

公告本

申請日期	91.5.29
案 號	91111459
類 別	H01M 4/36

A4
C4

544968

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	導電性觸媒粒子及其製造方法、氣體擴散性觸媒電極及電化學裝置
	日 文	導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイス
二、發明人	姓 名	1.香取 健二 KENJI KATORI 2.金光 俊明 TOSHIAKI KANEMITSU 3.白井 克彌 KATSUYA SHIRAI
	國 籍	1.-3.均日本 JAPAN
	住、居所	1.-3.均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 名 姓	安藤 國威 KUNITAKE ANDO

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本	2001年06月01日	特願2001-166646	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年06月29日	特願2001-198280	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2002年04月30日	特願2002-128199	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係關於一種導電性觸媒粒子及其製造方法、氣體擴散性觸媒電極及電化學裝置。

背景技術

以往，氣體擴散性觸媒電極係使一於作為導電性粉體之碳搭載作為觸媒材料之合金的觸媒粒子，與作為撥水性樹脂之例如氟樹脂及離子傳導性一起形成片狀(特開平5-36418)、或、塗布於碳片上，經此等步驟而製造者。

使用此電極作為一構成固體高分子型燃料電池等之燃料電池的氫分解用電極時，藉由白金等之觸媒材料而燃料被離子化，所產生之電子在導電性碳中傳遞流動，又使氫離子化所產生之質子(H^+)係介由離子傳導體而流至離子傳導膜。此處，必須有使通過氣體之間隙、通過電氣之碳、通過離子之離子傳導體及燃料或氧化劑離子化之白金等的觸媒材料。

一般，於作為導電性粉體之碳粉體的表面使白金(觸媒材料)附著之方法，首先使白金離子化而形成液狀，將碳浸漬於一含有此白金之溶液，俾白金附著於碳粉體，然後，進行還原及熱處理，以附著於碳粉體之表面上作為微粒子白金的方法(特許第2879649號)。

然而，如上述之習知方法，為於碳粉體上搭載白金，必須進行還原及熱處理，例如，當此熱處理之溫度很低時，白金之結晶性會變差，無法得到良好的觸媒特性。

又，藉由如上述之白金等的觸媒特性而燃料被離子化，

五、發明說明(2)

所產生之電子係於導電性碳中傳遞流動，又，使氫離子化所產生之質(H^+)係介由離子傳導體而流至離子傳導膜。因此，為必須使碳粉體與離子傳導體接觸，一般，於碳粉體搭載白金後，塗布離子傳導體。然而，白金係只於與氣體接觸之部分發揮功能，藉由離子傳導體而與氣體之接觸部消失的白金不發揮功能。

取而代之，有於碳粉體塗布離子傳導體後，搭載白金之方法。但，為使白金之結晶性良好，必須進行熱處理，但，離子傳導體一般耐熱性低，若加熱至使白金之結晶性良好的熱處理溫度，離子傳導體會劣化。

第24A圖係以習知之製造方法於作為導電性粉體1之碳粉體上搭載白金27所得到之導電性觸媒粒子的概略斷面圖。第24B圖係於碳粉體搭載離子傳導體11後，進一步於其上搭載白金27所得到之導電性觸媒粒子的概略斷面圖。

從第24A圖明顯可知，搭載從液相所得到之白金的導電性觸媒粒子，係白金27於碳粉體之表面上以球狀存在，故，白金27易從碳粉體之表面上脫離，在製造步驟中必須使白金量增多。進而，因白金27以球狀存在，只有白金27之表面發揮觸媒材料功能，內部不作用，而相對於白金量，觸媒能之效率降低。又，圖示省略，但，存在於碳粉體表面上之細孔亦嵌入白金27。因此，不能有效作用之白金27亦存在，相對於白金量，觸媒能之效率會降低。

又，如第24B圖所示，於碳粉體上塗布離子傳導體11後，搭載白金時，如上述般，為使白金27之結晶性良好之熱處

五、發明說明(3)

理乃必須的，但，離子傳導體11一般耐熱性低，若加熱至使白金27之結晶性良好的熱處理溫度，離子傳導體11會劣化。

本發明人等為解決如上述之問題點，經專心研究之結果，在特願2000-293517號中提案出一種以更少觸媒量具有良好觸媒作用之氣體擴散性觸媒電極。

亦即，若依特願2000-293517號(以下稱為前案發明)之發明，使用如第25圖所示之濺鍍法等物理蒸鍍法，於碳粉體(導電性粉體)1之表面附著白金(觸媒材料)，如第25圖所示，可得到碳粉體之表面附著白金27之導電性觸媒粒子。

亦即，如第26A圖所示，若使用物理蒸鍍法，藉此所得到之導電性觸媒粒子，白金27只附著於碳粉體的表面。因此，可以很少的量得到良好的觸媒作用，因可充分確保白金27與氣體之接觸面積，有助於反應之白金27的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

又，如第26B圖所示，使離子傳導體11附著於碳粉體之表面，進一步即使藉物理蒸鍍法使白金27附著於該離子傳導體11之表面，因藉物理蒸鍍法使白金27附著，故如習知般，不須進行一用以使白金之結晶性良好的熱處理，無損離子傳導體11之性能，可使白金27附著。

但，本發明人等，發現前案發明擁有上述優異之特長，有應可改善之處。

於導電性粉體之表面例如藉由濺鍍法等之物理蒸鍍法而使觸媒材料附著時，使用純度高之觸媒材料作為標靶時，

五、發明說明(4)

與如上述之習知技術進行的化學性附著方法比較，可附著非常高純度之觸媒材料。但，附著於導電性粉體表面之觸媒材料的純度很高時，在燃料電池之使用中，初期之觸媒活性很高，但，隨時間的經過以及溫度上昇在觸媒粒子間易產生燒結，受此燒結而活性會降低。繼而，將會有觸媒材料純度高之導電性觸媒粒子的氣體擴散性觸媒電極利用於例如燃料電池時，輸出會受燒結而降低。

又，觸媒材料係其結晶粒之粒徑愈小，觸媒活性愈高。在物理蒸鍍法中之觸媒材料的初期粒徑係依附著於導電性粉體時來決定，但，觸媒材料純度高時，結晶粒徑會變大。因此，為得到觸媒材料純度高且高觸媒活性，必須研究觸媒材料之結晶粒徑的微細化。

本發明係為活用上述前案發明之優點同時並改善其不足之處而構成者，其目的在於提供一種不發生燒結而觸媒活性優之導電性觸媒粒子及其製造方法、氣體擴散性觸媒電極及其製造方法、以及電化學裝置。

發明之揭示

本發明人等為解決如上述之問題點，經專心研究結果發現為防止觸媒材料之燒結，必須防止觸媒材料之結晶格子的內部自己擴散，為防止此內部自己擴散，係將原來與貴金屬材料即使藉加熱亦不能製作合金之非固溶系的物質強迫地導入重金屬材料之結晶格子中，若使用此作為觸媒材料，可得到防止燒結效果，又，對於觸媒材料之結晶粒的微細化，亦將非固溶系的物質強迫地導入貴金屬材料之結

五、發明說明(5)

晶格子中，而可抑制附著時之觸媒材料的粒徑成長，結果觸媒活性變得良好，終達成本發明。

亦即，本發明係關於一種導電性觸媒粒子(以下，稱為本發明之第1導電性觸媒粒子)，其係於導電性粉體之表面附著觸媒材料，此材料包括貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料的合金；又，關於一種導電性觸媒粒子之製造方法(以下稱為本發明之第1導電性觸媒粒子的製造方法)，其係用以製造該導電性觸媒粒子，使貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系的添加材料藉物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體之表面，藉此而由前述貴金屬材料與前述添加材料之合金所構成的觸媒材料會附著，可得到導電性觸媒粒子。

又，係關於一種含有導電性觸媒粒子之氣體擴散性觸媒電極(以下，稱為本發明之第1氣體擴散性觸媒電極)，其係於導電性粉體之表面附著由貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料的合金所構成。

若依本發明之第1發明，因使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之前述添加材料藉前述物理蒸鍍法而同時附著於前述導電性粉體之表面，故本來的話，所謂前述貴金屬材料係即使藉由加熱亦不能製作合金之非固溶系之前述添加材料，可強迫地導入前述貴金屬材料之結晶格子中，可得到一種於前述導電性粉末之表面由前述貴金屬材料與前述添加材料之合金所構成的前述觸媒材料會附著而構成之導電性觸媒粒子。此導電性觸媒粒子係

五、發明說明(6)

於前述觸媒材料中含有前述添加材料，故可防止前述觸媒材料中之前述貴金屬材料的結晶格子之內部自己擴散，如已述及之燒結很難發生，又，以習知技術之化學性附著方法中，非固溶系之前述添加材料係無法導入前述貴金屬材料中，而不能得到前述合金。

又，因使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之前述添加材料藉前述物理蒸鍍法而同時附著於前述導電性粉體之表面，故可抑制附著時之前述貴金屬材料之粒徑成長，具有優異之觸媒活性。

進而，於前述導電性粉體之表面藉前述物理蒸鍍法而使前述觸媒材料附著，故，可在低溫下使結晶性良好之觸媒材料附著於前述導電性粉體之表面，所得到之本發明第1導電性觸媒粒子係可以更少的量之觸媒材料得到良好的觸媒作用，並充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，故有助於反應之前述觸媒材料的比表面積變大，觸媒能亦提昇。

又，本發明係關於一種導電性粒子(以下稱為本發明之第2導電性觸媒粒子)，其係於導電性粉體之表面附著由MI(但，MI為至少一種選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素)、與MII(但，MII為至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及稀土族元素)之合金所構成的觸媒材料；又，關於一種可得到導電性觸媒粒子之導電性觸媒粒子的製造方法(以

五、發明說明(7)

下稱為本發明第2導電性觸媒粒子之製造方法)，其係使前述MI、與前述MII藉物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體之表面，藉此而附著由前述MI與前述MII之合金所構成的觸媒材料。

又，關於一種氣體擴散性觸媒電極(以下稱為本發明之第2氣體擴散性觸媒電極)，其係含有一於導電性粉體之表面附著由前述MI與前述MII之合金所構成的觸媒材料之導電性觸媒粒子。

若依本發明之第2發明，因使前述MI與前述MII藉前述物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體之表面，故可強迫地將前述MII導入前述MI之結晶格子中，可得到一於前述導電性粉體之表面附著由前述MI與MII之合金所構成之前述觸媒材料形成的導電性觸媒粒子。此導電性觸媒粒子係於觸媒材料中含有前述MII，故可阻礙前述觸媒材料中之前述MI轉移的動作，並防止結晶格子之內部自己擴散，防止如已述及之燒結的發生。

又，於前述導電性粉體之表面藉前述物理蒸鍍法而使前述觸媒材料附著，故，可在低溫下使結晶性良好的觸媒材料附著於前述導電性粉體的表面，所得到之本發明第2導電性觸媒粒子係可以更少量的前述觸媒材料得到良好的觸媒作用，且充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，故有助於反應之前述觸媒材料的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

本發明係關於電化學裝置，其係由至少2個電極、與、被

五、發明說明(8)

此等電極之間所夾持的離子傳導體所構成，上述本發明之第1氣體擴散性電極或第2氣體擴散性電極乃構成前述電極之中的至少一個。

若依本發明之電化學裝置，因上述本發明之第1或第2的氣體擴散性觸媒電極乃構成前述電極之中的至少一個，故可防止燒結的發生，得到良好的輸出特性，並能長時間維持此輸出特性。

圖面之簡單說明

第1A圖乃至第1B圖係可使用於本發明之導電性觸媒粒子的製造方法之裝置概略斷面圖。

圖2A圖乃至第2C圖係同樣地表示導電性觸媒粒子之概略斷面圖。

第3A圖乃至第3B圖係可使用於本發明之導電性觸媒粒子的製造方法之裝置概略斷面圖。

第4A圖乃至第4C圖係同樣地表示導電性觸媒粒子之概略斷面圖。

第5圖係同樣地可使用於導電性觸媒粒子之製造方法的裝置中，其容器之一部分擴大概略圖。

第6圖係同裝置之一部分擴大概略斷面圖。

第7A、7B圖係使用於同裝置之振動裝置的概略斷面圖。

第8A、8B圖係同樣地，其他振動裝置之概略斷面圖。

第9A、9B圖係同樣地，另一振動裝置之概略斷面圖。

第10圖係使用本發明之氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的概略構成圖。

五、發明說明(9)

第11圖係同樣地，使用氣體擴散性觸媒電極之氫製造裝置的概略構成圖。

第12A乃至12B圖係使用於本發明實施形態之富勒蘭衍生物的一例即聚氫氧化富勒蘭之構成圖。

第13A圖乃至13B圖係同樣地，表示富勒蘭衍生物之例的模式圖。

第14圖係依據本發明之實施例，表示B添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第15圖係同樣地，表示 SiO_2 添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第16圖係同樣地，表示 Ga_2O_3 添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第17圖係同樣地，表示 V_2O_5 添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第18圖係同樣地，表示 WO_3 添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第19圖係依本發明之實施例，表示MII添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第20圖係同樣地，表示MII'之添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第21圖係同樣地，表示MII"之添加量與200小時運轉後輸出之關係。

第22圖係同樣地，表示由MII'與MII"之混合物所構成之MII之添加量與200小時運轉後輸出之關係。

五、發明說明(10)

第23圖係同樣地，表示由MII'與MII"之混合物所構成的MII添加量與200小時運轉後輸出的關係。

第24A圖乃至第24B圖係表示以習知之製造方法於碳粉體搭載白金而所得到之導電性觸媒粒子的概略斷面圖。

第25圖係以前案發明(特願2000-293517號)之導電性觸媒粒子的製造裝置之概略斷面圖。

第26A圖乃至第26B圖係同樣地，為導電性觸媒粒子之概略斷面圖。

用以實施發明之最佳形態

以下，依據實施形態而更具體地說明本發明。

在本發明之第1製造方法中，直適用一使用由前述貴金屬材料及前述添加材料所構成之標靶的濺鍍法作為前述物理蒸鍍法。前述濺鍍法係可很容易生產，生產性高，成膜性亦良好。

除前述濺鍍法外，亦可適用脈沖雷射沈積法作為前述物理蒸鍍法。前述脈沖雷射沈積法係容易控制成膜，成膜性亦良好。

在上述習知技術之化學性附著方法中，非同溶系之前述添加材料，係無法導入前述貴金屬材料中，而無法得到由前述合金所構成之前述觸媒材料。然而，本發明之第1製造方法，係使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之前述添加材料藉前述濺鍍法等之前述物理蒸鍍法而同時地附著於前述導電性粉體的表面，故本來的話，所謂前述貴金屬材料係即使藉加熱而如不製作合金之非

五、發明說明(11)

固溶系的前述添加材料強迫地導入前述貴金屬材料之結晶格子中。藉此，可得到一種導電性觸媒粒子，其係於前述導電性粉體之表面附著一由前述貴金屬材料與添加材料之合金所構成的前述觸媒材料；含有此導電性觸媒粒子之本發明第1氣體擴散性觸媒電極，因可藉前述添加材料防止前述貴金屬材料的結晶格子的內部自己擴散，故燒結更難發生。

又，本發明之第1導電性觸媒粒子係使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系的前述添加材料藉前述濺鍍法等之物理蒸鍍法而同時附著於前述導電性粉體之表面，故更可抑制附著時之貴金屬材料粒徑的成長，具有更優異之觸媒活性。

進而，因藉前述濺鍍法或脈沖電射沈積法而使前述觸媒材料附著，故可在低溫下使結晶性良好之觸媒材料附著於前述導電性粉體之表面，所得到之本發明第1導電性觸媒粒子，係可以更少量之觸媒材料得到良好的觸媒作用，並充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，故有助於反應之觸媒材料比表面積會變大，觸媒能亦可提高。

此處，在特表平11-510311中，記載使貴金屬濺鍍成膜於碳片上的例，但本發明之第1製造方法係使前述觸媒材料附著於具有導電性之粉體表面，故可比前述特表平11-510311還更增大有助於反應之前述觸媒材料的比表面積，可謀求觸媒能之提昇。

對於前述貴金屬材料之前述非固溶系的添加材料之添加

五、發明說明 (12)

量，為更有效防止燒結，宜為2~70 mol%或at%。當不足2 mol%或at%時，因前述添加材料之添加量太少，有時防止燒結之效果會降低，若超過70 mol%或at%，因前述添加材料之添加量含太多，有時觸媒活性會不良。

宜使用陶瓷作為前述非固溶系之添加材料，具體上宜使用B(硼)、SiO、SiO₂等矽氧化物、Ga₂O₃等之氧化鎵、V₂O₅等之氧化釩及WO₃等之氧化鎢之中的至少一種。

