

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5684971号
(P5684971)

(45) 発行日 平成27年3月18日(2015.3.18)

(24) 登録日 平成27年1月23日(2015.1.23)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 G 55/00 (2006.01)
 HO 1 M 8/10 (2006.01)
 HO 1 M 4/88 (2006.01)
 HO 1 M 4/90 (2006.01)
 CO 1 G 41/00 (2006.01)

CO 1 G 55/00
 HO 1 M 8/10
 HO 1 M 4/88 K
 HO 1 M 4/90 X
 CO 1 G 41/00 A

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-28876 (P2009-28876)
 (22) 出願日 平成21年2月10日(2009.2.10)
 (65) 公開番号 特開2010-184824 (P2010-184824A)
 (43) 公開日 平成22年8月26日(2010.8.26)
 審査請求日 平成23年4月28日(2011.4.28)

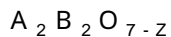
(73) 特許権者 000004444
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 佐藤 康司
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
 石油株式会社内
 (72) 発明者 水野 環樹
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
 石油株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パイロクロア型酸化物の調製方法、固体高分子形燃料電池、燃料電池システムおよび燃料電池用電極触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】



(ただし、AおよびBはそれぞれ金属元素を表し、Zは0以上1以下の数を表し、AはPb、SnおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種であるA¹を含み、BはRu、W、Mo、Ir、Rh、Mn、CrおよびReからなる群から選ばれる少なくとも一種であるB¹を含む。)

で表されるパイロクロア型酸化物を調製する方法であって、
 前記Aのハロゲン化物または硝酸塩と、前記Bの金属酸アルカリとの反応により、パイロクロア型酸化物を生成させるパイロクロア型酸化物の調製方法であり、

前記Aのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液である第1の水溶液と、前記Bの金属酸アルカリ水溶液である第2の水溶液とを用意する工程；および
 第1の水溶液および第2の水溶液のうち的一方を他方の中に滴下して前記反応を反応温度
0 以上60 以下で行ない、パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程
 を有し、かつ、

前記第1の水溶液および第2の水溶液のいずれか一方に、あらかじめ導電性材料を分散させた上で、前記滴下を行うことにより、
 前記パイロクロア型酸化物を導電性材料上に形成させる、
 パイロクロア型酸化物の調製方法であって、

前記パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程の後に加熱処理を行わないこと

10

20

を特徴とするパイロクロア型酸化物の調製方法。

【請求項 2】

前記 A が前記 A¹とは異なる金属 A²を含み、かつ / 又は、前記 B が前記 B¹とは異なる金属 B²を含み、

ここで、前記 A²および B²がそれぞれ独立して、
La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、
Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Pb、Bi、Mo、Os、Ru、
W、Zr、Re、Cr、Fe、Mn、Ir、Pt、Pd、Rh、Co および Ni からなる
群から選ばれる少なくとも 1 種である、
請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

前記 A の前駆体として A(NO₃)₂を用い、
前記 B の前駆体として K₂BO₄または Na₂BO₄を用いる、
請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記 A(NO₃)₂が、少なくとも Pb(NO₃)₂または Sn(NO₃)₂を含み、
前記 K₂BO₄が K₂WO₄であり、前記 Na₂BO₄が Na₂WO₄である、
請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 A(NO₃)₂が、少なくとも Pb(NO₃)₂または Sn(NO₃)₂を含み、
前記 K₂BO₄が K₂MoO₄であり、前記 Na₂BO₄が Na₂MoO₄である、
請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記 A(NO₃)₂が、少なくとも Pb(NO₃)₂または Sn(NO₃)₂を含み、
前記 K₂BO₄が K₂MoO₄であり、前記 Na₂BO₄が Na₂MoO₄である、
請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

カソード電極触媒が、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法により調製されたパイロクロア型酸化物を含む固体高分子形燃料電池。

【請求項 8】

アノード電極触媒が、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法により調製されたパイロクロア型酸化物を含む固体高分子形燃料電池。

30

【請求項 9】

請求項 7 に記載の固体高分子形燃料電池を含む燃料電池システム。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の固体高分子形燃料電池を含む燃料電池システム。

【請求項 11】

A₂B₂O_{7-Z}

(ただし、A および B はそれぞれ金属元素を表し、Z は 0 以上 1 以下の数を表し、
A は Pb、Sn および Zn から選ばれる少なくとも一種である A¹を含み、B は Ru、W、
Mo、Ir、Rh、Mn、Cr および Re から選ばれる少なくとも一種である B¹を含む。)

40

で表されるパイロクロア型酸化物を含む燃料電池用電極触媒を製造する方法であって、
前記 A のハロゲン化物または硝酸塩と、前記 B の金属酸アルカリとの反応により、パイロクロア型酸化物を生成させる工程を有し、

前記工程が、

前記 A のハロゲン化物または硝酸塩の水溶液である第 1 の水溶液と、前記 B の金属酸アルカリ水溶液である第 2 の水溶液とを用意する工程；および
第 1 の水溶液および第 2 の水溶液のうちの一方を他方の中に滴下して前記反応を 反応温度
0 以上 60 以下で行ない、パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程

50

を有し、かつ、

前記第１の水溶液および第２の水溶液のいずれか一方に、あらかじめ導電性材料を分散させた上で、前記滴下を行うことにより、
前記パイロクロア型酸化物を導電性材料上に形成させる、
燃料電池用電極触媒の製造方法であって、

前記パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程の後に加熱処理を行わないこと
を特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

10

本発明は、燃料電池用の白金代替電極触媒に関し、またその触媒として用いることのできるパイロクロア型酸化物に関する。また本発明は、固体高分子形燃料電池および燃料電池システムに関する。

【背景技術】

【０００２】

燃料電池は、水素（燃料）と酸素とを電気化学的に反応させることにより発電させる装置である。この反応による生成物は原理的に水であることから環境への負荷が少なく、燃料電池は、家庭用コジェネレーションシステム用途として期待され開発が進められている。

【０００３】

20

固体高分子形燃料電池の電極触媒として用いられる触媒成分としては、一般的に、PtまたはPt合金が用いられる（特許文献１）。

【０００４】

しかしながら、Ptをアノード用触媒として用いる場合には、都市ガス等の炭化水素系燃料を改質して得られる改質ガス中のCOによりPt触媒表面が被毒することがある。被毒により、触媒の活性が損なわれ、アノード過電圧が大きくなる。これにより発電効率の低下があるため、このCOによる被毒を低減した触媒成分の開発が求められている。

