

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5978224号
(P5978224)

(45) 発行日 平成28年8月24日(2016.8.24)

(24) 登録日 平成28年7月29日(2016.7.29)

| | |
|--------------|-----------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| HO 1 M 4/90 | (2006.01) |
| HO 1 M 4/86 | (2006.01) |
| BO 1 J 23/58 | (2006.01) |
| BO 1 J 23/64 | (2006.01) |
| BO 1 J 23/62 | (2006.01) |
| | |

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

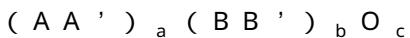
| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2013-543878 (P2013-543878) | (73) 特許権者 | 512269535 ジョンソン、マッセイ、フェュエル、セルズ 、リミテッド JOHNSON MATTHEY FUE L CELLS LIMITED イギリス国ロンドン、ファーリンドン、スト リート、25、フィフス、フロア |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年12月14日(2011.12.14) | (74) 代理人 | 100109726 弁理士 園田 吉隆 |
| (65) 公表番号 | 特表2014-504433 (P2014-504433A) | (74) 代理人 | 100101199 弁理士 小林 義教 |
| (43) 公表日 | 平成26年2月20日(2014.2.20) | (72) 発明者 | トングセット, デーヴィッド イギリス国 バークシャー アールジー4 7ピーキュー, レディング, キャバ ーシャム, ハイモーワ ロード 53 最終頁に続く |
| (86) 國際出願番号 | PCT/GB2011/052472 | | |
| (87) 國際公開番号 | W02012/080726 | | |
| (87) 國際公開日 | 平成24年6月21日(2012.6.21) | | |
| 審査請求日 | 平成26年12月12日(2014.12.12) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 1021352.8 | | |
| (32) 優先日 | 平成22年12月16日(2010.12.16) | | |
| (33) 優先権主張国 | 英國(GB) | | |

(54) 【発明の名称】触媒層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金あるいは一又は複数の他の金属と合金化された白金を含む電解触媒と酸素発生触媒を含み、酸素発生触媒が、式



(式中、AとA'は同じか異なっており、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、カリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択され；BはRu、Ir、Os及びRhからなる群から選択され；B'はRu、Ir、Os、Rh、Ca、Mg又はRE(ここで、REは希土類金属である)、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択され；cは3-11であり；(a+b) : cの原子比は1:1から1:2であり；a : bの原子比は1:1.5から1.5:1である)の結晶性金属酸化物を含む、触媒層。

【請求項 2】

aが0.66から1.5であり；bが1であり；cが3から5である請求項1に記載の触媒層。

【請求項 3】

aが1.33から3であり；bが2であり；cが3から10である請求項1に記載の触

媒層。

【請求項 4】

a が 2 から 4 . 5 であり； b が 3 であり； c が 1 0 から 1 1 である請求項1に記載の触媒層。

【請求項 5】

酸素発生触媒と電解触媒が膜電極接合体に別個の層として存在する請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の触媒層。

【請求項 6】

酸素発生触媒と電解触媒が膜電極接合体に単一層として存在する請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の触媒層。

10

【請求項 7】

酸素発生触媒が電解触媒の担体材料として作用する請求項6に記載の触媒層。

【請求項 8】

ガス拡散層と請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の触媒層を含んでなる電極。

【請求項 9】

プロトン伝導膜と請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の触媒層を含んでなる触媒化膜。

【請求項 10】

請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の触媒層を含んでなる触媒化転写基材。

【請求項 11】

請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の触媒層を含んでなる膜電極接合体。

20

【請求項 12】

請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の触媒層を含んでなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒層、特に、高い電気化学的電位を受ける燃料電池において使用される触媒層に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は 2 つの電極を電解質により分離されて具備する電気化学的電池である。水素やメタノールもしくはエタノール等のアルコールなどの燃料はアノードに供給され、酸素又は空気等の酸化剤はカソードに供給される。電気化学的反応がその電極で起こり、燃料と酸化剤の化学的エネルギーが電気的エネルギーと熱に転換される。アノードにおける燃料の電気化学的酸化とカソードにおける酸素の電気化学的還元を促進するために電解触媒（電気化学触媒）が使用される。

30

【0003】

プロトン交換膜（P E M）燃料電池では、電解質は固体重合体膜である。その膜は電気絶縁性であるが、プロトン伝導性であり、アノードで生成されるプロトンがその膜を通してカソードに運搬され、そこで酸素と結合して水を形成する。

【0004】

40

P E M 燃料電池の主要構成要素は膜電極接合体（アセンブリ）（M E A）として知られ、本質的に 5 つの層から構成される。その中心層は重合体イオン伝導性膜である。イオン伝導性膜の各々の面には特定の電気化学的反応のために設計された電解触媒を含んでいる電解触媒層が存在している。最後に、各電解触媒層には気体拡散層が隣接して存在している。気体拡散層は、反応物を電解触媒層に到達せしめることが可能でなければならず、電気化学的反応により発生する電流を伝導させなければならない。従って、気体拡散層は多孔性で電気的伝導性でなければならない。

【0005】

燃料酸化及び酸素還元のための電解触媒は典型的には白金あるいは一又は複数の他の金属と合金化された白金に基づいている。白金又は白金合金触媒は、非担持ナノメートルサ

50

イズの粒子（例えば金属ブラック又は他の非担持微粒子状金属粉末）の形態であり得、あるいは伝導性炭素基材や他の伝導性材料（担持触媒）上により大なる表面積の粒子として付着され得る。

