

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月28日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/100982 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/86 (2006.01) *B01J 23/652* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)

奈川県横浜市鶴見区獅子ヶ谷 1 丁目 3 2 - 5 0 -
3 0 1 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒
5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号
フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305144

(22) 国際出願日: 2006年3月15日 (15.03.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-079094 2005年3月18日 (18.03.2005) JP
特願2005-212207 2005年7月22日 (22.07.2005) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, 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, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極触媒

(57) Abstract: Disclosed is an electrode catalyst which is more excellent in catalytic performance than conventional electrode catalysts. Also disclosed are an electrode composition for fuel cells using such an electrode catalyst and a solid polymer fuel cell. Specifically disclosed is an electrode catalyst for fuel cells which is characterized in that the catalyst component is supported by a carrier having a specific constitution.

(57) 要約: 本発明の目的は、従来の電極触媒に比べて触媒性能に優れた電極触媒を提供することにある。また、本発明は、当該電極触媒を用いた燃料電池用電極組成物と固体高分子型燃料電池を提供することも目的とする。本発明の燃料電池用電極触媒は、触媒成分が、特定構成を有する担体に担持されていることを特徴とする。

明 細 書

燃料電池用電極触媒

技術分野

- [0001] 本発明は、固体高分子型燃料電池用の電極触媒、当該電極触媒を含む電極触媒組成物、および当該電極触媒組成物により形成された電極を有する燃料電池に関するものである。

背景技術

- [0002] 燃料電池は、水素やメタノールなどの燃料と酸素を電気化学的に反応させ、直接電気エネルギーとして取り出す発電装置である。従って、火力発電システムのように有害な窒素酸化物や硫黄酸化物は排出されない。その上、他の発電システムと比較して熱エネルギーや運動エネルギーのロスが少ないために発電効率が低い。よって、燃料電池は、極めてクリーンで効率的な次世代発電システムとして期待されている。
- [0003] 燃料電池は、電解質の種類から、リン酸型燃料電池、熔融炭酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池、固体酸化物型燃料電池などに分類することができる。その中でも固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池より低い温度領域において発電させることができ、小型化が容易なことから、自動車用電源、家庭用電源、携帯用電源など種々の用途に適用できる可能性がある。
- [0004] 固体高分子型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸イオン交換樹脂など、プロトン伝導性を有する一方で電子伝導性(導電性)を有しない高分子電解質膜の両面にアノードとカソードが形成されている膜電極接合体を基本単位とする。各電極は、高分子電解質膜側にプロトン伝導性を示す高分子電解質と触媒とを含む触媒層と、その外側に通気性と導電性を併せ持つガス拡散層からなる。
- [0005] 発電時には、アノードに水素やメタノールなどの燃料を、カソードには酸素や空気を供給する。その結果、アノードでは触媒の作用によりプロトンと電子が発生し、このプロトンが高分子電解質膜を透過してカソード側で酸化されて水が生じるという反応が進行し、電気を取り出すことができる。
- [0006] アノードに供給される燃料としては、通常、天然ガス、石油、石炭などの炭化水素と

水蒸気を反応させて得られる改質ガスが用いられる。この場合、改質ガスには、水素の他に一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気、未反応の炭化水素が含まれている。この中でも一酸化炭素は、アノードの電極触媒成分である白金表面に吸着して触媒性能を低下させ、発電性能を著しくおとしめる原因となる。

[0007] また、アノード燃料としてメタノールなどの液体燃料を用いる場合においても、液体燃料の電気化学的酸化反応により発生する一酸化炭素が、同様に発電性能を低減することが知られている。さらに、メタノールなどの液体燃料は、水素に比べて電気化学的酸化反応が進行し難い。よって、電極触媒における液体燃料の電気化学的酸化反応に要するエネルギー、即ち反応過電圧が水素燃料を使用する場合よりも大きくなり、結果として取り出せる電圧が減少するという問題もある。

[0008] これらの問題に対して、白金とルテニウムや白金とスズとの合金を、カーボンブラックなどの導電性炭素材料に担持した触媒が提案されている。また、触媒成分を担持する担体材料にも、種々の検討が為されている。

[0009] 例えば、導電性炭素材料であるカーボンブラック以外の担体材料として、酸化チタン単独やニオブを添加した酸化チタンを用いたものが提案されている(第9回燃料電池シンポジウム、第14頁、2002年5月15、16日、燃料電池開発情報センター)。

[0010] また、特願2002-246033号公報には、 SiO_2 を主成分とする担体に触媒成分を担持した電極触媒が開示されている。この触媒は、従来の導電性炭素材料であるカーボンブラックを担体とした電極触媒を用いて製造した燃料電池では、電池特性にばらつきがあるとの問題を解決するためのものである。

発明の開示

[0011] 上述した様に、高分子電解質型燃料電池においては、一酸化炭素による触媒被毒や、メタノールなどの液体燃料使用時における反応過電圧の増加によって、発電効率が低下するという問題がある。これらの問題を考慮した技術もあったが、燃料電池の実用化のためには必ずしも十分なものではなく、より一層高い触媒性能を発揮できる電極触媒が求められていた。

[0012] そこで本発明の目的は、従来の電極触媒に比べて触媒性能に優れた電極触媒を提供することにある。また、本発明は、当該電極触媒を用いた燃料電池用電極組成

物と固体高分子型燃料電池を提供することも目的とする。

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、電極触媒の構成について鋭意研究を重ねた。その結果、特定の構成を有する担体に触媒成分を担持した電極触媒は、触媒性能が極めて優れていることを見出して、本発明を完成した。

[0014] 本発明の燃料電池用電極触媒は、触媒成分が、下記担体(1)または(2)の担体に担持されている電極触媒であり、担体(2)を選択した場合、電極触媒に占める触媒成分の割合が50～80質量%であることを特徴とする燃料電池用電極触媒である。

担体(1):チタン酸塩

担体(2):BET比表面積が $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ で且つ吸油量が $1.6\sim 3.7\text{mL/g}$ の SiO_2

[0015] また、本発明の燃料電池用電極触媒組成物は、上記燃料電池用電極触媒、導電性炭素材料および高分子電解質を含有するものである。

[0016] 本発明の燃料電池は、上記燃料電池用電極触媒組成物により形成された電極を有するものである。

[0017] 本発明の燃料電池用電極触媒(以下、単に「電極触媒」ということもある)は、従来の電極触媒よりも優れた触媒性能を有する。このため、本発明の電極触媒を用いた固体高分子型燃料電池によれば、長期にわたり安定した電圧を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]触媒調製例1で得られた粉体の粉末X線回折チャートである。

[図2] SiO_2 の吸油量とメタノール酸化電流値との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明の燃料電池用電極触媒は、触媒成分が、下記担体(1)または(2)の担体に担持されている電極触媒であり、担体(2)を選択した場合、電極触媒に占める触媒成分の割合が50～80質量%であることを特徴とする。

担体(1):チタン酸塩

担体(2):BET比表面積が $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ で且つ吸油量が $1.6\sim 3.7\text{mL/g}$ の SiO_2

