

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4617053号
(P4617053)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/86 (2006.01)	HO 1 M	4/86 M
HO 1 M	4/88 (2006.01)	HO 1 M	4/88 K
HO 1 M	4/92 (2006.01)	HO 1 M	4/92
HO 1 M	8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-273176 (P2002-273176)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社
(22) 出願日	平成14年9月19日(2002.9.19)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2004-111251 (P2004-111251A)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(43) 公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(72) 発明者	武井 文雄 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
審査請求日	平成17年3月2日(2005.3.2)	審査官	小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒、その製造方法および燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成された Pt、Ru または Pt 系合金よりなる触媒層とを有し、

前記触媒層の表面に、分散された Pt、Ru または Pt 系合金よりなる金属微粒子をさらに有する燃料電池用触媒。

【請求項 2】

前記導電性担持体は導電性カーボン粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用触媒。

【請求項 3】

前記 Pt 系合金は、Pt を主成分とし、Pt を除く Pt 族元素を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用触媒。

【請求項 4】

前記触媒層の厚さは 0.5 nm ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のうち、いずれか一項記載の燃料電池用触媒。

【請求項 5】

Pt 族元素化合物を含む溶液と導電性担持体とを含む混合物をゲルまたは高粘度の状態

で該 Pt 族元素化合物を還元するステップと、
焼成して前記導電性担持体の表面に Pt 族元素よりなる触媒層を形成するステップと、
前記触媒層の表面に Pt 族元素よりなる微粒子を析出させるステップと、を含む燃料電

池用触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記 Pt 族元素化合物は、Pt 化合物、Ru 化合物、または Pt 化合物を主とし Pt を除く Pt 族元素の化合物を含むことを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記高粘度の状態は、粘度が $10 \text{ cps} \sim 1 \times 10^4 \text{ cps}$ の範囲であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 8】

固体電解質膜と、
該固体電解質膜を挟む燃料極および空気極とを備え、
該燃料極および空気極は集電体および触媒層よりなり、
該燃料極および空気極の触媒層のうちいずれか 1 つは、導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成された Pt、Ru または Pt 系合金よりなる触媒層とを有する触媒を含み、

10

前記 Pt、Ru または Pt 系合金よりなる触媒層の表面に、分散された Pt、Ru または Pt 系合金よりなる金属微粒子をさらに有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、燃料電池用触媒、その製造方法および燃料電池に関し、特に導電性担持体表面に Pt 等を被着させた触媒に関する。

【0002】

燃料電池の代表例に酸素 - 水素電池がある。これは水の電気分解の逆反応を利用するもので、酸素を陽極（カソード）の活物質、水素を陰極（アノード）の活物質として外部から供給すると電気的エネルギーを取り出すことができる。陰極の活物質には、他にメタノール、エタノール、メタン等がある。

【0003】

【従来の技術】

従来、燃料電池は宇宙船、小型発電所、自動車等などの大規模な容量を有するものが開発されてきた。しかし、近年、携帯用端末、携帯電話、ノートブック PC などの携帯可能な情報処理装置用の電池として、燃料電池に対するニーズが高まっている。

30

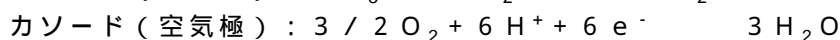
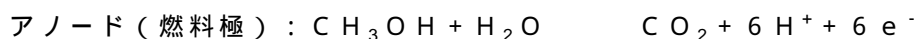
【0004】

燃料電池には、燃料にメタノールを使用して、メタノールから直接 H^+ を得るダイレクトメタノール型の燃料電池と、メタノールを一度水素に分解して水素から H^+ を得るインダイレクトメタノール型の燃料電池とがある。インダイレクト型は、メタノールを分解するために高温で反応させる必要があるため、携帯用端末等には不適であるが、ダイレクトメタノール型は、室温で反応を進めることができる点でメリットがある。

