

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

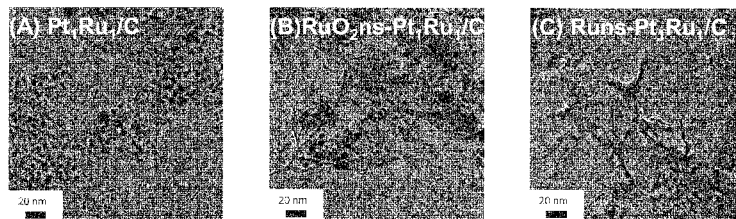
WO 2016/103494 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/084654
- (22) 国際出願日: 2014年12月26日(26.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 杉本 渉(SUGIMOTO, Wataru); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 大西 智弘(OHNISHI, Tomohiro); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 滝本 大裕(TAKIMOTO, Daisuke); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 吉村 俊一(YOSHIMURA, Shunichi); 〒1020074 東京都千代田区九段南四丁目7番16号 市ヶ谷Kビル1 7階 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELLS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極触媒及びその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide: an electrode catalyst for fuel cells, which is suitable for use as an electrode catalyst for solid polymer fuel cells for household use, and which has improved CO resistance and improved catalyst deterioration suppressing ability; and a method for producing this electrode catalyst for fuel cells. [Solution] The above-mentioned problem has been solved by an electrode catalyst for fuel cells, which is a composite electrode catalyst configured of a ruthenium nanosheet and an electrode catalyst obtained by having carbon black support ruthenium platinum alloy particles. It is preferable that this electrode catalyst for fuel cells is an anode electrode catalyst having hydrogen oxidizing ability. It is also preferable that this electrode catalyst for fuel cells has a hydrogen oxidation reaction activity retention ratio of 83% or more and a catalyst deterioration ratio of 10% or less. This electrode catalyst for fuel cells is suitable for use as an electrode catalyst for CO-resistant applications and catalyst deterioration suppressing applications.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/103494 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【課題】家庭用の固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒として好ましく用いられ、CO耐性能及び触媒劣化抑制能をより向上させることができる燃料電池用電極触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒である燃料電池用電極触媒により上記課題を解決した。この燃料電池用電極触媒は、水素酸化能を有するアノード電極触媒であることが好ましく、水素酸化反応活性保持率が83%以上で、触媒劣化率が10%以下であることが好ましく、CO耐性用途及び触媒劣化抑制用途の電極触媒として好ましく用いられる。

明 細 書

発明の名称：燃料電池用電極触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用電極触媒及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、固体高分子形燃料電池用の電極触媒として好ましく用いられ、CO耐性能及び触媒劣化抑制能をより向上させることができる燃料電池用の電極触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 家庭用の固体高分子形燃料電池システムは、改質器をより高性能にする方向で開発が進められており、高コスト化の傾向になっている。これを低コスト化させるには、安価な燃料ガスを用いることが望ましく、例えば500ppmのCOとH₂の混合ガスを燃料ガスとして用いることが好ましい。しかし、こうした燃料ガスは、一般的な燃料ガスに比べてCO濃度が50倍程度高く、そのため、家庭用の固体高分子形燃料電池システムを構成する燃料電池の電極触媒には、高いCO耐性が求められている。

[0003] 高いCO耐性の電極触媒として、ルテニウム白金合金粒子が広く用いられている。そのルテニウム白金合金粒子は、ルテニウムと白金との合金化によりPt電子状態が変化することから、リガンド効果又は二元機能機構に起因した高CO耐性の電極触媒になることが知られている。

[0004] 近年、高いCO耐性を有する電池触媒として、カーボンブラック担体上にルテニウム白金合金粒子（Ru/Pt = 3/2（モル比））を担持したPt₂Ru₃/C触媒や、ルテニウムと白金のモル比がRu/Pt = 1/1であるPt₁Ru₁/C触媒が知られており、その金属原子の組成比やPtの電子状態について検討されている（非特許文献1）。

[0005] しかしながら、上記Pt₂Ru₃/C触媒やPt₁Ru₁/C触媒は、Pt原子とRu原子とが粒子内で偏在しているため、CO耐性を効果的に高めることが困難であった。

[0006] この課題に対して、Pt原子とRu原子とを合金粒子内で100%混在させることにより、CO耐性が飛躍的に高まることが報告されている（非特許文献2）。なお、この電極触媒は、Pt原子とRu原子との合金粒子を合成するために高温で焼成した後、急冷させることで得られている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：H. Yamada, D. Shimoda, K. Matsuzawa, A. Tasaka, and M. Inaba, ECSTrans., 11(1), 325(2007).

