

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4490510号

(P4490510)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 9/20 (2006.01)

B 0 1 J 32/00 (2006.01)

B 0 1 J 37/00 (2006.01)

B 2 2 F 5/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/16 (2006.01)

B 2 2 F 9/20 Z

B 0 1 J 32/00

B 0 1 J 37/00 K

B 2 2 F 5/00 J

B 2 2 F 9/16

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-531444
 (86) (22) 出願日 平成10年1月21日(1998.1.21)
 (65) 公表番号 特表2001-511217(P2001-511217A)
 (43) 公表日 平成13年8月7日(2001.8.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA1998/000042
 (87) 国際公開番号 WO1998/032885
 (87) 国際公開日 平成10年7月30日(1998.7.30)
 審査請求日 平成16年12月21日(2004.12.21)
 審判番号 不服2008-20917(P2008-20917/J1)
 審判請求日 平成20年8月14日(2008.8.14)
 (31) 優先権主張番号 08/788,301
 (32) 優先日 平成9年1月24日(1997.1.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591117930
 ハイドローケベック
 カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベ
 ック モントリオール プールパール ル
 ネーレベスク ウエスト 75
 (74) 代理人 100060690
 弁理士 瀧野 秀雄
 (72) 発明者 シュルツ、ロバート
 カナダ国 ジェイOエル 2エスO ケベ
 ック、サン—ジュリエ、ベル オリゾン
 688
 (72) 発明者 ラランデ、ギイ
 カナダ国 エッチ2ジェイ 3エル3 ケ
 ベック、モントリオール、ブレボーフ 4
 776

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 浸出微結晶材料、その製造方法、及びエネルギー分野におけるその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 少なくとも二つの異なる化学化合物又は元素で構成される混合粉末を、強力機械粉碎により、100nmより小さい粒径の結晶を有する微結晶構造をもつ準安定の複合材料又は合金の微結晶材料を製造する第一工程と、

(2) 前記微結晶材料に浸出処理を施し、前記準安定の複合材料又は合金の少なくとも一つの元素を部分的に又は完全に除去し、前記浸出処理で、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 又はそれ以上の高い比表面積をもつ有孔構造の材料にする第二工程とを順次有する高い比表面積をもつ微結晶材料の製造方法であって、

前記第一工程での化学化合物又は元素が、少なくとも一つの金属元素及び少なくとも一つのH、C、N、O、F、Cl、P、Sの群から選択される非金属元素を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項2】

前記第二工程で浸出された少なくとも一つの元素が、少なくとも一つの非金属元素H、C、N、O、F、Cl、P、Sを含み、少なくとも一つの元素の浸出が、液相又は気相との反応で行なわれることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

【請求項3】

前記第二工程で浸出された元素が、一方ではMg、Li、Na、K、Ca、Ti、Zr、Mo、Zn、および、他方では非金属元素H、C、N、O、F、Cl、P、Sからなる群から選択され、少なくとも一つの元素の浸出が、液相又は気相との反応で行なわれること

10

20

を特徴とする請求の範囲 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記第一工程において、製造された微結晶材料が、金属と有機群を含む有機金属成分を含む合金または複合材料からなり、前記第二工程において、該微結晶材料に含まれた有機群が、液相又は気相との反応で浸出されることを特徴とする請求の範囲 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記第一工程において、微結晶材料の前記少なくとも一つの化合物または元素を、微結晶粉末が得られるまで前記第一の強力機械粉碎にかけることと、浸出すべき上記少なくとも一つの化合物または元素を該粉末に加えることと、さらに加えられた微粉末を第二の強力機械粉碎にかけることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記第一工程において、前記複合材料または合金の前記少なくとも一つの他の元素または化合物と組み合わせた浸出すべき元素または化合物の量が、該複合材料または合金の浸出すべき元素または化合物の原子の割合が、2 % から 95 % の範囲にあるように、選択されることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

高い比表面積をもつ前記微結晶材料において、 100 nm より小さい粒径と $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積をもつ結晶構造を有し、請求の範囲 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造されることを特徴とする微結晶材料。

【請求項 8】

20

請求の範囲 7 記載の微結晶材料から成る水素貯蔵用材料。

【請求項 9】

請求の範囲 7 記載の微結晶材料から成る触媒用又は電気触媒用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

浸出微結晶材料、その製造方法、及びエネルギー分野におけるその使用方法。本発明は、高い比表面積を有する微結晶材料に関する。

本発明はまた、微結晶構造の複合材料又は合金の製造とそれに続くこの複合材料又は合金の浸出を含む上記微結晶材料の製造方法に関する。

30

本発明はさらにまた、特に水素の貯蔵及び/または燃料電池で使用されるもの等の触媒又は電気触媒電極の製造又は水素の製造のための、高い比表面積を有する上記微結晶材料の、エネルギー分野における使用方法に関する。

最後に本発明は、上記製造工程で中間生成物として有用な微結晶構造の複合材料及び合金に関する。

以下の記載で「微結晶質」という表現は、その結晶子が 100 nm 以下の粒径をもち結晶構造を有するいかなる材料をも意味する。

【0002】

【従来の技術】

微結晶構造の複合材料または合金は、強力な機械的粉碎により、又は急冷によって得られる無定形先駆材料の結晶化により、又は気相での凝縮により、製造可能であることは公知である。強力な機械的粉碎による合金製造の例として、国際特許出願公表公報第 WO - A - 96 / 23906 号及びヨーロッパ特許出願公開公報第 EP - A - 671,357 号を挙げることが出来る。

40

機械的粉碎によって上記のように得られた微結晶合金が何らかの長所をもつとすれば、これらは通常 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積をもっている点である。例えば良好な触媒又は電気触媒結果を得る場合とか、高い比表面積が所望されるような非常に特殊な応用に対して、これらは有効ではない。

構造中に浸出可能な化学元素を含む従来の合金を浸出することにより、高い比表面積をもつ材料が得られることも、また知られている。このように、例えば Ni Al 合金を浸出す

