



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202044657 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：109104184

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/92 (2006.01)*

H01M8/10 (2016.01)

H01M8/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/26 日本

JP2019-032997

(71)申請人：日商堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：堤裕司 TSUTSUMI, HIROSHI (JP)；岸美保 KISHI, MIHO (JP)；植村啓宏
UEMURA, AKIHIRO (JP)；太田麻友 OTA, MAYU (JP)；跡部晋太郎 ATOBE,
SHINTARO (JP)；矢野誠一 YANO, SEIICHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：20 共 41 頁

(54)名稱

電極材料及使用其之電極

(57)摘要

本發明提供一種可形成對高電位之耐性優異且具有高導電性之電極之電極材料、及使用其之電極、燃料電池。

本發明係關於一種電極材料，其具有於次氧化鈦載體上擔載有 Pt 及/或其氧化物、以及選自 Ir、Ru、Rh、Pd 中之至少 1 種貴金屬及/或其氧化物之構造，且 BET 比表面積為 5 m²/g 以上 20 m²/g 以下，該次氧化鈦載體於粉末 X 射線繞射中未確認到來自 Ti₄O₇ 及/或 Ti₃O₅ 之峰以外之峰。

無



202044657

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極材料及使用其之電極

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種可形成對高電位之耐性優異且具有高導電性之電極之電極材料、及使用其之電極、燃料電池。

本發明係關於一種電極材料，其具有於次氧化鈦載體上擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之構造，且BET比表面積為5 m²/g以上20 m²/g以下，該次氧化鈦載體於粉末X射線繞射中未確認到來自Ti₄O₇及/或Ti₃O₅之峰以外之峰。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極材料及使用其之電極

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電極材料及使用其之電極。更詳細而言，係關於一種適宜作為燃料電池之電極之材料之電極材料及使用其之電極。

【先前技術】

【0002】 燃料電池係使氫或醇等燃料與氧發生電化學反應而產生電力之裝置，根據電解質或作動溫度等分為固體高分子型（PEFC）、磷酸型（PAFC）、熔融碳酸鹽型（MCFC）、固體氧化物型（SOFC）等。例如，固體高分子型燃料電池用於定置型電源或燃料電池車用途，要求長期維持所需之發電性能。

【0003】 該等燃料電池中，固體高分子型燃料電池（PEFC）係使用具有離子導電性之高分子膜（離子交換膜）作為電解質之燃料電池，通常使用作為導電性材料之於碳上擔載有鉑（Pt）之電極材料。PEFC存在因燃料流路之水堵塞或水分凍結等而產生氫之供給不足狀態之情形，若處於該狀態，則陽極電位急劇上升，而形成電池之極性反轉之極性倒逆狀態。極性倒逆狀態之陽極因水分分解之反應或碳被氧化（腐蝕）之反應代替氫被氧化之反應而供給質子，因此立即形成超過1.5 VvsRHE之電位，引起由碳之氧化（ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H + 4e^-$ ）所導致之消失，使電池性能明顯降低。為了避免此種電池性能之降低，提出使用不氧化消失之導電性氧化物 Ti_4O_7 代替碳作為載體，向其擔載Pt之方法（參照專利文獻1）；或添加或擔載銦作為水電解（氧產生）觸媒，抑制陽極之電位上升之方法（參照非專利文獻1）。又，提出向以導電性氧化物 Ti_4O_7 為主體之載

體擔載Pt及Ir之方法（專利文獻2、3）。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻1：國際公開第2018/096815號

專利文獻2：德國專利申請案公開第202015106071號說明書

專利文獻3：韓國公開專利第2018-0017861號公報

非專利文獻

【0005】

非專利文獻1：第59次電池研討會 會議摘要集1H23（2018年11月27日發行）

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 上述專利文獻1中記載之載Pt之Ti₄O₇於暴露於高電位之情形時，耐久性高於以往使用之載Pt碳。但是，載Pt之Ti₄O₇之粉末狀態之導電性與載Pt碳相同，但於電極化之步驟中將粉末、樹脂以及溶劑加以混合並進行分散時，粉末被氧化，導致電極之性能降低，因此，根據發明者之研究，判明有提高粉末之耐氧化性之餘地。又，如非專利文獻1中所記載，於添加或擔載有銥之情形時，可暫時抑制碳之氧化，但於異常高電位狀態持續一定時間之情形時，無法避免因碳之氧化所導致之發電性能降低，效果並不充分。進而，專利文獻2所示之Ti₄O₇載體之粒徑為約50 nm左右（換算成比表面積為30 m²/g左右），因此粒子間之晶界電阻之影響變大，導電率為1×10⁻³ S/m左右（換算成體積電阻率為1×10¹ Ω·cm左右），就電極材料而言，導電性並不充分。另一方面，於Ti₄O₇載體之比表面積較小之情形時，於電極化時無法形成均勻之電極，又，無法均勻地擔載

Pt等貴金屬，因此，無法發揮充分之發電性能。進而，專利文獻3所示之載體雖以 Ti_4O_7 為主體，但包含鈷元素或較 Ti_4O_7 更高次之次氧化鈦即 Ti_5O_9 ，該等有作為電極材料對性能之貢獻較小之可能性，因此，認為作為電極之性能不充分。

如此，以往之材料之作為電極材料之性能均存在改善之餘地。

【0007】 本發明鑒於上述現狀，其目的在於提供一種可形成對高電位之耐性優異且具有高導電性之電極之電極材料、及使用其之電極、燃料電池。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明者對於對高電位之耐性優異，即便於製成電極之情形時亦具有高導電性之材料進行研究，發現，若使用以下材料作為電極之材料，則於電極化之步驟中即便將樹脂、溶劑加以混合並進行分散亦能夠抑制氧化，因此可獲得對高電位之耐性優異，且具有高導電性之電極，從而完成了本發明；上述材料係於次氧化鈦載體上擔載Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物而成者，且BET比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，該次氧化鈦載體於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰。

【0009】 即，本發明之電極材料之特徵在於：具有於次氧化鈦載體上擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之構造，且BET比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，該次氧化鈦載體於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰。

【0010】 上述Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之平均一次粒徑較佳為 $1\sim 20\text{ nm}$ 。

【0011】 選自上述Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬較佳為Ir及/或Ru。

【0012】 上述電極材料較佳為固體高分子型燃料電池之電極材料。

【0013】 又，本發明係一種電極，其由本發明之電極材料所構成。

【0014】 又，本發明係一種燃料電池，其特徵在於具備本發明之電極。

【0015】 又，本發明係一種水電解電池（water electrolysis cell），其由本發明之電極材料所構成。

[發明之效果]

【0016】 本發明之電極材料係可形成亦可充分耐受高電位，且具有高導電性之電極之材料。因此，除用於固體高分子型燃料電池等燃料電池、或水電解電池、太陽電池、電晶體、液晶等顯示裝置等之電極材料以外，作為抗靜電材料、熱線遮蔽材料等所使用之導電性材料極為有用。其中，尤其作為固體高分子型燃料電池之電極材料較為有用。

【圖式簡單說明】

【0017】

[圖1]係示出實施例1、比較例1～4中使用之次氧化鈦載體之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖2]係示出實施例2、4、5、6中使用之次氧化鈦載體之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖3]係示出實施例3中使用之次氧化鈦載體之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖4]係示出實施例1中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖5]係示出實施例2中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖6]係示出實施例3中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖7]係示出實施例4中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖8]係示出實施例5中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖9]係示出實施例6中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖10]係示出比較例1中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖11]係示出比較例2中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖12]係示出比較例4中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖13]係示出比較例6中獲得之粉末之電子顯微鏡照片之圖。

[圖14]係示出實施例1中獲得之粉末之X射線繞射之測定結果之圖。

[圖15]係示出實施例2中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖16]係示出實施例3中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖17]係示出實施例4中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖18]係示出實施例5中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖19]係示出實施例6中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

[圖20]係示出比較例1中獲得之粉末之粉末X射線繞射之測定結果之圖。

【實施方式】

【0018】 以下，具體地說明本發明之較佳之形態，但本發明並不僅限定於以下之記載，可於不變更本發明之要旨之範圍內適當變更後應用。

【0019】 1.電極材料

本發明之電極材料具有於次氧化鈦載體上擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之構造，且BET比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，該次氧化鈦載體於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰。再者，藉由擔載貴金屬，而使電極材料之比表面積大於次氧化鈦載體之BET比表面積。

【0020】 上述次氧化鈦載體之結晶相較佳為 Ti_4O_7 單相、 Ti_3O_5 單相、或 Ti_4O_7 與 Ti_3O_5 之混相。

本說明書中，「於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外

之峰之次氧化鈦載體」之電極材料意指「於擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之狀態下測得之X射線繞射(XRD)測定圖案中，存在 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 ，而不存在其他鈦氧化物」之電極材料，其他鈦氧化物係指銳鈦礦型、板鈦礦型或金紅石型氧化鈦、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ （n表示2或5~9之整數）所表示之化合物、及TiO。通常鈦氧化物根據其構造之不同而X射線繞射測定圖案上之峰位置各異，因此藉由利用此情況，可判定存在 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 ，而不存在其他鈦氧化物。於本發明中，利用以下之方法進行判定。

再者，於XRD測定資料整體中雜訊較多之情形時，亦可使用XRD之附屬解析軟體（例如，Rigaku公司製造之X射線繞射裝置（RINT-TTR3）附屬之粉末X射線繞射圖案綜合解析軟體JADE7J）等，實施平滑化、去除背景後進行以下之判定。

【0021】 < Ti_4O_7 >

圖案中，若於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 及 $2\theta = 20.4 \sim 21.0^\circ$ 存在峰，則判定存在 Ti_4O_7 。

< Ti_3O_5 >

圖案中，若於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 及 $2\theta = 18.6 \sim 19.2^\circ$ 存在峰，則判定存在 Ti_3O_5 。

【0022】 < $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ （n表示5~9之整數）及金紅石型氧化鈦 >

圖案中，將存在於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 之最大峰之強度設為100，若相對於此， $2\theta = 27.6 \sim 27.7^\circ$ 之強度之比為15以下，則未與其他鈦氧化物之峰及雜訊區別開來，因此判定不存在 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ （n表示5~9之整數）及金紅石型氧化鈦。

【0023】 < 銳鈦礦型及板鈦礦型氧化鈦 >

圖案中，若相對於存在於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 之最大峰之強度100，存在於 $2\theta = 25.0 \sim 25.6^\circ$ 之最大峰之強度之比為15以下，則未與其他鈦氧化物之峰及雜訊區別開來，因此判定不存在銳鈦礦型及板鈦礦型氧化鈦。

【0024】 < Ti_2O_3 >

圖案中，若相對於存在於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 之最大峰之強度100，存在於 $2\theta = 23.5 \sim 24.1^\circ$ 之最大峰之強度之比為15以下，則未與其他鈦氧化物之峰及雜訊區別開來，因此判定不存在 Ti_2O_3 。

【0025】 <TiO>

圖案中，歸屬於TiO之峰與 Ti_4O_7 或 Ti_3O_5 之峰重疊，但 $2\theta = 62.1 \sim 62.7^\circ$ 之峰強度低於 Ti_4O_7 或 Ti_3O_5 ，因此，若相對於存在於 $2\theta = 26.0 \sim 26.6^\circ$ 之最大峰之強度100，存在於 $2\theta = 62.1 \sim 62.7^\circ$ 之最大峰之強度之比為30以下，則判定不存在TiO。

【0026】 本發明之電極材料之BET比表面積為 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。藉由為此種比表面積，電極材料之觸媒活性變高，且電極性能優異。BET比表面積較佳為 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。若未達 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則有觸媒活性變低，電極性能變得不充分之可能性。另一方面，若BET比表面積大於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則載體粒子彼此之接觸電阻增加。電極材料之BET比表面積較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。電極材料之BET比表面積可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

【0027】 本發明之電極材料中之Pt及/或其氧化物之擔載量較佳為1～50重量%。藉由為此種擔載量，電極材料之電極性能變得更優異。擔載量更佳為2～30重量%，進而較佳為4～20重量%。

【0028】 本發明之電極材料中之選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之擔載量較佳為1～50重量%。藉由為此種擔載量，電極材料之電極性能變得更優異。擔載量更佳為2～30重量%，進而較佳為6～20重量%。

【0029】 於本發明之電極材料中，選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物、以及上述Pt及/或其氧化物必須擔載於同一載體，即便將擔載有選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之載體與擔載有上述Pt及/或其氧化物之載體以物理方式混合，而亦無法獲得充分之效果。

【0030】 本發明之電極材料中之選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬

及/或其氧化物之擔載量相對於Pt及/或其氧化物之擔載量之重量比較佳為0.1～10。藉由為此種比率，電極材料之電極性能變得更優異。重量比更佳為0.5～5.0，進而較佳為0.8～3.0。

【0031】 上述Pt及/或其氧化物以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之平均一次粒徑較佳為1～20 nm。若平均一次粒徑為此種範圍，則電極材料之電極性能變得更優異。平均一次粒徑更佳為2～15 nm，進而較佳為3～10 nm。

Pt及/或其氧化物以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之平均一次粒徑可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

【0032】 上述Pt及/或其氧化物以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之平均一次粒徑較佳為次氧化鈦載體之平均一次粒徑之70%以下，更佳為30%以下。

【0033】 上述次氧化鈦載體上所擔載之選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物可為該等中之任一貴金屬及/或其氧化物，貴金屬較佳為Ir及/或Ru。藉由擔載Ir及/或Ru、或者該等之氧化物，所獲得之電極材料之觸媒活性變得更高，且電極材料之電極性能變得更優異。

【0034】 上述Pt或選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬視下述製造條件而生成合金，但有進一步提高導電性、電化學特性之可能性，因此，上述貴金屬粒子之一部分或整體亦可與構成載體之鈦形成合金。

【0035】 本發明之電極材料若於次氧化鈦載體上擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物，則於不對電極性能產生影響之範圍亦可擔載其他金屬種類。

【0036】 2.電極材料之製造方法

本發明之電極材料可利用如下製造方法進行製造，該製造方法包括如下步

驟：獲得於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰之次氧化鈦載體之步驟（1）；及於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體上擔載Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之步驟（2）。

以下，依序說明步驟（1）、（2）。

【0037】 1）步驟（1）

步驟（1）只要為可提供上述次氧化鈦載體之步驟則並無特別限定，較佳為於還原環境下對包含氧化鈦及/或氫氧化鈦之原料混合物加以煅燒之步驟。若使用氧化鈦或氫氧化鈦，則電極材料製造時所含之雜質變少，而且該等可容易獲取，因此就穩定供給之方面而言優異。其中，較佳為使用金紅石型氧化鈦。藉此，能夠有效率地獲得「於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰之次氧化鈦載體上擔載有Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物，且BET比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下」之電極材料。更佳為使用比表面積為 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之金紅石型氧化鈦作為氧化鈦，藉此，能夠更有效率地獲得比表面積較大且結晶相為 Ti_4O_7 單相之次氧化鈦載體。進而較佳為使用比表面積為 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之金紅石型氧化鈦。

【0038】 上述原料混合物中亦可添加還原助劑。作為還原助劑之例，可列舉：金屬鈦、氫化鈦、硼氫化鈉等，該等均可使用。

關於還原助劑之添加量，適宜為相對於氧化鈦及/或氫氧化鈦（於使用2種以上之情形時為其合計量），以重量比計設為 $0.05\sim 0.5$ 。更佳為 $0.1\sim 0.4$ 。

【0039】 上述原料混合物可藉由利用通常之混合方法將上述成分加以混合而獲得，此時，適宜採用乾式法。即，上述原料混合物較佳為乾式混合物。藉此，能夠更有效率地獲得上述組成式所表示之次氧化鈦載體。作為上述原料混合物，尤佳為包含金紅石型氧化鈦、以及金屬鈦或氫化鈦之乾式混合物。

