

(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2009-532830
(P2009-532830A)

(43) 公表日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	5 H O 1 8
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	5 H O 2 6
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	
	HO 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2009-503067 (P2009-503067)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007.3.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年11月10日 (2008.11.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/008182
 (87) 國際公開番号 WO2008/018926
 (87) 國際公開日 平成20年2月14日 (2008.2.14)
 (31) 優先権主張番号 11/394,456
 (32) 優先日 平成18年3月31日 (2006.3.31)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 508287253
 クアンタムスフィア インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 92705 カリフォルニア州 サンタアナ テック センター ドライブ 2905
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 マクグラス キンバリー
 アメリカ合衆国 92660 カリフォルニア州 ニューポートビーチ ポサダ 1435

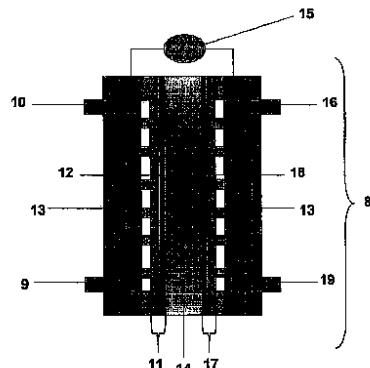
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池における使用のための金属又は合金を含有するナノ粒子及び白金粒子の組成物。

(57) 【要約】

白金粒子と混合した金属又は合金の或いは酸化物シェルを有する金属及び合金コアを有するナノ粒子の組成物が、電極用の構成要素として有用である。より具体的には、このような組成物は、直接メタノール型燃料電池のような（しかし、これに限定されない）直接酸化型燃料電池における酸素の還元並びに炭化水素又は水素燃料の酸化用の電極インキとして有用である。これらの電極は、白金、ナノ粒子及び導電アイオノマーを含有する触媒インキを包含し、これは導電性支持体（例えば、織カーボン紙又は織炭素布）に直接塗布され得る。この電極は、イオン交換膜上へ直接接着され得る。ナノ粒子は、コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、クロム、パラジウム、銀、金及び銅のようなナノメートルサイズの遷移金属を含む。本発明では、これらの触媒粉末は、燃料電池電極酸化(electrooxidation)反応及び電極還元(electro reduction)反応における触媒として実質的に白金に置き換わる。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 つの電気化学的用途又は触媒用途における使用に適した組成物であって、白金粒子及び金属ナノ粒子を含む混合物を含む組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物を含むインキ。

【請求項 3】

相当数の前記ナノ粒子の反応性に著しく影響を与えることなく実質的に構造上密着した塊を生成するように前記インキ組成物全体にわたってイオン性ネットワーク形成が可能なイオン伝導性材料をさらに含む、請求項 2 に記載のインキ。

10

【請求項 4】

前記ナノ粒子の少なくとも幾つかは、前記白金粒子と混合すると、前記白金の特性を有益に変更させる金属を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記金属は、3 族～16 族中の金属、ランタノイド、それらの組合せ及び／又はそれらの合金の 1 つ又は複数から選択される、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ナノ粒子の大部分が、約 500 nm 未満である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ナノ粒子及び白金と緊密に接触する導電性多孔質基板粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 8】

請求項 7 に記載のインクを含む触媒であって、導電性裏材料に塗布された前記インキをさらに含む触媒。

【請求項 9】

前記導電性裏材料は、カーボン紙又は炭素纖維を含む、請求項 8 に記載の触媒。

【請求項 10】

前記イオン伝導性材料は、本質的にポリマーからなる、請求項 3 に記載のインキ。

【請求項 11】

前記ポリマーは、プロトン伝導性パーカルオロ樹脂を含む、請求項 10 に記載の組成物。

30

【請求項 12】

導電性材料に塗布されたインキを含む電極であって、該インキは、少なくとも 1 つの電気化学的用途又は触媒用途における使用に適し、且つ白金粒子及び金属ナノ粒子の混合物を含む組成物を含む、電極。

【請求項 13】

前記ナノ粒子の少なくとも幾つかは、前記白金粒子と混合すると、前記白金の特性を有益に変更させる金属を含む、請求項 12 に記載の電極。

【請求項 14】

前記金属は、3 族～16 族中の金属、ランタノイド、それらの組合せ及び／又はそれらの合金の 1 つ又は複数から選択される、請求項 12 に記載の電極。

40

【請求項 15】

前記ナノ粒子の大部分が、約 500 nm 未満である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記電極は、ガス拡散電極である、請求項 12 に記載の電極。

【請求項 17】

前記電極は、液体拡散電極である、請求項 12 に記載の電極。

【請求項 18】

電極の両面上に配置されるイオン交換膜をさらに含み、該膜は、アノード燃料の電気化学反応により発生されるイオンの輸送を促進するように構成される、請求項 12 に記載の