50

ることにより、高い比表面積のラネーニッケルを得ることが出来ることは既知である。しかし、熱力学上の理由により、この技術は非常に特殊な組成及び構造のごく少数の化合物に限定される。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上に記載した2つの技術を見事に結合することが出来るという発見に基づくものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

より詳細には、準安定合金又は複合材料から成る微結晶材料を製造することにより、そしてこれら微結晶材料を液相または気相中で浸出することにより、特にエネルギー分野において有用かつ有効な、非常に高い比表面積をもつ新規な準安定微結晶材料を製造することが出来る、ということが発見された。

従って、本発明の第1の目的は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいかこれより高い比表面積をもつ微結晶材料の製造方法を提供することであり、この製造方法は、

(1) 少なくとも2種類の化学元素からなる準安定複合材料または合金からなり、 100 nm 以下の粒径の結晶構造を有する微結晶材料を製造する工程と、

(2) 複合材料または合金の元素のうち少なくとも1つを部分的にまたは完全に除去するために、こうして製造した微結晶材料を浸出処理にかけることにより、結果の微結晶材料に有孔構造を与え、所望の高い比表面積を付与する工程、とを含む。

本発明の第2の目的は、上記のように製造された微結晶材料自体である。そのような微結晶材料は、 100 nm 以下の粒径と $2\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいかこれより高い、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ より高い比表面積をもつ結晶構造を有する。

本発明の第3の目的は、エネルギー分野におけるこれら新規な微結晶材料の使用方法を提供することである。

これら微結晶材料が、可逆的に水素を吸収することが知られている少なくとも1つの相または化学元素を含んでいる場合、これらを水素の貯蔵に利用することが出来る。その高い比表面積はこれら微結晶材料の吸収/離脱運動を実質的に改良する。

微結晶材料が、触媒または電気触媒として有用であるとして知られる少なくとも1つの化学元素を含む場合、これらを電極の製造に利用することが出来る。これらの高い比表面積は、電極の効率を実質的に改良する。

最後に本発明の第4の目的は、本発明による微結晶材料の製造のための中間生成物として有用な微結晶材料を提供することである。

さらに詳細には、本発明によれば、それ自体電極の製造に有用な微結晶材料の製造に使用するため、中間生成物が提供される。これらの中間生成物は、 100 nm 以下の粒径の微結晶構造を有し、以下の複合材料または合金の形状をしている。

A - X - Yにおいて、

Aは、Pt、Ru、またはPt、Ruの化合物、

Xは、Ru、Ge、Si、W、Sn、Ga、As、Sb、Mo、Ti、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、V、Pd、Ag、In、Os、Ir、Au、Pb、Cd、N、P、Bi、Nb、Zrからなる群から選択された少なくとも1つの元素、そして

Yは、Al、Mg、Zn、Li、Na、K、Ca、Zr、Ti、Mo及びこれらの酸化物（これらの元素は液相中で酸または塩基で浸出可能である）からなる群から選択された少なくとも1つの元素、または

Yは、U（この元素は陽極分極により浸出可能である）、または

Yは、H、C、N、O、F、Cl、P、S（これらの元素は気相中で浸出可能である）からなる群から選択された少なくとも1つの元素、またはYは、上記に定義された複数の元素Yの組合わせである。

気がつくように、XとYの定義のいくつかは重複している。実用的見地からA、X、Yの

それぞれの量は、広い範囲で変化させることも、予定の使用法や必要に応じて本質的に変化させることも出来る。

本発明によれば、それ自体水素の貯蔵に有用な微結晶材料の製造に使用するために、他の中間生成物も提供される。これらの中間生成物は、100nm以下の粒径の微結晶構造を有し、以下の複合材料または合金の形状をしている。

A' - X' - Y' において、

A' は、Mg、Be、またはMg、Beの化合物、

X' は、Li、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、O、B、Fからなる群から選択された少なくとも1つの元素、そして

Y' は、Al、Mg、Zn、Li、Na、K、Ca、Zr、Ti、Mo及びこれらの酸化物からなる群から選択された、液相で浸出可能な少なくとも1つの元素、または

Y' は、H、C、N、O、F、Cl、P、Sからなる群から選択された、気相で浸出可能な少なくとも1つの元素、または

Y' は、金属元素がX' の定義で挙げられた金属の1つ、またはRu、Rh、Pd、Ir、Ptからなる群から選択され有機部分が浸出可能である金属、またはZである有機金属化合物、または

Y' は、上記に定義された複数の元素Y' の組合わせである。

Y' が、H、C、N、O、F、Cl、P、またはSであり、Y' が有機金属化合物である場合は、浸出は、Y' と反応可能で且つ別の除去可能な気体を形成可能な別の気体の存在下または非存在下で、熱処理又は熱分解によって気相で行われる。ここでもX' とY' の定義のいくつかは重複している。

以下の非限定の詳細な記載、並びに添付の実際に適用するための実施例を読むことにより、本発明並びにその利点は一層よく理解されるであろう。

【0005】

【発明の実施の形態】

以上説明したように、本発明による製造方法は、2つの工程を含む。

第1の工程は、数種の化学元素からなり、構造が微結晶構造であり、その結晶子が100nm以下の粒径を有する、準安定複合材料または合金を製造することである。従って第1の工程は、微量計量のミクロ組織を有する微結晶合金または微結晶複合材料を、非平衡処理により製造することからなる。

実用的見地から見て、この合金又は複合材料の製造は多くの方法で実施することが出来る。

かくして微結晶材料は、強力な機械粉砕により製造される。複数の元素が相互に高度に溶解可能な場合は、生成材料は固溶体又は微結晶合金となるであろう。

複数の元素が正の混合温度(chaleur positive)をもち、従って相互の溶解度が低い場合は、生成材料は元素が微細に混合した微結晶複合材料となるであろう。

強力機械粉砕によって材料を製造する方法は公知であり、本願の出願人を共同義人として出願された数例の特許出願の主題となっている。これに関しては、明細書の冒頭で言及した国際特許出願及びヨーロッパ特許出願の公開公報を参照することが出来る。

