(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133017 A2

(51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) *B01J 37/18* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B01J 23/62 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057109

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)

(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 2011-068296 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹口 竜弥 (TAKEGUCHI, Tatsuya). 朝倉 清▲たか▼(ASAKURA, Kiyotaka).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKs & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次第公開される。(規則 48.2(g))

(54) **Title**: FUEL CELL ANODE CATALYST AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 燃料電池用アノード用触媒及びその製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a fuel cell anode catalyst in which a platinum-ruthenium alloy is supported on a carbon material, and a manufacturing method therefor. The molar ratio (Pt:Ru) of the alloy is in the range of 1:1-5. When the coordination numbers of the Pt atom and the Ru atom of an atom site in the alloy, as measured by x-ray absorption fine structure, are expressed as N(Pt) and N(Ru) respectively, then N(Ru)/(N(Pt)+N(Ru)) in the platinum site is in the range of 0.8-1.1 times the theoretical value, and N(Pt)/(N(Ru)+N(Pt)) in the Ru site is in the range of 0.8-1.1 times the theoretical value. The average particle diameter of the alloy is in the range of 1-5 nm, and the standard deviation for the grain size is in the range of 2 nm or lower. Further provided is: a fuel cell anode with an anode composition layer, on a substrate surface, which contains the catalyst and a proton conductive polymer; a fuel cell membrane electrode assembly with a polymer electrolyte membrane sandwiched between the anode and a cathode; and a fuel cell containing the fuel cell membrane electrode assembly.

(57) 要約: 炭素材料に白金とルテニウムの合金を担持した、燃料電池用アノード用触媒とその製造方法を提供する。前記合金における、モル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、１：１～５の範囲であり、Ｘ線吸収微細構造により測定された前記合金中の原子サイトのＰｔ原子の配位数及びＲｕ原子の配位数をそれぞれＮ（Ｐｔ）及びＮ（Ｒｕ）と表したとき、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲、Ｒｕサイトにおけるｎ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲、前記合金の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲、粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である。この触媒とプロトン伝導性ポリマーを含むアノード用組成物層を基板表面に有する燃料電池用アノード、高分子電解質膜を挟んでこのアノードとカソードを積層した燃料電池用膜電極接合体、およびこの燃料電池用膜電極接合体を含む燃料電池を提供する。

WO 2012/133017 A2

明　細　書

発明の名称 ： 燃料電池用アノード用触媒及びその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、２０１１年３月２５日出願の日本特願２０１１－６８２９６号の優先権を主張し、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、燃料電池用アノード用触媒及びその製造方法に関する。さらに本発明は、前記触媒を用いた燃料電池用アノード、このアノードを用いた燃料電池用膜電極接合体、この燃料電池用膜電極接合体を用いた燃料電池にも関する。

背景技術

[0003] 固体高分子形燃料電池は、従来の発電技術と比較して高いエネルギー効率を達成し得ることから、環境負荷の少ない電力発生源としてその実用化が期待されている。固体高分子形燃料電池のアノード（燃料極）に対して水素を供給し、カソード（空気極）に対して空気を供給すると、下記の反応が生じる。すなわち、アノード触媒の働きにより燃料極において水素イオン（プロトン）が生じ、電解質膜を通過したプロトンと酸素が結合して空気極において水が生じる。

[0004] 燃料極：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

空気極：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

[0005] 燃料となる水素は、天然ガスを水蒸気改質して生成されることが多い。この方法で作られた水素は微量の一酸化炭素（ＣＯ）を含んでおり、ＣＯがアノード触媒に吸着して触媒活性を下げることが知られている。そのため、ＣＯ耐性の高いアノード触媒の開発に向けて様々な取り組みがなされている。

[0006] これまでに開発された触媒の中では、カーボン微粒子に白金及びルテニウムを担持した触媒（ＰｔＲｕ／Ｃ触媒）が最も優れたＣＯ耐性を有するものとして知られている（特許文献１－５及び非特許文献１を参照）。特許文献

１、２及び３には熱処理によりＰｔとＲｕを合金化させる合金触媒の製造方法が記載されている。特許文献１、３及び非特許文献１では、所定比率のＰｔとＲｕを担体に担持した触媒がＣＯ耐性に優れることが記載されている。尚、特許文献１～３は同じファミリーに属する特許文献である。特許文献４には０．５から２．０ｎｍ未満の粒子サイズのＰｔとＲｕの合金を担体に担持した触媒がＣＯ耐性に優れることが記載されている。特許文献５には２ｎｍ未満の粒子サイズのＰｔと１ｎｍ未満の粒子サイズのＲｕを担体に担持した触媒がＣＯ耐性に優れることが記載されている。

[0007] 特許文献１：ＷＯ９９／６６５７６

特許文献２：日本特許第３８３９９６１号公報

特許文献３：米国特許第６３３９０３８号明細書

特許文献４：米国特許第６０６６４１０号明細書

特許文献５：米国特許第６００７９３４号明細書

非特許文献１：多田ら、「熱拡散白金ルテニウム合金触媒の組成比が耐一酸化炭素被毒特性へ与える影響」、電気化学会誌、２００８年、７６，Ｎｏ．１１、ｐ．８１３－

[0008] 特許文献１～５および非特許文献１の全記載は、ここに特に開示として援用される。

発明の概要

[0009] しかし、上記特許文献及び非特許文献に記載の従来のＰｔＲｕ／Ｃ触媒は、ＣＯ耐性において未だ十分ではなく、固体高分子形燃料電池の実用化に向け、より一層のＣＯ耐性の向上が求められている。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、従来のＰｔＲｕ／Ｃ触媒と比較して優れたＣＯ耐性を有するＰｔＲｕ／Ｃ触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者は、ＰｔＲｕ／Ｃ触媒の製造方法及び条件について種々検討し、Ｐｔ化合物及びＲｕ化合物を担持したＣ材料を、特定の方法及び条件で処理することで、ＣＯ耐性が著しく向上した、燃料電池用アノード用触媒が得ら

れることを見いだして本発明を完成させた。

[0011] 本発明は以下の通りである。

[１]

炭素材料に白金とルテニウムの合金を担持した、燃料電池用アノード用触媒であって、前記合金における、白金とルテニウムのモル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、１：１～５の範囲であり、Ｘ線吸収微細構造により測定された前記合金中の原子サイトのＰｔ原子の配位数及びＲｕ原子の配位数をそれぞれＮ（Ｐｔ）及びＮ（Ｒｕ）と表したとき、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、Ｒｕサイトにおける Ｎ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、前記合金の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲であり、粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である、前記触媒。

[２]

平均粒子径が１～５ｎｍの範囲である金属酸化物をさらに担持した［１］に記載の触媒。

[３]

金属酸化物がスズ酸化物である［２］に記載の触媒。

[４]

炭素材料は、平均粒子径が１０ｎｍ～１０ｍｍの範囲である粒子である［１］～［３］のいずれか１項に記載の触媒。

[５]

白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．９～１．１倍の範囲であり、Ｒｕサイトにおける Ｎ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．９～１．１倍の範囲である［１］～［４］のいずれか１項に記載の触媒。

[６]