50

電極。

【請求項 1 9】

請求項 1 2 に記載の電極を含む燃料電池であって、燃料を消費するように構成され、それにより電気が発生され得る燃料電池。

【請求項 2 0】

電気化学用途における使用に適したインキであって、蒸気凝縮プロセスにより調製される金属ナノ粒子及びイオン伝導性材料を含むインキ。

【請求項 2 1】

前記金属ナノ粒子と混合した白金粒子をさらに含む、請求項 2 0 に記載のインキ。

【請求項 2 2】

前記ナノ粒子の少なくとも幾つかは、前記白金粒子と混合すると、前記白金の特性を有益に変更させる金属を含む、請求項 2 1 に記載のインキ。

【請求項 2 3】

前記金属は、3族～16族中の金属、ランタノイド、それらの組合せ及び／又はそれらの合金の1つ又は複数から選択される、請求項 2 2 に記載のインキ。

【請求項 2 4】

前記ナノ粒子の大部分が、約 500 nm 未満である、請求項 2 0 に記載の組成物。

【請求項 2 5】

前記ナノ粒子及び白金と緊密に接触する導電性多孔質基板粒子をさらに含む、請求項 2 0 に記載の組成物。

【請求項 2 6】

請求項 2 0 に記載のインキを含む触媒であって、導電性裏材料に塗布された前記インキをさらに含む触媒。

【請求項 2 7】

前記導電性裏材料は、カーボン紙又は炭素纖維を含む、請求項 2 6 に記載の触媒。

【請求項 2 8】

前記イオン伝導性材料は、相当数の前記ナノ粒子の反応性に著しく影響を与えることなく実質的に構造上密着した塊を生成するように前記インキ組成物全体にわたってイオン性ネットワーク形成が可能なポリマーから本質的になる、請求項 2 0 に記載のインキ。

【請求項 2 9】

前記ポリマー材料は、プロトン伝導性パーカルオロ樹脂を含む、請求項 2 8 に記載のインキ。

【請求項 3 0】

前記金属ナノ粒子の少なくとも大部分が、約 100 ナノメートル未満の直径を有するナノ粒子を含む、請求項 2 0 に記載の組成物。

【請求項 3 1】

(記載なし)

【請求項 3 2】

前記金属ナノ粒子は、3族～16族、ランタノイド、それらの組合せ及び／又はそれらの合金から選択される金属を含む、請求項 2 0 に記載の組成物。

【請求項 3 3】

請求項 2 0 に記載の組成物を含む電極。

【請求項 3 4】

電極の両面上に配置されるイオン交換膜をさらに含み、該膜は、アノード燃料の電気化学反応により発生されるイオンの輸送を促進するように構成される、請求項 3 3 に記載の電極。

【請求項 3 5】

請求項 3 4 に記載の電極を含む燃料電池であって、燃料を消費するように構成され、それにより電気が発生され得る、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、白金粒子と混合した金属及び／又は合金のナノ粒子、或いは酸化物シェルに取り囲まれた金属又は合金コアを含むナノ粒子を含む組成物に関する。より具体的には、組成物は、燃料電池で使用され得るアノード及びカソード電極を作製するのに使用されるインキに有用である。

【背景技術】**【0002】**

白金は、様々な燃料電池用のガス拡散電極における炭化水素又は水素の酸化及び酸素還元に関して高い触媒作用がある。しかしながら、この貴金属は、再生不可能な資源を迅速に枯渇させて、したがって高価である。バルク白金ブラックに関する現行価格は\$75.00／グラムである。通常 $2\sim8\text{ mg/cm}^2$ を負荷された白金堆積電極の関連価格は、広範囲に及ぶ商業化にとって障害であると広くみなされている。消費者による代替エネルギー源に対する高まる要求に伴って、白金の要求及び出費を軽減するには、特に実作業温度（室温～60）で効率的な触媒が発見されなくてはならない。これに基づいて、白金の電気性能に匹敵し得るか、又はそれを超え得る代替触媒を見出すのにかなりの努力がささげられている。金属ナノ粒子の合成方法は、米国特許出願第10/840,409号で、並びにバッテリー用の空気陰極におけるそれらの使用は、米国特許出願第10/983,993号で既述されている（これらの出願はともに、本願と同じ譲受人を有する）。これらの出願の開示は、参照により本明細書に援用される。白金粒子はまた、炭素上の化学的還元により燃料電池電極用に調製されている。

10

20

30

【発明の開示】**【課題を解決するための手段】****【0003】**

ナノ粒子触媒は、本発明の燃料電池電極実施形態用の白金触媒を補うのに使用することができる。実施形態は、直接酸化型燃料電池における酸素の還元又は炭化水素燃料の酸化にとって白金と少なくともほぼ同程度活性であるコバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、クロム、パラジウム、銀、金及び銅並びにそれらの合金のナノ粒子触媒を包含する。本明細書中に記載する様々な実施形態は、直接メタノール型燃料電池用途用の金属ナノ粒子触媒について論述するが、例えば（i）プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）及びギ酸燃料電池（F AFC）を排除せずに同様に他の用途に適用可能である。

40

【0004】

第1の実施形態は、白金粒子と混合されるか、又は白金粒子と物理的にブレンドされる金属又は合金コアを取り囲む酸化物シェルを任意に有する单一金属若しくは2つ又はそれ以上の遷移金属の合金を含むことができるナノ粒子を包含する。好ましくは、これらの白金粒子は、サイズが1ミクロン未満であり、これらは微粉に分類される。好ましくは、白金粒子は、直径が100nm以下であるべきである。

【0005】

好ましくは、ナノ粒子は、50nm未満、好ましくは30nm未満の直径を有する。理想的には、これらの粒子は、白金との表面相互作用を最大にするために直径が15nm未満であるべきである。