非特許文献2：T. Takeguchi, T. Yamanaka, K. Asakura, E. N. Muhamad, K. Uosaki, and W. Ueda, J. Am. Chem. Soc., 134(35), 14508(2012).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 家庭用の固体高分子形燃料電池に用いる電極触媒には、CO耐性の向上だけでなく、電極触媒能が劣化しにくい特性を持たせることも重要な課題である。その電極触媒能の劣化は、燃料電池の起動時や停止時に起こる電圧負荷によりルテニウム白金合金粒子からRuイオンが溶出してしまい、結果としてCO耐性が低下することとして知られている。

[0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、家庭用の固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒として好ましく用いられ、CO耐性能及び触媒劣化抑制能をより向上させることができる燃料電池用電極触媒及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、CO耐性をより向上させるため、Pt原子近傍にRu原子が存在する電極触媒について研究するとともに、触媒劣化抑制能をより向上させるため、Ruイオン溶出を抑制できる電極触媒についても研究した。本発明者は、その研究を進めている過程で、Pt原子にCOが吸着する前に、Ru原子にCOを吸着させることができれば、CO耐性をより向上させること

ができるのではないかと考え、巨大な比表面積を有するRuシートの使用を検討した。

[0011] 上記課題を解決するための本発明に係る燃料電池用電極触媒は、ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒であることを特徴とする。

[0012] この発明によれば、ルテニウムナノシートは、巨大な比表面積を有するメタルシートであるので、ルテニウム白金合金粒子表面のPt原子近傍にルテニウムナノシートのRu原子を存在させることができる。これにより、PtがCO被毒する前にルテニウムナノシートのRuがCO被毒するので、PtのCO耐性を高めることができる。また、ルテニウム白金合金粒子からRuイオンが溶出した場合であっても、溶出したRuイオンはルテニウムナノシート上に吸着してRu金属として再析出することが予想される。その結果、再析出したRu金属がCO被毒に寄与することになり、PtのCO耐性についての触媒劣化抑制能を高めることができる。

[0013] 本発明に係る燃料電池用電極触媒において、前記複合電極触媒が、水素酸化能を有するアノード電極触媒であることが好ましい。

[0014] 本発明に係る燃料電池用電極触媒において、水素酸化反応活性保持率が83%以上で、触媒劣化率が10%以下であることが好ましい。

[0015] 本発明に係る燃料電池用電極触媒において、CO耐性用途及び触媒劣化抑制用途に用いられることが好ましい。

[0016] 上記課題を解決するための本発明に係る燃料電池用電極触媒の製造方法は、ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を燃料電池用電極触媒として製造する方法であって、RuO₂ナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を製造する工程と、前記複合電極触媒を製造する工程の後、該複合電極触媒を水素雰囲気下で焼成して還元する工程とを有することを特徴とする。なお、RuO₂ナノシートは、予め作製した層状酸化ルテニウムを単層剥離して得ることができる。

発明の効果

[0017] 本発明に係る燃料電池用電極触媒によれば、家庭用の固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒として、特に水素酸化能を有するアノード電極触媒として好ましく用いられ、CO耐性能及び触媒劣化抑制能をより向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]各電極触媒を透過型電子顕微鏡により観察した画像であり、(A)は Pt_1Ru_1/C であり、(B)は $RuO_2ns-Pt_1Ru_1/C$ であり、(C)は $Runs-Pt_1Ru_1/C$ である。

[図2]各電極触媒における $Pt\ 4f$ 及び $Ru\ 3d$ に関する結合エネルギーのスペクトルを示す説明図であり、(a)は Pt_1Ru_1/C であり、(b)は $RuO_2ns-Pt_1Ru_1/C$ であり、(c)は $Runs-Pt_1Ru_1/C$ である。

[図3]各電極触媒のX線回折パターンを示す説明図であり、(a)は Pt_2Ru_3/C であり、(b)は Pt_1Ru_1/C であり、(c)は $RuO_2ns-Pt_1Ru_1/C$ であり、(d)は $Runs-Pt_1Ru_1/C$ である。

[図4]各電極触媒の $Pt\ Ru$ 量で割付けたサイクリックボルタモグラムを示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明に係る燃料電池用電極触媒及びその製造方法について詳しく説明する。本発明は、その技術的範囲に含まれる範囲において下記の説明に限定されない。

[0020] [燃料電池用電極触媒]

本発明に係る燃料電池用電極触媒は、ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒であることに特徴がある。この複合電極触媒は、水素酸化能を有するアノード電極触媒として好ましく用いられる。

