

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 3 月 29 日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/034945 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/63 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/318964

(22) 国際出願日:

2006 年 9 月 25 日 (25.09.2006)

(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2005-277022 2005 年 9 月 26 日 (26.09.2005) JP
特願2005-277024 2005 年 9 月 26 日 (26.09.2005) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マ
クセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP];〒5678567 大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号 Os-
aka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田
市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).

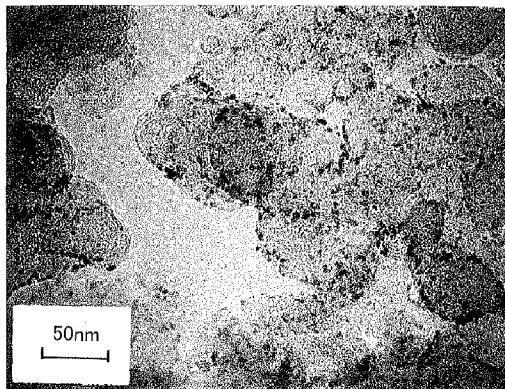
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤木 裕子
(SAWAKI, Yuko) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑
寅 1 丁目 1 番 8 8 号日立マクセル株式会社内 Osaka
(JP). 佐藤 吉宣 (SATO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒5678567
大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号日立マクセル株
式会社内 Osaka (JP). 岸本 幹雄 (KISHIMOTO, Mikio)
[JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番
8 8 号日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 中西 治
通 (NAKANISHI, Harumichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知
県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内
Aichi (JP). 今西 雅弘 (IMANISHI, Masahiro) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: MICROPARTICLE-SUPPORTED CARBON PARTICLE, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND FUEL
CELL ELECTRODE

(54) 発明の名称: 微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法ならびに燃料電池用電極



(57) Abstract: Disclosed is a microparticle-supported carbon particle which can be used as an alternative to a platinum-supported carbon particle or a metal platinum particle which is currently used as a catalyst for a fuel cell electrode or the like and in which the amount of platinum used is largely reduced compared to that in a conventional platinum-supported carbon particle or the like. Also disclosed is an electrode for a fuel cell, which is manufactured using the microparticle-supported carbon particle. The microparticle-supported carbon particle comprises a carbon particle having an average particle diameter of 20 to 70 nm and a metal oxide microparticle supported on the carbon particle, wherein the metal oxide microparticle has an average crystallite diameter ranging from 1 to 20 nm and contains a noble metal element such as platinum element (the metal oxide microparticle is represented by the general formula: MOx, and the metal element (M) in the metal oxide microparticle is partly substituted by a noble metal element). The microparticle-supported carbon particle can be produced by a method comprising the steps of preparing a solution containing a complex ion of a metal constituting the metal oxide microparticle, dispersing a carbon particle in the solution to cause the adsorption of the complex ion onto the carbon particle, and performing hydrothermal treatment.

(57) 要約: 燃料電池の電極用触媒などに現在一般に利用されている白金担持カーボン粒子や金属白金粒子の代替物として使用でき、しかも従来の白金担持カーボン粒子等と比べると白金の使用量を大幅に減らすことのできる微粒子担持カーボン粒子およびこれを用いた燃料電池用電極を提供する。 平均結晶子サイズが 1 nm から 20 nm の範囲にあり、かつ、白金元素等の貴金属元素を含有した金属酸化

[続葉有]

WO 2007/034945 A1



〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 田中 光雄, 外(TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル青山特許事務所 Osaka (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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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.

(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。

物微粒子 (一般式 MO_x で表され且つこのうちの金属元素 M の一部が貴金属元素で置換されている金属酸化物粒子) を、平均粒子径が 20 ~ 70 nm のカーボン粒子に担持させた構成とする。このような微粒子担持カーボン粒子を製造する手段として、まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させた後、水熱処理するという方法を採用する。

明 細 書

微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法ならびに燃料電池用電極技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第2005-277022号(2005年9月26日出願、発明の名称「微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法」)及び同第2005-277024号(2005年9月26日出願、発明の名称「微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法」)に基づくパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに引用することによって、上記出願に記載された内容の全体は、本明細書の一部を構成する。

本発明は、微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法ならびに燃料電池用電極に関し、さらに詳しくは結晶格子中に貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子を担持した微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 従来、金属粒子、合金粒子、金属酸化物粒子等を担体粒子に担持させたものは、消臭、抗菌、自動車排ガスの浄化、燃料電池、NO_x還元など、各種触媒として多用されている。この場合の担体粒子としては主に、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトなどの金属酸化物やカーボン等が用いられている。特に導電性を持つカーボン粒子を担体として用いた触媒は燃料電池の電極用触媒として有効なものである。

[0003] 中でも、白金とルテニウムとの合金粒子をカーボン担体上に担持させたものや、酸化モリブデン、酸化セリウム等の特定の金属酸化物粒子を助触媒として、これを金属白金微粒子と共にカーボン担体上に担持させたものは、優れた電極用触媒として知られている。さらに特許文献1には、酸化セリウムや酸化ジルコニウムなどの耐食性酸化物粒子に白金粒子を担持させたものを、カーボン担体上に担持させることにより、白金粒子同士の凝集を抑えることができると記載されている。また特許文献2には、 γ -アルミナなどの高比表面積担体を主体とする多孔質担体とセリア-ジルコニア複合酸化物(酸化セリウム-酸化ジルコニウム固溶体)との混合物に、貴金属である白金およびパラジウムのうちの少なくとも一種を担持させることで、耐久性の高い触媒

が得られることが記載されている。

[0004] 一方、金属酸化物を担体表面に担持させる方法としては、主に次のような方法が挙げられる。

(1) 金属コロイド粒子を担体に吸着させる方法。

(2) 金属塩水溶液中に担体粒子を分散させ、アルカリ剤により金属水酸化物を担体表面に沈着させる方法。

(3) あらかじめ微粒子を分散させた微粒子分散液から、微粒子を担体表面に固着させる方法。

[0005] このような液相法を用いた公知例としては特許文献3や特許文献4がある。このうち、特許文献3では、あらかじめ白金を担持させたカーボン粒子を、他の所定の金属塩の混合溶液中に分散させ、アルカリ剤によりカーボン粒子に前記金属の水酸化物を沈着させ、還元雰囲気下で1000℃以上に加熱することにより、カーボン粒子に合金微粒子(白金・モリブデン・ニッケル・鉄の4元素の合金微粒子)を担持させることが行われている。そこでは、担持された合金微粒子は約3nm以上とされている。

[0006] また特許文献4では、五酸化バナジウムをカーボンに担持させた粒子を得るにあたり、有機バナジウム溶液に有機溶媒を加えることにより、溶媒和させて有機錯体を作製し、これをカーボンに吸着、担持させる方法がとられている。この場合にはカーボンに担持された五酸化バナジウムは非晶質となっている。

[0007] 特許文献1:特開2004-363056号公報

特許文献2:特開平10-277389号公報

特許文献3:特開平5-217586号公報

特許文献4:特開2000-36303号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来における上記のような金属粒子、合金粒子、金属酸化物粒子あるいはこれらを担体粒子に担持させたものは、これらを燃料電池などの電極用触媒に使用した場合において、その耐食性が未だ十分でないという問題があった。例えば、これまでの金属白金粒子を用いた燃料電池の電極用触媒では、使用過程にお

ける金属白金粒子のCO被毒による劣化や、100℃以上の温度雰囲気を繰り返すことによる白金粒子同士の固着、粒成長を完全に防ぐことができなかったため、その触媒能が著しく低下するという問題があった。また、この種の電極用触媒において現状の白金量のものを使用することは、コスト面で不利であるだけでなく白金の枯渇をも招くこととなるため、白金の使用量を減少させることは喫緊の課題となっている。