機械粉砕により微結晶材料を製造する場合、材料は粉末の形状をしている。この粉末の製造は1つまたは2つの工程で行われる。後者の場合微結晶材料は、浸出不能な元素を微結晶粉末が得られるまで第1の強力機械粉砕にかけることにより、製造出来る。その後浸出可能な元素を得られた粉末と混合し、その生成混合物を第2の強力機械粉砕にかける。

微結晶材料は急冷(液状からの凝固)し、さらに得られた先駆材料を、もしこの先駆材料が結晶性でなければ、熱処理することにより製造出来る。

微結晶材料の製造はまた、気相での凝縮によっても可能である。この凝縮は、沈殿出来る集塊を形成するため、不活性ガス中で蒸発させた後実行される。凝縮はまた、真空下で吹き飛ばし次に、こうして基体上に形成した蒸気を凝縮させることによっても実行出来る。

いずれの場合も、こうして得られた生成物が微結晶構造をもつことが、唯一の要件である

10

20

30

40

50

。

本発明による方法の第2の工程は、化学元素を除去することによって生成材料に有孔構造を付与してより高い比表面積を与えるために、既に製造された微結晶合金の化学元素のうち少なくとも1つを浸出することからなる。これに関して、浸出にかけられた微結晶材料の構造がそれ自体微結晶性であることから、かくして得られた孔または凹凸の寸法が数ナノメートルであることは、理解出来る。

実用的見地から上記のような浸出は、液相で、または気相で、または陽極分極により、色々な方法で実行出来る。製造される材料の使用目的により、浸出は部分的または全体的に行うことが出来る。

浸出可能な元素は、Al、Mg、Zn、Li、Na、K、Ca、Zr、Ti、Mo、Zn 10
からなる群から選択することが出来る。この場合、複合材料または合金の他の元素を浸出することなく浸出可能元素を浸出するように選択された酸または塩基で、該浸出は液相で実施される。こうして、例えば浸出可能元素がMgである場合、この元素の浸出は塩酸1M等の酸で、液相で行うことが出来る。浸出可能元素がAlである場合、この元素の浸出はNaOH 1M等の塩基で、液相で行うことが出来る。

ZrO₂またはTiO₂等の酸化物の形で存在する他の浸出可能元素に対しては、浸出はフッ化水素酸(acide fluorhydrique)で液相で行うことが出来る。

浸出可能元素はUであってもよい。この場合浸出は陽極分極によって実施出来る。

浸出可能元素はさらに、H、C、N、O、F、Cl、P、Sからなる群から選択してもよい。この場合、この元素の浸出は、この元素と反応して別の気体を作ることが出来、且つ 20
除去可能な気体の存在下でまたは存在無しに、熱処理により実行出来る。浸出可能元素がCである場合、大気中での熱処理はCを二酸化炭素の形に浸出せしめ、一方水素中での熱処理はCをメタンの形に浸出せしめる。

上記リストの元素の1つを使用する代わりに、気相での浸出を浸出可能元素として有機金属化合物を使用して実施することも出来る。

数種の浸出可能元素の組合わせを使用することも出来る。

以上のように本発明は、非常に簡単で、柔軟で、且つ容易に計量可能な方法で、非常に高い比表面積をもつ微結晶材料を得ることを可能にし、これを触媒または電気触媒として、及び/またはエネルギーの生産または貯蔵(燃料電池、水素の貯蔵、その他)に特に有用なものとする。 30

本発明は、例えば水素の製造または塩化ナトリウムの製造のための電極、または燃料電池の電極等の、電気分解または電気触媒電極の製造に使用出来る。

本発明はまた、例えば水素の貯蔵に有用な金属水素化物、多孔性材料、準多孔性材料、分子ふるい、または濾過膜等、非常に高い比表面積が有効であることを要求される材料の吸収及び/または吸蔵性材料の製造にも使用出来る。

【0006】

本発明による微結晶材料が触媒または電気触媒として使用される予定の場合は、以下の複合材料または合金の形で微結晶材料を浸出することにより、それを得ることが望ましい。

A - X - Yにおいて、

Aは、Pt、Ru、またはPt、Ruの化合物、 40

Xは、Ru、Ge、Si、W、Sn、Ga、As、Sb、Mo、Ti、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、V、Pd、Ag、In、Os、Ir、Au、Pb、C、Cd、N、P、Bi、Nb、Zrからなる群から選択された少なくとも1つの元素、そして

Yは、Al、Mg、Zn、Li、Na、K、Ca、Zr、Ti、Mo、U及びこれらの酸化物からなる群から選択された少なくとも1つの元素または、

Yは、H、C、N、O、F、Cl、P、Sからなる群から選択された少なくとも1つの元素、または

Yは、上記に定義された複数の元素Yの組合わせである。

理解出来るように、Yは浸出可能な元素である。 50

【 0 0 0 7 】

本発明による微結晶材料が水素の貯蔵のために使用される予定の場合は、以下の複合材料または合金の形で微結晶材料を浸出することにより、それを得ることが望ましい。

A' - X' - Y' において、

A' は、Mg、Be、またはMg、Beの化合物、

X' は、Li、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、O、B、Fからなる群から選択された少なくとも1つの元素、そして

Y' は、Al、Mg、Zn、Li、Na、K、Ca、Zr、Ti、Mo及びこれらの酸化物からなる群から選択された、少なくとも1つの元素、または

Y' は、H、C、N、O、F、Cl、P、Sからなる群から選択された、少なくとも1つの元素、または

Y' は、金属がX' の定義で挙げられた金属の1つ、またはRu、Rh、Pd、Ir、Ptからなる群から選択され有機部分が浸出可能である有機金属化合物（この有機金属化合物は例えばフタルシアニンである。）、または

Y' は、上記に定義された複数の元素Y' の組合わせである。

やはりここでも、Y' が浸出可能な元素であることが理解できる。

実用的見地で、複合材料または合金の他の元素に添加される浸出可能な元素の量は、非常に広い範囲で可変である。この量は、複合材料または合金中の浸出可能元素の原子の割合が2%以上95%以下であるように、選択するのが望ましい。好適には、各元素の量は、