再者，各原料可分別使用1種或使用2種以上。

【0040】 上述原料混合物供於還原環境下之煅燒，此時，可直接對原料混合物進行煅燒，於原料混合物包含溶劑之情形時，亦可進行脫溶劑後加以煅燒。

【0041】 作為還原環境，並無特別限定，可列舉：氫氣（ H_2 ）環境、一氧化碳（ CO ）環境、氮氣（ N_2 ）環境、氫氣與一氧化碳及/或氮氣之混合氣體環境、氫氣與非活性氣體之混合氣體環境等，其中亦包含氨（ NH_3 ）環境等。其中，就可高效率地製造上述次氧化鈦載體之觀點而言，較佳為氫氣環境、或氫氣與氮氣之混合氣體環境。因此，作為步驟（1），尤佳為將包含作為原料之金紅石型氧化鈦（較佳為如上所述比表面積處於特定範圍之金紅石型氧化鈦）及還原助劑之乾式混合物於氫氣環境、或氫氣與氮氣之混合氣體環境下加以煅燒之步驟。

【0042】 煅燒可僅進行1次，亦可進行2次以上。於進行2次以上之情形時，亦較佳為任一步驟均於還原環境（較佳為氫氣環境、或氫氣與氮氣之混合氣體環境）下進行。

【0043】 煅燒溫度雖亦取決於氫之濃度等還原環境之條件，但例如較佳為設為 $500^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ 。藉此，於獲得之電極材料中能夠進一步兼顧高比表面積及高導電性。煅燒溫度之下限更佳為 $600^{\circ}C$ 以上，進而較佳為 $650^{\circ}C$ 以上，又，上限更佳為 $1050^{\circ}C$ 以下，進而較佳為 $1000^{\circ}C$ 以下。

本說明書中，煅燒溫度意指煅燒步驟中之最高極限溫度。

【0044】 又，煅燒時間、即上述煅燒溫度下之保持時間雖亦取決於氫之濃度等還原環境之條件，但例如較佳為設為5分鐘～100小時。若煅燒時間處於該範圍內，則反應更充分地進行，次氧化鈦載體之生產性優異。更佳為30分鐘～24小時，進而較佳為60分鐘～20小時，尤佳為2～15小時。再者，於煅燒結束後降溫之情形時，可混合或置換氫以外之氣體（例如氮氣）後進行。

【0045】 2）步驟（2）

步驟（2）為於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體上擔載Pt及/或其氧化物、

以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之步驟。於上述步驟（1）之後、步驟（2）之前，亦可視需要包括粉碎、水洗、分級等1種或2種以上之其他步驟。其他步驟並無特別限定。

【0046】 於步驟（2）中，Pt及/或其氧化物之擔載、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之擔載可先進行任一者，又，亦可同時擔載Pt及其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物。

以下，作為本發明之電極材料之製造方法之一例，對「於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體上先擔載Pt及/或其氧化物，其後擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物」之製造方法加以說明，將擔載Pt及/或其氧化物之步驟作為步驟（2-1），將於步驟（2-1）之後擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之步驟作為步驟（2-2）。

【0047】 上述步驟（2-1）只要於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體上擔載Pt及/或其氧化物，則擔載之方法並無特限制，較佳為使用包含步驟（1）中所得之次氧化鈦載體、Pt及/或其水溶性化合物（以下，亦統稱為Pt化合物）、以及溶劑之漿料，而擔載Pt及/或其氧化物之步驟。

又，關於上述步驟（2-2），亦只要於步驟（2-1）中獲得之擔載Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體上擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物，則擔載之方法並無特別限制，較佳為使用包含步驟（2-1）中獲得之擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體、選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其水溶性化合物（以下，亦統稱為第2貴金屬化合物）、以及溶劑之漿料，而擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之步驟。

【0048】 上述步驟（2-1）中之漿料包含上述步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體及Pt化合物，但該漿料例如較佳為藉由將上述步驟（1）中所得之次氧化鈦載體（或包含次氧化鈦載體之漿料）以及Pt化合物之溶液加以混合而獲得。藉由

使用該漿料，可更高分散地擔載Pt及/或其氧化物。

關於上述步驟（2-2）中之漿料，亦較佳為藉由將步驟（2-1）中所得之擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體（或包含擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體之漿料）、以及第2貴金屬化合物之溶液加以混合而獲得。藉由使用該漿料，可更高分散地擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物。

再者，漿料之各含有成分可分別使用1種或使用2種以上。

【0049】 於上述步驟（2-1）或步驟（2-2）中獲得漿料之方法、即混合上述成分之方法並無特別限定，例如可列舉於在容器內攪拌次氧化鈦載體（或擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體）及溶劑之狀態下添加Pt化合物（或第2貴金屬化合物）之溶液，並進行攪拌混合之方法。添加時之溫度較佳為設為40℃以下，較佳為一面攪拌混合一面加熱至特定之溫度（較佳為60～100℃，更佳為70～100℃）。混合可使用攪拌子於攪拌器中攪拌，亦可使用具備螺旋槳式、槳式等攪拌翼之攪拌機。

【0050】 作為溶劑，並無特別限定，例如可列舉：水、酸性溶劑、有機溶劑及該等之混合物。作為有機溶劑，例如可列舉：醇、丙酮、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、二噁烷等，其中，作為醇，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇等一元水溶性醇；乙二醇、甘油等二元以上之水溶性醇；等。作為溶劑，較佳為水，更佳為離子交換水。

【0051】 上述溶劑之含量並無特別限定，例如，相對於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體（或步驟（2-1）中獲得之擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體）之固形物分量（於使用2種以上之情形時為其固形物成分總量），以重量比計較佳為設為1～1000。藉此，可更簡便地獲得電極材料。更佳為5～500，進而較佳為10～300。

【0052】 又，上述步驟（2-1）或步驟（2-2）中之漿料亦可含有酸、鹼、

螯合化合物、有機分散劑、高分子分散劑等添加劑。藉由包含該等添加劑，而期待漿料所含之次氧化鈦載體（或擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體）之分散性提高。

【0053】 上述Pt化合物之溶液或第2貴金屬化合物之溶液只要為包含Pt化合物或第2貴金屬化合物之溶液則並無特別限定，例如可列舉：Pt或第2貴金屬之硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、磷酸鹽等無機鹽；Pt或第2貴金屬之乙酸鹽、草酸鹽等有機酸鹽等溶液；或者奈米尺寸之Pt或第2貴金屬等之分散溶液。其中，較佳為氯化物溶液、硝酸鹽溶液、二硝基二氨硝酸溶液、雙(乙醯丙酮)鉑（II）溶液等溶液。其中，就反應性之觀點而言，最佳為氯化物水溶液。

【0054】 上述步驟（2-1）中之Pt之溶液之使用量並無特別限定，例如，以Pt之元素換算計，相對於上述次氧化鈦載體之固形物成分總量，以重量比計較佳為設為0.01～0.5。藉此，可使Pt及/或其氧化物更微細地分散。更佳為0.01～0.4，進而較佳為0.01～0.3。

【0055】 上述步驟（2-2）中之第2貴金屬之溶液之使用量亦相同，例如，以第2貴金屬之元素換算計，相對於擔載有上述Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體之固形物成分總量，以重量比計較佳為設為0.01～0.5。藉此，可使第2貴金屬及/或其氧化物更微細地分散。更佳為0.01～0.4，進而較佳為0.01～0.3。

【0056】 於步驟（2-1）或步驟（2-2）中，亦可視需要對上述混合液進行還原處理及/或中和處理。例如，於進行還原處理之情形時，較佳為向混合液中添加還原劑，使Pt化合物或第2貴金屬化合物適度還原。於進行中和處理之情形時，較佳為向混合液中添加鹼性溶液進行。再者，於進行還原處理、表面處理及中和處理中之2種以上處理之情形時，還原劑、界面活性劑、鹼性溶液可以任意順序分別添加，亦可彙集後一併添加。

【0057】 上述還原劑並無特別限定，例如可列舉：氯化胼、胼、硼氫化鈉、

醇、氫、硫代硫酸鈉、檸檬酸、檸檬酸鈉、L-抗壞血酸、甲醛、乙烯、一氧化碳等，較佳為氯化胼。添加量並無特別限定，較佳為上述混合液所含之Pt或第2貴金屬之莫耳當量之0.1~2倍量。

【0058】 上述鹼性溶液並無特別限定，可列舉：NaOH水溶液、NH₃水溶液、碳酸鈉水溶液等，較佳為NaOH水溶液。中和步驟中之中和溫度較佳為60℃~100℃，更佳為70℃~100℃。

【0059】 於上述步驟（2-1）或步驟（2-2）中，較佳為自上述混合液（如上所述，視需要亦可為進行還原處理及/或中和處理所得者）去除水分及副產物（亦稱為副生成物）。該去除手段並無特別限定，例如較佳為藉由過濾、水洗、乾燥、加熱下之蒸發等去除水分及副產物。

此處，副生成物較佳為藉由水洗去除。若電極材料中殘存副生成物，則有於固體高分子型燃料電池之運轉中溶出至系統內等，而引起發電特性變差或系統受到損傷之虞。作為水洗之方法，只要為可將未擔載於次氧化鈦載體上之水溶性物質去除至系統外之方法，則並無特別限定，可列舉過濾水洗或傾析法等。此時，較佳為藉由進行水洗直至水洗水之電導率成為30 μS/cm以下而去除副生成物。更佳為水洗至電導率成為10 μS/cm以下。

【0060】 於上述步驟（2-1）或步驟（2-2）中，又，更適宜自上述混合液去除水分及副產物後，對其粉末進行煅燒。藉此，可使難以表現電化學特性之低結晶度之Pt或第2貴金屬或其氧化物成為適宜表現電化學特性之結晶度。結晶度只要為於XRD中，可確認到來自Pt或第2貴金屬、其等之合金、或其氧化物之峰之程度即可。於煅燒乾燥粉末之情形時，適宜為於還原環境下煅燒。還原環境如上所述，尤佳為氫氣環境。煅燒溫度並無特別限定，例如較佳為設為500~1000℃。又，煅燒時間亦無特別限定，例如，適宜設為30分鐘~24小時。藉此，可將Pt或者第2貴金屬或其氧化物與次氧化鈦載體製成適宜表現電化學特性之結

合狀態。適宜之結合狀態可藉由如下方式確認：於XRD中，相較於未在還原環境下煅燒之情形，來自Pt或者第2貴金屬或其氧化物之峰向高角度側或低角度側偏移。較佳為向高角度側偏移。

【0061】 作為上述步驟（2-1），尤佳為於對包含上述步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體及Pt化合物之混合液還原後進行過濾、乾燥，對所得之粉末進行煅燒之步驟。

上述步驟（2-2）亦同樣地，尤佳為於對包含步驟（2-1）中獲得之擔載有Pt及/或其氧化物之次氧化鈦載體及第2貴金屬化合物之混合液還原後進行過濾、乾燥，對所得之粉末進行煅燒之步驟。

【0062】 上述中，對「於步驟（1）中獲得之次氧化鈦載體上先擔載Pt及/或其氧化物，其後擔載選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物」之情形進行了說明，但於顛倒擔載之順序之情形時，只要將上述步驟（2-1）及步驟（2-2）之順序顛倒進行即可，於同時進行該等擔載之情形時，將步驟（2-1）及步驟（2-2）合併進行即可。

【0063】 3.電極、燃料電池或水電解電池

本發明之電極材料可形成對高電位之耐性較高，又，導電性亦優異之電極，因此，可適宜用於燃料電池、太陽電池、電晶體、液晶等顯示裝置之電極材料用途。其中，可適宜用於固體高分子型燃料電池（PEFC）之電極或水電解電池之用途。

又，此種使用本發明之電極材料構成之電極、或具備該電極之燃料電池亦為本發明之一，又，由本發明之電極材料所構成之水電解電池亦為本發明之一。

實施例

【0064】 為了詳細地說明本發明，以下列舉具體例，但本發明並不僅限定於該等之例。只要無特別說明，「%」意指「重量%（質量%）」。

【0065】 實施例1**(1) 次氧化鈦載體之製作**

將15.8 g之金紅石型氧化鈦（堺化學工業公司製造，商品名「STR-100N」，比表面積100 m²/g）與4.2 g之氫化鈦（TOHOTEC公司製造，商品名「氫化鈦粉TCH-450」）進行乾式混合後，放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時68分鐘升溫至710℃，於710℃保持8小時後，一面以400 ml/min流通5 vol%氫/氮，一面自然冷卻至室溫，其後歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得次氧化鈦載體1。

(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作

稱量7.0 g獲得之次氧化鈦載體1以及778 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得次氧化鈦載體漿料1。於另一燒杯中準備用31.3 g之離子交換水稀釋5.2 g之氯鉑酸水溶液（以Pt計為15.343%，田中貴金屬工業公司製造）後，添加0.2 g 氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成者（將其稱為「混合Pt水溶液1」）。

一面攪拌次氧化鈦載體漿料1，一面添加在另一燒杯中準備之36.7 g之上述混合Pt水溶液1，其後，一面加熱保持至液溫70℃一面加以攪拌混合。進而，添加31 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液，並攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得6.3 g之粉末。將6.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫，獲得載Pt之次氧化鈦粉末1。

(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作

稱量5.2 g獲得之載Pt之次氧化鈦粉末1、以及480 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得載Pt之次氧化鈦漿料1。於另一燒杯中準備「向5.2 g之

氯化銥鹽酸鹽水溶液（以Ir計為8.604%，田中貴金屬工業公司製造）添加0.2 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合Ir水溶液1」）。

一面攪拌載Pt之次氧化鈦漿料1，一面添加在另一燒杯中準備之5.4 g之上述混合Ir水溶液1，其後，一面加熱保持於液溫70℃，一面攪拌混合。進而，添加19 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液，並攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得4.7 g之粉末。將2.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫後獲得載IrPt之次氧化鈦粉末1。

（4）膜電極接合體之製作

將0.2 g獲得之載IrPt之次氧化鈦粉末1、168 μ l之20重量%Nafion溶液（Sigma-Aldrich公司製造）、120 μ l之第三丁醇（和光純藥公司製造）、24 μ l之離子交換水、以及1.4 g之2 mm ϕ ZrO₂珠粒放入螺旋管中，使用超音波洗淨機，分散150分鐘，獲得載IrPt之次氧化鈦油墨1。

將獲得之40 μ l 載IrPt之次氧化鈦油墨1滴至Teflon（註冊商標）片材，使用槽深10 μ m之棒式塗佈機塗敷後，自然乾燥，獲得載IrPt之次氧化鈦片材1。

將0.02 g之市售之50重量%Pt擔載碳（N. E. CHEMCAT公司製造）、61 μ l之20重量%Nafion溶液（Sigma-Aldrich公司製造）、179 μ l之第三丁醇（和光純藥公司製造）、89 μ l之離子交換水、以及1.6 g之2 mm ϕ ZrO₂珠粒放入螺旋管中，使用超音波洗淨機，分散150分鐘，獲得載Pt碳油墨1。

將獲得之40 μ l 載Pt碳油墨1滴至Teflon（註冊商標）片材，使用槽深100 μ m之棒式塗佈機塗敷後，自然乾燥，獲得載Pt碳片材1。

將電解質膜（Dupont公司製造，製品名NR-212）裁切成3 cm×3 cm後，將載

IrPt之次氧化鈦片材1以及載Pt碳片材1分別裁切成1 cm×1 cm，按照載IrPt之次氧化鈦片材1、電解質膜、載Pt碳片材1之順序加以重疊，使用加熱式油壓加壓機（東洋精機製作所製造，製品名MINI TEST PRESS MP-WNH）以1 MPa之設定壓力於140℃熱壓6分鐘。

其後，自載IrPt之次氧化鈦片材1、載Pt碳片材1剝離Teflon（註冊商標）片材，獲得膜電極接合體1。

【0066】 實施例2

（1）次氧化鈦載體之製作

將15.8 g之金紅石型氧化鈦（堺化學工業公司製造，商品名「STR-100N」，比表面積100 m²/g）以及4.2 g之氫化鈦（TOHOTEC公司製造，商品名「氫化鈦粉 TCH-450」）乾式混合後，放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時68分鐘升溫至710℃，於710℃保持8小時後，一面以400 ml/min流通5 vol%氫/氮，一面自然冷卻至室溫，其後歷時87分鐘升溫至1000℃，於1000℃保持6小時後，自然冷卻至室溫後獲得次氧化鈦載體2。

（2）載Pt之次氧化鈦粉末之製作

稱量7.0 g獲得之次氧化鈦載體2以及778 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得次氧化鈦載體漿料2。於另一燒杯中準備「用31.3 g之離子交換水稀釋5.2 g之氯鉑酸水溶液（以Pt計為15.343%，田中貴金屬工業公司製造）後，添加0.2 g之氯化胼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合Pt水溶液2」）。