【 0 0 0 6 】

M E A は幾つかの方法により作製され得る。電解触媒層を気体拡散層に塗布して気体拡散電極を形成することができる。2つの気体拡散電極をイオン伝導性膜の各面に配し、一緒に積層して5層M E A を形成することができる。あるいは、電解触媒層をイオン伝導性膜の両面に塗布して触媒被覆イオン伝導性膜を形成することができる。次に、触媒被覆イオン伝導性膜の両面に気体拡散層を塗布する。最後に、一面に触媒電極層が被覆され、その触媒電極層に気体拡散層が隣接し、他面に気体拡散層が被覆されたイオン伝導性膜からM E A を形成することができる。

10

【 0 0 0 7 】

典型的には、殆どの用途に十分な電力を供給するために何十又は何百のM E A が要求され、それで複数のM E A を組み合わせて燃料電池スタックを作製する。該M E A を分離するためにフィールドフロープレートが用いられる。該プレートは幾つかの機能、つまり、M E A に反応物を供給し、生成物を除去し、電気的接続を提供し、物理的支持を提供する機能を果たす。

【 0 0 0 8 】

多くの実際の作動状況では高い電気化学的電位が発生し得、所定の状況では、触媒層/電極構造に損傷を引き起こすことがある。高い電気化学的電位が見られる多くの状況の更なる説明を以下に記載する。

20

【 0 0 0 9 】

(a) セル転極

電気化学電池は、時々、セルが反対極性を強いられる状態である電圧転極状態になる。直列の燃料電池は、セルの一つが直列の他のセルによって反対極性を強いられるような、これら的好ましくない電圧転極を受ける可能性がある。燃料電池スタックにおいて、これは、セルが残りのセルによりそのセルを通過するように強いられる電流を所望の燃料電池反応から生成することができない場合に生じうる。また、スタック内のセル群も電圧転極を受けることがあり、スタック全体がアレイ内の他のスタックにより電圧転極状態を強いられることさえある。一又は複数のセルが電圧転極状態になるための電力の損失は別として、この状態は信頼性の問題を呈する。燃料電池の構成部品に有害な影響を及ぼし得る、好ましくない電気化学的反応が起こることがある。構成部品の劣化は、燃料電池及びその関連したスタック及びアレイの信頼性と性能を減少させる。

30

【 0 0 1 0 】

例えば、それぞれ個々の燃料電池を横切って電流を運搬可能なダイオードを用いるか、又は個々の燃料電池の電圧をモニタリングし低電圧が検出される場合に問題のセルを停止させるなど、電圧転極の問題に対処するために多くのアプローチ法が用いられてきた。しかし、スタックが典型的には多くの燃料電池を用いているので、このようなアプローチ法は実施するには非常に複雑で費用が嵩みうる。

【 0 0 1 1 】

40

あるいは、電圧転極に関連する他の状態を代わりにモニタリングし得、転極状態が検出される場合、適切な補正措置を取ることができる。例えば、スタック内の他の燃料電池と比較して、電圧転極につながる所定の状態（例えば、スタックの燃料不足）により敏感になる特に構築されたセンサセルを用いることができる。よって、スタック内のあらゆるセルをモニタリングする代わりに、センサセルのみをモニタリングし、これを用いてかかる状態にある広範囲なセル電圧転極を防止する必要がある。しかし、センサセルが検出できないセル転極につながる他の状態（例えば、スタック内の欠陥がある個々のセル）が存在し得る。他のアプローチ法は、転極中に発生する反応に起因する燃料電池スタックの排ガス内の種の存在又は異常な量を検出することにより、電圧転極を検出する排ガスモニタを用いることである。排ガスモニタはスタック内の任意のセル内で発生する転極状態を

50

検出することができ、それが転極の原因を示唆しうる一方、かかるモニタは、特定の問題のセルを特定せず、一般にはセル転極が差し迫っているという警告を何も提供しない。

【0012】

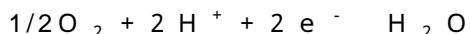
前述したものの代わりに、又はそれと組合せて、転極が発生した場合、燃料電池がその転極に更に耐性があるようとするか、又は任意の重要なセル部品の劣化が低減されるような受動的なアプローチ法が好ましい場合がある。受動的なアプローチ法は、転極につながる状態が一時的な場合に特に好適であり得る。電池が電圧転極に更に耐性があるように作製できるならば、一時的な転極期間の間に転極を検出し及び／又は燃料電池システムを停止させる必要がない場合がある。よって、セル転極に対する耐性を増加させるための確認された一方法は、一般的な触媒よりも酸化的腐食に更に耐性がある触媒を用いることである（国際公開第01/059859号参照）。

10

【0013】

セル転極に対する耐性を増加させることができ確認された第二の方法は、水を電気分解する目的でアノードに更なる又は第二の触媒組成物を導入することである（国際公開第01/15247号参照）。電圧転極中に、所定の部品の劣化を生じる電気化学的反応が問題とされる燃料電池で生じることがある。電圧転極の理由に応じて、燃料電池カソードの絶対電位と比較してアノードの絶対電位の有意な上昇があり得る。これは、例えば、アノードに対する燃料の不十分な供給（すなわち、燃料不足）があった場合に発生する。この状況では、カソード反応とよってカソード電位は、酸素還元反応（O R R）として変化しないままである。