[0009] 本発明は、このような問題に対処するもので、燃料電池の電極用触媒などに現在一般に使用されている白金担持カーボン粒子や金属白金粒子の代替材料として使用でき、しかもそのような従来の白金担持カーボン粒子等と比べると貴重な資源である白金の使用量を大幅に減らすことのできる耐食性に優れた微粒子担持カーボン粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の目的を達成するため、本発明の微粒子担持カーボン粒子は、一般式 MO_x ($x=0.5\sim 2.0$)で表され、このうちの金属元素Mの一部が貴金属元素で置換されている金属酸化物微粒子が、カーボン粒子に担持されている構成としたものである。より具体的には、上記金属酸化物微粒子は、上記金属元素Mが複数種の金属元素から構成され、このうちの少なくとも一種が貴金属元素である。また、本発明の微粒子担持カーボン粒子は、好適には、平均結晶子サイズが1nm以上20nm以下であり且つ結晶格子中に貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子を、一次粒子までの単分散状態を保持したまま、平均粒子径が20～70nmであるカーボン粒子に担持させたものである。このように、本発明において「単分散」の用語は、一次粒子まで分散した状態を指称する。

[0011] 本発明者らは、このような微粒子担持カーボン粒子を得るにあたり、構成金属の混合錯イオン溶液を合成し、これをカーボン粒子表面に吸着させたのち、加熱処理を施すことにより、一次粒子までの単分散状態を保持したまま、貴金属含有金属酸化物微粒子(一般式 MO_x で表され、このうちの上記金属元素Mが複数種の金属元素から構成され、このうちの少なくとも一種が貴金属元素である金属酸化物微粒子)をカーボン粒子に担持させることができることを見出した。これにより、これまでの製造方法では不可能であった微粒子担持カーボン粒子、すなわち粒子の平均結晶子サ

イズが1nm以上20nm以下の範囲にある貴金属含有金属酸化物微粒子を、カーボン粒子に担持させてなる微粒子担持カーボン粒子の開発に成功したものである。

- [0012] 本発明方法は、上記のような微粒子担持カーボン粒子を得るにあたり、まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させることを特徴とするものである。この場合、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させた後において、さらに水熱処理を施すことにより、結晶格子中に貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子をカーボン粒子表面に析出させて担持させるのが好ましい。

発明の効果

- [0013] 本発明の微粒子担持カーボン粒子では、これを電極用触媒（主として燃料電池の電極用触媒）に用いた場合の耐食性を向上させるべく、触媒機能を持つ貴金属元素を、金属粒子としてではなくイオンの状態でカーボン粒子に担持させている。通常、貴金属元素は、金属粒子の状態で存在しなければ優れた触媒能が発現しないと言われているが、本発明においては、前記のように触媒機能を持つ貴金属元素を、金属粒子としてではなく結晶格子中にイオンの状態で存在させているため、電極用触媒としての使用環境下において、電圧を掛けることによる電子の移動を利用して、含有される貴金属元素を強引に酸化・還元環境下に曝し、還元状態では貴金属元素が金属粒子として析出し、酸化状態では母体となる酸化物中に再固溶する、という過程を繰り返させることができる。これにより、貴金属元素の固着、粒成長を防ぎ、優れた耐久性を実現することが可能となる。

- [0014] こうして、本発明によれば、燃料電池の電極用触媒に用いられている従来の白金担持カーボン粒子等の代替物となりうる微粒子担持カーボン粒子を実現でき、そのような代替物として用いた場合において、貴重な資源である白金の使用量を従来の電極用触媒材料と比べて大幅に減らすことができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]固体電解質型燃料電池用の膜電極接合体(MEA)の一般的な構造を模式的に示す断面図である。

[図2]実施例1で得られた、約7nmの $(\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})\text{O}_2$ 粒子を担持したカーボン粒子の粉末X線回折スペクトルを示す図である。

[図3]実施例1で得られた、約7nmの $(\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})\text{O}_2$ 粒子を担持したカーボン粒子のTEM写真(倍率:300万倍)を示す図である。

[図4]実施例8で得られた、約3nmの $(\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.05})\text{O}_2$ 粒子を担持したカーボン粒子の粉末X線回折スペクトルを示す図である。

符号の説明

- [0016]
- 1 固体高分子電解質膜
 - 2 空気極
 - 3 燃料極
 - 4 空気極用ガス拡散層
 - 5 燃料極用ガス拡散層
 - 10 膜電極接合体(MEA)

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明方法では、あらかじめ金属の錯イオンを含む溶液を調製し、この溶液中にカーボン粒子を分散させることにより、金属の錯イオンをカーボン粒子表面に吸着させ、これを乾燥させることにより、カーボン粒子表面に金属酸化物微粒子前駆体を析出させたのち、加熱処理することによって、微粒子担持カーボン粒子を作製する。
- [0018] カーボン粒子表面に金属の錯イオンを吸着させるという上記のような方法により、これまでの製造方法では不可能であった、平均結晶子サイズが1nmから20nmの範囲にあり、かつ、結晶格子中に白金等の貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子を、一次粒子までの単分散状態を保持したまま、カーボン担体に担持させることに成功したものである。
- [0019] このようにして得られた微粒子担持カーボン粒子は、燃料電池などの電極用触媒に使用できる機能性材料となる。本発明においては、燃料電池の電極用触媒として有効である白金などの貴金属元素が、金属としてではなくイオンの状態で金属酸化物の結晶格子中に含まれることとなり、使用過程において貴金属元素同士が固着、粒成長することなく維持されるため、優れた耐久性を有する電極用触媒となることが

期待できる。さらに、助触媒としての機能を持つ特定の金属酸化物を母体を選択することにより、より優れた触媒能の発現が期待できる。

[0020] 以下、本発明の微粒子担持カーボン粒子の好適な製造方法等について説明する。

まず第一に、貴金属含有金属酸化物[一般式 MO_x ($x=0.5\sim2.0$)で表され、このうちの上記金属元素Mが複数種の金属元素から構成され、このうちの少なくとも一種が貴金属元素である金属酸化物]を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製する。前記金属酸化物を構成する金属元素Mとしては、セリウム、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素等の元素から一種以上を選択するが、貴金属元素を安定に含有し得る元素であれば前記元素に限定されるものではない。ただし、助触媒としての機能を最大限に発現させるために、セリウムを含有させることが好ましい。また、前記貴金属としては、燃料電池用電極としての触媒能を発揮するものであれば貴金属種は限定されることはないが、より良い特性を発揮するために、白金、ルテニウム、パラジウム、金のうちのいずれかを用いることが好ましく、白金を用いることが最も好ましい。なお、金属酸化物中の貴金属元素の含有量は、4～50原子% (at. %)とすることが好ましく、より好ましくは4～30原子%である。貴金属元素量が4at. %より少ないと、触媒としての機能を十分に発揮することができないことがあり得る。また金属酸化物の結晶格子中に置換させることが可能であれば50at. %より多くてもかまわないが、これよりも多い量の貴金属元素は金属酸化物中に置換されにくく、置換しきれなかった貴金属元素が貴金属粒子として分離析出してしまうおそれがあり、好ましくない。

[0021] 次に、前記金属錯体としては、塩化物錯体、硝酸アミン錯体などの無機物錯体、あるいは、クエン酸錯体、リンゴ酸錯体、ピコリン酸錯体などの有機物を含有した錯体が挙げられ、それぞれ使用する金属元素により、溶液中でイオンとして存在し得る最適なものを選択する。ただし、この際、目的とする金属以外の金属が溶液に含まれることは好ましくなく、例えば既存の錯化合物のうち、ルビジウム塩、セシウム塩などの金属塩錯体を単に溶解させた場合には、目的外の金属元素を溶液に含むことになり、好ましくない。上記錯体のうちでもクエン酸錯体はカーボン粒子表面に対する

吸着効率が良いことから最も好ましい。

[0022] 次に、前記金属錯体イオンを含む溶液中に、電気化学工業社製のデンカブラック（登録商標）等のアセチレンブラック、CABOT社製のバルカン（登録商標）等のファーマスカーボン、あるいはケッチェンブラック等のカーボン粒子を分散させる。この際、カーボン粒子の平均粒子径は20～70nmであることが好ましい。カーボン粒子の平均粒子径が20nm未満でも最終生成物である微粒子担持カーボン粒子の触媒能においては問題ないが、合成過程において粒子径が小さいために凝集が激しく、均一分散することが困難となるため、好ましくない。また、カーボン粒子の平均粒子径が70nmを超えた場合、最終生成物の微粒子担持カーボン粒子の触媒能が完全になくなることはないが、比表面積が小さくなるため触媒能が低下し、好ましくない。