一面攪拌次氧化鈦載體漿料2，一面添加18.4 g上述混合Pt水溶液2，其後，一面加熱保持於液溫70℃一面攪拌混合。進而，添加15.5 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液，並攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得6.3 g之粉末。將6.0 g獲得之粉末放入

氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900°C，於900°C保持3小時後，自然冷卻至室溫，獲得載Pt之次氧化鈦粉末2。

(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作

稱量5.2 g獲得之載Pt之次氧化鈦粉末2以及480 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得載Pt之次氧化鈦漿料2。於另一燒杯中準備「向5.2 g之氯化銱鹽酸鹽水溶液（以Ir計為8.604%，田中貴金屬工業公司製造）添加0.2 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合Ir水溶液2」）。

一面攪拌載Pt之次氧化鈦漿料2，一面添加在另一燒杯中準備之5.4 g之上述混合Ir水溶液2，其後，一面加熱保持於液溫70°C，一面攪拌混合。進而，添加19 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液，並攪拌混合，加熱至液溫70°C並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得4.7 g之粉末。將2.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900°C，於900°C保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得載IrPt之次氧化鈦粉末2。

其後，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體2。

【0067】 實施例3

將實施例2中之「(1) 次氧化鈦載體之製造」於1000°C之保持時間自6小時變更為3小時，獲得次氧化鈦載體3，並且將「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」之添加至載Pt之次氧化鈦漿料2中之混合Ir水溶液2之量、及1.0 N之氫氧化鈉水溶液之量設為一半，除此以外，與實施例2同樣地進行，獲得載IrPt之次氧化鈦粉末3。又，使用獲得之載IrPt之次氧化鈦粉末3，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體3。

【0068】 實施例4

將實施例2中之「(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作」及「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」之內容如下所示進行變更，除此以外，與實施例2同樣地進行，獲得載IrPt之次氧化鈦粉末4。又，使用獲得之載IrPt之次氧化鈦粉末4，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體4。

(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作

稱量7.0 g獲得之次氧化鈦載體2、以及778 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得次氧化鈦載體漿料2。於另一燒杯中準備用31.3 g之離子交換水稀釋5.2 g之氯鉑酸水溶液（以Pt計為15.343%，田中貴金屬工業公司製造）後，添加0.2 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成者（將其稱為「混合Pt水溶液4」）。

一面攪拌次氧化鈦載體漿料2，一面添加36.7 g上述混合Pt水溶液4，其後，一面加熱保持於液溫70℃一面攪拌混合。進而，添加31 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液，並攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得6.3 g之粉末。將6.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得載Pt之次氧化鈦粉末4。

(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作

稱量3.0 g獲得之載Pt之次氧化鈦粉末4以及530 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得載Pt之次氧化鈦漿料4。於另一燒杯中準備「向3.3 g之氯化銱鹽酸鹽水溶液（Ir為8.604%，田中貴金屬工業公司製造）添加0.1 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合Ir水溶液4」）。

一面攪拌載Pt之次氧化鈦漿料4，一面添加在另一燒杯中準備之3.4 g之上述混合Ir水溶液，其後，一面加熱保持於液溫70°C，一面攪拌混合。進而，添加12 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液並加以攪拌混合，加熱至液溫70°C並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得2.2 g之粉末4。將2.0 g獲得之粉末4放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時97分鐘升溫至1000°C，於1000°C保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得載IrPt之次氧化鈦粉末4。

其後，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體4。

【0069】 實施例5

將實施例4中之「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」之內容變更為以下之「(3) 載RuPt之次氧化鈦粉末之製作」之內容，除此以外，與實施例4同樣地進行，獲得載RuPt之次氧化鈦粉末5。又，使用獲得之載RuPt之次氧化鈦粉末5，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體5。

(3) 載RuPt之次氧化鈦粉末之製作

稱量1.5 g獲得之載Pt之次氧化鈦粉末4以及260 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得載Pt之次氧化鈦漿料5。於另一燒杯中準備「向1.28 g之氯化鈦水溶液（以Ru計為8.455%，田中貴金屬工業公司製造）添加0.1 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合Ru水溶液5」）。

一面攪拌載Pt之次氧化鈦漿料5，一面添加在另一燒杯中準備之1.38 g之上述混合Ru水溶液，其後，一面加熱保持於液溫70°C，一面攪拌混合。進而，添加6 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液並加以攪拌混合，加熱至液溫70°C並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得1.3 g之粉末。將1.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通

100 vol% 氫，一面歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得載RuPt之次氧化鈦粉末5。

其後，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體5。

【0070】 實施例6

將實施例3中之「(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作」之添加至次氧化鈦載體漿料2中之混合Pt水溶液2之量、以及1.0 N之氫氧化鈉水溶液之量設為3倍，將「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」之添加至載Pt之次氧化鈦漿料2中之混合Ir水溶液2之量、以及1.0 N之氫氧化鈉水溶液之量設為4倍，除此以外，與實施例3同樣地進行，獲得載IrPt之次氧化鈦粉末。進而，使用獲得之載IrPt之次氧化鈦粉末代替實施例5中之載Pt之次氧化鈦粉末4，並且將添加至載IrPt之次氧化鈦漿料中之混合Ru水溶液之量、及1.0 N之氫氧化鈉水溶液之量設為一半，除此以外，與實施例5同樣地進行，獲得載RuIrPt之次氧化鈦粉末。

其後，與實施例1同樣地獲得膜電極接合體6。

【0071】 比較例1

將實施例1「(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作」中獲得之載Pt之次氧化鈦粉末1設為比較粉末1，利用與實施例1(4)「膜電極接合體之製作」同樣之方法獲得比較膜電極接合體1。

【0072】 比較例2

將實施例1之「(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作」之內容如下所示進行變更，且未進行「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」，除此以外，與實施例1同樣地進行，而獲得比較粉末2。又，使用獲得之比較粉末2，與實施例1同樣地獲得比較膜電極接合體2。

(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作

稱量7.8 g獲得之次氧化鈦載體以及980 g之離子交換水並置於燒杯中，進行

攪拌混合，獲得次氧化鈦載體漿料。於另一燒杯中準備「用76.4 g之離子交換水稀釋12.7 g之氯鉑酸水溶液（以鉑計為15.343%，田中貴金屬工業公司製造）後，添加0.5 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合水溶液」）。

一面攪拌次氧化鈦載體漿料，一面添加89.6 g上述混合水溶液，其後，一面加熱保持於液溫70℃，一面攪拌混合。進而，添加76 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液並加以攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得7.0 g之粉末。將4.0 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時87分鐘升溫至900℃，於900℃保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得比較粉末2。

【0073】 比較例3

將比較例1中獲得之載Pt之次氧化鈦之比較粉末1與對於實施例1中記載之「(1) 次氧化鈦載體之製作」所得之次氧化鈦載體，利用「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」中記載之方法擔載有Ir之載Ir之次氧化鈦粉末以重量比55：45進行物理混合，獲得比較粉末3。又，使用獲得之比較粉末3，與實施例1同樣地獲得比較膜電極接合體3。

【0074】 比較例4

獲得如下比較粉末4，其係對於比較例1之「(1) 次氧化鈦載體之製作」中獲得之次氧化鈦載體，利用實施例1中記載之「(3) 載IrPt之次氧化鈦粉末之製作」中記載之方法擔載有Ir之載Ir之次氧化鈦粉末。又，使用獲得之比較粉末4，與實施例1同樣地獲得比較膜電極接合體4。

【0075】 比較例5

將比較例1之「(2) 載Pt之次氧化鈦粉末之製作」中之900℃之加熱溫度變更為1000℃，除此以外，與比較例1同樣地進行，藉此獲得載Pt之次氧化鈦粉末，

將載Pt之次氧化鈦粉末與銱黑（Alfa Aesar公司製造）以重量比88：12進行物理混合，獲得比較粉末5。又，使用獲得之比較粉末5，與實施例1同樣地獲得比較膜電極接合體5。

【0076】 比較例6

（1）次氧化鈦載體之製作

將40.0 g之銳鈦礦型氧化鈦（堺化學工業公司製造，商品名「CS-41L」，比表面積50 m²/g）以及10.0 g之氫化鈦（TOHOTEC公司製造，商品名「氫化鈦粉TCH-450」）乾式混合後，放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時77分鐘升溫至800℃，於800℃保持8小時後，自然冷卻至室溫，獲得次氧化鈦載體。

（2）載Pt之次氧化鈦粉末之製作

稱量2.0 g獲得之次氧化鈦載體以及480 g之離子交換水並置於燒杯中，進行攪拌混合，獲得次氧化鈦載體漿料。於另一燒杯中準備「用38.6 g之離子交換水稀釋6.4 g之氯鉑酸水溶液（以鉑計為15.343%，田中貴金屬工業公司製造）後，添加0.3 g之氯化肼（東京化成工業公司製造，商品名「Hydrazine Dihydrochloride」），並攪拌混合而成」者（將其稱為「混合水溶液」）。

一面攪拌次氧化鈦載體漿料，一面添加在另一燒杯中準備之45.3 g之上述混合水溶液，其後，一面加熱保持於液溫70℃，一面攪拌混合。進而，添加38 g之1.0 N之氫氧化鈉水溶液加以攪拌混合，加熱至液溫70℃並保持1小時後，依據一般的方法，進行過濾、水洗、乾燥而使水分全部蒸發，獲得1.8 g之粉末。將1.5 g獲得之粉末放入氧化鋁瓷舟中，一面於環境煅燒爐中以400 ml/min流通100 vol%氫，一面歷時77分鐘升溫至800℃，於800℃保持3小時後，自然冷卻至室溫而獲得比較粉末6。

又，使用獲得之比較粉末6，與實施例1同樣地獲得比較膜電極接合體6。

【0077】 各種測定

對於實施例1～6、比較例1～6中獲得之粉末，進行以下之各種測定。將X射線繞射圖案示於圖1～3及圖14～20，將電子顯微鏡照片示於圖4～13。將其他各種測定結果示於表1。

<比表面積（BET-SSA）>

依據JIS Z8830（2013年）之規定，將試樣於氮氣環境中、200℃熱處理60分鐘後，使用比表面積測定裝置（MOUNTECH公司製造，商品名「Macorb HM-1220」），測定比表面積（BET-SSA）。

<載Pt量、載Ir量、載Ru量>

使用掃描式螢光X射線分析裝置ZSX PrimusII（Rigaku公司製造），測定試樣中之Pt含量、Ir含量，算出載Pt量、載Ir量、載Ru量。

<擔載之Pt、Ir、Ru之平均一次粒徑>

首先，於穿透式電子顯微鏡照片（亦稱為TEM影像或TEM照片）中，用規尺等計測Pt、Ir、Ru粒子之長徑與短徑，該長徑與短徑之平均值除以攝影倍率，藉此求出一次粒徑。進而，隨機抽選80個TEM影像中之Pt、Ir、Ru粒子，利用上述方法計測所有粒子之一次粒徑，將計測值中最大值設為最大一次粒徑，將計測值中最小值設為最小一次粒徑，將計測值取平均，藉此求出平均一次粒徑。再者，TEM影像之攝影倍率可為任意倍率，但較佳之範圍為20,000倍至500,000倍。再者，Pt、Ir、Ru於TEM影像中無法互相區分，因此作為所有貴金屬之平均粒徑而測定。

【0078】 <電子顯微鏡照片觀察>

使用場發射型穿透式電子顯微鏡JEM-2100F（日本電子公司製造），實施觀察。

<X射線繞射圖案（XRD測定）>

下述條件下，使用X射線繞射裝置（ Rigaku 公司製造，商品名「 RINT-TTR3 ）」，測定粉末X射線繞射圖案。

X射線源：Cu-Kα射線

測定範圍：2θ＝10～70°

掃描速度：5°/min

電壓：50 kV

電流：300 mA

【0079】 <體積電阻率（亦稱為體積電阻係數）>

粉末之體積電阻率之測定使用Mitsubishi Chemical Analytech公司製造之粉體電阻測定系統MCP-PD51型。粉體電阻測定系統係由利用油壓之粉體加壓部、四探針探測器、以及高電阻測定裝置（ Mitsubishi Chemical Analytech公司製造之 Loresta GX MCP-T700 ）所構成。

根據以下之順序，求出體積電阻率（Ω・cm）之值。

- 1）向底面具備四探針探測器之加壓冶具（直徑20 mm）投入樣品粉末，設置於粉體電阻測定系統之加壓部。利用纜線連接探測器與高電阻測定裝置。
- 2）使用手壓，加壓至20 kN。用數位游標卡尺測定粉體厚度，用高電阻測定裝置測定電阻值。
- 3）根據粉體之底面積、厚度、電阻值，基於下述算式求出體積電阻係數（Ω・cm）。

【0080】

體積電阻係數（Ω・cm） =
$$\frac{\text{測定電阻值（}\Omega\text{）} \times \text{粉體面積（cm}^2\text{）}}{\text{粉體之厚度（cm）}}$$
 (算式1)

【0081】 <表面電阻率測定>

片材之表面電阻之測定使用Mitsubishi Chemical Analytech公司製造之粉體電阻測定系統MCP-PD51型。將片材裁切成1 cm×2 cm，於粉體電阻測定系統

MCP-PD51型將樣品尺寸設定為1 cm×2 cm，將四探針探測器與片材直接接觸，求出表面電阻率（ $\Omega/\text{sq.}$ ）之值。

【0082】 <膜電極接合體 發電試驗>

將使用實施例、比較例粉末之電極設為陽極側，將Pt單位面積重量0.2 mgPt/cm²載Pt碳電極設為陰極側，將膜電極接合體組裝至單電池（MICLAB公司製造，電極面積1 cm×1 cm，鍍10 μmAu 之Cu分隔件 直線流路規格），使用PEFC單電池評價裝置（TOYO-TECHNICA公司製造），設定為電池溫度80℃、陽極側75℃加濕100%H₂ 500 ml/min，陰極側75℃加濕100%O₂ 500 ml/min，自開路電壓掃描至0.2 V，測定1.0 A/cm²時間點之電壓與電池電阻。

<膜電極接合體 耐久試驗1>

實施發電試驗1後，將開路電壓每3秒切換0.6 V，將其作為1次循環，反覆進行1000次循環，再次進行發電試驗，測定1.0 A/cm²時間點之電壓。

<膜電極接合體 耐久試驗2>

實施發電試驗1後，將單電池翻轉，設定為電池溫度80℃、陽極側75℃加濕100%H₂ 500 ml/min、陰極側75℃加濕100%N₂ 500 ml/min，施加4小時1.7 V後，將單電池翻轉，再次進行發電試驗，測定0.5 A/cm²時間點之電壓。

<水電解試驗>

將使用實施例、比較例粉末之電極設為陰極側，將Pt單位面積重量0.2 mgPt/cm²載Pt碳電極設為陽極側，將膜電極接合體組裝至單電池（MICLAB公司製造，電極面積1 cm×1 cm，鍍10 μmAu 之Cu分隔件 直線流路規格），使用PEFC單電池評價裝置（TOYO-TECHNICA公司製造），設定為電池溫度80℃、陽極側75℃加濕100%N₂ 500 ml/min、陰極側75℃加濕100%N₂ 500 ml/min，自1.0 V掃描至2.0 V，測定0.1 mA/cm²時間點之電壓。

【0083】 [表1]

