

(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2010-510880

(P2010-510880A)

(43) 公表日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO 1 J 27/045 (2006.01)	BO 1 J 27/045 M	4 G 1 6 9
BO 1 J 37/04 (2006.01)	BO 1 J 37/04 1 O 2	4 K O 1 1
BO 1 J 37/08 (2006.01)	BO 1 J 37/08	5 H O 1 8
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 X	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-538703 (P2009-538703)	(71) 出願人	507128654
(86) (22) 出願日	平成19年11月28日 (2007. 11. 28)		インドゥストリエ・デ・ノラ・ソチエタ・
(85) 翻訳文提出日	平成21年7月28日 (2009. 7. 28)		ベル・アツィオーニ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/062942		イタリア国 2 O 1 3 4 ミラノ, ヴィア
(87) 国際公開番号	W02008/065137		・ピストルフィ 3 5
(87) 国際公開日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	60/861, 635		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成18年11月29日 (2006. 11. 29)	(74) 代理人	100089705
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気化学的酸素還元用の炭素担持金属硫化物触媒

(57) 【要約】

本発明は、ガス拡散電極構造物中に、特に塩酸水溶液の電解用の酸素還元ガス拡散陰極中に組み込むのに適した、改良された炭素担持貴金属硫化物電極触媒に関する。貴金属硫化物粒子が活性炭粒子上に単分散されていて、貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比が少なくとも0.20である。

【選択図】 図2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性炭に担持された貴金属硫化物を含む、電気化学的酸素還元用の触媒であって、貴金属硫化物粒子が活性炭粒子上に単分散されていること、及び貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比が少なくとも 0.20であることを特徴とする前記触媒。

【請求項 2】

前記貴金属硫化物が硫化ロジウムであることを特徴とする、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記硫化ロジウムの特定組み込み量が、 $200 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する活性炭上にて 12～18 重量%であることを特徴とする、請求項 2 に記載の触媒。

10

【請求項 4】

前記活性炭がバルカン XC-72であることを特徴とする、請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

貴金属硫化物の活性炭に対する前記表面積比が少なくとも 0.25であることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の触媒を導電性ウェブ上に含むガス拡散電極。

【請求項 7】

単位面積当たりの前記貴金属硫化物の組み込み量が $3 \sim 5 \text{ g}/\text{m}^2$ である、請求項 6 に記載のガス拡散電極。

20

【請求項 8】

前記貴金属の前駆体化合物の溶液を作製する工程；
前記前駆体化合物の溶液中に前記活性炭粒子を分散させる工程；
チオ硫酸塩とチオン酸塩からなる群から選択されるイオウ化合物の溶液を作製する工程；
および、
前記イオウ化合物溶液と前記炭素含有前駆体溶液とを、所定の割合にて段階的に反応させる工程；
を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

【請求項 9】

濾過及び乾燥した物質を $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度にて熱処理に付す工程をさらに含む、請求項 8 に記載の製造方法。

30

【請求項 10】

前記前駆体化合物が塩化物である、請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

改良点が、請求項 6 または 7 に記載のガス拡散電極を陰極として使用することを含む、塩酸水溶液の電解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電極触媒に関し、特に、電気化学的酸素還元、例えば塩酸水溶液の電気分解に適した炭素担持貴金属硫化物触媒に関する。

40

【背景技術】

【0002】

貴金属の硫化物、特に硫化ロジウムや硫化ルテニウムは、電気化学的酸素還元反応（ORR）に対して活性を示すこと、および化学的に侵食性の環境において安定性を有することが知られている。これら 2 つの特徴により、貴金属の硫化物は、減極した（depolarised）による塩酸電解用の陰極、特にガス拡散陰極の作製において特に有用となっている（米国特許第 6,149,782 号、米国特許第 6,402,930 号、または WO 2004/106591 に開示）。

【0003】

50

貴金属硫化物電極触媒の他の有用な特徴は、毒作用化学種、特に有機分子に対する耐性が高いことであり、このため、幾つかの燃料電池用途、例えば直接型アルコール燃料電池において有用なものとなっている。