燃料電池がメタノール燃料電池である［１］～［５］のいずれか１項に記載の触媒。

［７］

［１］～［５］のいずれか１項に記載の触媒とプロトン伝導性ポリマーを含むアノード用組成物からなる層を基板表面に有する燃料電池用アノード。

［８］

高分子電解質膜を挟んで［７］に記載のアノードとカソードを積層した、燃料電池用膜電極接合体。

［９］

［８］に記載の燃料電池用膜電極接合体を含む燃料電池。

［１０］

（１）炭素材料に白金化合物及びルテニウム化合物を担持する工程、

（２）工程（１）で白金化合物及びルテニウム化合物を担持した炭素材料を水素含有雰囲気下に置く工程、

（３）工程（２）で得られた炭素材料をヘリウム含有雰囲気下で加熱する工程、

（４）工程（３）で得られた炭素材料を水素含有雰囲気下で加熱する工程、

を含む、［１］に記載の燃料電池用アノード用触媒の製造方法。

［１１］

工程（１）の前に炭素材料に金属酸化物を担持する工程をさらに含む［１０］に記載の製造方法。

［１２］

工程（１）においては、炭素材料に白金化合物を担持し、次いでルテニウム化合物を担持する［１０］または［１１］に記載の製造方法。

［１３］

工程（２）の水素含有雰囲気下に置く工程は、０℃～５０℃の範囲の温度で、０．１時間から１０時間の範囲で実施する［１０］～［１２］のいずれか１項に記載の製造方法。

［１４］

工程（３）のヘリウム含有雰囲気下での加熱工程は、７００℃～１０００℃

の範囲の温度で、０．０５時間から５時間の範囲で実施する［１０］～［１３］のいずれか１項に記載の製造方法。

［１５］

７００℃～１０００℃の範囲の温度での加熱後、５００℃以下の温度まで、冷却速度１０～２００℃／分で冷却する、［１４］に記載の製造方法。

［１６］

７５０℃から５００℃まで冷却速度１０～２０℃／分で冷却する［１５］に記載の製造方法。

［１７］

工程（４）の水素含有雰囲気下での加熱工程は、７０℃～２００℃の範囲の温度で、０．２時間から２０時間の範囲で実施する［１０］～［１４］のいずれか１項に記載の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ＣＯ耐性が著しく向上した、燃料電池用アノード用触媒が得られる。さらに本発明によれば、前記触媒を用いた、ＣＯ耐性が著しく向上した燃料電池用アノード、このアノードを用いた燃料電池用膜電極接合体、この燃料電池用膜電極接合体を用いた燃料電池も提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]アノード触媒として実施例１、３、５、６及び比較例１の触媒をそれぞれ用いた燃料電池の電流密度０．２Ａ／ｃｍ^{2}における電圧の測定結果である。

[図2]実施例５で調製したＰｔＲｕ／ＳｎＯ$_2$／Ｃ触媒及び比較例１に示したＰｔ$_2$Ｒｕ$_3$／Ｃ触媒についての「その場FTIR」の測定結果である。

[図3]アノード触媒として実施例９及び１０の触媒をそれぞれ用いた燃料電池の電流密度０．２Ａ／ｃｍ^{2}における電圧の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0014] 〔燃料電池用アノード用触媒〕

本発明は、炭素材料に白金とルテニウムの合金を担持した、燃料電池用アノード用触媒である。この触媒は、前記合金における、白金とルテニウムのモル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、１：１～５の範囲であり、Ｘ線吸収微細構造により測定された前記合金中の原子サイトのＰｔ原子の配位数及びＲｕ原子の配位数をそれぞれＮ（Ｐｔ）及びＮ（Ｒｕ）と表したとき、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、ＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、前記合金の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲であり、粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である。

[0015] 炭素材料は、本発明の触媒が、燃料電池用アノードにおける触媒として用いられること、この触媒はプロトン伝導性ポリマーとの混合物からなるアノード用組成物層を基板表面に有する燃料電池用アノードとして用いられることから、粒子状であることが好ましく、粒子状の場合は、例えば、平均粒子径が１０ｎｍ～１０ｍｍの範囲であることができる。同様の観点で、平均粒子径は、好ましくは１０ｎｍ～１０００ｎｍの範囲である。

[0016] 炭素材料の例は特に制限されるものではないが、例えば、カーボンブラック、活性炭、黒鉛等を挙げることができる。炭素材料は、比表面積が、例えば、５００～３０００m^2／ｇ、好ましくは７００～２５００m^2／ｇの範囲であることができる。また、炭素材料以外にアルミナ（酸化アルミニウム）、酸化チタン、酸化スズ、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、セリア（酸化セリウム）、セリアージルコニアなどの材料も白金とルテニウムの合金の担体として用いることができる。また、炭素材料と炭素材料以外の材料との混合物を担体として用いることができる。

[0017] 白金とルテニウムの合金は、白金とルテニウムのモル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、１：１～５の範囲である。モル比（Ｐｔ：Ｒｕ）が、１：１未満の場合には、Ｒｕ量が少なく、その結果、Ｐｔ－Ｒｕの結合が少なくなり、ＣＯ耐性が低下する傾向がある。また、モル比（Ｐｔ：Ｒｕ）が、１：５を超える場合には、Ｒｕ量が過剰となり、その結果、活性点のＰｔの量が少なくなり、

Ｐｔの触媒効果が低下する傾向がある。より高いＣＯ耐性を有し、かつＰｔによる触媒効果も発揮できるという観点から、白金とルテニウムのモル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、好ましくは１：１～４の範囲であり、さらに好ましくは１：１～３の範囲であり、一層好ましくは１：１～２の範囲である。

[0018] 白金とルテニウムの合金は、Ｘ線吸収微細構造（ＸＡＦＳ）により測定された白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、ＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲である。ＸＡＦＳで測定されるＮ（Ｐｔ）及びＮ（Ｒｕ）は、合金中におけるＰｔ原子の数及びＲｕ原子の数を表し、合金を形成するＲｕ及びＰｔモル比に基づいて、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））及びＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が決まる。例えば、モル比（Ｐｔ：Ｒｕ）が、２：３の合金においては、Ｎ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））の理論値は、０．６０（３／（３＋２））であり、Ｎ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））の理論値は、０．４０（２／（２＋３））である。尚、白金サイトとは、合金中に配位した白金のサイトであり、Ｒｕサイトとは、合金中に配位したＲｕのサイトである。合金粒子中におけるＰｔとＲｕの原子が均一に分散していればそれだけ、上記Ｎ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））及びＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））は、理論値に近い値を示す。一方、理論値から遠くなれば、それだけ、Ｐｔサイトにおいては、Ｐｔの存在量が多くなり、ＲｕサイトにおいてはＲｕの存在量が多くなり、結局合金全体としては、ＰｔとＲｕの原子の分散の均一が低いことを意味する。従って、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））およびＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））がそれぞれ理論値に近い白金とルテニウムの合金は、合金全体としては、ＰｔとＲｕの原子の分散の均一が高く、その結果、より高いＣＯ耐性を有し、かつＰｔによる触媒効果も発揮できる。

[0019] 本発明の触媒においては、従来のＰｔＲｕ合金を担持する炭素材料に比べ

て、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））及びＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））は理論値に近く、合金中のＰｔとＲｕの原子がより均一に存在する。それにより、ＣＯ耐性が向上しているものと推察する。このような観点から、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．９～１．１倍の範囲であり、ＲｕサイトにおけるＮ（Ｒｕ）／Ｎ（Ｐｔ）が理論値の０．９～１．１倍の範囲であることが好ましい。尚、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））およびＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値を超えることは、理論上はあり得ない。従って、理論上の上限値は、理論値の１．０倍であり、理論値の１．０倍が最も好ましい。しかし、ＥＸＡＦＳの測定精度を考慮すると、理論値を超えて１．１倍までの値を示すことはある。このような事情を考慮して、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））およびＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））の上限値は、いずれも理論値の１．１倍とした。尚、XAFS はそのエネルギー領域によってXANESとEXAFS(extend X-ray absorption fine structure)に分けられる。本発明におけるXAFSは、EXAFSである。