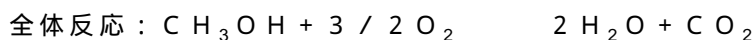
【0005】

ダイレクトメタノール型の燃料電池では、カソードとアノードでは以下の反応が各電極の触媒表面において生じる。

40



したがって、全体反応は、



すなわち、この反応で得られる電子、例えば、6 モルの電子が電気エネルギーとして利用することができる。

【0006】

従来より、上記の反応速度を向上するため種々の触媒が検討されてきた。そのうち、カーボン粒子やカーボン基板上に白金を主とする各種金属を担持させた触媒が使用されている

50

。具体的には、Pt微粒子、あるいはPtとRuなどのPt合金微粒子などの電極触媒活性を有する金属微粒子を導電性を有するカーボン粒子上に担持した触媒である。触媒表面における反応速度は、電流量に直接的に関連し、発電効率に寄与するため、反応速度の大きな触媒すなわち単位質量あたりの表面積（比表面積）が大きな触媒が望まれている。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-129023号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来の触媒作製方法は、例えばPt化合物を含む水溶液にカーボン粒子を分散させ、次いでアルカリ性の水溶液を滴下してPt化合物を還元させ、析出したPt微粒子をカーボン粒子に担持させるというものである。

【0009】

しかしながら、このような方法では、触媒作用を有するPt微粒子をカーボン粒子に付着させることはできるがその量が少ないので、触媒作用が十分でなく、燃料電池における反応速度が不十分であるという問題がある。

【0010】

また触媒作用を向上するため、Pt微粒子の大きさを保ったままカーボン粒子の表面総てを覆うことが望ましい。しかし、析出するPt微粒子の量を多くするために還元時間を長くすると、カーボン粒子表面上で隣り合うPt微粒子同士が新たに析出するPtにより結合して、粒径が増加し、かえって表面積が減少し触媒作用が低下するという問題を生ずる。

【0011】

したがって、本発明は上記の問題を鑑みてなされたもので、本発明の目的は、活性が高く燃料との反応速度が高い燃料電池用触媒、その製造方法およびその燃料電池用触媒を使用した燃料電池を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の一観点によれば、導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成されたPt、RuまたはPt系合金よりなる触媒層とを有し、前記触媒層の表面に、分散されたPt、RuまたはPt系合金よりなる金属微粒子をさらに有する燃料電池用触媒が提供される。

【0013】

本発明によれば、導電性担持体の表面を覆うように、層状に形成された、触媒作用を有するPt、RuまたはPt合金の触媒層を形成している。したがって、従来の触媒微粒子を形成する場合と比較して、導電性担持体の質量および触媒の質量当たりの表面積を増加することができる。さらに、触媒が層状になっているので、触媒表面に吸着した反応物質の中間体が、触媒微粒子の場合より、より容易に触媒層表面を移動することが可能となり、活性がより高くなる。その結果、反応速度を高めることが可能となる。

【0014】

又、前記触媒層の表面に、分散されたPt、RuまたはPt系合金よりなる金属微粒子を有する構成としているため、一層導電性担持体の質量および触媒の質量当たりの表面積を増加することができる。

【0015】

また、前記導電性担持体は導電性カーボン粒子である構成としてもよい。前記Pt系合金は、Ptを主成分とし、Ptを除くPt族元素を含む構成としてもよい。前記触媒層の厚さは0.5nm~20nmの範囲である構成としてもよい。

【0016】

本発明の他の一観点によれば、Pt族元素化合物を含む溶液と導電性担持体とを含む混合物をゲルまたは高粘度の状態で該Pt族元素化合物を還元するステップと、焼成して前記

10

20

30

40

50

導電性担持体の表面にPt族元素よりなる触媒層を形成するステップと、前記触媒層の表面にPt族元素よりなる微粒子を析出させるステップと、を含む燃料電池用触媒の製造方法が提供される。

【0017】

本発明によれば、ゲルまたは高粘度の状態でのPt族元素化合物の還元を行っているため、還元されたPt族元素はブラウン運動が妨げられ、微粒子への成長が抑制される。この状態で焼成してゲル等を分解・蒸発することにより、導電性担持体の表面にPt族元素よりなる触媒層が形成される。したがって、かかる触媒は、上述したように、活性がより高く反応速度を高めることが可能となる。