[0023] なお、カーボン粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)写真で観測される粒子100個の平均から求める。この際、溶液中に含まれる金属元素量を、最終生成物である微粒子担持カーボン粒子中の貴金属含有金属酸化物量が、5～50重量%となるように、カーボン粒子を分散させる。微粒子担持カーボン粒子中の微粒子担持量が、5重量%より少ないと、例えば触媒として利用する場合に、全体としての貴金属元素量が少なくなるためにその機能が発現しにくくなるおそれがあり、また、50重量%を超えると、貴金属含有金属酸化物の含有量が多くなるためにカーボン粒子表面に単層で被着せずに、貴金属含有金属酸化物微粒子同士が重なり合ったり、または、凝集してしまうおそれがある。

[0024] 以上のようにして、カーボン粒子表面に金属の錯イオンを吸着させた後、乾燥することにより、カーボン粒子表面に、貴金属含有金属酸化物の前駆体微粒子を析出させる。カーボン粒子表面に吸着させる金属錯体はイオンの状態であり、溶液中に分子レベルで分散しているため、この分散状態を保持したままカーボンの吸着点に吸着させることができ、これを乾燥させた際には再隣接の錯体同士のみが結晶化し、20nm以下の貴金属含有金属酸化物の前駆体粒子を析出させることができる。乾燥させる雰囲気は、特に限定されるものではないが、空气中乾燥が最も簡便かつ低コストであり好ましい。

[0025] さらに、このようにして得られた微粒子担持カーボンに加熱処理を施す。加熱処理

としては、水溶液中で高温・高圧条件下で反応させる水熱処理や、空气中300℃以下の温度での熱処理、あるいは、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中での熱処理を行うことが好ましい。水熱処理を行う際には、300℃以下の温度で行うことが好ましい。これより温度が高くても問題はないが、高圧になるため特別な装置が必要となり好ましくない。

酸素が存在する雰囲気下では、300℃を超えると担体であるカーボン粒子が燃焼してしまうおそれがあり好ましくない。また、還元雰囲気下では吸着された前駆体粒子が酸化物にならない場合があるため適切ではない。不活性ガス雰囲気中での加熱処理温度は200～1000℃の範囲が好ましい。これらの加熱処理のうち、貴金属含有金属酸化物の前駆体が酸化物となるために最も好ましい加熱処理方法を選択し、場合によっては2種以上の加熱処理を組み合わせる。例えば白金含有酸化セリウム粒子をカーボンに担持させる場合には、180℃で水熱処理を行った後、ろ過、乾燥し、窒素雰囲気下で600℃の熱処理を施す。この場合には、水熱処理を施すことにより白金元素を酸化セリウムの結晶格子中に固溶させやすくなり、その後の加熱処理において結晶化および安定化させるが、特に窒素中800℃以上という高温になると酸化セリウム同士が焼結し、ナノサイズの酸化物粒子を保持するのが難しくなる。このような意味で、それぞれの組成において、最適な条件下で加熱処理することが必要である。

[0026] 以上の方法により、平均結晶子サイズが1nmから20nmの範囲にあり、かつ、白金元素等の貴金属元素を含有した金属酸化物微粒子を単分散状態で担持した、平均粒子径が20～90nmの微粒子担持カーボン粒子が得られる。微粒子担持カーボン粒子の平均粒子径は、TEM写真で観測される100個の粒子の平均から求める。この際、担持された貴金属含有金属酸化物粒子の平均結晶子サイズは1nm未満でも、触媒としての特性上はかまわないと考えられるが、金属酸化物の格子間隔は通常0.5nm(5Å)前後であることが多く、結晶構造上、格子点の数が少なすぎるために安定な結合が起こらず、酸化物の構造を保持することが難しくなると同時に、このような理由により作製すること自体が非常に困難である。また、平均結晶子サイズが20nmを超えた場合、触媒としての特性が完全に失われることはないが、十分な比表面積

が得られないために触媒としての性能が劣化する傾向にある。

[0027] 以上の理由により、結晶格子中に白金元素等を含む金属酸化物微粒子の平均結晶子サイズは、1～20nmとすることが重要である。この際、20nm未満のような微粒子においては、1つの粒子内で多結晶構造をとることは稀であり、ほとんどの場合に単結晶の粒子となる。したがって、担持された微粒子の平均粒子径は、TEM写真から平均を求める方法の他に、粉末X線回折スペクトルから求められる平均結晶子サイズからも求めることができる。特に、粒子径が数nm以下であるような微粒子の場合には、TEM写真などから目視で粒子径を求める際の測定誤差が大きく、平均結晶子サイズから求めることが好ましい。

ただし、多結晶構造を持つ粗大な粒子が存在している場合には、その粗大粒子に含まれる結晶子のサイズを測定している可能性もあるため、平均結晶子サイズから求められた粒子径と、TEMで観察される粒子の大きさに整合性があるかどうかを確認することが必要である。

[0028] 次に、本発明に係る微粒子担持カーボン粒子を電極用触媒として用いた燃料電池用電極の具体例として、該微粒子担持カーボン粒子を用いて作製される燃料電池用の膜電極接合体(MEA)について説明する。

[0029] 図1に、燃料電池用の膜電極接合体(MEA)の断面構造を模式的に示す。この膜電極接合体10は、固体高分子電解質膜1の厚み方向の片側に配置された空気極2と、他の片側に配置された燃料極3と、空気極2の外側に配置された空気極用ガス拡散層4と、燃料極3の外側に配置された燃料極用ガス拡散層5とを有する構成である。このうち、固体高分子電解質膜1としては、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、具体的には、デュポン社製の“ナフィオン”(商品名)、旭硝子社製の“フレミオン”(商品名)、旭化成工業社製の“アシプレックス”(商品名)などの膜を使用できる。またガス拡散層4・5としては、多孔質のカーボクロスあるいはカーボンシートなどを使用できる。この膜電極接合体10の作製方法としては、以下の一般的な方法が適用できる。

[0030] エタノール、プロパノールなどの低級アルコールを主成分とする溶媒に、触媒担持カーボン粒子、高分子材料、さらに必要に応じてバインダなどを混合し、マグネチックスターラー、ボールミル、超音波分散機などの一般的な分散器具を用いて分散させ

て、触媒塗料を作製する。この際、塗料の粘度を塗布方法に応じて最適なものとすべく、溶媒量を調整する。次に、得られた触媒塗料を用いて空気極2あるいは燃料極3を形成していくが、この後の手順としては、一般的には下記の3種の方法(1)～(3)が挙げられる。本発明の微粒子担持カーボン粒子の評価手段としてはいずれを用いてもかまわないが、比較評価を行う際には作製方法をいずれか一つに統一して評価することが重要である。

- [0031] (1) 得られた触媒塗料を、バーコータなどを用いて、ポリテトラフルオロエチレン(P TFE)フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリイミドフィルム、PTF Eコートポリイミドフィルム、PTFEコートシリコンシート、PTFEコートガラスクロスなどの離型性基板上に均一塗布し、乾燥させて、離型性基板上に電極膜を形成する。この電極膜を剥し取り、所定の電極サイズに裁断する。このような電極膜を2種作製し、それぞれを空気極および燃料極として用いる。その後、上記電極膜を固体高分子電解質膜の両面に、ホットプレスあるいはホットロールプレスにより接合させた後、空気極および燃料極の両側にガス拡散層をそれぞれ配置し、ホットプレスして一体化させ、膜電極接合体を作製する。
- [0032] (2) 得られた触媒塗料を、空気極用ガス拡散層および燃料極用ガス拡散層にそれぞれ塗布し、乾燥させて、空気極および燃料極を形成する。この際、塗布方法は、スプレー塗布やスクリーン印刷などの方法がとられる。次に、これらの電極膜が形成されたガス拡散層で、固体高分子電解質膜を挟み、ホットプレスして一体化させ、膜電極接合体を作製する。
- [0033] (3) 得られた触媒塗料を、固体高分子電解質膜の両面に、スプレー塗布などの方法を用いて塗布し、乾燥させて、空気極および燃料極を形成する。その後、空気極および燃料極の両側にガス拡散層を配置し、ホットプレスして一体化させ、膜電極接合体を作製する。
- [0034] 以上のようにして得られた図1に示すとき膜電極接合体10において、空気極2側および燃料極3側のそれぞれに集電板(図示せず)を設けて電氣的な接続を行い、燃料極3に水素を、空気極2に空気(酸素)をそれぞれ供給することにより、燃料電池として作用させることができる。