【０００５】

また、Ptをカソード用触媒として用いた場合にはカソード過電圧が大きく、このカソード過電圧による発電効率の低下があるため、この過電圧を低減した触媒成分の開発が求められている。

30

【０００６】

さらに、Ptは、非常に高価であり、資源的にも稀少な金属であるため、今後燃料電池の本格普及期を迎える際には、コストや資源の枯渇の観点から制約を受けることが危惧されている。この観点で、非Pt系の触媒成分の開発が求められている。

【０００７】

金属酸化物系の非Pt電極触媒として、パイロクロア型酸化物触媒が高活性を示すことが報告されている。パイロクロア型酸化物触媒が、燃料電池用アノード触媒として、高い水素酸化性能および耐CO性を発揮することが知られている。（非特許文献１）

パイロクロア型酸化物触媒は、燃料電池用カソードとしても、高い性能を発揮することが知られている。（非特許文献２および３）

40

ところで、燃料電池用電極触媒は、カソード、アノードともに、高い性能を発揮するためには、触媒の比表面積が大きいことが求められる。一般には、担体として比表面積が大きく、電子導電性の良いカーボンブラックなどを用いることで、触媒の比表面積を大きくする方法がとられることが多い。

【０００８】

ところが、従来のパイロクロア型酸化物触媒では、触媒調製時に、100 近い温度での長時間加温、またその後300 近い温度での焼成工程が必要なため、これらの過程において粒子径の増大に伴う比表面積の減少が避けられなかった。

【０００９】

50

また、触媒調製時の酸化雰囲気や高温での焼成が不可欠なことから、耐熱性や耐酸化性の低い物質を触媒調製時に共存させる等の手法を用いることは困難であり、例えばカーボンなどの比表面積の高い担体を合成時に共存させる手法は適用できなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平05-36418号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Y. Shimizu et al., 「ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine」 Vol. 6、2005年、p335 10

【非特許文献2】Y. Shimizu et. al., 「ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine」 Vol. 4、2003年、p. 582

【非特許文献3】河合秀樹等、「第49回電池討論会」、講演予稿集3A21、2008年、p. 89~92)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

20

本発明の目的は、比表面積がより大きいパイロクロア型酸化物の調製方法を提供することである。

【0013】

本発明の別の目的は、発電効率が改善された、より安価に製造しうる固体高分子形燃料電池を提供することである。

【0014】

本発明のさらに別の目的は、発電効率が改善された、より安価に製造しうる燃料電池システムを提供することである。

【0015】

本発明の目的は、比表面積がより大きく、比較的安価な、質量あたりの電極活性が高い燃料電池用電極触媒の製造方法を提供することである。 30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明により、次のパイロクロア型酸化物の調製方法、固体高分子形燃料電池、燃料電池システムおよび燃料電池用電極触媒の製造方法が提供される。

【0017】

1) $A_2B_2O_{7-Z}$

(ただし、AおよびBはそれぞれ金属元素を表し、Zは0以上1以下の数を表し、AはPb、SnおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種であるA¹を含み、BはRu、W、Mo、Ir、Rh、Mn、CrおよびReからなる群から選ばれる少なくとも一種であるB¹を含む。) 40

で表されるパイロクロア型酸化物を調製する方法であって、前記Aのハロゲン化物または硝酸塩と、前記Bの金属酸アルカリとの反応により、パイロクロア型酸化物を生成させるパイロクロア型酸化物の調製方法であり、

前記Aのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液である第1の水溶液と、前記Bの金属酸アルカリ水溶液である第2の水溶液とを用意する工程；および

第1の水溶液および第2の水溶液のうち的一方を他方の中に滴下して前記反応を反応温度0以上60以下で行ない、パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程を有し、かつ、

前記第1の水溶液および第2の水溶液のいずれか一方に、あらかじめ導電性材料を分散 50

させた上で、前記滴下を行うことにより、

前記パイロクロア型酸化物を導電性材料上に形成させる、

パイロクロア型酸化物の調製方法であって、

前記パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程の後に加熱処理を行わないことを特徴とするパイロクロア型酸化物の調製方法。

【0021】

2) 前記Aが前記A¹とは異なる金属A²を含み、かつ/又は、前記Bが前記B¹とは異なる金属B²を含み、

ここで、前記A²およびB²がそれぞれ独立して、

La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、

Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Pb、Bi、Mo、Os、Ru、

W、Zr、Re、Cr、Fe、Mn、Ir、Pt、Pd、Rh、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種である、

1) 記載の方法。

【0022】

3) 前記Aの前駆体としてA(NO₃)₂を用い、

前記Bの前駆体としてK₂BO₄またはNa₂BO₄を用いる、

1) または2) 記載の方法。

【0023】

4) 前記A(NO₃)₂が、少なくともPb(NO₃)₂またはSn(NO₃)₂を含み、

前記K₂BO₄がK₂RuO₄であり、前記Na₂BO₄がNa₂RuO₄である、

3) に記載の方法。

【0024】

5) 前記A(NO₃)₂が、少なくともPb(NO₃)₂またはSn(NO₃)₂を含み、

前記K₂BO₄がK₂WO₄であり、前記Na₂BO₄がNa₂WO₄である、

3) に記載の方法。

【0025】

6) 前記A(NO₃)₂が、少なくともPb(NO₃)₂またはSn(NO₃)₂を含み、

前記K₂BO₄がK₂MoO₄であり、前記Na₂BO₄がNa₂MoO₄である、

3) に記載の方法。

【0026】

7) カソード電極触媒が、1) から6) のいずれか1項に記載の方法により調製されたパイロクロア型酸化物を含む固体高分子形燃料電池。

【0027】

8) アノード電極触媒が、1) から6) のいずれか1項に記載の方法により調製されたパイロクロア型酸化物を含む固体高分子形燃料電池。

【0028】

9) 上記7) に記載の固体高分子形燃料電池を含む燃料電池システム。

【0029】

10) 上記8) に記載の固体高分子形燃料電池を含む燃料電池システム。

【0030】

11) A₂B₂O₇₋₂

(ただし、AおよびBはそれぞれ金属元素を表し、Zは0以上1以下の数を表し、

AはPb、SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種であるA¹を含み、BはRu、W、Mo、Ir、Rh、Mn、CrおよびReから選ばれる少なくとも一種であるB¹を含む。)