50

【0006】

別の実施形態では、遷移金属コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、クロム、パラジウム、銀、金及び銅又はそれらの合金は、ナノ粒子又はコア（酸化物シェルが存在する場合）を含む。理論により拘束されないが、これらの元素は、白金から電子を受け取り、これは増強された触媒を観察するのに好適である。合金ナノ粒子は好ましくは、2つ又はそれ以上の遷移金属を含むか、或いは2つ、3つ又は4つの遷移金属を有する。すでに指定した遷移金属は、性能増強をもたらすために様々な比で調製することができる。電極が使用される用途は、合金組成に影響する。一実施形態では、合金の金属の1つは、合金の5重量%～95重量%の範囲であり得る。一実施形態では、合金の1つの金属は、10重量%

50

を超えるか、又は 25 重量 % を超える。一実施形態では、金属の 1 つは、合金の 90 重量 % である。

【0007】

組成物中では、ナノ粒子は、ナノ粒子及び白金粒子を組み合わせた重量の 5 重量 % 以上である。別の実施形態では、ナノ粒子は、ナノ粒子及び白金粒子の 25 重量 % 以上、或いは 50 重量 % 以上である。

【0008】

好ましくは、従来の組成物の総金属重量の少なくとも 50 % の白金が、金属ナノ粒子又は金属合金ナノ粒子で置き換えられる。ナノ粒子また、75 重量 % 以上、或いは 90 重量 % 以上であり得る。

10

【0009】

別の実施形態では、白金 / ナノ粒子混合物は、アイオノマー、多くの場合プロトン伝導アイオノマーと組み合わせられて、イオン伝導率を促進し、また電極を導電膜へ結合させる。このアイオノマーは、白金 - ナノ金属混合物と組み合わせることができ、総白金及びナノ金属重量の最大 40 重量 % あり得る。白金、ナノ粒子及びアイオノマーの組合せは、インキを形成する。好ましくは、アイオノマーはパーフルオロ樹脂であり、これは疎水性と親水性の両方を有する。より好ましくは、パーフルオロ樹脂は導電性ポリマーである。

20

【0010】

インキ組成物は、導電性支持体と共に使用されて、電極を形成し得る。一実施形態では、このインキは、導電性炭素基板に塗布される。導電性支持体はまた、カーボン紙、炭素布又は炭素粉末であってもよい。インキ組成物は、塗装、スクリーン印刷又は吹き付けにより導電性支持体に塗布され得る。続いて、電極は、イオン交換膜へ塗布されてもよく、直接酸化型燃料電池で使用され得る。この燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーへ直接変換することが可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

インキ組成物中に金属、合金及び / 又は酸化物シェルを有するいずれかのナノ粒子を含むことは、反応表面積を増大させること、並びに電極触媒作用を増強させることにより酸化反応及び還元反応の効率を改善するのに役立つ。観察される電極触媒作用増強は、分子軌道理論により説明され得る。ナノ粒子は白金と良好に接触するため、ナノ粒子は白金から電子を受け取る。その結果、白金は電子欠損となり、酸化剤及び還元剤とより早く反応し、それにより反応の効率を増大させる。

30

【0012】

表面積の増大に起因して、ナノ粒子が白金、水及びイオン伝導ポリマーとブレンドされて、インキを形成する場合、白金の活性は、白金及びナノ粒子の高められた接触に起因して増大する。この接触は、2つの主な機能、即ち a) ナノ粒子により Pt 上の d - 軌道空孔を増大させることによって白金と酸化剤又は還元剤との電子相互作用を増強させること、及び b) Pt が酸化剤及び / 又は還元剤と改善された接触を有するようにインキ全体にわたって Pt を効率的に分散させることに役立つ。さらに、金属合金ナノ粒子もまた、これらの有益性を提供する。金属合金ナノ粒子は、組合せがそれぞれの粒子において化合物特有の化学構造及び特性を付与するような様式で組み合わせられる個々の金属成分を有する化合物である。

40

【0013】

この触媒インキ方式では、白金粒子は好ましくは、それらがナノ粒子と強力な表面相互作用を有することができるよう十分小さくあるべきである。好ましくは、白金は微細にされるべきである。白金は、粒子サイズが 1 ミクロン以下、好ましくは直径が 500 nm 以下（例えば、1 ~ 500 nm）である場合に微細にされているとみなされる。微細白金粒子が適正である場合、白金 - ナノ粒子表面接触を最大にするには白金粒子が 100 nm 以下の直径を有することが好ましい。白金粒子の好ましい直径は、1 ~ 100 nm、より

50

好ましくは 5 ~ 50 nm、最も好ましくは 5 ~ 25 nm である。

【0014】

ナノ粒子は、本明細書中で使用する場合、金属ナノ粒子、金属合金ナノ粒子又は酸化物シェルを有する金属若しくは合金のナノ粒子、或いはそれらの混合物を指す。さらに、個々のナノ粒子は、好ましくは 50 nm 以下、好ましくは 15 nm 以下（例えば、1 ~ 15 nm）の直径を有するべきである。初期の研究では、ミクロンレベルの粒子は、ナノ粒子が示す触媒作用増強効果を示さないことが見出された。インキ中でミクロンサイズの金属及び白金を使用する研究では、性能の減少は、より小さな表面積に起因して観察された。さらに、ミクロン粒子は電極から脱落して、最終的には電極故障を招く。したがって、高い表面積のナノ粒子が、白金との適した電子相互作用及び分散に必要である。