実施例 1

[0035] 《白金置換酸化セリウム(Pt5%)・20重量%担持》

塩化セリウム七水和物2.53gを水100mlに溶解し、セリウムに対して3当量のクエン酸を加え、セリウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製した。この水溶液に、5gのバルカンXC-72(登録商標、CABOT社製のカーボンブラック、平均粒子径30nm)を加え、超音波で分散させた後、2時間攪拌し、前記錯イオンを前記バルカン表面に吸着させた。その後、180℃で5時間の水熱処理を施し、90℃で乾燥させ、セリウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た。

[0036] 次に、塩化白金酸六水和物0.19gをエタノール30gに溶解し、白金のエタノール溶液を調製した。このエタノール溶液を、先に得られたセリウム化合物を担持したカーボン粒子(粉末)に含浸させ、60℃で乾燥させた後、このカーボン粒子を窒素中600℃で加熱処理し、白金で一部を置換した酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0037] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、図2に示すように酸化セリウム構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認された。このように、白金元素が含まれているにもかかわらず白金単体に起因する構造を表すピークが現れなかったことから、白金元素は酸化セリウムの結晶格子内に取り込まれていることがわかる。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは6.2nmであった。また、TEM観察を行った結果、図3に示すように、約5～8nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 2

[0038] 《白金置換酸化セリウム(Pt40%)・20重量%担持》

塩化セリウム七水和物1.44gおよび塩化白金酸六水和物1.33gを水100mlに溶解し、セリウムイオンおよび白金イオンに対して当量のクエン酸を加え、セリウムおよび白金のクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製した。

[0039] 次に、5gのバルカンXC-72(登録商標、CABOT社製のカーボンブラック、平均粒子径30nm)に対して、上記クエン酸錯イオンを含む水溶液を含浸させて、前記錯

イオンを前記バルカン表面に吸着させ、90℃で乾燥させた後、窒素中700℃で加熱処理を施し、白金置換酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

- [0040] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、白金が多量に置換されたことによるピーク位置のずれは生じるものの、実施例1と同様に酸化セリウム構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金元素は酸化セリウムの格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは17.9nmであった。

また、TEM観察を行った結果、約15～18nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 3

- [0041] 《ルテニウム置換酸化セリウム(Ru5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、実施例1と同様にセリウム化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化ルテニウム三水和物0.09gを水30gに溶解し、このルテニウム水溶液を前記セリウム化合物担持カーボン粒子に含浸させた以外は、実施例1と同様にして、ルテニウム置換酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

- [0042] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、実施例1と同様、酸化セリウム構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、ルテニウム元素は酸化セリウムの結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは11.4nmであった。また、TEM観察を行った結果、約10nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 4

- [0043] 《白金置換酸化チタン(Pt5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、塩化セリウム七水和物を用いる代わりに、四塩化チタン1.29gを水100mlに溶解した以外は、実施例1と同様にして、白金置換酸化チタン粒子($\text{Ti}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0044] このようにして得られた($\text{Ti}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化チタンのルチル型構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金元素は酸化チタンの結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは10.1nmであった。また、TEM観察を行った結果、約10nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 5

[0045] 《白金・ルテニウム置換酸化セリウム(Pt10%、Ru5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、実施例1と同様にセリウム化合物担持カーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.41gおよび塩化ルテニウム三水和物0.10gを水40gに溶解し、この水溶液を前記セリウム化合物担持カーボン粒子に含浸させた以外は、実施例1と同様にして、白金・ルテニウム置換酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.85}\text{Pt}_{0.1}\text{Ru}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子を得た。

[0046] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.85}\text{Pt}_{0.1}\text{Ru}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、実施例1と同様、酸化セリウム構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金およびルテニウム元素は酸化セリウムの結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは14.7nmであった。また、TEM観察を行った結果、約10nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 6

[0047] 《白金置換酸化ジルコニウム(Pt5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、塩化セリウム七水和物を用いる代わりに、塩化ジルコニウム1.58gを水100mlに溶解した以外は、実施例1と同様にして、白金置換酸化ジルコニウム粒子($\text{Zr}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子を得た。

[0048] このようにして得られた($\text{Zr}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、正方晶酸化ジルコニウム構造の明確な単一相のピー

クが現れていることが確認され、白金元素は酸化ジルコニウムの結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは8.5nmであった。また、TEM観察を行った結果、約8～10nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 7

[0049] 《パラジウム置換酸化セリウム(Pd5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、実施例1と同様にセリウム化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化パラジウム酸カリウム0.14gを水30gに溶解し、このパラジウム水溶液を前記セリウム化合物担持カーボン粒子に含浸させた以外は、実施例1と同様にして、パラジウム置換酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子を得た。

[0050] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、実施例1と同様、酸化セリウム構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、パラジウム元素は酸化セリウムの結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは12.7nmであった。また、TEM観察を行った結果、約10～15nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 8

[0051] 《白金置換セリウム－ジルコニウム酸化物(Pt5%)・40重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、2.22gの塩化セリウム七水和物と0.48gの酸塩化ジルコニウム八水和物を水50mlに溶解した後クエン酸を加え、セリウムとジルコニウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製し、この水溶液に、2gのバルカンXC-72を加え分散させ、実施例1と同様にしてセリウムとジルコニウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.20gをエタノール30gに溶解し、白金のエタノール溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、白金置換セリウム－ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子を得た。

[0052] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.05}$) O_2 担持カーボン粒子について、粉末X線

回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造を有するセリウム－ジルコニウム複合酸化物の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金元素は酸化セリウム構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは3nmであった。また、TEM観察を行った結果、約2～4nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。この際のX線回折スペクトルを図4に示す。

実施例 9

[0053] 《白金置換セリウム－ジルコニウム酸化物(Pt25%)・40重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、1. 62gの塩化セリウム七水和物と0.35gの塩化酸化ジルコニウム八水和物を水50mlに溶解した後クエン酸を加え、セリウムとジルコニウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製し、この水溶液に、2gのバルカンXC-72を加え分散させ、実施例1と同様にしてセリウムとジルコニウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.94gをエタノール30gに溶解し、白金のエタノール溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、白金置換セリウム－ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0054] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造を有するセリウム－ジルコニウム複合酸化物構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金元素は酸化セリウム構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは7.6nmであった。また、TEM観察を行った結果、約7～8nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 10

[0055] 《白金ルテニウム置換セリウム－ジルコニウム酸化物(Pt3%、Ru3%)・40重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、2. 22gの塩化セリウム七水和物と0.48gの塩化酸化ジルコニウム八水和物を水50mlに溶解した後クエン

酸を加え、セリウムとジルコニウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製し、この水溶液に、2gのバルカンXC-72を加え分散させ、実施例1と同様にしてセリウムとジルコニウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.12gと塩化ルテニウム三水和物0.06gをエタノール30gに溶解し、白金とルテニウムのエタノール溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、白金ルテニウム置換セリウム-ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.03}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

- [0056] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.03}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金およびルテニウム元素は酸化セリウム構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは15.9nmであった。また、TEM観察を行った結果、約15nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 11

- [0057] 《白金ルテニウム置換セリウム-ジルコニウム酸化物(Pt20%、Ru5%)・40重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、1.67gの塩化セリウム七水和物と0.36gの塩化酸化ジルコニウム八水和物を水50mlに溶解した後クエン酸を加え、セリウムとジルコニウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製し、この水溶液に、2gのバルカンXC-72を加え分散させ、実施例1と同様にしてセリウムとジルコニウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.77gと塩化ルテニウム三水和物0.10gをエタノール30gに溶解し、白金とルテニウムのエタノール溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、白金ルテニウム置換セリウム-ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Pt}_{0.2}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