使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非溶溶系之前述添加材料藉前述濺鍍法等之前述物理蒸鍍法附著於前述導電性粉末的表面時，宜搖動前述導電性粉體，又，將前述導電性粉體與振動增幅裝置配置於振動面上，更宜一面振動此等，一面使前述貴金屬材料與前述添加材料藉物理蒸鍍法附著於前述導電性粉體之表面。藉此，前述導電性粉體會更被振動而充分混合，不會滯留於前述振動面上之一處。因此，前述導電性粉體係不只粉體層之表面，內部者亦浮出表面，而可使一由前述貴金屬材料與前述添加材料之合金所構成的前述觸媒材料非常均一地附著於全部之前述導電性粉體。

第1A圖乃至第1B圖係本發明之第1導電性觸媒粒子之製造裝置的一例之概略斷面圖。

如第1A圖所示，藉由一使用由例如貴金屬材料2及添加材料3所構成的標靶4作為前述物理蒸鍍法之前述濺鍍法，而於導電性粉體1之表面附著前述觸媒材料時，使用表面為平滑的球體5作為前述振動增幅裝置，使導電性粉體1與球

五、發明說明(13)

體5混合而配置於同一容器6內的振動面7上，藉由例如電磁線圈式或超音波喇叭形所構成之振動子8，而施加前述振動。藉使用如此所構成之振動裝置9，導電性粉體1會與球體5碰撞而混合，流動，不會滯留於振動面7上之一處。繼而，藉前述濺鍍法，在容器6內不只導電性粉體1之粉體層表面，內部者亦露出表面，可對導電性粉體1之全體更均一地使前述觸媒材料附著。

此時，球體5宜為直徑1~15 mm之陶瓷或金屬製之球體。

又，如第1B圖所示，標靶4宜相對於貴金屬材料2具有可導入B(硼)、SiO、SiO₂等之矽氧化物、Ga₂O₃等之氧化鎵、V₂O₅等之氧化釩、WO₃等之氧化鎢等添加材料3的構造，藉由使用如此之標靶4的前述濺鍍法等之物理蒸鍍法，亦可強迫地於貴金屬材料2之結晶格子中導入添加材料3。

本發明之第1導電性觸媒粒子如第2A圖所示，係由前述貴金屬材料與添加材料之合金所構成的觸媒材料10附著於導電性粉體1之表面。含有此導電性觸媒粒子之本發明第1氣體擴散性觸媒電極，係可藉前述添加材料有效防止前述貴金屬材料之結晶格子中的內部自己擴散效果，更可防止燒結的發生。

又，可抑制前述添加材料附著於前述導電性粉體表面時之前述貴金屬材料之粒徑成長，故本發明之第1導電性觸媒粒子具有優異之觸媒活性。

進而，可以更少量之觸媒材料10得到良好的觸媒作用，又，可充分確保觸媒材料10與氣體之接觸面積，故有助於

五、發明說明(14)

反應之觸媒材料10的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

又，如第2B圖所示，由前述貴金屬材料與添加材料之合金所構成的觸媒材料10亦可不均一地附著於導電性粉體1之表面，即使此情形下，亦具有第2A圖構造之本發明第1導電性觸媒粒子同樣優異之特性。

進而，如第2C圖所示，可使離子傳導體11附著於導電性粉體1之表面，進而可使由前述貴金屬材料與添加材料之合金所構成的觸媒材料10藉前述物理蒸鍍法附著於此離子傳導體11的表面，故習知般，不須進行使觸媒之結晶性更良好的熱處理，無損離子傳導體11之性能，而可附著觸媒材料10。

依第2A圖乃至第2C圖之任一者本發明的第1導電性觸媒粒子除可同時發揮觸媒能與導電性，尚亦宜對於導電性粉體1使觸媒材料10以10~1000重量%的比例附著，前述貴金屬材料可舉例Pt、Ir、Rh等。

另外，本發明之第2製造方法中，前述物理蒸鍍法宜使用一由前述MI及MII所構成之標靶的濺鍍法。前述濺鍍法可容易地進行生產，生產性高，成膜性亦良好。

除前述濺鍍法外，亦可使用脈沖雷射沈積法作為物理蒸鍍法。前述脈沖雷射沈積法係容易控制成膜，成膜性亦良好。

以上述習知技術之化學性附著方法中，一般係使前述MII對前述MI中以加熱進行擴散而導入，當如此之加熱時，藉燒結會增大粒徑，但，本發明之第2製造方法，係前述MI

五、發明說明(15)

與前述MII藉前述濺鍍法等之前述物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體之表面，故可使前述MII不加熱地強迫性導入前述MI之結晶格子中。藉此，而可得到導電性觸媒粒子，其係於前述導電性粉體之表面附著由前述MI與前述MII之合金所構成的前述觸媒材料，含有此導電性觸媒粒子之本發明第2氣體擴散性觸媒電極，係藉前述MII防止前述MI之結晶格子的內部自己擴散，故燒結會更難發生。

進而，藉前述濺鍍法或脈沖雷射沈積法而使前述觸媒材料附著，故可在低溫下使結晶性良好的觸媒材料附著於前述導電性粉體的表面，所得之本發明第2導電性觸媒粒子係可以更少量之前述觸媒材料得到良好的觸媒作用，又，可充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，有助於反應之前述觸媒材料的比表面積會變大，觸媒能亦會提高。

此處，在特表平11-510311中，記載著使貴金屬濺鍍成膜於碳薄片上，但本發明之第2製造方法，係於具有導電性之粉體表面附著前述觸媒材料，故比特表平11-510311更可增大有助於反應之觸媒材料的比表面積，謀求觸媒能之提高。

前述觸媒材料為MI-MII'-MII"合金(但，MI為至少一種選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素。MII'為至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F及C。MII"為至少一種選自Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn及稀土族元素。)又，使其組成之 $MI_a-MII'_b-MII''_c$ 時，為更有效防止燒結

五、發明說明 (16)

，且具有更優異之觸媒能，更宜為 $a+b+c=100 \text{ at\%}$ ， $0.5 \text{ at\%} \leq b+c \leq 60 \text{ at\%}$ ， $b \leq 60 \text{ at\%}$ 、 $c \leq 20 \text{ at\%}$ 。

當前述 $b+c$ 之值在 $0.5 \text{ at\%}$ 以下時，因前述 MII' 及前述 MII'' 之添加量會太少，故燒結防止效果會降低，當超過 $60 \text{ at\%}$ 時，因前述 MII' 及 MII'' 之添加量會太多，觸媒作用易降低，當使此含有導電性觸媒粒子之本發明第 2 氣體擴散性觸媒電極用於例如燃料電池時，有時輸出會降低。

又，作為前述 MII 之前述 MII' (至少一種選自 Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Mo、Cu、W、O、N、F 及 C) 之添加量宜為 $60 \text{ at\%}$ ，在此範圍內可得到更良好的觸媒作用，同時可得到更有效的燒結防止效果。亦可更使觸媒活性提高。當超過 $60 \text{ at\%}$ 時，因前述 MII' 之添加量太多，觸媒作用易降低，有時輸出會下降。

進一步，作為前述 MII 之前述 MII' (至少一種選自 Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、B、Ga、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn 及稀土族元素) 之添加量，為得到更良好的觸媒作用及更有效的燒結防止效果，宜為 $20 \text{ at\%}$ 以下。當超過 $20 \text{ at\%}$ 時，添加量會太多，觸媒活性易不良，輸出會降低。

當使前述 MI 與前述 MII 藉前述濺鍍法等之物理蒸鍍法附著於前述導電性粉體之表面時，宜振動前述導電性粉體，又，更宜將前述導電性粉體與振動增幅裝置配置於振動面上，再使之振動，同時並於前述導電性粉體之表面藉前述物理蒸鍍法附著前述 MI 與 MII。藉此，前述導電性粉體會被進一步振動而充分混合，不會滯留於前述振動面上之一

五、發明說明(17)

處。因此，前述導電性粉體係不只粉體層之表面，內部者之表面亦會露出，而使由前述MI與MII之合金所構成的前述觸媒材料對全部之導電性粉體更均一地附著。

第3A圖乃至第3B圖為本發明第2導電性觸媒粒子之製造裝置一例的概略斷面圖。

如第3A圖所示，藉由例如MI12及MII13所構成之標靶4的濺鍍法作為前述物理蒸鍍法，而使前述觸媒材料附著於導電性粉體1之表面時，宜使用表面為平滑的球體5作為前述振動增幅裝置，使導電性粉體1與球體5混合而配置於同一容器6內的振動面7上，藉由例如電磁線圈式或超音波喇叭式所構成之振動子8，而施加前述振動。藉由使用如此所構成之振動裝置9，導電性粉末1會與球體5碰撞而混合，流動，不會滯留於振動面7上之一處。繼而，藉前述濺鍍法，在內容6內係不只導電性粉體1之粉體層的表面，內部者亦會露出表面，可對導電性粉體1之全體更均一地附著前述觸媒材料。

此時，球體5宜為直徑1~10 mm之陶瓷或金屬製之球體。

又，如第3B圖所示，標靶4宜具有對MI12導入MII13之構造，只藉一使用如此標靶4之前述濺靶法等的前述物理蒸鍍法，不加熱而可強迫地將MII13導入MI12之結晶格子中。

本發明之第2導電性觸媒粒子，如第4A圖所示，係前述MI與MII之合金所構成的觸媒材料14只附著於導電性粉體1之表面。含有此導電性觸媒粒子之本發明第2氣體擴散性觸媒電極，係藉前述MII有效防止前述MI之結晶格子中的

五、發明說明 (18)

內部自己擴散，可更防止燒結的發生。

又，可以更少量之觸媒材料14得到良好的觸媒作用，又，充分確保觸媒材料14與氣體之接觸面積，故，有助於反應之觸媒材料14的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

又，如第4B圖所示，由前述MI與前述MII之合金所構成的觸媒材料14亦會不均一地附著於導電性粉體1之表面，此時，亦具有與擁有第4A圖之構造的本發明第2導電性觸媒粒子同樣的優異特性。

進一步，如第4C圖所示，因使離子傳導體11附著於導電性粉體1之表面，進而，藉前述物理蒸鍍法使由前述MI與前述MII之合金所構成的觸媒材料14附著於該離子傳導體11的表面，故如習知般，不須進行用以使觸媒之結晶性更良好的熱處理，無損於離子傳導體11之性能，可使觸媒材料14附著。

第4A圖乃至第4C圖之任一者的本發明第2導電性觸媒粒子，可同時發揮觸媒能與導電性外，尚宜對導電性粉體1以10~1000重量%之比例使觸媒材料14附著。

第5圖係以本發明第1或第2之導電性觸媒粒子的製造方法，配置一用來作為導電性粉體1及前述振動增幅裝置的球體5之容器6概略圖。

如第5圖所示，宜使球體5之總面積A對導電性粉體1之分布區域面積S的比率為30~80%。若此比率太少，導電性粉體1之混合會不充分，若太大，導電性粉體1之比率會變小而以前述濺鍍產生前述觸媒材料的附著效率會變差，前述

五、發明說明(19)

觸媒材料附著之觸媒粒子的生產效率會不佳。

在第6圖中表示配置作為導電性粉體1及前述振幅增幅裝置之球體5的容器6之一部分擴大概略斷面圖。對於導電性粉體1構成之層厚 t ，宜使作為前述振動增幅裝置之球體5的直徑 R 為10~70%。若此直徑為其範圍外，在與上述之面積比率的情形同樣之理由下，會不利。

又，藉振動子8而賦予作為導電性粉體1及前述振動增幅裝置之球體5的前述振動周波數，係為充分混合導電性粉體1，宜為5~200 Hz，前述振動之振幅亦因同樣的理由，振幅宜為0.5~20 mm(以下，其他實施形態之情形亦相同)。

如上述般，在較佳之各條件範圍內的環境下，若於前述導電性粉體之表面例如藉前述濺鍍法而使前述觸媒材料附著，前述導電性粉體係可進行更良好的振動，故於前述導電性粉體的表面可更均一地附著前述觸媒材料。離開上述各範圍時，亦即，前述球體之直徑不足1 mm時或超過15 mm時，前述振動之周波數不足5 Hz時或超過200 Hz時，或，前述振幅不足 ± 0.5 mm時，前述導電性粉體無法進行良好的振動，不流動而產生直接滯留於前述容器底部之前述導電性粉體，不能成為均一的膜。又，前述振幅超過20 mm時，前述導電性粉體有濺出之虞，有時產量會減少。

本發明之第1或第2裝造方法，係不用前述球體，而使用一為略平面狀且呈略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案所形成的零件作為前述振動增幅裝置，使前述零件於容器內以至少一部分為非固定狀態的方式(亦即，其本身為三

五、發明說明(20)

次元自由地進行振動的方式：以下，同樣)設置，亦可於此零件上，配置前述導電性粉體，施加振動。

第7圖係使用一為略平面狀且呈略漩渦狀之圖案所形成的零件15作為前述振動增幅裝置，並可使用於本發明之第1或第2製造方法的振動裝置概略圖。

第8圖係使用一為略平面狀且呈略同心圓狀圖案所形成(亦即，連結於徑方向)之零件16作為前述振動增幅裝置，並可使用於本發明第1或第2製造方法之振動裝置的概略斷面圖。

第9圖係使用一為略平面狀且呈略折返狀之圖案所形成的零件17作為前述振動增幅裝置，並可使用於本發明第1或第2製造方法之振動裝置的概略斷面圖。

第7~第9圖所示之任一者情形，亦使前述零件15、16或17於容器6的至少一部分呈非固定狀態設置，若於此零件15、16或17上配置導電性粉體1施加前述振動，因零件15、16或17之形狀仍保持原狀進行振動，故導電性粉體1可更進一步振動，更良好地進行流動。此時，藉前述濺鍍法等之前述物理蒸鍍法，於導電性粉體1之表面，若附著前述觸媒材料，容器6內之導電性粉體1不只其表面，亦包括內部者而遍及全體，可均一地附著前述觸媒材料。

在得到如此之效果上，呈略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案所形成的前述零件，為直徑1~10 mm之金屬裝絲，略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案所形成的前述零件之外徑比前述容器之內徑還小約5 mm，圖案之節距

五、發明說明 (21)

宜為5~15 mm。離開此等之值的條件時，前述導電性粉體之混合會不易充分，前述觸媒材料之附著效率易降低。

與使用上述球體之情形相同的理由，對於前述導電性粉體構成之層厚，作為前述振動增幅裝置而為略平面狀且呈略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案所形成的前述零件厚度宜為10~70%。

導電性粉體1之電阻宜為 $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下，宜使用碳、ITO (氧化銦錫：於銦氧化物摻雜錫之導電性氧化物)及 SnO_2 之中的至少一種。

使用碳作為導電性粉體1時，宜使此碳的比表面積為300 m^2/g 以上，當不足300 m^2/g 時，有時成為導電性觸媒粒子之特性會降低。

使用本發明之第1或第2導電性觸媒粒子，當製作本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極時，氣體穿透性成為很重要的性能，但，使用碳作為導電性粉體1時，使此碳之吸油量為200 ml/100 g以上，可得到良好的氣體穿透性。

本發明之第1或第2導電性觸媒粒子，係其本身亦可藉沖壓加工等形成觸媒層，但，若藉由樹脂而黏結成膜，可使前述導電性觸媒粉體以充分強度保持於多孔性之氣體擴散性集電體上，故在本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極的製造上，更佳。

本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極，如上述般，實質上，只由本發明之第1或第2導電性觸媒粒子所構成，或，除本發明之第1或第2導電性觸媒粒子外，亦可含有用以

五、發明說明(22)

黏結此粒子之樹脂等的其他成分。當後者時，前述其他成分係就黏結性及排水性而言可使用撥水性樹脂(例如氟系)，就氣體穿透性而言可使用造孔劑(例如 CaCO_3)、及就質子等之移動性而言可使用離子傳導體等。進而，宜使本發明之第1或第2導電性觸媒粒子保持於多孔性之氣體擴散性集電體(例如碳片)上。

本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極係可適用於一作為燃料電池或氫製造裝置所構成之電化學裝置。

例如，在第1極、第2極，此等兩極間所夾持之離子傳導體所構成的基本構造中，前述第1極及第2極之中，至少本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極可適用於前述第1極。

若進一步具體而言，第1極及第2極之中的至少一者，對於氣體電極即電化學裝置等，可較宜適用於本發明之第1或第2氣體擴散性觸媒電極。

第10圖係表示一使用例如本發明之第1氣體擴散性觸媒電極的具體例之燃料電池。此處，第10圖中之觸媒層18係於導電性粉體(例如碳粉體)之表面，附著一由前述貴金屬材料(例如Pt)與前述添加材料(例如B)之合金所構成之前述觸媒材料即本發明之第1導電性觸媒粒子之外，視情況係與離子傳導體、撥水性樹脂(例如氟系)及造孔劑(CaCO_3)之混合物所構成的混合層，本發明之第1氣體擴散性觸媒電極係觸媒層18，與作為多孔性之氣體擴散性集電體的例如碳片19所構成之多孔性氣體擴散性觸媒電極。但，狹義上，亦

