

(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 1
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
B 0 1 J	32/00
B 0 1 J	37/00
B 2 2 F	5/00
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) 國際出願番号	PCT/CA1998/000042
(87) 國際公開番号	W01998/032885
(87) 國際公開日	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) 優先権主張國	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 ブールバール ル ネーベスク ウエスト 75
(74) 代理人	100060690 弁理士 瀧野 秀雄
(72) 発明者	シユルツ、ロバート カナダ国 ジエイオエル 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	ランデ、ギイ カナダ国 エッチ2ジエイ 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、100 nm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 m² / 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 のいずれか 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。 20

【請求項 8】

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 E P - A - 671,357 号を挙げることが出来る。

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。_____

【0003】

【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。

【0004】

【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。 10

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。 20

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。 30

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、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 50

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、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、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

10

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。

20

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100 nm 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、微少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。

30

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、強力な機械粉碎により製造される。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。

強力機械粉碎によって材料を製造するこの方法は公知であり、本願の出願人を共同名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。

40

機械粉碎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の強力機械粉碎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の強力機械粉碎にかける。

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

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タであることは、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 (a c i d e f l u o r h y d r i q u e) 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。 20

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

【0007】

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。

【0008】

燃料電池における本発明の微結晶材料の使用

【0009】

【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（炭化タンゲステン）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-TEK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 110 ppm 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 0.5 V 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 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 14 をもつ p t と A 1 の混合物 7.5 g 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 8000 R 粉碎機を使って 40 時間粉碎した。ボール対粉末の重量比は 4 : 1 であった。

粉碎後粉末を Na OH 1 M 中で浸出した。得られた材料を実施例 1 で使用したものと同様の燃料電池の陽極に、4 mg / 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 1 でなく Mg 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 0.5 R u 0.5 A 14 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 Ge、Si、W、Sn 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、Si、W、Sn を含む材料の場合、2 回目の粉碎は 10 時間ではなく 20 時間続き、Sn を含む材料の場合 Mg の浸出は、塩酸溶液中で行う代わりに酢酸 1 M 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 - Mg も共に示す。

市販の触媒 E - T E K R 0.5 V 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 - Mg (曲線) 76%

浸出 P t Ge - Mg (曲線) 55%

浸出 P t Si - Mg (曲線) 49%

浸出 P t W - Mg (曲線) 23%

浸出 P t Sn - Mg (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、110 ppm 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 0.5 V 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 - Mg (曲線) 48%

10

20

30

40

50

浸出 Pt Ge - Mg (曲線) 35 %
 浸出 Pt Si - Mg (曲線) 20 %
 浸出 Pt W - Mg (曲線) 13 %
 浸出 Pt Sn - Mg (曲線 1) 2 %

【0014】

【実施例6】

平均的な組成 (PtC12)0.2 (Al4C3)0.8に対応するPtC12の粉末2.21gとAl4C3の粉末4.79gの混合物を、WC製の3つのボールを備えたWC製ルツボ中で、商標名SPEX8000Rの粉碎機を使って、40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(7g)の重量比は4:1であった。

10

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(Al4C3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NaOHを、1M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4mg/cm²の負荷で適用した。陰極はELATOR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。

110ppmのCOの存在下で、別のテストを行った。

比較のため式PtRuO_x(E-TEK)の触媒を用いて、COを伴いまた伴わずに、比較テストを実行した。

20

こうして得た分極曲線を図6に示す。

【0015】

本発明による微結晶材料の水素貯蔵のための使用

【0016】

【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9/16インチの第3の鋼鉄製ボールが挿入された、55mlの鋼鉄製ルツボをもつ粉碎機SPEX8000R内でこのテストを行った。鋼鉄製ボールの総重量は28.680gであった。総重量3.158gの2Mg+Ni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150時間粉碎した。式Mg2Ni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。

30

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、200psiの圧力下で、300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じ装置と、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200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、200psiの圧力下で、300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。

40

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CH4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、台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)。

【0017】

【実施例8】

実施例6と同様の手順で、式MgLi 10重量%の微結晶合金を製造した。

このため出発材料として、3.3gのMgと0.331gのLiを使用した。

50

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 111.4688 m² / g

浸出前及び浸出後の得られた粒子の組織を図 8 a 及び 8 b 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。