10

【0015】

さらに、金属又は合金ナノ粒子は、1 ~ 25 nm、最も好ましくは 1 ~ 10 nm 範囲のシェル厚を有する酸化物シェル又は外表面を有することが好適である。これらの粒子は、真空チャンバ中での蒸気凝縮により生産することができ、酸化物厚は、粒子が形成される際のチャンバへの空気又は酸素の導入により制御することができる。

20

【0016】

インキで使用することができるナノ粒子は、コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、クロム、パラジウム、銀、金及び銅又はそれらの混合物を含む様々な d ブロック遷移金属を含み得る。白金は、これらの元素へその電子を提供することが知られており、それにより白金を燃料に対してより反応性にさせる。

30

【0017】

さらに、ナノ粒子は、2つ又はそれ以上の個々の金属を含むことができ、これは金属合金ナノ粒子を形成する。合金の個々の金属は、5 ~ 95 % の範囲の任意の比で組み合わせることができる。インキ用のそれぞれの特定の合金で使用される金属の比は、触媒用途に大いに依存する。本明細書で表わされる金属合金粒子は、以下の遷移金属、即ちコバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、クロム、パラジウム、銀、金及び銅の2つ又はそれ以上であり得る。例えば、燃料電池用の電極で使用されるニッケル / コバルトナノ合金では、室温で作動するには合金中でより高いコバルトの含有量を要する。室温直接メタノール型燃料電池に関して、50 : 50、60 : 40、70 : 30 及び 80 : 20 重量 % の比のコバルト及びニッケルのナノ金属合金は、それが白金から効率的に電子を受け取るため、電気性能の最大の増大を示した。しかしながら、他の比もまた、白金と併用して効率的に作用する。カソード電極に関して、50 : 50、60 : 40、70 : 30 及び 80 : 20 重量 % のコバルト及び銀又はコバルト及び金のナノ金属合金は、銀又は金の成分が、増大されたメタノール耐性を付与する一方でコバルト成分は酸素還元速度論を改善するため、優れた電気性能を与える。他の比もまた、白金と併用して効率的に作用する。パラジウムが、50 : 50、60 : 40、70 : 30 及び 80 : 20 重量 % の比でコバルト、ニッケル、鉄又は銀と合金にされる場合、触媒作用増強は、酸素還元に関して純粋な白金と比較して観察される。水素 PEM 燃料電池のようなより高温の燃料電池では、コバルト対ニッケルの 20 : 80 重量 % 比が好ましく、これは増大されたニッケル含有量に起因してより大きな安定性を付与する。しかしながら、他の比もまた、白金と併用して効率的に作用する。アノード電極として、33 : 33 : 34 重量パーセント比のクロム : ルテニウム : 白金は、メタノール酸化の速度論を高めるように作用する。さらに、60 重量 % 比及び 40 重量 % 比で使用される 50 : 50 のクロム - ルテニウム合金もまた、伝統的なアノード電極よりも高い性能を示す。

40

【0018】

白金及びナノ粒子と共に、インキ又は触媒インキは、電極と燃料電池膜との間の物理的接触を増強し、また電極 - 膜界面でイオン伝導率を促進するアイオノマーを含有する。最も一般的な型の燃料電池膜はプロトン交換膜であり、その場合、アイオノマーはプロトン伝導性である。

50

【0019】

好ましくは、インキは、膜への接着及びイオン伝導率が増強されるように十分なアイオノマーを含有し、同様にアイオノマーは、総インキの40重量%を超過して存在しないことが好ましい。好ましくは、アイオノマーは、総金属負荷の5重量%～40重量%、より好ましくは10重量%～30重量%、最も好ましくは15重量%～25重量%で存在する。「総金属負荷」は、インキ中の金属の総量である。高濃度のアイオノマーでは、大きな抵抗が電極において高まり、電子が燃料電池の外部回路を通って効率的に移動するのを阻止する。

【0020】

白金対ナノ粒子の比は、燃料電池作動様式に大いに依存する。触媒ブレンドは、酸化剤及び還元剤の濃度並びに温度に非常に感受性が高い。白金の高い価格に起因して、高いナノ粒子の割合が理想的である。総金属含有量の最低5重量%のナノ粒子（即ち、白金を伴わずに）が、増大された触媒活性を観察するのに好ましいが、従来の組成物の90重量%を超える白金をナノ粒子で置き換えることができる。最も好ましくは、50%～75%の白金粒子が、金属及び／又は合金ナノ粒子により置き換えられる。

10

【0021】

メタノール型燃料電池のような直接酸化型燃料電池では、アイオノマーはプロトンを伝導する。インキに使用される典型的なアイオノマーは、パーフルオロイオン交換ポリマーであるNafion（登録商標）である。ポリマー樹脂は、水拒絶特性及び水受容特性の両方の平衡が存在するように親水性ドメイン及び疎水性ドメインの両方を含有する。水は、改善されたプロトン伝導性を提供するが、過剰の水は、酸化剤及び還元剤から触媒部位を阻止し、それにより燃料電池効率を低下させる。

20

【0022】

インキ組成物は、上記で指定されるもののような任意の比での乾燥白金及び乾燥ナノ粒子を混合することにより調製される。好ましくは、数滴の水を混合物に添加して、火災の危険性を最低限に抑える。最終的に、指定量のアイオノマーが添加されて、生じたインキは、例えばボルテックスミキサー上でブレンドされて、例えば数分間超音波処理される。電極は、導電性支持体上にインキを堆積させることにより調製される。導電性支持体は、膜-電極界面から燃料電池外部回路へと電子を伝える。