【0018】

前記Pt族元素化合物は、Pt化合物、Ru化合物、またはPt化合物を主としPtを除くPt族元素の化合物を含む構成としてもよい。また、前記高粘度の状態は、粘度が10 cps ~ 1 x 10⁴ cpsの範囲である構成としてもよい。

【0019】

本発明のその他の一観点によれば、固体電解質膜と、該固体電解質膜を挟む燃料極および空気極とを備え、該燃料極および空気極は集電体および触媒層よりなり、該燃料極および空気極の触媒層のうちいずれか1つは、導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成されたPt、RuまたはPt系合金よりなる触媒層とを有する触媒を含み、前記Pt、RuまたはPt系合金よりなる触媒層の表面に、分散されたPt、RuまたはPt系合金よりなる金属微粒子をさらに有することを特徴とする燃料電池が提供される。

【0020】

本発明によれば、導電性担持体の表面を覆うように、層状に形成された、触媒作用を有するPt、RuまたはPt合金の触媒層を有する触媒により、燃料極および空気極における酸化および還元反応の反応速度を向上することが可能となり、発電効率の高い燃料電池が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、参考の形態及び本発明による実施の形態の燃料電池用触媒について説明する。

【0022】

(参考の形態)

本発明者は、従来の還元法によりカーボン粒子に担持されたPt触媒の活性を高めるため、種々の実験により、従来の還元法による触媒作製方法では活性を向上することが困難であることを見出した。すなわち、図1(A)に示す従来の還元法により作製したPt触媒の断面をHRTEM(高分解能透過型電子顕微鏡)により観察すると、導電性担持体であるカーボン粒子11の表面にはPt微粒子12が離散的に付着するのみで、カーボン粒子11表面を覆うほど付着していない。したがって、カーボン粒子に付着しているPt微粒子12の質量が小さく、すなわちPt微粒子12の比表面積も小さい。従来の還元法において還元時間を長くして作製した図1(B)に示す触媒15は、カーボン粒子11に付着するPt微粒子16の質量は増加しているが、Pt微粒子16の粒径が増加しているため、比表面積は増加していない。したがって、図1(A)に示す触媒と比較して活性は高くなっていないと推察される。

【0023】

このようになる原因としては、Pt微粒子がカーボン粒子にある程度の量が付着し、Pt微粒子の全表面積が増加してくるとエネルギー的に不安定となり、Pt微粒子同士が付着し、1つとなって成長する方がエネルギー的に安定になると推察される。

【0024】

図2は、参考の形態の燃料電池用触媒の断面図である。図2を参照すると、燃料電池用触媒20は、導電性担持体21と、導電性担持体21の表面に形成された触媒層22より構成されている。触媒層22は例えばPtよりなり、導電性担持体21は例えば導電性カーボン粒子よりなる。このように導電性カーボン粒子の表面にPt層が薄く形成されている

10

20

30

40

50

ので、従来の還元法による触媒と比較して表面積が増加し、活性が高まっている。また、導電性担持体表面で触媒層 2 2 が連続して形成されているので、触媒層 2 2 表面に吸着した反応物質あるいはその反応物質の中間体は、触媒層 2 2 表面での移動が容易となり、より活性が高まっていると推察され、反応速度がさらに向上する。

【 0 0 2 5 】

導電性担持体 2 1 は、例えばカーボン粒子、多孔性 Ni などの電子導電性であって、表面積が大きな材料が用いられる。導電性担持体 2 1 の BET 値は、 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。 $100\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、Pt などの触媒層 2 2 の表面積が十分にとれなくなる。 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと導電性担持体 2 1 が微小に過ぎ、後述する製造方法において溶液中での分散が困難となる。また、導電性担持体 2 1 の比抵抗は、触媒がメタノール等を酸化して生じた電子およびプロトンを伝導する媒体となる点で、 $10^{-1} \cdot \text{cm} \sim 10^2 \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。例えば、カーボン粒子ではケッチェンブラック EC - 600 J (ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社商品名) を用いられる。