五、發明說明(23)

可只稱觸媒層18為氣體擴散性觸媒電極。又，在使用本發明之第1氣體擴散性觸媒電極的第1極、與、第2極之間夾著離子傳導部20。

此燃料電池係具有互相對向、且附帶端子21之本發明第1氣體擴散性觸媒電極的負極(燃料極或氫極)22、及、附帶端子23之本發明第1氣體擴散性觸媒電極(但，此未必使用於正極)的正極(氧極)24，於此兩極間夾著離子傳導部20。使用時，在負極22側係於H₂流路25中通入氫。在燃料(H₂)通過流路25之間產生氫離子，此氫離子係在負極22產生之氫離子及在離子傳導部20產生之氫離子一起移動至正極24側，在此處與過O₂流路26之氧(空氣)反應，藉此取出所希望之起電力。

如此之燃料電池係本發明之第1氣體擴散性觸媒電極構成前述第1極及第2極，故燒結很難發生，具有良好的觸媒作用，又，可充分確保前述觸媒材料與氣體(H₂)之接觸面積，故，有助於反應之前述觸媒材料的比表面積會變大，觸媒能亦提高，可得到良好的輸出特性。又，在負極22中氫離子會解離，又，在離子傳導部20氫離子會解離，同時從負極22側所供給之氫離子會朝正極24側移動，故，有氫離子之傳導率很高的特徵。

在第11圖中，係表示於上述第1極及第2極使用例如本發明第1氣體擴散性觸媒電極之具體例的氫製造裝置。

此處，將各電極中之反應表示於以下。



五、發明說明(24)

負極： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

必須之理論電壓為1.23 V以上。

第11圖中之觸媒層18'係於前述導電性粉體(例如碳粉體)之表面，由前述貴金屬材料(例如Pt)與前述添加材料(例如B)之合金所構成的前述觸媒材料呈膜狀附著即本發明第1導電性觸媒粒子之外，視情況係由與離子傳導體、撥水性樹脂(例如氟系)及造孔劑(CaCO_3 等)之混合物所構成的混合層，本發明之第1氣體擴散性觸媒電極係由觸媒層18'，與作為多孔性之氣體擴散性集電體的例如碳片19'所構成之多孔性氣體擴散性觸媒電極。在使用本發明第1氣體擴散性觸媒電極之第1極、與第2極之間，夾著離子傳導部20'。

此氫製造裝置係使用時，在正極24'側供給水蒸氣或含有水蒸氣之大氣，此水蒸氣或含有水蒸氣之大氣係在正極24'側被分解，產生電子及質子(氫離子)，此所產生之電子及質子會朝負極22'側移動，在此負極22'側轉化成氫氣，藉此生成所希望之氫氣。

如此之氫製造裝置係本發明第1氣體擴散性觸媒電極，前述第1極及第2極之中至少構成前述第1極，故燒結很難發生，在上述負極22'中氫之生成必須的質子及電子會在電極內圓滑地移動。

本發明第1或第2氣體擴散性觸媒電極中，或，構成前述電化學裝置之前述第1極、與第2極之兩極間所夾持的前述離子傳導部中，可使用的前述離子傳導體，可舉例除一般

五、發明說明 (25)

的奈菲恩(ナフィオン)(杜邦公司製之全氟磺酸樹脂)外，亦可為富勒雷諾(Frllerenol)(聚氫氧化富勒蘭)等之富勒蘭衍生物。

如第12A圖乃至第12B圖所示，擁有於富勒蘭分子中加成複數羥基之構造的富勒雷諾(Fullerenol)，係其合成例已於1992年已被Chiang等人首先報告出(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1992, 1791)。

本案申請人係首先發現以如此製成之富勒蘭如第13A圖概略圖示般作為凝集體，在互相接近之富勒蘭分子(圖中，○表示富勒蘭分子)之羥基間產生相互作用後，此凝集體形成巨集合體而發揮高的質子傳導性(換言之，來自富勒蘭分子之酚性羥基的 H^+ 之解離性)。

又，上述富勒雷諾以外，亦可使用一具有複數之 OSO_3H 基之富勒蘭的凝集體作為前述離子傳導體。 OH 基與 OSO_3H 基置換之如第13B圖所示的硫酸氫酯化富勒雷諾係已於1994年被Chiang等人報告(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。被硫酸氫酯化之富勒蘭，係亦有於一個分子內只含有 OSO_3H 基者，或，亦可此基與羥基分別擁有複數者。

使上述富勒雷諾及硫酸氫酯化富勒雷諾多數凝集時，其形成團塊而顯示之質子傳導性，係分子內原先含有之大量

五、發明說明(26)

羥基或源自OSO₃H基之質子移動直接相關，故不須攝入從環境中以水蒸氣分子等作為來源之氫、質子，又，亦不須來自外部之水分補給、尤其從外氣吸收水分等，不受環境之限制。因此，即使在乾燥氣氛下，亦可繼續地使用。

又，成為此等分子之基體的富勒蘭係特別擁有親電子性之性質，此不僅為酸性度高之OSO₃H基，即使在羥基等中亦非常有助於促進氫離子之電離，顯示優異之質子傳導性。一個富勒蘭分子中可導入相當多之羥基及OSO₃H基等，故關於傳導之質子即傳導體之每單位體積的數密度非常多，故顯現有效的傳導率。

上述富勒雷諾及硫酸氫酯化富勒雷諾係幾乎以富勒蘭的碳原子所構成，故重量輕，亦難變質，又，亦不含污染物質。富勒蘭之製造成本亦急速降低。從資源上、環境上、經濟上而言，富勒蘭優於其他任一材料，而幾近理想之碳系材料。

進而，於富勒蘭分子除上述-OH、-OSO₃H以外，亦可使用具有例如-COOH、-SO₃H、-OPO(OH)₂之任一者。

為合成上述富勒蘭等，係對富勒蘭分子之粉末，藉由適當組合例如酸處理或加水分解等之公知處理而實施，可於富勒蘭分子之構成碳原子中導入所希望之基。

此處，當使用上述富勒蘭衍生物作為一構成上述離子傳導部的前述離子傳導體時，宜此離子傳導體實質上只由富勒蘭衍生物所構成，或，被黏合劑黏結。

又，亦可使用藉結合劑黏著之富勒蘭衍生物於離子傳導

五、發明說明(27)

部20, 20', 以取代只由加壓成形上述富勒蘭衍生物所得到的膜狀之上述富勒蘭衍生物所構成、且被第1極與第2極所夾持之離子傳導體。此時, 以結合劑所黏著者, 可形成強度充分的離子傳導體。

此處, 可使用來作為上述結合劑之高分子材料, 可使用具有公知之成膜性的聚合物之1種或2種以上, 其離子傳導部中之調配量一般控制在20重量%以下。若超過20重量%, 恐有使氫離子之傳導性降低之虞。

如此構成之離子傳導部亦含有上述富勒蘭衍生物作為離子傳導體, 故可發揮與上述實質上只由富勒蘭衍生物所構成之離子傳導體相同的氫離子傳導性。

而且, 與富勒蘭衍生物單獨的情形相異而賦予源自高分子材料之成膜性, 比富勒蘭衍生物之粉末壓縮成形品強度更大, 且, 可使用來作為具有氣體穿透防止能之柔軟離子傳導性薄膜(厚度一般為300 μm 以下)。

又, 上述高分子材料係儘可能地不阻礙氫離子之傳導性(與富勒蘭衍生物之反應所造成的), 而若具有成膜性的話, 並無特別限定。一般可使用不產生電子傳導性而具有良好的安定性者。若舉出其具體例, 有聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇等, 此等就如下之理由, 亦為較佳之高分子材料。

首先, 聚氟乙烯為較佳者係比其他之高分子材料, 可以更少量之調配量容易地形成強度更大的薄膜。此時之調配量在離子傳導部中為3重量%以下, 宜為少量至0.5~1.5重量

五、發明說明(28)

%即可，薄膜之厚度一般可薄至100 μm 至1 μm 。

又，聚偏氟乙烯或聚乙烯醇為較佳者係因可得到一具有更優異之氣體穿透防止能的離子傳導性薄膜。此時之調配量在離子傳導部中宜為5~15重量%。

施予聚氟乙烯，施予聚偏氟乙烯或聚乙烯醇，其等之調配量若低於上述各別之範圍的下限值，有時會對成膜造成不良影響。

為得到一種本實施形態之各富勒蘭衍生物藉結合劑而黏著構成的離子傳導部之薄膜，只要以加壓成形或押出成形成為首，使用公知之成膜法即可。

實施例

以下，依實施例而具體地說明本發明。又，實施例1~實施例5係具體地說明本發明之第1發明，又，實施例6~實施例12係具體地說明本發明之第2發明。

實施例1

使用第1A圖所示之裝置，而配置濺鍍標靶、振動子及容器，於前述容器中配置導電性粉體及球體。前述濺鍍標靶係使用一對於如第1B圖所示般粒徑100 μm 之Pt使B(硼)以下述表1所示之各添加量導入者。前述球體係使用直徑3 mm之不銹鋼製的球體，前述導電性粉體係使用表面積800 m^2/g 、吸油量360 $\text{ml}/100 \text{ g}$ 之碳粉體。繼而，使用前述振動子，使振動 $\pm 1 \text{ mm}$ 、振動之周波數為數36 Hz之振動發生，進行濺鍍。

依上述之條件、於容器內投入碳粉體1 g及不銹鋼製的球

五、發明說明 (29)

體 35 g，氣體係導入 Ar (1 Pa)，對標靶施加 400 W 之 RF，對碳粉體及球體藉振動子賦予振動，進行濺鍍 30 分鐘後，碳粉體係增加至重量 1.66 g，由 0.66 g 之 Pt/各添加元素(前述 MII)之合金所構成的前述觸媒材料會附著於碳上，此係相當於 40 wt% Pt 搭載碳之重量比。

然後，於碳片上使鐵氟龍黏結劑與碳(未附著白金者)混練而成之溶劑塗布呈乾燥後為 20 μm ，以此作為浸滲防止層。

又，使依上述之方法所得到且搭載 Pt/B 合金的各碳粉體與作為黏結劑之全氟磺酸及作為有機溶劑之 nPA(正丙基醇)一起混練，使此混合液於塗布形成在碳片上之浸滲防止層上以乾燥後之塗布厚為 10 μm 的方式塗布乾燥，得到各氣體擴散性觸媒電極。將此等之氣體擴散性觸媒電極配置於離子交換膜(全氟磺酸)之兩面側，製作如第 10 圖所示之燃料電池，測定初期輸出及 200 小時運轉後之輸出，使用 B 添加量之各別不同之各氣體擴散性觸媒電極，且各燃料電池的測定結果一併表示於下述表 1、第 14 圖中。又，使用未添加 B 之氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為 100%，以此作為基準值。

五、發明說明(30)

表 1

添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
B	0	100	75
B	1	100	80
B	1.5	100	82
B	2.0	105	95
B	2.5	107	107
B	3	108	108
B	5	110	110
B	10	115	115
B	20	120	120
B	30	130	130
B	40	130	130
B	50	130	130
B	60	120	120
B	65	115	115
B	70	110	110
B	75	95	95
B	80	80	80

從以上明顯可知，作為前述貴金屬材料之Pt與作為前述添加材料之B為非固溶系，無法藉化學方法之加熱進行合金化，但，可藉由濺鍍法等之前述物理蒸鍍法進行合金化。又，本發明之第1氣體擴散性觸媒電極，係於前述導電性粉末之表面，使由作為前述貴金屬材料之Pt與作為前述添加

五、發明說明 (31)

材料之B的合金所構成之前述觸媒材料藉濺鍍附著構成，即含有本發明之第1氣體擴散性觸媒粒子，故可防止前述觸媒材料中之Pt結晶格子的內部自己擴散，燒結很難發生，與只有Pt時比較，具有更優異之觸媒活性，輸出特性優。

又，將作為前述導電性粉體之碳粉體與作為前述振動增幅裝置之球體配置於前述振動面上，一面振動此等，一面使前述觸媒材料附著於碳粉體之表面，故前述碳粉體更被振動，不會滯留於前述振動面上之一處。因此，對於配置於前述容器中之前述碳粉體的全體，可均一地附著前述觸媒材料。

進一步，從表1及第14圖明顯可知，使作為前述添加材料之B的添加量為2~70 mol%或at%與特定之範圍，可得到更有效之燒結防止效果，且可具有更良好之觸媒活性，並能長時間維持高輸出。

實施例2

除使用SiO₂且改變如下述表2所示之SiO₂的添加量以取代作為前述添加材料之B以外，其餘均與實施例1相同，分別製作如第10圖所示之燃料電池。將各燃料電池之初期輸出及200小時運轉後之輸出的測定結果一併表示於下述表2、第15圖。又，使用未添加SiO₂的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位mW/cm²)以相對值為100%，以此作為基準值。

五、發明說明 (32)

表 2

添加元素	添加量(mol%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
SiO ₂	0	100	75
SiO ₂	1	100	82
SiO ₂	1.5	100	85
SiO ₂	2.0	107	100
SiO ₂	2.5	109	107
SiO ₂	3	110	108
SiO ₂	5	110	110
SiO ₂	10	115	115
SiO ₂	20	120	120
SiO ₂	30	130	130
SiO ₂	40	130	130
SiO ₂	50	130	130
SiO ₂	60	120	120
SiO ₂	65	115	115
SiO ₂	70	110	110
SiO ₂	75	95	95
SiO ₂	80	80	80

從以上明顯可知，作為前述貴金屬材料之Pt與作為前述添加材料之SiO₂非固溶系，無法藉化學方法之加熱進行合金化，但，可只藉由濺鍍法等之前述物理蒸鍍法進行合金化。又，本發明之第1氣體擴散性觸媒電極，係於前述導電性粉末之表面，使由作為前述貴金屬材料之Pt與作為前述

五、發明說明 (33)

添加材料之 SiO_2 的合金所構成之前述觸媒材料藉濺鍍附著構成，即含有本發明之第1氣體擴散性觸媒粒子，故可防止前述觸媒材料中之Pt結晶格子的內部自己擴散，燒結很難發生，與只有Pt時比較，具有更優異的觸媒活性，輸出特性優。

又，將作為前述導電性粉體之碳粉體與作為前述振動增幅裝置之球體配置於前述振動面上，一面振動此等，一面使前述觸媒材料附著於碳粉體之表面，故前述碳粉體被更振動，不會滯留於前述振動面上之一處。因此，對於配置於前述容器中之前述碳粉體的全體，可均一地附著前述觸媒材料。

從表2及第15圖明顯可知，使作為前述添加材料之 SiO_2 的添加量為2~70 mol%或at%與特定之範圍，可得到更有效果之燒結防止效果，且可具有更良好之觸媒活性，並能長時間維持高輸出。

即使使用SiO取代作為前述添加材料之 SiO_2 亦可觀察到與使用 SiO_2 時完全相同之效果。以B置換 SiO_2 時亦可得到相同之效果。

實施例3

除使用 Ga_2O_3 且改變如下述表3所示之 Ga_2O_3 的添加量以取代作為前述添加材料之B以外，其餘均與實施例1相同，分別製作如第10圖所示之燃料電池。將各燃料電池之初期輸出及200小時運轉後之輸出的測定結果一併表示於下述表3、第16圖。又，使用未添加 Ga_2O_3 的氣體擴散性觸媒電

五、發明說明 (34)

極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為 100%
，以此作為基準值。

表 3

添加元素	添加量(mol%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
Ga_2O_3	0	100	75
Ga_2O_3	1	100	82
Ga_2O_3	1.5	100	85
Ga_2O_3	2.0	102	95
Ga_2O_3	2.5	106	98
Ga_2O_3	3	110	108
Ga_2O_3	5	110	110
Ga_2O_3	10	110	110
Ga_2O_3	20	110	110
Ga_2O_3	30	110	110
Ga_2O_3	40	110	110
Ga_2O_3	50	110	110
Ga_2O_3	60	110	110
Ga_2O_3	65	110	110
Ga_2O_3	70	110	110
Ga_2O_3	75	95	95
Ga_2O_3	80	80	80

五、發明說明 (35)

實施例 4

除使用 V_2O_5 且改變如下述表 4 所示之 V_2O_5 的添加量以取代作為前述添加材料之 B 以外，其餘均與實施例 1 相同，分別製作如第 10 圖所示之燃料電池。將各燃料電池之初期輸出及 200 小時運轉後之輸出的測定結果一併表示於下述表 4、第 17 圖。又，使用未添加 V_2O_5 的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為 100%，以此作為基準值。

表 4

添加元素	添加量(mol%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
V_2O_5	1 mol%	100	82
V_2O_5	1.5	100	85
V_2O_5	2.0	100	95
V_2O_5	2.5	100	98
V_2O_5	3	100	100
V_2O_5	5	100	100
V_2O_5	10	100	100
V_2O_5	20	100	100
V_2O_5	30	100	100
V_2O_5	40	100	100
V_2O_5	50	100	100
V_2O_5	60	100	100
V_2O_5	65	110	110
V_2O_5	70	110	110
V_2O_5	75	95	95
V_2O_5	80	80	80