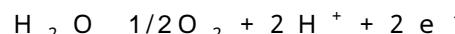
20



一方、アノードにおける正常な燃料電池反応である水素酸化反応（H O R）：



はもはや持続することができず、ついで他の電気化学的反応がアノードで生じて電流を維持する。典型的には、これらの反応は水の電気分解である酸素発生反応（O E R）：



又は炭素電気化学的酸化：



であり得る。

30

【0014】

これらの反応は両方ともカソードでの酸素還元反応よりも高い絶対電位（よって、電池電圧転極）で生じる。

【0015】

P E M燃料電池におけるこのような転極中に、アノードに存在する水は電気分解反応が進行することを可能にし、アノード触媒と他のセル部品を支持するのに使用される炭素担持材料が炭素酸化反応をまた進行することを可能にする。炭素酸化反応よりむしろ水電気分解が起こるようになると、アノードでの水電気分解反応がその電池を通過する電流を消費できない場合、炭素質のアノード部品の酸化速度が増加し、所定のアノード部品をより速い速度で不可逆的に分解させる傾向がある。よって、水の電気分解を促進する触媒組成物を導入することにより、セルを通過する電流のより多くが、炭素のようなアノード部品の酸化的腐食においてより、水の電気分解において消費されうる。

40

【0016】

転極状態はまたカソード上の酸化剤不足によっても発生し得る。しかし、これは電池には余り有害ではなく、その理由は、酸化剤の還元の代わりに起こる可能性が高い反応は、アノードで生成されるプロトンが電解質を通過してカソードで直接電子と結合し、水素発生反応（H E R）：



を介して水素を生成するためである。

このような転極状態において、アノード反応とよってアノード電位は変化しないままであるが、カソードの絶対電位はアノードの絶対電位以下まで落ちる（よって、セル転極状

50

態）。これらの反応は、有意な部品劣化が起こる電位及び反応に関連しない。

【0017】

(b) 始動停止

多くの燃料電池では、停止中に窒素のような不活性ガスを用いてアノードガス空間から水素をバージングすることはまた実用的でも経済的でもない。これは、アノード上で水素と空気との混合組成物が発生する一方、カソードに空気が存在していることを意味する。同様に、電池がしばらくの間アイドリングした後再始動されると、空気はアノードからの置換水素を有し得、水素がアノードに再導入されると、また混合空気／水素組成物が存在する一方、空気がカソードに存在する。これらの状態下、Tang等 (Journal of Power Sources 158 (2006) 1306-1312) によって記載されているように、カソードに高電位をもたらす内部電池が存在し得る。高電位は、先に示した電気化学的炭素酸化反応に従って炭素を酸化させることができ、



これが触媒層が炭素を含んでいる触媒層の構造を大きく損傷させている。しかし、カソード層が水電気分解反応 (OER) による酸素の発生を担持できる場合、高電位は、炭素の腐食よりは水電気分解を誘導するために使用できる。

【0018】

(c) 再生燃料電池

再生燃料電池において、電極は二重機能的であり、両方の電極が異なる時間に2種の電気化学的反応タイプをサポートしなければならない。燃料電池として作動する場合、酸素電極は酸素を還元 (OER) させなければならず、水素電極は水素を酸化 (HOR) させなければならず；電解槽として作動する場合、水素電極は水素を発生 (HER) しなければならず、酸素電極は酸素を発生 (OER) しなければならない。

【0019】

水電気分解反応のための電解触媒は、一般的に酸化イリジウム又は少なくとも1種の他の金属酸化物と混合した酸化イリジウムをベースにしている。しかし、イリジウム系触媒は燃料電池において必要とされる充填量では十分には活性ではない。

【0020】

従って、酸素発生反応のための従来の水電気分解触媒より優れた活性を有し、MEAに導入され、実際の日常生活の燃料電池の作動条件下で作動される場合に優れた性能を示す別の水電気分解触媒を含む触媒層を提供することが本発明の目的である。

【0021】

従って、本発明は、電解触媒と酸素発生触媒を含み、酸素発生触媒が、
(i) イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、カリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択される一又は複数の第一金属と；
(ii) Ru、Ir、Os及びRhからなる群から選択される一又は複数の第二金属と；
(iii) 酸素

を含む結晶性金属酸化物を含む触媒層において、

(a) 第一金属：第二金属の原子比が1:1.5から1.5:1であり、

(b) (第一金属+第二金属)：酸素の原子比が1:1から1:2であることを特徴とする触媒層を提供する。

【0022】

適切には、第一金属は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛及びセリウムからなる群から選択される一又は複数の金属である。

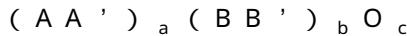
【0023】

第二金属は、中間部分酸化状態を含む3⁺から6⁺の酸化状態を有するRu、Ir、Os、Rh(適切にはRu及び/又はIr)の一又は複数である。本発明に含まれる所定の

結晶性金属酸化物では、一又は複数の第二金属の幾つかは第三の金属によって置き換えられ；第一金属の原子比：（第二金属 + 第三金属）は 1 : 1 . 5 から 1 . 5 : 1 であり、（第一金属 + 第二金属 + 第三金属）：酸素の原子比は 1 : 1 から 1 : 2 である。第三金属は適切にはカルシウム、マグネシウム又は希土類金属（RE、ここでREは以下に定義の通りである）、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択される。