[0020] 本発明の燃料電池用電極触媒で用いられる触媒成分は、アノードにおいて水素が

らプロトンと電子を生じさせ、カソードで酸素とプロトンと電子から水を生じさせる反応を触媒できるものであれば、特にその種類は問わない。中でも、貴金属を単独で、或いは2以上の貴金属を組合わせて使用することができる。2以上を組合わせて用いる場合には、それら金属をそれぞれ独立して使用してもよいし、それらを合金化して用いてもよい。

[0021] 好適な触媒成分としては、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、AuおよびAgからなる群より選択される1または2以上を挙げることができる。これら触媒成分は、固体高分子型燃料電池の電極触媒として性能が高いからである。特に、Pt、Ru、Pt・Ru、Pt・Rh、Pt・Ru・Rh、Pt・Ru・Ir、Pt・Ru・Pdなどが好適であり、アノードの触媒成分としてはPt・Ruが、また、カソードの触媒成分としてはPtが最適である。

[0022] 本発明の担体(1)は、チタン酸塩である。チタン酸塩とは、チタン酸とそのカウンターイオンである他の金属のイオンから構成される規則的結晶構造を有する結晶性化合物であって、チタン酸化物と他の金属酸化物との単純混合物、或いは明確な結晶構造を有さない非晶質複合酸化物とは全く異なる構造と特性を有するものである。即ち、本発明では結晶性の高いチタン酸塩を用いる。このチタン酸塩は、結晶性チタン酸塩といわれることがある。例えば、チタン酸とジルコニウムイオンからなる結晶性チタン酸塩の場合、そのX線回折図において、 TiO_2 や ZrO_2 に帰属される明確なピークは観察されないが、チタン酸塩である ZrTiO_4 に帰属される明確なピークにより、チタン酸塩を確認することができる。

[0023] 本発明のチタン酸塩を構成する金属イオンとしては、例えばCaイオン、Mgイオン、Srイオン、Baイオン、Zrイオン、Cdイオン、Laイオン、Alイオン、Ndイオンなどを挙げることができる。

[0024] 本発明のチタン酸塩としては、一般にチタン酸塩として知られているものであればいずれも使用することができる。具体的には、チタン酸マグネシウム(MgTiO_3)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)、チタン酸ジルコニウム(ZrTiO_4)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などが好適に用いられる。

[0025] 本発明においては、このチタン酸塩の中でも比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものがより好ましい。燃料電池用電極触媒においては、一般

的に、担体の比表面積は高い方がよいとされている。しかし本発明者らの知見によれば、比表面積がより小さいチタン酸塩の方が、電極触媒の担体としての性能は高い（実施例の表2を参照）。なお、担体の比表面積は、BET法により測定することができる。また、当該比表面積は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。

[0026] 本発明の担体(2)は、BET比表面積が $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ で且つ吸油量が $1.6\sim 3.7\text{mL}/\text{g}$ の SiO_2 である。本発明者らの知見によれば、BET比表面積と吸油量が当該範囲外の SiO_2 を担体として用いた電極触媒は、性能が著しく低下する。その一方で、BET比表面積と吸油量が当該範囲内にある SiO_2 を担体として用いた電極触媒は、性能が極めて優れている（図2を参照）。より好ましい吸油量は、 $1.8\text{mL}/\text{g}$ 以上、 $3.6\text{mL}/\text{g}$ 以下である。

[0027] 本発明の担体(2)の吸油量は、JIS K5101-13-1に従って測定する。具体的には、粉碎した試料をガラス板上に置き、容量 10mL のビュレットを用いて精製したアマニ油を試料上に少量滴下しつつ、ステンレス製のスパチュラで精製アマニ油を試料に練り込む。この操作を繰り返し、ペーストが滑らかな硬さとなったところを終点とし、要したアマニ油の量を記録する。かかる測定を複数回実施し、その平均値を求める。本発明における吸油量は、試料 1g 当たりのアマニ油量とする。

[0028] 吸油量の測定により得られる値は、一定量の SiO_2 が構造中に有する空隙を満たすのに要する油量を表す。また、この値は、個々の SiO_2 が有するストラクチャー、即ち一次粒子の繋がりまたは集塊粒子の凝集による三次元網目構造の発達度合いを反映している。つまり、吸油量の大きい SiO_2 は発達した三次元網目構造を有し、粒子が数珠状に連結した形態を有する。この様な SiO_2 が有する三次元網目構造の発達度合いは、燃料電池における電極層構造に大きな影響を及ぼし得る。

[0029] 電極層は、電極触媒、導電性炭素材料および高分子電解質より構成されており、効率的な電気化学反応のためには、これらの接触面積が大きい方が好ましく、加えて、燃料またはガスに対する高い拡散性を有することも必要である。かかる要請に対し、吸油量が $1.6\text{mL}/\text{g}$ 未満の SiO_2 、即ち三次元網目構造が発達していない SiO_2 を電極触媒の担体として用いると、電極層が過剰に緻密になるために、燃料またはガスの拡散性が低下して効率的な発電を行なうことができない。一方、吸油量が 3.7m

L/gを超える SiO_2 を電極触媒の担体として用いると、過剰に発達した三次元網目構造の深部に担持された触媒粒子が導電性炭素材料や高分子電解質と接触できず、結果として電気化学的に有効な触媒粒子が低減し、効率的な電気化学反応が行えなくなる。また、過剰に吸油量の高い SiO_2 は、通常、嵩比重が小さいために電極触媒の担体とした場合には電極層の厚みが厚くなり、抵抗値が高くなるという問題もある。

[0030] また、本発明の担体(2)としては、BET比表面積が $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いる。後述する実験結果の通り、BET比表面積が当該範囲外の担体を用いる電極触媒は性能に劣る一方で、当該範囲内の担体を有する電極触媒の性能は優れている。BET比表面積は、窒素ガス吸着法により測定すればよい。

[0031] 本発明の電極触媒では、さらに、Ce、La、Ta、Ni、W、Re、In、Co、Mn、Nb、Ga、V、ZnおよびYから選択される1または2以上の酸化物をさらに担持することが好ましい。電極触媒の性能をより一層向上できるからである。

[0032] 担持する酸化物の種類は、担体の種類に応じて適宜決定すればよい。例えば、担体(1)を用いる場合には、 CeO_2 、 NiO 、 WO_3 から1以上を選択して用い、担体(2)を用いる場合には、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 から1以上を選択して用いればよい。

[0033] 担体(2)を用いる場合、本発明の電極触媒における触媒成分の割合、即ち、触媒成分と担体と酸化物の合計に対する触媒成分の割合は、50～80質量%、好ましくは60～80質量%とする。後述する実施例の通り、BET比表面積、吸油量および触媒成分の割合につき本発明の規定を満たす担体(2)は、燃料電池用電極触媒の担体として優れるからである。

[0034] 担体(1)を用いる場合、触媒成分の担持量は、電極触媒が優れた触媒性能を発揮できる限り特に制限されないが、好ましくは5～80質量%、より好ましくは20～70質量%とすることができる。

[0035] また、さらに酸化物を担持させる場合において、本発明の電極触媒における酸化物の割合は、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～5質量%とすることができる。