で表されるパイロクロア型酸化物を含む燃料電池用電極触媒を製造する方法であって、

前記Aのハロゲン化物または硝酸塩と、前記Bの金属酸アルカリとの反応により、パイロクロア型酸化物を生成させる工程を有し、

前記工程が、

10

20

30

40

50

前記 A のハロゲン化物または硝酸塩の水溶液である第 1 の水溶液と、前記 B の金属酸アルカリ水溶液である第 2 の水溶液とを用意する工程；および

第 1 の水溶液および第 2 の水溶液のうち的一方を他方の中に滴下して前記反応を反応温度 0 以上 60 以下で行ない、パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程

を有し、かつ、

前記第 1 の水溶液および第 2 の水溶液のいずれか一方に、あらかじめ導電性材料を分散させた上で、前記滴下を行うことにより、

前記パイロクロア型酸化物を導電性材料上に形成させる、

燃料電池用電極触媒の製造方法であって、

前記パイロクロア型酸化物の沈殿物を形成させる工程の後に加熱処理を行わないこと
を特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

10

【発明の効果】

【0033】

本発明の一形態によれば、比表面積がより大きいパイロクロア型酸化物の調製方法が提供される。

【0034】

本発明の別の形態によれば、発電効率が改善された、より安価に製造しうる固体高分子形燃料電池が提供される。

【0035】

本発明の別の形態によれば、発電効率が改善された、より安価に製造しうる燃料電池システムが提供される。

20

【0036】

本発明の別の形態によれば、比表面積がより大きく、比較的安価な、質量あたりの電極活性が高い燃料電池用電極触媒の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】実施の形態に係る発電セルの構成を示す分解斜視図である。

【図 2】実施の形態に係る燃料電池システムの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明によれば、パイロクロア型酸化物触媒を、略室温で、液相中で生成させることができる。溶液反応の温度条件をこのような比較的低温で行うことにより、高温で処理する従来の合成法よりも、生成中の粒成長を抑制することができる。

30

【0039】

また、本発明の方法によれば焼成等の高温処理が不要であるため、従来のパイロクロア型酸化物触媒の調製方法では困難であった、液相中に、比表面積の大きなカーボンブラックなどの導電性材料を分散させ、その導電性材料上に（導電性材料の表面に）パイロクロア型酸化物を担持することで、パイロクロア型酸化物触媒の比表面積を増加させ、さらに、パイロクロア型酸化物触媒の粒成長を抑制することができる。

【0040】

40

つまり、本発明によれば、加熱操作を行なうことなく、金属 A のハロゲン化物または硝酸塩と金属 B の金属酸アルカリ（酸アルカリ金属塩）とから、パイロクロア型酸化物もしくはパイロクロア型酸化物を含む燃料電池用電極触媒を製造することができる。このように、パイロクロア型酸化物の合成時に、比表面積の低下が抑制され、また、燃料電池用カソード触媒、または、耐 CO 性アノード触媒として、活性の高い、きわめて有用なパイロクロア型酸化物触媒が得られる。

【0041】

なお、A のハロゲン化物または硝酸塩を、A の前駆体と呼ぶことがあり、B の金属酸アルカリを、B の前駆体と呼ぶことがある。

【0042】

50

以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0043】

(パイロクロア型酸化物の調製)

まず、実施の形態に係る電極触媒に好適なパイロクロア型酸化物の調製方法について説明する。

【0044】

(基本的パイロクロア型酸化物調製方法)

ここでは、 $A_2B_2O_{7-2}$ で表されるパイロクロア型酸化物であって、AはPb、SnおよびZnから選ばれる少なくとも一種(A¹という)であり、BはRu、W、Mo、Ir、Rh、Mn、CrおよびReから選ばれる少なくとも一種(B¹という)であるものを製造する。

10

【0045】

前記金属Aのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液(第1の水溶液)中に、前記金属Bの金属酸アルカリの水溶液(第2の水溶液)を滴下する。または、前記金属Bの金属酸アルカリの水溶液(第2の水溶液)中に、前記金属Aのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液(第1の水溶液)を滴下する。これにより、金属Aのハロゲン化物または硝酸塩と、金属Bの金属酸アルカリとを反応させ、沈殿物を形成させることができる。

【0046】

この際、第1の水溶液と第2の水溶液のうちの、滴下する水溶液の使用量は、もう一方の水溶液の使用量の化学量論量とすることができる。ここでの化学量論量とは、最終生成物として得られるパイロクロア型酸化物の組成に含まれる金属A、Bの量論比を意味し、必ずしも酸・塩基反応の中和点とは一致しない。また、必要に応じて、AまたはBを含む塩のどちらかを過剰に用いることが、反応完結に必要な場合もあるが、この場合であっても、過剰に加える化学種が、化学量論(stoichiometry)の1.2倍を超えないことが好ましい。

20

【0047】

パイロクロア型酸化物調製における反応温度は略室温が好ましい。略室温とは、具体的には、0 以上60 以下、好ましくは10 以上50 以下を意味する。反応温度を0 以上、さらには10 以上とすることで、前記AおよびBの前駆体の、水溶液における溶解度の低下を抑制し、反応中および滴下中に前駆体が析出することを優れて防止することができる。反応温度を60 以下、さらには50 以下とすることで、得られるパイロクロア化合物の沈殿が凝集して比表面積が低下することを優れて防止することができる。

30

【0048】

金属塩水溶液(第1の水溶液および第2の水溶液)の、使用する際の温度も、前駆体析出防止の観点から0 以上が好ましく、10 以上がより好ましく、沈殿凝集防止の観点から60 以下が好ましく、50 以下がより好ましい。

【0049】

また、この滴下中は、絶えずマグネティックスターラー、メカニカル攪拌羽根等で略均一な分散状態になるよう攪拌することが好ましい。この際、混合物の物理的な混合状態の均一化の目的で、必要に応じて純水(イオン交換水)を適宜追加しても良い。