【0024】

あるいは、電解触媒と酸素発生触媒を含み、酸素発生触媒が、式



（式中、AとA'は同じか異なっており、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、カリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択され；BはRu、Ir、Os及びRhからなる群から選択され；B'はRu、Ir、Os、Rh、Ca、Mg、RE（ここで、REは以下に定義された通りである）、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択され；cは3-11であり；(a+b) : cの原子比は1 : 1 から 1 : 2 であり；a : bの原子比は1 : 1 . 5 から 1 . 5 : 1 である触媒層が提供される。）

【0025】

適切には、AとA'はナトリウム、カリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛及びセリウムからなる群から選択される。

【0026】

適切には、Bは、中間部分酸化状態を含む3⁺から6⁺の酸化状態を有するRu、Ir、Os、Rh（適切にはRu及びIr）からなる群から選択される。

【0027】

適切には、B'は、中間部分酸化状態を含む3⁺から6⁺の酸化状態を有するRu、Ir、Os、Rh（適切にはRu及びIr）、Ca、Mg、RE（ここでREは以下に定義する通り）、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群から選択される。

【0028】

cは3-11である。(a+b) : cの原子比は既知であるので、(a+b)の値を決定することができる。同様に、a : bの原子比と(a+b)の値が既知であるので、aとbの値を決定することができる。

【0029】

酸素発生触媒として使用することができる結晶性金属酸化物の特定の例は、限定するものではないが、RE₂RuO₃；Sr₂RuO₃；Pb₂RuO₃；RE₂Ir₂O₃；CaIr₂O₃；BaIr₂O₃；PbIr₂O₃；SrIr₂O₃；KIr₂O₃；SrM_{0.5}Ir_{0.5}O₃；Ba₃LiIr₂O₉；Sm₂NaIr₂O₆；La_{1.2}Sr_{2.7}Ir_{0.7}O₃；Sr₃Ir₂O₇；Sr₂Ir₃O₉；SrIr₂O₆；Ba₂Ir₃O₉；BaIr₂O₆；La₃Ir₃O₁₁；RE₂Ru₂O₇；RE₂Ir₂O₇；Bi₂Ir₂O₇；Pb₂Ir₂O₇；Ca₂Ir₂O₇；(NaCa)₂Ir₂O₆；(NaSr)₃Ir₃O₁₁；(NaCe)₂Ir₂O₇；(NaCe)₂Ru₂O₇；(NaCe)₂(RuIr)₂O₇を含む。

【0030】

上記特定の例では、REは、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムからなる群から選択される一又は複数の希土類金属であり；MはCa、Mg又はRE（ここでREは前に定義の通り）である。

10

20

30

40

50

【0031】

特定の一実施態様では、式 $(A A')_a (B B')_b O_c$ の結晶性金属酸化物が使用される。この式において、A、A'、B及びB'は上で定義した通りであり；aは0.66から1.5であり、bは1でcは3から5である。これらの結晶性金属酸化物は、Structural Inorganic Chemistry: 第5版, Wells, A. F., Oxford University Press, 1984 (1991再版)に記載されているような、ペロプスカイト(灰チタン石)型結晶構造を有している。ペロプスカイト型結晶構造を有している結晶性金属酸化物の特定の例は、限定しないが、 $RE RuO_3$; $Sr RuO_3$; $Pb RuO_3$; $RE IrO_3$; $Ca IrO_3$; $Ba IrO_3$; $Pb IrO_3$; $Sr IrO_3$; $K IrO_3$; $Sr M_{0.5} Ir_{0.5} O_3$ (ここで、REとMは先に定義した通り)を含む。

10

【0032】

第二の特定の実施態様では、式 $(A A')_a (B B')_b O_c$ の結晶性金属酸化物が使用される。この式において、A、A'、B及びB'は上で定義した通りであり；aは1.33から3であり、bは2でcは3から10、好ましくは6-7である。これらの結晶性金属酸化物は、Structural Inorganic Chemistry: 第5版, Wells, A. F., Oxford University Press, 1984 (1991再版)に記載されているような、パイロクロア型結晶構造を有している。パイロクロア型結晶構造を有している結晶性金属酸化物の特定の例は、限定しないが、 $RE_2 Ru_2 O_7$; $RE_2 Ir_2 O_7$; $Bi_2 Ir_2 O_7$; $Pb_2 Ir_2 O_7$; $Ca_2 Ir_2 O_7$ (ここで、REは先に定義した通り)を含む。

20

【0033】

第三の特定の実施態様では、式 $(A A')_a (B B')_b O_c$ の結晶性金属酸化物が使用される。この式において、A、A'、B及びB'は上で定義した通りであり；aは2から4.5であり、bは3であり、cは10から11である。これらの結晶性金属酸化物は、Structural Inorganic Chemistry: 第5版, Wells, A. F., Oxford University Press, 1984 (1991再版)に空間群 $Pn3$ を持つ立方晶として記載されているような、 KSB_3 型結晶構造を有している。 KSB_3 型結晶構造を有している結晶性金属酸化物の特定の例は、限定しないが、 $K_3 Ir_3 O_9$; $Sr_2 Ir_3 O_9$; $Ba_2 Ir_3 O_9$; $La_3 Ir_3 O_{11}$ を含む。