【0023】

インキは通常、直接塗装、吹き付け又はスクリーン印刷により導電性支持体へ塗布される。選択される方法は、燃料電池における電極性能にとって重要ではないが、上記方法は好ましくは、電極の表面全体にわたるインキの一様なコーティングを保証すべきである。

30

【0024】

導電性支持体に使用するための理想的な材料は炭素であるが、他の導電性材料もまた有效地に作用し得る。織カーボン紙又は織カーボン布は、インキを支持し、電子を伝導し、またその多孔質性によって酸化剤及び還元剤の流入を可能にするのに役立つ。

40

【0025】

直接酸化型燃料電池では、電極は、イオン伝導膜のいずれかの側へ熱プレスされ得る。直接メタノール型燃料電池の場合、電極は、例えばホットプレスすることによりプロトン伝導ポリマー上へ適用させることができ、続いて電子を効率的に伝導する二極性板と接触して配置させることができる。

【0026】

図1～図6におけるデータにより提示されるような以下の実験では、使用されるナノ粒子は図示されるように金属コアを有し、酸化物シェルを有する。酸化物シェルへの言及なしの金属の名称を便宜上使用する。

【0027】

図1は、インキで使用することができるナノサイズのコバルト粒子の透過型電子顕微鏡画像を示す。これらの粒子の平均サイズは8nmであり、それらの表面は、微細白金と優れた接触をするようにできる。白金と金属ナノ粒子との間の接触レベルは、電極の表面上での酸化剤／還元剤反応から観察される触媒作用増大により直接的に定量化される

50

。

【0028】

図2は、インキで使用することができるナノサイズのニッケル・コバルト合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像を示す。これらの粒子の平均サイズは12nmであり、それらの表面は、微細白金と優れた接触をするようになり得る。白金とナノ粒子との間の接触レベルは、電極の表面上での酸化剤／還元剤反応から観察される触媒作用増強の増大により直接的に定量化される。

【0029】

図3は、燃料電池電極(1)の横断面を表す。触媒インキ(3)及び導電性支持体(2)は、炭素繊維(4)で構成された。インキ層では、白金(5)及びナノ粒子(6)は、互いに緊密に接触しており、アイオノマー(7)内部で支持される。

10

【0030】

図4は、直接メタノール型燃料電池(8)を表す。水性メタノールは、アノードポート(9)へ供給されて、そこでポート(10)を通って循環されるか、又は電池内部にとどまる。メタノールは、アノード電極(11)(インキ(12)及び導電性支持体(13)を包含する)で反応して、二酸化炭素、プロトン及び電子を生産する。プロトンは、プロトン交換膜(14)を通ってカソード区画へと通過し、電子は、外部回路(15)を通ってカソードへと流れる。空気は、カソードポート(16)へと供給され、そこでカソード電極(17)(インキ(18)及び導電性支持体(13)を包含する)上でアノードから生産された電子及びプロトンと反応して、水を生じ、水は他のカソードポート(19)で除去される。

20

【0031】

一例として、図5のデータは、燃料電池カソード反応の線形掃引ボルタモグラムを示し、これは、電圧Vが減少するにつれどのようにして電流密度jが増加するかを表す。各インキサンプルにおける総金属負荷は、8mg/cm²である。電圧が減少するにつれて電流の規模がより大きく増加するほど、触媒インキの性能はより良好となる。曲線Aは、微細白金を含有し、且つナノ粒子を含有しない燃料電池カソード触媒インキを表す。曲線B～曲線Dは、白金の幾らかを除去すること、及びそれを直径8nmのコバルト金属ナノ粒子で置き換えることにより増大された性能を示す。白金の総金属重量の少なくとも50重量%をコバルト金属ナノ粒子で置き換えることにより示されるように、電流規模の増加は、白金のみの電極インキの場合よりも大きい。白金の総金属重量の30重量%を置き換えることにより最大の電流規模の増加が示されるが、より大きな重量割合のコバルト金属ナノ粒子もまた、良好に作用する。これらのナノ粒子を触媒インキへ添加することにより、酸素還元速度論(領域1に示される)及び質量輸送(領域2に示される)は共に改善されることが曲線B～曲線Dで明らかである。他の型の燃料電池電極では、50%を超える白金をナノ粒子で置き換えることができ、好ましくは総金属負荷重量の最大95重量%をナノ粒子で置き換えることができる。

30

【0032】

図6もまた、カソード燃料電池反応の線形掃引ボルタモグラムを示し、性能が金属合金ナノ粒子電極を使用して増大することを示している。総金属負荷は、各サンプルに関して8mg/cm²であった。図6は、微細白金電極(曲線A)に対する平均ニッケル・コバルト金属合金粒子サイズ15nmを有する60%白金40%ニッケル・コバルト金属合金の電極(曲線B)の改善された性能を示す。金属ナノ粒子を使用した先の例と類似して、金属合金ナノ粒子サンプルに関して、速度論的活性化(領域1)及び質量輸送体制(領域2)の両方において、電圧を増加させるに伴い電流規模がより大きく増加する。さらに、性能阻害効果が、60重量%白金40重量%平均直径800nmコバルト粒子を含有する電極に関して観察される(曲線C)。このデータにより、ミクロンサイズ以上の粒子は、微細白金(100nm以下)及びミクロンコバルト(800～1500nmサイズの範囲で)の不適合の表面積に起因して電極性能を観察可能に減少させるため、ナノ粒子を使用することの重要性が示される。