浸出すべき元素の量を出来るだけ減らすように選択される。
燃料電池及び水素の貯蔵のための電極の製造に、本発明を利用する例を、以下に添付図面を参照して説明する。

【 0 0 0 8 】

燃料電池における本発明の微結晶材料の使用

【 0 0 0 9 】

【実施例1】

平均的組成Pt50Ru50をもつPtとRuの市販の粉末の混合物7.5gを強力機械粉碎にかけた。この粉碎は、商標名SPEX8000Rの粉碎機を使用して、WC（炭化タングステン）からなる3つのボールを有するWC製ルツボ内で、アルゴン下で40時間行われた。ルツボの量は70mlであり、ボールの重量は30gであった。粉碎された粉末2gを、製造された2つのWCボールを含む70mlの別のルツボ内のMg、3gに添加した。アルゴン下で第2の粉碎を10時間行った。

こうして得られた粉末を次に、塩酸1Mで浸出した。

こうして得た材料を、燃料電池の陽極に4mg/cm²の比率で触媒として加えた。この燃料電池の陰極はELATOR（0.37mgPt/cm²及びNAFIONR/cm²）で製造された。

分極テストを以下の作業条件で実施した。

T電池：80

T水/陽極：110

T水/陰極：110

H₂圧：30psi

O₂圧：60psi

比較のため、40時間機械粉碎によって同じ方法で、但し続くMgの添加と浸出を行わずに製造したPtRu微結晶合金を用いて、同一条件でテストを行った。

E-TEKRの商標の下で市販されているPtRuOxタイプの触媒で、他のテストを行った。この触媒は非常に高性能であるとして知られている。

電流密度の関数として電池の電圧値を与える、かくして得られた分極曲線を図1に発表する。式PtRuの微結晶合金は、図に見られるように、浸出処理を付加して得られた時の方がより性能がよい（曲線 参照）。事実この性能は、浸出を行わない「同族体」のもの

10

20

30

40

50

(曲線 参照)よりも商標名E - T E K Rの製品のそれ(曲線 参照)に最も近い。かくして市販の触媒E - T E K R (P t R u O x) の 0 . 5 Vでの電流密度を100%で標準とすると、浸出を行ったP t R u材料の活性は76%であり、浸出しないP t R uの活性は28%である。

これらの触媒の一酸化炭素に対する公差を決定するため、同じ陽極で同じ作業条件で追加のテストを実施した。この目的のため110ppmのCOを水素に加えた。得られた分極曲線を図2に発表する。市販の触媒E - T E K Rの0.5Vでの電流密度を100%として標準とすると、浸出P t R uの活性は48%であり、非浸出P t R uは6%である。

【0010】

【実施例2】

前と同じ方法かつ同じ条件で、但しP tとR u粉末の混合物ではなく純粋なP t粉末を使用して、燃料電池で分極テストを行った。こうして製造され陽極の触媒として使用された浸出微結晶P tで得た結果を図3に発表する(曲線 参照)。比較のために図1ですでに発表した浸出P t R u合金で得た結果も、図3に発表する(曲線○参照)。

【0011】

【実施例3】

平均的な組成P t A l 4をもつp tとA lの混合物7.5gを、WC製の3つのボールを備えたWC製ルツボ中で、S P E X 8000R粉砕機を使って40時間粉砕した。ボール対粉末の重量比は4:1であった。

粉砕後粉末をNaOH 1M中で浸出した。得られた材料を実施例1で使用したのと同様の燃料電池の陽極に、4mg/cm²の負荷で触媒として応用した。

実施例1と同じ条件で、燃料電池で分極テストを行った。こうして得た結果を図3に発表する(曲線 参照)。こうして得られた結果が、浸出元素がA lでなくM gであった(曲線 参照)場合の実施例2の材料で得た結果より少し高いが似ていることは興味深い。

【0012】

【実施例4】

実施例3と同じ方法かつ同じ条件で、但し式P t 0.5R u 0.5A l 4の最終混合物を得るためにP tとR uの混合物を使用して、燃料電池で分極テストを行った。こうして得た結果を図3に発表する(曲線 参照)。

【0013】

【実施例5】

実施例1と全く同じ方法かつ同じ条件で、但しR uを次々G e、S i、W、S nと同じ原子比50/50で取り替えて、燃料電池で分極テストを行った。この実施例での唯一の違いは、S i、W、S nを含む材料の場合、2回目の粉砕は10時間ではなく20時間続き、S nを含む材料の場合M gの浸出は、塩酸溶液中で行う代わりに酢酸1Mとメタノールの混合物中で行われる点である。

こうして得られた結果を図4に発表する。比較のため、触媒E - T E K R (P t R u O x)で得た結果と、実施例1で製造した浸出微結晶材料P t R u - M gも共に示す。

市販の触媒E - T E K R 0.5Vでの電流密度を100%として標準とすると、こうしてテストした材料の活性は以下の通りである。

浸出P t R u - M g (曲線) 76%

浸出P t G e - M g (曲線) 55%

浸出P t S i - M g (曲線) 49%

浸出P t W - M g (曲線) 23%

浸出P t S n - M g (曲線 1) 6%

同じ陽極で同じ作業条件の下に、一酸化炭素に対するこれらの触媒の公差を決定するために追加テストを行った。この目的のため、110ppmのCOを水素に加えた。こうして得た分極曲線を図5に示す。市販の触媒E - T E K R 0.5Vでの電流密度を100%として標準とすると、テストした材料の活性は以下の通りである。

浸出P t R u - M g (曲線) 48%

10

20

30

40

50

浸出 P t G e - M g (曲線) 3 5 %

浸出 P t S i - M g (曲線) 2 0 %

浸出 P t W - M g (曲線) 1 3 %

浸出 P t S n - M g (曲線 1) 2 %

【 0 0 1 4 】

【 実施例 6 】

平均的な組成 (P t C l 2) 0.2 (A l 4 C 3) 0.8 に対応する P t C l 2 の粉末 2 . 2 1 g と A l 4 C 3 の粉末 4 . 7 9 g の混合物を、W C 製の 3 つのボールを備えた W C 製ルツボ中で、商標名 S P E X 8 0 0 0 R の粉碎機を使って、4 0 時間アルゴン下で強力機械粉碎にかけた。ボール対粉末混合物 (7 g) の重量比は 4 : 1 であった。