【0034】

上に掲げたこれらの組成の幾つかにおいて、結晶構造における酸素化学量論を減じる酸素空孔が存在している場合がある。同様に、一又は複数の第一金属部位(つまりA、A'部位)の幾つかは空孔のまま残され、結晶構造における第一金属(つまりA、A'金属)の化学量論を減少させうる。更に、ある場合には、水分子が幾つかの空孔部位を占有し、水和もしくは部分的に水和された結晶性金属酸化物をもたらすことが知られている。

30

【0035】

好ましくは、結晶性金属酸化物の比表面積(BET)は $20 m^2/g$ より大きく、好ましくは $50 m^2/g$ より大きい。BET法による比表面積の決定は次の方法によって実施される：脱気して清浄な固体表面を形成した後に窒素吸着等温線が得られ、吸着されたガスの量が一定温度(通常は1大気圧でのその沸点における液体窒素のもの)でガス圧の関数として測定される。ついで、 $1 / [V_a ((P_0 / P) - 1)]$ 対 P / P_0 のプロット(ここで、 V_a は圧力 P において吸着されたガスの量であり、 P_0 はガスの飽和圧力である)を 0.05 から 0.3 の範囲(又はしばしば 0.2 と低い)の P / P_0 値に対して作成する。プロットに直線を適合させて、切片 $1/V_m C$ と傾き $(C-1)/V_m C$ から単層体積(V_m)を得る(ここで、Cは定数)。サンプルの表面積は单一の吸着質分子が占める面積を修正することによって単層体積から決定することができる。更なる詳細は‘Analytical Methods in Fine Particle Technology’, Paul A. Webb 及び Clyde Orr, Micromeritics Instruments Corporation 1997に見いだすことができる。

40

【0036】

結晶性金属酸化物は、固相合成、熱水合成、噴霧熱分解及びある場合には共沈を含む様々な経路によって作製することができる。直接の固相合成経路は空气中で酸化物及び/又

50

は炭酸塩の化学量論的混合物を高温に、典型的には > 800 に加熱することを含む。熱水合成は適当な出発塩と必要に応じての酸化剤の混合物を適切な密封容器中でより穏やかな温度（典型的には $200 - 250$ ）で加熱することを含む。この方法は固相経路によって調製されたものよりも更に大なる表面積（つまり小さい結晶サイズ）を材料に与える。

【0037】

電解触媒は、

(i) 白金族金属（PGM）（白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びオスミウム）、又は

(ii) 金もしくは銀、又は

(iii) 卑金属、

又はその酸化物から適宜選択される金属（第一次金属）を含む。

【0038】

第一次金属は、一又は複数の他の貴金属、又は卑金属、又は貴金属もしくは卑金属の酸化物と合金化又は混合されていてもよい。該金属、該金属の合金又は混合物は非担持か又は適切な不活性担体に担持されうる。一実施態様では、電解触媒が担持される場合、担体は非炭素質である。かかる担体の例としては、チタニア、ニオビア、タンタラ（tantala）、炭化タンゲステン、酸化ハフニウム又は酸化タンゲステンがある。かかる酸化物又は炭化物はまたその電気伝導性を増加させるために他の金属がドープされてもよく、例えば、ニオブドープされたチタニアである。

【0039】

電解触媒及び酸素発生触媒は、分離層もしくは混合層又はこれら二種の組合せとして触媒層に存在しうる。分離層として存在する場合、それら層は酸素発生触媒層がMEAの膜に隣接するように適切に配される。好ましい実施態様では、電解触媒及び酸素発生触媒は混合層として触媒層に存在する。

【0040】

本発明の他の実施態様では、電解触媒と酸素発生触媒は混合層として触媒層に存在し、酸素発生触媒が電解触媒のための担体材料として作用する。

【0041】

適切には、触媒層において全電解触媒に対する酸素発生触媒の比（重量基準）は、 $20 : 1 \sim 1 : 20$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 10$ である。その実際の比は、触媒層がアノードか又はカソードに用いられるかどうか、また酸素発生触媒が電解触媒の担体として使用されるかどうかに依存する。

【0042】

適切には、触媒層における電解触媒の第一次金属の充填量は、 0.4 mg/cm^2 未満であり、好ましくは $0.01 \text{ mg/cm}^2 \sim 0.35 \text{ mg/cm}^2$ で、最も好ましくは $0.02 \text{ mg/cm}^2 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0043】

触媒層は、更なる成分、例えばアイオノマー、適切にはプロトン伝導性アイオノマーのような重合体バインダーを含みうる。適切なプロトン伝導性アイオノマーの例は当業者に知られているが、Nafion（登録商標）のようなパーカルオロスルホン酸アイオノマーや炭化水素重合体からなるアイオノマーを含む。

【0044】

本発明の触媒層は、電気化学的電池、特に PEM 燃料電池において利用性を有している。従って、本発明の更なる態様は、気体拡散層（GDL）と本発明に係る触媒層を含む電極を提供する。一実施態様では、電極は一般的な燃料電池のアノードである。第二の実施態様では、電極は一般的な燃料電池のカソードである。