[0021] この複合電極触媒は、ルテニウムナノシートが巨大な比表面積を有するメ

タルシートであるので、ルテニウム白金合金粒子表面のPt原子近傍にルテニウムナノシートのRu原子を存在させることができる。これにより、PtがCO被毒する前にルテニウムナノシートのRuがCO被毒するので、PtのCO耐性を高めることができる。また、ルテニウム白金合金粒子からRuイオンが溶出した場合であっても、溶出したRuイオンはルテニウムナノシート上に吸着してRu金属として再析出することが予想される。その結果、再析出したRu金属がCO被毒に寄与することになり、PtのCO耐性についての触媒劣化抑制能を高めることができる。

[0022] ルテニウムナノシートは、金属ナノシート（メタルナノシートともいう。）である。ルテニウムナノシートは、厚さ約1nmの鱗片形状であり、平面方向が数μmサイズであり、巨大な比表面積を有している。そのため、電極触媒としての利用のほか、薄膜材料やコーティング剤としても利用できる。

[0023] 燃料電池用電極触媒は、水素酸化反応活性保持率が83%以上で、触媒劣化率が10%以下であることが好ましい。こうした特性を有する燃料電池用電極触媒は、CO耐性用途及び触媒劣化抑制用途として好ましく用いられる。

[0024] なお、水素酸化反応活性保持率の上限は大きい方が望ましく、特に限定されない。なお、広く使用されているPt₂Ru₃/Cでは72%程度である。また、触媒劣化率の下限は小さい方が望ましく、特に限定されない。なお、前記Pt₂Ru₃/Cでは、23%程度である。

[0025] [製造方法]

本発明に係る燃料電池用電極触媒の製造方法は、上記した本発明に係る燃料電池用電極触媒を製造する方法である。すなわち、ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を燃料電池用電極触媒として製造する方法である。具体的には、RuO₂ナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を製造する工程と、その複合電極触媒を製造する工程の後、該複合電極触媒を水素雰囲気下で焼成して還元する工程とを有

する方法である。

[0026] 酸化ルテニウムナノシート (RuO_2 ナノシート) は、予め作製した層状酸化ルテニウムを単層剥離したり、また、後述の実施例で説明するように、層状酸化ルテニウム (水素型: $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$) の層間にアルキルアンモニウムイオンを含むアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物を剥離したりして得ることができる。

[0027] ルテニウムナノシートは、そうした酸化ルテニウムナノシートを還元して得ることができる。こうしたルテニウムナノシートの製造方法は、例えば特開 2010-280977 号公報に記載の従来公知のものを適用できる。

[0028] また、カーボンプラック担体上にルテニウム白金合金粒子が担持した電極触媒は、例えば特開 2011-134477 号公報に記載の従来公知のものを適用できる。

実施例

[0029] 以下、実験例により本発明を具体的に説明する。以下の実験では、酸化ルテニウムナノシートと $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ との複合電極触媒を、現在広く使用されている $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ についての Ru と Pt のモル比と同様になるように製造した。その後、その複合電極触媒を水素雰囲気下で焼成して還元することにより、ルテニウムナノシートと $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ との複合電極触媒を作製した。このとき、酸化ルテニウムナノシートからルテニウムナノシートへの還元が、触媒性能にどのような影響を与えるかを検討した。

[0030] [酸化ルテニウムナノシートの製造]

初めに、酸化ルテニウムナノシートを得るために、層状酸化ルテニウムを作製した。層状酸化ルテニウムは、酸化ルテニウムとアルカリ金属 (ナトリウム、カリウム等) との複合酸化物であり、中でも、 $\text{K}_{0.2}\text{RuO}_{2.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、イオン交換能を利用することで層一枚単位にまで層剥離することが可能であるので、これにより酸化ルテニウムナノシートを得ることができた。

[0031] 具体的には、先ず、酸化ルテニウム (RuO_2) と炭酸カリウム (K_2CO_3)

とをモル比 8 : 5 の割合となるように秤り取り、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で 1 時間湿式混合した。その後、錠剤成形器を用いて混合粉末をペレット化した。このペレットをアルミナボートに載せ、管状炉にてアルゴン雰囲気下で 850℃、12 時間焼成した。焼成後、ペレットを粉砕し、イオン交換蒸留水で洗浄し、上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、層状酸化ルテニウム（カリウム型）を得た。

[0032] 次に、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に 1 M の HCl を加え、60℃ のウォーターバス内で 72 時間酸処理をして、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に含まれる K^+ イオンを水素イオン（プロトン）に置換した。その後、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、その後、層状酸化ルテニウム（水素型： $H_{0.2}RuO_{2.1}$ ）の粉末を得た。