[0036] 本発明の担体(1)は、常法に従って、チタンの酸化物、水酸化物または炭酸塩など

と、他の金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩とを混合し、900℃以上で焼成することによって製造することができる。また、所望の比表面積を有する結晶性チタン酸塩を得るためには、その焼成温度を適宜調整すればよい(触媒調製例8～10参照)。焼成温度を高めるほど、得られるチタン酸塩の結晶性が高まり且つその比表面積を小さくすることができる。

[0037] 例えば、チタン酸とジルコニウムイオンとから構成されるチタン酸ジルコニウム(ZrTiO_4)の場合には、オキシ塩化ジルコニウムの水溶液と硫酸チタニルの硫酸溶液とを混合し、これにアンモニアを加えてゲルを生成させ、次いでこのゲルをろ過、水洗、乾燥した後、焼成することにより得られる。

[0038] 本発明の担体(2)は、硫酸などの鉍酸とケイ酸ナトリウムとを反応させることにより合成することができる。この際、反応液のpHを酸性側に保持したまま反応を進行させて一次粒子の粗大化を抑制し、次いでその後の熟成により一次粒子から集塊粒子を形成させる。ここで、溶液中での反応が進行し、集塊粒子により形成される三次元網目構造の発達に伴って、溶液からゲル状物質が生成する。この時に混合ノズルを用い、強い剪断力を負荷した状態でゲル化を進行させることで三次元網目構造の発達度を制御することができ、所望の吸油量を有する SiO_2 を合成できる。得られたゲル状物質を十分に水洗して不純物を除去した後に乾燥することで、本発明の担体(2)とすることができる。なお、乾燥工程では、通常の加熱雰囲気下での乾燥の他に、凍結乾燥や低温での真空乾燥、超臨界二酸化炭素を用いた乾燥などを行なってもよい。

[0039] なお、本発明の担体(2)は、上記方法で合成されたものに限定されず、例えば市販の SiO_2 につき吸油量と比表面積を測定し、本発明の規定を満たすものを選択して用いてもよい。例えば、Tokusil GU、Tokusil U、Tokusil NR(以上、トクヤマ社製)、Nipgel AZ200、Nipgel BY400(以上、東ソー・シリカ社製)などを用いることができる。

[0040] 本発明の電極触媒は、例えば含浸などの一般に知られている方法に従って、担体(1)または(2)に触媒成分を担持することにより得られる。具体的には、例えば、ジニトロジアンミン白金や硝酸ルテニウム等の貴金属塩など、貴金属元素を含む水溶性

化合物を水に溶解し、この水溶液を担体に含浸させて乾燥した後、還元性雰囲気で加熱して、還元処理を行えばよい。この還元処理により貴金属化合物は還元されて、触媒成分が金属の形態で担体に担持されることになる。この還元処理を行う際の還元性雰囲気、加熱温度などについては特に制限はなく、触媒成分が金属の形態で担持される限り、適宜選択して決定することができる。具体的には、例えば、水素と窒素とからなる混合ガス中で100～800℃で加熱すればよい。

- [0041] 酸化物を担持する方法も特に制限されず、常法に従えばよい。例えば CeO_2 を担持する場合は、硝酸セリウムや酢酸セリウムなどの金属塩を純水などの溶媒に所定量溶解し、得られた溶液に担体を添加して均一に分散させた後、溶媒を蒸発させるなどして金属塩を担体に担持する。次いで、得られた粉体を空気などの酸素含有ガス中で200～700℃で加熱処理することで、金属塩を分解・酸化して、 CeO_2 を担体に担持することができる。
- [0042] なお、上記酸化物を担持する場合には、先ず、担体に酸化物を担持した後に、触媒成分を担持することが好ましい。
- [0043] 本発明の電極触媒は、アノードまたはカソードのいずれにも使用することができるが、アノードには一酸化炭素による触媒被毒の問題があるので、本発明の電極触媒を使って発電効率を高めるべく、特にアノードに使用するのが好ましい。
- [0044] 本発明の電極触媒組成物には、本発明に係る燃料電池用電極触媒の他に、導電性炭素材料と高分子電解質を含有する。導電性炭素材料は、触媒層の導電性を確保するために添加するものであって、カーボンブラック、カーボン粒子、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどを用いることができる。
- [0045] 導電性炭素材料の添加量は、本発明の電極触媒が有効に触媒性能を発揮することができ且つ導電性を示す程度とすればよい。例えば、電極触媒100質量部に対し、導電性炭素材料を50～500質量部の割合で配合することができる。
- [0046] 高分子電解質は、触媒反応により燃料から生じたプロトン高分子電解質膜へ送達する役割を有する。例えば、ナフィオン(デュポン社製)、フレミオン(旭化成(株)製)、アシブレック(旭硝子(株)製)などのスルホン酸基を有するフッ素樹脂や、タングステン酸、リンタングステン酸などの無機物などを使用することができる。

- [0047] 本発明の電極組成物における高分子電解質の割合については、電極としたときに必要なプロトン伝導性とが得られるように適宜決定すればよい。例えば、電極触媒100質量部に対して高分子電解質を10～200質量部の割合で適宜配合すればよい。
- [0048] 本発明の電極触媒組成物には、本発明の電極触媒の他に電極触媒を添加してもよい。例えば、導電性炭素材料の全部または一部に触媒成分を担持してもよい。この場合の担持方法は、本発明担体への担持方法と同様のものを用いることができる。但し、本発明の電極触媒の性能を有効に発揮せしめるために、他の電極触媒を添加する場合には、全電極触媒に対する本発明の電極触媒を10質量%以上とすることが好ましく、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上とする。好適には、本発明の電極触媒組成物に含まれる電極触媒を、全て本発明の電極触媒とする。
- [0049] 固体高分子型燃料電池の電極(アノードとカソード)は、高分子電解質側の触媒層と、その外側のガス拡散層からなる。このガス拡散層としては、優れたガス透過性と導電性を有するものとして、厚さ100～300 μ m程度のカーボンペーパーやカーボンクロスが用いられる。これらカーボンペーパー等は、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などで撥水处理を施してもよい。よって、本発明の電極組成物により電極を形成する場合には、本発明の電極触媒、導電性炭素材料、高分子電解質へ、必要に応じて撥水材やバインダーなどを加え、水やイソプロピルアルコールなどの有機溶媒と均一混合してペーストを調製し、これをカーボンペーパーなどのガス拡散層に塗布後、乾燥することによって、電極を形成することができる。
- [0050] 得られたアノードとカソードは、高分子電解質膜を間に挟んでホットプレスすることによって、膜電極接合体とすることができる。この際、各電極において、触媒層が高分子電解質膜に接する様に配置する必要がある。また、ホットプレスにおける圧力や温度は、常法の条件に従えばよい。
- [0051] 得られた膜電極接合体は、セパレータなどと共に、常法に従って固体高分子型燃料電池とすることができる。こうして得られた本発明の固体高分子型燃料電池は、高性能の電極触媒を有することから発電性能に極めて優れる。よって、本発明の固体高分子型燃料電池は、携帯機器や自動車用の電源、或いは家庭用の発電システム