40

【0050】

金属塩水溶液の濃度(第1の水溶液中の金属Aのハロゲン化物もしくは硝酸塩の濃度、および、第2の水溶液中の酸アルカリ金属塩の濃度)は、好ましくは5から500 mmol/L、より好ましくは10から300 mmol/Lの範囲である。水溶液濃度が5 mmol/L以上である場合、反応スケールに対して収量が少なくなつて効率的でなくなつてを容易に防止できる。また500 mmol/L以下である場合、水溶液自体が析出などの観点から不安定になることを容易に防止でき、沈殿時に局所的に反応が起こることによって凝集が加速されることを容易に防止することができる。

【0051】

この後、濾別や遠心分離等で、反応系中からパイロクロア型酸化物(沈殿物)を分離回

50

収することができる。得られたパイロクロア型酸化物は、通常、黒色または茶褐色の固体である。得られたパイロクロア型酸化物を、さらに純水で洗浄し、残留イオンなどの不純物を除くことができる。このときの温度も略室温でよい。

【0052】

(Aサイト及び/またはBサイトの一部を他の金属で置換する場合)

本実施の形態に係るパイロクロア型酸化物は、上に述べた基本的パイロクロア型酸化物調製方法で得られるパイロクロア型酸化物($A = A^1$ 、 $B = B^1$)において、Aサイトの一部及び/又はBサイトの一部を、他の金属で置換(ドーピングともいう)した組成を有する。このドーピングにより、触媒活性を向上できる場合があり、この目的で、この形態が有効である。

10

【0053】

つまりこの形態では、前記Aが前記 A^1 とは異なる金属(A^2 という)を含み、かつ/又は、前記Bが前記 B^1 とは異なる金属(B^2 という)を含む(以下場合により A^2 および B^2 をドーピング金属という)。

【0054】

金属 A^2 および B^2 は、それぞれ独立して、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Pb、Bi、Mo、Os、Ru、W、Zr、Re、Cr、Fe、Mn、Ir、Pt、Pd、Rh、CoおよびNiから選ばれる少なくとも一種であることがこのましい。これらの金属は1種単独で用いても良いが、2種以上を混合して用いても良い。

20

【0055】

これらドーピング金属は、パイロクロア型酸化物の調製の際に、金属 A^2 であれば原料である前記金属 A^1 のハロゲン化物または硝酸塩の水溶液に予め溶解しておくことができる。また金属 B^2 であれば、原料である前記金属 B^1 の金属酸アルカリの水溶液に、予め溶解しておくことができる。これら A^2 および B^2 いずれも塩の形でそれぞれの水溶液に溶解させることができる。金属 A^2 の塩としては、 A^1 の金属塩が溶解している水溶液中に安定して溶解可能なものを使用することができる。また金属 B^2 の塩としては、 B^1 の金属塩が溶解している水溶液中に安定して溶解可能なものを使用することができる。例えば、 A^2 の塩として、 A^2 のハロゲン化物または硝酸塩を用いることができ、 B^2 の塩としては B^2 の金属酸アルカリを用いることができる。

30

【0056】

これらドーピング金属添加量については、例えば、化学式が $A^{1-x}A^2_xB^{1-y}B^2_yO_{7-z}$ (但し $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$)となるよう調節することができる。

【0057】

本発明において、パイロクロア型酸化物は、液相中略室温で合成することができる。パイロクロア型酸化物のBET比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望ましく、本発明によってこのような比表面積のパイロクロア型酸化物を得ることができる。

【0058】

(触媒担体に担持する場合)

本発明により製造されるパイロクロア型酸化物は、電極反応を促進させるための触媒として有用である。パイロクロア型酸化物にカーボン等の固体導電性材料を混合してこのような電極触媒として用いることにより、電極反応に好適な電子導電性が確保され、また、燃料ガスまたは酸化剤ガスなどの反応ガスを好適に拡散させるための空孔を確保することができる。したがって、得られる電極触媒の酸素還元活性の更なる向上が図れる。

40

【0059】

前記パイロクロア型酸化物および前記固体導電性材料は、乳鉢やボールミルなどの混合機で物理的に混合されて用いても良いが、好ましくは前記パイロクロア型酸化物は前記導電性材料に担持されて用いられる。このように固体導電性材料を担体として用いることにより、前記パイロクロア型酸化物の分散性を高めることができ、より触媒比表面積の大きく、安定性の高い、高活性な触媒を得ることができる。

50

【 0 0 6 0 】

前記固体導電性材料としては、合成時に用いられる溶媒である水に不溶である固体、特に固体粒子を用いることができる。固体導電性材料は、適度な粒子径と比表面積をもつ多孔体であることが好ましい。この観点から主にカーボンを主成分とするものが好ましく用いられるが、パイロクロア型酸化物を所望の分散状態で担持できるものであれば、その材料は特に限定はされない。また、導電性のほか、ある程度のプロトン伝導性を持つか、または、プロトンを伝導する媒体を保持できるとさらに好ましい。この観点から、カーボンブラックなどの多孔性カーボン担体が好ましく用いられる。

【 0 0 6 1 】

前記導電性材料として、カーボンを主成分とするものとしては、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、バルカン、ブラックパール、黒鉛化アセチレンブラック、黒鉛化バルカン、黒鉛化ケッチェンブラック、黒鉛化ブラックパール、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリル等よりなる群から選択される１種または２種以上の混合物が好ましく用いられる。

10

【 0 0 6 2 】

前記導電性材料のＢＥＴ比表面積は、パイロクロア型酸化物を高分散に担持させる観点から好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするのがよい。前記比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、前記導電性材料への触媒成分の分散性が好適であり、好適な発電性能が得られる。

【 0 0 6 3 】

また、前記導電性材料の大きさは、特に限定されないが、担持の容易さおよび触媒利用率を適切な範囲で制御するなどの観点からは、平均直径を $5\sim 200\text{ nm}$ 、好ましくは $10\sim 100\text{ nm}$ 程度とするのがよい。なお、導電性材料の平均直径は、TEM観察によって測定、算出する。