[0033] 得られた層状酸化ルテニウム（水素型： $H_{0.2}RuO_{2.1}$ ）に、酸化ルテニウムナノシートを得る剥離剤としての 10% TBAOH 水溶液を加えた。層状酸化ルテニウム（水素型： $H_{0.2}RuO_{2.1}$ ）の濃度を、TBAOH とプロトンとの割合で $TBA^+/H^+ = 1.5$ 、固液比 = 4 g/L とした。そして、層状酸化ルテニウム（水素型： $H_{0.2}RuO_{2.1}$ ）を蒸留水に加え、10 日間振とうさせた。この方法で単層剥離させた酸化ルテニウムナノシートを 2000 rpm で 30 分間遠心分離した後、上澄み液を回収して、超純水にて濃度を 0.02 g/L まで希釈した酸化ルテニウムナノシート水分散液（酸化ルテニウムナノシートコロイド）を得た。なお、以下では、酸化ルテニウムナノシートを RuO_{2ns} と記述する。

[0034] [実験 1 / $RuO_{2ns} - Pt_1Ru_1/C$ の作製]

まず、 RuO_{2ns} を Pt_1Ru_1/C と組み合わせるために、10 mg/mL となるように Pt_1Ru_1/C を超純水 15 mL 中に加え、攪拌 30 分間及び超音波処理 30 分間を行って分散させた。この溶液に、上記した Pt_1Ru_1/C の Pt と Ru のモル比（Pt : Ru）が、1 : 1.5 になるように適量の RuO_{2ns} コロイドを、攪拌しながらゆっくり滴下した。 RuO_{2ns} コロ

イドの濃度は任意に調整できるが、ここでは 10 mg/mL とした。

[0035] さらに、均一な反応を確保するために、攪拌、超音波処理、 60°C で静置、デカンテーション（中性になるまで水洗浄）を順に行った後、 120°C で12時間乾燥させ、その後に粉碎して、 $\text{RuO}_2\text{ns-Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ を得た。

[0036] [実験2/ $\text{RuO}_2\text{ns-Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の作製]

得られた $\text{RuO}_2\text{ns-Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ をアルミナボートに載せ、管状炉にて水素と窒素の混合雰囲気下で 120°C 、2時間焼成した。水素流量は 10 cc/min で、窒素流量は 150 cc/min で、これらのガスを混合して管状炉へ流した。焼成後に粉碎して、 $\text{RuO}_2\text{ns-Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ を得た。なお、以下では、ルテニウムナノシートを RuO_2ns と記述する。

[0037] [実験3/触媒分散液及び試験電極の準備]

2-プロパノール/超純水溶液（ $75/25$ 体積割合） 25 mL に、上記実験1、2で得られた複合電極触媒 18.5 mg を混合して、触媒分散液を準備した。試験電極に対して良好な密着性を確保するために、プロトン伝導性バインダーとして、5質量%のナフィオン（Nafion、デュポン社の登録商標）溶液 $100\text{ }\mu\text{L}$ を加えた。この触媒分散液を30分間超音波処理して分散させた。

[0038] 予め $0.05\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いてバフ研磨した直径 6 mm のグラッシーカーボンを、真空中で 60°C で乾燥させた。こうしたグラッシーカーボンに触媒分散液を塗布して固体高分子形燃料電池用の試験電極を作製した。なお、触媒分散液の塗布は、試験電極上に設けられた複合電極触媒に含まれる RuO_2ns の含有量に関わらず、カーボン含有量が $5.5\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ となるように塗布した。

[0039] [実験4/電気化学的測定]

回転ディスク電極（RDE）測定は、標準的な三電極電気化学セルで行った。カウンター電極として、炭素繊維（TohoTenax社製、HTA-3K、フィラメント番号：3000）を用い、参照電極として可逆水素電極

(RHE)を用いた。RDE測定は、0.1MのHClO₄電解液中で行った。

[0040] [実験結果]

(触媒形態の評価)

各電極触媒の触媒形態を、透過型電子顕微鏡により観察し、図1にその画像を示した。図1(A)はPt₁Ru₁/Cであり、図1(B)はRuO₂ns-Pt₁Ru₁/Cであり、図1(C)はRuns-Pt₁Ru₁/Cである。

[0041] 図1に示すように、RuO₂ns-Pt₁Ru₁/C、及び、Runs-Pt₁Ru₁/Cのナノシートは、Pt₁Ru₁粒子を部分的に覆っていた。また、Runs-Pt₁Ru₁/Cのナノシートは、還元した後でも、シート形態を維持していた。

[0042] (Pt4f及びRu3dに関する結合エネルギーの評価)