【0004】

塩素化塩化水素環境 (chlorinated hydrochloric environments) に対する抵抗性がより高いということを考慮すると、現時点では、工業用アプリケーションに対して硫化ロジウムを選択するのが好ましいが、Rhのコストが極めて高いということは、プロセス全体の経済性に重い負担となることを意味している。さらに、機能発揮の初期段階において常にRhの一部が浸出するので、工業用ガス拡散電極は通常、約 10 g/m^2 のRh (十分な電気化学的活性を得るための金属として表示) で活性化される。Rhの浸出という現象は、硫化反応時に金属ロジウムが副生物として形成されることによる可能性が最も高い。二元および三元の硫化ルテニウム (例えばRu-CO硫化物) が、ORRに対する活性が高いという点から、より安価で興味ある代替物質であるが、それにもかかわらず、2つの理由から少なくとも工業的には利用されていない。第一の理由は、HCl電解環境におけるこれら物質の安定性が、硫化ロジウムの場合より低いからであり、第二の理由は、これらの物質が、明らかに危険で環境への悪影響が大きいプロセスである H_2S による直接硫化によってしか得られないからである。これとは逆に、硫化ロジウムは、米国特許第6,967,185号の開示内容に従って、硫化物の存在しない環境において湿式化学法によって効率的に得ることができる。この同じ方法は、ルテニウムの場合にはそれほど良好な結果をもたらさない。なぜなら、対応する硫化ルテニウムが、混ざり合った原子価状態にて沈殿して Ru_xS_y と Ru_xO_y との混合相を形成し、 Ru_xS_y と Ru_xO_y が、実際の電池環境において異なった程度の活性と安定性を有するからである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第6,149,782号

【特許文献2】米国特許第6,402,930号

【特許文献3】国際公開第2004/106591号

【特許文献4】米国特許第6,967,185号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、酸素の電気化学的還元に対する活性を高めた炭素担持貴金属硫化物触媒、および前記触媒の製造方法を提供することである。

【0007】

本発明の他の目的は、化学的に侵食性の環境 (例えば塩酸中、必要に応じて遊離塩素が存在) における安定性を高めた炭素担持貴金属硫化物触媒、および前記触媒の製造方法を提供することである。

【0008】

本発明のさらに他の目的は、新規の炭素担持貴金属硫化物触媒を組み込んだガス拡散電極構造物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

1つの態様においては、本発明は、粒径パラメーターと表面積パラメーターとが厳密に制御されていることを特徴とする活性炭粒子担持貴金属硫化物触媒 (従って、貴金属硫化物粒子の表面積の、選定された活性炭の表面積に対する比 (表面積比) が少なくとも0.20であり、好ましくは0.25より大きい) からなる。粒径を制御することができて、粒子を炭素担体上に適切に分散させることができるプロセスによって貴金属硫化物触媒を製造すると、単一モード分布 (すなわち単分散) が得られ、所定の組み込み量の割にはより多くの触媒表面が反応物にさらされ、そして触媒の利用率が格段に増大する、というこ

とを本発明者らは驚くべきことに見出した。従って、先行技術の金属硫化物の場合には、全体としての活性は、漸近値に達するまでは全貴金属組み込み量と共に増大するが、これに対して本発明の単分散触媒は、選定された炭素担体の表面積の関数である特徴的な貴金属最適組み込み量を示す。すなわち、貴金属組み込み量がある特定の値を超えると、貴金属硫化物粒子の単分散分布が失われ、粒子の全表面積が急激に減少する。従って、貴金属硫化物の最適組み込み量は活性炭担体の特性に依存し、一般には、より大きな表面積を有する炭素粒子が最適値を達成するには、より高い組み込み量が必要とされる。

【0010】

貴金属の硫化物は全て、同じ立方八面体形状を有することを特徴としており、このことは、炭素粒子上にて適切な単分散に達したときに、貴金属硫化物粒子の表面積の、活性炭粒子の表面積に対する比（表面積比）が貴金属の全系列に対してある程度は同じである、ということの意味している。選択される貴金属とは無関係に、本発明の触媒は、貴金属硫化物粒子の表面積の、活性炭粒子の表面積に対する比（表面積比）が少なくとも0.20、最も好ましくは0.25強（固有の限界値である）であることを特徴とする。