20

【 0 0 6 4 】

導電性材料担持パイロクロア型酸化物触媒において、パイロクロア型酸化物の含有量は、パイロクロア型酸化物と導電性材料の合計量に対して、好ましくは $5\sim 90$ 質量％とするのがよい。前記含有量が 90 質量％以下であると、触媒成分の導電性材料上での分散度を良好にすることが容易で、担持量の増加による発電性能向上効果が好適に得られる。また、前記担持量が 5 質量％以上であると、単位質量あたりの触媒活性が好適であり、所望の触媒活性を得るために多量の電極触媒が必要となることを容易に防止できる。

30

【 0 0 6 5 】

これら導電性材料は、パイロクロア型酸化物の調製の際に、原料である前記金属Ａのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液（第１の水溶液）に、または、前記金属Ｂの金属酸アルカリの水溶液（第２の水溶液）に、予め分散させておくことができる。

【 0 0 6 6 】

また、本発明により得られるパイロクロア型酸化物は、従来固体高分子形燃料電池に用いられている電極触媒、例えば導電性材料に貴金属粒子および／または貴金属合金粒子を担持させた電極触媒に混合して、燃料電池用電極触媒として用いることができる。

【 0 0 6 7 】

このような貴金属とパイロクロア型酸化物とを含む電極触媒は、導電性材料に貴金属粒子および／または貴金属合金粒子を担持させた電極触媒を、パイロクロア型酸化物の調製の際に、原料である前記金属Ａのハロゲン化物または硝酸塩の水溶液（第１の水溶液）に、または、前記金属Ｂの金属酸アルカリの水溶液（第２の水溶液）に、予め分散させておき、その後前述のように滴下を行なうことによって製造することができる。

40

【 0 0 6 8 】

また、貴金属とパイロクロア型酸化物とを含む電極触媒の製造に用いる、導電性材料に貴金属粒子および／または貴金属合金粒子を担持させた電極触媒としては、燃料電池における電極触媒などにおいて従来一般的に用いられているもの（たとえばPt/C、PtCo/C、Pt-Ru/C等。ここでCはカーボンを表わす）であれば特に制限されずに用いることができる。

50

【 0 0 6 9 】

本発明により製造されるパイロクロア型酸化物の用途は、上記では固体高分子形燃料電池における電極触媒を例に挙げて説明したがこれに限定されず、アルカリ型燃料電池、リン酸型燃料電池、に代表される酸型電解質の燃料電池、ダイレクトメタノール燃料電池、マイクロ燃料電池などの各種燃料電池における電極触媒として用いることができる。また、燃料電池用電極触媒に限定されることもなく、他の用途にも適宜用いることができる。

【 0 0 7 0 】

(発電セル)

次に、実施の形態に係る発電セルの構成について、図 1 を参照しつつ説明する。

【 0 0 7 1 】

(基本セル構成)

上記パイロクロア型酸化物触媒を用いた燃料電池の一種である固体高分子形燃料電池の基本セル 5 0 は、図 1 に示すように、膜 - 電極接合体 (M E A) 4 0、ガスシール材 3、9、およびセパレータ 2、1 0 を含む。上記 M E A (M e m b r a n e E l e c t r o d e A s s e m b l y) は、水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜 6 の一方の面に、水素燃料が供給される電極触媒層 5 (アノード触媒層) を介して G D L (G a s D i f f u s i o n L a y e r) 4 を積層し、電解質膜 6 の他方の面に、酸素が供給される電極触媒層 7 (カソード触媒層) を介して G D L 8 を積層して構成される。その電極触媒層は、電極反応を促進させる触媒成分、導電性成分、およびイオン伝導性を有する固体高分子電解質との混合物により形成された多孔性のものである。

【 0 0 7 2 】

ガスシール材 3 は、気体と液体をシールするため G D L 4 および電極触媒層 5 の周囲に配置されている。同様に、ガスシール材 9 は、気体と液体をシールするため G D L 8 および電極触媒層 7 の周囲に配置されている。そして、上記 M E A 4 0 を一対のセパレータ 2、1 0 で挟むことにより、上記基本セル 5 0 が構成される。この基本セルの両端に、導電性の高い素材でできた集電板 1、1 1 をそれぞれ配し、ボルト及びナット等で締め付けることにより、発電セルが構成される。

【 0 0 7 3 】

なお、本発明により調製されるパイロクロア型酸化物は、上記発電セル中の、アノード及び/またはカソード触媒層 5 及び/または 7 において、電極触媒の少なくとも 1 成分として用いられる。

【 0 0 7 4 】

(セパレータ)

上記一対のセパレータ 2、1 0 は、燃料 (還元剤) であるアノードガス (例えば水素) と酸化剤であるカソードガス (例えば酸素) とを区画する。セパレータ 2 にはアノードガスをアノードに導入するための流路が G D L 側の面に形成されている。一方、セパレータ 1 0 にはカソードガスをカソードに導入するための流路が G D L 側の面に形成されている。

【 0 0 7 5 】

(電極触媒層、G D L)

M E A 中、電極触媒層 5、7 のうち、水素ガス等のアノードガスの流路が形成された側のアノード触媒層 5 (燃料極) には、燃料の酸化を促進させるための触媒層が設けられる。この触媒層で燃料の水素含有ガスを酸化して水素イオンに変える水素の酸化反応が起きる。一方、空気 (酸素ガス) 等のカソードガスの流路が形成された側のカソード触媒層 7 (酸素極) には、酸化剤の還元を促進させるための触媒層が設けられる。この触媒層で酸化剤ガスに含まれる酸素が還元され、つまり固体高分子電解質膜を通過してきた水素イオンと結びつき、水となる酸素の還元反応が起こる。この化学反応により得られた反応エネルギーから電気エネルギーを直接得て、発電する。

【 0 0 7 6 】

上記アノード及びカソードの電極触媒層は、それぞれ導電性及びガス拡散性機能を持つ

10

20

30

40

50

GDLに支持される。GDL 4、8には例えば炭素繊維から成るカーボンペーパーが用いられる。GDL 4、8の素材としてはカーボクロスなどもある。GDL 4、8と電極触媒層5、7側の間には、ガス拡散性を向上させるために撥水処理を施してもよい。

【0077】

(セルスタック)

基本セル50を多数重ね合わせ、積層方向に押圧力を与えて挟持して燃料電池本体(燃料電池スタック)が構成される。燃料電池スタックの側辺部分には、水素ガス(カソードガス)、酸素ガス(アノードガス)及び冷却媒体の供給用及び排出用の複数のマニホールドが貫設形成され、各マニホールドと、セパレータに形成されたアノードガス流路およびカソードガス流路とが連通するよう構成される。更に、隣接するセル同士のセパレータ間