各電極触媒のPt4f及びRu3dに関する結合エネルギーを、X線光電子分光法により比較した。図2は、各電極触媒におけるPt4f及びRu3dに関する結合エネルギーのスペクトルを示す説明図であり、(a)はPt₁Ru₁/Cを、(b)はRuO₂ns-Pt₁Ru₁/Cを、(c)はRuns-Pt₁Ru₁/Cである。

[0043] 図2に示すように、Runs-Pt₁Ru₁/CのPt4f結合エネルギーは、Pt₁Ru₁/C及びRuO₂ns-Pt₁Ru₁/Cよりも低かった。これは、RuO₂nsの還元により、合金粒子表面のPt原子とRunsのRu原子が金属結合したことが予想でき、それ故、エネルギーシフトした可能性が考えられる。このエネルギーシフトの傾向は、一般的に、CO耐性の向上に効果があると考えられる。

[0044] (各電極触媒のX線回折パターンによるPt構造解析の評価)

各電極触媒のPt構造を、X線回折パターンにより比較した。図3は、各電極触媒のX線回折パターンを示す説明図であり、(a)はPt₂Ru₃/Cであり、(b)はPt₁Ru₁/Cであり、(c)はRuO₂ns-Pt₁Ru₁/Cであり、(d)はRuns-Pt₁Ru₁/Cである。

[0045] 図3より、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ の $d=0.21\text{ nm}$ 付近($2\theta=43.7^\circ$)で、hcp構造であるPt-Ruのピークを確認できた。一方、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 及び $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 、 $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ では、このピークを確認できなかった。このことから、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 及び $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 、 $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ は、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも触媒の耐久性が高いと考えられる。

[0046] (水素吸脱着量の評価)

各電極触媒の水素脱離領域における電気量を、PtRu量で割付けたサイクリックボルタモグラムから算出し比較した。図4は、各電極触媒のPtRu量で割付けたサイクリックボルタモグラムである。表1は、各電極触媒の水素脱離領域から算出した電気量である。

[0047] 図4及び表1より、 $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の水素脱離電気量は、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 及び $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ より約3倍も大きい。この水素脱離電気量の増加は、ルテニウムナノシート化に起因していると考えられる。

[0048] 合金粒子表面のPt原子と近傍にRu原子が存在できる確率が高くなる、かつPt原子だけでなく、巨大な比表面積を有するルテニウムナノシートへもCO吸着されると考えられるため、CO耐性の向上が期待できる。

[0049] [表1]

表1

	水素脱離電気量/ μC
$\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	18.5
$\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	16.6
$\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	48.9

[0050] (CO耐性の評価)

各電極触媒の 20 mV (vs. RHE)におけるCO耐性を、 $300\text{ ppm CO}/\text{H}_2$ 飽和下の60分後の水素酸化反応活性を比較することで評価した。 $300\text{ ppm CO}/\text{H}_2$ 飽和下の 0.1 M HClO_4 電解液(25°C)を使用し、 20 mV (vs. RHE)で60分間保持したクロノアンペロメトリ

一を行った。表2は、各電極触媒の耐久試験前における300ppmCO/H₂飽和下の0分と60分後の水素酸化反応活性、及び、触媒活性保持率を示した。

[0051] 表2より、60分後のRuns-Pt₁Ru₁/Cの300ppmCO/H₂飽和下での水素酸化反応活性は、125A(g-PtRu)⁻¹であり、Pt₁Ru₁/Cの25%増、RuO₂ns-Pt₁Ru₁/Cの7%増であった。また、広く使用されている標準性能のPt₂Ru₃/Cより21%も高かった。

[0052] また、表2より、Runs-Pt₁Ru₁/Cの水素酸化反応活性は、17%しかCO被毒されなかった。これは、Runs-Pt₁Ru₁/Cが高いCO耐性であることを示している。

[0053] 電解液中のCOは、Ptだけでなくルテニウムナノシートにも吸着できるため、CO被毒量を抑制できることが期待できる。それ故、ルテニウムナノシートで構成される複合電極触媒は、CO耐性が向上したと考えられる。

[0054] [表2]

表2

	水素酸化反応活性 / A (g-PtRu) ⁻¹		触媒活性保持率
	0分	60分	
Pt ₂ Ru ₃ /C	144	103	72%
Pt ₁ Ru ₁ /C	148	100	68%
RuO ₂ ns-Pt ₁ Ru ₁ /C	160	116	73%
Runs-Pt ₁ Ru ₁ /C	150	125	83%

※触媒活性保持率はHOR活性_{60 min} / HOR活性_{0 min}から算出。

[0055] (触媒耐久性の評価)