[0020] 本発明の触媒においては、前記合金の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲であり、粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である。合金の平均粒子径が１ｎｍ未満では、表面活性点あたりの水素酸化反応活性が低下し、５ｎｍを超えると、表面活性点が減少する。いずれの場合も触媒活性を低下させる。より高い触媒活性を示すという観点からは、合金の平均粒子径は、好ましくは、２～５ｎｍの範囲である。また、合金の粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である。２ｎｍを超えると活性点の性能にばらつきが生じる傾向がある。尚、粒子経の標準偏差の下限は、製造効率と均一な反応活性を両立させるという観点から０．５ｎｍであることが適当である。

[0021] 本発明の燃料電池用アノード用触媒における、白金とルテニウムの合金の担持量は、本発明の触媒をアノード用触媒として用いる場合に良好な性能が

得られるという観点から、担体１００質量部に対して、例えば、１０～１２０質量部の範囲とすることができる。好ましくは、担体１００質量部に対して、例えば、９０～１３０質量部の範囲とすることができる。

[0022] 本発明の燃料電池用アノード用触媒は、上記白金とルテニウムの合金に加えて、平均粒子径が１～５ｎｍの範囲である金属酸化物をさらに担持した触媒も包含する。この金属酸化物としては、例えば、アルミナ（酸化アルミニウム）、酸化チタン、酸化スズ、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、セリア（酸化セリウム）、セリアージルコニア等を挙げることができる。

[0023] 本発明の触媒においては、前記金属酸化物の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲であり、粒子経の標準偏差は好ましくは０．５～２ｎｍの範囲である。金属酸化物の平均粒子径が１ｎｍ未満では、Ｐｔなどとの反応性が高く合金化が制御できない、５ｎｍを超えると、表面活性点減少しＰｔと相互作用が弱くなる。金属酸化物の平均粒子径は、好ましくは、２～５ｎｍの範囲である。また、金属酸化物の粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である。２ｎｍを超えると、Ｐｔなどとの反応性が制御できない。金属酸化物の粒子経の標準偏差の下限は、製造効率と均一な反応活性を両立させるという観点から０．５ｎｍであることが適当である。

[0024] 本発明の燃料電池用アノード用触媒における、金属酸化物の担持量は、本発明の触媒をアノード用触媒として用いる場合に良好な性能が得られるという観点から、担体１００質量部に対して、例えば、０．１～１０質量部の範囲とすることができる。好ましくは、担体１００質量部に対して、例えば、０．１～５質量部の範囲とすることができる。さらに、白金とルテニウムの合金の担持量及び金属酸化物の担持質量の比は、前記合金粒子による活性点を被覆せず、かつ相互作用を与えることかできるという観点から、例えば、白金とルテニウムの合金１質量部に対して、金属酸化物０．０３質量部～０．３質量部の範囲であることができる。

[0025] 〔製造方法〕

本発明の燃料電池用アノード用触媒の製造方法について説明する。本発明

は、この製造方法も本発明として包含する。本発明の燃料電池用アノード用触媒の製造方法は以下の工程（１）～（４）を含む。

（１）炭素材料に白金化合物及びルテニウム化合物を担持する工程、

（２）工程（１）で白金化合物及びルテニウム化合物を担持した炭素材料を水素含有雰囲気下に置く工程、

（３）工程（２）で得られた炭素材料をヘリウム含有雰囲気下で加熱する工程、

（４）工程（３）で得られた炭素材料を水素含有雰囲気下で加熱する工程、

を含む。

[0026] 工程（１）

工程（１）では、炭素材料に白金化合物及びルテニウム化合物を担持する。工程（１）においては、例えば、炭素材料に白金化合物を担持し、次いでルテニウム化合物を担持することができる。逆に、炭素材料にルテニウム化合物を担持し、次いで白金化合物を担持することもできる。炭素材料は前述の説明の通りである。白金化合物としては、例えば、ジニトロジアミン白金硝酸等を挙げることができる。但し、この化合物に限定される意図ではなく、一般に白金や白金合金を調製する際に利用される白金化合物を適宜使用することができる。ルテニウム化合物としては、例えば、$RuCl_3n(H_2O)$等を挙げることができる。しかし、この化合物に限定される意図ではなく、一般にルテニウムやルテニウム合金を調製する際に利用されるルテニウム化合物を適宜使用することができる。白金化合物及びルテニウム化合物は、所望の白金及びルテニウムのモル比、さらには白金及びルテニウムの担持量を考慮して、炭素材料に担持する。担持方法には特に制限はなく、例えば、白金化合物及びルテニウム化合物を含有する水溶液に炭素材料を含浸することで実施できる。上記水溶液には、含浸を促進する助剤を適宜添加することもできる。

[0027] 工程（２）

工程（２）は、工程（１）において、白金化合物及びルテニウム化合物を担持した炭素材料を水素含有雰囲気下に置く工程である。この工程では、炭

素材料に担持された白金化合物及びルテニウム化合物を還元する。水素含有雰囲気は、水素雰囲気、即ち、水素のみの雰囲気であることもできるが、水素に不活性ガスを含有するものであることもできる。不活性ガスとしてはアルゴン等を例示できる。水素と不活性ガスの混合ガスを用いる場合には、水素の含有量は、例えば、２～１０％の範囲であることが、穏やかに還元するという観点から適当である。水素含有雰囲気は、水素ガスまたは水素含有ガスの充填した反応容器内で行うことも、これらのガスを流通させた反応容器内で行うこともできる。

[0028] 工程（２）の水素含有雰囲気下に置く工程は、例えば、０℃～５０℃の範囲の温度で、０．１時間から１０時間の範囲で実施することができる。温度が０℃未満で、実施時間が０．１時間未満の場合には、所望の効果、即ち、還元の効果が得られにくい。一方、温度が５０℃を超え、実施時間が１０時間を超える場合にも、所望の効果、即ち、高分散したＰｔＲｕ触媒が得られにくくなる。

[0029] 工程（３）

工程（３）は、工程（２）で得られた炭素材料をヘリウム含有雰囲気下で加熱する工程である。この工程では、炭素材料に担持された白金化合物及びルテニウム化合物（その少なくとも一部は、工程（２）において還元されて金属となっている）からＰｔＲｕ合金または合金の前駆体が生成する。ヘリウム含有雰囲気は、ヘリウム雰囲気、即ち、ヘリウムのみの雰囲気であることもできるが、ヘリウムに他の不活性ガスを含有するものであることもできる。不活性ガスとしてはアルゴン、窒素等を例示できる。ヘリウムと不活性ガスの混合ガスを用いる場合には、ヘリウムの含有量は、例えば、２０～１００％の範囲であることが、熱処理後に冷却する際に、後述のように急冷が可能であるという観点から適当である。ヘリウム含有雰囲気は、ヘリウムガスまたはヘリウム含有ガスの充填した反応容器内で行うことも、これらのガスを流通させた反応容器内で行うこともできる。また、加熱は、加熱効率を高めるという観点からは、ヘリウムガスまたはヘリウム含有ガスを充填した

（非流通下）反応容器内で行い、冷却の際は、冷却効果を高める観点から、ヘリウムガスまたはヘリウム含有ガスを流通させて行うこともできる。

[0030] 工程（３）のヘリウム含有雰囲気下での加熱工程は、例えば、７００℃～１０００℃の範囲の温度で、０．０５時間から５時間の範囲で実施することができる。温度が７００℃未満で、実施時間が０．０５時間未満の場合には、所望の効果、即ち、合金化効果（または合金の前駆体生成効果）が得られにくい。一方、温度が１０００℃を超え、実施時間が５時間を超える場合にも、所望の効果、即ち、粒子が大きくなり表面活性点の数が得られにくい。