【0045】

触媒層は、欧州特許出願公開第 0731520 号に開示されたもののようなよく知られた手法を用いて GDL 上に付着させることができる。触媒層成分は、水性及び / 又は有機

10

20

30

40

50

溶媒、任意成分の高分子バインダー及び任意成分のプロトン伝導性重合体を含むインクに処方することができる。インクは、噴霧、印刷及びドクターブレード法のような手法を用いて電気伝導性GDL上に付着させることができる。アノード及びカソードガス拡散層は適切には一般的な不織炭素繊維拡散基材、例えば剛性シート炭素繊維紙（例えば日本のToray Industries社から入手可能なTGP-Hシリーズ）、又はロールグッド（roll-good）炭素繊維紙（例えばドイツのFreudenberg FCCT KGから入手可能なH2315ベースシリーズ；ドイツのSGL Technologies GmbHから入手可能なSigraacet（登録商標）シリーズ；米国のBallard Material Productsから入手可能なAvCarb（登録商標）シリーズ；又は台湾のCeTech株式会社から入手可能なNOSシリーズ）、又は織物炭素繊維クロス基材（例えばイタリアのSAATI Group, S.p.A.から入手可能なWOSシリーズ）に基づく。多くのPEMFC及びDMFC用途では、不織炭素繊維紙又は織物炭素繊維布基材は典型的には疎水性重合体処理及び/又は基材内に埋め込まれるか又は平坦な面に被覆された微粒状材料を含む微孔性層の適用、又は両方の組み合わせで変性してガス拡散層が形成される。微粒子状材料は、典型的にはカーボンブラックとポリテトラフロオロエチレン（PTFE）のような重合体の混合物である。適切には、ガス拡散層は100～300μm厚である。好ましくは、電解触媒層と接触するガス拡散層の面上にカーボンブラックとPTFEのような微粒子状材料の層が存在する。

【0046】

PEM燃料電池では、電解質はプロトン伝導性膜である。本発明の触媒層は、プロトン伝導性膜の片面又は両面に付着されて触媒化膜（触媒作用膜）を形成することができる。本発明の更なる態様では、プロトン伝導性膜と本発明の触媒層を含む触媒化膜が提供される。触媒層はよく知られた手法を使用して膜に付着させることができる。触媒層成分はインクに処方され、膜上に直接的に又は転写基材を介して間接的に付着されうる。

【0047】

膜はPEM燃料電池における使用に適した任意の膜であり得、例えば膜は、Nafion（登録商標）（DuPont）、Flemion（登録商標）（旭硝子）及びAciplex（登録商標）（旭化成）のようなパーフルオロ化スルホン酸材料に基づくものでもよく；これらの膜は、未変性で使用されてもよく、又は例えば添加剤を導入することにより高温性能を改善するように変性されてもよい。あるいは、膜は、fumapem（登録商標）P、E又はKシリーズ製品としてFUMA-Tech GmbH、JSR社、東洋紡社等から入手可能なもののようなスルホン化炭化水素膜に基づくものでもよい。膜は、プロトン伝導性材料と、機械強度のような性質を付与する他の材料を含む複合膜であってもよい。例えば、膜は延伸PTFE基材を含みうる。あるいは、膜は、リン酸がドープされたポリベンズイミダゾールに基づくものでもよく、BASF Fuel Cell GmbH社のような開発会社からの膜、例えば、120～180の範囲で作動するCelltec（登録商標）-P膜を含む。

【0048】

本発明の更なる実施態様では、本発明の触媒が塗布される基材は転写基材である。従つて、本発明の更なる態様は、本発明の触媒層を含む触媒化転写基材を提供する。転写基材は当業者に知られた任意の適切な転写基材でありうるが、好ましくはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド、ポリビニリデンジフルオリド（PVDF）、又はポリプロピレン（特に二軸延伸ポリプロピレン、BOPP）のような重合体材料、又はポリウレタンコート紙のような重合体コート紙である。転写基材はまたシリコーン剥離紙又はアルミニウム箔のような金属箔であってもよい。次に、本発明の触媒層は、当業者に知られた手法によってGDL又は膜に転写されうる。

【0049】

本発明の更なる態様は、本発明に係る触媒層、電極又は触媒化膜を含む膜電極接合体を提供する。MEAは、下記のものを含むが、それに制限されない多くの方法で作製されう

10

20

30

40

50

る：

(i) プロトン伝導性膜が少なくとも一つが本発明に係る電極である2つの電極（一つのアノードと一つのカソード）の間に介在されうる；

(i i) 片面に触媒層のみが被覆された触媒化膜が、(a)触媒層が被覆された膜の側と接触する気体拡散層と電極との間に介在されうるか、又は(b)二つの電極の間に介在され得、ここで、触媒層と電極の少なくとも一つが本発明によるものである；

(i i i) 触媒層が両側に被覆された触媒化膜が、(a)二つのガス拡散層、(b)ガス拡散層と電極、又は(c)二つの電極の間に介在され得、ここで、触媒層と電極の少なくとも一つが本発明によるものである。