こうして得られた微結晶化合物を不活性雰囲気下で水で満たしたビーカーにゆっくり導入した (A l 4 C 3 は水と発熱反応し、引火爆発の可能性がある炭化水素を形成するので、微結晶化合物をこのようにゆっくり水中に導入する必要がある)。次いで N a O H を、1 M の濃度に達するように機械攪拌しつつ加えた。

次にこうして得た浸出製品を抽出、洗浄、乾燥した。

この製品を実施例 1 で開示したものと同様の燃料電池の陽極に、触媒として 4 m g / c m 2 の負荷で適用した。陰極は E L A T O R で製造し、作業条件は最初に記載されたものと同一であった。

1 1 0 p p m の C O の存在下で、別のテストを行った。

比較のため式 P t R u O x (E - T E K R) の触媒を用いて、C O を伴いまた伴わずに、比較テストを実行した。

こうして得た分極曲線を図 6 に示す。

【 0 0 1 5 】

本発明による微結晶材料の水素貯蔵のための使用

【 0 0 1 6 】

【 実施例 7 】

(a) 比較例

直径 1 / 2 インチの 2 個の鋼鉄製ボールと直径 9 / 1 6 インチの第 3 の鋼鉄製ボールが挿入された、5 5 m l の鋼鉄製ルツボをもつ粉碎機 S P E X 8 0 0 0 R 内でこのテストを行った。鋼鉄製ボールの総重量は 2 8 . 6 8 0 g であった。総重量 3 . 1 5 8 g の 2 M g + N i の化学量論的混合物を該ルツボに導入した。混合物をアルゴン下で 1 5 0 時間粉碎した。式 M g 2 N i の中間微結晶合金が形成され、これを X 線回折により確認した。

次に、水素吸収運動を水素滴定方式で測定した。図 7 は 1 サイクルの吸収 / 脱離の後、2 0 0 p s i の圧力下で、3 0 0 での水素吸収曲線を示す。

(b) 本発明

(a) で使用したものと同一装置と、5 重量 % のグラファイトを添加した同じ混合物を使用して微結晶合金を製造した。この場合 2 0 0 で 8 時間粉碎を行った。

図 7 は 1 サイクルの吸収 / 脱離の後、2 0 0 p s i の圧力下で、3 0 0 で得られた微結晶粉末の吸収速度を示す。粉碎は短くても (但し高温で粉碎) 吸収運動は (a) で得られたものよりはるかに高いことがわかる。

これは次のように説明出来る。粉碎後、材料中に計り入れた炭素の比率は 5 . 2 重量 % であった。水素吸収 / 脱離の数サイクル後、炭素の比率は 3 . 7 重量 % まで低下した。この違いは、連続した高温での水素吸収 / 脱離サイクルの間、出発材料中に存在する炭素の 1 部が、おそらくメタン C H 4 の形で浸出されたという事実で説明出来るであろう。この浸出により、合金の比表面積が増加することによって、性能も高められる (吸収運動におけるこの増加は、図 7 において特に顕著である)。

【 0 0 1 7 】

【 実施例 8 】

実施例 6 と同様の手順で、式 M g L i 1 0 重量 % の微結晶合金を製造した。

このため出発材料として、3 . 3 g の M g と 0 . 3 3 1 g の L i を使用した。

混合物を50時間粉碎した。得られた粉末を磁気及び超音波攪拌の下に蒸留水で浸出した。

得られた粉末の比表面積を浸出前と浸出後に測定した。測定した比表面積は以下の通りであった。

浸出前 1.1118 m²/g

浸出後 11.4688 m²/g

浸出前及び浸出後の得られた粒子の組織を図8a及び8bに示す。見られるように、浸出は比表面積を実質的に増加させ、且つ実施例6に示すように、材料の水素貯蔵性能を実質的に増加させる。

図9は、こうして得られた微結晶粉末の浸出後の吸収率を示す(曲線)。比較のため、直接、即ちLiの添加とそれに続く浸出を行わないで得られたMgの微結晶粉末を示す(曲線)。この測定は400で36バールの圧力下で行った。浸出Mg粉末の吸収運動の方が、対応する非浸出Mg粉末のものよりもはるかに高いことがわかる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、それぞれ式PtRuの浸出微結晶材料、同じ式PtRuの非浸出微結晶材料、及び商標E-TEKRの触媒で覆われた、陽極を設けた燃料電池において、電流密度の関数として測定電圧の値を示す分極曲線(courbes de polarisation)である。

【図2】図2は、図1と同じ条件で、但し一酸化炭素の存在下で得られた図1と同様な分極曲線である。

20

【図3】図3は、図1と同じ条件で得られ、但し陽極を覆う触媒が、浸出元素がMgまたはAlである式PtRuの浸出微結晶材料、及び式Ptの浸出材料である、図1と同様な分極曲線である。

【図4】図4は、図1と同じ条件で得られ、但し陽極を覆う触媒が、式PtRu、PtGe、PtSi、PtW、PtSnの浸出微結晶材料である、図1と同様な分極曲線である。

【図5】図5は、図4と同じ条件で、但し一酸化炭素の存在下で得られた図4と同様な分極曲線である。

【図6】図6は、図1と同じ条件で得られ、但し陽極を覆う触媒が、式(PtCl₂)_{0.2}(Al₄C₃)_{0.8}の微結晶複合材料の浸出により得られた微結晶Pt、及び商標E-TEKRの触媒であり、一酸化炭素の存在下で及び存在無しに得られた、図1と同様な分極曲線である。