[0031] 工程（３）のヘリウム含有雰囲気下での加熱工程では、工程（２）の終了時の温度（例えば、室温（１０～３５℃の範囲）から、上記７００℃～１０００℃の範囲の温度に、例えば、昇温速度５０～１００℃／分で急速に昇温することが、粒子の成長を抑制しつつ、所望の還元の効果を得るという観点から好ましい。

[0032] また、加熱終了後は、少なくとも５００℃以下の温度になるまで冷却速度１０～２００℃／分で冷却することが好ましい。より具体的には、例えば、冷却速度１００～２００℃／分で少なくとも７５０℃まで急速冷却し、さらに、冷却速度１０～２０℃／分で少なくとも５００℃まで冷却することが好ましい。５００℃まで冷却した後は、室温まで（１０～３５℃の範囲）放冷することができる（放冷の冷却速度は任意である）。加熱温度が、７００℃～７５０℃の場合には、冷却速度１０～２０℃／分で少なくとも５００℃まで冷却することが好ましい。５００℃まで冷却した後は、上記と同様に室温まで（１０～３５℃の範囲）放冷することができる（放冷の冷却速度は任意である）。

[0033] 工程（３）においては、５００℃以上の温度では、合金粒子の成長が加速されるので、加熱終了後は、５００℃以上の時間を極力短くすることが、合金粒子を微細な状態に維持するという観点から重要である。さらに、上記のように５００℃まで急冷（クエンチ）することは、７００℃～１０００℃の範囲での加熱によって生じたＰｔとＲｕの分散した状態が、極力そのまま保

たれた状態の合金粒子が得られるという観点からも重要である。加熱後、５００℃までの冷却をゆっくり行うと、ＰｔとＲｕが上記加熱により一旦、分散しても、冷却途中でＰｔとＲｕの相分離がおこり、分散状態が保てず、本発明が目的とする合金粒子を担持する触媒は得られにくくなる。

[0034] 工程（４）

工程（４）は、工程（３）で得られた炭素材料を水素含有雰囲気下で加熱する工程である。

この工程では、工程（３）で生成したＰｔとＲｕが分散した状態を有する合金を維持しつつ、完全には還元されていない白金化合物及びルテニウム化合物またはそれらから誘導された合金の前駆体が還元されて合金化する。水素含有雰囲気は、水素雰囲気、即ち、水素のみの雰囲気であることもできるが、水素に不活性ガスを含有するものであることもできる。不活性ガスとしてはアルゴン等を例示できる。水素と不活性ガスの混合ガスを用いる場合には、水素の含有量は、例えば、５～２０％の範囲であることが、緩やかに還元するという観点から適当である。

[0035] 工程（４）の水素含有雰囲気下に置く工程は、例えば、７０℃～２００℃の範囲の温度で、０．２時間から２０時間の範囲で実施することができる。温度が７０℃未満で、実施時間が０．２時間未満の場合には、所望の効果、即ち、表面を還元する効果が得られにくい。一方、温度が２００℃を超え、実施時間が２０時間を超える場合にも、所望の効果、即ち、原子を安定に分散させるという効果が得られにくい。

[0036] 本発明の燃料電池用アノード用触媒の製造方法においては、工程（１）の前に炭素材料に金属酸化物を担持する工程をさらに含むことができる。この工程（１）においては、例えば、炭素材料に金属酸化物を構成する金属の化合物を含浸した後に、金属の化合物を酸化するか、または、金属酸化物の粒子を担持することができる。金属酸化物の粒子を担持する場合には、金属酸化物の粒子は、所定の平均粒子径を有する微粒子、例えば、コロイダル粒子を用いることができる。金属酸化物としては、例えば、前述のようスズの酸

化物、セリア（酸化セリウム）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、セリアージルコニア、アルミナ（酸化アルミニウム）等を挙げることができる。金属酸化物または金属の化合物は、所望の担持量を考慮して、炭素材料に担持する。担持方法には特に制限はなく、例えば、金属酸化物または金属の化合物を含有する水溶液に炭素材料を含浸することで実施できる。上記水溶液には、含浸または担持を促進する助剤を適宜添加することもできる。

[0037] 上記製造方法により、前記本発明の材料を製造することができる。

[0038] 本発明の燃料電池用アノード用触媒が用いられる燃料電池は、例えば、天然ガスを改質して得られた水素を用いる燃料電池であることができる。それ以外の燃料電池としては、例えば、メタノール燃料電池、特にダイレクトメタノール燃料電池等の燃料電池においても、アノード用触媒として用いることができる。本発明の燃料電池用アノード用触媒はCO耐性に優れることからダイレクトメタノール燃料電池用アノード用触媒としても良好に利用できる。

[0039] 〔燃料電池用アノード〕

本発明は、上記本発明の触媒とプロトン伝導性ポリマーを含むアノード用組成物からなる層を基板表面に有する燃料電池用アノードを包含する。

[0040] アノード用組成物に用いるプロトン伝導性ポリマーは、アノードにおいて、電気化学反応によって発生するプロトンを固体高分子電解質に伝導させるためのプロトン伝導性媒体としての機能を有すると共に、上記本発明の触媒粒子を導電性多孔質基材に電極触媒層として結着させる結着剤としての機能を有する。このプロトン伝導性ポリマーとしては、固体高分子電解質膜と同じ素材からなるものを用いることができ、例えば、ナフィオン（ デュポン杜登録商標） として知られているパーフルオロスルホン酸ポリマーが好適に用いられる。このポリマーは、有機溶媒、例えば、アルコール類に溶解するので、溶液として、触媒粒子を導電性多孔質基材に結着させる際に有利に用いることができ、触媒粒子の結着性にすぐれるのみならず、プロトン伝導性にすぐれる。但し、本発明において用いることができるプロトン伝導性ポリマ

ーは、パーフルオロスルホン酸ポリマーに限定されるものではない。

[0041] 本発明によれば、電極触媒層において、プロトン伝導性ポリマーの質量に対する前記触媒粒子の質量の比（ 以下、触媒粒子／ポリマー質量比ということがある。）は、例えば、３／１～２０／１の範囲にあり、好ましくは、４／１～１８／１の範囲にあることができる。触媒粒子／ポリマー質量比が３／１よりも小さいときは、得られる触媒が一酸化炭素被毒を受けやすい。他方、２０／１を超えるときは、電極触媒層から触媒粒子が脱落しやすく、また、電極触媒層で生成したプロトンの輸送性に劣りやすく、その結果、得られる燃料電池の出力密度が低下する傾向がある。

[0042] 本発明においては、電極触媒層は、触媒粒子の結着剤として、プロトン伝導性ポリマーに加えて、他の樹脂を少量含有してもよい。他の樹脂としては、例えば、プロトン伝導性を有しないフッ素樹脂等を挙げることができ、より具体的には、例えば、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体、ポリ四フッ化エチレン等を挙げることができる。結着剤におけるその樹脂の割合は、結着剤中、３０重量％以下であることが好ましく、特に、１０重量％以下であることが好ましい。

[0043] また、導電性多孔質基材としては、炭素や導電性高分子等の繊維からなるペーパー、不織布、織布、編物、導電性多孔質膜等を挙げることができるが、通常、カーボンペーパーが好ましく用いられる。