【0011】

本発明の1つの好ましい実施態様によれば、選択される貴金属はロジウムである。ロジウムは、米国特許第6,967,185号に開示のように、反応条件を適切に選択すれば、適切な貴金属前駆体とイオウ化学種（a thionic species）とを反応させることによって、活性炭担体上に単分散分布にて簡単に沈殿させることができる。本発明の硫化ロジウム触媒は、ガス拡散電極中に組み込むと、先行技術の硫化ロジウム触媒と比較してはるかに少ない貴金属組み込み量（0.5～3 g/m²）にてORRに対してより高い活性を示し、従って実質的なコスト低減が可能となる。

【0012】

1つの好ましい実施態様においては、触媒担体として選択される活性炭は、約250 m²/g（一般には、200～300 m²/gの間隔（interval）にて）の表面積の狭分散によりキャボット社から商品化されているバルカン（Vulcan）XC-72である。このような炭素上に分散される硫化ロジウムは、12～18%のRh金属（w/o）という特定組み込み量に対して必要とされる硫化物／炭素表面積比を達成するが、当業者は、表面積が既知の他の炭素に対する最適値を容易に推測することができる。

【0013】

後述の実施例は、単分散ロジウム金属硫化物が使用される塩酸電解法の工業的関連性を前提としたときの単分散ロジウム金属硫化物に関するものである。当業者には言うまでもないことであるが、この同じ開示内容を、他の分野での利用、例えば直接型アルコール燃料電池での利用に対して、他の貴金属硫化物電極触媒にも適用することができる。

【0014】

他の態様においては、本発明は、新規の炭素担持貴金属硫化物触媒を組み込んだガス拡散電極、例えば塩酸電解用のガス拡散陰極からなる。本発明のガス拡散電極は、必要に応じてガス拡散層（例えば、当業界に公知の炭素－疎水性バインダー混合物からなる）を設けた導電性のウェブ（例えば、織った又は不織のカーボクロス、カーボン紙、あるいは他の適切な多孔性キャリアー）上に得られる。1つの好ましい実施態様においては、本発明のガス拡散電極への貴金属組み込み量は3～5 g/m²である。

【0015】

他の態様においては、本発明は、粒径パラメーターと表面積パラメーターを制御する活性炭担体上に単分散貴金属硫化物触媒を生成させる方法からなり、従って、貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比は少なくとも0.20であり、好ましくは少なくとも0.25である。

【0016】

以下に、図面を参照しつつ本発明を説明するが、これらの図面によって本発明が限定されることはない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、バルカンXC-72炭素上に種々の特定組み込み量にて担持された硫化ロジウム触媒の平均粒径を示している。

【図2】図2は、酸素で飽和した1M塩酸電解質中における、炭素上に種々の特定組み込み量にて担持された硫化ロジウム触媒の、ORRに対するRDE活性を示している。

【図3】図3は、バルカンXC-72炭素上に種々の特定組み込み量にて担持された硫化ロジウム触媒の、ORRに対する質量特異的電気化学活性 (mass specific electrochemical activity) を示している。

【図4】図4は、種々の特定組み込み量での炭素担持硫化物触媒に関する、貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比を示している。