各電極触媒の耐久性を評価するために、0.05～0.4V(vs. RHE)の電位範囲を100mVs⁻¹で走査し、1000サイクルの耐久試験を行った。各電極触媒の耐久性は、加速耐久試験前後の20mV(vs. RHE)における300ppmCO/H₂飽和下での60分後の水素酸化反応活性を比較することで評価した。表3は、各電極触媒の耐久試験前後における300ppmCO/H₂飽和下の60分後の水素酸化反応活性、及び、触媒劣化率を示した。

[0056] 表3より、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ と $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 、 $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ は、耐久試験で20%程度も劣化した。一方、 $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の劣化率は10%であり、触媒耐久性が向上した。このことから、ルテニウムナノシート化により、CO耐性と触媒耐久性の両方を高められることがわかった。

[0057] また、耐久試験を同条件下で5000サイクル行った後の $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の水素酸化反応活性は、 $93 \text{ A (g-PtRu)}^{-1}$ であった。これは、1000サイクルの耐久試験後の $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ と $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ よりも高く、1000サイクルの耐久試験後の $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ と同様であった。このことから、 $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ は、触媒耐久性が高いことがわかり、長時間作動を実現できる電極触媒であると予想できる。

[0058] ルテニウムナノシートの高い導電性により、耐久試験で溶出したRuイオンが、ナノシート上でRuメタルとして再析出した可能性があり、これにより触媒耐久性が向上したと考えられる。

[0059] [表3]

表3

	水素酸化反応活性 / A (g-PtRu)^{-1}		触媒劣化率
	耐久試験前	耐久試験後	
$\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$	103	79	23%
$\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	100	79	21%
$\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	116	95	18%
$\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	125	112	10%

※触媒劣化率は $(\text{HOR活性}_{(\text{耐久試験前})} - \text{HOR活性}_{(\text{耐久試験後})}) / \text{HOR活性}_{(\text{耐久試験前})}$ から算出。

[0060] 以上の実験結果より、 $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ のCO耐性は、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ と同等であったが、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ よりも高かった。また、 $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の触媒耐久性は、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 及び $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも高かった。

[0061] $\text{Runs}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ のCO耐性と触媒耐久性は、 $\text{RuO}_2\text{ns}-\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ や $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも高かった。

[0062] 上記結果をまとめると、 Runs と $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ との複合電極触媒は、

CO耐性及び触媒耐久性を高められることがわかった。

[0063] RuO_2/Pt と $\text{Pt}/\text{Ru}/\text{C}$ との複合電極触媒は、50 mV (vs. RHE) でCOをわずかに酸化できることがわかっている。このことから、 RuO_2/Pt と $\text{Pt}/\text{Ru}/\text{C}$ との複合電極触媒のCO耐性向上は、わずかなCO酸化活性の向上に起因していると予想される。

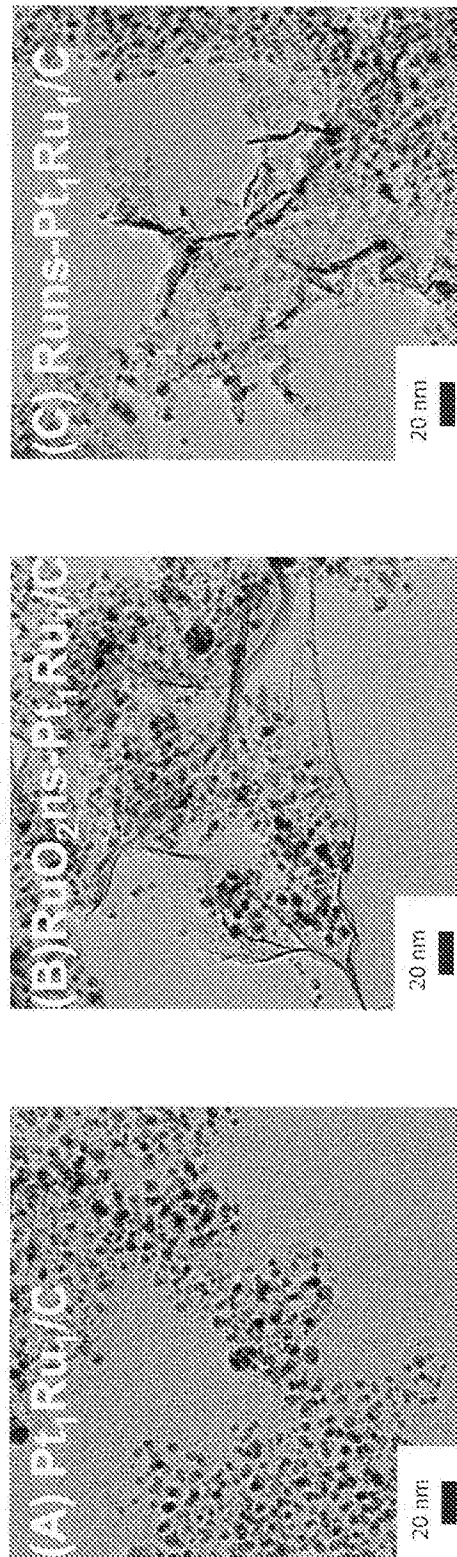
[0064] RuO_2/Pt と $\text{Pt}/\text{Ru}/\text{C}$ との複合電極触媒のCO耐性向上は、Ptの電子状態変化に伴うリガンド効果に起因すると考えられる。これにより、Ptに吸着したCO分子が酸化除去され易くなったと予想している。また、 RuO_2 化に伴いPtへのCO吸着前に RuO_2 のRu原子へCOが先に吸着した可能性もあり、この点もCO耐性向上に寄与していると考えられる。