などに適するものである。

実施例

[0052] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0053] 触媒調製例1 担体(1)を用いた電極触媒 — $\text{Pt} \cdot \text{Ru} / \text{MgTiO}_3$
炭酸マグネシウム8.4gと酸化チタン8gとを均一混合し、1300℃にて20時間焼成して粉体を得た。この粉体の粉末X線回折チャートを図1に示す。このチャートでは、 MgTiO_3 に帰属される回折ピークが検出され、この粉体が結晶性チタン酸マグネシウムであることが確認された。また、この粉体の比表面積は $3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0054] 次に、この粉体にジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下90℃で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて300℃にて2時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この触媒の組成は、白金:ルテニウム:チタン酸マグネシウム($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{MgTiO}_3$)=40:20:40(質量%)であった。この電極触媒を、実施例1とする。

[0055] 触媒調製例2 担体(1)を用いた電極触媒 — $\text{Pt} \cdot \text{Ru} / \text{BaTiO}_3$
炭酸バリウム19.7gと酸化チタン8gとを均一混合し、1300℃にて20時間焼成して粉体を得た。この粉体の粉末X線回折チャートでは、 BaTiO_3 に帰属される回折ピークが検出され、この粉体が結晶性チタン酸バリウムであることが確認された。また、この粉体の比表面積は $4\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0056] 次に、この粉体にジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下90℃で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて300℃にて2時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:チタン酸バリウム($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{BaTiO}_3$)=40:20:40(質量%)であった。この電極触媒を、実施例2とする。

[0057] 触媒調製例3 担体(1)を用いた電極触媒 — $\text{Pt} \cdot \text{Ru} / \text{ZrTiO}_4$
水1リットルにオキシ塩化ジルコニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 19.9gを溶解し、これに硫

酸チタニルの硫酸溶液 (TiO_2 として 250g/L 、硫酸濃度 1100g/L) 29.6mL を、攪拌しながら徐々に滴下した。当該混合液を温度約 30°C に維持し、よく攪拌しながら、アンモニア水を pH が 7 になるまで滴下し、さらに 15 時間静置した。得られたゲルをろ過、水洗後に 200°C で 10 時間乾燥し、次いで空気雰囲気下、 1400°C で 20 時間焼成して粉体を得た。この粉体の粉末 X 線回折チャートでは、 ZrTiO_4 に帰属される回折ピークが検出され、この粉体が結晶性チタン酸ジルコニウムであることが確認された。この粉体の比表面積は $6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0058] 次に、この粉体にジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下 90°C で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて 300°C にて 2 時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この電極触媒の組成は、白金：ルテニウム：チタン酸ジルコニウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{ZrTiO}_4$) = 40:20:40 (質量%) であった。この電極触媒を、実施例 3 とする。

[0059] 触媒調製例 4 担体 (1) を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{ZrTiO}_4$

水 1 リットルにオキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 19.9g を溶解させ、これに硫酸チタニルの硫酸溶液 (TiO_2 として 250g/L 、硫酸濃度 1100g/L) 29.6mL を攪拌しながら徐々に滴下した。当該混合液を温度約 30°C に維持し、よく攪拌しながら、アンモニア水を pH が 7 になるまで滴下し、さらに 15 時間静置した。得られたゲルをろ過、水洗後に 200°C で 10 時間乾燥し、次いで空気雰囲気下、 1200°C で 20 時間焼成して粉体を得た。この粉体の粉末 X 線回折チャートでは、 ZrTiO_4 に帰属される回折ピークが検出され、この粉体が結晶性チタン酸ジルコニウムであることが確認された。この粉体の比表面積は $16\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0060] 次に、この粉体にジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下 90°C で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて 300°C にて 2 時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この電極触媒の組成は、白金：ルテニウム：チタン酸ジルコニウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{ZrTiO}_4$) = 40:20:40 (質量%) であった。この電極触媒を、実施例 4 とする。

[0061] 触媒調製例 5 担体 (1) を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{ZrTiO}_4$

水 1 リットルにオキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 19.9g を溶解させ、これに

硫酸チタニルの硫酸溶液 (TiO_2 として 250g/L 、硫酸濃度 1100g/L) 29.6mL を攪拌しながら徐々に滴下した。当該混合液を温度約 30°C に維持し、よく攪拌しながら、アンモニア水を pH が 7 になるまで滴下し、さらに 15 時間静置した。得られたゲルをろ過、水洗後に 200°C で 10 時間乾燥し、次いで空気雰囲気下、 950°C で 20 時間焼成して粉体を得た。この粉体の粉末 X 線回折チャートでは、 ZrTiO_4 に帰属される回折ピークが検出され、この粉体が結晶性チタン酸ジルコニウムであることが確認された。この粉体の比表面積は $40\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0062] 次に、この粉体にジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下 90°C で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて 300°C にて 2 時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この電極触媒の組成は、白金：ルテニウム：チタン酸ジルコニウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{ZrTiO}_4$) = $40:20:40$ (質量%) であった。この電極触媒を、実施例 5 とする。

[0063] 触媒調製例 6 担体 (1) を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{NiO}/\text{ZrTiO}_4$

触媒調製例 3 で得られたチタン酸ジルコニウム粉体に硝酸ニッケル水溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下 90°C で乾燥し、次いで空气中 450°C にて 2 時間焼成して、チタン酸ジルコニウムにニッケル酸化物を担持させた。こうして得られたニッケル酸化物含有チタン酸ジルコニウムに、ジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下 90°C で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて 300°C にて 2 時間還元処理を行なって電極触媒を得た。この電極触媒の組成は、白金：ルテニウム：ニッケル酸化物：チタン酸ジルコニウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{NiO}:\text{ZrTiO}_4$) = $40:20:5:35$ (質量%) であった。この電極触媒を、実施例 6 とする。

[0064] 触媒調製例 7 担体 (1) を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{CeO}_2/\text{ZrTiO}_4$

硝酸ニッケル水溶液に替えて硝酸セリウム水溶液を用いた以外は触媒調製例 6 と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金：ルテニウム：セリウム酸化物：チタン酸ジルコニウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{CeO}_2:\text{ZrTiO}_4$) = $40:20:5:35$ (質量%) であった。この電極触媒を、実施例 7 とする。

[0065] 触媒調製例 8 担体 (1) を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{WO}_3/\text{MgTiO}_4$

触媒調製例 1 で得られたチタン酸マグネシウム粉体にメタタングステン酸アンモニウ

ム水溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下90℃で乾燥し、次いで空气中450℃にて2時間焼成して、チタン酸マグネシウムにタングステン酸化物を担持させた。こうして得られたタングステン酸化物含有チタン酸マグネシウムに、ジニトロジアンミン白金と硝酸ルテニウムの混合溶液を含浸させた後、窒素雰囲気下90℃で乾燥し、次いで水素含有ガスを用いて300℃にて2時間還元処理を行なって電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:タングステン酸化物:チタン酸マグネシウム ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{WO}_3:\text{MgTiO}_3$) = 40:20:5:35 (質量%) であった。この電極触媒を、実施例8とする。