10

【図5】図5は、貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比の関数としての、種々の炭素担持貴金属触媒のORRに対する質量特異的電気化学活性を示している。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1は、米国特許第6,967,185号(該特許の全開示内容を参照により本明細書に含める)に記載の方法に従って、 $RhCl_3$ と適切なイオウ化学種からの沈殿によって得られる炭素担持硫化ロジウム触媒の平均粒径を示している。このケースでは、 $(NH_4)_2S_2O_3$ をイオウ反応物として、そしてバルカンXC-72を炭素担体(表面積が $250m^2/g$ であることを特徴とする)として使用した。得られる触媒は、幾つかの相からなるので一般式 Rh_xS_y で示される(これらの相のうちでは、 $Rh_{17}S_{15}$ と Rh_3S_4 が優勢である)。図面からわかるように、触媒粒子の平均直径は、予想されるように、 Rh_xS_y の全組み込み量が増大すると共に増大する。SEM顕微鏡写真から、触媒(Rh_xS_y)分布がかなり変化していることがわかる。こうした変化は、作製される各触媒の分散度[すなわち、大きな二頂型のクラスター分布(30重量%の組み込み量)から、少ない組み込み量でのかなり細かい単頂型の分布(15重量%の組み込み量)までにわたる触媒クラスターの固有分布]に強く関連している。さらに、組み込み量が15重量%のケースでは、バルカンフレック上への分布が極めて良好であるので、触媒の使用量を50%節減できるだけでなく、より重要なことには、後者のケースに対する粒子の面積数密度の値を約2倍にすることができる。球形硫化物クリスタライトの一般的な粒径は、殆どの場合、30重量%と15重量%のサンプルに対してそれぞれ、 $8.3 \pm 3.7nm$ および $5.6 \pm 2.1nm$ と測定される。上記のデータによれば、 Rh_xS_y クリスタライトがさらす極限(物理的)表面積は、両方の電極触媒に関してほぼ同等であるので、 Rh の分散度は、30重量%サンプルより15重量%サンプルのほうがはるかに高い。こうした挙動は、活性および担体に対する触媒マス(mass)の暴露、という2つの観点から極めて重要である。低組み込み量触媒の場合の硫化物単分散は、製造条件を適切に選択することによって達成することができる。本発明の触媒の製造方法は、可溶性貴金属前駆体(本発明の場合は $RhCl_3$)の溶液を作製すること;必要な組み込み量を得るために、所定量の活性炭粉末を分散させること;イオウ反応物[本発明の場合は $(NH_4)_2S_2O_3$)]の溶液を徐々に加えること;および沈殿時間を短くするために、必要に応じてイオウ反応物の溶液を加熱すること;を含む。濾過および乾燥した物質を、目的とする用途に対する必要な結晶化度を達成するまで、当業界に公知のように熱処理、例えば150~700℃の温度ですることができる。

20

30

40

【0019】

より有用なモルホロジー特性のほかに、(表面の)結晶学/化学も、30重量% Rh_xS_y 電極触媒と比較して15重量% Rh_xS_y 電極触媒でのより高い貴金属利用率に寄与する。表面の酸化/還元に関連した電気化学的電荷は、標準的な30重量%サンプルより15重量%サンプルのほうがほぼ2倍大きい。

【0020】

図2は、2種の炭素担持硫化ロジウム触媒の、ORRに対するRDE活性を示している。これらのプロットを得るために、イソプロパノールをベースとする触媒懸濁液を超音波

50

処理し、そのアリコート量 ($18 \mu\text{l}$) を、マイクロシリンジによって規則的な時間間隔にて3回、ガラス質炭素ディスクの表面上に分散させた。懸濁液は、15重量%触媒系と30重量%触媒系の2種に対して、 0.5 cm^2 のディスク表面上に $50 \mu\text{g}$ の $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 組み込み量 ($0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の特定組み込み量) が得られるように作製した。懸濁液滴を、加熱ランプによる適度な温度にてディスク上に乾燥させた後、5重量%ナフイオン溶液の200倍希釈液 $116 \mu\text{l}$ を加えることによってキャッピング層を形成させた。RDE実験は、酸素飽和の1M塩酸溶液を収容する規則的な三電極式電気化学電池にて行った。Ptワイヤと Ag/AgCl (3M NaCl) 電極を、それぞれ対極および参照電極として使用した。しかしながら、本明細書に記載の電極電位は全て、RHEに対しての値である (0.24 V 対 Ag/AgCl (3M NaCl))。