【0050】

10

MEAは、例えば、国際公開第2005/020356号に記載されているように、MEAの縁部領域を密封し及び/又は補強する成分を更に含みうる。MEAは当業者に知られた一般的な方法により組み合わせられる。

【0051】

本発明の触媒層、電極、触媒化膜及びMEAが使用されうる電気化学的装置は、燃料電池、特にプロトン交換膜(PEM)燃料電池を含む。PEM燃料電池は、アノードで水素又は水素リッチ燃料で作動できるか、又はメタノールのような炭化水素燃料が供給できる。また本発明の触媒層、電極、触媒化膜及びMEAは、膜がプロトン以外の電荷キャリアを使用する膜、例えばSolvay Solexis S.p.A.、FuMA-Tech GmbHから入手可能なもののようなOH伝導性膜である燃料電池で使用されうる。本発明の触媒層及び電極はまた水性酸及びアルカリ性溶液又は濃リン酸のような液体イオン伝導性電解質を用いる他の低温燃料電池で使用されうる。本発明の触媒層、電極、触媒化膜及びMEAが使用される他の電気化学的装置は、再生燃料電池の酸素電極としてであり、また酸素発生が水電気分解触媒により行われ、汚染水素が電解触媒により酸素と再結合される場合、電解槽のアノードとしてである。

20

【0052】

従って、本発明は、本発明の触媒層、電極、触媒化膜又はMEAを含む燃料電池、好ましくはプロトン交換膜燃料電池を提供する。

【0053】

以下、本発明を、本発明を例証するもので限定するものではない次の実施例を参照して更に説明する。

30

【実施例】

【0054】

実施例1 (Na_{0.54}Ca_{1.18}Ir₂O_{6.0.66}H₂O)
22m1 体積のオートクレーブに、8m1の10MのNaOH溶液、0.5m1の脱イオン水、0.250g (1.06×10⁻³mol)のCa(NO₃)₂及び0.411g (1.06×10⁻³mol)のIrCl₃を加え、1時間攪拌した。0.174g (2.23×10⁻³mol)のNa₂O₂を反応溶液に加え、更に10分間攪拌した；ついで、オートクレームを閉める前に再び同重量のNa₂O₂を加えた。オートクレーブはオーブンにおいて240で96時間加熱した。オートクレーブを室温まで冷却した。反応混合物をビーカーに移し静置した。溶液をデカントし、沈殿物を残し、脱イオン水ですぎ、数回繰り返した。ついで、沈殿物を過剰の1MのH₂SO₄とついで脱イオン水で同様に洗浄し、乾燥させて黒色粉末を得た。

40

【0055】

240では、オートクレーブ内で発生させられた最大圧は51bar以下であった。
(水のH₂O蒸気圧=34bar+全てのNa₂O₂の分解=17bar最大)。

【0056】

別の調製法はNa₂O₂の添加の代わりに攪拌しながら濃H₂O₂を滴下して加えるか、及び/又は調製されたNaOH溶液の代わりに固体NaOHを使用するものである。過酸化物化合物が添加される前に全ての他の試薬が十分に混合される。

50

【0057】

次の実施例を同様の方法によって調製した：

| 実施例番号 | 組成 | 試薬 | オートクレーブ条件 |
|-------|--|--|-----------------|
| 実施例1 | $Na_{0.54}Ca_{1.18}Ir_2O_6 \cdot 0.66H_2O$ | $1Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1IrCl_3 \cdot 7H_2O + 8ml 10M NaOH + 4.2 Na_2O_2 + 0.5ml H_2O$ | 240°C 96 時間 |
| 実施例2 | $Bi_2Ir_2O_7$ | $1NaBiO_3 + 1.25 IrCl_3 \cdot 7H_2O + 8ml 5M NaOH + 8Na_2O_2$ | 240°C 120 時間 |
| 実施例3 | $Pb_2Ir_2O_7$ | $1Pb(NO_3)_2 + 1IrCl_3 \cdot 7H_2O + 6ml H_2O + 2Na_2O_2 + NaOH$ | 240°C 112 時間 |
| 実施例4 | $Na_{0.8}Sr_{2.2}Ir_3O_{10.1}$ | $0.75 Sr(NO_3)_2 + 1IrCl_3 \cdot 7H_2O + 100NaOH + 3ml H_2O + 10\mu l$ 濃 HF + $6ml$ 濃 H_2O_2 | 240°C 72 時間 |
| 実施例5 | $Na_{0.66}Ce_{1.34}Ru_2O_7$ | $0.66 CeCl_3 \cdot 7H_2O + 1RuCl_3 \cdot nH_2O + 5M NaOH + 10 Na_2O_2$ | 225°C 120 時間 |
| 実施例6 | $Na_{0.66}Ce_{1.34}Ir_2O_7$ | $0.66 CeCl_3 \cdot 7H_2O + 1IrCl_3 \cdot 7H_2O + 5M NaOH + 10 Na_2O_2$ | 240°C 120 時間 |
| 実施例7 | $Na_{0.66}Ce_{1.34}Ru_{0.6}Ir_{1.4}O_7$ | $0.66 CeCl_3 \cdot 7H_2O + 0.3 RuCl_3 \cdot nH_2O + 0.7 IrCl_3 \cdot 7H_2O + 5M NaOH + 10 Na_2O_2$ | 225°C 120 時間 |
| 実施例8 | $Na_{0.54}Ca_{1.18}Ir_2O_6 \cdot 0.66H_2O$ | $1Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1IrCl_3 \cdot 7H_2O + 22ml 10M NaOH + 4.2 Na_2O_2 + 0.5ml H_2O$ | 240°C 70 時間 |