30

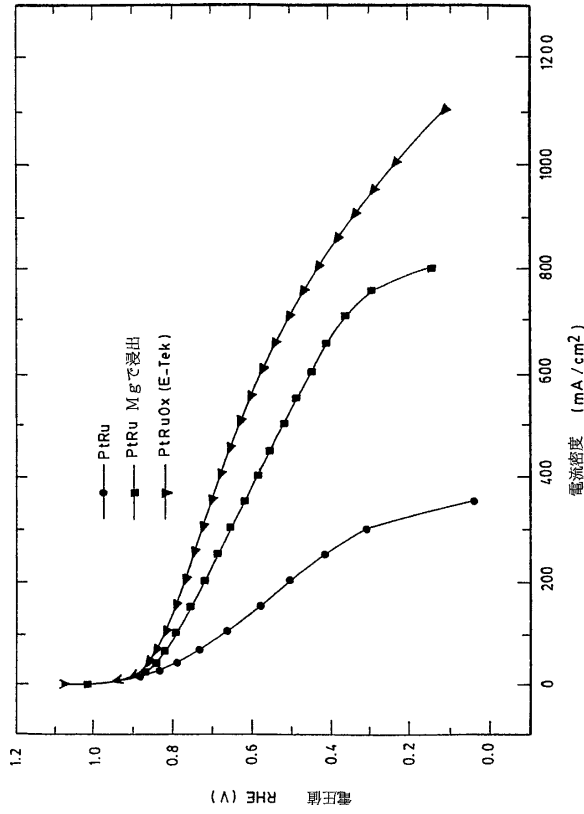
【図7】図7は、式Mg₂Niの微結晶合金及び、1部が浸出された少量のCを含むまったく同じ式の微結晶合金に対する、時間(秒で表示)の関数として示す水素吸収曲線である。

【図8】図8a及び8bは、それぞれLiの浸出前及び浸出後に撮られた、式MgL_i10重量%の微結晶粒子の写真である。

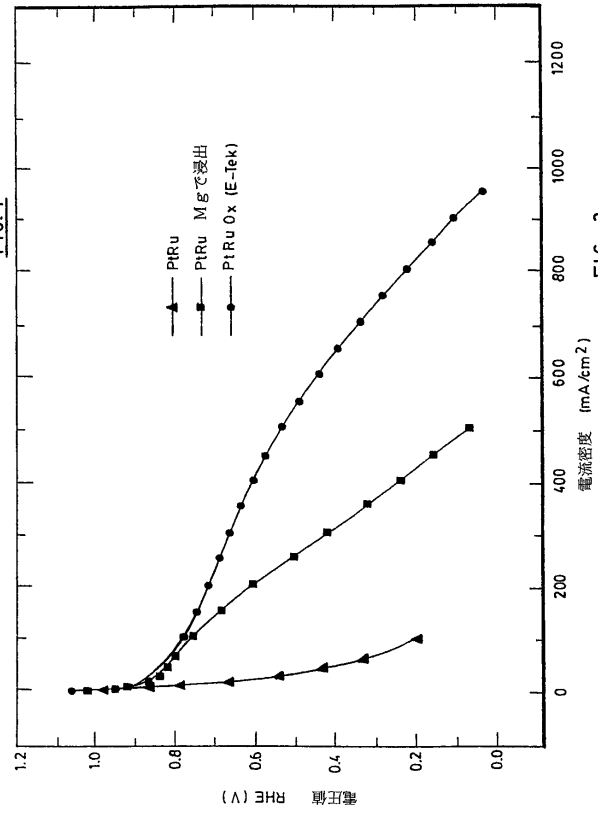
【図9】図9は、こうして、また微結晶MgL_i10%混合物を浸出することにより得られた微結晶Mgに対する、時間(秒で表示)の関数として示す水素吸収比を示す曲線である。