10

【0021】

分極曲線は、 $20 \text{ mV}/\text{秒}$ の速度で電極電位をスキャンしながら、 900 rpm の回転速度にて作成した。

【0022】

図3には、組み込み量の異なる三組の貴金属硫化物触媒に関して上記のように採集したRDEデータがプロットされている。これらの3シリーズはそれぞれ、バルカンXC72活性炭上に担持された硫化ロジウム触媒、1g当たりの活性面積が 900 m^2 のケッチェンブラック (Ketchen Black) 炭素上に担持された硫化ロジウム触媒、およびバルカンXC72活性炭上に担持された硫化ルテニウム触媒を表わしている。図からわかるように、かなりシャープなボルケイノープロット (volcano plots) が得られており、このことは、バルカン担持触媒について言えば、炭素上約15% M_xS_y (Mは、一般には貴金属を表わす) の組成が、RDE測定による半波電位に関して驚くほどに活性であるということ、そして一般には、12重量% $\text{M}_x\text{S}_y \sim 18$ 重量% M_xS_y の全範囲が増大した触媒活性を示すということ (この範囲の外側では、触媒組み込み量が少なすぎてORRを効果的に支えることができないか、あるいは触媒組み込み量が多すぎて単分散の粒子分布を維持することができない) を表わしている。ケッチェン担持の Rh_xS_y 触媒に対しても類似の傾向が観察される。しかしながら、この炭素は表面積がより大きいので、約60重量%の組み込み量にてピーク活性が観察される。

20

【0023】

この挙動は、貴金属硫化物の表面積の、炭素の表面積に対する比 (表面積比) が、特定組み込み量の関数として示されている図4のプロットを観察することでより良く理解できる。炭素担体上への硫化物組み込み量の関数としての表面積比の傾向は、図2に記載のRDE測定による半波電位の傾向に極めて類似しているようである、ということがわかる。定性的な観点から、貴金属硫化物の炭素担体に対する表面積比が最大になると、より活性の高い触媒が得られるということがわかる。さらに、このような比の最大値は、全ての検討触媒に対して0.20より大きい (最も活性の高い触媒の場合は、0.25の値を若干超える) ということがわかる。このような値は、全ての炭素担持貴金属硫化物触媒に対して一般的である。

30

【0024】

図5は、硫化物触媒対担体の表面積比とRDE測定による触媒活性との間の直接的な相関関係を示している。表面積比がより大きくなると活性が増大するという明確な傾向があり、0.20より大きい表面積比を有する触媒が、触媒活性に関しては好ましい。

40

【0025】

貴金属の特定組み込み量が減少した高活性触媒の作製は、貴金属を組み込むガス拡散電極に対して必要とされる全貴金属組み込み量の点で重要な結果を有する。工業用途向けのガス拡散電極は、実際には、薄い触媒層を適切な導電性ウェブ上にコーティングすることによって得られ、炭素に対する貴金属の特定組み込み量は、連続的活性層の形成に必要とされる金属の最少量に正比例する。先行技術においては、バルカンXC-72担持30% Rh_xS_y が、塩酸減極 (depolarised) 電解におけるORRに対する好ましい触媒として開示されており、これが、工業用途においてこれまで使用されている唯一の貴金属硫化

50

物電極触媒である。本発明の開示内容により、最適な特定組み込み量を選定することが可能となり、従って単に貴金属硫化物粒子の活性炭粒子に対する表面積比を調節することによって、全体としての貴金属量を少なくすることができ、これにより、下記の実施例によって示すように、電気化学的な性能を高めつつ触媒コストを低減することができる。

【実施例】

【0026】

活性面積が $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である2種のバルカンXC-72担持硫化ロジウム触媒を、2通りの特定貴金属組み込み量（それぞれ、30重量%と15重量%）にて下記の手順により作製した。

【0027】

・30重量%触媒

7.5 gの $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を0.5リットルの脱イオン水中に溶解し、本溶液を還流し、キャボット社から市販のバルカンXC-72カーボンブラック7 gを溶液に加え、本混合物を40℃で1時間超音波処理し、8.6 gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ を60 mlの脱イオン水中に希釈してからpHを測定した。pHは1.64であった。

【0028】

ロジウム／バルカン溶液を、攪拌しながら70℃に加熱し、pHをモニターした。70℃に達したら、チオ硫酸塩溶液を、4つの同等アリコート（それぞれ7.5 ml）にて2分ごとに1つ加えた。各添加の間において、pHの不変性、温度、および溶液の色をチェックした。