[0044] 〔燃料電池用膜電極接合体〕

さらに本発明は、高分子電解質膜を挟んで上記本発明のアノードとカソードを積層した、燃料電池用膜電極接合体を包含する。

[0045] カソード電極とアノード電極の製作について説明する。本発明において、カソードは、電極触媒を結着剤と共に電極触媒層として導電性多孔質基材に結着、担持させてなるものであり、その構成は特に限定されるものではないが、上記電極触媒層は、例えば、白金微粒子を担持させたカーボンブラック粉末と共に、導電助剤としてのカーボンブラック粉末、これらをまとめるための結着剤及び電気化学反応によって発生するプロトンの伝導体となるプロ

トン伝導性ポリマー等を適宜に含有する。

[0046] 一例を挙げれば、カソード電極は、例えば、白金微粒子を担持させたカーボンブラック粉末と、必要に応じて、導電助剤としてのカーボンブラックとを適宜の結着剤を用いてペーストとし、これを前述したような導電性多孔質基材に塗布し、加熱、乾燥させた後、更に、必要に応じて、その上にプロトン伝導性ポリマー溶液を塗布し、加熱、乾燥させることによって得ることができる。上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂のＮ－メチル－２－ピロリドン溶液やナフィオン(デュポン社登録商標)のようなパーフルオロスルホン酸ポリマー溶液が用いられる。

[0047] アノード電極は、例えば、白金又は白金合金の微粒子とプロトン伝導性ポリマーとを含有するペーストを調製し、これを前述したような導電性多孔質基材上に塗布し、加熱、乾燥させることによって得ることができる。しかし、アノード電極の製造方法は、上記例示したものに限定されるものではない。

[0048] また、カソード電極とアノード電極を構成するそれぞれの導電性多孔質基材は、所謂フラッディングを防止するために、電極触媒を担持させる側に導電性撥水層を有することが好ましい。

[0049] 本発明による燃料電池においては、固体高分子電解質膜としては、従来の固体高分子膜型電池に用いられているようなパーフルオロスルホン酸ポリマーからなる陽イオン交換膜、例えば、ナフィオン(登録商標)が好適に用いられるが、しかし、これに限定されるものではない。従って、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂からなる多孔質膜に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を含浸させたものや、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜や不織布に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を担持させたものでもよい。

[0050] 本発明によれば、このような固体高分子電解質膜を挟んで、上述したようなアノード電極とカソード電極とを積層一体化して、燃料電池用膜電極接合体を得ることができる。それぞれの電極に酸化剤又は還元剤を供給し、接触

させるための構造体である導電性セパレータを膜電極接合体の両側に配設した構造はセルと呼ばれており、膜電極接合体と導電性セパレータを交互に且つ電気的に直列に多数を積層した構造はスタックと呼ばれている。

[0051] 〔燃料電池〕

さらに本発明は、上記本発明の燃料電池用膜電極接合体を含む燃料電池を包含する。

[0052] 本発明において、上記セパレータのための材料やセパレータの有する還元剤又は酸化剤のため通路の構造は、特に限定されるものではない。例えば、既に、よく知られているように、セパレータの両側に上記酸化剤又は還元剤の流路を形成して、これを上記電極に積層すればよい。また、セパレータは、例えば、グラファイト、炭素を分散させた樹脂成形体、金属材料等から形成される。

[0053] 例えば、本発明による燃料電池は、上記固体高分子電解質膜を挟んで、上記アノード電極とカソード電極とを積層一体化してなる膜電極接合体アノード電極と、上記アノード電極に積層されていると共にアノード側に水素またはメタノール等のための通路を形成されている導電性セパレータと、上記カソード電極に積層されていると共にカソード側に空気又は酸素のための通路を形成されている導電性セパレータとからなり、上記セパレータの上記通路を利用して、上記アノード電極に還元剤（燃料）である水素またはメタノールを供給し、接触させると共に、上記セパレータの上記通路を利用して、カソード電極に酸化剤（酸素又は空気）を供給し、接触させて、電流を得るものである。本発明の燃料電池によれば、上述したように、アノード電極触媒が一酸化炭素被毒を受け難いので、安定して作動させることができる。

[0054] 本発明による燃料電池の作動温度は、通常、０℃以上であり、好ましくは、１５～９０℃の範囲であり、最も好ましくは、３０～８０℃の範囲である。作動温度が高すぎるときは、用いる材料の劣化や剥離等が起こるおそれがある。

実施例

[0055] 以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、これらの実施例は、例示を目的とするものであり、これらの例に限定される意図ではない。

[0056] 実施例１

（１）－１Ptの担持方法

1. TKKカーボンE担体（比表面積900m^2/g）0.56506gとジニトリジアミン白金硝酸溶液8.2675gと蒸留水少々を超音波で混ぜる。蒸留水が全部で200mLになるまで蒸留水を追加し、エタノール25mLを加えた。

2. 還流管をつけて92℃以上で8時間攪拌した。

3. 蒸留水1L程度で洗浄ろ過した。

[0057] （１）－２Ruの担持方法

1. $RuCl_3n(H_2O)$を0.75745g(PtとRuの比率（モル比）は1:3である)と蒸留水少々を超音波でよく混ぜる。これを3口フラスコに入れ、水の量が全部で85mLになるまで蒸留水を追加し、メタノール9mLを加えた。

2. 65℃で攪拌しながら6-8時間還流還元した。おおかた色が消えたが色が完全に消えないので温度を70℃に上げて6～8時間放置した。まだ色が消えないのでメタノールを10mL加え一晩おいた。まだ色が消えないので85℃に上げて6～8時間放置した。

3. 蒸留水2リットルを適当な温度に加熱して、これで触媒をろ過・洗浄した。

4. 80℃で一晩乾燥させた。

5. 触媒を細かく砕いて粉末にした。

6. 触媒0.1gを石英のボートにのせた。

[0058] （２）還元工程

1. ボートを100V用管状炉に設置した。

2. Heを60mL/分で流し、30分間放置した。

3. H_2(5%)+Arを60mL/分で流し、初めの10分は温度が上昇しその後下がった。次いで、1時間放置した。

4. Heを60mL/分で流し、60分間放置した。

[0059] （３）熱処理工程

1．Heを60mL/分で流し、AC100Vをスライダックで115Vに上げる。

2．管状炉を115Vで通電した。約11分で890℃程度に到達した（加熱速度約80℃/分）。

3．890℃に到達した瞬間電源を切った。余熱で900℃程度に到達し、温度が急速に下がり始め、約1分で750℃になった(冷却速度150℃/分）。

4．600℃くらいになったら管状炉の蓋を開け、750℃から500℃まで約17分であった(冷却速度約15℃/分）。

[0060] （４）水素処理工程

1．室温で、H_2(5%)+Arを60mL/分で流し、4℃／分で昇温し150℃にした。

2．150℃で、2時間保持した。

3．室温まで冷却した。

4．ガスをN_2に変え60mL/分で流した。

[0061] 得られたＰｔＲｕ／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経は３．４２ｎｍであり、粒子経の標準偏差は１．３８ｎｍであった。また、ＸＡＦＳ測定より、Ｎ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））比が０．６３、及びＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））比が０．３７であり、それぞれの理論値が０．６０、０．４０であることから、ＰｔＲｕ粒子Ｎ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））及びＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））比が理論値の０．９～１．１倍の範囲であることから、極めて合金度の高いＰｔＲｕ粒子が製造されていることが分かる。

[0062] ＥＸＡＦＳ(extend X-ray absorption fine structure)測定に使用した機器は以下の通りである。PtLIII吸収端およびRuK吸収端のX線吸収スペクトルは、それぞれ、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所フォトンファクトリーのBL-7Cビームラインおよび NW/10Aビームラインを用いて分析した。