		樣品	載體	觸媒粉末								觸媒片材	MEA (燃料電池陽極)				MEA (水電解電池陽極)
			BET-SSA [m ² /g]	載 Pt 量 [重量%]	載 Ir 量 [重量%]	載 Ru 量 [重量%]	Ir/Pt	Ru/Pt	擔載貴金屬平均一次粒徑 [nm]	BET-SSA [m ² /g]	體積電阻率 [Ω・cm]	表面電阻率 [Ω/sq.]	發電試驗		耐久試驗 1	耐久試驗 2	水電解試驗
													電壓 (1.0 A/cm ²) [V]	電池電阻 (1.0 A/cm ²) [V]	OCV⇔0.6 V ×1000 後電壓 (1.0 A/cm ²) [V]	1.7V 4hr 後電壓 (0.5 A/cm ²) [V]	電壓 (0.1 mA/cm ²) [V]
實施例	1	11.7 wt%Ir/7.3 wt%Pt/Ti ₄ O ₇	10.9	7.3	11.7	0.0	1.6	-	6.7	12.4	2.0E−02	8.3E+02	0.64	87	0.61	0.70	1.21
	2	8.1 wt%Ir/4.2 wt%Pt/ (Ti ₃ O ₅ +Ti ₄ O ₇)	8.0	4.2	8.1	0.0	2.0	-	6.1	10.7	1.6E−02	8.2E+03	0.67	78	0.65	0.68	1.30
	3	3.9 wt%Ir/4.3 wt%Pt/Ti ₄ O ₇	9.5	4.3	3.9	0.0	0.9	-	4.6	11.4	3.7E−02	1.5E+04	0.61	103	0.57	0.52	1.28
	4	6.9 wt%Ir/7.6 wt%Pt/Ti ₃ O ₅	8.0	7.6	6.9	0.0	0.9	-	6.9	7.7	1.2E−02	3.3E+03	0.66	88	0.64	0.71	1.31
	5	11.7 wt%Ru/8.1 wt%Pt/ (Ti ₃ O ₅ +Ti ₄ O ₇)	8.0	8.1	0.0	11.7	-	1.4	6.3	9.9	1.3E−02	1.6E+03	0.66	86	0.64	0.68	1.33
	6	4.4 wt%Ru/12.8 wt%Ir/10.0 wt%Pt/Ti ₄ O ₇	8.0	10.0	12.8	4.4	1.3	0.4	7.9	7.8	1.3E−02	1.2E+03	0.66	99	0.65	0.70	1.26
比較例	1	9.2 wt%Pt/Ti ₄ O ₇	10.9	9.2	0.0	0.0	-	-	4.6	14.2	4.7E−02	3.3E+04	0.61	109	0.54	0.40	1.45
	2	19.2 wtPt/Ti ₄ O ₇	10.9	19.2	0.0	0.0	-	-	5.3	13.4	2.8E−02	8.7E+03	0.62	98	0.58	-	-
	3	9.1 wt%Pt/Ti ₄ O ₇ +8.6 wt%Ir/Ti ₄ O ₇ (55：45 混合)	10.9	4.1	4.8	0.0	1.2	-	-	12.6	3.4E−02	2.9E+03	0.60	92	0.54	-	-
	4	9.9 wt%Ir/Ti ₄ O ₇	10.9	0.0	9.9	0.0	-	-	3.5	14.6	4.2E−02	4.3E+04	0.61	97	0.56	0.51	1.21
	5	9.3 wt%/Pt/Ti ₄ O ₇ +Ir 黑 (88：12 混合)	-	8.2	10.3	0.0	1.3	-	-	-	-	4.7E+03	0.63	107	0.62	0.58	1.25
	6	30.9 wt%Pt/Ti ₄ O ₇	27.2	30.9	0.0	0.0	-	-	3.8	23.1	1.7E+01	-	-	-	-	-	-

【0084】 根據圖1～3所示之XRD測定結果，確認到實施例1～5中使用之次氧化鈦載體未確認到來自 Ti_4O_7 、 Ti_3O_5 之峰以外之峰。

如表1所示，此種次氧化鈦載體上擔載有Pt及Ir之實施例1、2、4之粉末、以及此種次氧化鈦載體上擔載有Pt及Ru之實施例5之粉末與僅擔載Pt之比較例1、2之粉末、僅擔載有Ir之比較例4之粉末相比較，於製成片材之情形時確認到表面電阻率較低，故認為電極化步驟中之氧化得到抑制。又，次氧化鈦載體上擔載有Pt及Ir之實施例1、2、4之粉末、及次氧化鈦載體上擔載有Pt及Ru之實施例5之粉末與僅擔載Pt之比較例1、2之粉末、將載Pt之次氧化鈦及載Ir之次氧化鈦物理混合而成之比較例3之粉末、僅擔載Ir之比較例4之粉末、將載Pt之次氧化鈦與鈇黑物理混合而成之比較例5之粉末相比，於構成燃料電池單元之情形時電壓較高，且電池電阻較低，因此可知次氧化鈦載體上擔載有Pt及Ir或Ru具有技術性意義。

又，確認到，實施例1、2、4之粉末與比較例之粉末相比，將開路電壓與0.6 V切換1000次之試驗（耐久試驗1）下之電壓、施加4小時1.7 V之試驗（耐久試驗2）下之電壓均較高，通常電壓下之耐久性及對高電位之耐久性均較優異。

確認到，實施例3之粉末相對於實施例1，合計載Pt量及載Ir量之總貴金屬擔載量為一半以下，但相較於僅擔載Pt，且總貴金屬擔載量稍多於實施例3之比較例1而言，表面電阻率較低，於構成燃料電池單元之情形時將開路電壓與0.6 V切換1000次之試驗（耐久試驗1）下之電壓、及施加4小時1.7 V之試驗（耐久試驗2）下之電壓均較高，通常電壓下之耐久性及對高電位之耐久性均較優異。

進而亦確認到，使用實施例1～5之粉末構成之水電解電池相較於使用僅擔載Pt之比較例1之粉末所構成之水電解電池，可以更低之電壓驅動，且實施例1～5之粉末為水電解活性優異之粉末。

再者，使用市售之50重量%Pt擔載碳（N. E. CHEMCAT公司製造）之粉末，

與實施例同樣地製作燃料電池陽極，測定施加4小時1.7 V後之電壓，結果為0.37 V，製作水電解電池陽極並測定電壓，結果為1.56 V。根據該結果亦確認到，本發明之電極材料作為燃料電池或水電解電池之材料較以往使用之碳系電極材料具有對高電位之耐久性或水電解活性優異之性能。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電極材料，具有於次氧化鈦載體上擔載有

Pt及/或其氧化物、以及

選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之構造，且

BET比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，

該次氧化鈦載體於粉末X射線繞射中未確認到來自 Ti_4O_7 及/或 Ti_3O_5 之峰以外之峰。

【請求項2】如請求項1之電極材料，其中，上述Pt及/或其氧化物、以及選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬及/或其氧化物之平均一次粒徑為 $1\sim 20\text{ nm}$ 。

【請求項3】如請求項1或2之電極材料，其中，上述選自Ir、Ru、Rh、Pd中之至少1種貴金屬為Ir及/或Ru。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之電極材料，其為固體高分子型燃料電池之電極材料。