[0065] RuO_2/Pt 又は $\text{RuO}_2/\text{Pt}/\text{Ru}/\text{C}$ との複合電極触媒で触媒耐久性が向上した要因は、耐久試験で溶出したRuイオンがナノシート上に吸着し、Ru金属として再析出したためであると予想される。

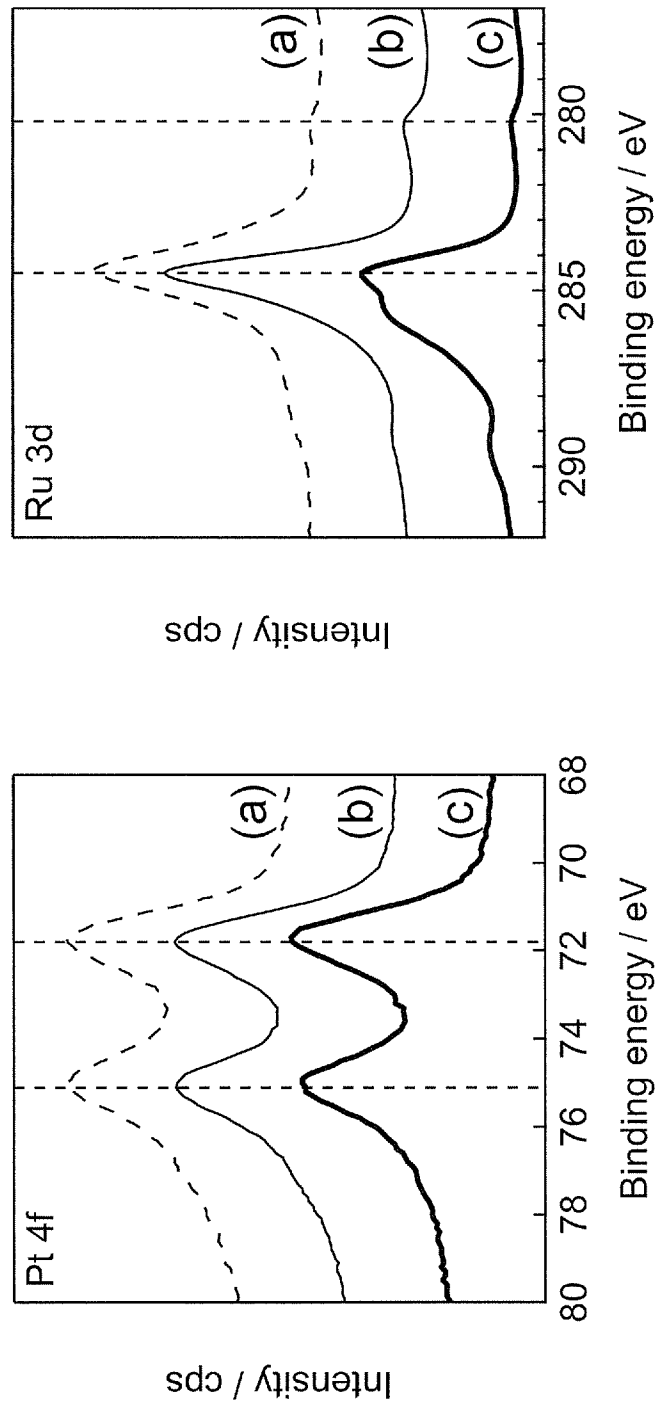
請求の範囲

- [請求項1] ルテニウムナノシートとカーボンプラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。
- [請求項2] 前記複合電極触媒が、水素酸化能を有するアノード電極触媒である、請求項1に記載の燃料電池用電極触媒。
- [請求項3] 水素酸化反応活性保持率が83%以上で、触媒劣化率が10%以下である、請求項1又は2に記載の燃料電池用電極触媒。
- [請求項4] CO耐性用途及び触媒劣化抑制用途に用いられる、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒。
- [請求項5] ルテニウムナノシートとカーボンプラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を燃料電池用電極触媒として製造する方法であって、
 RuO₂ナノシートとカーボンプラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒を製造する工程と、
 前記複合電極触媒を製造する工程の後、該複合電極触媒を水素雰囲気下で焼成して還元する工程とを有することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