10

【0078】

(ガasket)

MEA40とセパレータ2、10との間、セパレータ2、10同士の間は、上記ガスや冷媒の外部への漏出を防止するために、各周辺部やマニホールド用透孔周りに配されたガasket等のシール部材(ガスシール材3および9、ならびに冷却媒体用のシール部材)によりシールされる。これらのシール部材としては、使用温度域の使用に耐える材料が適宜用いられる。

【0079】

[燃料電池システムの構成]

次に実施の形態に係る燃料電池システムの構成について説明する。

【0080】

(システム概要)

図2は、実施の形態に係る燃料電池システムの概略図である。

【0081】

燃料電池システムは、おもに、灯油や液化石油ガス(LPG)、都市ガスなどの原燃料から水素を製造する水素製造装置(FPS)および燃料電池スタックから成る。

【0082】

(FPS、原燃料)

FPSは、おもに脱硫器22、改質器23、およびシフト反応器24で構成される。原燃料21としては灯油、LPG、都市ガスなどを用いることができる。本実施の形態では、原燃料21として灯油が脱硫器22に供給され、脱硫された後、改質器23にて改質される。改質器23から得られる改質ガスは熱交換器28で燃料電池スタック70のアノードオフガスにより冷却された後、シフト反応器24に供給される。

30

【0083】

シフト反応器24でCO濃度が低減された改質ガスは、CO選択除去器25にてさらにCO濃度が低減された後、加湿器26で加湿される。加湿器26を経た改質ガスは、燃料電池スタック70の各アノード72に供給される。なお、燃料電池スタック70のアノード触媒としてパイロクロア型酸化物等を用いる場合には、CO濃度が通常の白金触媒をアノードに使用した場合よりも高くても発電できる。そのため、CO選択除去器への空気流入量の変動した際に、CO選択除去器から排出されるガス中のCO濃度が一時的に高くなっても、運転可能、すなわち、燃料電池システムの信頼性向上に寄与することができる。

40

【0084】

(ガス導入経路、オフガス燃焼)

アノード72から排出されるアノードオフガスは、熱交換器28で改質ガスとの熱交換により加熱され、改質器に備わるバーナ29に燃焼用燃料として供給され、ここで燃焼された後、系外に排気される。また、燃料電池スタック70のカソード74には酸化剤として空気が供給され、カソード74から排出されるカソードオフガス(不図示)は、必要に応じて熱回収された後、系外に排出される。

50

【実施例】

【0085】

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ただし、実施例1-1～1-8、実施例3～6は参考用である。

【0086】

(実施例1-1)パイロクロア型酸化物 $Pb_2Ru_2O_{7-z}$ の調製

硝酸鉛(II)($Pb(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸鉛(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、ルテニウム酸カリウム(K_2RuO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのルテニウム酸カリウム水溶液を、PbとRuのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成したパイロクロア型酸化物を取り出し、室温で乾燥させた。この生成物のBET比表面積は、 $69\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

10

【0087】

(実施例1-2)パイロクロア型酸化物 $Sn_2Ru_2O_{7-z}$ の調製

硝酸スズ(II)($Sn(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸スズ(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、ルテニウム酸カリウム(K_2RuO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのルテニウム酸カリウム水溶液を、SnとRuのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成したパイロクロア型酸化物を取り出し、室温で乾燥させた。

20

【0088】

(実施例1-3)パイロクロア型酸化物 $Pb_2Ru_2O_{7-z}$ の調製

硝酸鉛(II)($Pb(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸鉛(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、ルテニウム酸ナトリウム(Na_2RuO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのルテニウム酸ナトリウム水溶液を、PbとRuのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

【0089】

(実施例1-4)パイロクロア型酸化物 $Sn_2Ru_2O_{7-z}$ の調製

硝酸スズ(II)($Sn(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸スズ(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、ルテニウム酸ナトリウム(Na_2RuO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのルテニウム酸ナトリウム水溶液を、SnとRuのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

30

【0090】

(実施例1-5)パイロクロア型酸化物 $Pb_2W_2O_{7-z}$ の調製

硝酸鉛(II)($Pb(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸鉛(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、タングステン酸カリウム(K_2WO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのタングステン酸カリウム水溶液を、PbとWのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

40

【0091】

(実施例1-6)パイロクロア型酸化物 $Sn_2W_2O_{7-z}$ の調製

硝酸スズ(II)($Sn(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸スズ(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、タングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのタングステン酸ナトリウム水溶液を、SnとWのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

50

【0092】

(実施例1-7)パイロクロア型酸化物 $Pb_2Mo_2O_{7-z}$ の調製

硝酸鉛(II)($Pb(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸鉛(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、モリブデン酸カリウム(K_2MoO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのモリブデン酸カリウム水溶液を、PbとWのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

【0093】

(実施例1-8)パイロクロア型酸化物 $Sn_2Mo_2O_{7-z}$ の調製

硝酸スズ(II)($Sn(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸スズ(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、モリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのモリブデン酸ナトリウム水溶液を、SnとMoのモル比が1:1となるよう滴下した。その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、生成した触媒を取り出し、室温で乾燥させた。

10

【0094】

(実施例2-1)カーボン担持パイロクロア型酸化物 $Pb_2Ru_2O_{7-z}/C$ の調製

硝酸鉛(II)($Pb(NO_3)_2$)を純水に溶解した0.5mol/Lの硝酸鉛(II)水溶液をビーカー内に投入し、室温(約25℃)にて攪拌しながら、カーボン粉末を分散させた。カーボン粉末としては、田中貴金属工業(株)より入手した、比表面積が800m²/gのケッチェンブラックを用いた。ここへ、攪拌を続けながら、ルテニウム酸カリウム(K_2RuO_4)を純水に溶解した0.5mol/Lのルテニウム酸カリウム水溶液を滴下した。

20

【0095】

その後、上記ビーカー内に生成した沈殿物を、濾別し、純水で洗浄し、室温で乾燥させた。このようにして、カーボン粉末の表面にパイロクロア型酸化物を形成させ、パイロクロア型酸化物電極触媒を得た。