- [0058] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Pt}_{0.2}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金お

よびルテニウム元素は酸化セリウム構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは9.7nmであった。また、TEM観察を行った結果、約10nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

実施例 12

[0059] 《白金置換チタン—ジルコニウム酸化物(Pt5%)・40重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、塩化セリウム七水和物を溶解する代わりに1.96gの四塩化チタンと0.83gの塩化酸化ジルコニウムを水50mlに溶解した後クエン酸を加え、チタンとジルコニウムのクエン酸錯イオンを含む水溶液を調製し、この水溶液に、2gのバルカンXC-72を加え分散させ、実施例1と同様にしてチタンとジルコニウムの化合物を担持したカーボン粒子を得た後、塩化白金酸六水和物0.35gをエタノール30gに溶解し、白金のエタノール溶液を調製した以外は、実施例1と同様にして、白金置換チタン—ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0060] このようにして得られた($\text{Ti}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化チタン構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、ジルコニウムおよび白金元素は酸化チタン構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは19.3nmであった。また、TEM観察を行った結果、約20nmの複合金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

[0061] [比較例1]

《白金置換酸化セリウム(Pt5%)・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、実施例1と同様にしてセリウム化合物担持カーボン粒子を得、これに白金のエタノール溶液を含浸させた後、60℃で乾燥させ、空气中270℃で加熱処理を施し、白金置換酸化セリウム粒子($\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0062] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウムおよび酸化白金 PtO_2 の非常にブロードな

アモルファスライクなピークが現れていることが確認され、酸化セリウムの結晶格子内に取り込まれなかった白金元素が酸化白金として分離析出していることがわかった。この際、酸化セリウムの平均結晶子サイズは、はっきりとしたピークが現れないために求められなかったが、TEM観察を行った結果、平均粒子径が2nmの酸化セリウム粒子が観測された。また、TEM観察から求めた酸化白金の平均粒子径は約3nmであった。

[0063] [比較例2]

《白金ルテニウム置換セリウム—ジルコニウム酸化物(Pt3%、Ru3%)・40重量%担持》

実施例10の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、窒素中600℃で加熱処理を行う代わりに、窒素中1200℃／1時間の加熱処理を行った以外は、実施例10と同様にして、白金ルテニウム置換セリウム—ジルコニウム酸化物粒子($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.03}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$)担持カーボン粒子を得た。

[0064] このようにして得られた($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.19}\text{Pt}_{0.03}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$)担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造を有するセリウム—ジルコニウム複合酸化物構造の明確な単一相のピークが現れていることが確認され、白金およびルテニウム元素は酸化セリウム構造の結晶格子内に取り込まれていることがわかった。この際、回折ピークの半値幅からは、平均結晶子サイズが100nm以上であり同定できなかった。また、TEM観察を行った結果、約150nmの複合金属酸化物粒子とカーボン粒子が確認された。

[0065] [比較例3]

《 CeO_2 ・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、実施例1と同様にセリウム化合物を担持したカーボン粒子を得た後、白金処理を行わずに窒素中600℃で加熱処理を施し、酸化セリウム粒子 CeO_2 担持カーボン粒子を得た。

[0066] このようにして得られた CeO_2 担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、実施例1と同様に、酸化セリウム構造の明確なピークが確認された。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは5.8nmであった。

また、TEM観察を行った結果、約5～7nmの金属酸化物粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

[0067] [比較例4]

《Pt10重量%+CeO₂・20重量%担持》

実施例1の微粒子担持カーボン粒子の作製方法において、セリウムの錯イオンを、バルカン表面に吸着させずに、あらかじめカーボンに対して10重量%の白金粒子を担持した白金担持カーボン粒子(白金粒子の平均粒子径5nm)表面に吸着させた以外は、実施例1と同様にしてセリウム化合物と白金粒子を担持したカーボン粒子(粉末)を得た後、実施例1の白金処理を行わずに窒素中600℃で加熱処理し、酸化セリウム粒子CeO₂および白金粒子を担持したカーボン粒子を得た。

[0068] このようにして得られた微粒子担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化セリウム構造のピークおよび金属白金のピークが確認された。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは、それぞれ7.6nmおよび5.6nmであった。また、TEM観察を行った結果、約8nmの複合金属酸化物粒子および約5nmの白金粒子がカーボン粒子表面に担持された微粒子担持カーボン粒子が確認された。

[0069] [比較例5]

《PtO・10重量%担持》

塩化白金酸六水和物2.70gをエタノール200mlに溶解し、白金イオンを含むエタノール溶液を調製した。この白金エタノール溶液を10gのバルカンXC-72に含浸させ、60℃で乾燥させた後、空气中270℃で加熱処理し、酸化白金粒子PtO担持カーボン粒子を得た。

[0070] このようにして得られたPtO担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトル測定を行った結果、酸化白金の明確な単一相のピークが現れることが確認された。この際、回折ピークの半値幅から求めた平均結晶子サイズは5.2nmであった。また、TEM観察を行った結果、約5nmの酸化白金粒子がカーボン粒子表面に担持されていることが確認された。

[0071] 表1に、以上の各実施例および各比較例で得られた微粒子担持カーボン粒子の組

成・特性等をまとめ示す。なお、担持粒子径は平均結晶子サイズから求めた担持酸化物の粒子径を、TEM観察粒子径はTEM観察によって目視で確認された担持酸化物のおおよその粒子径を、平均粒子径はTEM写真に写された粒子100個の平均から求めた微粒子担持カーボン粒子の平均粒子径を、それぞれ示す。

[0072] [表1]

組成	結晶構造	担持重量%	担持粒子径 nm	TEM観察粒子径 nm	平均粒子径 nm	最大出力 mW
実施例 1	$(\text{Ce}_{0.98}\text{Pt}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	6.2	5~8	41	156
実施例 2	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Pt}_{0.1})\text{O}_2$	20重量%	17.9	15~18	52	182
実施例 3	$(\text{Ce}_{0.98}\text{Ru}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	11.4	~10	40	148
実施例 4	$(\text{Ti}_{0.98}\text{Pt}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	10.1	~10	43	139
実施例 5	$(\text{Ce}_{0.88}\text{Pt}_{0.12}\text{Ru}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	14.7	~10	49	165
実施例 6	$(\text{Zr}_{0.98}\text{Pt}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	8.5	8~10	39	150
実施例 7	$(\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	12.7	10~15	43	153
実施例 8	$(\text{Ce}_{0.78}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.04})\text{O}_2$	40重量%	3.0	2~4	39	177
実施例 9	$(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.22})\text{O}_2$	40重量%	7.6	7~8	41	185
実施例 10	$(\text{Ce}_{0.78}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.04}\text{Ru}_{0.02})\text{O}_2$	40重量%	15.9	~15	41	167
実施例 11	$(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.2}\text{Ru}_{0.02})\text{O}_2$	40重量%	9.7	~10	42	188
実施例 12	$(\text{Ti}_{0.78}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.05})\text{O}_2$	40重量%	19.3	~20	47	148
比較例 1	$(\text{Ce}_{0.98}\text{Pt}_{0.02})\text{O}_2$	20重量%	—	CeO_2 ~2 PtO_2 ~3	38	15
比較例 2	$(\text{Ce}_{0.78}\text{Zr}_{0.18}\text{Pt}_{0.04}\text{Ru}_{0.02})\text{O}_2$	40重量%	>100	~150	—	56
比較例 3	CeO_2	20重量%	5.8	5~7	40	~0
比較例 4	CeO_2+Pt	20重量% (Pt: 10重量%)	7.6 (Pt: 5.6)	~8 (Pt: ~5)	38	221
比較例 5	PtO	10重量%	5.2	~5	35	26