40

50

【0033】

白金と混合され、且つ電極インキにされる場合の多くの他のナノ粒子もまた、この性能増強を示す。例えば、総金属負荷の10重量%～50重量%の微細50：50原子比白金：ルテニウムが、平均直径15nmのクロム金属ナノ粒子で置き換えられ、且つアノード電極インキで使用される場合、触媒作用増強はメタノール酸化に関して観察される。好ましくは、混合物は、50重量%のクロム及び50重量%の白金：ルテニウムを含有し、より好ましくは、混合物は、少なくとも70重量%のクロム及び30重量%の白金：ルテニウムで存在する。85重量%クロム15重量%白金ルテニウムの混合物が最も好ましい。総白金：ルテニウム負荷はまた、平均粒子サイズ10nmのパラジウムナノ粒子の添加によりアノードで低減させることができる。好ましくは、混合物は、50重量%の白金：ルテニウム及び50重量%のパラジウムを含有し、より好ましくは、混合物は、少なくとも70重量%のパラジウム及び30重量%の白金：ルテニウムで存在する。15重量%白金：ルテニウム85重量%パラジウムの混合物が最も好ましい。別の例として、メタノール酸化速度は、総金属負荷の50重量%の白金を、平均直径15nmを有する80：20のニッケル-鉄合金ナノ粒子で置き換えることにより増強され、好ましくは、混合物は、少なくとも70%のニッケル-鉄合金ナノ粒子及び30%の白金で存在する。15重量%白金85重量%クロムの混合物が最も好ましい。これらの場合の両方において、他のナノ粒子及び金属合金ナノ粒子の他の比は、微細白金：ルテニウムの反応と比較して十分に作用する。

10

【0034】

20

本発明が上述の説明的な実施形態の詳細に限定されないこと、及び本発明はその精神又は本質的な属性を逸脱することなく他の特定の形態で具現化され得ることは、当業者にとって明白であろう。したがって、本実施形態は、全ての観点で例示的であるとみなされるべきであり、限定的であるとみなされるべきではなく、本発明の範囲は、上述の説明によってではなく添付の特許請求の範囲により示され、したがって特許請求の範囲の等価の意義及び範囲内に収まる変更は全て、本発明内に包含されると意図される。

【図面の簡単な説明】**【0035】**

30

【図1】コバルト金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

【図2】コバルト-ニッケル合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】直接酸化型燃料電池のアノード又はカソード電極の横断面の詳細を示す。