五、發明說明 (36)

實施例 5

除使用 WO_3 且改變如下述表 5 所示之 WO_3 的添加量，以取代作為前述添加材料之 B 以外，其餘均與實施例 1 相同，分別製作如第 10 圖所示之燃料電池。將各燃料電池之初期輸出及 200 小時運轉後之輸出的測定結果一併表示於下述表 5、第 18 圖。又，使用未添加 WO_3 的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為 100%，以此作為基準值。

表 5

添加元素	添加量(mol%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
WO_3	0	100	75
WO_3	1	100	82
WO_3	1.5	100	85
WO_3	2.0	107	100
WO_3	2.5	109	107
WO_3	3	110	108
WO_3	5	110	110
WO_3	10	115	115
WO_3	20	120	120
WO_3	30	130	130
WO_3	40	120	120
WO_3	50	115	115
WO_3	60	110	110
WO_3	65	110	110
WO_3	70	110	110
WO_3	75	95	95
WO_3	80	80	80

五、發明說明 (37)

從以上明顯可知，作為前述貴金屬材料之Pt與作為前述添加材料之 Ga_2O_3 、 V_2O_5 或 WO_3 為非固溶系，無法藉化學方法之加熱進行合金化，但，可只藉濺鍍法等之前述物理蒸鍍法而進行合金化。又，本發明之第1氣體擴散性觸媒電極係於前述導電性粉體之表面，使作為前述貴金屬材料之Pt、與作為前述添加材料之 Ga_2O_3 、 V_2O_5 或 WO_3 的合金所構成之前述觸媒材料藉濺鍍法附著而構成即含有本發明之第1導電性觸媒粒子，故可防止前述觸媒材料中之Pt結晶格子的內部自己擴散，燒結很難發生，比只有Pt時具有更優異之觸媒活性，輸出特性優。

又，將作為前述導電性粉體之碳粉體、與作為前述振動增幅裝置之球體配置於前述振動面上，一面振動此等，一面使前述觸媒材料附著於前述碳粉體之表面，故前述碳粉體會被更振動，不會滯留於前述振動面上之一處。因此，對於配置在前述容器中之前述碳粉體的全體，可均一地使前述觸媒材料附著。

進一步，從表3、4或5及第16圖、第17圖或第18圖明顯可知，使作為前述添加材料之 Ga_2O_3 、 V_2O_5 或 WO_3 的添加量為2~70 mol%或at%與特定的範圍，可得到更有效果的燒結防止效果，且，可具有更良好的觸媒活性，能長時間維持高輸出。

實施例6

使用第3A圖所示之裝置，而配置濺鍍標靶、振動子及容器，於前述容器中配置導電性粉體及作為前述振動增幅裝

五、發明說明 (38)

置之球體。前述濺鍍標靶係使用一對於如第3B圖所示般作為前述MI之粒徑100 mm之Pt導入下述表6所示之作為前述MII的各添加元素3 at%者。前述球體係使用直徑3 mm之不銹鋼製的球體，前述導電性粉體係使用表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油量360 ml/100 g之碳粉體。繼而，使用前述振動子，使振動 $\pm 1 \text{ mm}$ 、振動之周波數為數36 Hz之振動發生，進行濺鍍。

依上述條件、於容器內投入碳粉體1 g及不銹鋼製的球體35 g，氣體係導入Ar (1 Pa)，對標靶施加400 W之RF，對碳粉體及球體藉振動子賦予振動，進行濺鍍30分鐘後，碳粉體係增加至重量1.66 g，0.66 g之Pt/各添加元素(前述MII)之合金所構成的前述觸媒材料會附著於碳上，此係相當於40 wt% Pt搭載碳之重量比。

然後，於碳片上使鐵氟龍黏結劑與碳(未附著白金者)混練而成之溶劑塗布呈乾燥後為 $20 \mu\text{m}$ ，以此作為浸滲防止層。

又，使依上述之方法所得且搭載Pt/各添加元素(前述MII)合金的各碳粉體與作為黏結劑之全氟磺酸及作為有機溶劑之nPA(正丙基醇)一起混練，使此混合物液於塗布形成在碳片上之浸滲防止層上以乾燥後之塗布厚為 $20 \mu\text{m}$ 的方式塗布乾燥，得到各氣體擴散性觸媒電極。將此等之氣體擴散性觸媒電極配置於離子交換膜(全氟磺酸)之兩面側，製作如第10圖所示之燃料電池，測定初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表6。又，使用未

五、發明說明 (39)

添加作為前述MII之添加元素的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為100%，以此作為基準值。

實施例7

除未使用作為前述振動增幅裝置之球體以外，其餘均與實施例6相同，使用一對於如第3B圖所示般作為前述MI之粒徑100 mm之Pt導入下述表7所示之作為前述MII的各添加元素3 at%者作為標靶，進行濺鍍，製作各氣體擴散性觸媒電極。將此等之氣體擴散性觸媒電極配置於離子交換膜之兩面側，製作如第10圖所示之燃料電池，測定初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表7。又，在實施例6中，使用未添加作為前述MII之添加元素的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為100%，以此作為基準值。

實施例8

除未使用作為前述振動增幅裝置之球體，又，未使之振動以外，其餘均與實施例6相同，使用一對於如第3B圖所示般作為前述MI之粒徑100 mm之Pt導入下述表8所示之作為前述MII的各添加元素3 at%者作為標靶，進行濺鍍，製作各氣體擴散性觸媒電極。將此等之氣體擴散性觸媒電極配置於離子交換膜之兩面側，製作如第10圖所示之燃料電池，測定初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表8。又，在實施例1中，使用未添加作為前述MII之添加元素的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期

五、發明說明 (40)

輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為100%，以此作為基準值。

表 6 (有球體 + 有振動)

	添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
-	無	0	100	75
MII'	Fe	3	100	100
	Co	3	100	100
	Ni	3	100	100
	Cr	3	100	100
	Al	3	100	100
MII''	Hf	3	100	100

表 7 (無球體 + 有振動)

	添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
實施例1	無	0	100	75
MII'	Fe	3	60	60
	Co	3	60	60
	Ni	3	60	60
	Cr	3	60	60
	Al	3	60	60
MII''	Hf	3	60	60

五、發明說明 (41)

表 8 (無球體 + 無振動)

	添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
實施例1	無	0	100	75
MII'	Fe	3	30	30
	Co	3	30	30
	Ni	3	30	30
	Cr	3	30	30
	Al	3	30	30
MII''	Hf	3	30	30

從以上明顯可知，作為前述MI之Pt與作為前述MII之各添加元素係可藉由濺鍍法等之前述物理蒸鍍法進行合金化。又，本發明之第2氣體擴散性觸媒電極，係於前述導電性粉末之表面，使由作為前述MI之Pt與作為前述MII之各添加元素的合金所構成之前述觸媒材料藉濺鍍附著構成，即含有本發明之第2氣體擴散性觸媒粒子，故可防止前述觸媒材料中之Pt結晶格子的內部自己擴散，燒結很難發生，與只有Pt時比較，可更長時間維持良好輸出。

又，若一面使作為前述導電性粉體之碳粉體振動，一面使前述觸媒材料附著於碳粉體之表面，與不振動而附著時相比，可對前述碳粉體更均一地附著前述觸媒材料。

又，將作為前述導電性粉體之碳粉體與作為前述振動增幅裝置之球體配置於前述振動面上，若一面振動此等，一面使前述觸媒材料附著於碳粉體之表面，不加入前述球體

五、發明說明(42)

而使之振動時相比，前述碳粉體會被更振動，不會滯留於前述振動面上之一處。因此，對於配置於前述容器中之前述碳粉體的全體，可均一地附著前述觸媒材料，更提高輸出。

此處，前述MII係除表示於表6、表7及表8之添加元素以外，導入至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及稀土族元素時，亦可得到與上述相同之效果。

實施例9

如下述表9所示，除改變作為前述MII之添加元素的種類及其添加量以外，其餘與實施例6之做法相同，分別製作如第10圖所示之燃料電池，各燃料電池之初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表9及第19圖。又，使用未添加作為前述MII之添加元素的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位 mW/cm^2)以相對值為100%，以此作為基準值。

五、發明說明(43)

表 9

	添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
-	無	0	100	75
MII'	Fe	0.3	100	75
	Fe	0.4	100	76
	Fe	0.5	100	86
	Fe	0.6	100	89
	Fe	0.7	100	92
	Co	0.3	100	75
	Co	0.4	100	76
	Co	0.5	100	86
	Co	0.6	100	89
	Co	0.7	100	92
MII''	Hf	0.3	100	80
	Hf	0.4	100	76
	Hf	0.5	100	86
	Hf	0.6	100	89
	Hf	0.7	100	92

從表9及第19圖明顯可知，特定作為前述MII之各添加元素的添加量至0.5 at%，可得到更有效之燒結防止效果，且可具有更良好之觸媒活性，並能長時間維持高輸出。不

五、發明說明 (44)

足 0.5 at%時，因前述MII之量太少，有時燒結防止效果會降低。

實施例10

使用屬於前述MII'之Fe作為MII且改變如下述表10所示之Fe添加量以外，其餘與實施例6之做法相同，分別製作如第10圖所示之燃料電池，各燃料電池之初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表10及第20圖。又，使用未添加Fe之氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位mW/cm²)以相對值為100%，以此作為基準值。

表 10

添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
無	0	100	75
Fe	10	105	105
Fe	20	110	110
Fe	30	120	120
Fe	40	120	120
Fe	50	120	120
Fe	56	115	115
Fe	60	110	110
Fe	62	83	83
Fe	70	80	80

從表10及第20圖明顯可知，使用屬於前述MII'之Fe作為

五、發明說明 (45)

前述MII時，特定其添加量至60 at%以下，可得到更優異之燒結防止效果，且可得到更良好之輸出。超過60 at%時，雖可防止燒結，但，因Fe之添加量太多，有時輸出會降低。

又，在實施例10中，係表示使用屬於前述MII'之Fe作為前述MII的例子，但，即使使用至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F、C，亦可得到相同之結果。

實施例11

使用屬於前述MII"之Hf作為MII且改變如下述表11所示之Hf添加量以外，其餘與實施例6之做法相同，分別製作如第10圖所示之燃料電池，各燃料電池之初期輸出及200小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表11及第21圖。又，使用未添加Hf之氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出(單位mW/cm²)以相對值為100%，以此作為基準值。

表 11

添加元素	添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出
無	0	100	75
Hf	5	100	100
Hf	10	95	95
Hf	15	90	90
Hf	18	88	88
Hf	20	85	85
Hf	22	76	76
Hf	25	70	70
Hf	30	60	60

五、發明說明 (46)

從表 11 及第 21 圖明顯可知，使用屬於前述 MII" 之 Hf 作為前述 MII 時，特定其添加量至 20 at% 以下，可得到更優異之燒結防止效果，且可得到更良好之輸出。超過 20 at% 時，雖可防止燒結，但，因 Hf 之添加量太多，有時輸出會降低。

又，在實施例 11 中，係表示使用屬於前述 MII" 之 Hf 作為前述 MII 的例子，但，即使使用至少一種選自 Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn 及稀土族元素，亦可得到相同之結果。

實施例 12

使用屬於前述 MII' 之 Fe 與屬於前述 MII" 之 Hf 作為前述 MII 且改變如下述表 12 及下述表 13 所示之各添加元素的添加量以外，其餘與實施例 6 之做法相同，分別製作如第 10 圖所示之燃料電池，各燃料電池之初期輸出及 200 小時運轉後之輸出，其測定結果一併表示於下述表 12 及第 22 圖、下述表 13 及第 23 圖。又，使用未添加屬於前述 MII' 之 Fe 與屬於前述 MII" 之 Hf 的混合物的氣體擴散性觸媒電極之燃料電池的初期輸出 (單位 mW/cm^2) 以相對值為 100%，以此作為基準值。

表 12 $b + c \geq 0.5$ 相對於 at%

添加元素與其添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
無	100	75
Hf (0.2 at%+Fe (0.2 at%))	100	76
Hf (0.2 at%+Fe (0.3 at%))	100	86
Hf (0.2 at%+Fe (0.4 at%))	100	89
Hf (0.2 at%+Fe (0.5 at%))	100	92

五、發明說明 (47)

表 13 $b + c \leq 60$ 相對於 at%

添加元素與其添加量(at%)	初期輸出(%)	200小時運轉後輸出(%)
無	100	75
Hf (10 at%+Fe (10 at%))	110	110
Hf (10 at%+Fe (20 at%))	120	120
Hf (10 at%+Fe (30 at%))	120	120
Hf (10 at%+Fe (40 at%))	120	120
Hf (10 at%+Fe (46 at%))	115	115
Hf (10 at%+Fe (50 at%))	110	110
Hf (10 at%+Fe (52 at%))	83	83
Hf (10 at%+Fe (60 at%))	80	80

從以上明顯可知，即使使用作為前述MII'之例如Fe與作為前述MII''之例如Hf所構成之混合物作為前述MII ($\text{Fe}_a\text{-Hf}_b$)，與單獨使用各別之添加元素同等優異之燒結防止效果及輸出。特定前述MII之添加量至 $0.5 \text{ at}\% \leq b+c \leq 60 \text{ at}\%$ 之範圍，具有更優異之觸媒能，且更提高輸出，可更有效果地防止燒結的發生，故可長時間維持高輸出。從表12及第22圖顯可知，前述 $b+c$ 之值不足 $0.5 \text{ at}\%$ 時，因前述MII'及MII''之添加量太少，有時燒結防止效果會降低。又，從表13及第23圖明顯可知，超過 $60 \text{ at}\%$ 時，因前述MII'及MII''之添加量太多，觸媒作用易降低，有時輸出會降低。

以上說明之實施例，係可依據本發明之技術思想而做各

五、發明說明 (48)

種變形。

例如，在實施例1~實施例5中，雖使用Pt作為前述貴金屬材料，其他亦可使用Ir或Rh等，又使用前述碳粉體作為前述導電性粉體，但其他亦可使用前述ITO或SnO₂等。

在實施例6~實施例12中，前述MII'係不限於上述各實施例所使用之添加元素，而可使用至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F及C；前述MII''係不限於上述各實施例所使用之添加元素，而可使用至少一種選自Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn及稀土族元素。

雖使用Pt作為前述MI，但其他亦可使用至少一種選自Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素；又使用前述碳粉體作為前述導電性粉體，但其他亦可使用前述ITO或SnO₂等。

使用前述球體作為前述振動增幅裝置，但亦可使用如第7圖所示之略漩渦狀的零件、或如第8圖所示之略同心圓狀的零件或如第9圖所示之略折返狀的零件，均可得到與任一者實施例1~12相同之優異結果。

進一步，說明有關使用第1或第2之氣體擴散性觸媒電極的前述燃料電池，但前述氣體擴散性觸媒電極係亦可使用於前述燃料電池之逆反應即前述氫製造裝置。

若依本發明之第1發明，前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料係藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面，故原來的話，可使與前述貴金屬材料即使藉加熱亦不製作合金之非固溶系的前述添加材

五、發明說明(49)

料強迫地導入前述貴金屬材料之結晶格子中，得到一於導電性粉體之表面由前述貴金屬材料與前述添加材料之合金所構成的觸媒材料附著而構成的導電性觸媒粒子。此導電性觸媒粒子係於觸媒材料中含有前述添加材料，故，可防止前述觸媒材料中之前述貴金屬材料的結晶格子之內部自己擴散，如已述之燒結很難發生。又，以習知技術之化學附著方法中，非固溶系的前述添加材料係無法導入前述貴金屬材料中，而無法得到合金。

前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料係藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面，故，可抑制附著時之前述貴金屬材料的粒徑成長，並具有優異之觸媒活性。

進一步，於導電性粉體之表面藉物理蒸鍍法使觸媒材料附著，故可在低溫下，使結晶性良好的觸媒材料附著導電性粉體之表面，所得到之本發明第1導電性觸媒粒子係可以更少量之前述觸媒材料得到良好之觸媒作用，可充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，故有助於反應之前述觸媒材料的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

若依本發明之第2發明，使前述MI、與前述MII係藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面，故可強迫地使前述MII導入前述MI之結晶格子中，得到一於導電性粉體之表面由前述MI、與前述MII之合金所構成的觸媒材料附著而形成的導電性觸媒粒子。此導電性觸媒粒子係於觸媒材料中含有前述MII，故，可阻礙前述觸媒材料中之前述MI的

五、發明說明 (50)

轉移之動作，並防止結晶格子之內部自己擴散，可防止如已述之燒結很難發生。

又，於導電性粉體之表面藉物理蒸鍍法使觸媒材料附著，故可在低溫下，使結晶性良好之觸媒材料附著導電性粉體之表面，所得到之本發明第2導電性觸媒粒子係可以更少量之前述觸媒材料得到良好之觸媒作用，可充分確保前述觸媒材料與氣體之接觸面積，故有助於反應之前述觸媒材料的比表面積會變大，觸媒能亦提高。