[0063] 実施例２

ＲｕＣｌ$_3$・ｎH_2Ｏを0.75745ｇ使用する代わりに0.378ｇ使用して、Ｐｔと

Ｒｕの比率（モル比）が２：３となるように調整したこと以外は、実施例１と同様にしてＰｔＲｕ／Ｃ触媒を得た。

得られたＰｔＲｕ／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経は２．３５ｎｍであり、粒子経の標準偏差は１．１６ｎｍであった。

[0064] 実施例３

TKKカーボンE担体を使用する代わりに、多孔質炭素（比表面積1800m^2/g）を使用した以外は、実施例１と同様にしてＰｔＲｕ／Ｃ触媒を得た。得られたＰｔＲｕ／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経は２．３５ｎｍであり、粒子経の標準偏差は１．１６ｎｍであった。

[0065] 比較例１

比較例１で使用した触媒は市販のPt_2Ru_3／Ｃ触媒である。その合金度は、ＸＡＦＳ測定より、Ｎ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））比が０．５４、及びＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））比が０．３１であった。

[0066] 実施例４

燃料として純水素を使用した場合を基準にして、水素燃料に含まれる一酸化炭素によって電圧がどの程度降下するか評価した。表１及び図１にアノード触媒として実施例１、３及び比較例１の触媒をそれぞれ用いた燃料電池の電流密度０．２Ａ／ｃｍ^{2}における電圧の測定結果を示す。

条件は以下の通りである。

電解質: Nafion（登録商標） NRE 212

カソード：Pt/C (0.5 mg/cm^2)；ガス：O2；流速:80 mL/分；70℃加湿.

アノード：各種PtRu/C (0.5 mg-PtRu/cm^2)；

ガス：0-2000 ppm COを含む水素；流速：80 mL/分；70℃加湿.

[0067]

[表1]

各CO濃度でのセル電圧

CO 濃度[ppm]	0	100	500	1000	2000
実施例３	0.737	0.727	0.71	0.685	0.635
実施例１	0.74	0.728	0.701	0.635	0.503
比較例	0.761	0.734	0.677	0.579	0.417

[0068] 実施例５

（SnO_2／C担体）

1. 薬包紙に$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 89.4mg 秤量、三口フラスコに投入した。
2. エチレングリコール溶液を適量投入した。
3. オイルバス（シリコンオイル）で190℃まで加熱し、30min後に室温まで静置した。
4. カーボン粉末（E担体）（比表面積900m^2/g）1.866gを秤量し50mlビーカーに入れた。
5. 40ml付近までEGを入れ、数分間超音波震盪した。
6. フラスコに投入し、水を加えてオイルバス90℃で一夜攪拌した。
7. エチレングリコール除去の為、吸引ビン３倍分熱湯で吸引ろ過洗浄した。
8. 数時間乾燥した。
9. 熱処理を行った。N_2 60ml/分流通下で30min昇温し、80℃で10時間乾燥した。

[0069] (Pt担持工程)

1. 上記で得られたSnO_2/C（80℃ N_2 Dry）を0.5651g秤量した。
2. 純水100mlで攪拌し、2分超音波分散した後、フラスコへ投入した。
3. $Pt(NO_2)(NH_2)$（0.4579wt%）8.31gを秤量した。
4. 純水100mlで攪拌、2分超音波分散した後、フラスコへ投入した。
5. 常温にて1～2時間攪拌した。
6. エタノール30mlをラスコへ投入した。

7. オイルバス、95℃で一夜加熱した。その後、減圧ろ過工程へ移送した。

8. 減圧ろ過した後、常温乾燥した（5時間～一晩）。

9. N_2 60ml/分を室温(25℃)にて30分～1時間流した。（air抜きのためである）

10. 昇温した。30分で80℃に上げ、10時間キープ後、自然冷却した。

11. 焼成終了後、ガラス管の栓を開けて静置30分。（N_2は止めない。急に空気に触れると発火する恐れがある。）

12. N_2を止めてさらに30分静置した。

13. 前工程で得られた試料1.27gを秤量した。

14. $RuCl_3$ (99.9%)0.926gを秤量した。

15. 純水100mlで2分超音波分散した後、フラスコへ投入した。

16. 常温、100rpmにて1～2時間攪拌した。

17. Me-OH 10mlを添加し、オイルバス(70℃)一夜加熱した。

その後、還元工程(2)、熱処理工程(3)は実施例１と同様に行って、ＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒を得た。PtとRuの比率（モル比）は2:3であり、PtとRuに対するSnO_2（SnO_2/(Pt+Ru)）は、1/50(質量比)である。得られたＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経および粒子径の標準偏差は実施例１の場合と同等であった。

[0070] 実施例６

カーボン粉末（E担体）1.866g秤量（（SnO_2 1wt%の場合)を,1.134g（SnO_2 2.5wt%の場合)とした以外は、実施例５と同様に行って、ＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒を得た。PtとRuの比率（モル比）は2:3であり、PtとRuに対するSnO_2（SnO_2/(Pt+Ru)）は、1/20(質量比)である。得られたＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経および粒子径の標準偏差は実施例１の場合と同等であった。

[0071] 実施例７

実施例５で調製したＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒及び比較例１に示したPt_2Ru_3／Ｃ触媒について、電気化学ＣＯ酸化性能を、「その場FTIR解析」によ

り求めた。条件は以下の通りである。結果は図２に示す。

セル温度.: 25℃; 0.1 M $HClO_4$

1) 純COを0.05 Vで、0.1 M $HClO_4$電解質溶液に、20分流通させる。

2) Arを流通し、溶液中に溶解したCOを35分除去した。

3) 25℃で0.00 - 0.5 Vの範囲を0.25 mV/sで掃引した。解像度 8 cm^{-1}, 25 scans

[0072] 実施例８

燃料として純水素を使用した場合を基準にして、水素燃料に含まれる一酸化炭素によって電圧がどの程度降下するか評価した。図１にアノード触媒として実施例５、６及び比較例１の触媒をそれぞれ用いた燃料電池の電流密度０．２Ａ／ｃｍ^{2}における電圧の測定結果を示す。

条件は以下の通りである。

電解質：Nafion(登録商標)NRE 212

カソード：Pt/C(0.5 mg/cm^2)；ガス:O_2；流速:80 mL/分；70℃加湿

アノード：各種Pt_2Ru_3/C(0.5 mg-PtRu/cm^2);

ガス：0-2000 ppm COを含む水素；流速：80 mL/分；70℃加湿

[0073] 実施例９

SnO_2/C(80℃ N_2 Dry)をTiO_2/C (TiO_2 2.5wt%)とした以外は、実施例５の白金担持工程を同様に行って、ＰｔＲｕ／ＴｉO_2／Ｃを得た。PtとRuの比率（モル比）は2:3であり、PtとRuに対するTiO_2 (TiO_2/(Pt+Ru))は、1/20である。得られたＰｔＲｕ／ＴｉO_2／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経および粒子経の標準偏差は実施例１と同等であった。

[0074] 実施例１０

ＳｎO_2／Ｃ担体（9）の熱処理のあとに、３００℃で空気焼成を３０分行うことを追加した以外は、実施例５と同様に行って。ＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃを得た。PtとRuの比率（モル比）は2:3であり、PtとRuに対するSnO_2 (SnO_2/(Pt+Ru))は、1/50である。得られたＰｔＲｕ／ＳｎO_2／Ｃ触媒粒子をSTEM測定した結果、ＰｔＲｕ粒子の平均粒子経および粒子経の標準偏差は実施例１と同