40

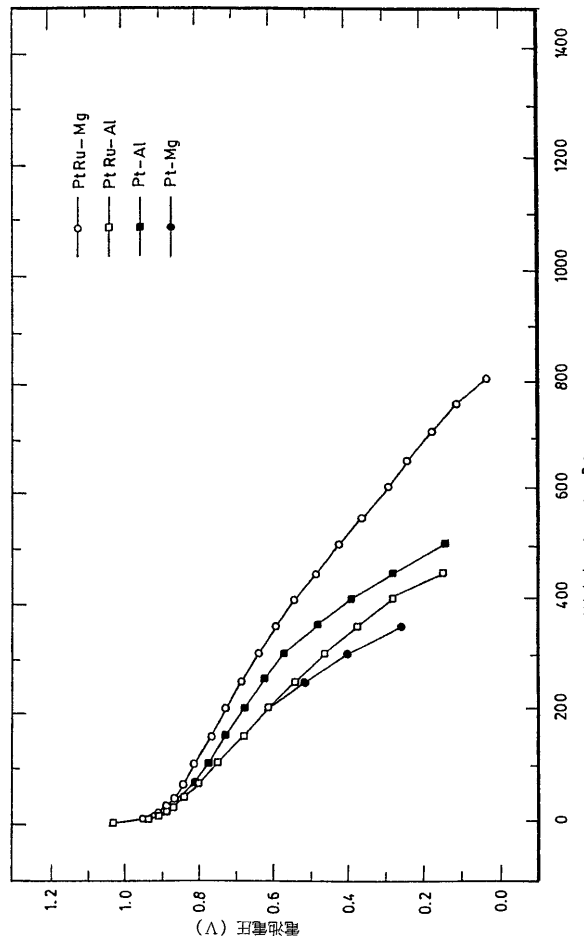
【図 1】



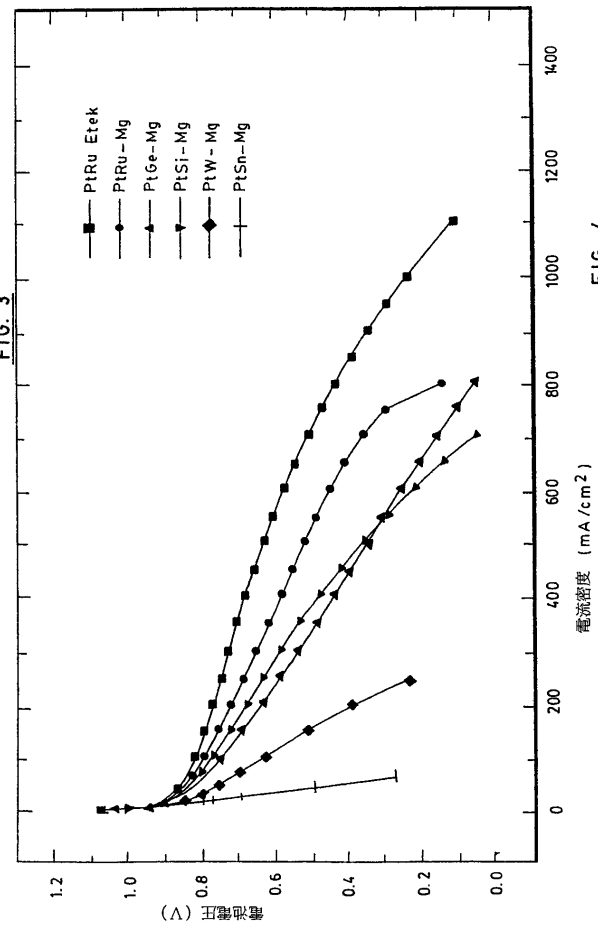
【図 2】



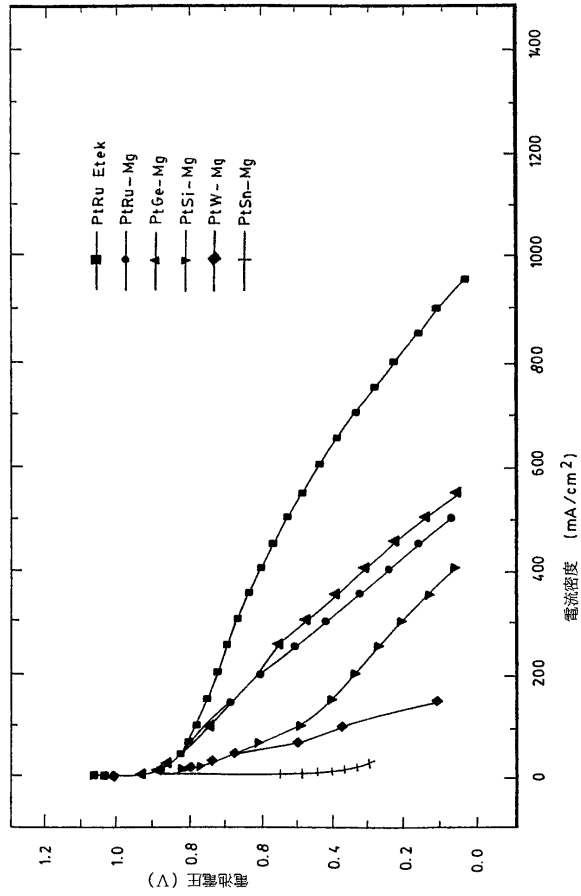
【図 3】



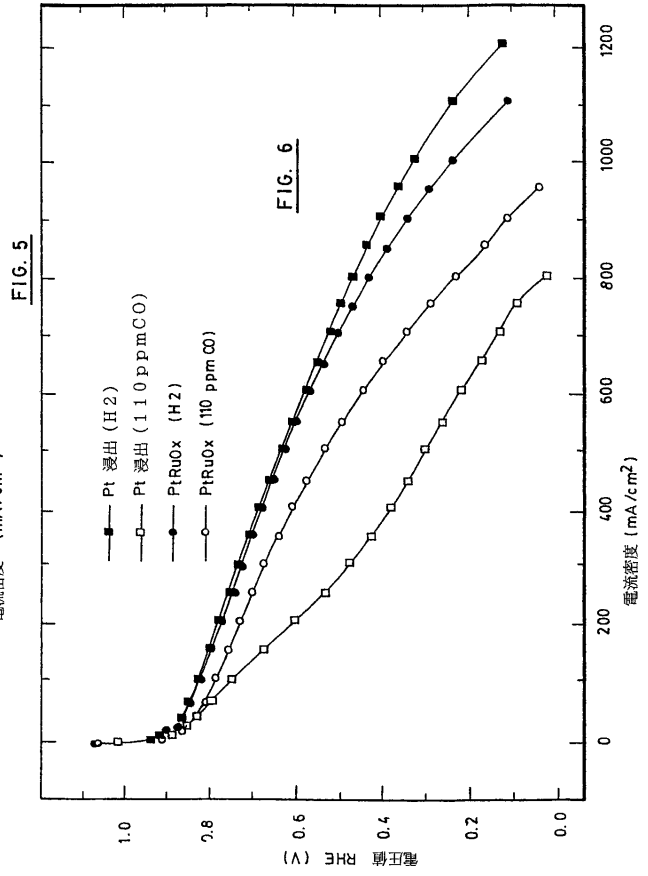
【図 4】



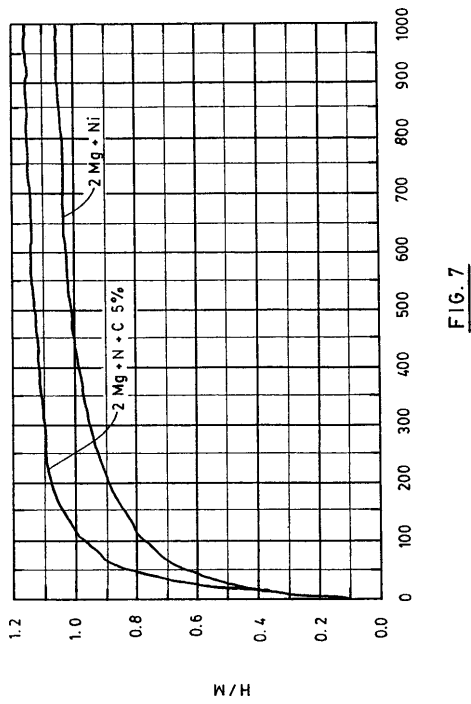
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8 a】