【0058】

10

比較例 1

20

90 : 10 のノミナルな Ru : Ir 原子比を持つ非担持の RuO_2 / IrO_2 混合酸化物。

【0059】

比較例 2

TaIr 混合酸化物を国際公開第 2011 / 021034 号の実施例 2 の調製法に従つて調製した。

【0060】

典型的な粉末特性化 / 分析

サンプルを BET によって分析して表面積を決定した。典型的には、サンプルを N_2 流下で 15 時間、200 で脱気した後、 N_2 吸着 BET 表面積の測定値を決定した。水分含量と熱安定性を DSC によって決定した。元素組成は ICPES によって決定した。サンプルを XRD によって分析して結晶学的パラメータを同定した。

30

【0061】

サンプルの化学組成を、 I S I S で P O L A R I S 回折計を使用して得たモデリング粉末中性子回折データに基づいて緻密化した (R. Walton 等 Chem. Sci., 2011, 2, 1573)。XRD データを使用して、 $(AA')_a (BB')_b O_c$ 構造におけるフラクション A 及び A' 量を特定するためにピーク強度をマッチさせた出発結晶構造を得た。水を含む結晶構造が DSC データから明らかな水分が説明された。緻密化した化学組成を ICPES 元素データと比較した。

40

【0062】

インク、触媒層及びMEA 調製物

65 mg の本発明の結晶性金属酸化物例を、1.7mLの H_2O を含む 5 ml のバイアルに加えた。混合物を、3W で 2 分間、高強度 1/4 cm マイクロチップ超音波プローブを用いて処理した。混合物を、別個の容器の 0.65g の HiSPEC (登録商標) 18600 (Johnson Matthey PLC) 触媒に加えた。バイアルを $350\mu L$ の脱イオン H_2O で 3 回すすいで、触媒と共に容器に加えた。触媒スラリーをへらを用いて手作業で混合して全ての材料を湿潤させた後、遊星型ミキサーにおいて 3 分間、3000 rpm で混合した。混合した触媒をファン付きオーブンで 80 で乾燥させた。

【0063】

50

乾燥させた触媒を粉末に破碎し、Nafion（登録商標）水溶液（デュポンから入手可能）を乾燥混合触媒に加え、5mmのYSZセラミックビーズを使用してインクを遊星型ミキサーで剪断混合した。3000 rpmで3分間混合した後、堆積物を破碎するためにインクをへらを用いて手作業で攪拌した。インクを更に5分間破碎した。

【0064】

インクをPTFEシートにスクリーン印刷して、0.1mg/cm²の標的PGM負荷量を有する層を得た。層を、圧力を加えて150でPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）シートからNafion（登録商標）N112膜（デュポンから入手可能）上に移した。Pt/C層を同時に触媒被覆膜（CCM）を製造するためにN112の反対側に移した。

10

【0065】

燃料電池試験

ガス拡散基体として東レTGP-H-060を使用して、CCMを燃料電池ハードウェアに組み込み、PTFE/カーボンコーティングで被覆して、ガス拡散基体を形成した。燃料電池を、加湿H₂/N₂ガス反応物質を用いて80、10psigで試験した。混合触媒層の酸素発生質量活性を、5mV/sで20mVから1.6Vの電位をスキャンすることにより1.5V vs RHEで決定した。結果を表1に示す。

【0066】

表1:

| 実施例番号 | O ₂ 発生触媒PGM 充填μg/cm ² | 見かけのM _{act} (1.5V) A/g PGM | BET m ² /g |
|-------|--|--|--------------------------|
| 比較例1 | 18.3 | 334 | 8 |
| 比較例2 | 13.9 | 291 | 45 |
| 実施例1 | 11.8 | 3051 | 68 |
| 実施例2 | 8.1 | 4717 | 42 |
| 実施例3 | 8.8 | 2500 | 18 |
| 実施例4 | 10.6 | 1322 | 38 |
| 実施例5 | 9.9 | 17458 | 50 |
| 実施例6 | 10.5 | 2279 | 87 |
| 実施例7 | 8.3 | 4530 | 91.5 |
| 実施例8 | 10.7 | 1186 | 28 |

20

データから、本発明の触媒層を有するMEAは比較例よりも遙かに高い酸素発生質量活性を有していることが分かる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 8/10 (2016.01) B 01J 23/62 M
H 01M 8/10

(72)発明者 ライト, エドワード アンソニー
イギリス国 バークシャー アールジー 1 7エーエー, レディング, チープサイド, オックスフォード ハウス, フラット 2
(72)発明者 フィッシャー, ジャネット メアリー
イギリス国 バークシャー アールジー 31 7ワイエックス, レディング, キャルコット, タイスバーン グローブ 14
(72)発明者 ペトルッコ, エンリコ
イギリス国 バークシャー アールジー 1 7エーエヌ, レディング, チャタム プレイス, メイヤー ハウス 12

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2006-196329 (JP, A)
特開昭54-085195 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 86
H 01M 4 / 90
B 01J 23 / 56