【請求項5】一種電極，其由請求項1至4中任一項之電極材料所構成。

【請求項6】一種燃料電池，其具備請求項5之電極。

【請求項7】一種水電解電池（water electrolysis cell），其由請求項1至4中任一項之電極材料所構成。

【發明圖式】

實施例1、比較例1~4載體

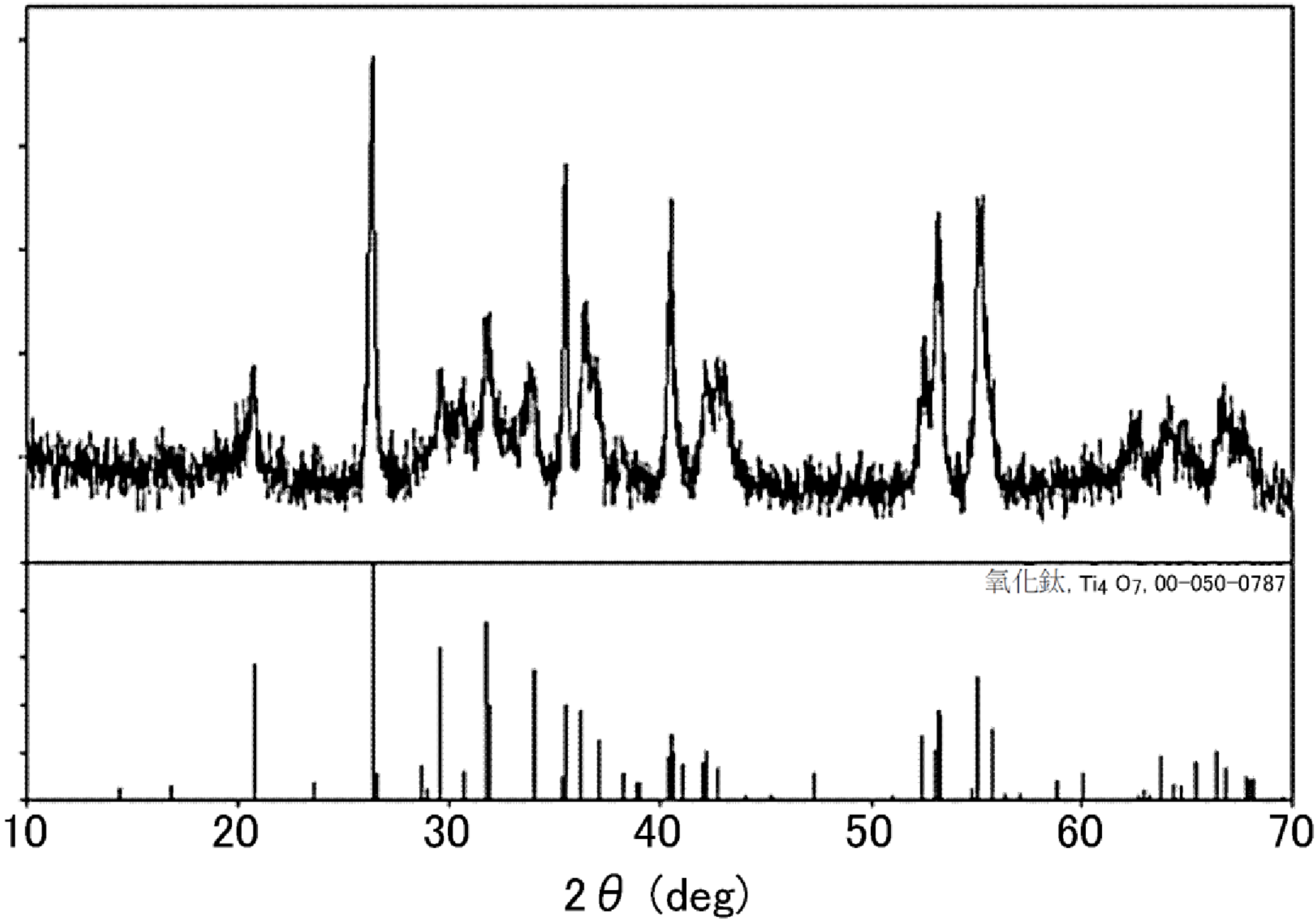


圖1

實施例2、4、5、6載體

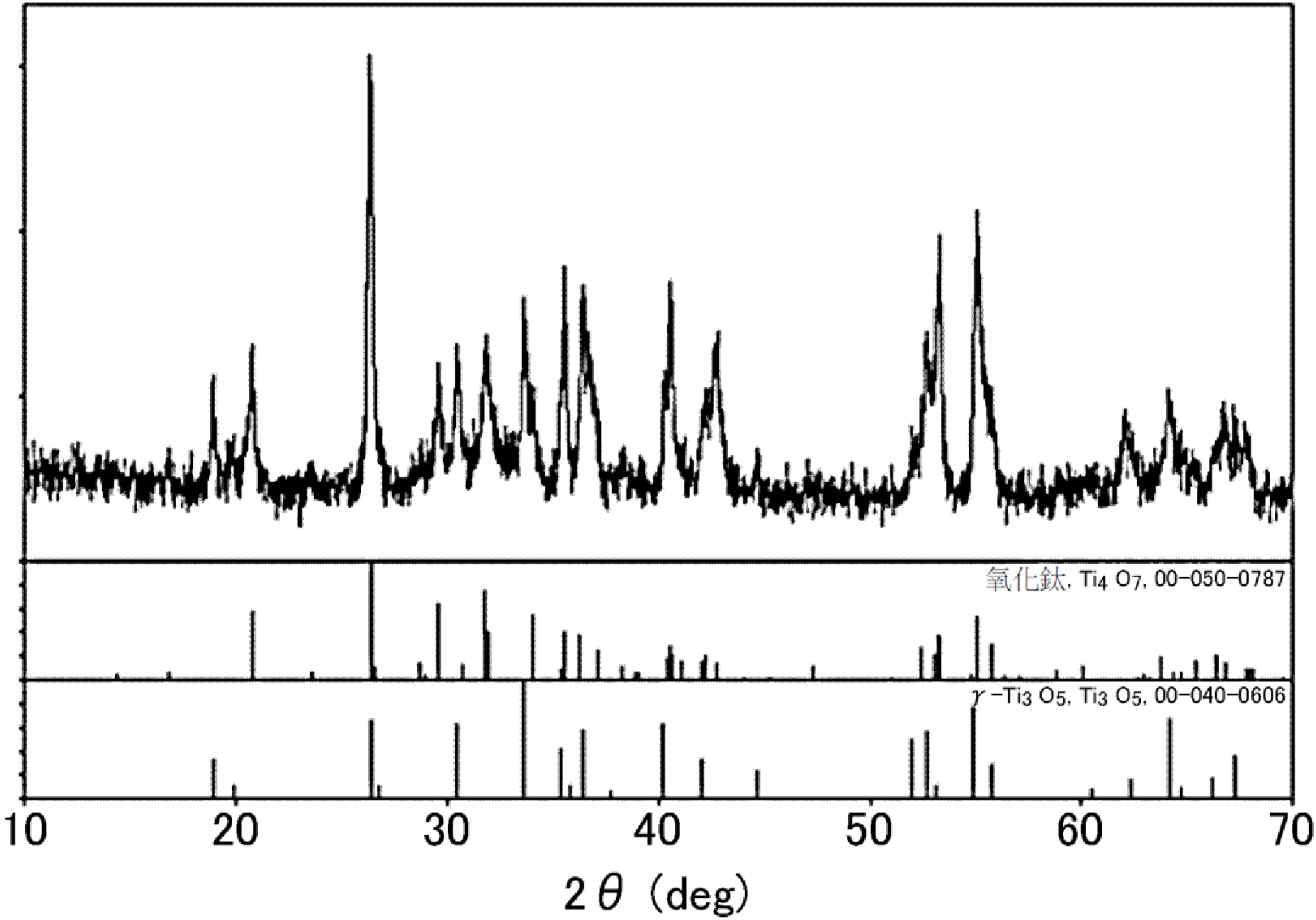


圖2

實施例3載體

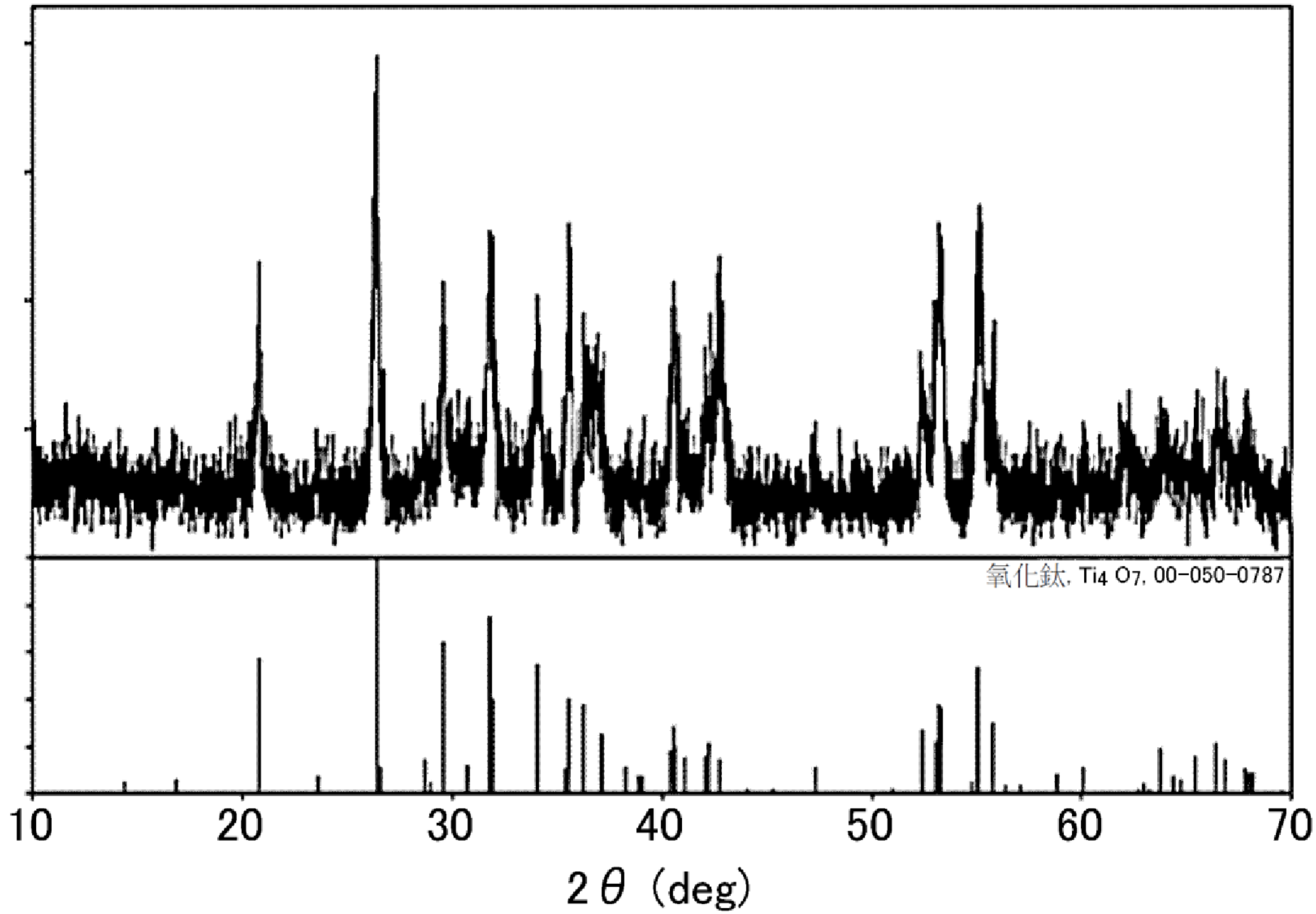
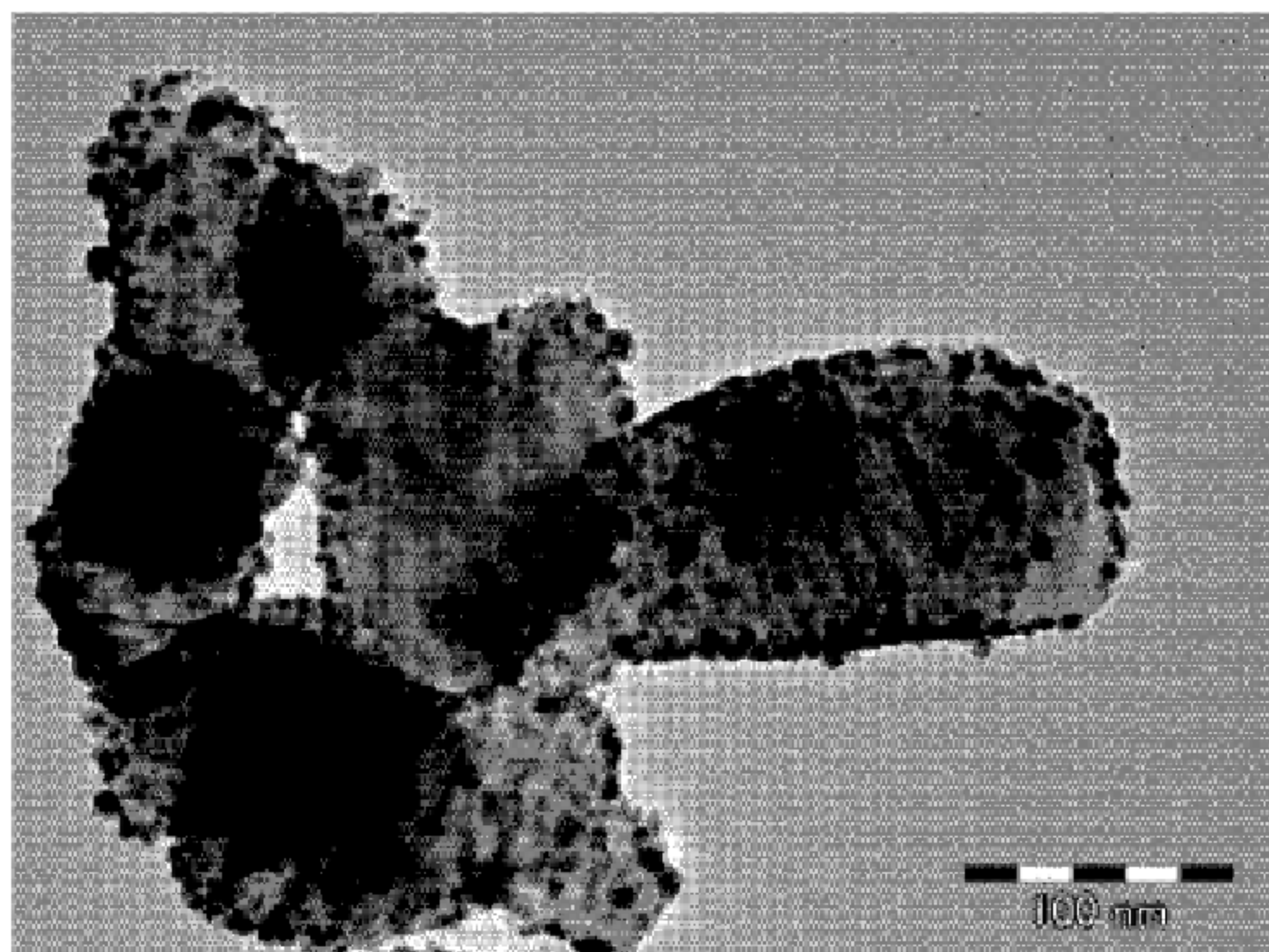
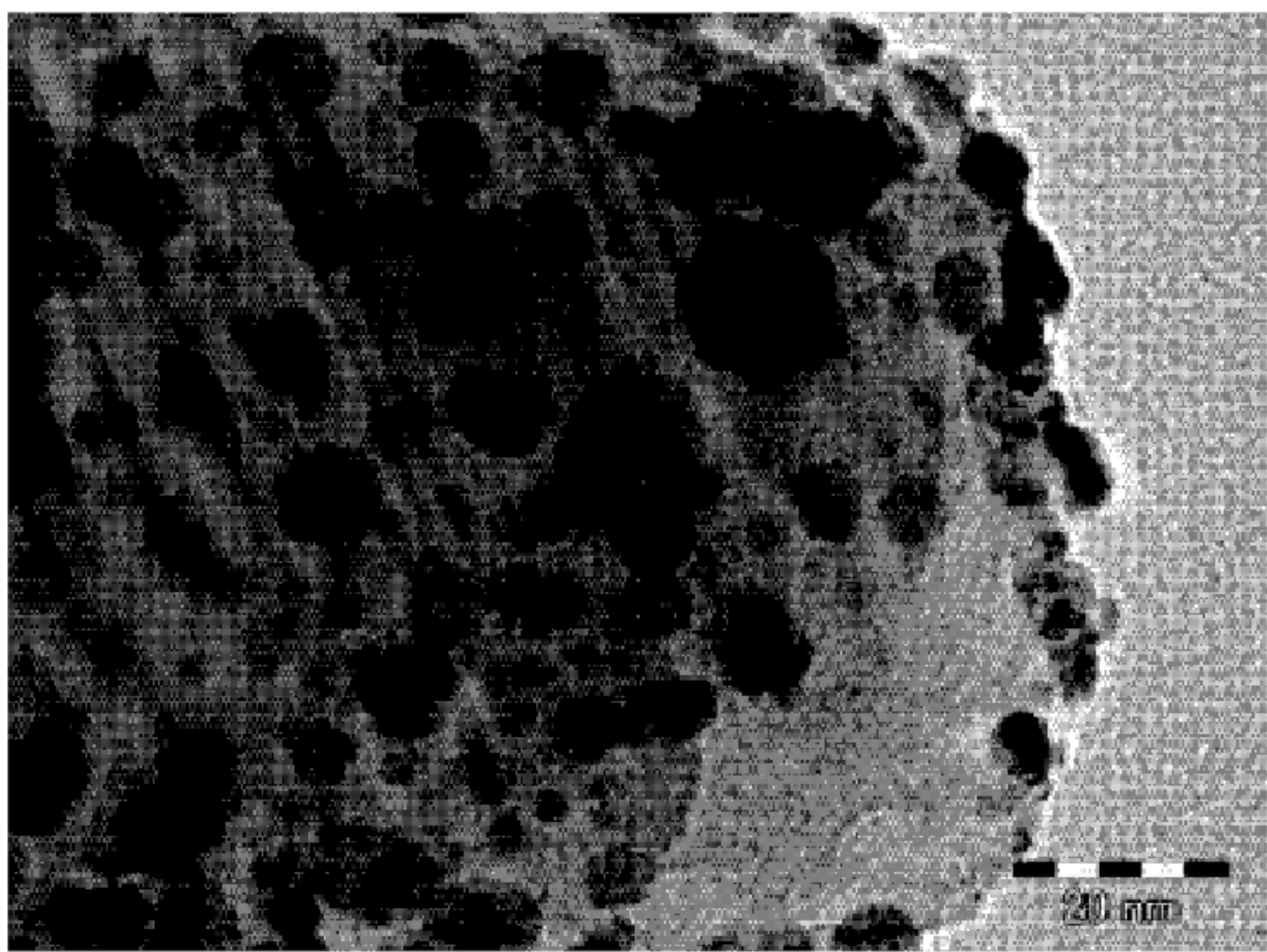