実施例 13

[0073] 次に、上述の各実施例および比較例で得られた微粒子担持カーボン粒子の触媒

特性を評価するため、燃料電池用の膜電極接合体(MEA)を作製し、それを用いて燃料電池としての出力特性を調べた。膜電極接合体(MEA)を構成する電極に上記のような微粒子担持カーボン粒子を使用する場合、空気極と燃料極とでは、最大の効果が得られる微粒子担持カーボン粒子の酸化物組成(カーボン粒子に担持されている酸化物微粒子の組成)が異なる。そこで、本実施例では、一律に評価を行うために、燃料極に微粒子担持カーボン粒子電極膜を用い、空気極には以下に示す標準電極膜を用いた。

[0074] 〈微粒子担持カーボン粒子電極膜〉

上記各実施例および比較例で得られた微粒子担持カーボン粒子1質量部を、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂の5質量%溶液であるアルドリッチ(Aldrich)社製の“ナフィオン(Nafion)”(商品名、EW=1000)溶液9.72質量部およびポリパーフルオロスルホン酸樹脂の20質量%溶液であるデュポン社製の“ナフィオン(Nafion)”(商品名)2.52質量部および水1質量部に添加し、均一に分散するよう混合液を十分に攪拌することで触媒塗料を調製した。次に、PTFEフィルム上に前記触媒塗料を、白金担持量が $0.03\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、乾燥した後剥がし取り、微粒子担持カーボン粒子電極膜を得た。

[0075] 〈標準電極膜〉

標準電極としては、白金を50質量%担持させた田中貴金属工業社製の白金担持カーボン“10E50E”(商品名)を用いて、上記と同様にして触媒塗料を調製した後、PTFEフィルム上に、白金担持量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、乾燥した後剥がし取り、標準電極膜を得た。

[0076] 〈膜電極接合体〉

固体高分子電解質膜としては、デュポン(DuPont)社製のポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜“Nafion112”(商品名)を所定のサイズに切り出して用いた。この固体高分子電解質膜の両面に、先に作製した微粒子担持カーボン粒子電極膜と標準電極膜とを重ね合わせ、温度 160°C 、圧力 4.4MPa の条件でホットプレスを行い、これらを接合した。次に、あらかじめ撥水処理を施したカーボン不織布(東レ社製、TGP-H-120)と、両面に電極膜を形成した固体高分子電解質膜とをホットプレスで接合

し、膜電極接合体を作製した。

[0077] [出力特性評価]

以上のようにして得られた膜電極接合体を用いて、燃料電池としての出力特性(ここでは、単位白金量あたりの最大出力密度)を測定した。測定の際には、膜電極接合体を含む測定系を60℃に保持し、燃料極側に60℃の加湿・加温した水素ガスを供給し、空気極側に60℃の加湿・加温した空気を供給して測定を行った。先の表1に、その測定結果をまとめて示す。

[0078] [酸化に対する耐性評価]

微粒子担持カーボン粒子の空気中での酸化に対する耐性を評価するために、代表的な組成を有するものとして、ここでは実施例11および比較例4で得られた各微粒子担持カーボン粒子を選択し、これらの空気中での物性変化を測定した。測定に際しては、それぞれ、前もって空気中150℃/48時間の酸化処理を行った。

[0079] 上記処理後の各微粒子担持カーボン粒子について、粉末X線回折スペクトルを測定し、結晶構造を調べたところ、実施例11の微粒子担持カーボン粒子では酸化セリウム構造が現れ、処理前と比較して変化がなかった。一方、比較例4の微粒子担持カーボン粒子では、処理前は「酸化セリウム構造+金属白金構造」の2相であったが、処理後には「酸化セリウム構造+金属白金構造+酸化白金(PtO)」の3相が観測された。

[0080] さらに、それぞれの粒子についてTEM観察を行ったところ、実施例11の微粒子担持カーボン粒子では約8nmの粒子がカーボン粒子上に担持されている様子が観測され、処理前と比較して、粒子径にほぼ変化はなかった。一方、比較例4の白金担持カーボン粒子では、約8nmの酸化物粒子および約8～9nmの白金粒子がカーボン粒子上に担持されている様子が観測され、処理前の約5nmの白金粒子と比較して、粒子径が増大したことが認められた。

[0081] 次に、酸化処理後の各微粒子担持カーボン粒子を用いて、実施例13と同様にして膜電極接合体を作製し、出力特性の評価を行った。その結果、実施例1の微粒子担持カーボン粒子を用いた場合では、その最大出力が182mWであり、比較例4では93mWであった。

[0082] 表2に、これらの酸化に対する耐性評価および出力特性評価の結果をまとめて示す。

[0083] [表2]

酸化に対する耐性評価結果

	結晶構造		担持粒子径 (nm)		最大出力 (mW)	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
実施例 1 1	酸化セリウム	酸化セリウム	9.7	9.8	188	182
比較例 4	酸化セリウム + 金属白金	酸化セリウム	7.6	7.5	221	93
		+ 金属白金 + 酸化白金	5.6 (Pt)	8.7 (Pt)		

[0084] 先の表1から明らかなように、各実施例で得られた微粒子担持カーボン粒子においては、いずれの場合も金属酸化物の結晶構造の単一相が現れており、その結晶子サイズは20nm以下となっていることがわかる。一方、比較例1、2においては加熱処理条件が適切でなかったために、白金元素が酸化セリウム内に取り込まれず酸化白金が析出したり、金属酸化物の粒子径が100nm以上の粗大粒子となりカーボンに担持されていないものとなっている。

[0085] 次に、燃料電池用燃料極としての特性評価の結果、各実施例で得られた微粒子担持カーボン粒子を用いた場合には、明らかな発電特性が現れている。一方で、比較例1・2などのように結晶構成が目的のものからずれた場合には、その出力特性は著しく低下していることがわかる。また、比較例3からは、酸化セリウム粒子のみをカーボン上に担持させても出力特性が全く得られないことがわかり、実施例において現れた特性が酸化物起因のものではないことがわかる。さらに比較例5に示したように、酸化白金PtOのみをカーボン粒子上に担持させた場合にも十分な出力特性が現れず、従来考えられている通りに、単純な酸化白金の状態では触媒能をほとんど持たないことがわかる。

[0086] また、比較例4では燃料電池用燃料極としての特性評価の際には、各実施例と比較して優れた特性を示している。一方で、表2に示したように、空気中での酸化を経た後には、実施例1では結晶構造、平均粒子径ともにほぼ変化がないのに対して、比較例4の白金粒子を担持したカーボン粒子では、結晶構造が「金属白金」から「金属白金+酸化白金」へと変化し、平均粒子径も増大していることがわかり、それに伴い出力特性は著しく低下していることがわかる。

[0087] 以上のように、白金元素は酸化状態にある場合には、それ以上の酸化による劣化が起こり得ず、白金－白金間の金属結合が存在しないために凝着による粒子の粗大化による劣化も起こり得ないという点で、本発明は、触媒の劣化を防ぎ、耐久性を高めることにより触媒使用量を減らすという課題に対して、その解決策を与える重要な糸口となる。

[0088] 以下、本発明の主たる態様および好ましい態様を列記する。

[1] 平均結晶子サイズが1～20nmであり、一般式 MO_x ($x=0.5\sim2.0$) で表され、

且つ、このうちの金属元素Mの一部が貴金属元素で置換されている金属酸化物微粒子が、カーボン粒子に担持されていることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子。

[2] 金属酸化物微粒子を構成する金属元素Mが、セリウム(Ce)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、ケイ素(Si)のうち的一种以上の元素である、上記[1]記載の微粒子担持カーボン粒子。

[3] 貴金属元素が、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、金(Au)から選ばれる一种以上の元素であり、当該貴金属元素の総含有量が、金属酸化物微粒子を構成する全金属元素Mに対して4～50原子%である、上記[1]または[2]記載の微粒子担持カーボン粒子。

[4] 微粒子担持カーボン粒子中の金属酸化物微粒子の担持量が、重量比(「金属酸化物微粒子の重量」/「当該微粒子担持カーボン粒子全体の重量」)で、5～50%である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。

[5] 金属酸化物微粒子を担持するカーボン粒子の平均粒子径が20～70nmである、上記[1]ないし[4]のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。

[6] 金属酸化物微粒子を担持した微粒子担持カーボン粒子の平均粒子径が20～90nmである、上記[1]ないし[5]のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。