10

【 0 0 2 6 】

触媒層 2 2 は、Pt のみならず Ru あるいは Pt 系合金、例えば Pt を主成分として他の Pt 族元素を添加した合金、PtRu、PtRh 等でもよい。PtRu 等は、燃料電池において発生する一酸化炭素に対する被毒性を低下することができる。また、触媒層 2 2 の厚さは、HRTEM での断面写真の測定により、 $0.5\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の触媒層が形成されることが好ましい。 0.5 nm より薄いと、導電性担持体 2 1 の表面を十分に覆えず、 20 nm より厚いと、かえって比表面積が低下してしまう。

20

【 0 0 2 7 】

このような構成の参考の形態の燃料電池用触媒 2 0 の比表面積は、パルス CO 吸着法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 5000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましい。 $200\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと燃料電池における反応速度が小さく、十分な電流が得られず、 $5000\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと燃料電池用触媒の経時的安定性が低下してしまう。

【 0 0 2 8 】

以下、参考の形態である燃料電池用触媒の製造方法について説明する。

【 0 0 2 9 】

参考の形態による製造方法の特徴は、Pt 族元素の酸または塩が含まれる Pt 族元素化合物溶液をゲルまたは高粘度の状態還元させ、析出する触媒をゲルまたは高粘度の材料の三次元網目構造に閉じこめてブラウン運動を制限して触媒粒子への成長を抑制し、焼成によって導電性担持体の表面に層状に触媒層を形成させることである。従来の溶液中の還元法と比較して、本発明の触媒の質量及び導電性担持体の質量当たりの比表面積を増加させることができ、触媒としての反応速度を向上することができる。以下、具体的に製造方法を説明する。

30

【 0 0 3 0 】

(第 1 の参考の形態)

第 1 の参考の形態は、ゲルの状態で Pt 族元素化合物を還元して燃料電池用触媒を製造する例である。

40

【 0 0 3 1 】

図 3 は、第 1 の参考の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。以下図 3 を参照しつつ、製造工程を説明する。

【 0 0 3 2 】

最初に、ゲル材料と Pt 族元素化合物の溶液の調製を行う (S 1 0 1) 。具体的には、ゲル材料と Pt 族元素化合物を所定の量を水と混合して、加熱し完全に溶解する。

【 0 0 3 3 】

ゲル材料は、例えばモノマー、2 量体、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。後述するゲル化開始剤との架橋反応によりゲルが得られるのであればよい。すなわち、架橋反応により有機高分子となるものまたは有機高分子自体が 3 次元網目構造を低分子

50

物質とともに形成するものであれば良い。

【0034】

また、Pt族元素化合物は、Pt、Ru、Rh等Pt族元素の酸または塩である。Pt、Ru、Rh等の酸または塩は、例えば6塩化白金酸(H_2PtCl_6)、塩化白金($PtCl_4$)、塩化ルテニウム($RuCl_3$)、塩化ロジウム($RhCl_3$)などを用いることができる。また、これらの化合物を組合せて用いてもよい。

【0035】

次に、得られた溶液に架橋剤となるゲル化開始剤を添加し、さらに導電性担持体を添加し、減圧脱泡をしながら導電性担持体を溶液中に分散させる(S102)。なお、導電性担持体を分散させるため、ホモジナイザー、超音波分散器などを用いるのが良い。

10

【0036】

具体的には、架橋剤は、上述したゲル材料に適切なものが選択される。例えば、ゲル材料であるアクリルアミドに対してはビス-アクリルアミド、ジアクリレートモノマーなどを用いることができる。これらの架橋剤は、1分子中に2個以上の反応結合部位を有していて、これがゲル材料の反応結合部位と結合し、高分子の主鎖間に架橋結合を生成せしめて、三次元網目構造を形成するものである。

【0037】

導電性担持体は、上述した材料が用いられる。なお、必要に応じてカーボンの分散を促進する分散剤を用いることができる。

【0038】

20

次に、この溶液を窒素によりバブリングして溶液の酸素濃度を低下させ、後述する還元剤の反応を抑制する酸素を除去しながら、ホットプレートなどを用いて約90℃に約1時間加熱してゲル化させる(S103)。具体的には、加熱温度は、50℃～200℃、加熱時間0.1時間～5時間に設定する。得られたゲルは、触媒粒子の成長抑制の点で寒天状程度の硬質ゲルであることが好ましい。