圖3

實施例1



50,000倍



200,000倍

圖4

實施例2

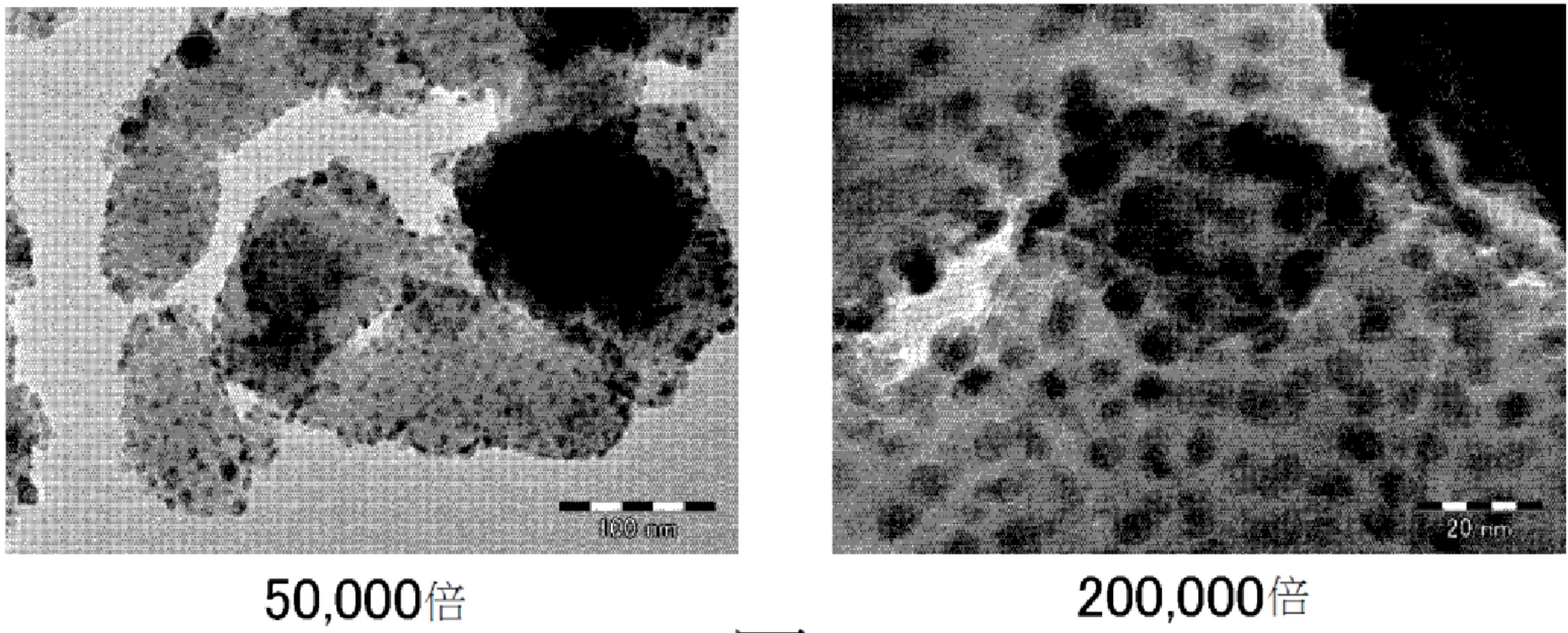


圖5
實施例3

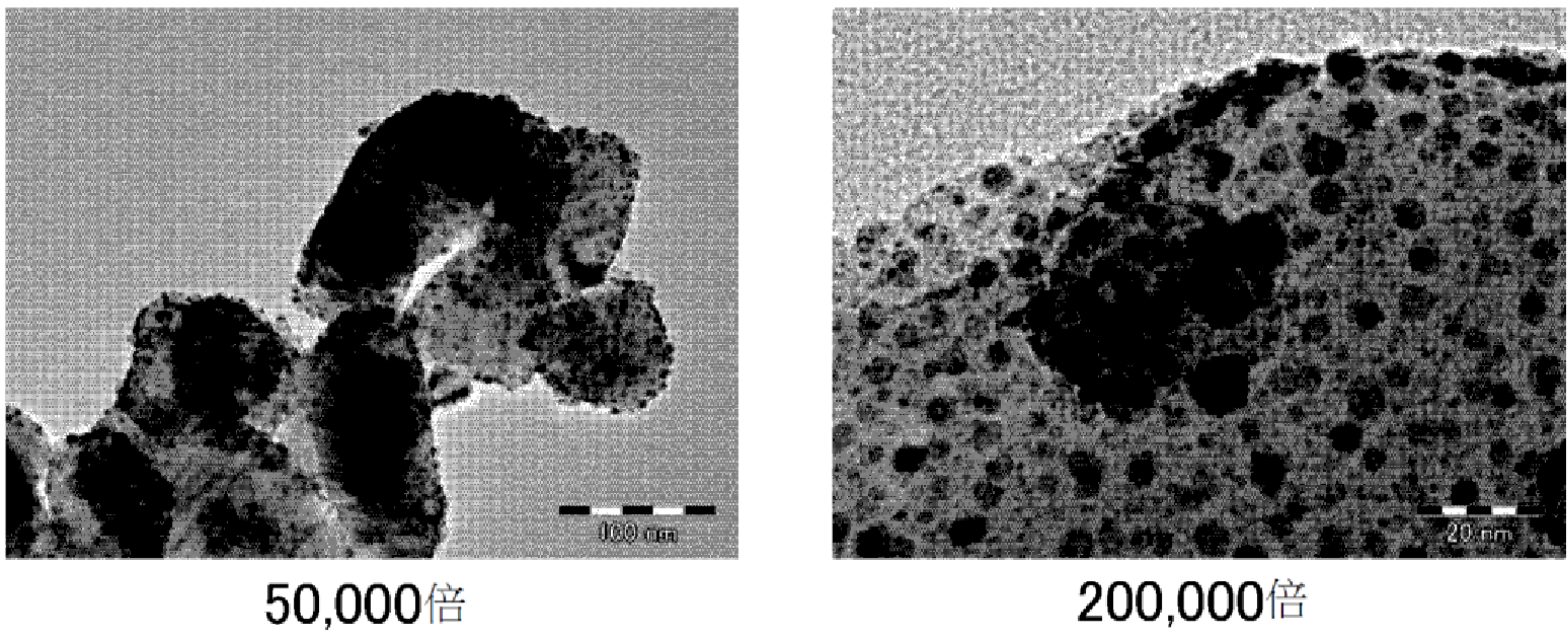


圖6
實施例4

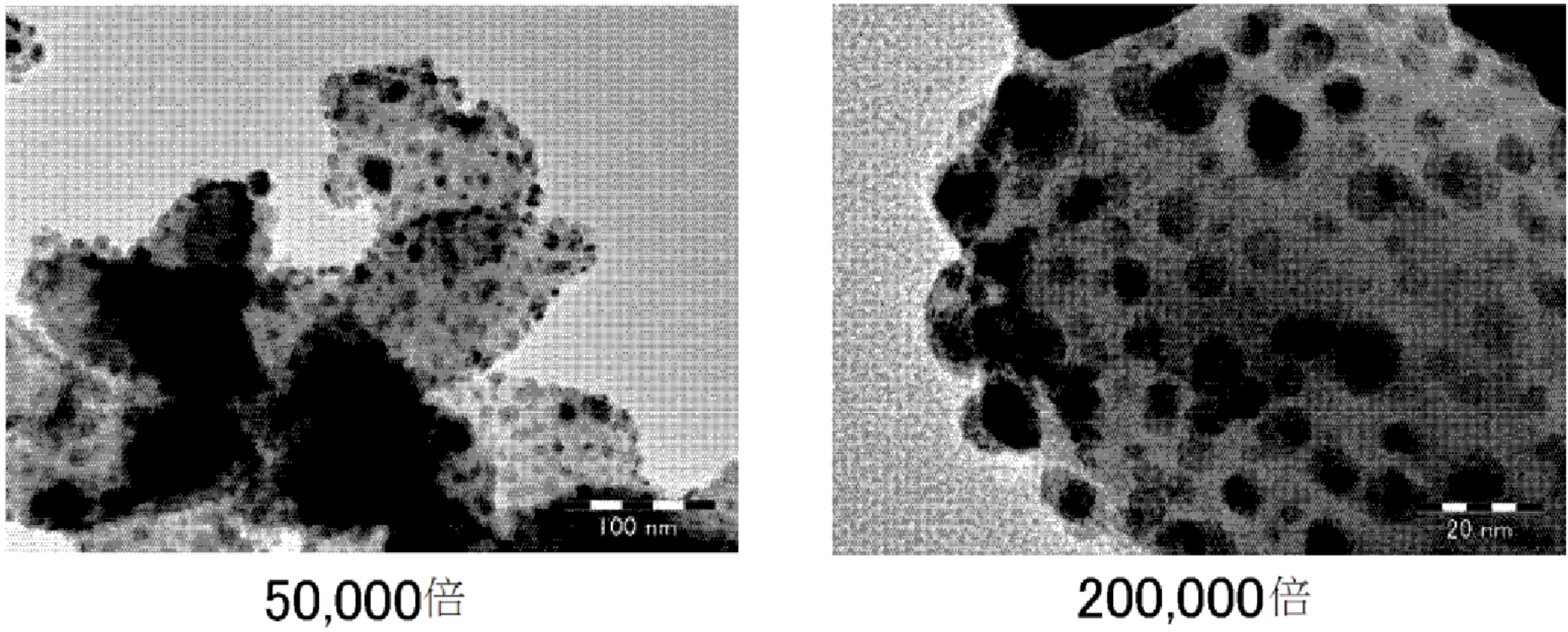


圖7

實施例5

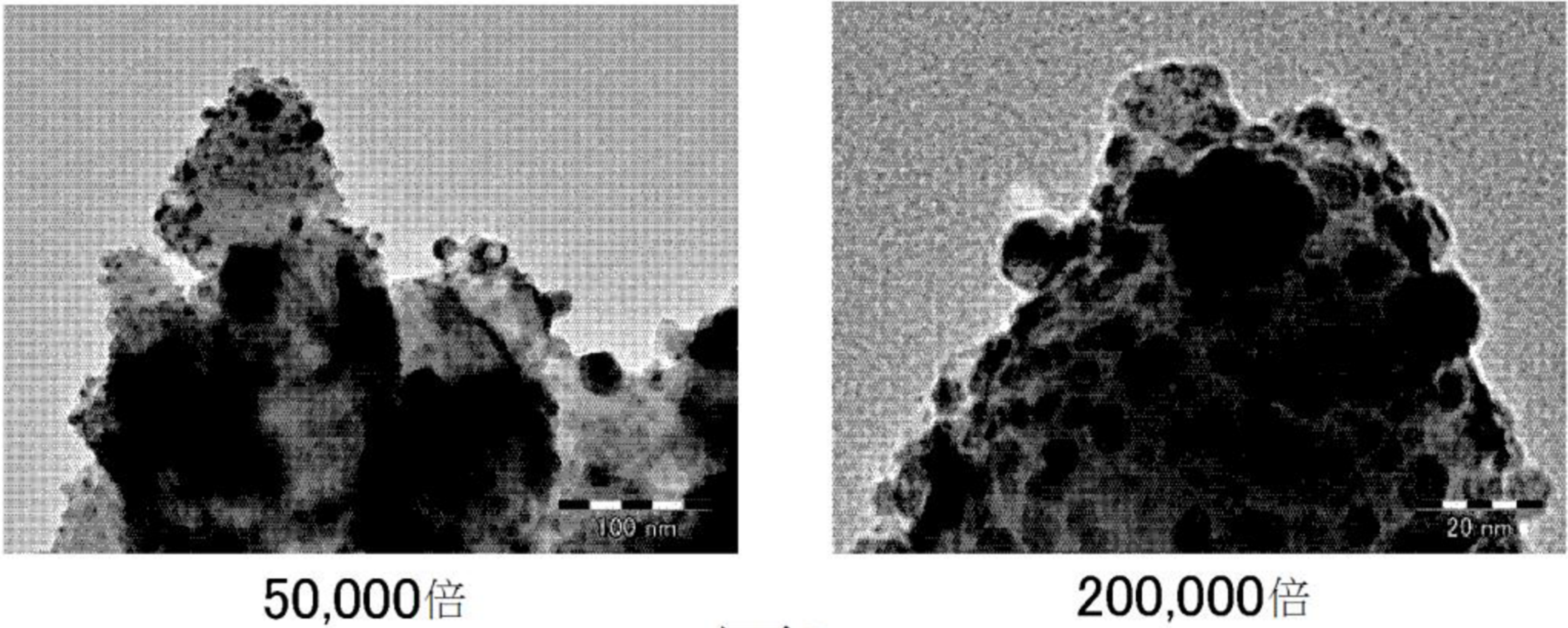


圖8

實施例6

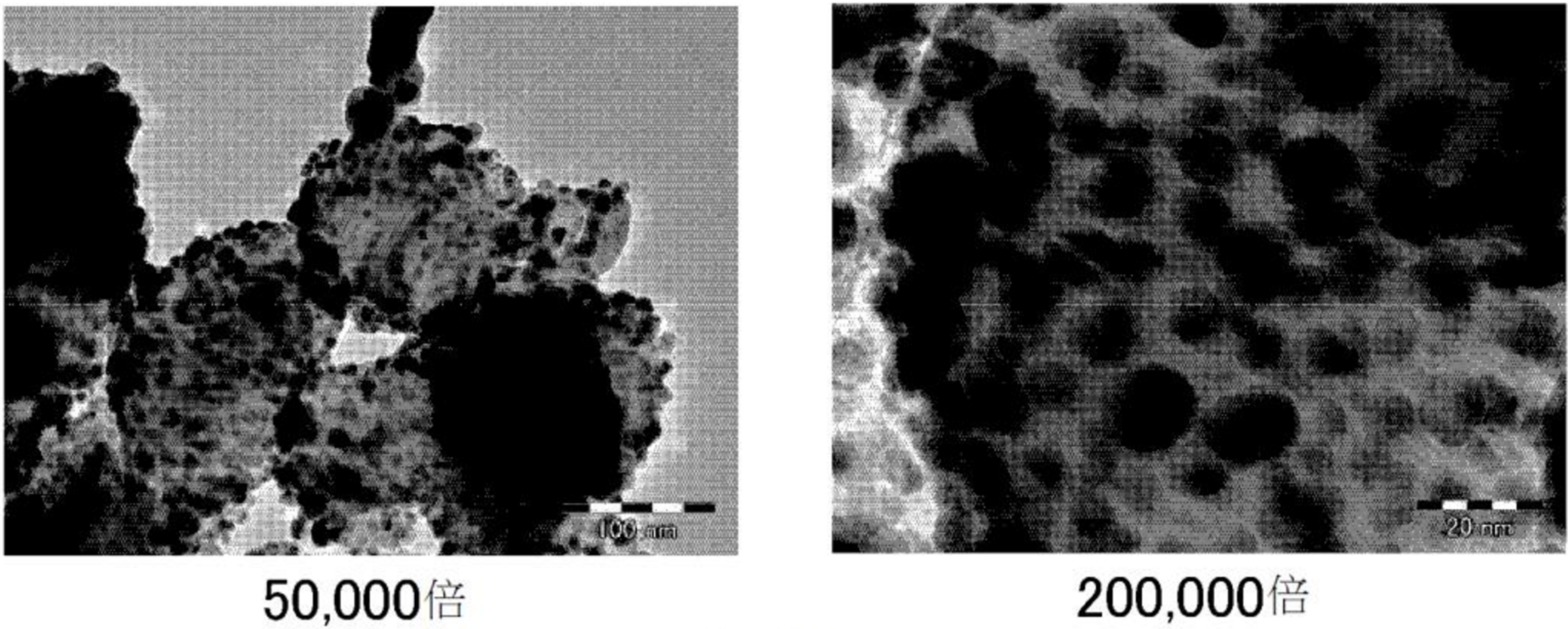