[7] 上記[1]に記載した微粒子担持カーボン粒子を製造するにあたり、

まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、

次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子の製造方法。

[8] 上記[1]に記載した微粒子担持カーボン粒子を製造するにあたり、

まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、

次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させた後、水熱処理することにより、結晶格子中に貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子をカーボン粒子表面に析出させて担持させることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子の製造方法。

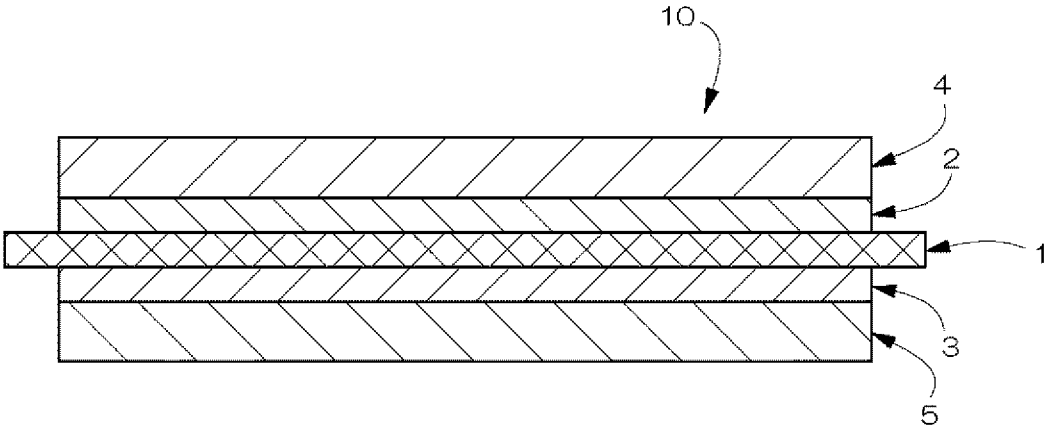
[9] 上記[1]ないし[6]のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子を電極用触媒に用いてなる燃料電池用電極。

請求の範囲

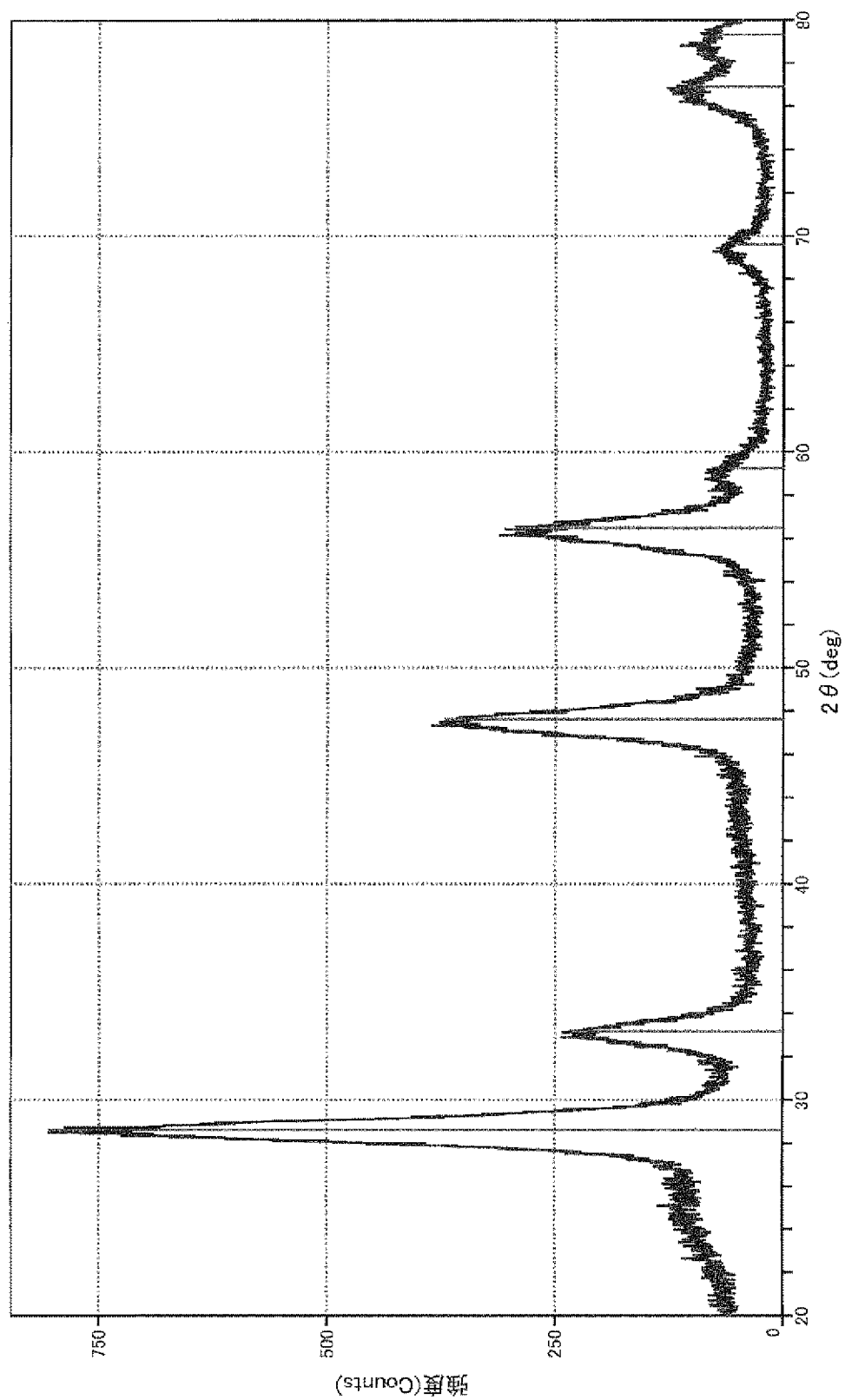
- [1] 平均結晶子サイズが1～20nmであり、一般式 MO_x ($x=0.5\sim2.0$)で表され、且つ、このうちの金属元素Mの一部が貴金属元素で置換されている金属酸化物微粒子が、カーボン粒子に担持されていることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子。
- [2] 金属酸化物微粒子を構成する金属元素Mが、セリウム(Ce)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、ケイ素(Si)のうち的一种以上の元素である、請求項1記載の微粒子担持カーボン粒子。
- [3] 貴金属元素が、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、金(Au)から選ばれる一種以上の元素であり、当該貴金属元素の総含有量が、金属酸化物微粒子を構成する全金属元素Mに対して4～50原子%である、請求項1または2記載の微粒子担持カーボン粒子。
- [4] 微粒子担持カーボン粒子中の金属酸化物微粒子の担持量が、重量比(「金属酸化物微粒子の重量」/「当該微粒子担持カーボン粒子全体の重量」)で、5～50%である、請求項1ないし3のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。
- [5] 金属酸化物微粒子を担持するカーボン粒子の平均粒子径が20～70nmである、請求項1ないし4のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。
- [6] 金属酸化物微粒子を担持した微粒子担持カーボン粒子の平均粒子径が20～90nmである、請求項1ないし5のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子。
- [7] 請求項1に記載した微粒子担持カーボン粒子を製造するにあたり、
まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、
次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子の製造方法。
- [8] 請求項1に記載した微粒子担持カーボン粒子を製造するにあたり、
まず、金属酸化物微粒子を構成する金属の錯イオンを含む溶液を調製し、
次いで、得られた溶液中にカーボン粒子を分散させて、前記金属の錯イオンをカーボン粒子に吸着させた後、水熱処理することにより、結晶格子中に貴金属元素を含有する金属酸化物微粒子をカーボン粒子表面に析出させて担持させることを特徴とする微粒子担持カーボン粒子の製造方法。