若依本發明之第1之氣體擴散性觸媒電極或第2之氣體擴散性觸媒電極，構成前述電極之中的至少一個電化學裝置，可防止稍結之發生，得到良好之輸出特性，並可長時間維持此輸出特性。

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：導電性觸媒粒子及其製造方法、氣體擴散性觸媒電極及電化學裝置）

本發明係一種不發生燒結且觸媒特性優異之導電性觸媒粒子及其製造方法、氣體擴散性觸媒電極及電化學裝置。本發明之導電性觸媒粒子，其係於導電性粉體之表面附著一種觸媒材料，其係由貴金屬材料與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系的添加材料之合金所構成；及一種導電性觸媒粒子之製造方法，其係用以製造該導電性觸媒粒子者，使貴金屬材料與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料藉物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體的表面，得到前述觸媒材料附著而成之導電性觸媒粒子。本發明之導電性觸媒粒子及其導電性觸媒粒子之製造方法，係於導電性粉體之表面附著一種觸媒材料，該材料係由MI（MI為

日文發明摘要（發明之名稱：導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイス）

シンタリングが発生せず、かつ触媒特性に優れた導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイスである。導電性粉体の表面に、貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料との合金からなる触媒材料が付着している、導電性触媒粒子、及びこの導電性触媒粒子を製造するための、貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料とを物理蒸着法によって導電性粉体の表面に同時に付着させ、前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得る、導電性触媒粒子の製造方法。導電性粉体の表面に、MI（但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。）と、MII（但し、MIIはFe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

至少一種選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之重金屬元素)、與MII (MII為至少一種選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及稀土族元素)之合金所構成。

日文發明摘要（發明之名稱：

)

W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。)との合金からなる触媒材料が付着している、導電性触媒粒子及びその導電性触媒粒子の製造方法。

六、申請專利範圍

1. 一種導電性觸媒粒子，其係於導電性粉體之表面，附著一由貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料的合金所構成之觸媒材料。
2. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述貴金屬材料、與前述添加材料的合金係藉物理蒸鍍法作為前述觸媒材料附著。
3. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述非固溶系之添加材料為陶瓷。
4. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述非固溶系之添加材料為硼、氧化矽、氧化鉀、氧化釩及氧化鎢之中的至少一種。
5. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述非固溶系之添加材料的添加量係相對於前述貴金屬材料為2~70 mol%或at%。
6. 根據申請專利範圍第2項之導電性觸媒粒子，其中前述物理蒸鍍法係使前述貴金屬材料及前述添加材料作為標靶之濺鍍法。
7. 根據申請專利範圍第2項之導電性觸媒粒子，其中前述物理蒸鍍法係脈沖雷射沈積法。
8. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體之表面附著有離子傳導體，而進一步於此離子傳導體之表面附著有前述觸媒材料。
9. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述觸媒材料之附著量係相對於前述導電性粉體為10~1000

六、申請專利範圍

重量%。

10. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體之電阻為 $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下。
11. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體為碳、ITO (Indium tin oxide: 銦氧化物摻雜錫之導電性氧化物)及 SnO_2 之中的至少一種。
12. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體係比表面積為 $300 m^2/g$ 以上之碳。
13. 根據申請專利範圍第1項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體係吸油量為 $200 ml/100 g$ 以上之碳。
14. 一種導電性觸媒粒子，其特徵在於：其係於導電性粉體之表面，附著有一由MI (其中，MI為至少一種選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素)、與MII(其中，MII為選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及稀土族元素之至少一種)的合金所構成之觸媒材料。
15. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述觸媒材料係由MI-MII'-MII"合金(其中，MI為選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素之至少一種；MII'為選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F及C之至少一種；MII"為選自Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn、及稀土族元素之至少一種)的合金所構成的，其組成為

六、申請專利範圍

$MI_a-MII'_b-MII''_c$ 時， $a+b+c=100 \text{ at\%}$ 、 $0.5 \text{ at\%} \leq b+c \leq 60 \text{ at\%}$ 、 $b \leq 60 \text{ at\%}$ 、 $c \leq 20 \text{ at\%}$ 。

16. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述觸媒材料係藉物理蒸鍍法附著。
17. 根據申請專利範圍第16項之導電性觸媒粒子，其中前述物理蒸鍍法係使前述MI及MII作為標靶之濺鍍法。
18. 根據申請專利範圍第16項之導電性觸媒粒子，其中前述物理蒸鍍法係脈沖雷射沈積法。
19. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中於前述導電性粉體之表面附著有離子傳導體，而進一步於此離子傳導體之表面附著有前述觸媒材料。
20. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述觸媒材料之附著量係相對於前述導電性粉體為10~1000重量%。
21. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體之電阻為 $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下。
22. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體為碳、ITO (Indium tin oxide: 銦氧化物摻雜錫之導電性氧化物)及 SnO_2 之中的至少一種。
23. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體係比表面積為 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上之碳。
24. 根據申請專利範圍第14項之導電性觸媒粒子，其中前述導電性粉體係吸油量為 $200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上之碳。
25. 一種氣體擴散性觸媒電極，其係含有根據申請專利範圍

六、申請專利範圍

- 第1、14、15項之中任一項的導電性觸媒粒子。
26. 根據申請專利範圍第25項之氣體擴散性觸媒電極，其中前述導電性觸媒粒子係以樹脂黏結。
27. 根據申請專利範圍第25項之氣體擴散性觸媒電極，其中前述導電性觸媒粒子係附著於集電體上。
28. 一種電化學裝置，其係由至少2個電極與被夾持於此等電極之間的離子傳導體所構成的，且根據申請專利範圍第25項之氣體擴散性觸媒電極乃構成前述電極之中的至少一個。
29. 根據申請專利範圍第28項之電化學裝置，其係構成為燃料電池。
30. 根據申請專利範圍第28項之電化學裝置，其係構成為氫製造裝置。
31. 一種導電性觸媒粒子之製造方法，其係使貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面，藉此而得到一由前述貴金屬材料與前述添加材料之合金所構成的觸媒材料附著所構成的導電性觸媒粒子。
32. 根據申請專利範圍第31項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係具有如下步驟：一面使前述導電性粉體振動，一面使前述貴金屬材料、與相對於前述貴金屬材料為熱非固溶系之添加材料藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面。
33. 根據申請專利範圍第32項之導電性觸媒粒子之製造方

六、申請專利範圍

- 法，其中係一面使前述導電性粉體與振動增幅裝置一起振動，一面使前述貴金屬材料、與前述添加材料藉物理蒸鍍法附著於導電性粉體之表面。
34. 根據申請專利範圍第33項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係使球體作為前述振動增幅裝置，並使前述導電性粉體與前述粉體混合而設置於同一容器內，再施加前述振動。
35. 根據申請專利範圍第34項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係使前述球體形成直徑1~15 mm之陶瓷或金屬製球體。
36. 根據申請專利範圍第33項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使用一為略平面狀且形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的零件作為前述振動增幅裝置，將前述零件以至少一部分為非固定狀態之方式設置於容器內，於此零件上配置前述導電性粉體，再施加前述振動。
37. 根據申請專利範圍第36項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的前述零件形成直徑1~10 mm之金屬製絲。
38. 根據申請專利範圍第36項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的前述零件的外徑比前述容器之內徑還小約5 mm，使圖案之節距為5~15 mm。
39. 根據申請專利範圍第33項之導電性觸媒粒子之製造方

六、申請專利範圍

- 法，其中對於導電性粉體構成之層厚，使前述振動增幅裝置之厚度或直徑為10~70%。
40. 根據申請專利範圍第33項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使對於導電性粉體之分布區域的前述振動增幅裝置之面積比率為30~80%。
41. 根據申請專利範圍第32項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使前述振動之周波數為5~200 Hz。
42. 根據申請專利範圍第32項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使前述振動之振幅為0.5~20 mm。
43. 一種導電性觸媒粒子之製造方法，其係使MI(其中，MI為至少一種選自Pt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等之貴金屬元素)、與MII(其中，MII為選自Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及稀土族元素之至少一種)藉物理蒸鍍法而同時附著於導電性粉體之表面，藉此而得到一由前述MI與前述MII之合金所構成的觸媒材料附著所構成的導電性觸媒粒子。
44. 根據申請專利範圍第43項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係使前述MI與前述MII藉物理蒸鍍法同時附著於導電性粉體之表面時，使前述導電性粉體振動。
45. 根據申請專利範圍第44項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係一面使前述導電性粉體與振動增幅裝置一起振動，一面使前述MI與前述MII藉物理蒸鍍法附著於前述導電性粉體之表面。

六、申請專利範圍

46. 根據申請專利範圍第45項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係使球體作為前述振動增幅裝置，並使前述導電性粉體與前述粉體混合而設置於同一容器內，施加前述振動。
47. 根據申請專利範圍第46項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中係使前述球體形成直徑1~10 mm之陶瓷或金屬製球體。
48. 根據申請專利範圍第45項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使用一為略平面狀且形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的零件作為前述振動增幅裝置，並將前述零件以至少一部分為非固定狀態之方式設置於容器，於此零件上配置前述導電性粉體，施加前述振動。
49. 根據申請專利範圍第48項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的前述零件形成直徑1.6 mm之金屬製絲。
50. 根據申請專利範圍第48項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使形成為略漩渦狀、略同心圓狀或略折返狀之圖案的前述零件的外徑比前述容器之內徑還小約5 mm，使圖案之節距為5~15 mm。
51. 根據申請專利範圍第45項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中對於導電性粉體構成之層厚，使前述振動增幅裝置之厚度或直徑為10~70%。
52. 根據申請專利範圍第45項之導電性觸媒粒子之製造方

六、申請專利範圍

法，其中使對於導電性粉體之分布區域的前述振動增幅裝置之面積比率為30~80%。

53. 根據申請專利範圍第44項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使前述振動之周波數為5~200 Hz。

54. 根據申請專利範圍第44項之導電性觸媒粒子之製造方法，其中使前述振動之振幅為0.5~20 mm。

裝

訂

線

圖 1A

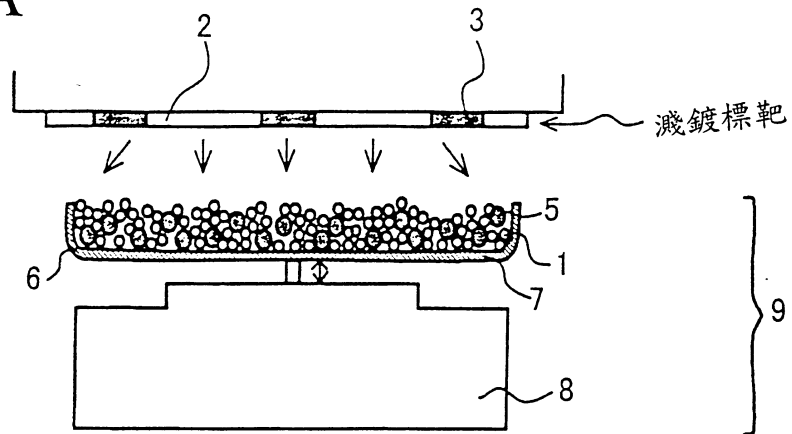
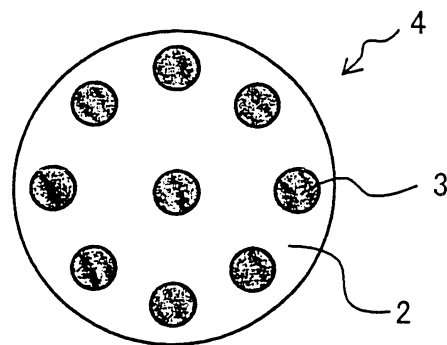


圖 1B



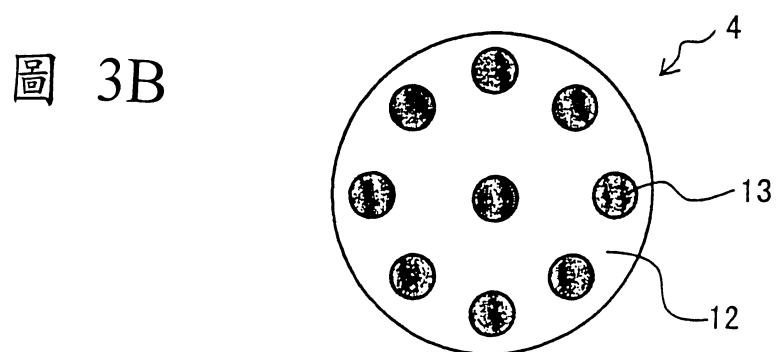
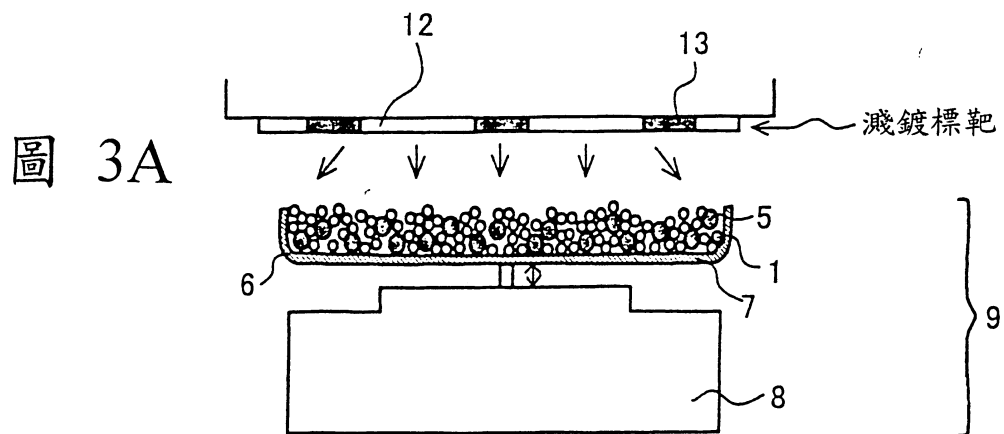
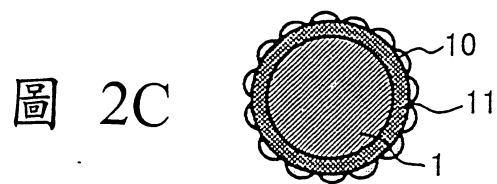
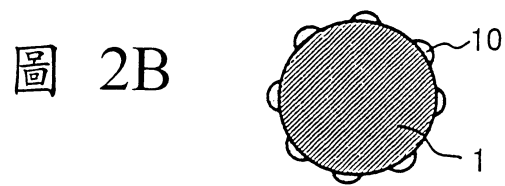


圖 4A

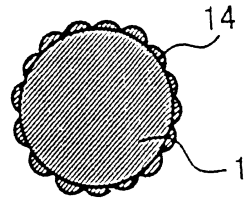


圖 4B

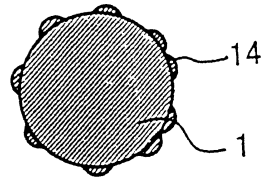


圖 4C

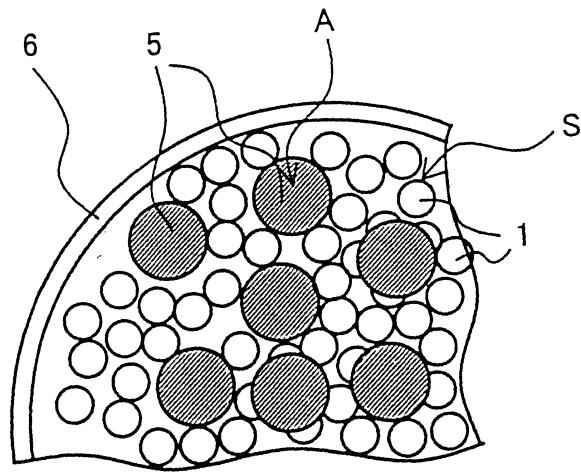
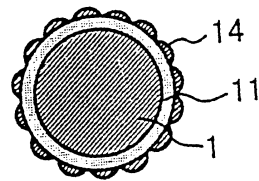