[0066] 触媒調製例9 従来の電極触媒 — Pt・Ru/カーボンブラック

チタン酸マグネシウムに替えてカーボンブラック (Cabot社製、Vulcan XC72:比表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$) を使用した以外は触媒調製例1と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:カーボンブラック ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{C}$) = 40:20:40 (質量%) であった。この電極触媒を、比較例1とする。

[0067] 触媒調製例10 従来の電極触媒 — Pt・Ru/ TiO_2

チタン酸マグネシウムに替えてチタン酸化物 (ローヌ・プーラン社製、DT51:比表面積 $93\text{m}^2/\text{g}$) を使用した以外は触媒調製例1と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:チタン酸化物 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{TiO}_2$) = 40:20:40 (質量%) であった。この電極触媒を、比較例2とする。

[0068] 触媒調製例11 従来の電極触媒 — Pt・Ru/ ZrO_2

チタン酸マグネシウムに替えてジルコニウム酸化物 (第一希元素社製、EPL、比表面積 $101\text{m}^2/\text{g}$) を使用した以外は触媒調製例1と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:ジルコニウム酸化物 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{ZrO}_2$) = 40:20:40 (質量%) であった。この電極触媒を、比較例3とする。

[0069] 試験例1 性能評価

触媒調製例1～11で得られた実施例1～8と比較例1～3の電極触媒の性能を評価した。触媒性能の評価は、固体高分子型燃料電池用電極触媒の評価に有効であり、かつ、燃料電池性能と良い相関性が得られる回転電極法にて行なった。

[0070] 各触媒10mgとカーボンブラック (Cabot社製、Vulcan XC72) 10mgを5%ナフィ

オン溶液 (Aldrich社製) 1mLに加え、超音波により十分に分散させて触媒ペーストを作成した。次いで、この触媒ペースト5 μ Lをグラッシーカーボン電極上に塗布し、十分に乾燥して、触媒層をグラッシーカーボン電極上に固定化して試験電極とした。触媒性能は、1規定の硫酸水溶液に1モル/Lとなるようにメタノールを加え、この溶液中に上記試験電極を浸漬して作用極とし、対極に白金線、参照電極に可逆水素電極(RHE)を用いて電位規制法によりメタノール酸化電流と電極電位の関係を測定し、0.7Vvs. RHEにおける酸化電流値を求めた。酸化電流値が高いほど触媒性能が優れていることを示す。結果を表1に示す。

[0071] [表1]

	触媒組成	比表面積 (m^2/g)	酸化電流値 (A)
実施例1	Pt・Ru/MgTiO ₃	3	2.9
実施例2	Pt・Ru/BaTiO ₃	4	2.8
実施例3	Pt・Ru/ZrTiO ₄	6	3.3
実施例4	Pt・Ru/ZrTiO ₄	16	2.5
実施例5	Pt・Ru/ZrTiO ₄	40	2.3
実施例6	Pt・Ru・NiO/ZrTiO ₄	6	3.8
実施例7	Pt・Ru・CeO ₂ /ZrTiO ₄	6	4.2
実施例8	Pt・Ru・WO ₃ /MgTiO ₃	3	4.1
比較例1	Pt・Ru/カーボンブラック	250	1.8
比較例2	Pt・Ru/TiO ₂	93	1.9
比較例3	Pt・Ru/ZrO ₂	101	1.8

[0072] 表1の結果の通り、従来のカーボンブラック、酸化チタンや、酸化ジルコニウムに触媒成分を担持した電極触媒に比べて、チタン酸塩に触媒成分を担持した本発明の電極触媒の方が、優れた触媒性能を有することが実証された。また、チタン酸塩のなかでも、比表面積が20 m^2/g 以下、特に10 m^2/g 以下の結晶性チタン酸塩を用いると、より優れた触媒性能が得られることがわかる。さらに、特定の酸化物を担持させると、触媒成分単独の場合に比べて、より優れた触媒性能が得られることが分かる。

[0073] 触媒調製例12 担体(2)を用いた電極触媒 — Pt・Ru/SiO₂
比表面積が119 m^2/g 、吸油量が1.6mL/gの株式会社トクヤマ製非晶質二酸

化ケイ素であるTokusil GUを110℃にて乾燥した。これをメノウ乳鉢で粉碎し、45 μm 以下にメッシュを揃えた後、その0.7gを無水エタノール100mLに投入し、攪拌、懸濁した。次いで、金属として0.692gの白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として0.358gのルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール100mLに溶解した後、上記二酸化ケイ素0.7gを懸濁させた無水エタノール溶液に加え、十分に攪拌した後、ロータリーエバポレータを用いて窒素気流下、60～70℃に保持して無水エタノールを留去した。その後、5%水素含有窒素を用いて300℃にて2時間還元処理を行なって電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素(Pt:Ru:SiO₂)=40:20:40であり、触媒金属担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例9とする。

[0074] 触媒調製例13 担体(2)を用いた電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

株式会社トクヤマ製の非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が183m²/g、吸油量が1.8mL/gの株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil Uを用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素(Pt:Ru:SiO₂)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例10とする。

[0075] 触媒調製例14 担体(2)を用いた電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

株式会社トクヤマ製の非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が195m²/g、吸油量が2.5mL/gの株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil NRを用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素(Pt:Ru:SiO₂)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例11とする。

[0076] 触媒調製例15 担体(2)を用いた電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

株式会社トクヤマ製の非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が290m²/g、吸油量が3.6mL/gの東ソー・シリカ株式会社製非晶質二酸化ケイ素であるNipgel AZ200を用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒

を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 (Pt: Ru: SiO₂) = 40:20:40 であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は 60 質量% であった。この電極触媒を、実施例 12 とする。

[0077] 触媒調製例 16 担体 (2) を用いた電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

株式会社トクヤマ製の非晶質二酸化ケイ素である Tokusil GU に代えて、比表面積が 450m²/g、吸油量が 2.1mL/g の東ソー・シリカ株式会社製非晶質二酸化ケイ素である Nipgel BY400 を用いた以外は触媒調製例 12 と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 (Pt: Ru: SiO₂) = 40:20:40 であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は 60 質量% であった。この電極触媒を、実施例 13 とする。

[0078] 触媒調製例 17 従来の電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

ジニトロアンミン白金－硝酸ルテニウムのエタノール溶液を、金属として 0.081g の白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として 0.042g のルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール 100mL に溶解したものに變更した以外は触媒調製例 13 と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 (Pt: Ru: SiO₂) = 10:5:85 であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は 15 質量% であった。この電極触媒を、比較例 4 とする。

[0079] 触媒調製例 18 従来の電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

ジニトロアンミン白金－硝酸ルテニウムのエタノール溶液を、金属として 0.198g の白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として 0.102g のルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール 100mL に溶解したものに變更した以外は触媒調製例 13 と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 (Pt: Ru: SiO₂) = 20:10:70 であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は 30 質量% であった。この電極触媒を、比較例 5 とする。

[0080] 触媒調製例 19 担体 (2) を用いた電極触媒 — Pt•Ru/SiO₂

ジニトロアンミン白金－硝酸ルテニウムのエタノール溶液を、金属として 0.461g の白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として 0.239g のルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール 100mL に溶解したものに變更した以外は触媒調製