等であった。

[0075] 実施例１１

アノード触媒として実施例９および１０を用いる以外は、実施例８と同様な測定を行った。図３に結果を示す。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明は燃料電池分野に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 炭素材料に白金とルテニウムの合金を担持した、燃料電池用アノード用触媒であって、前記合金における、白金とルテニウムのモル比（Ｐｔ：Ｒｕ）は、１：１～５の範囲であり、Ｘ線吸収微細構造により測定された前記合金中の原子サイトのＰｔ原子の配位数及びＲｕ原子の配位数をそれぞれＮ（Ｐｔ）及びＮ（Ｒｕ）と表したとき、白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、ＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．８～１．１倍の範囲であり、前記合金の平均粒子径は１～５ｎｍの範囲であり、粒子経の標準偏差は２ｎｍ以下の範囲である、前記触媒。

[請求項2] 平均粒子径が１～５ｎｍの範囲である金属酸化物をさらに担持した請求項１に記載の触媒。

[請求項3] 金属酸化物がスズ酸化物である請求項２に記載の触媒。

[請求項4] 炭素材料は、平均粒子径が１０ｎｍ～１０ｍｍの範囲である粒子である請求項１～３のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項5] 白金サイトにおけるＮ（Ｒｕ）／（Ｎ（Ｐｔ）＋Ｎ（Ｒｕ））が理論値の０．９～１．１倍の範囲であり、ＲｕサイトにおけるＮ（Ｐｔ）／（Ｎ（Ｒｕ）＋Ｎ（Ｐｔ））が理論値の０．９～１．１倍の範囲である請求項１～４のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項6] 燃料電池がメタノール燃料電池である請求項１～５のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の触媒とプロトン伝導性ポリマーを含むアノード用組成物からなる層を基板表面に有する燃料電池用アノード。

[請求項8] 高分子電解質膜を挟んで請求項７に記載のアノードとカソードを積層した、燃料電池用膜電極接合体。

[請求項9] 請求項８に記載の燃料電池用膜電極接合体を含む燃料電池。

[請求項10] （１）炭素材料に白金化合物及びルテニウム化合物を担持する工程、
（２）工程（１）で白金化合物及びルテニウム化合物を担持した炭素材料を水素含有雰囲気下に置く工程、
（３）工程（２）で得られた炭素材料をヘリウム含有雰囲気下で加熱する工程、
（４）工程（３）で得られた炭素材料を水素含有雰囲気下で加熱する工程、
を含む、請求項１に記載の燃料電池用アノード用触媒の製造方法。

[請求項11] 工程（１）の前に炭素材料に金属酸化物を担持する工程をさらに含む請求項１０に記載の製造方法。

[請求項12] 工程（１）においては、炭素材料に白金化合物を担持し、次いでルテニウム化合物を担持する請求項１０または１１に記載の製造方法。

[請求項13] 工程（２）の水素含有雰囲気下に置く工程は、０℃～５０℃の範囲の温度で、０．１時間から１０時間の範囲で実施する請求項１０～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

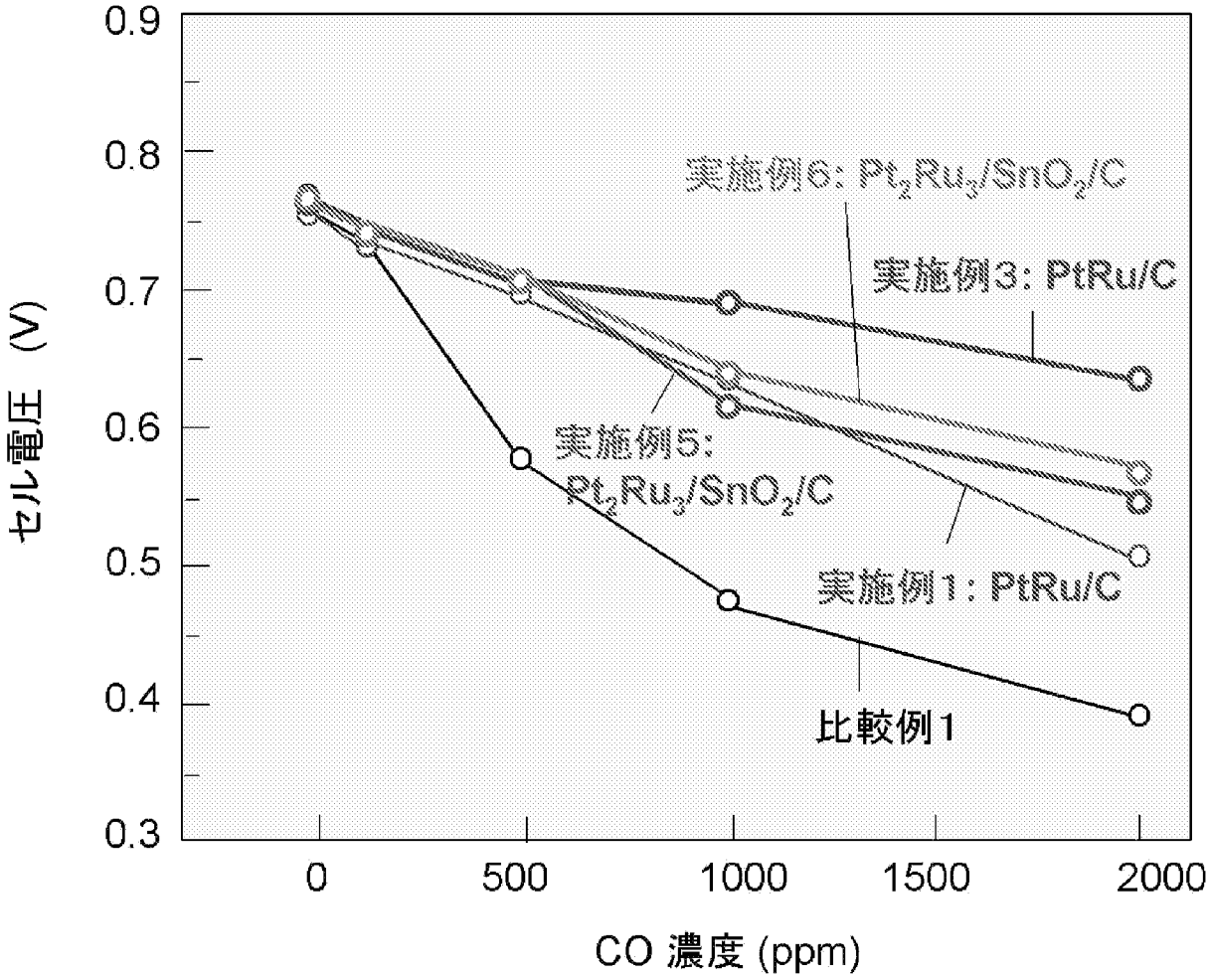
[請求項14] 工程（３）のヘリウム含有雰囲気下での加熱工程は、７００℃～１０００℃の範囲の温度で、０．０５時間から５時間の範囲で実施する請求項１０～１３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項15] ７００℃～１０００℃の範囲の温度での加熱後、５００℃以下の温度まで、冷却速度１０～２００℃／分で冷却する、請求項１４に記載の製造方法。