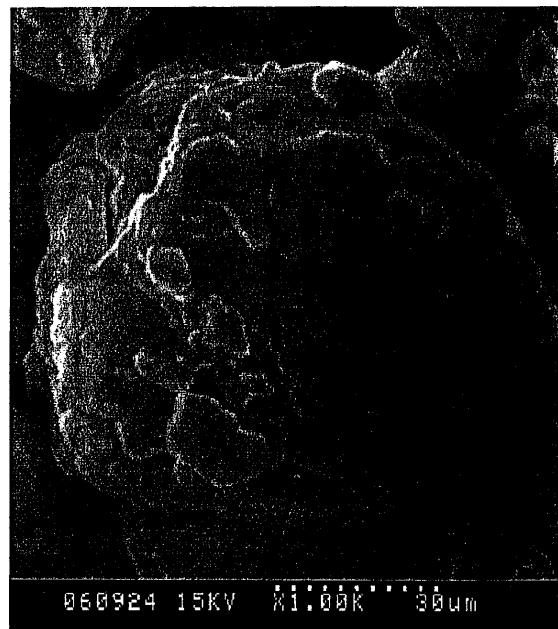


FIG. 8a

【図 8 b】

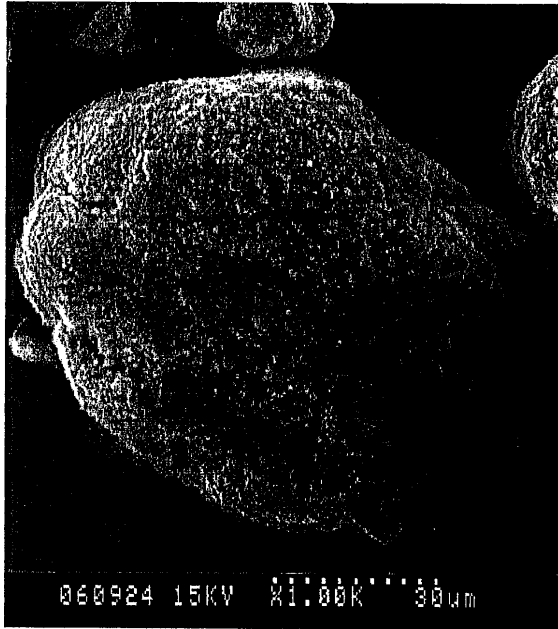
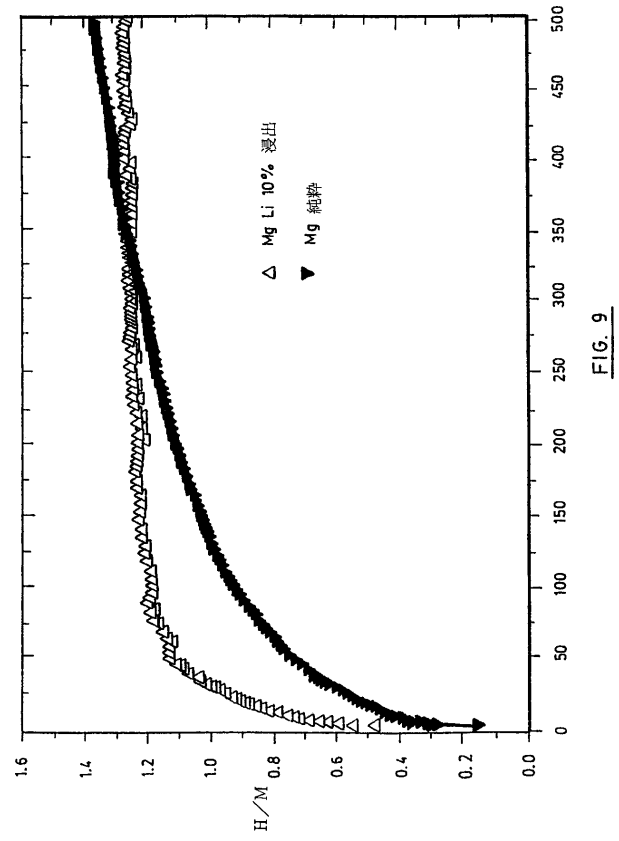


FIG. 8b

【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 2 C	1/08	(2006.01)	C 2 2 C	1/08	D
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/90	M
C 0 1 B	3/00	(2006.01)	C 0 1 B	3/00	B
C 2 2 B	3/04	(2006.01)	C 2 2 B	3/00	A

- (72)発明者 ウー、ジャック
カナダ国 ジェイ 0 エル 2 エス 0 ケベック、サン ジュリエ、アパルトマン 4 0 4、ブルヴァール デ オー ボワ 1 0 4
- (72)発明者 デニス、マリー - チャタル
カナダ国 エッチ 3 エッチ 1 エル 6 ケベック、モントリオール、アパルトマン 4、ウエストブルヴァール デ メーゾニューウ 2 3 2 5
- (72)発明者 リャン、ゴーシャン
カナダ国 ジー 1 ヴィ 1 エス 5 ケベック、サン フォー、アパルトマン 1 0 8、シュマンサン フォー 2 2 4 0
- (72)発明者 ヴァン ネステ、アンドレ
カナダ国 ジー 1 ダブリュ 4 ピー 6 ケベック、サン フォー、ボーペレ 1 1 2 7
- (72)発明者 グァ、ダニエル
カナダ国 ジェイ 4 ピー 3 エー 5 ケベック、セント ランバート、ブリクストン 3 2 9
- (72)発明者 ドデレット、ジャン - ポール
カナダ国 ジェイ 0 エル 2 エス 0 ケベック、サン ジュリエ、シャルル デ ロングール 1 4

合議体

審判長 吉水 純子
審判官 大橋 賢一
審判官 山田 靖

- (56)参考文献 特開平 9 - 6 9 3 6 2 (J P , A)
特開平 7 - 2 6 8 4 0 3 (J P , A)
特開平 8 - 1 5 7 9 0 2 (J P , A)
欧州特許出願公開第 7 5 0 3 5 9 (E P , A 2)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B22F 1/00 - 9/30