305…中和剤噴霧装置、306…飛灰加熱装置、307…重金属処理装置、308…埋め立て処理、309…灰溶解装置、310…再生装置、311…吸着剤、312…触媒構造。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

【 四 2 】

1

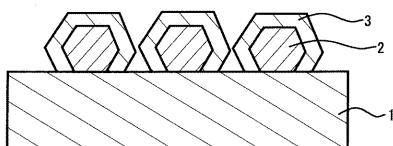
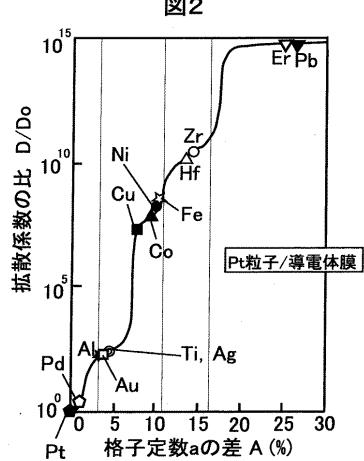


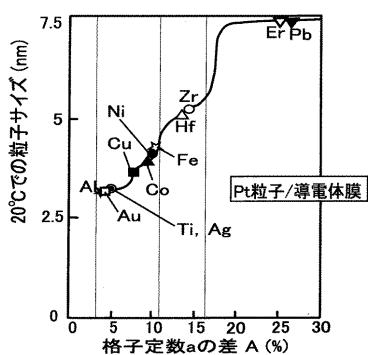
図2



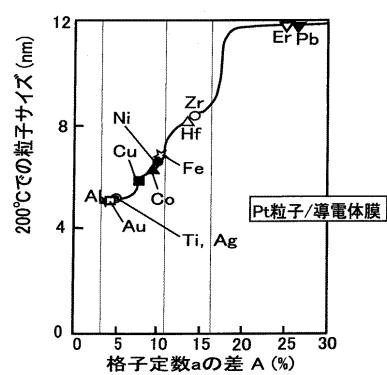
【 図 3 】

【 四 4 】

3

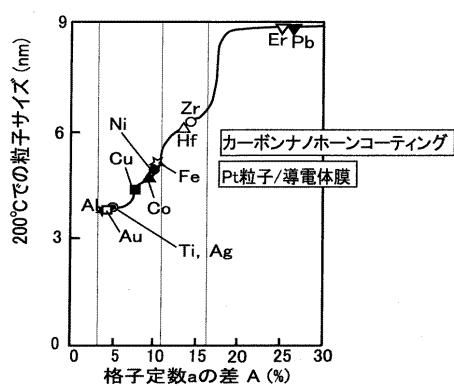


4



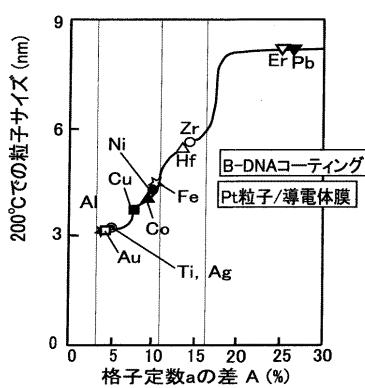
【図5】

図5



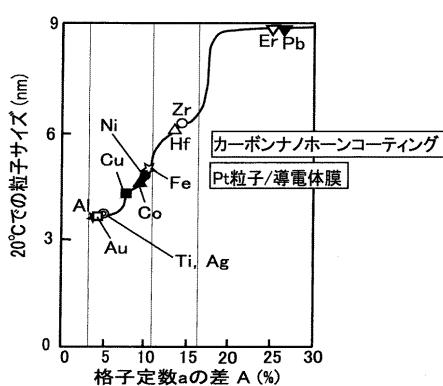
【図6】

図6



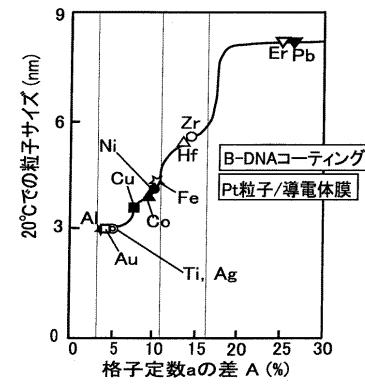
【図7】

図7

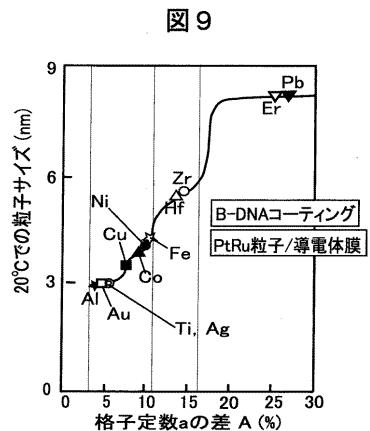


【図8】

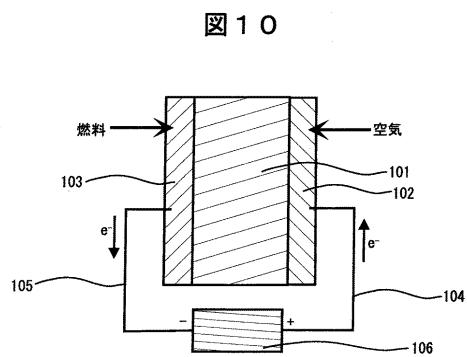
図8



【図9】

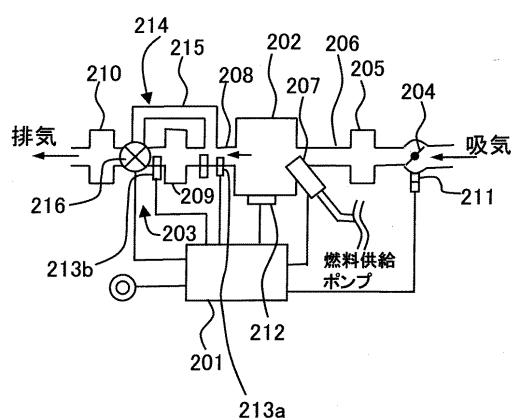