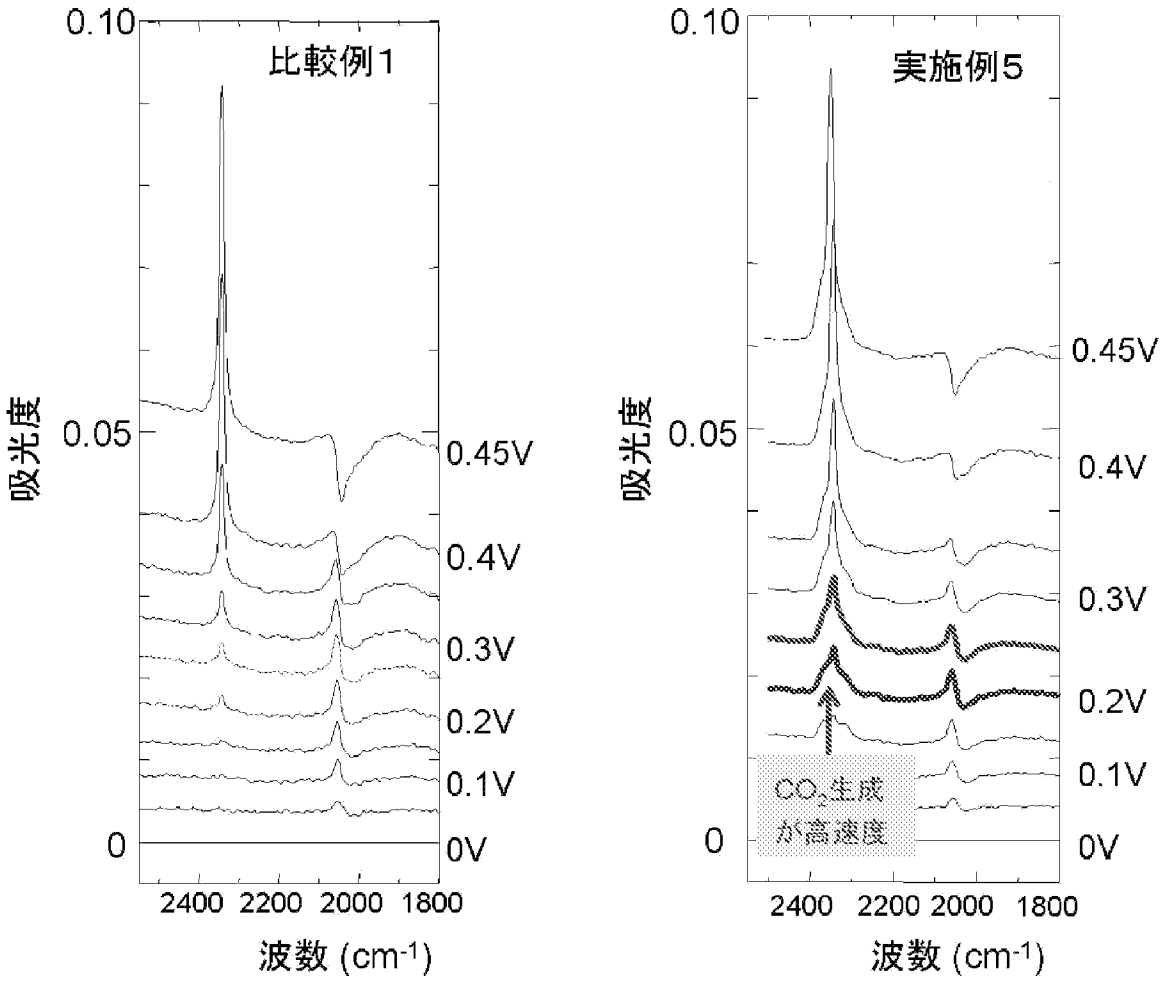
[請求項16] ７５０℃から５００℃まで冷却速度１０～２０℃／分で冷却する請求項１５に記載の製造方法。

[請求項17] 工程（４）の水素含有雰囲気下での加熱工程は、７０℃～２００℃の範囲の温度で、０．２時間から２０時間の範囲で実施する請求項１０～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

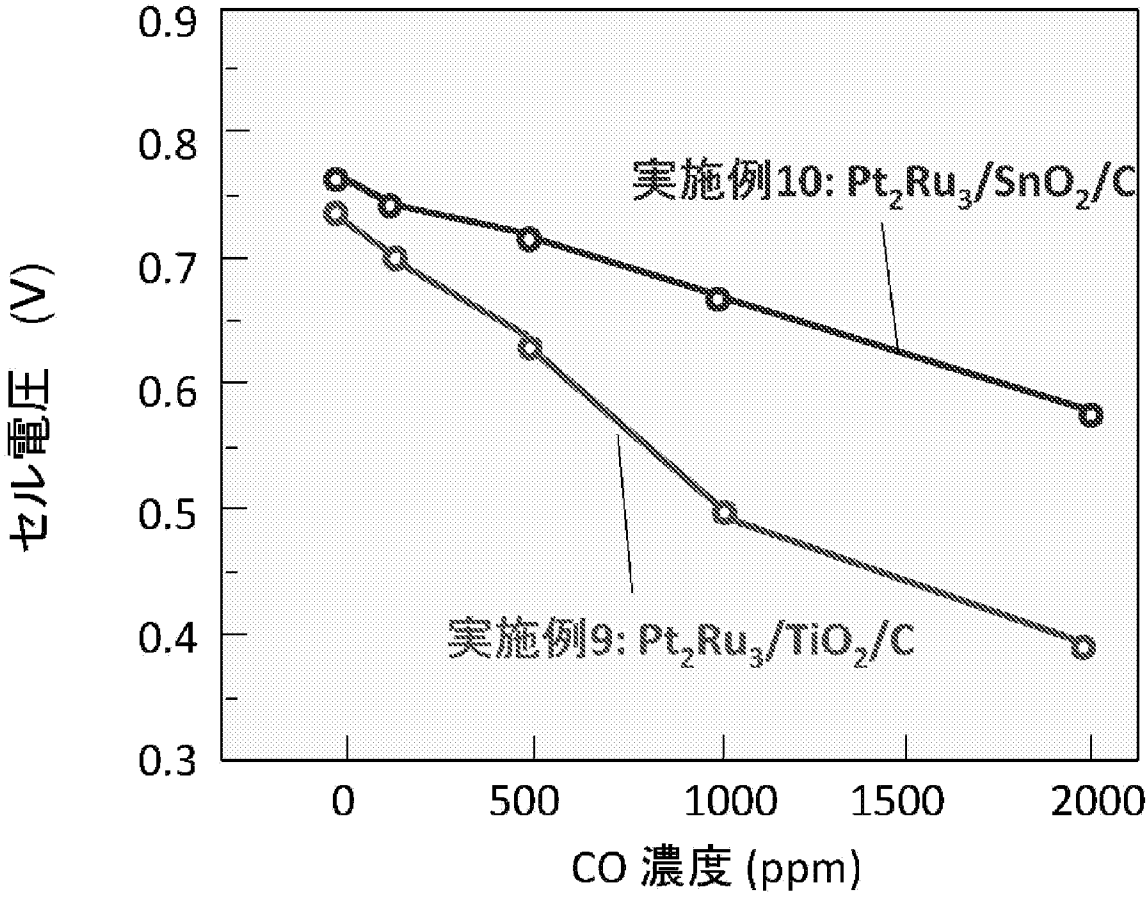
[図1]


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
セル電圧 (V)
0
500
1000
1500
2000
CO 濃度 (ppm)
実施例6: Pt2Ru3/SnO2/C
実施例3: PtRu/C
実施例5:
Pt2Ru3/SnO2/C
実施例1: PtRu/C
比較例1

[図2]


比較例1
実施例5
吸光度
0.10
0.05
0
0.45V
0.4V
0.3V
0.2V
0.1V
0V
2400 2200 2000 1800
波数 (cm-1)
CO2生成
が高速度

[図3]


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
セル電圧 (V)
0
500
1000
1500
2000
CO 濃度 (ppm)
実施例10: Pt2Ru3/SnO2/C
実施例9: Pt2Ru3/TiO2/C