【0096】

(比較例1)従来法によるパイロクロア型酸化物 $Pb_2Ru_2O_{7-z}$ の調製

硝酸鉛および塩化ルテニウムを苛性ソーダ水溶液中に溶解させ、75℃に加温しながら酸素ガスを24時間バブリングする共沈法によって沈殿物を得た。この沈殿物を120℃で12時間乾燥し、乳鉢で粉砕し、水洗を行った後さらに120℃で12時間乾燥し、乳鉢で粉砕した。得られた粉体を空气中380℃で8時間焼成しパイロクロア型酸化物触媒を得た。この生成物のBET比表面積は、39m²/gであった。

30

【0097】

(実施例3)パイロクロア型酸化物をカソードに用いた発電セルの作成

本例に係る発電セルは、実施例1-1に係るパイロクロア型酸化物をカソード触媒として使用する。本例に係る発電セルを、図1を参照しつつ説明する。

【0098】

まず、パイロクロア型酸化物を用いたカソード触媒層の作成方法を説明する。アセチレンブラック粉末1gと、実施例1-1と同様に製造したパイロクロア型酸化物1gを、イソプロパノールに分散させた分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散した分散液を混合し、カソード触媒ペーストを作成した。

40

【0099】

一方、GDL8用に、厚み300μmの撥水处理済みカーボンペーパーをA4サイズにカットした。この撥水处理済みカーボンペーパーの一方の面に、上述したカソード触媒ペーストを、バー塗布機を用いて塗布することで、カーボンペーパーの片面にパイロクロア型酸化物を用いたカソード触媒層を作成した。

【0100】

このとき、電極触媒層7の一部は、カーボンペーパーの中に埋め込まれた状態となる。

50

なお、前記バー塗布機によるペースト状触媒の塗布量は、塗布後の電極触媒層 7 中に含まれるパイロクロア型酸化物が $1 \mu\text{mol} / \text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量が $1 \text{mg} / \text{cm}^2$ となるように調整している。

【0101】

次に、外寸が $8 \text{cm} \times 8 \text{cm}$ の電解質膜 6 の一方の面に電極触媒層 5 が接し、電解質膜 6 の他方の面に電極触媒層 7 が接するように、一対の反応電極 (GDL と電極触媒層とが一体化されたもの) をホットプレスで接合して、MEA 40 を作製する。

【0102】

このとき、カソード側には上述のように製造した反応電極を用いた。

【0103】

アノード側の電極触媒層 5 としては、Pt-Ru/C 中の Pt 量が $0.4 \text{mg} / \text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量が $1 \text{mg} / \text{cm}^2$ となるように調整した触媒層を用いた。GDL 4 には、GDL 8 と同様のものを用いた。

【0104】

本実施例では、電解質膜 6 として、膜厚 $50 \mu\text{m}$ のパーフルオロスルホン酸系電解質膜 (DuPont 社製。商品名: Nafion CS-212) を用いた。

【0105】

また、ホットプレスでは、150 にて、10MPa の圧力を 120 秒かけた。

【0106】

上記 MEA 40 を一対のセパレータ 2、10 で挟み、基本セル 50 を構成した。上記基本セル 50 の両端に、金メッキされた銅からなる集電板 1、11 をそれぞれ配し、ボルト及びナット等で $2 \text{N} \cdot \text{m}$ 締め付け、本例に係る発電セルを構成した。

【0107】

(実施例 4) パイロクロア型酸化物をアノードに用いた発電セルの作成

本例に係る発電セルは、実施例 1-1 に係るパイロクロア型酸化物触媒をアノード触媒として使用する。本例に係る発電セルを、図 1 を参照しつつ説明する。

【0108】

まず、パイロクロア型酸化物を用いたアノード触媒層の作成方法を説明する。電極触媒には、アセチレンブラック粉末 1g と、実施例 1-1 と同様に製造したパイロクロア型酸化物 1g を、イソプロパノールに分散させた溶液に、パーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスパージョン溶液を混合し、アノード触媒ペーストを作成した。

【0109】

一方、GDL 4 用に、厚み $300 \mu\text{m}$ の撥水处理済みカーボンペーパーを A4 サイズにカットした。この撥水处理済みカーボンペーパーの一方の面に、上述したアノード触媒ペーストを、バー塗布機を用いて塗布することで、カーボンペーパーの片面にパイロクロア型酸化物を用いたアノード触媒層が形成される。

【0110】

このとき、電極触媒層 5 (アノード触媒層) の一部は、カーボンペーパーの中に埋め込まれた状態となる。なお、前記バー塗布機によるペースト状触媒の塗布量は、塗布後の電極触媒層 7 中に含まれるパイロクロア型酸化物が $1 \mu\text{mol} / \text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量が $1 \text{mg} / \text{cm}^2$ となるように調整している。

【0111】

次に、外寸が $8 \text{cm} \times 8 \text{cm}$ の電解質膜 6 の一方の面に電極触媒層 5 が接し、電解質膜 6 の他方の面に電極触媒層 7 が接するように、一対の反応電極 (GDL と電極触媒層とが一体化されたもの) をホットプレスで接合して、MEA 40 を作製する。

【0112】

このとき、アノード側には上述のように製造した反応電極を用いた。

【0113】

カソード側の電極触媒層 7 としては、Pt/C 中の Pt 量が $0.4 \text{mg} / \text{cm}^2$ 、パー

10

20

30

40

50

フルオロカーボンスルホン酸の量が $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように調整した触媒層を用いた。
GDL 8 には、GDL 4 と同様のものを用いた。

【0114】

本実施例では、電解質膜 6 として、実施例 3 と同様のものを用いた。

【0115】

また、ホットプレスでは、150 にて、10 MPa の圧力を 120 秒かけた。

【0116】

上記 MEA 40 を一対のセパレータ 2、10 で挟み、基本セル 50 を構成した。上記基本セル 50 の両端に、金メッキされた銅からなる集電板 1、11 をそれぞれ配し、ボルト及びナット等で $2 \text{ N} \cdot \text{m}$ 締め付け、本例に係る発電セルを構成した。