【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。

【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。

【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 8 a 及び 8 b は、それぞれ Li の浸出前及び浸出後に撮られた、式 MgLi 10 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 MgLi 10 % 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。

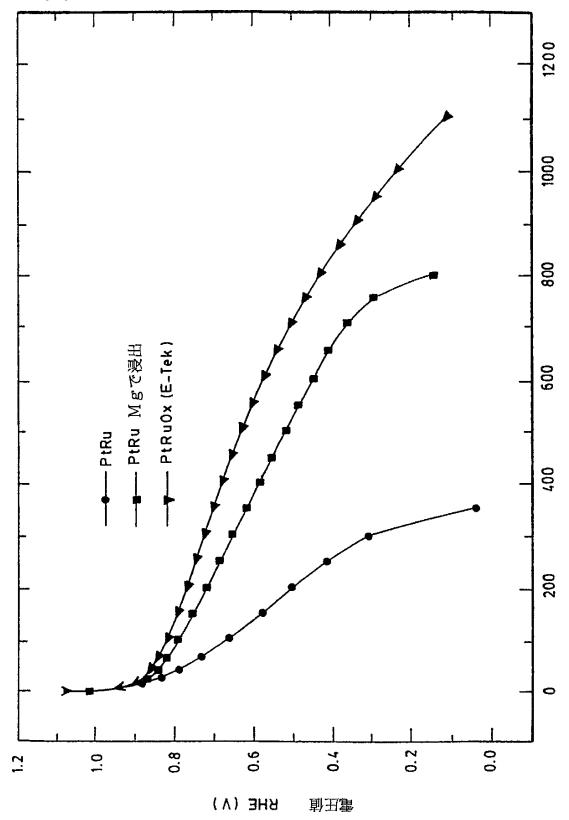
10

20

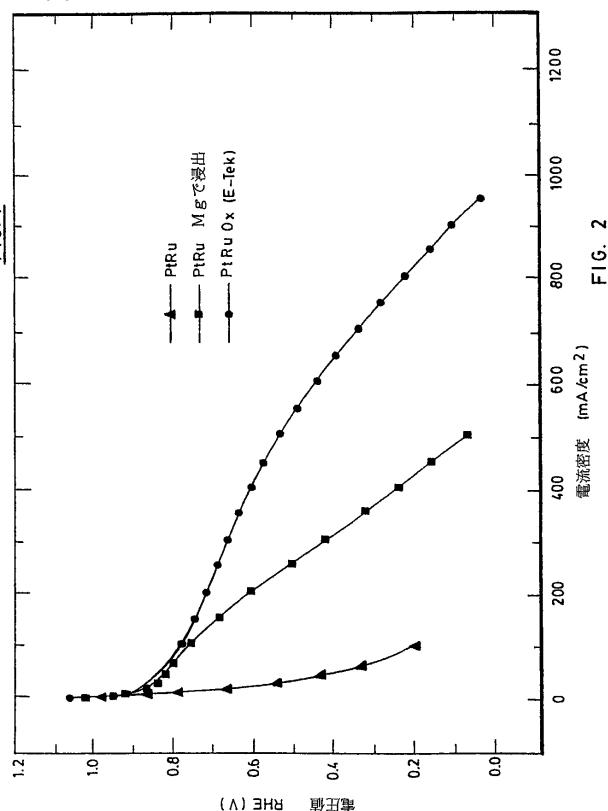
30

40