【図4】直接メタノール型燃料電池の描写を示す。

【図5】カソード電極性能のボルタモグラムを示す。

【図6】カソード電極性能のボルタモグラムを示す。

【図1】

1/6

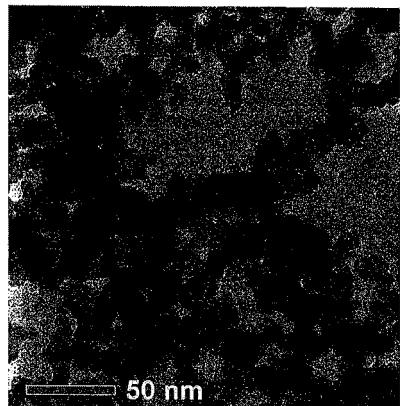


Figure 1

【図2】

2/6

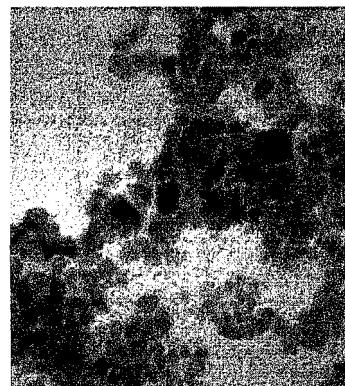


Figure 2

【図3】

3/6

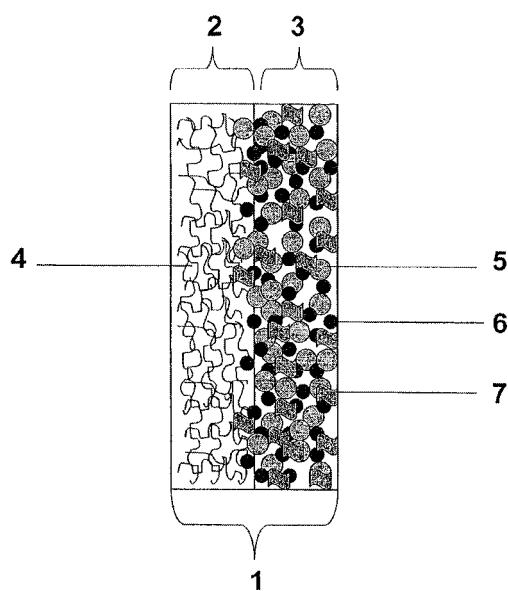


Figure 3

【図4】

4/6

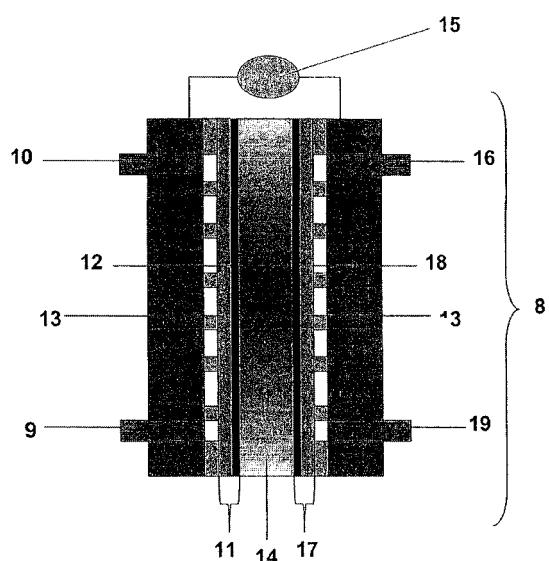


Figure 4

【図5】

5/6

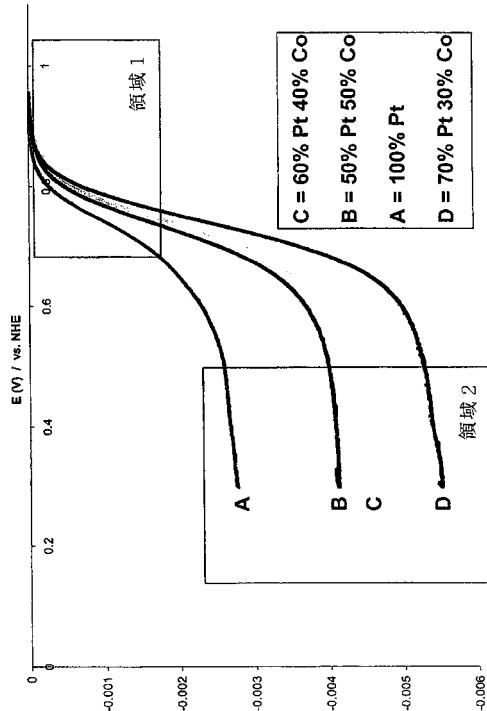


Figure 5

【図6】

6/6

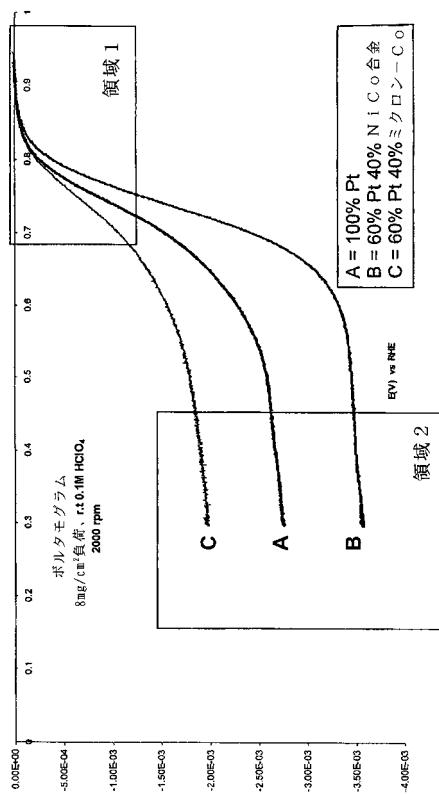


Figure 6

【手続補正書】

【提出日】平成20年11月25日(2008.11.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つの電気化学的用途又は触媒用途における使用に適したインキであって、白金粒子と金属ナノ粒子との混合物を含むインキ。

【請求項2】

大部分の前記金属ナノ粒子の直径が、約500nm未満である、請求項1に記載のインキ。

【請求項3】

前記インキ全体にわたってイオン性ネットワーク形成が可能なイオン伝導性材料をさらに含む、請求項1又は2に記載のインキ。

【請求項4】

前記イオン伝導性材料がポリマーを含む、請求項3に記載のインキ。

【請求項5】

前記ポリマーが、プロトン伝導パーカルオロアイオノマー樹脂を含む、請求項4に記載のインキ。

【請求項6】

水をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のインキ。

【請求項7】

前記金属ナノ粒子が、金属又は金属酸化物コアと、酸化物シェルとを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のインキ。

【請求項8】

前記金属が、第3族～第16族からの1つ若しくは複数の元素、ランタノイド元素、又はそれらの合金を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のインキ。

【請求項9】

前記金属が、パラジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、銀、金、銅の1つ若しくは複数、又はそれらの合金を含む、請求項8に記載のインキ。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の少なくとも1つのインキで処理された導電性支持体を含む電極。

【請求項11】

前記導電性支持体が、カーボン紙、カーボン布又は炭素纖維の1つ又は複数を備える、請求項10に記載の電極。

【請求項12】

使用時に負極と正極とを分離するイオン伝導膜を備える燃料電池用のアセンブリであって、該イオン伝導膜が、請求項1～9のいずれか1項に記載の少なくとも1つのインキで処理される、燃料電池用のアセンブリ。