例13と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$) = 33:17:50であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は50質量%であった。この電極触媒を、実施例14とする。

[0081] 触媒調製例20 担体(2)を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$

ジニトロアンミン白金－硝酸ルテニウムのエタノール溶液を、金属として1.84gの白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として0.956gのルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール100mLに溶解させたものに変更した以外は触媒調製例13と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$) = 53:27:20であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は80質量%であった。この電極触媒を、実施例15とする。

[0082] 触媒調製例21 従来の電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$

ジニトロアンミン白金－硝酸ルテニウムのエタノール溶液を、金属として4.15gの白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として2.15gのルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール100mLに溶解させたものに変更した以外は触媒調製例13と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金：ルテニウム：二酸化ケイ素 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$) = 60:30:10であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は90質量%であった。この電極触媒を、比較例6とする。

[0083] 触媒調製例22 担体(2)を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

比表面積が $183\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量が $1.8\text{mL}/\text{g}$ である株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素のTokusil Uを 110°C にて乾燥した後、メノウ乳鉢で粉碎し、 $45\mu\text{m}$ 以下にメッシュを揃えた。その1.0gを硝酸セリウム・6水和物を0.105g溶解した水溶液中に添加し、十分に攪拌した後、ロータリーエバポレータを用いて窒素気流下、 100°C に保持して水分を蒸発させた。得られた粉体を、空气中 450°C にて2時間焼成し、酸化セリウムを二酸化ケイ素に担持させた。

[0084] その後、酸化セリウム担持二酸化ケイ素をメノウ乳鉢で粉碎し、 $45\mu\text{m}$ 以下にメッシュを揃え、その0.7gを無水エタノール100mLに投入し、攪拌・懸濁した。次いで、金属として0.692gの白金を含むジニトロジアンミン白金、また、金属として0.358gのルテニウムを含む硝酸ルテニウムを無水エタノール100mLに溶解した後、酸化セ

リウム担持二酸化ケイ素0.7gを懸濁させた無水エタノール溶液に加え、十分に攪拌した後、ロータリーエバポレータを用いて窒素気流下、60～70℃に保持して無水エタノールを蒸発させた。その後、5%水素含有窒素を用いて300℃にて2時間還元処理を行なって電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:酸化セリウム:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{CeO}_2:\text{SiO}_2$)=40:20:2:38であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例16とする。

- [0085] 触媒調製例23 担体(2)を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
 硝酸セリウム・6水和物0.105gを硝酸ランタン・6水和物0.14gに変更した以外は、触媒調製例22と同様にして電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:酸化ランタン:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$)=40:20:2:38であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例17とする。

- [0086] 触媒調製例24 担体(2)を用いた電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$
 硝酸セリウム・6水和物を0.105g溶解した水溶液に代えて塩化タンタル0.085gを無水エタノールに溶解したものをを用いた以外は、触媒調製例22と同様にして電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、白金:ルテニウム:酸化タンタル:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$)=40:20:2:38であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、実施例18とする。

- [0087] 触媒調製例25 従来の電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$
 株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が $689\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量が $1.2\text{mL}/\text{g}$ である東ソー・シリカ株式会社製非晶質二酸化ケイ素であるNigel CX200を用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、比較例7とする。

- [0088] 触媒調製例26 従来の電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$
 株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積

が $45\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量が $1.8\text{mL}/\text{g}$ である東ソー・シリカ株式会社製非晶質二酸化ケイ素であるNipsil E-74Pを用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、比較例8とする。

[0089] 触媒調製例27 従来の電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$

株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が $690\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量が $3.8\text{mL}/\text{g}$ である旭硝子株式会社製非晶質二酸化ケイ素であるSunsphere H-33を用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:二酸化ケイ素($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{SiO}_2$)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、比較例9とする。

[0090] 触媒調製例28 従来の電極触媒 — $\text{Pt}\cdot\text{Ru}/\text{SiO}_2$

株式会社トクヤマ製非晶質二酸化ケイ素であるTokusil GUに代えて、比表面積が $793\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量が $3.6\text{mL}/\text{g}$ である三菱化学株式会社製カーボンブラックKetjen Black ECを用いた以外は触媒調製例12と同様にして、電極触媒を調製した。この電極触媒の組成は、質量比で白金:ルテニウム:カーボンブラック($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{C}$)=40:20:40であり、電極触媒に対する触媒成分の担持量は60質量%であった。この電極触媒を、比較例10とする。

[0091] 試験例2

触媒調製例12~28で得られた実施例9~18と比較例4~10の電極触媒の性能を評価した。触媒性能の評価は、固体高分子型燃料電池用電極触媒の評価に有効であり、かつ、燃料電池性能と良い相関性が得られる回転電極法にて実施した。

[0092] 各触媒10mgとカーボンブラック(Cabot社製、Vulcan XC72)10mgを5%ナフィオン溶液(Aldrich社製)1mLに加え、超音波により十分に分散させて触媒ペーストを作成した。次いで、この触媒ペーストをグラッシーカーボン電極上に塗布し、十分に乾燥させて触媒層を回転グラッシーカーボン電極上に固定化して試験電極とした。触媒性能は、 25°C に保持した1規定の過塩素酸水溶液に1モル/Lとなるようにメ

タノールを加え、この溶液中に当該試験電極を浸漬して作用極とし、対極に白金線、参照電極に可逆水素電極(RHE)を用いて電位規制法によりメタノール酸化電流と電極電位の関係を測定し、0.7Vvs. RHEにおける酸化電流値を比較することで行った。酸化電流値が高いほど触媒性能が優れていることを示す。結果を表2に示す。なお、メタノール酸化電流値は、測定された酸化電流値をグラッシーカーボン電極上に塗布した触媒中に含有される触媒成分の重量で除した値(貴金属触媒成分重量あたりの酸化電流値)とした。

[0093] [表2]

	二酸化ケイ素		担持成分			メタノール 酸化電流値 (A/g)
	BET比表面積 (m ² /g)	吸油量 (mL/g)	酸化物	Pt:Ru:酸化物 (質量比)	触媒担持量 (質量%)	
実施例9	119	1.6	—	40:20:0	60%	85
実施例10	183	1.8	—	40:20:0	60%	96
実施例11	195	2.5	—	40:20:0	60%	94
実施例12	290	3.6	—	40:20:0	60%	107
実施例13	450	2.1	—	40:20:0	60%	99
実施例14	183	1.8	—	33:17:0	50%	95
実施例15	183	1.8	—	53:27:0	80%	97
実施例16	183	1.8	CeO ₂	40:20:2	60%	115
実施例17	183	1.8	La ₂ O ₃	40:20:2	60%	109
実施例18	183	1.8	Ta ₂ O ₅	40:20:2	60%	106
比較例7	689	1.2	—	40:20:0	60%	62
比較例8	45	1.8	—	40:20:0	60%	59
比較例9	690	3.8	—	40:20:0	60%	67
比較例10	793	3.8	—	40:20:0	60%	67
比較例4	183	1.8	—	10:5:0	15%	32
比較例5	183	1.8	—	20:10:0	30%	68
比較例6	183	1.8	—	60:30:0	90%	72