- [9] 請求項1ないし6のいずれかに記載の微粒子担持カーボン粒子を電極用触媒に用いてなる燃料電池用電極。

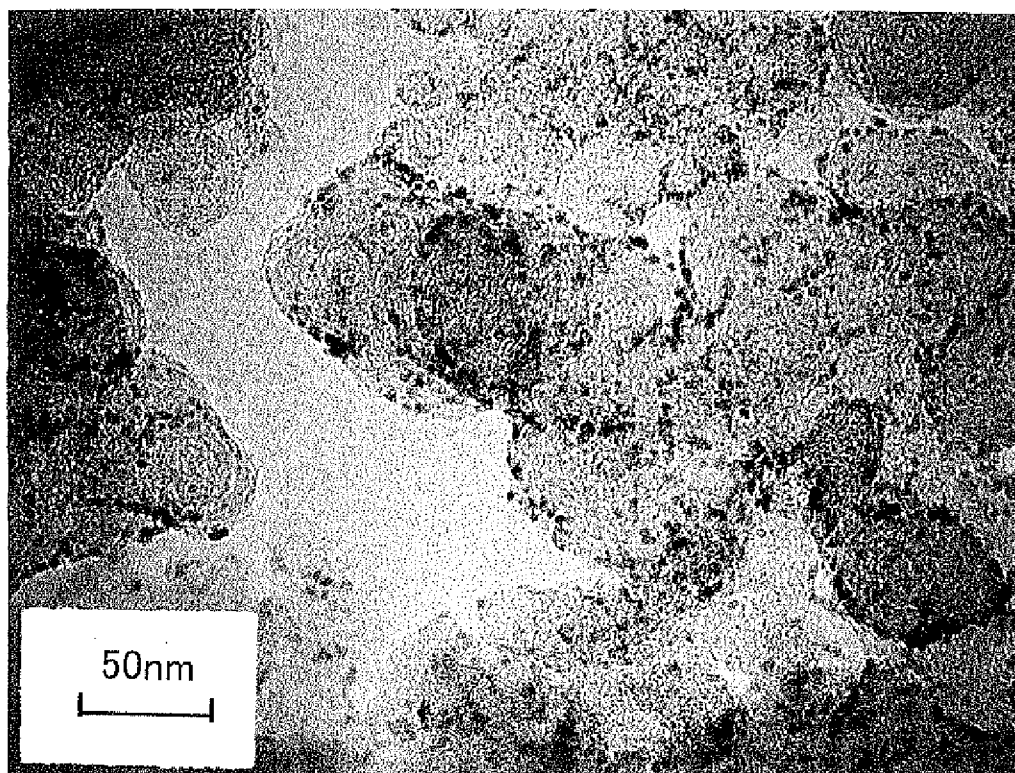
[図1]



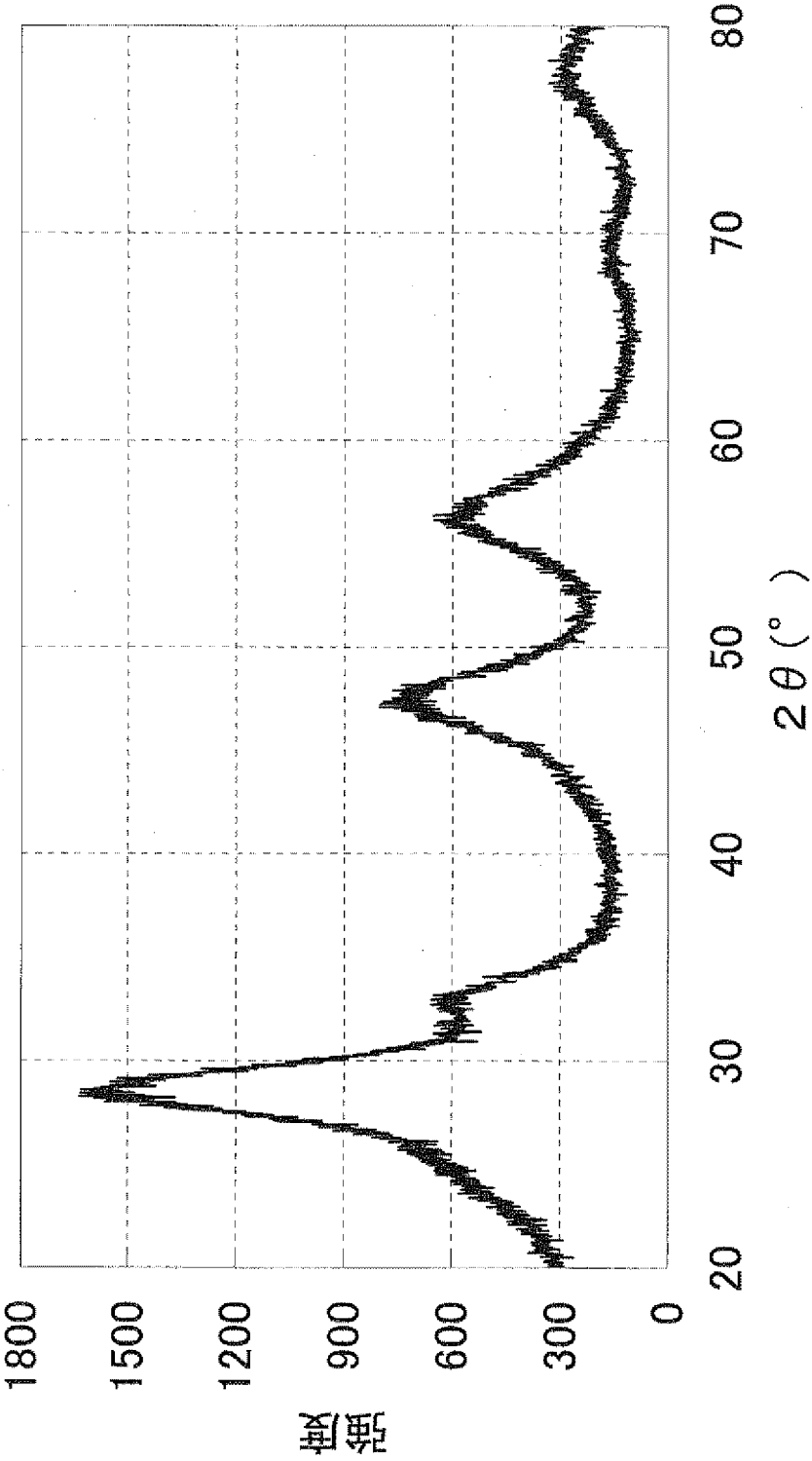
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/63(2006.01) i, B01J23/42(2006.01) i, H01M4/90(2006.01) i

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)

B01J23/63, B01J23/42, H01M4/90

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)

CA (STN), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-526596 A (Studiengesellschaft Kore mbH.), 08 September, 2005 (08.09.05), Claims 1, 7, 18, 22, 27; examples 2, 6 & US 2005/0148464 A1 & EP 1487572 A1 & WO 2003/078056 A1 & DE 10211701 A & CA 2479261 A	1-6, 9
A	JP 62-254361 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 06 November, 1987 (06.11.87), Claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-9

☒ 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
04 December, 2006 (04.12.06)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2006 (12.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-352806 A (Mitsubishi Heavy Industries), Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claim 6; Par. No. [0024] (Family: none)	1-9
A	JP 2004-197130 A (Asahi Kasei Corp.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 8-117598 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims (Family: none)	5,6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i

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. B01J23/63, B01J23/42, H01M4/90

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）
 CA(STN), JSTPlus(JDream2)

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	JP 2005-526596 A（シュトウディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）2005.09.08, 請求項 1, 7, 18, 22, 27, 実施例 2, 6 & US 2005/0148464 A1 & EP 1487572 A1 & WO 2003/078056 A1 & DE 10211701 A & CA 2479261 A	1-6, 9
A	JP 62-254361 A（古河電気工業株式会社）1987.11.06, 特許請求の範囲, 実施例 1, 2（ファミリーなし）	1-9

☒ 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 0 4 . 1 2 . 2 0 0 6	国際調査報告の発送日 1 2 . 1 2 . 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） 安齋 美佐子	4 G	9 4 3 9
	電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6		

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
A	JP 2002-352806 A (三菱重工業株式会社) 2002. 12. 06, 請求項 6, 【0024】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-197130 A (旭化成株式会社) 2004. 07. 15, 特許請求の範囲, 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-117598 A (田中貴金属工業株式会社) 1996. 05. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5, 6