圖 5

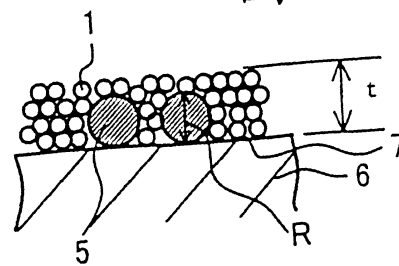


圖 6

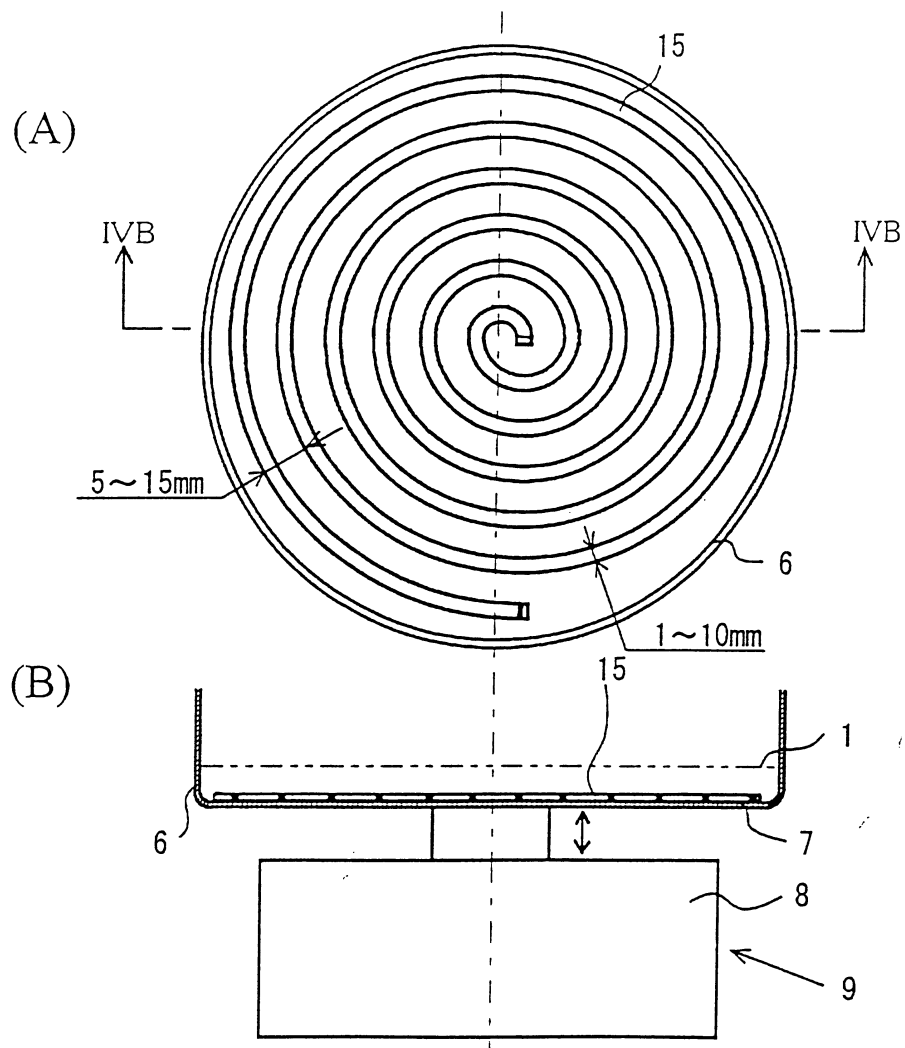


圖 7

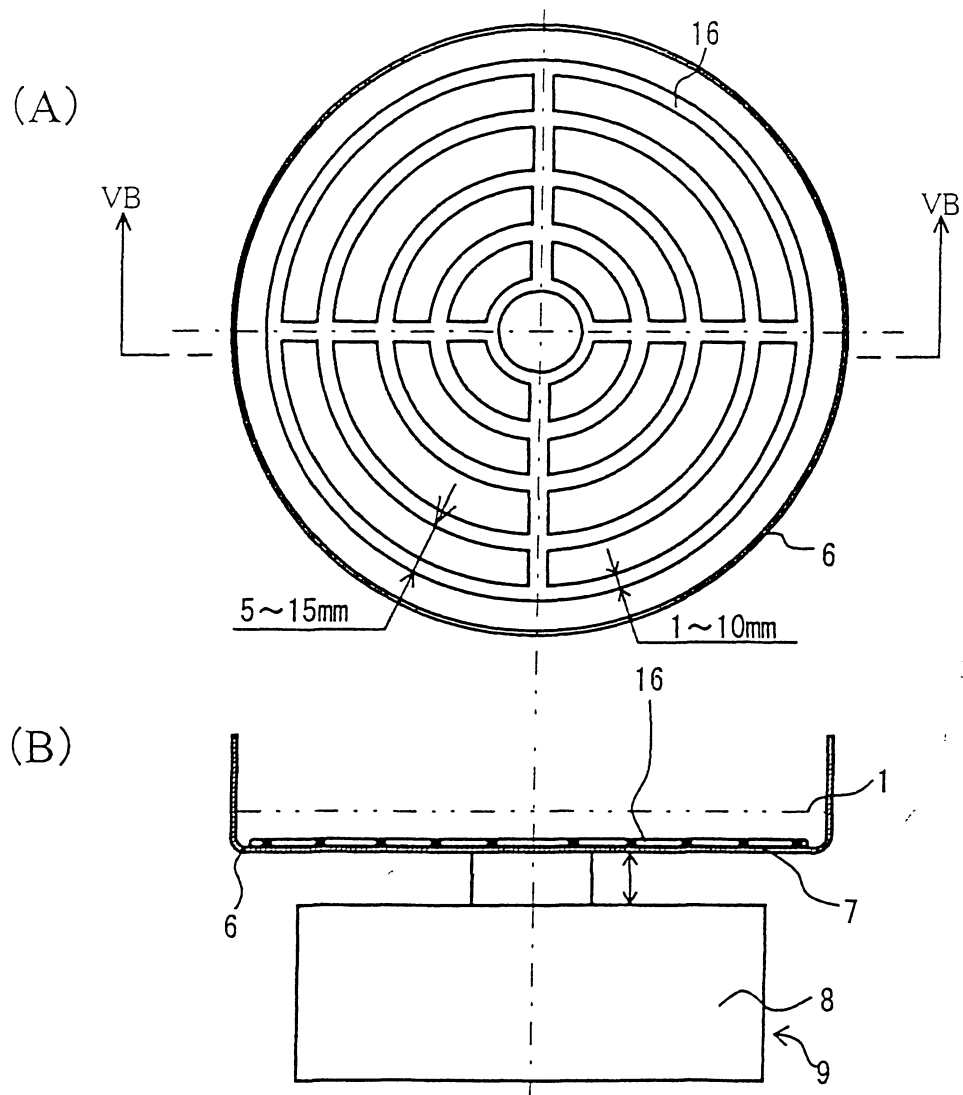


圖 8

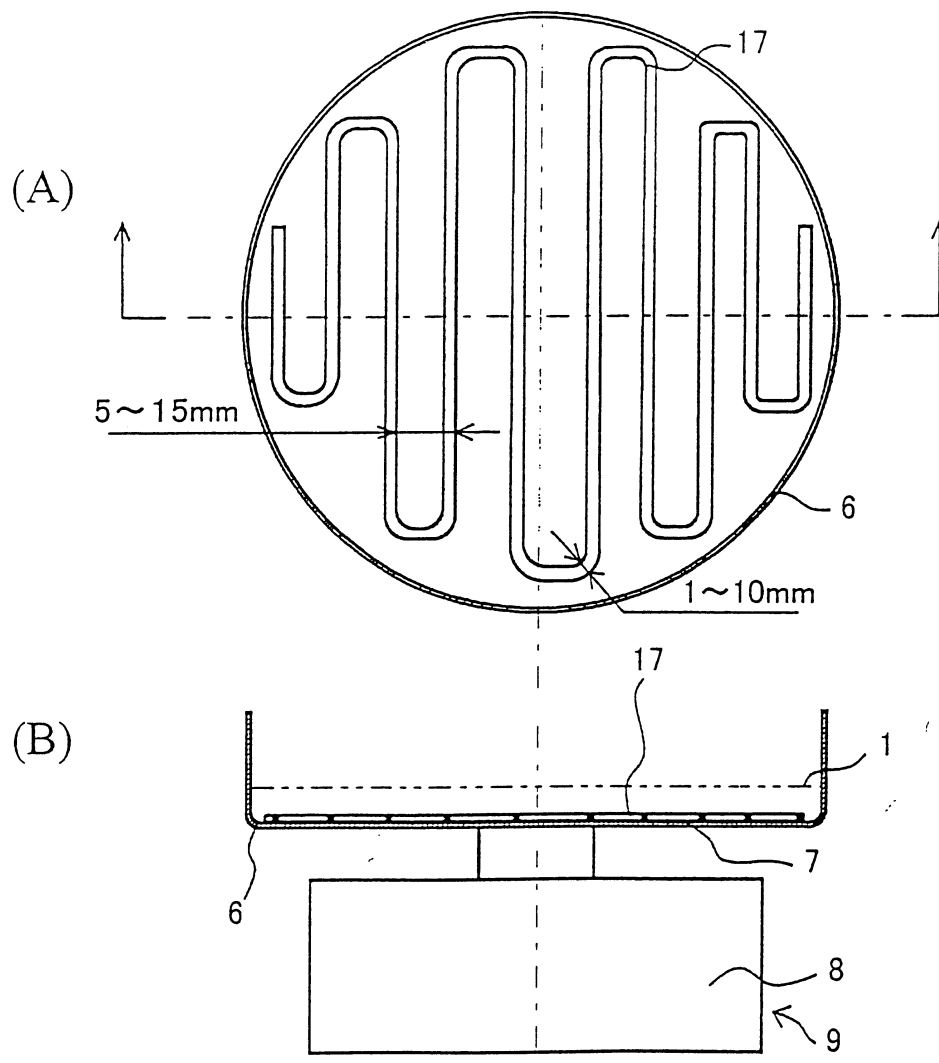


圖 9



圖 11

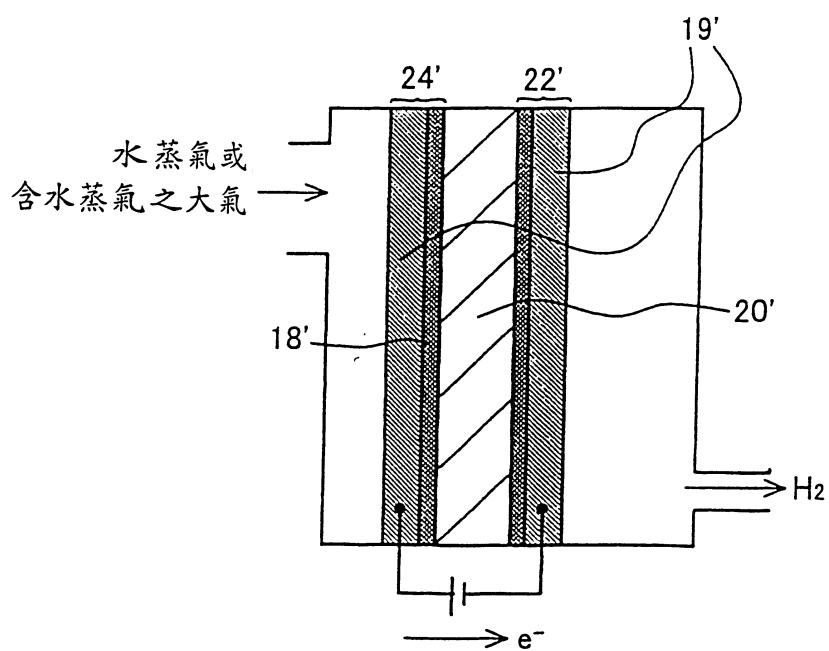


圖 11

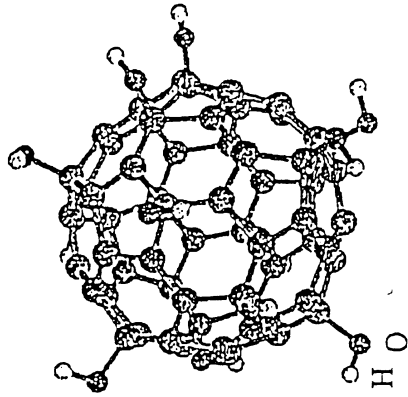


圖 12A

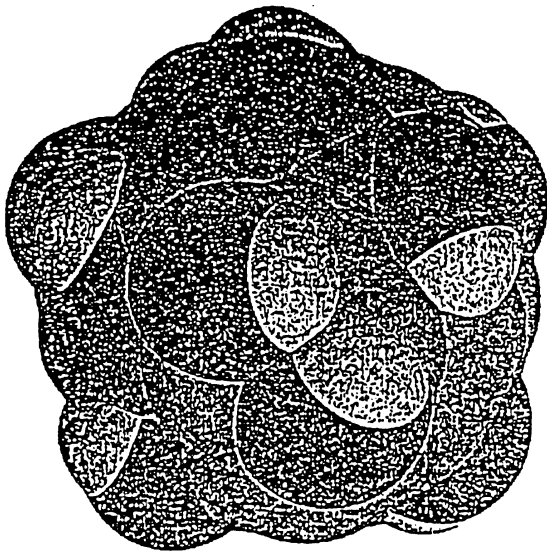
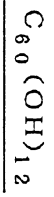


圖 12B

圖 13A

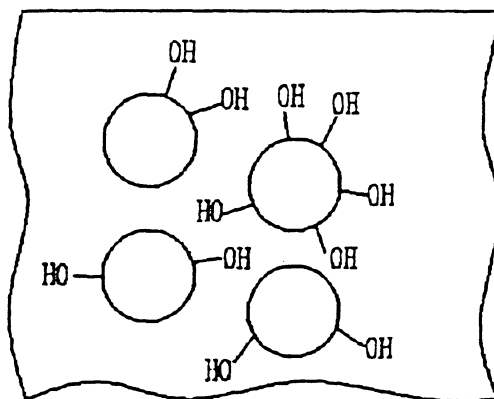
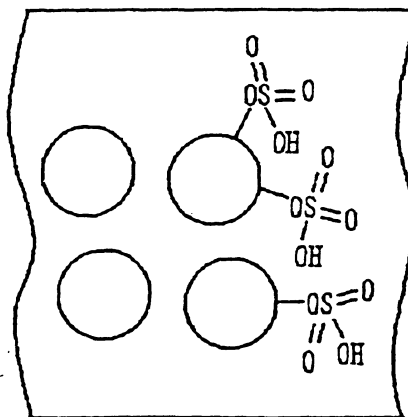