[0094] 表2の結果から次のことがわかる。

[0095] ・ 担体であるSiO₂のBET比表面積100～500m²/g、吸油量1.6～3.7mL/g、それに触媒活性成分担持量50～80質量%という条件をすべて満たすことにより良好な触媒性能が得られる。

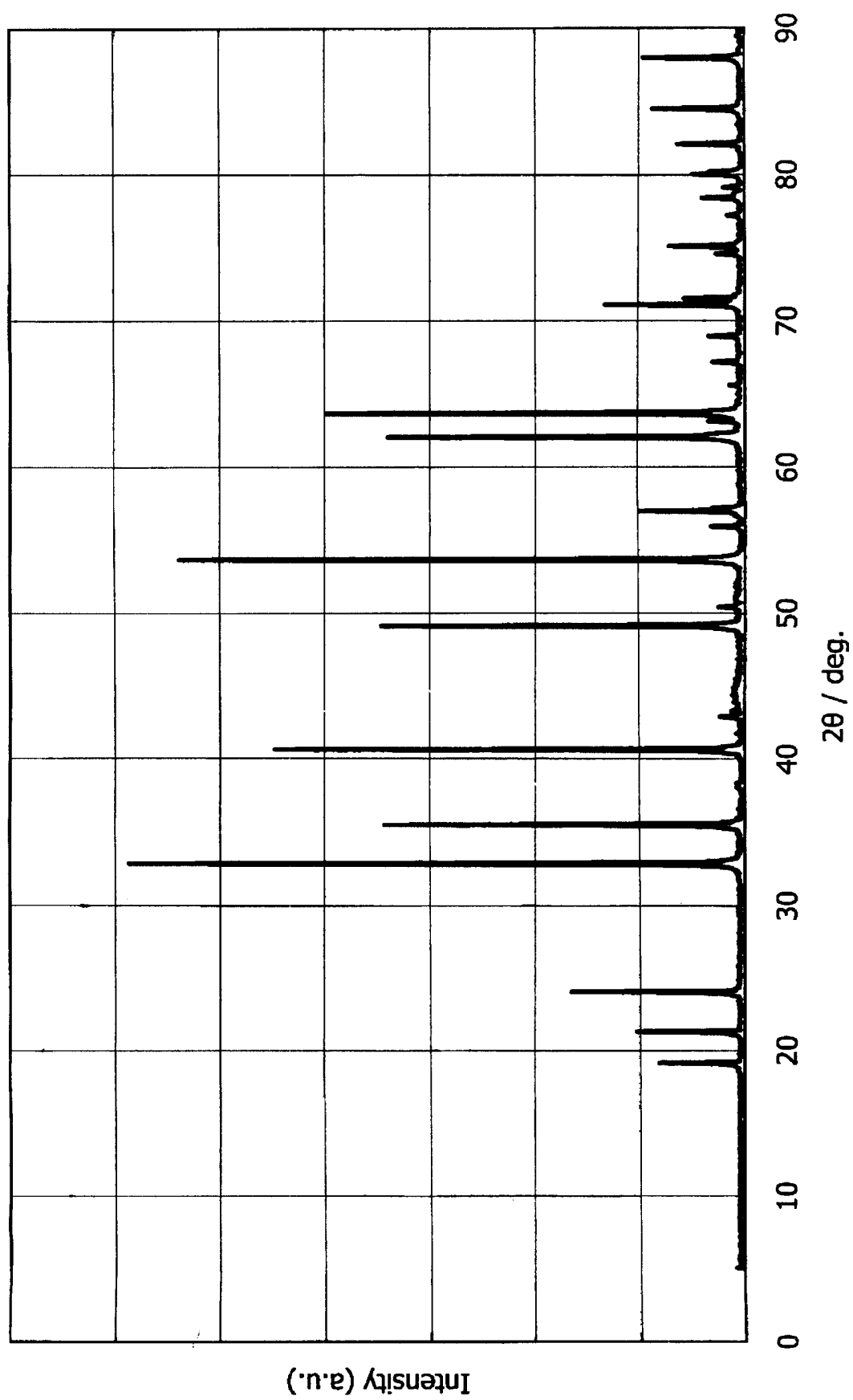
[0096] ・ 触媒成分に加えて、特定の金属酸化物を少なくとも1種担持させることにより、より良好な触媒性能が得られる。

[0097] さらに、上記の触媒の中から実施例9～13と比較例7、9の電気触媒をピックアップし、 SiO_2 の吸油量とメタノール酸化電流値との関係をグラフにして図2に示した。この結果から、吸油量1.6mL/gおよび3.7mL/gを境にメタノール酸化電流値が著しく低下する一方で、吸油量が1.6～3.7mL/gの範囲にある SiO_2 を担体として用いれば、良好な触媒性能が得られることが分かる。