【0029】

チオ硫酸塩溶液の最後のアリコートを加えた後、得られた溶液を100℃に加熱し、温度を1時間保持した。色の変化をチェックすることによって反応をモニターした。初めは深いピンク／オレンジ色であり、反応が進行するにつれて徐々に褐色に変化し、反応が完了すると、最終的に無色になった。従って生成物が全て、炭素に吸収されたことを示している。この段階において、種々の時間にて酢酸鉛紙を使用してスポット試験を行い、どの時点においても、反応環境中に遊離の硫化物イオンが存在しないことが確認された。沈殿物を沈降させてから濾過した。濾液を1000 mlの脱イオン水で洗浄して過剰の試薬を除去し、次いで濾過ケーキを採集して110℃にて一晩乾燥した。乾燥した物質を最後に、アルゴン気流下にて650℃で1時間熱処理に付した。その結果、重量が22.15%減少した。

【0030】

・15重量%触媒

3.75 gの $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を0.3リットルの脱イオン水中に溶解し、本溶液を還流し、キャボット社から市販のバルカンXC-72カーボンブラック8.5 gを溶液に加え、本混合物を40℃で1時間超音波処理し、4.3 gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ を30 mlの脱イオン水中に希釈してからpHを測定した。pHは1.84であった。

【0031】

ロジウム／バルカン溶液を、攪拌しながら70℃に加熱し、pHをモニターした。70℃に達したら、チオ硫酸塩溶液を、4つの同等アリコート（それぞれ15 ml）にて2分ごとに1つ加えた。各添加の間において、pHの不変性、温度、および溶液の色をチェックした。

【0032】

チオ硫酸塩溶液の最後のアリコートを加えた後、得られた溶液を100℃に加熱し、温度を1時間保持した。色の変化をチェックすることによって反応をモニターした。初めは深いピンク／オレンジ色であり、反応が進行するにつれて徐々に褐色に変化し、反応が完了すると、最終的に無色になった。従って生成物が全て、炭素に吸収されたことを示している。この段階において、種々の時間にて酢酸鉛紙を使用してスポット試験を行い、どの時点においても、反応環境中に遊離の硫化物イオンが存在しないことが確認された。沈殿物を沈降させてから濾過した。濾液を1000 mlの脱イオン水で洗浄して過剰の試薬を

10

20

30

40

50

除去し、次いで濾過ケーキを採集して110℃にて一晚乾燥した。乾燥した物質を最後に、アルゴン気流下にて650℃で2時間熱処理に付した。その結果、重量が17.5%減少した。

【0033】

当業界に公知の導電性ウェブ上のガス拡散構造物中に組み込んだ上記触媒の、塩酸電解における性能をチェックした。それぞれ10g/m²と4.5g/m²の貴金属組み込み量を有する触媒/バインダー層を、De Nora North America/USA製造のELAT（登録商標）カーボクロスをベースとするガス拡散器により、30%Rh_xS_y/Cサンプルと15%Rh_xS_y/Cサンプルに対して得た（水性懸濁液からのPTFEをバインダーとして使用した）。このようにして得られたガス拡散電極を、強制的な換気の下で340℃にて焼結し、次いで塩酸電解の実験用電池における酸素還元陰極として使用した。10.0g/m²の組み込み量を有するGDE（30重量%Rh_xS_y）から5.0g/m²の組み込み量を有するGDE（15重量%Rh_xS_y）までにわたって、電池性能の顕著な低下は観察されなかった。市販のRh_xS_yGDEの組み込み量がより多くなると、全体としての電池性能を高めないのである。それどころか、電極の活性が横ばい状態になる。この結果は、実際面での重要性が高い。なぜなら、組み込み量の少ない電極触媒（15重量%Rh_xS_y）は、従来のGDE（30重量%Rh_xS_y）よりコスト競争力がある、ということを示しているからである。15重量%Rh_xS_y/Cの触媒活性の増大は、さらに4kA/m²未満〔反応速度論的領域（kinetic region）〕において認められる。この電流密度にて、初期調整時間後の2週間の作動時に、30重量%サンプルに対しては1.1±0.1Vの、そして15重量%サンプルに対しては1.1±0.1Vの電解槽電圧（cell voltage）を記録した。