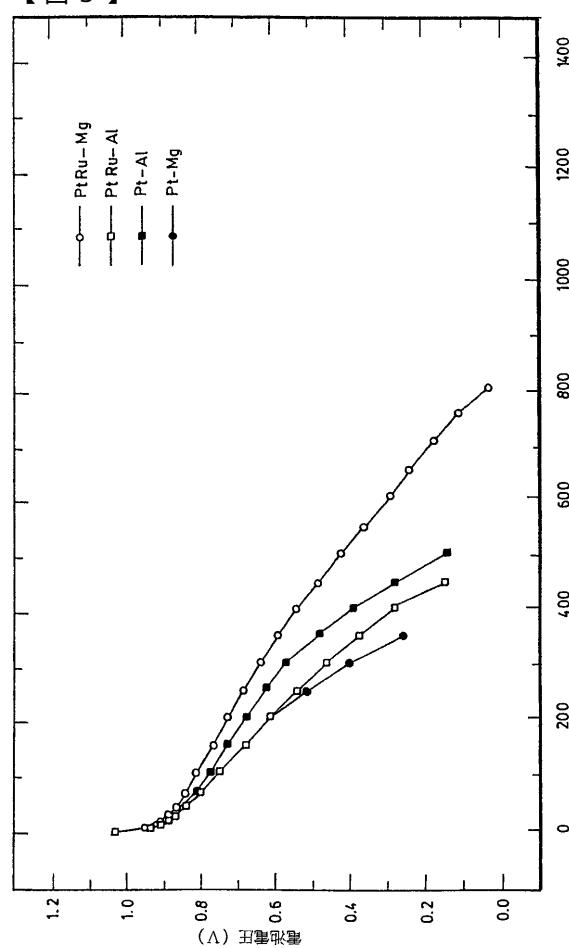
【図1】



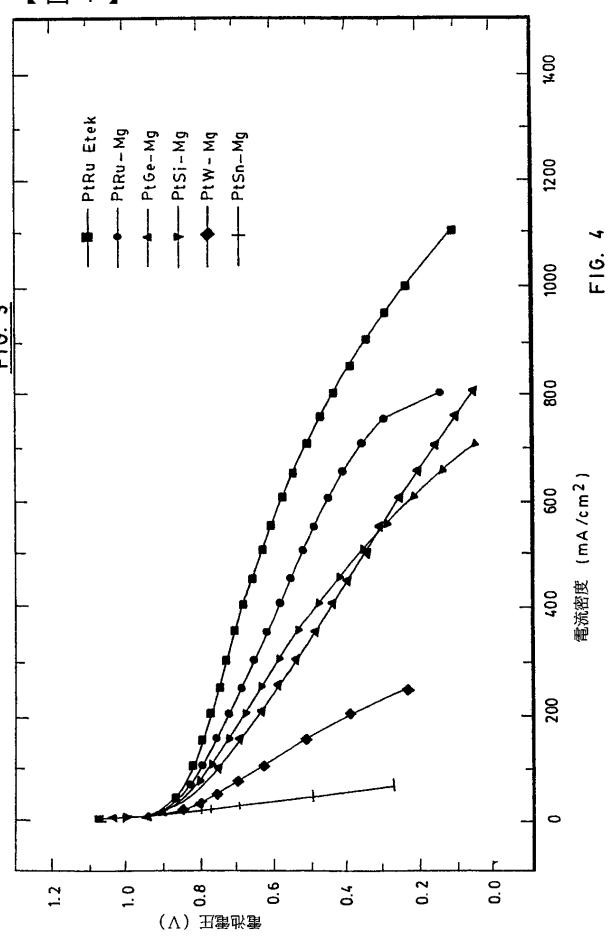
【図2】



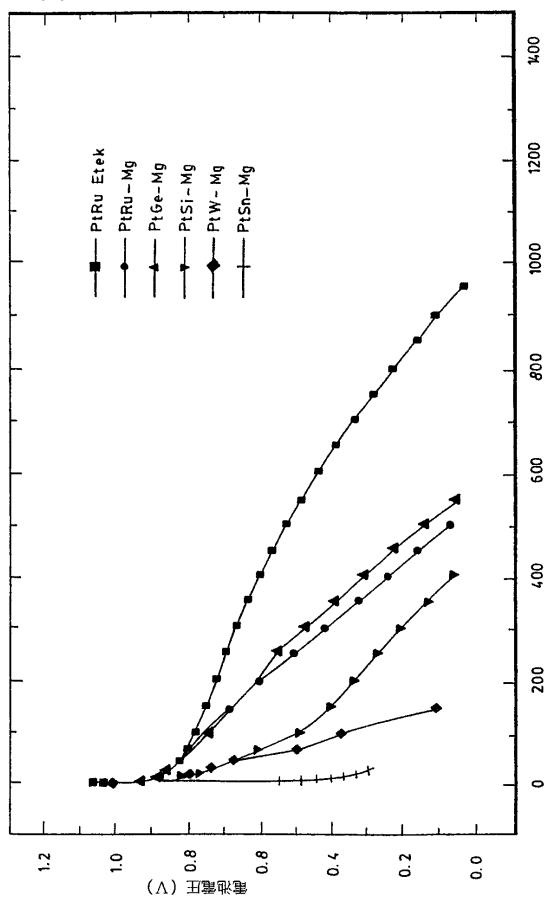
【図3】



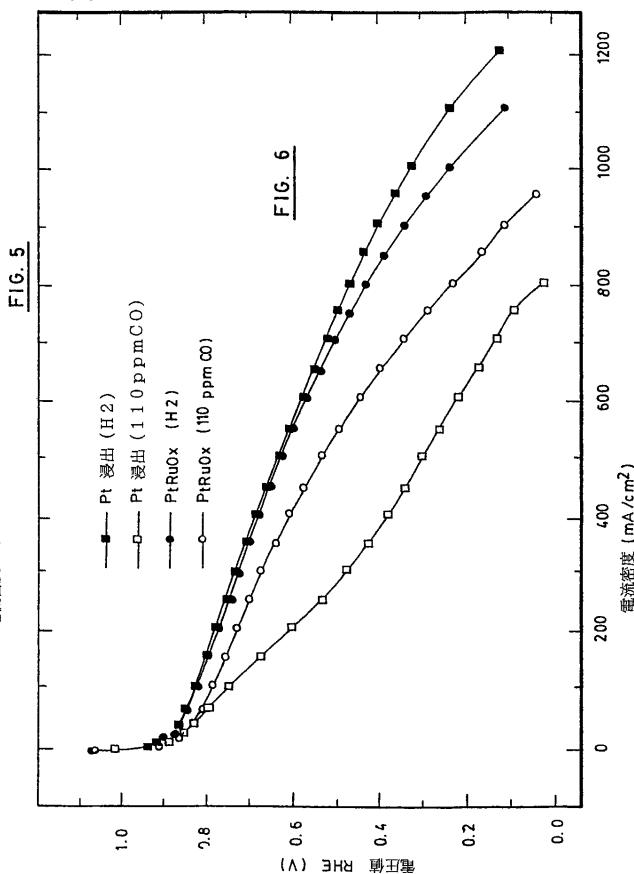
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