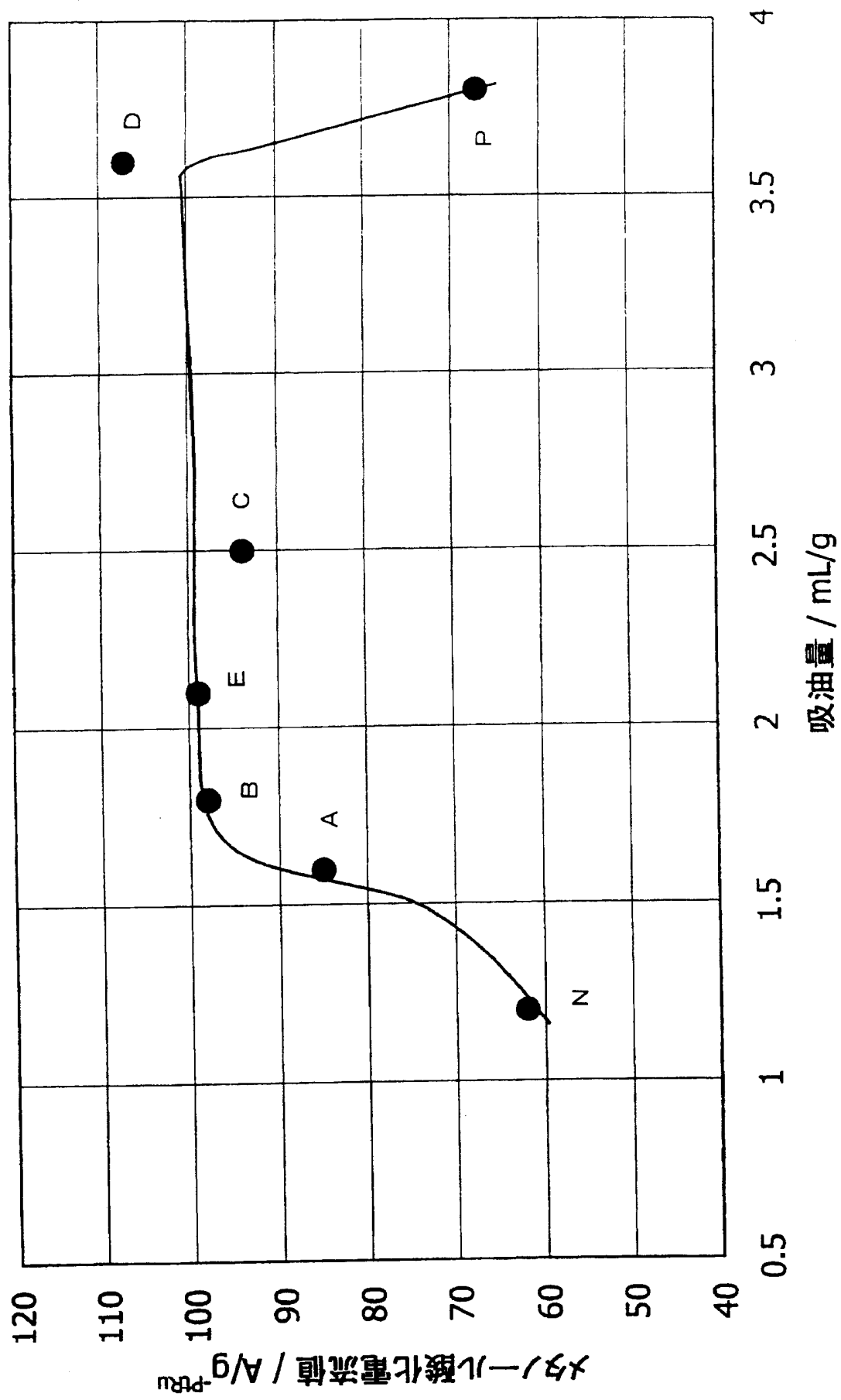
請求の範囲

- [1] 触媒成分が、下記担体(1)または(2)の担体に担持されている電極触媒であり、担体(2)を選択した場合、電極触媒に占める触媒成分の割合が50～80質量%であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。
- 担体(1):チタン酸塩
- 担体(2):BET比表面積が $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ で且つ吸油量が $1.6\sim 3.7\text{mL/g}$ の SiO_2
- [2] さらに、Ce、La、Ta、Ni、W、Re、In、Co、Mn、Nb、Ga、V、ZnおよびYから選択される1または2以上の酸化物が担持されている請求項1に記載の燃料電池用電極触媒。
- [3] 担体として比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下の担体(1)を有する請求項1または2に記載の燃料電池用電極触媒。
- [4] 触媒成分が、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、AuおよびAgからなる群より選択される1または2以上である請求項1～3の何れかに記載の燃料電池用電極触媒。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒、導電性炭素材料および高分子電解質を含有する燃料電池用電極触媒組成物。
- [6] 請求項5に記載の燃料電池用電極触媒組成物により形成された電極を有する燃料電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01), **B01J23/46**(2006.01), **B01J23/58**(2006.01), **B01J23/63**(2006.01), **B01J23/652**(2006.01), **B01J23/89**(2006.01), **H01M4/90**(2006.01), **H01M4/92**(2006.01)

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)

H01M4/86, B01J23/46, B01J23/58, B01J23/63, B01J23/652, B01J23/89, H01M4/90, H01M4/92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-352806 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0019]; Fig. 2 (Family: none)	1, 4-6 2, 3
X Y	JP 7-8797 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 13 January, 1995 (13.01.95), Claims; Par. Nos. [0015], [0045] to [0049], [0056] to [0060], [0068] to [0071] (Family: none)	1, 4 2, 3, 5, 6

☒ 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 application or patent 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 June, 2006 (14.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-246033 A (Toshiba Corp.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims; Par. Nos. [0030], [0042], [0043], [0046], [0097], [0109]; Fig. 2 (Family: none)	1, 4-6 2 3
Y A	JP 7-3161 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Par. No. [0036] (Family: none)	1 2-6
Y A	JP 54-55034 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 01 May, 1979 (01.05.79), Page 2, upper left column, lines 7 to 8; lower left column, lines 8 to 9 (Family: none)	1 2-6
Y A	JP 2004-146223 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims & US 2004/0115515 A1 & EP 1414089 A1	2-6 1
Y A	JP 2004-197130 A (Asahi Kasei Corp.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	2-6 1
Y A	JP 2004-76084 A (Asahi Kasei Chemicals Kabushiki Kaisha), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims (Family: none)	2-6 1
Y A	JP 10-55807 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims (Family: none)	2-6 1
Y A	JP 59-86158 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 May, 1984 (18.05.84), Claims (Family: none)	2-6 1
Y A	JP 59-8273 A (Engelhard Corp.), 17 January, 1984 (17.01.84), Claims & EP 0097508 A1	2-6 1
Y A	JP 2004-79244 A (Toshiba Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. Nos. [0036], [0037] & US 2004/0072061 A1	3-6 1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86(2006.01), B01J23/46(2006.01), B01J23/58(2006.01), B01J23/63(2006.01), B01J23/652(2006.01), B01J23/89(2006.01), H01M4/90(2006.01), H01M4/92(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86, B01J23/46, B01J23/58, B01J23/63, B01J23/652, B01J23/89, H01M4/90, H01M4/92

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-352806 A（三菱重工業株式会社）2002.12.06, 【特許請求の範囲】、【0011】 - 【0019】、【図2】（ファミリーなし）	1, 4-6 2, 3
X Y	JP 7-8797 A（工業技術院長）1995.01.13, 【特許請求の範囲】、【0015】、【0045】 - 【0049】、【0056】 - 【0060】、【0068】 - 【0071】（ファミリーなし）	1, 4 2, 3, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

原 賢一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 3 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-246033 A (株式会社東芝) 2002. 08. 30, 【特許請求の範囲】、 【0030】、【0042】、【0043】、【0046】、【0097】、【0109】、【図 2】 (フ ァミリーなし)	1, 4-6 2 3
Y A	JP 7-3161 A (信越化学工業株式会社) 1995. 01. 06, 【0036】 (フ ァミリーなし)	1 2-6
Y A	JP 54-55034 A (関西ペイント株式会社) 1979. 05. 01, p. 2 左上側欄 第 7-8 行、p. 2 左下側欄第 8-9 行 (ファミリーなし)	1 2-6
Y A	JP 2004-146223 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 05. 20, 【特許請求の範囲】 & US 2004/0115515 A1 & EP 1414089 A1	2-6 1
Y A	JP 2004-197130 A (旭化成株式会社) 2004. 07. 15, 【特許請求の範 囲】、【0012】 (ファミリーなし)	2-6 1
Y A	JP 2004-76084 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 03. 11, 【特許 請求の範囲】 (ファミリーなし)	2-6 1
Y A	JP 10-55807 A (アイシン精機株式会社) 1998. 02. 24, 【特許請求の 範囲】 (ファミリーなし)	2-6 1
Y A	JP 59-86158 A (松下電器産業株式会社) 1984. 05. 18, 【特許請求の 範囲】 (ファミリーなし)	2-6 1
Y A	JP 59-8273 A (エンゲルハート・コーポレーション) 1984. 01. 17, 【特 許請求の範囲】 & EP 0097508 A1	2-6 1
Y A	JP 2004-79244 A (株式会社東芝) 2004. 03. 11, 【0036】 , 【0037】 & US 2004/0072061 A1	3-6 1, 2