【図10】



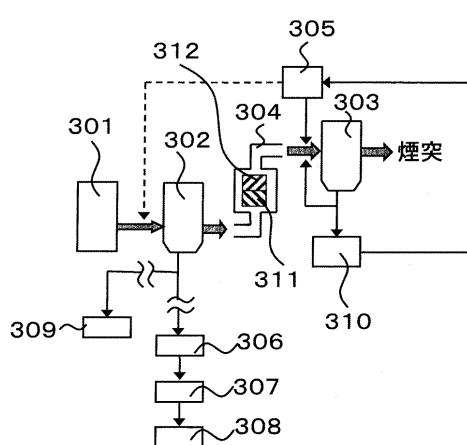
【図11】

図11



【図12】

図12



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 0 1 J	23/89	(2006.01)
B 0 1 J	31/28	(2006.01)
B 0 1 J	31/38	(2006.01)
F 0 1 N	3/10	(2006.01)
H 0 1 M	4/92	(2006.01)
H 0 1 M	8/10	(2006.01)
B 0 1 J	23/64	1 0 3 A
B 0 1 J	23/89	A
B 0 1 J	31/28	A
B 0 1 J	31/38	A
F 0 1 N	3/10	A
H 0 1 M	4/92	
H 0 1 M	8/10	

(56)参考文献 特開2002-035584(JP, A)

国際公開第99/021652(WO, A1)

特開平06-099070(JP, A)

特開2002-252002(JP, A)

特開2002-222655(JP, A)

特開2003-247414(JP, A)

特開2004-024979(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4

F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 9 8

8 / 0 0 - 8 / 2 4