圖 13B



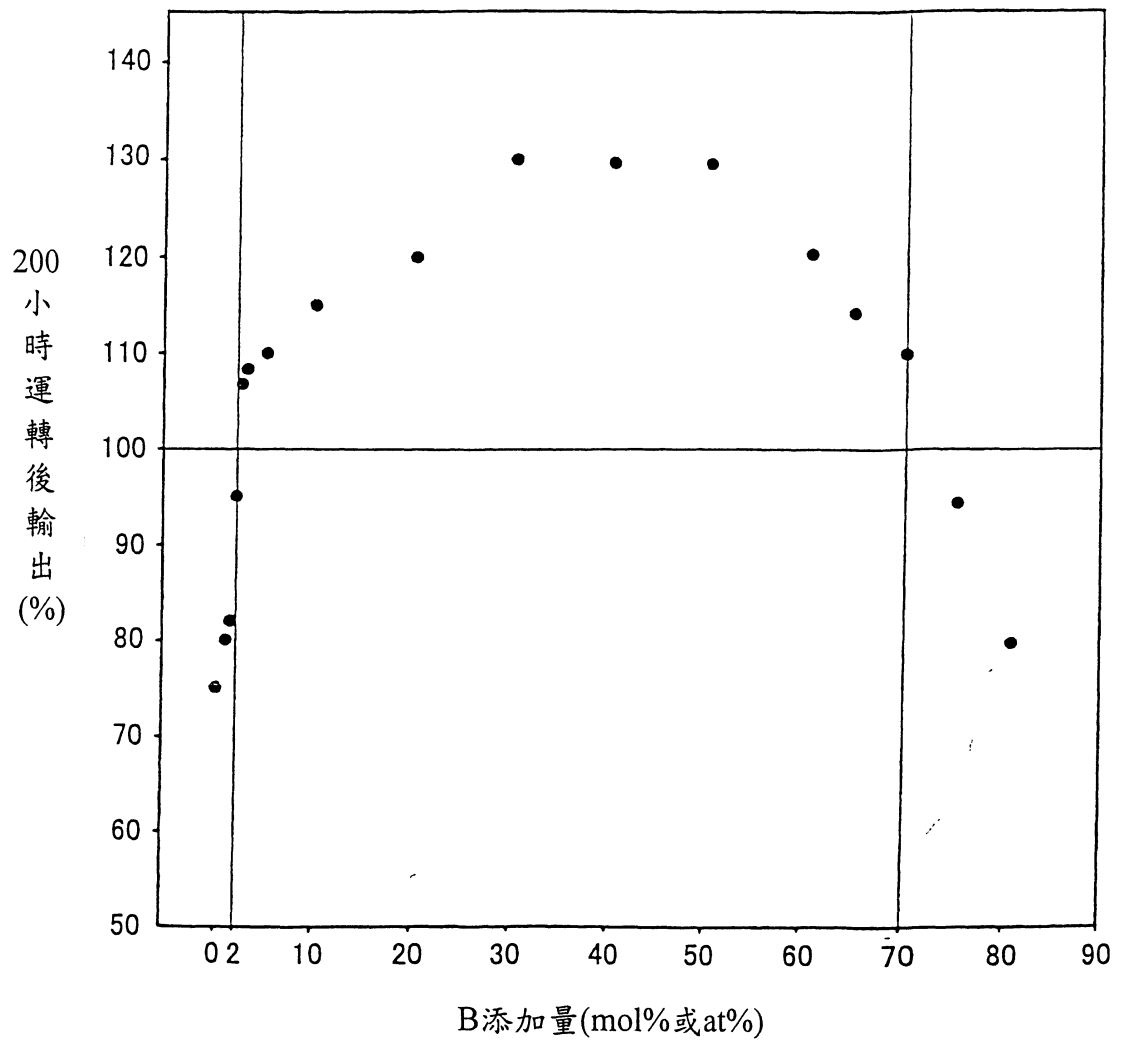


圖 14

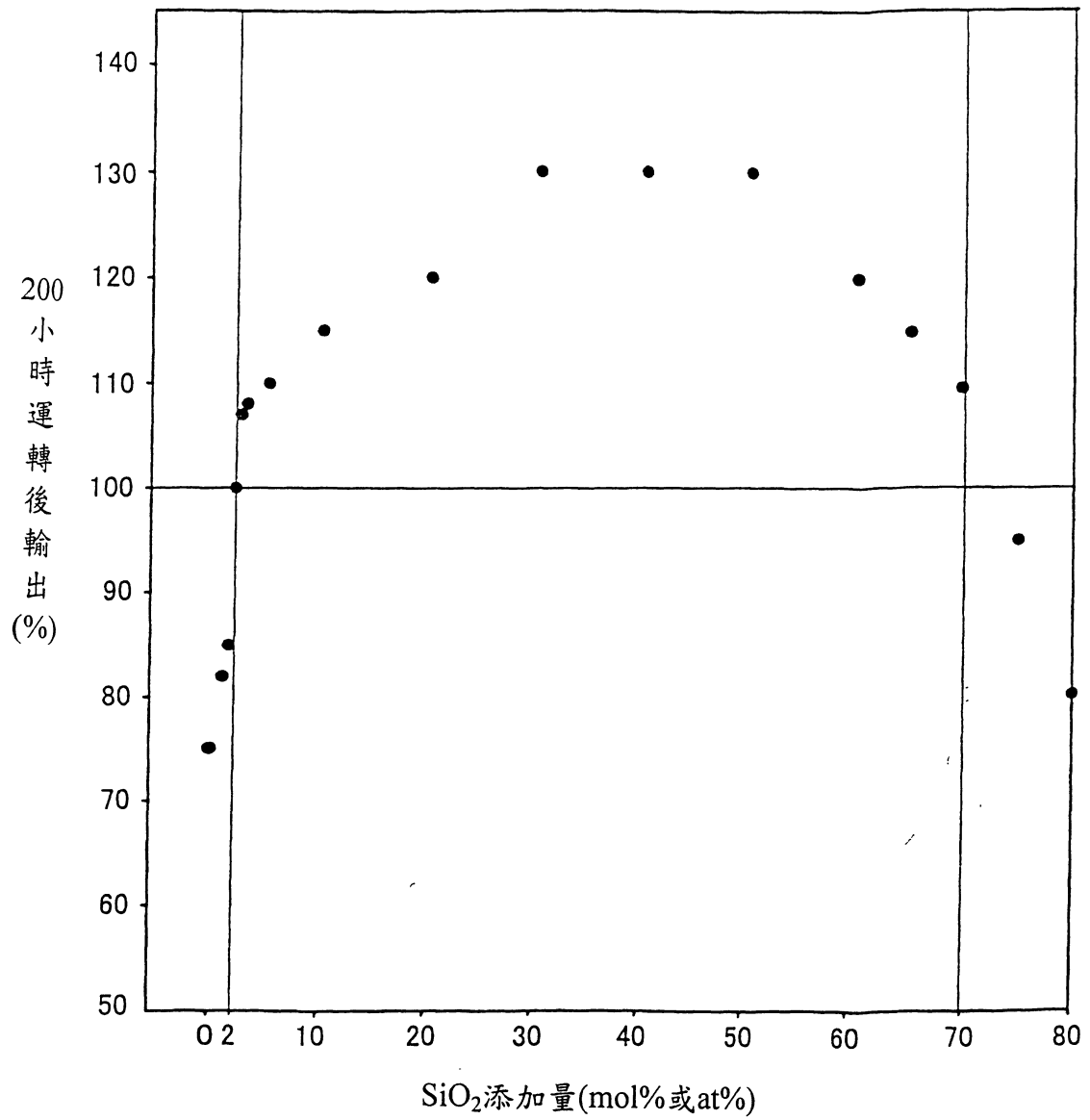


圖 15

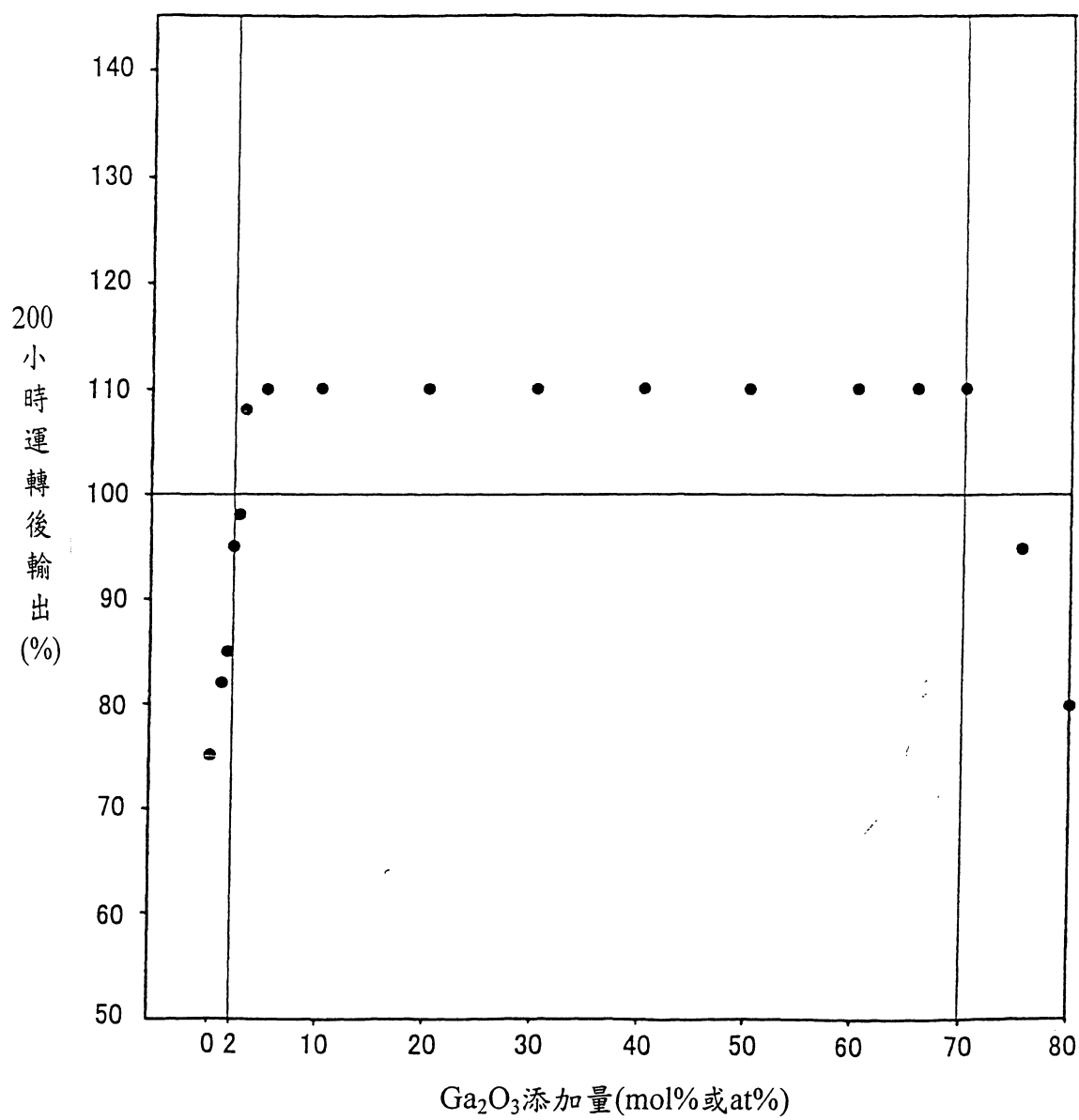


圖 16

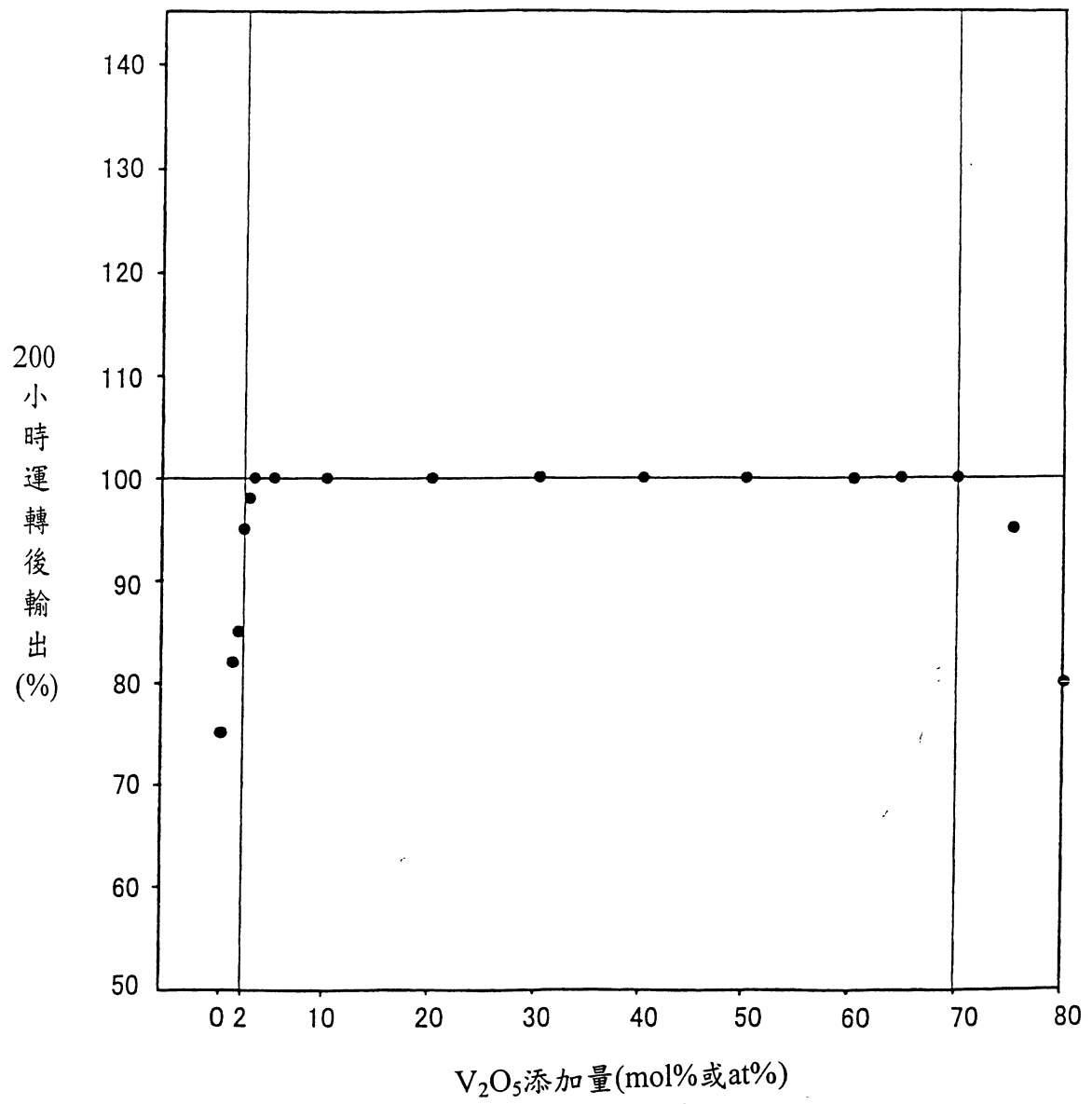


圖 17

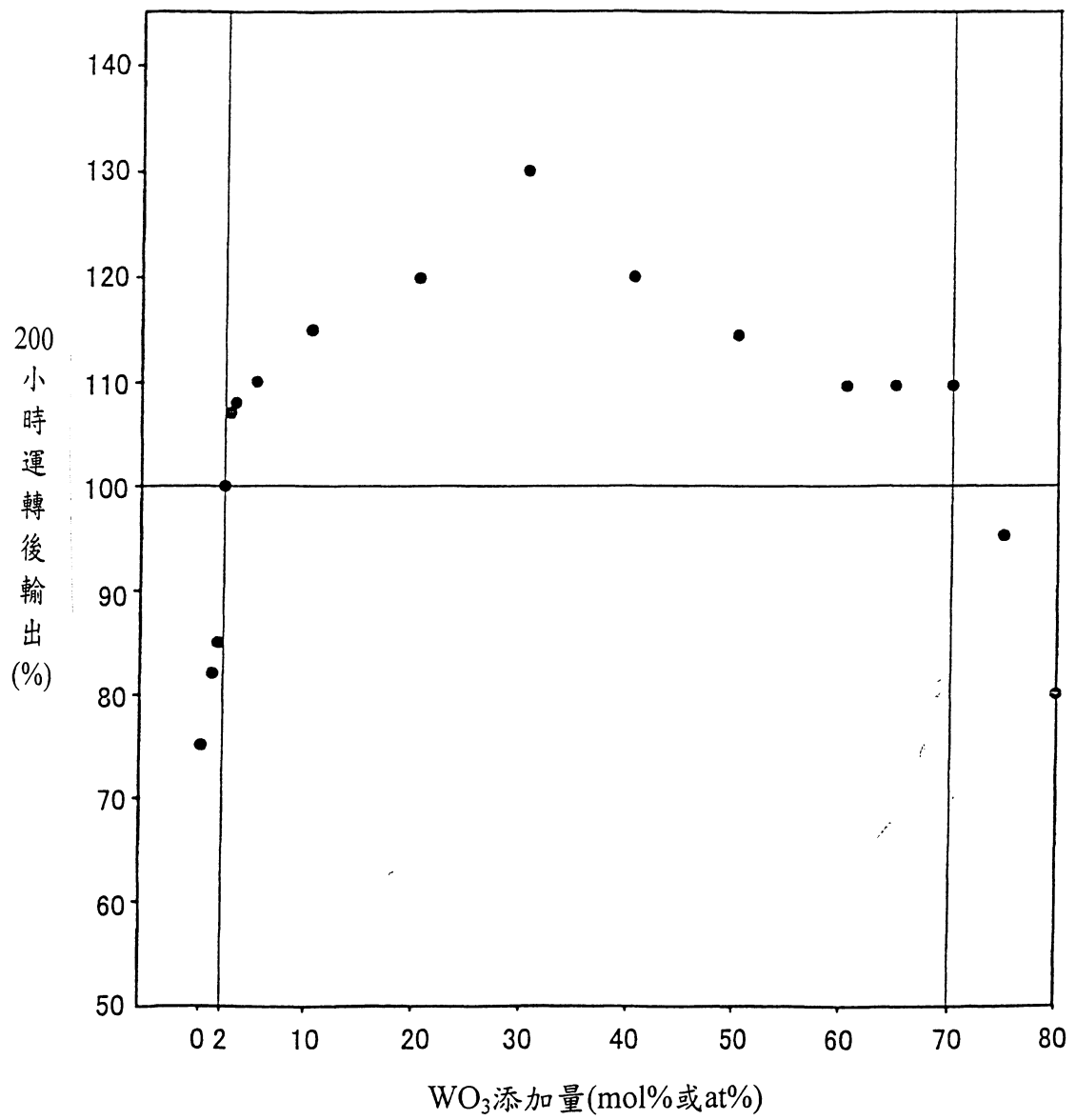


圖 18

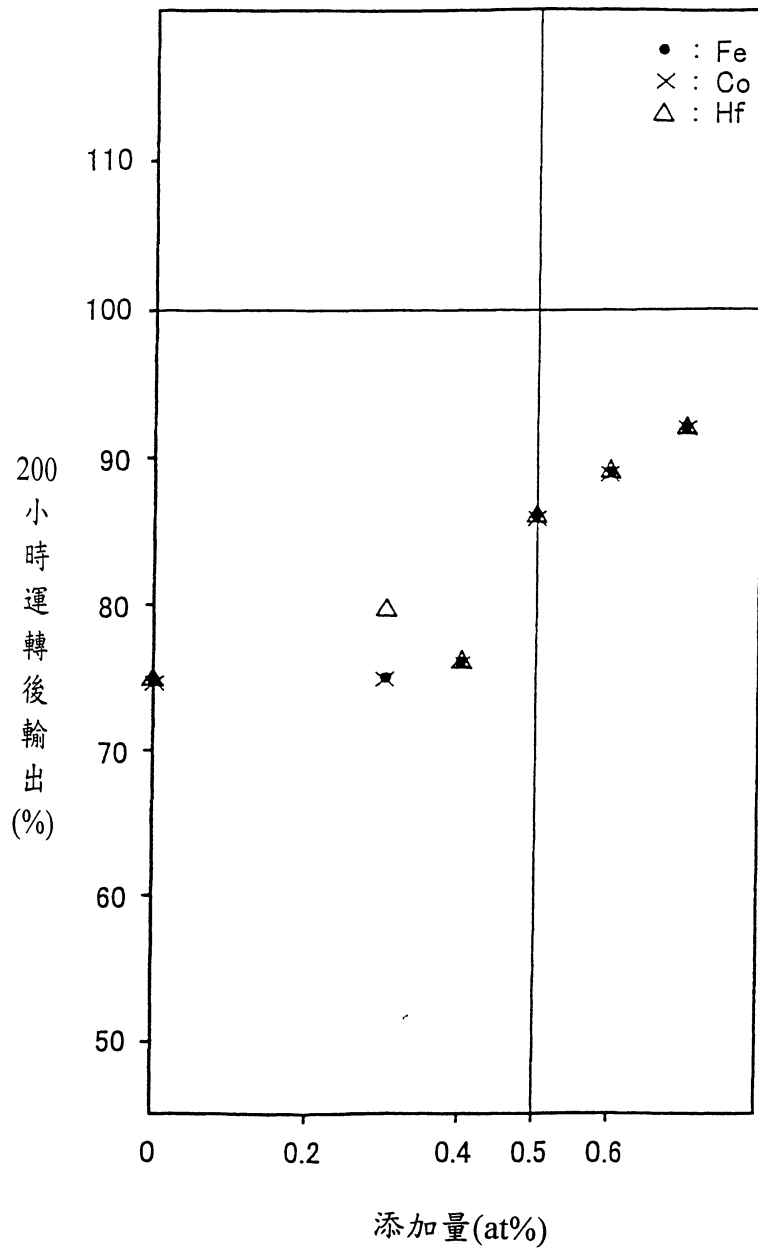


圖 19