圖9

比較例1

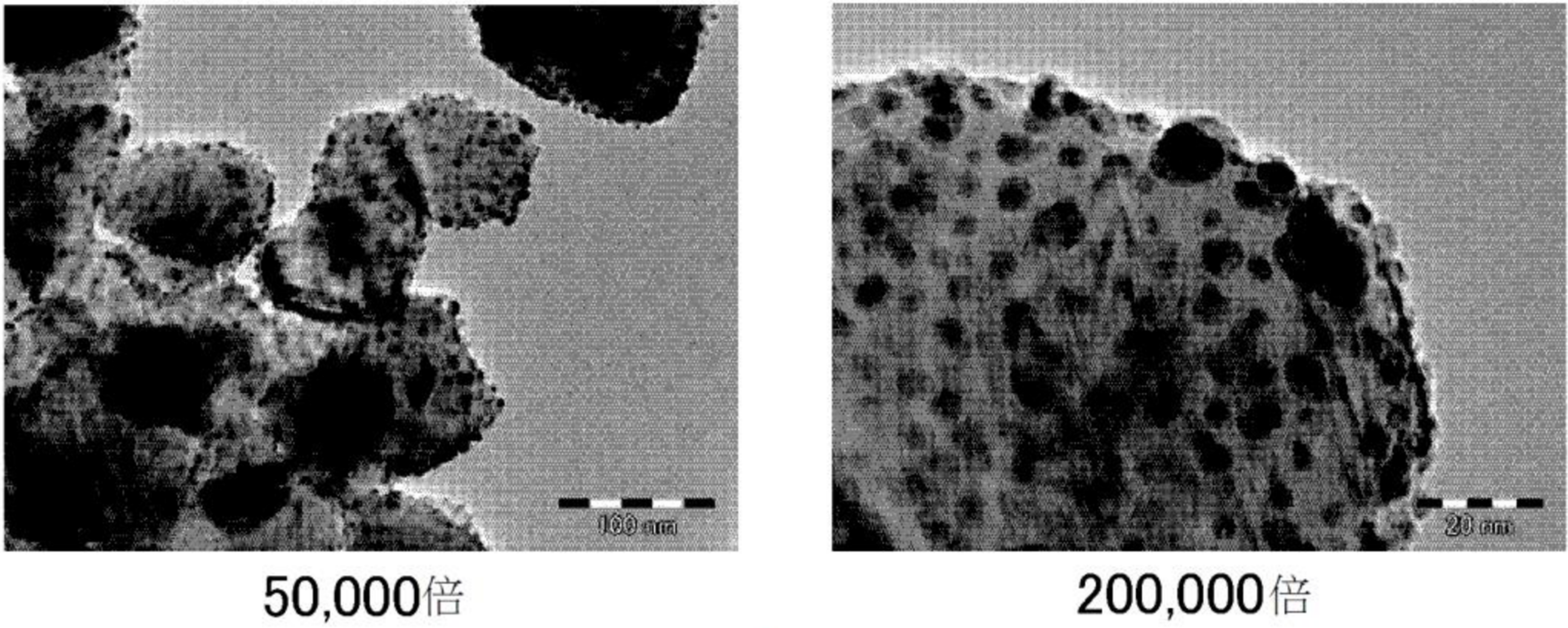


圖10

比較例2

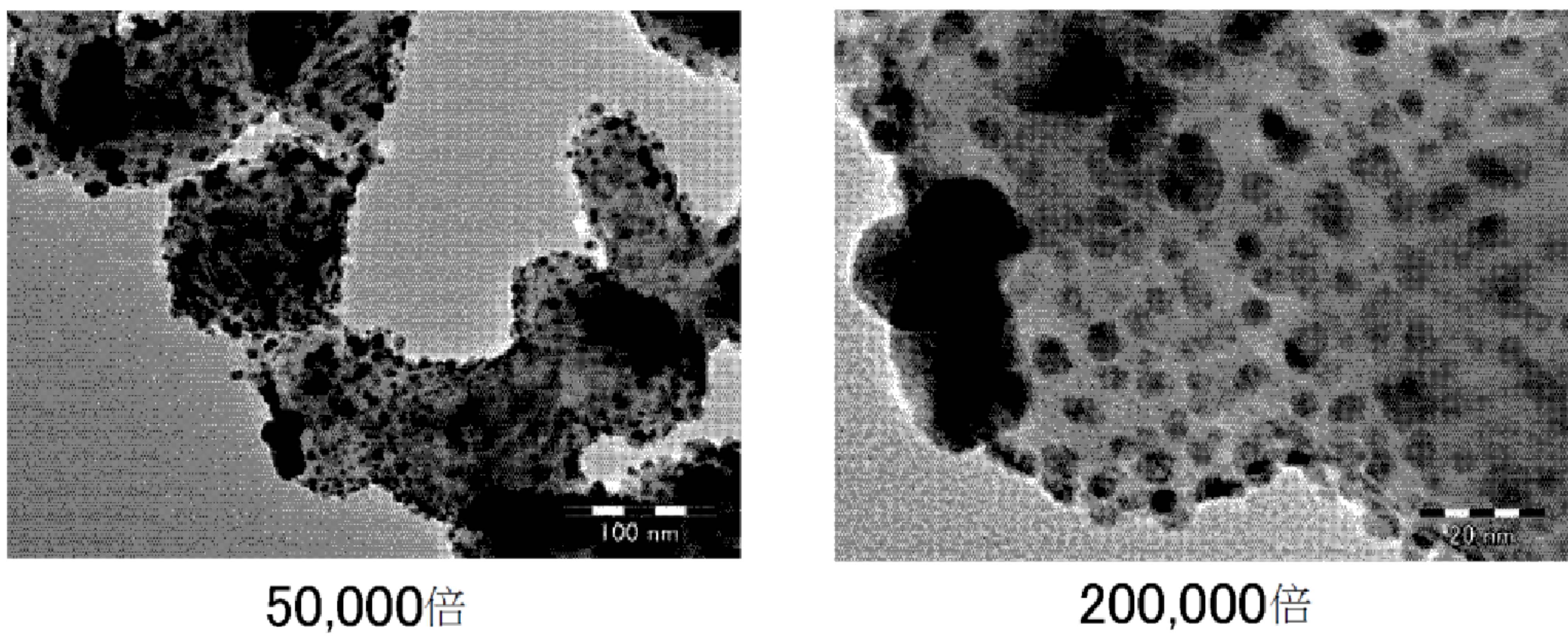


圖11

比較例4

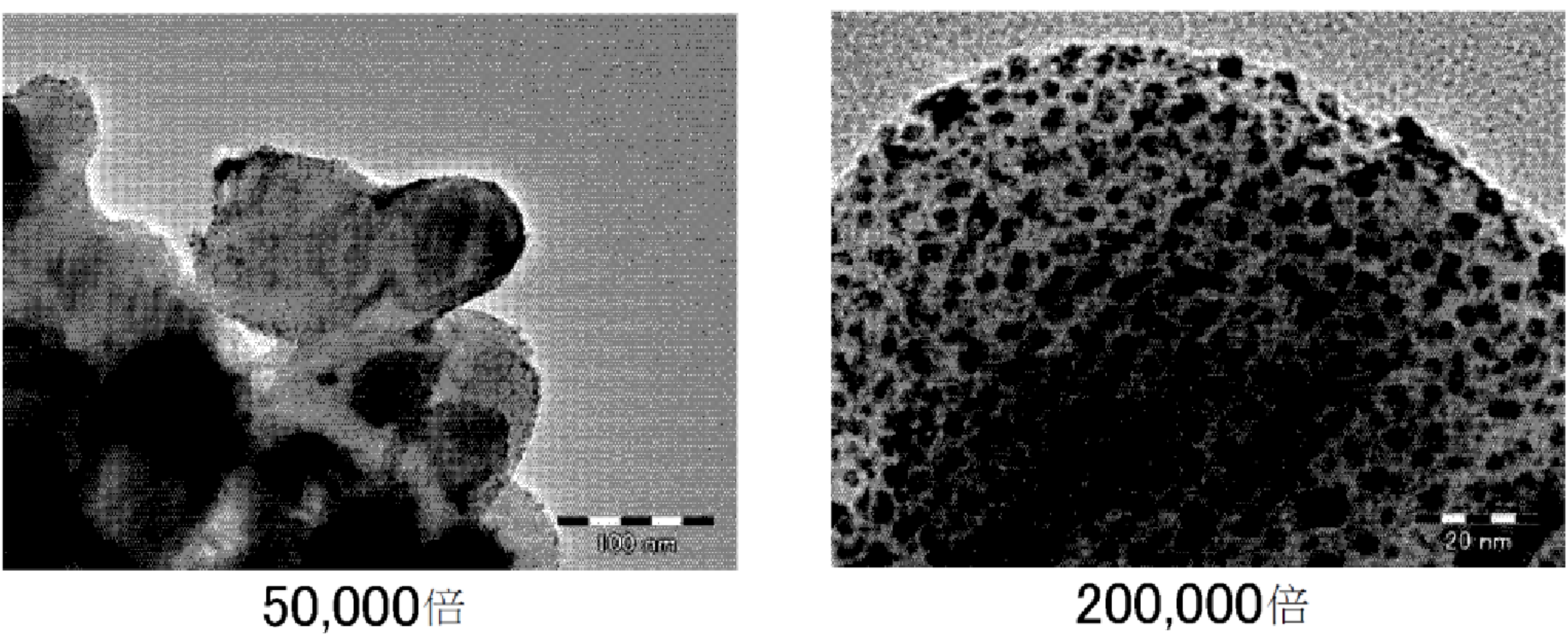


圖12

比較例6

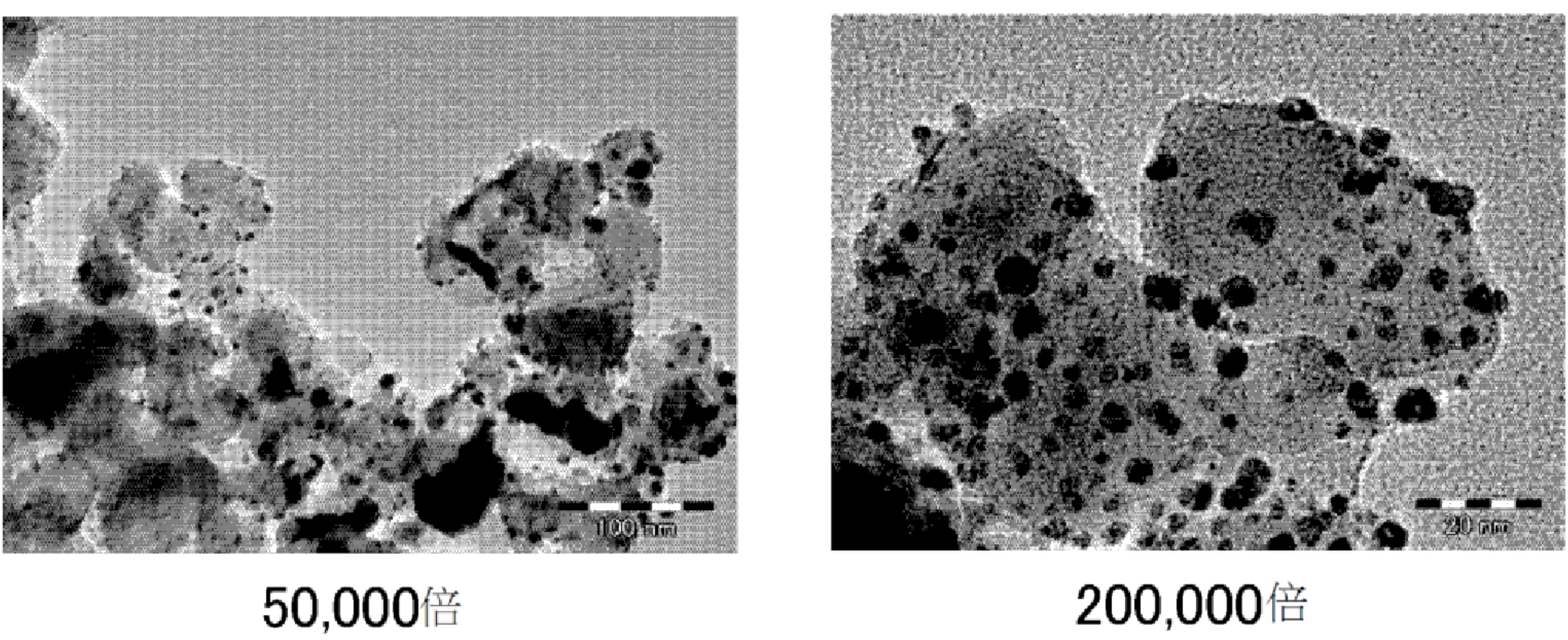


圖13

實施例1

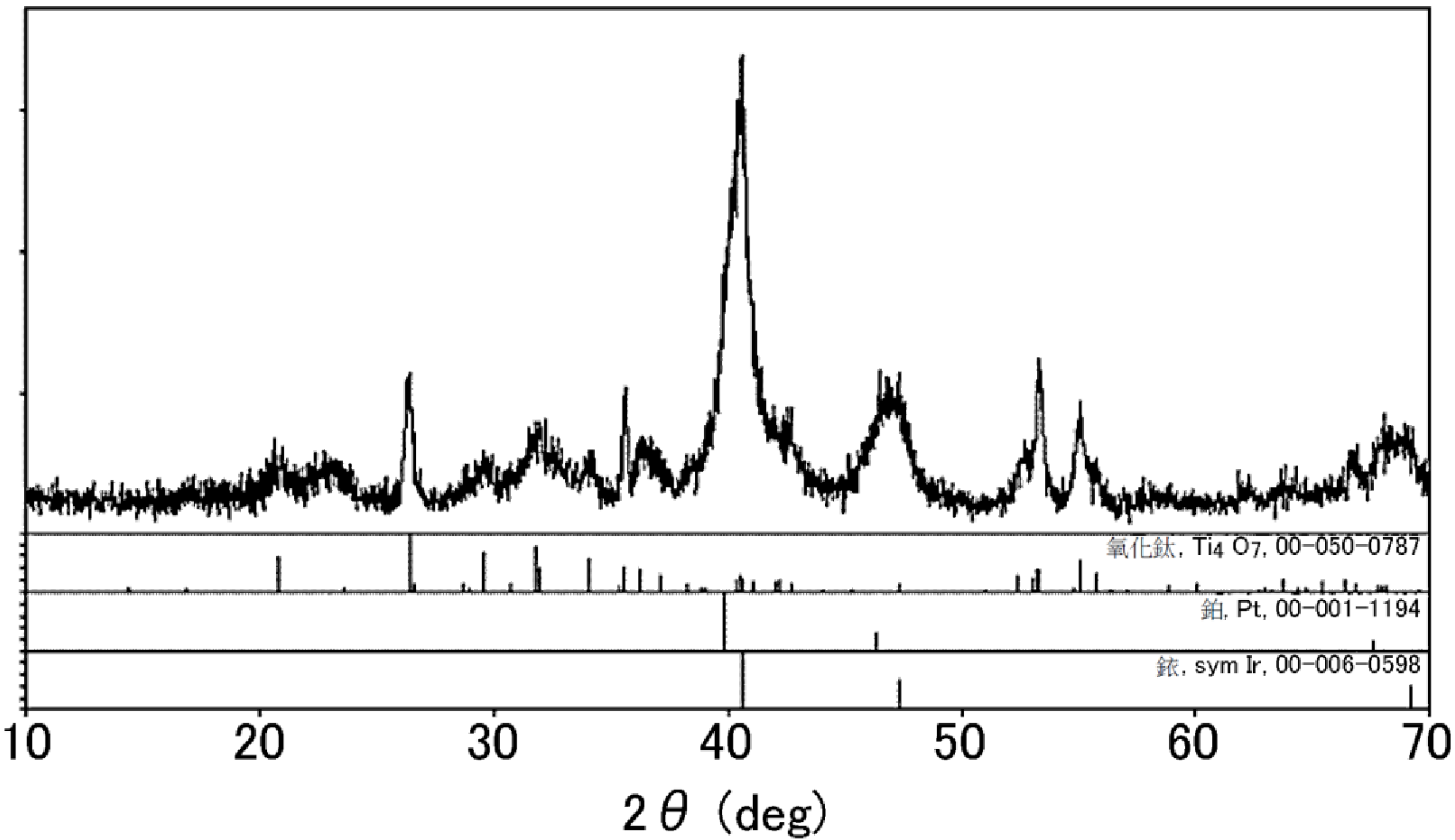


圖14

實施例2