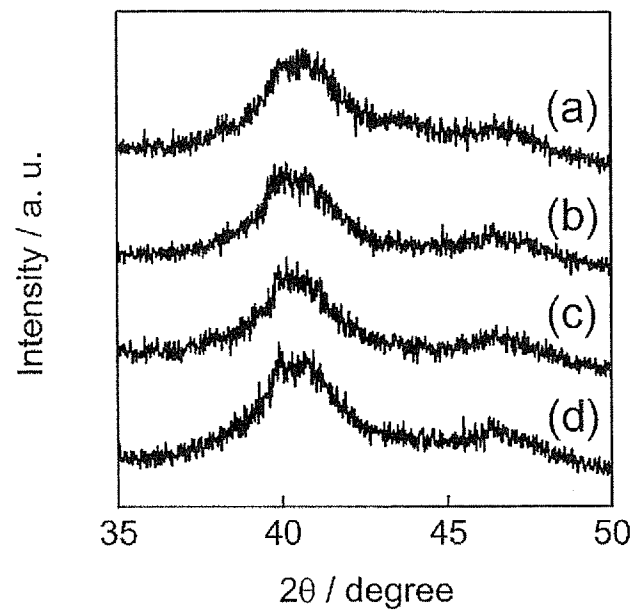
[図1]



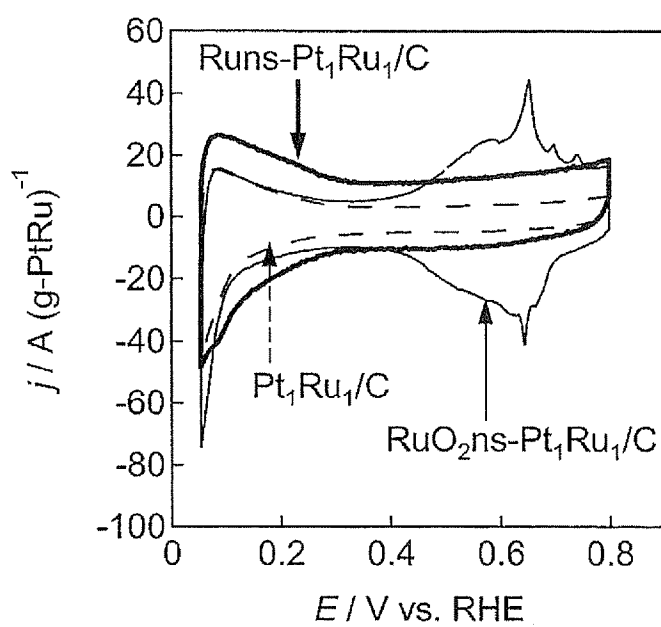
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86, H01M4/88, H01M4/92, H01M8/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-134477 A (Shinshu University, Asahi Glass Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0012], [0023], [0063] to [0064], [0089] to [0092] (Family: none)	1-5
A	JP 2010-280977 A (Shinshu University), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0030], [0048] to [0055] & WO 2010/143344 A1	1-5
A	WO 2007/046279 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Kaken Co., Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), paragraphs [0007] to [0010] & JP 2007-115471 A	1-5

☒ 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
19 February 2015 (19.02.15)

Date of mailing of the international search report
03 March 2015 (03.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084654

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 2011-253627 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science, Asahi Glass Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0019] to [0034] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86, H01M4/88, H01M4/92, H01M8/10

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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

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 請求項の番号
X	JP 2011-134477 A（国立大学法人信州大学、旭硝子株式会社） 2011.07.07, 段落【0012】、【0023】、【0063】－ 【0064】、【0089】－【0092】 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2010-280977 A（国立大学法人信州大学） 2010.12.16, 段落【0030】、【0048】－【0055】 & WO 2010/143344 A1	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

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100-8915
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）

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

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

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 請求項の番号
A	WO 2007/046279 A1 (信越化学工業株式会社、株式会社化研) 2007. 04. 26, 段落[0007]-[0010] & JP 2007-115471 A	1-5
A	JP 2011-253627 A (独立行政法人物質・材料研究機構、旭硝子株式会社) 2011. 12. 15, 段落【0019】-【0034】 (ファミリーなし)	1-5