【0034】

これまでの説明によって本発明が限定されることはなく、本発明は、本発明の範囲を逸脱することなく種々の実施態様に従って実施することができ、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によって規定される。

【0035】

本特許出願の説明と請求項の全体を通して、"含む（comprise）"という用語、及びそのバリエーション〔例えば、"含むこと（comprising）"や"含む（comprises）"〕は、他の要素や付加物の存在を除外しているわけではない。

【0036】

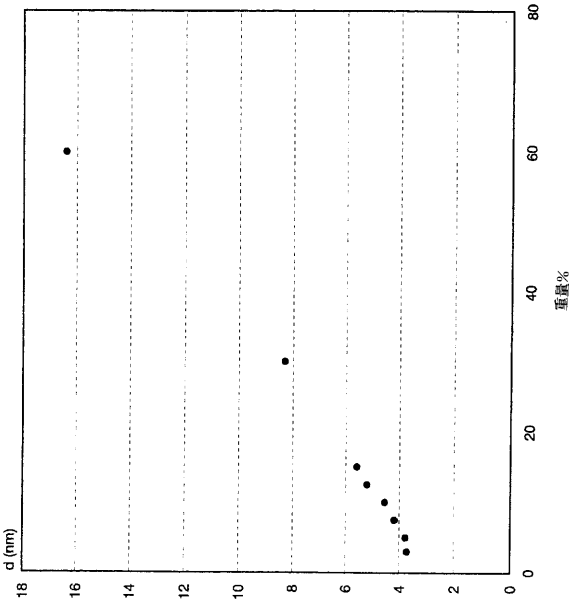
文献、作用、材料、装置、および物品などについての説明は、単に、本発明のための文脈を与えるという目的のためにのみ本明細書中に含まれている。これらの事柄の一部または全てが、本特許出願の各請求項の優先日の前に、先行技術のベースの一部を形成したということは示されていなし、あるいは、本発明に関連した分野での一般的な知見であったということも示されていない。

10

20

30

【図 1】



【図 2】

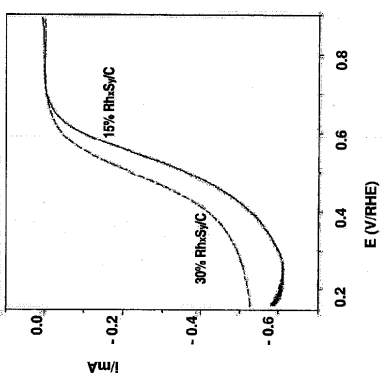
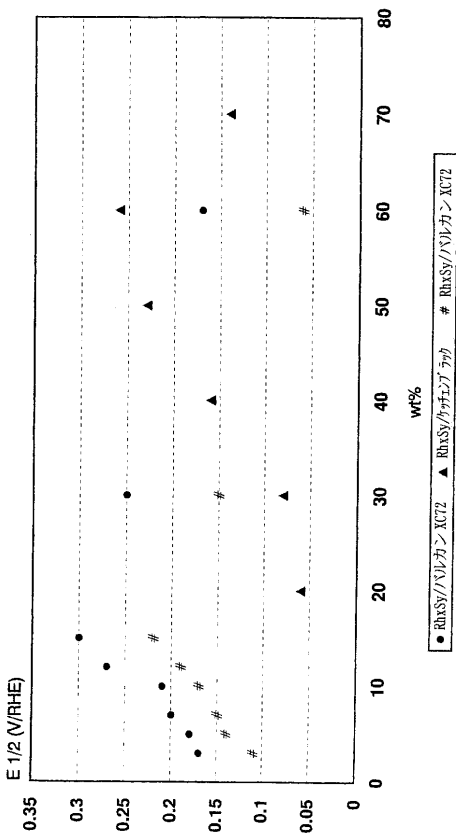