【請求項13】

請求項10又は11に記載の少なくとも1つの電極とイオン伝導膜とを接合させることを含む、燃料電池を製造する方法。

【請求項14】

請求項12に記載のアセンブリと電極とを接合させることを含む、燃料電池を製造する方法。

【請求項15】

請求項10又は11に記載の少なくとも1つの電極と、請求項12に記載のアセンブリとを備える、燃料電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/008182												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. HO1M4/92 HO1M4/88 ADD. HO1M8/10														
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) HO1M B01J														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"> WO 97/21256 A (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]; SURAMPUDI SUBBARAO [US]; FRANK HARVEY A) 12 June 1997 (1997-06-12) page 10, line 1 - page 11, line 20 page 19, line 11 - page 20, line 9 page 24, lines 11-14 page 25, lines 10-20 page 27, lines 4-15 claims 1,3,9,10,13,14 </td> <td style="padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"> US 6 007 934 A (AUER EMMANUEL [DE] ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 2, line 65 - column 3, line 7 column 3, lines 26-29 column 3, line 60 - column 4, line 20 column 5, line 1 - column 6, line 52 claims 1,3 </td> <td style="padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 97/21256 A (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]; SURAMPUDI SUBBARAO [US]; FRANK HARVEY A) 12 June 1997 (1997-06-12) page 10, line 1 - page 11, line 20 page 19, line 11 - page 20, line 9 page 24, lines 11-14 page 25, lines 10-20 page 27, lines 4-15 claims 1,3,9,10,13,14	1-19	X	US 6 007 934 A (AUER EMMANUEL [DE] ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 2, line 65 - column 3, line 7 column 3, lines 26-29 column 3, line 60 - column 4, line 20 column 5, line 1 - column 6, line 52 claims 1,3	1-19		-/-	-/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 97/21256 A (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]; SURAMPUDI SUBBARAO [US]; FRANK HARVEY A) 12 June 1997 (1997-06-12) page 10, line 1 - page 11, line 20 page 19, line 11 - page 20, line 9 page 24, lines 11-14 page 25, lines 10-20 page 27, lines 4-15 claims 1,3,9,10,13,14	1-19												
X	US 6 007 934 A (AUER EMMANUEL [DE] ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 2, line 65 - column 3, line 7 column 3, lines 26-29 column 3, line 60 - column 4, line 20 column 5, line 1 - column 6, line 52 claims 1,3	1-19												
	-/-	-/-												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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														
Date of the actual completion of the International search 12 February 2008		Date of mailing of the international search report 28/05/2008												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Crottaz, Olivier												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/008182

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOFFI R C ET AL: "Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 50, no. 20, 25 July 2005 (2005-07-25), pages 4117-4127, XP004971784 ISSN: 0013-4686 page 4118, left-hand column, paragraph 3 - page 4118, right-hand column, paragraph 2 - page 4120, left-hand column, paragraph 1 - page 4121, left-hand column, paragraph 1 - page 4126, left-hand column, paragraph 3 - page 4126, right-hand column, paragraph 1	1-19
E,L	US 2007/092784 A1 (DOPP ROBERT B [US] ET AL) 26 April 2007 (2007-04-26) paragraphs [0003], [0005] - [0010], [0024], [0027], [0045], [0055] - [0081], [0087] claims 1,14,15,17 L: document throwing doubt on priority	1-19
P,X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 21 June 2006 (2006-06-21), MCGRATH KIMBERLY ET AL: "Improved electrocatalytic activity of oxygen reduction on platinum using nano-cobalt in direct methanol fuel cell cathode electrodes" XP002468627 Database accession no. E20070110341492 abstract & PROC. INT. ASME CONF. FUEL CELL SCI. ENG. TECHNOL.; PROCEEDINGS OF 4TH INTERNATIONAL ASME CONFERENCE ON FUEL CELL SCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY, FUELCELL2006; PROCEEDINGS OF 4TH INTERNATIONAL ASME CONFERENCE ON FUEL CELL SCIENCE, ENGINEERING AN, vol. 2006, 2006,	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/008182

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-19

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2007 /008182

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-19

A composition suitable for use in at least one electrochemical or catalytic application, the composition comprising an admixture comprising platinum particles and metal nanoparticles OR an electrode comprising an ink applied to an electrically conductive material, the ink comprising a composition suitable for use in at least one electrochemical or catalytic application and comprising an admixture of platinum particles and metal nanoparticles.

2. claims: 20-35

An ink suitable for use in an electrochemical application, the ink comprising metal nanoparticles prepared by a vapor condensation process and an ionically conductive material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/008182

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9721256	A	12-06-1997		AU 721401 B2 AU 1684997 A CA 2240019 A1 EP 0876685 A1 JP 11510311 T JP 3487308 B2 JP 2002110177 A JP 3914726 B2 JP 2002117863 A JP 3748796 B2 JP 2002117864 A JP 2002110197 A JP 3914727 B2 JP 2002110199 A		06-07-2000 27-06-1997 12-06-1997 11-11-1998 07-09-1999 19-01-2004 12-04-2002 16-05-2007 19-04-2002 22-02-2006 19-04-2002 12-04-2002 16-05-2007 12-04-2002
US 6007934	A	28-12-1999		CA 2238123 A1 DE 19721437 A1 DK 880188 T3 EP 0880188 A2 JP 10334925 A		21-11-1998 26-11-1998 10-05-2004 25-11-1998 18-12-1998
US 2007092784	A1	26-04-2007		NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カーペンター ダグラス

アメリカ合衆国 92782 カリフォルニア州 タスティン マーチャント アベニュー 10
124

F ターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS01 AS07 BB08 BB12 BB16 DD05 DD06 DD08
EE02 EE03 EE05 EE10 EE17 EE18 HH01
5H026 AA06 AA08 BB04 BB08 CX02 CX03 CX04 CX05 EE02 EE05
EE08 EE18 EE19 HH01