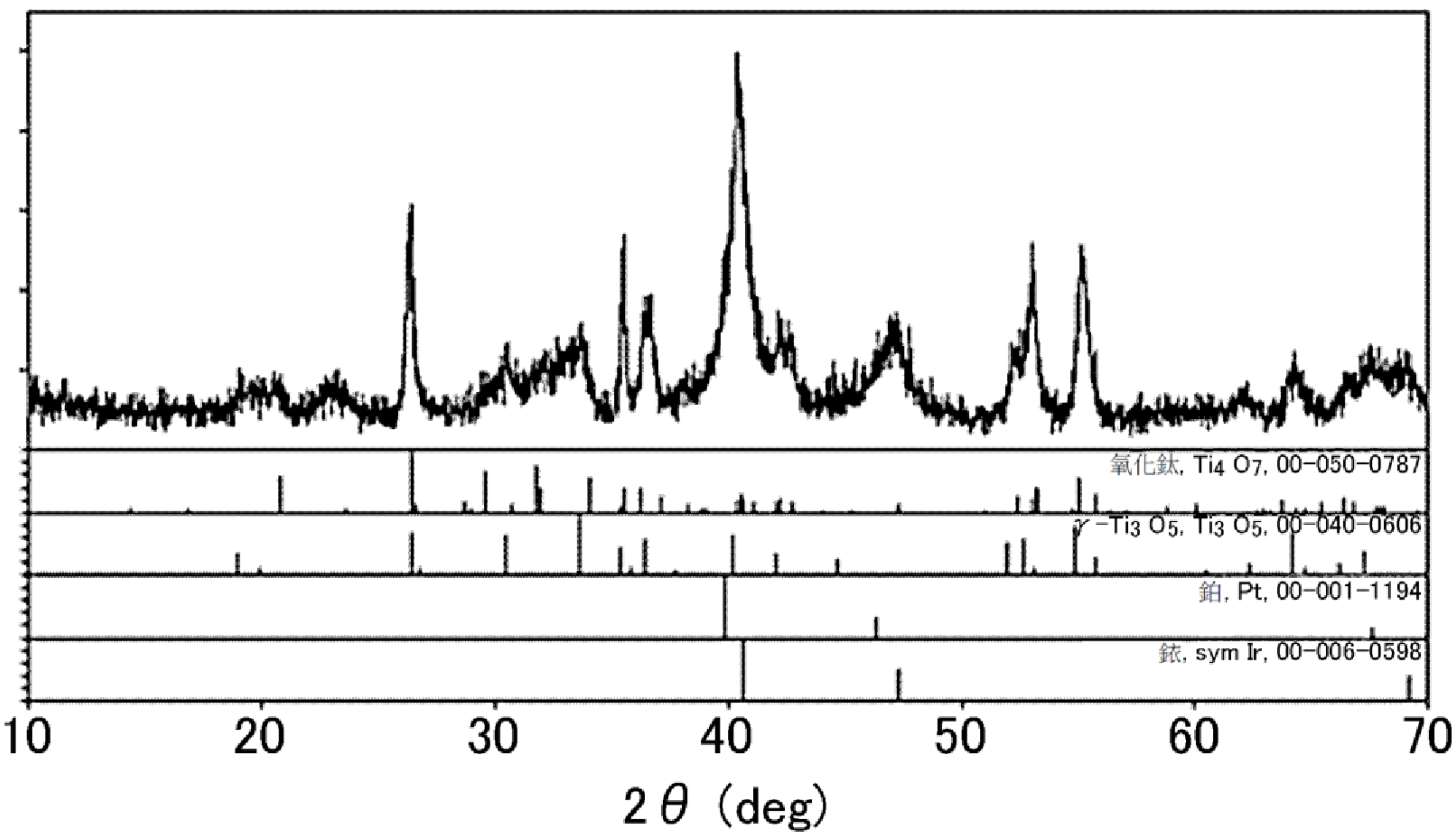


圖15

實施例3

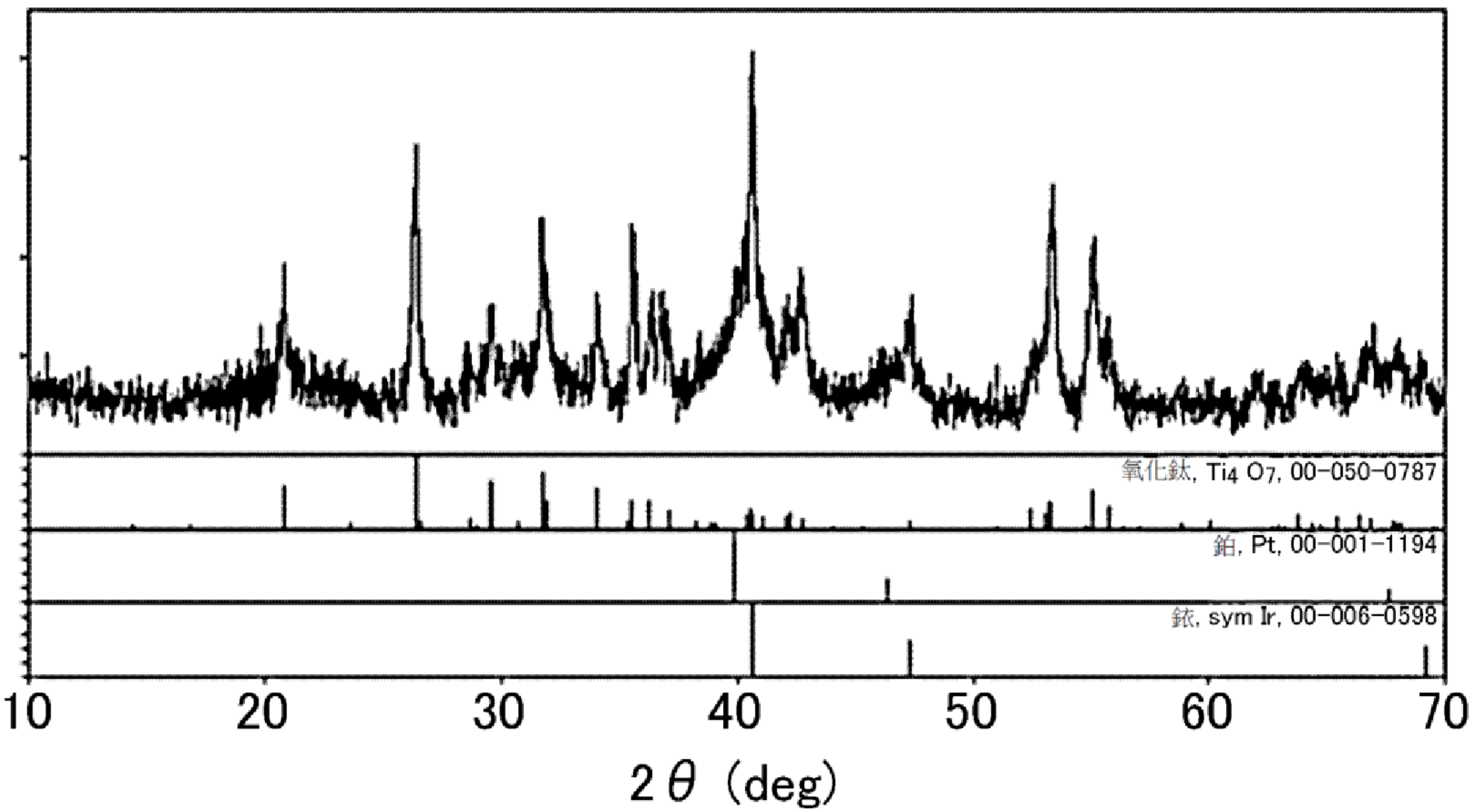


圖16

實施例4

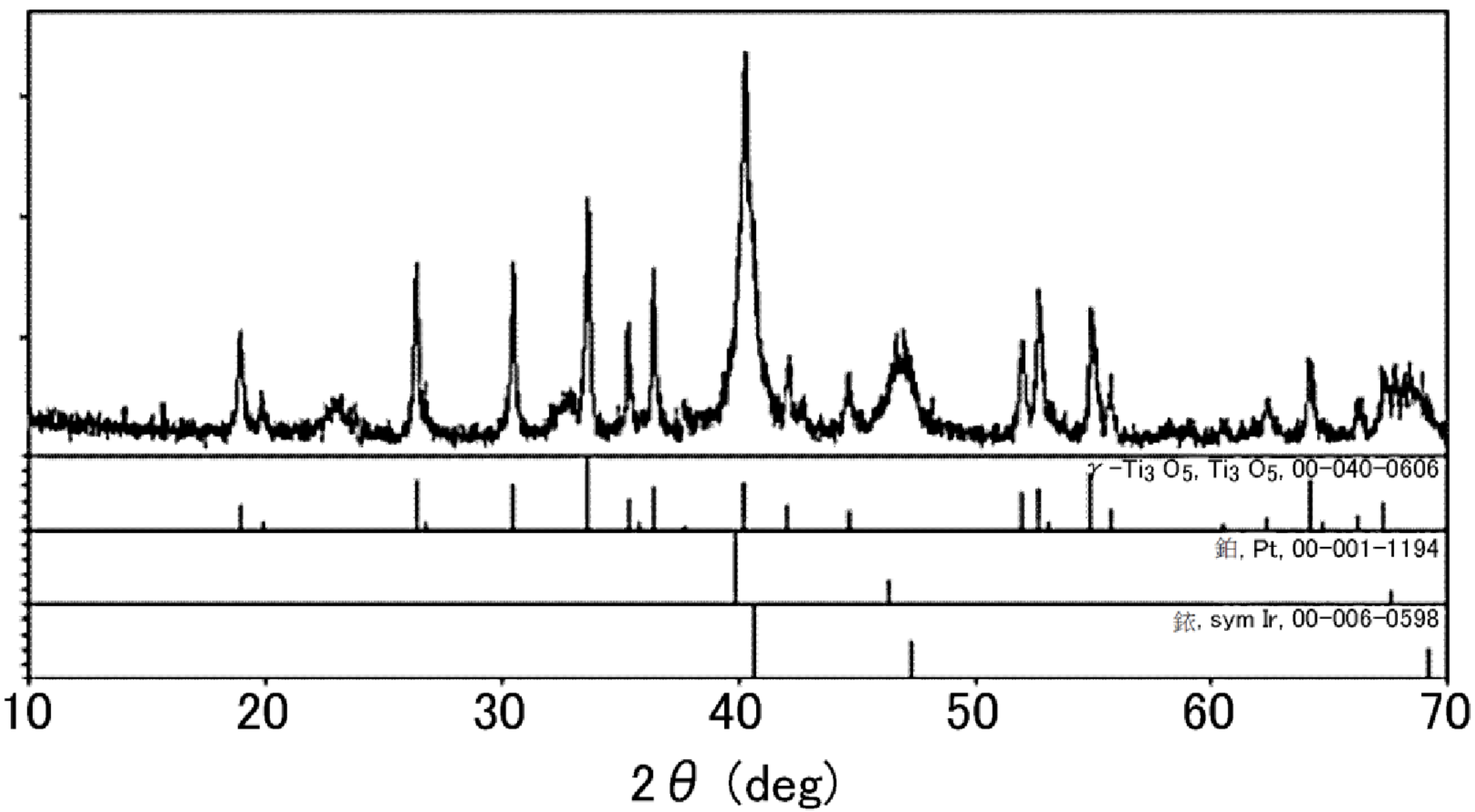


圖17

實施例5

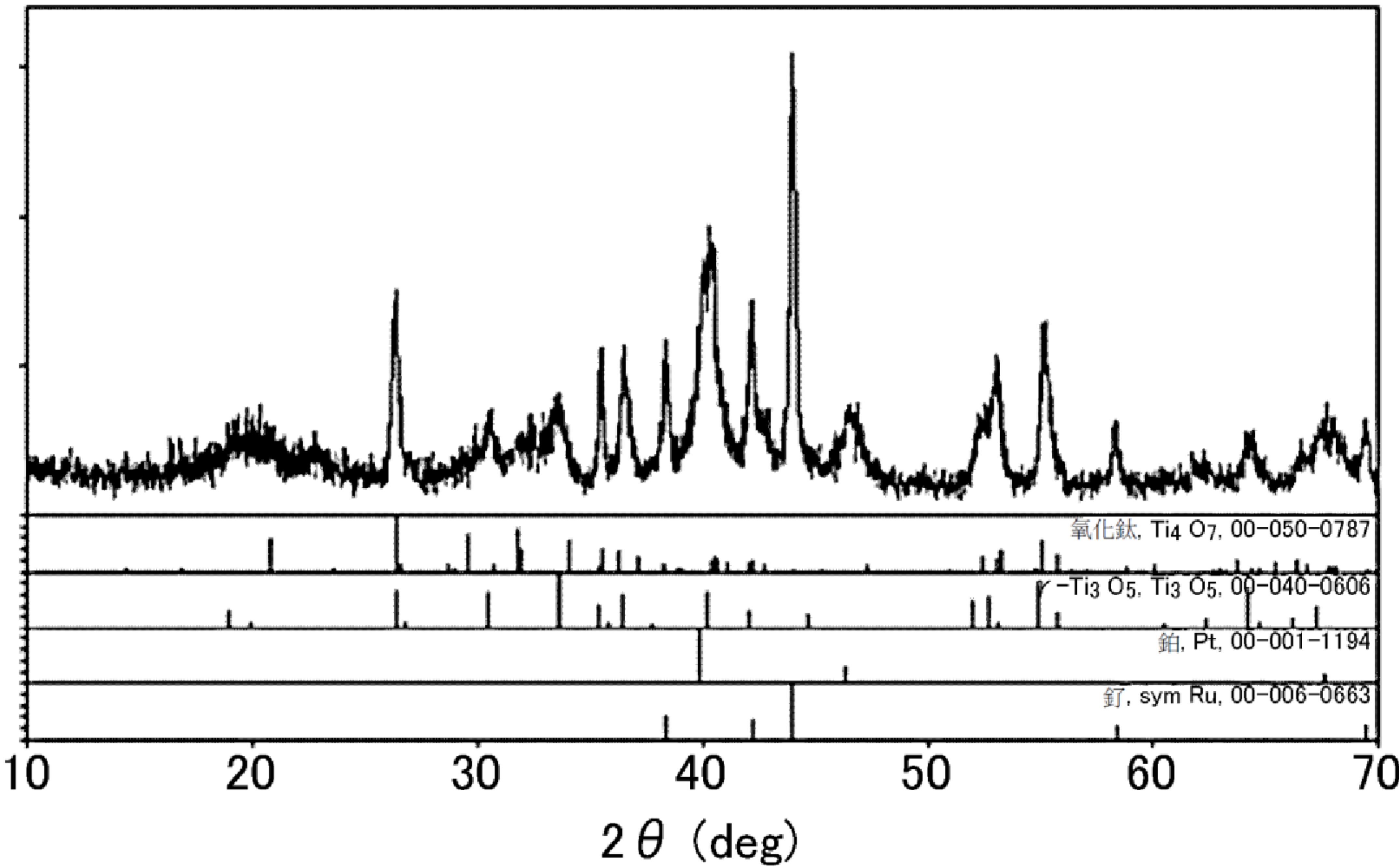


圖18

實施例6

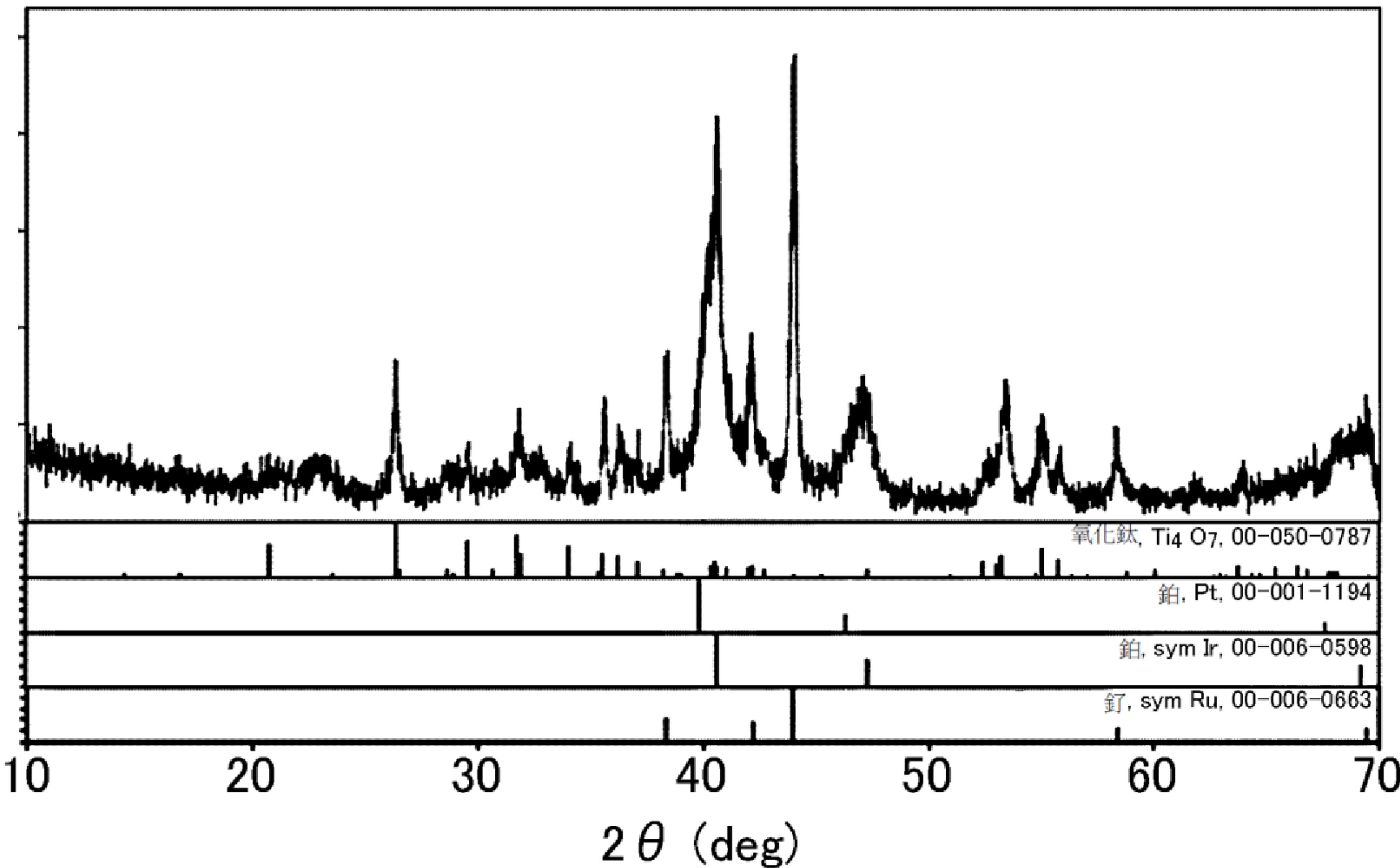


圖19

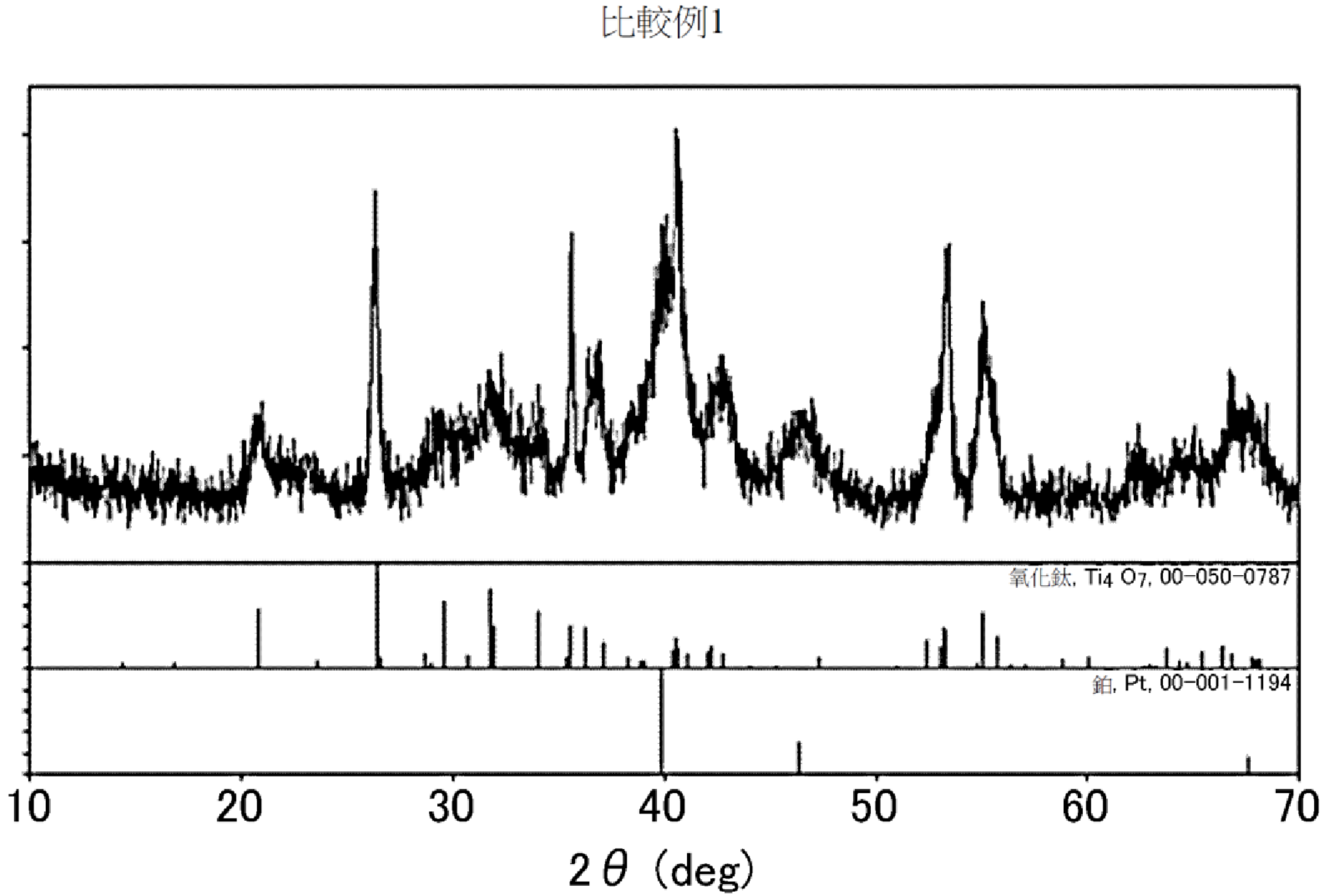


圖20