Fig. 2

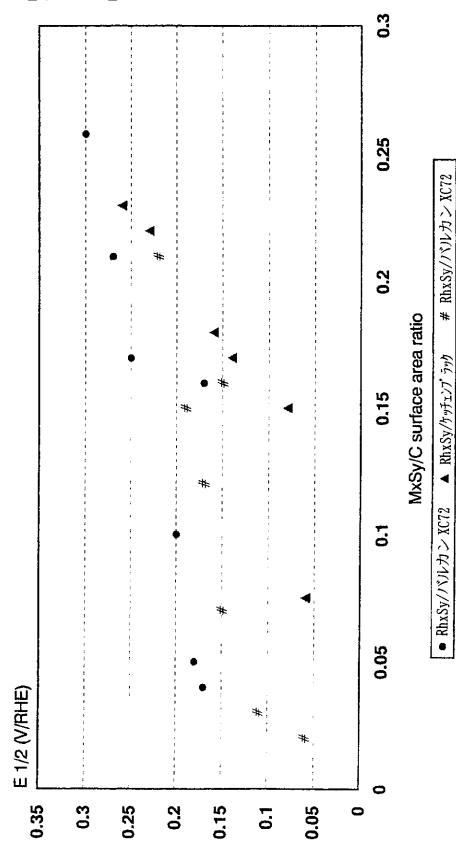
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/062942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B11/04 B01J27/045		
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) C25B B01J H01M		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 967 185 B2 (ALLEN ROBERT J [US] ET AL) 22 November 2005 (2005-11-22) cited in the application the whole document	1-11
X	WO 2004/106591 A (DE NORA ELETTRODI SPA [IT]) 9 December 2004 (2004-12-09) cited in the application claims 2,6	1,6-11
X	JP 2006 252798 A (HITACHI MAXELL) 21 September 2006 (2006-09-21) abstract	1,6
A	US 2004/242412 A1 (GULLA ANDREA F [US] ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) claims 1-6	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 April 2008		Date of mailing of the international search report 24/04/2008
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 Hammerstein, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/062942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6967185	B2	22-11-2005	
		AU 2005210090 A1	18-08-2005
		BR PI0507119 A	19-06-2007
		CA 2552864 A1	18-08-2005
		EP 1708809 A1	11-10-2006
		WO 2005075071 A1	18-08-2005
		JP 2007519514 T	19-07-2007
		KR 20070004600 A	09-01-2007
		TW 280894 B	11-05-2007
		US 2005164877 A1	28-07-2005
WO 2004106591	A	09-12-2004	
		AR 056244 A1	03-10-2007
		AU 2004243570 A1	09-12-2004
		BR PI0410675 A	20-06-2006
		CA 2527116 A1	09-12-2004
		CN 1795293 A	28-06-2006
		EP 1629140 A1	01-03-2006
		JP 2007504950 T	08-03-2007
		KR 20060015311 A	16-02-2006
		MX PA05012686 A	08-02-2006
JP 2006252798	A	21-09-2006	NONE
US 2004242412	A1	02-12-2004	
		US 2007219086 A1	20-09-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/08 (2006.01) C 2 5 B 11/08 A

(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,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,K
 P,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

(74)代理人 100104374
 弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人 100147577
 弁理士 大川 宏志

(72)発明者 グラ, アンドレア・エフ
 アメリカ合衆国オハイオ州44122-6422, シェーカー・ハイツ, スコッツデール・ブル
 バード 19614

(72)発明者 アレン, ロバート・ジェイ
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02661, サウス・ハーウィッチ, ストララー・レーン 2
 4

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA05 AA08 BA08A BA08B BB08A BB09A BB09B BC32A BC33A
 BC69A BC71A BC71B BD12C CC40 EC03X EC03Y FA01 FB04 FB58
 FB78 FC02 FC08
 4K011 AA04 AA23 AA33 CA13 DA05
 5H018 AA02 AA07 AS03 BB05 BB16 EE01 EE03 EE07 EE08 EE11
 HH02 HH05 HH08