10

【0117】

(実施例 5) パイロクロア型酸化物をカソードに用いた燃料電池システム

本例に係る燃料電池システムは、実施例 3 に係る基本セルを複数有する。本例に係る燃料電池システムを、図 2 を参照しつつ説明する。

【0118】

実施例 3 で説明した基本セル 50 を 50 枚重ね、両端に、金メッキされた銅からなる集電板 (エンドプレート) 1、11 を配し、ボルト及びナット等で締め付け、燃料電池スタック 70 を構成した。

【0119】

原燃料 21 として灯油を用いた。原燃料 21 を、硫黄分を吸着により除去する脱硫器 22、脱硫された灯油から水素を発生させる改質器 23、熱交換器 28、改質ガス中の CO を水蒸気により CO_2 に変換するシフト反応器 24、シフト反応器で除去しきれなかった CO を空気をういて酸化させる CO 選択除去器 25 および 70 に加熱した加湿器 26 に順に通過させた。こうして得られた改質ガスを燃料電池スタック 70 のアノード 72 に供給した。このセルの発電性能については、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での電圧が 0.5 V であった。

20

【0120】

(実施例 6) パイロクロア型酸化物をアノードに用いた燃料電池システム

本例に係る燃料電池システムは、パイロクロア型酸化物をアノードに用いることで、実施例 5 に係る燃料電池システムと比較して、CO 選択酸化触媒出口の CO 濃度が変動した際の発電電圧変動をより良好に抑えることができる。

30

【0121】

実施例 4 で説明した基本セル 50 を 50 枚重ね、両端に、金メッキされた銅からなる集電板 (エンドプレート) 1、11 を配し、ボルト及びナット等で締め付け、燃料電池スタック 70 を構成した。

【0122】

原燃料 21 として灯油を用いた。原燃料 21 を、硫黄分を吸着により除去する脱硫器 22、脱硫された灯油から水素を発生させる改質器 23、熱交換器 28、改質ガス中の CO を水蒸気により CO_2 に変換するシフト反応器 24、シフト反応器で除去しきれなかった CO を空気をういて酸化させる CO 選択除去器 25 および 70 に加熱した加湿器 26 に順に通過させた。こうして得られた改質ガスを燃料電池スタック 70 のアノード 72 に供給した。

40

【0123】

実施例 5 の燃料電池システムでは、CO 選択酸化触媒出口の CO 濃度変動により、 $\pm 30 \text{ mV}$ の電圧変動が起きた。一方、本例のシステムでは、CO 濃度が変動した際も、セルの電圧変動は $\pm 10 \text{ mV}$ 以内となり、より安定的に運転を継続することができた。

【0124】

このように、パイロクロア型酸化物を室温で調製できる方法を見出した。

【0125】

また、このパイロクロア型酸化物の調製法を用いることで、比表面積が大きいパイロク

50

ロア型酸化物が得られる。また、パイロクロア型酸化物を触媒に用いる場合に、担体にカーボンを用いるなど、担体の選択肢が広げることが出来た。

【 0 1 2 6 】

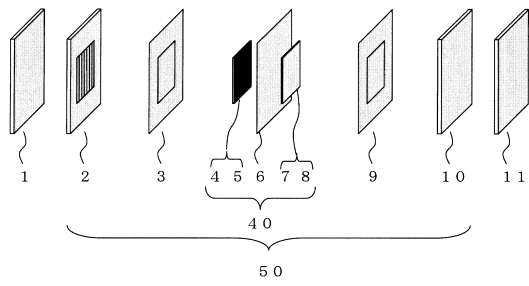
本発明により製造されるパイロクロア型酸化物をアノード側の電極触媒に用いることで、燃料電池システムのCO選択除去器出口のCO濃度変動による信頼性低下を軽減しうる。

【 符号の説明 】

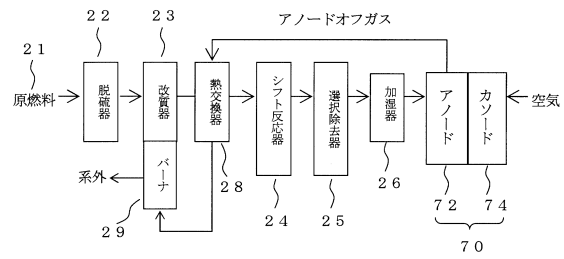
【 0 1 2 7 】

1	集電板	
2	セパレータ	10
3	ガスシール材	
4	G D L	
5	電極触媒層（アノード側）	
6	電解質膜	
7	電極触媒層（カソード側）	
8	G D L	
9	ガスシール材	
10	セパレータ	
11	集電板	
22	脱硫器	20
23	改質器	
24	シフト反応器	
25	CO選択除去器	
26	加湿器	
28	熱交換器	
29	バーナ	
40	M E A	
50	基本セル	
70	燃料電池スタック	
72	アノード	30
74	カソード	

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 1 G	39/00	(2006.01)	C 0 1 G	39/00	Z
B 0 1 J	23/62	(2006.01)	B 0 1 J	23/62	M
B 0 1 J	23/30	(2006.01)	B 0 1 J	23/30	M
B 0 1 J	23/28	(2006.01)	B 0 1 J	23/28	M
B 0 1 J	37/03	(2006.01)	B 0 1 J	37/03	B

(72)発明者 関 友里
 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開平 0 2 - 3 0 2 3 2 7 (J P , A)
 特開昭 5 4 - 0 7 2 5 0 0 (J P , A)
 特開平 0 8 - 3 1 5 6 3 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 1 7 5 9 8 (J P , A)
 特開平 0 8 - 1 1 9 6 3 7 (J P , A)
 特開平 0 1 - 2 5 7 1 3 6 (J P , A)
 T.OZAKI et al. , Bi-functional Electrocatalytic Properties of Pb-Ru-Based Pyrochlore-Type Oxide , ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine , 2 0 0 5 年 8 月 3 0 日 , Vol.6 No.4 , Pages335-338
 Y.SHIMIZU et al. , Electrocatalytic Properties of Pyrochlore-type Oxides in Acidic Electrolyte , ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine , 2 0 0 3 年 , Vol.4 No.5 , Pages582-586

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0
 C 0 1 G 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 H 0 1 M 4 / 8 8
 H 0 1 M 4 / 9 0
 H 0 1 M 8 / 1 0
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)
 J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
 J S T C h i n a (J D r e a m I I I)