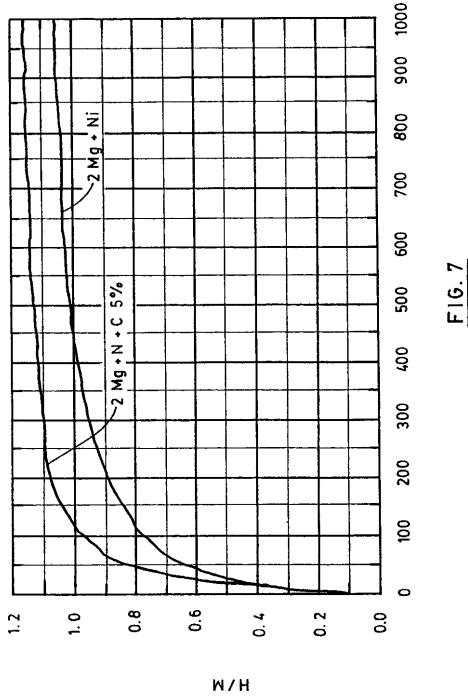


FIG. 7

【図8 a】

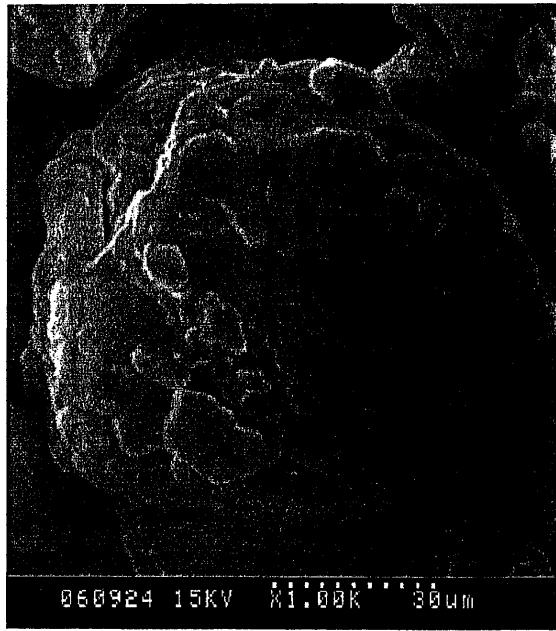


FIG. 8a

【図 8 b】

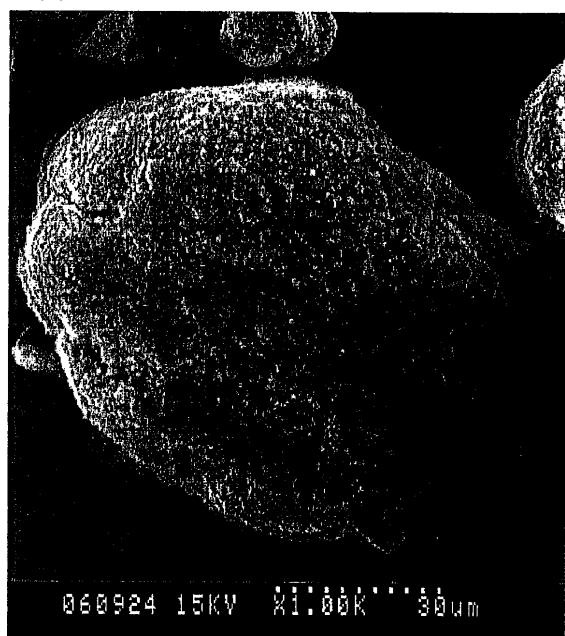


FIG. 8b

【図 9】

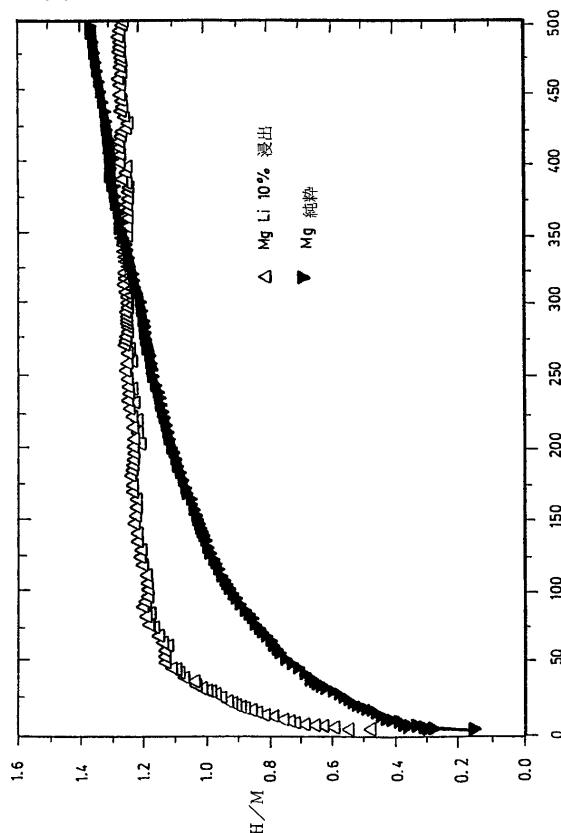


FIG. 9

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 404、ブルヴァール デ オー ボワ 104
- (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 メーザヌウ 2325
- (72)発明者 リアン、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 108、シュマンサン フォー 2240
- (72)発明者 ヴアン ネステ、アンドレ
カナダ国 ジー1ダブリュ 4ビ-6 ケベック、サン フォー、ボーベレ 1127
- (72)発明者 グア、ダニエル
カナダ国 ジェイ4ピー 3エ-5 ケベック、セント ランパート、ブリクストン 329
- (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 14

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9-69362(JP, A)
特開平7-268403(JP, A)
特開平8-157902(JP, A)
欧州特許出願公開第750359(EP, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00 - 9/30