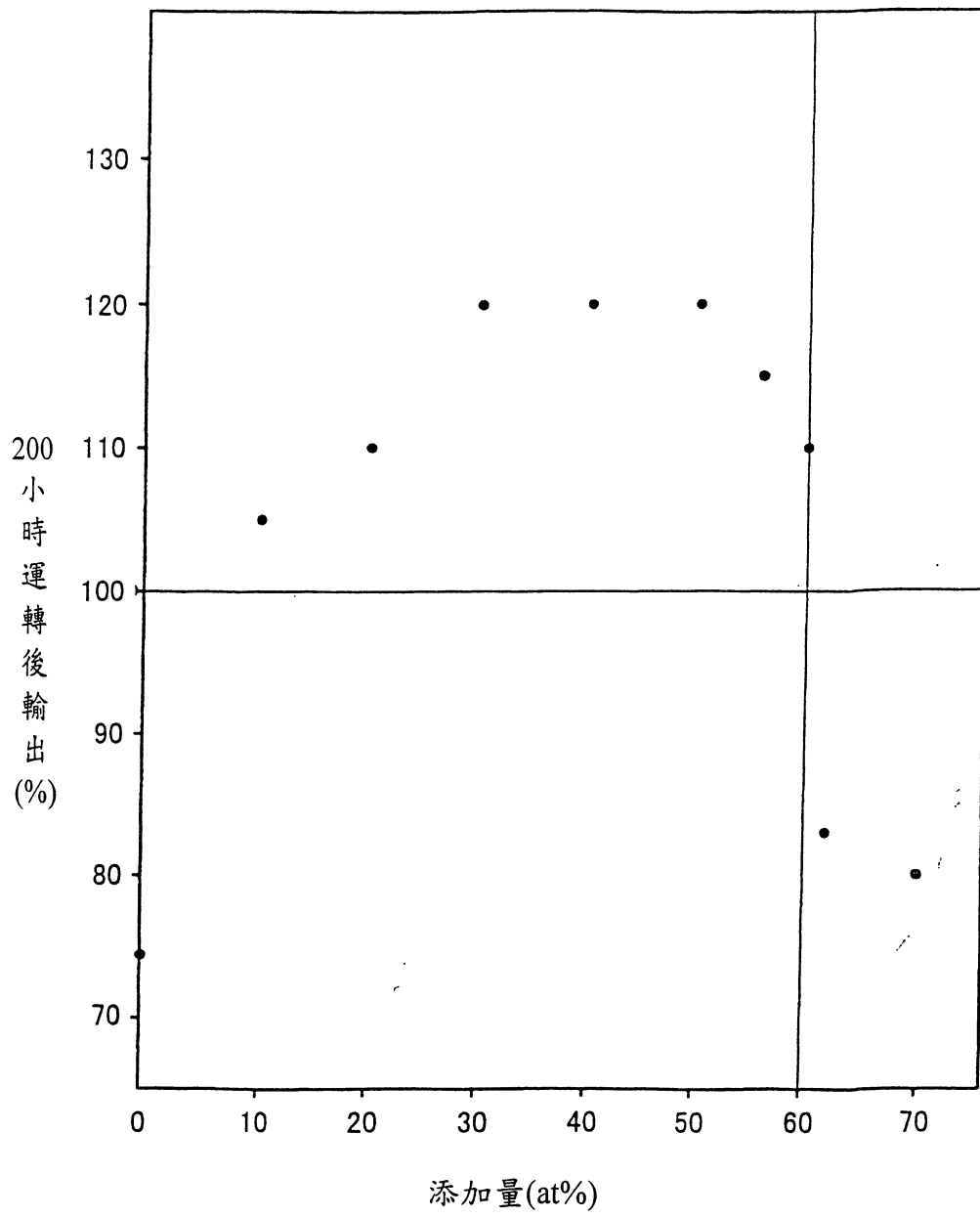


圖 20

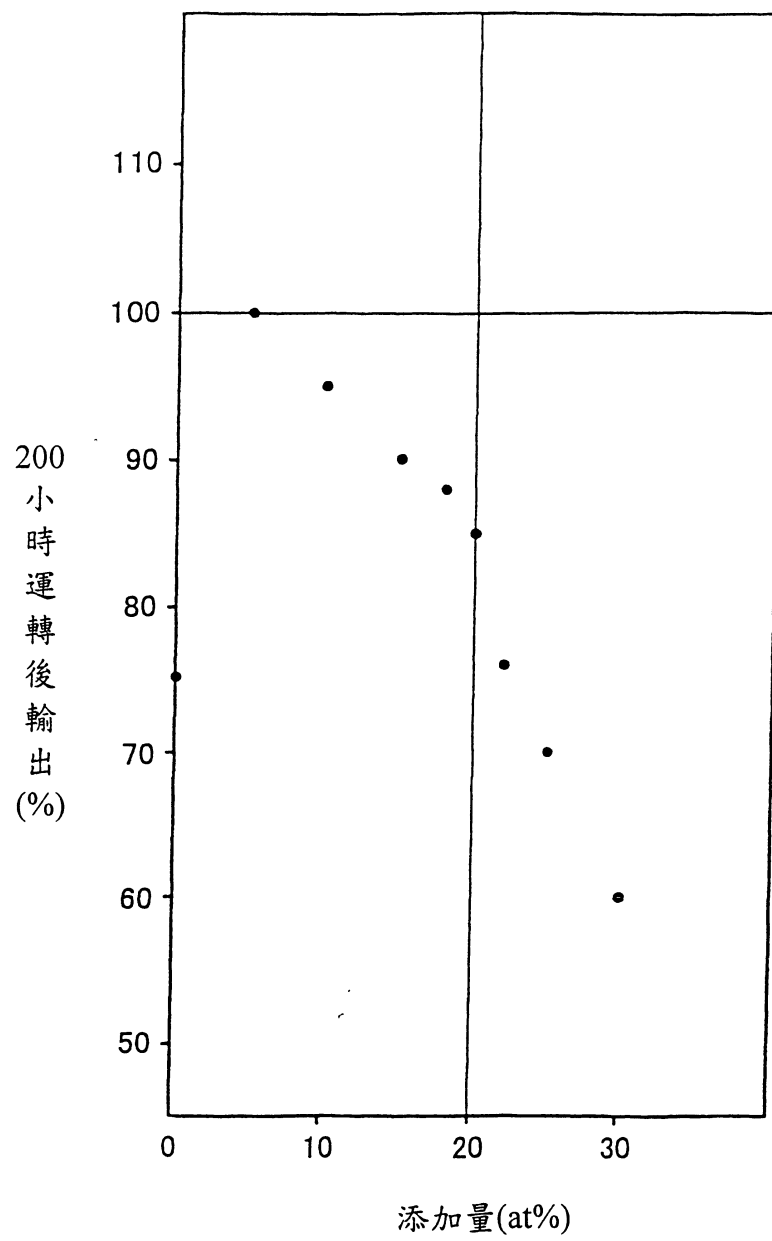


圖 21

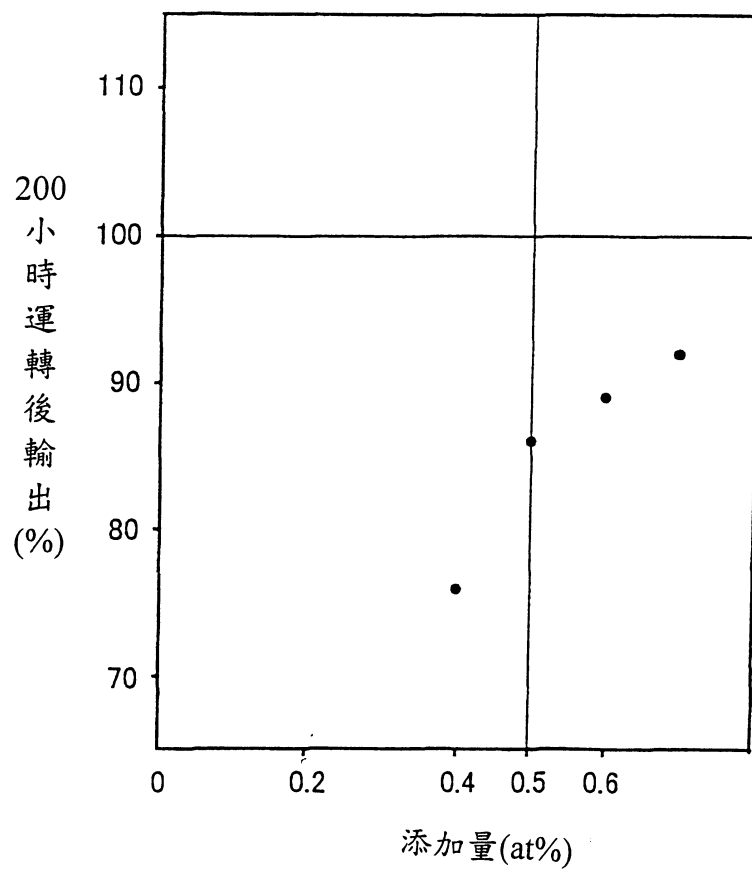


圖 22

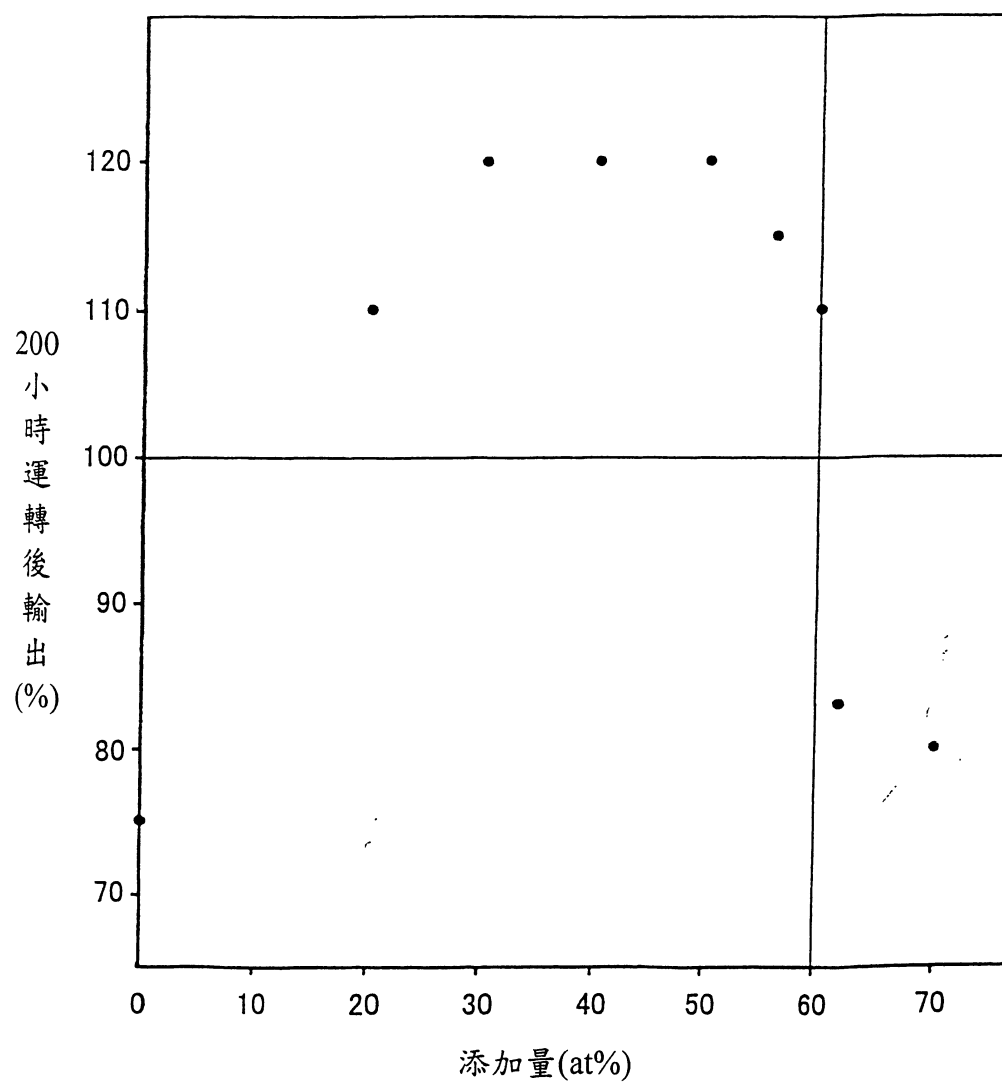


圖 23

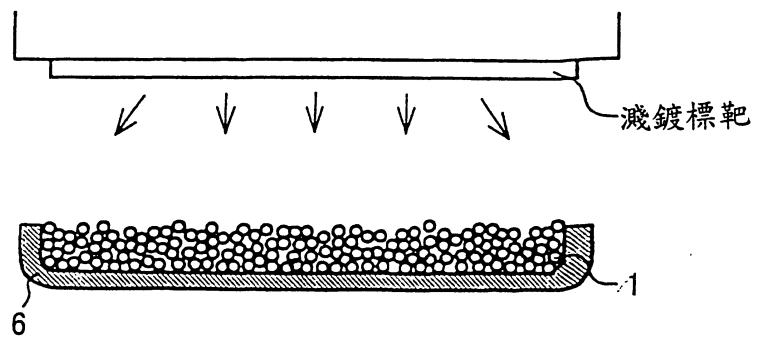
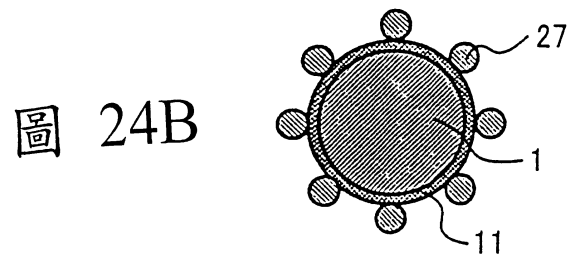
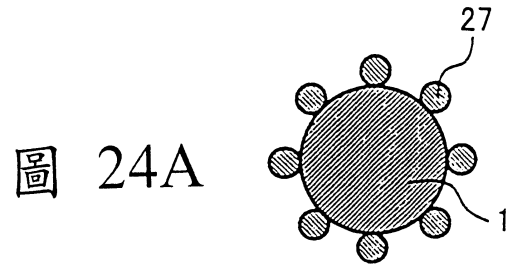


圖 25