【0039】

次に、還元剤を含む水溶液に、回転ミキサーなどを用いてゲルを数mm角に破碎して投入し、約80℃2時間加熱した後、室温で静置する(S104)。還元剤はホルムアルデヒド、ヒドロキノンなどを用いることができる。具体的には、還元剤の濃度は、例えばホルムアルデヒドの場合、反応速度の点で0.1%～10%が好ましく、更には1%～3%が好ましい。また、ここでの加熱温度は、50℃～100℃、加熱時間は、0.5時間～10時間に設定する。また、加熱後の静置時間は、触媒層の均一成長の点で8時間～15時間であることが好ましい。

30

【0040】

次に、還元剤を廃棄し、ゲルを水洗後、大気中で約150℃に加熱してゲルを乾燥する(S106)。

【0041】

次に、このゲルをオープンなどを用いて大気中650℃で2時間焼成する(S107)。ゲルを形成する網目構造体が分解・気体となって網目構造に取り込まれていた触媒が導電性担持体に層状に形成される。

40

【0042】

第1の参考の形態の製造方法によれば、ゲルの状態でPt族元素化合物を還元しているので、還元により析出したPt族元素がゲルの三次元網目構造によりブラウン運動を制限されているため、微粒子への成長が抑制される。したがって焼成により三次元網目構造が分解・蒸発することにより、導電性担持体の表面に層状の触媒層が形成される。その結果、触媒質量当たり及び導電性担持体当たりの触媒の比表面積を増加することができ、より活性にすることが可能となる。

【0043】

なお、ゲル材料としては、他に動物性タンパク質、例えばカゼイン、ゼラチン、コラーゲンや、植物性タンパク質、例えば小麦由来タンパク質、大豆由来タンパク質や、繊維素、

50

例えば木材パルプセルロースや、植物種子由来粘質物、例えばグアガム、ローカストビンガムや、海藻由来粘質物、例えば寒天、カラギーナンや、植物樹葉粘質物、例えばアラビアゴム、トラガントガムや、植物果実粘質物、例えばペクチンや、植物地下茎粘質物、例えばマンナンや、微生物生産粘質物、例えばプルラン、キサントガム、デキストランや、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、セルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートや、デンプン誘導体、例えば可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプンが挙げられる。これらのゲル材料を用いてゲルの状態を形成する方法は、上述した架橋剤を必要とせず、例えば、ゲル材料を Pt 族元素化合物の溶液に添加し、ゲル化温度以下に冷却するとゲル化するゼラチン、寒天等、あるいはゲル化温度以上にするとゲル化するペクチン等、ゲル材料のゲル化温度などのゲル化条件に応じて、ステップ 103 の加熱温度および加熱処理後の温度を設定する。なお、これらのゲル材料は加熱温度、配合量によっては後述する増粘剤としても用いることができる。なお、他にゲル材料として、ポリビニルアセタールポリイオンコンプレックスからなるゲル体を用いることができる。

10

【0044】

(第2の参考の形態)

第2の参考の形態は、高粘度の状態での Pt 族元素化合物を還元して燃料電池用触媒を製造する例である。

【0045】

20

図4は、第2の参考の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。以下図4を参照しつつ、製造工程を説明する。

【0046】

最初に、増粘剤と Pt 族元素化合物溶液の調製を行う (S201)。具体的には、増粘剤を溶解した水溶液に Pt 族元素化合物を、所定の量を徐々に添加し約 60 に加熱しながら水と混合して、加熱し完全に溶解する。

【0047】

増粘剤は、ポリオキシアルキレン化合物であるポリエチレングリコールや、ポリエチレンオキサイドや、多価アルコール類のアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドの付加物や、ポリオキシエチレン・オキシプロピレングリコール、例えばエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックもしくはランダム共重合体や、アクリル系水増粘性ポリマーであるポリアクリルアミドや、ポリメタクリルアミドや、ポリアクリル酸またはその塩や、ポリメタクリル酸またはその塩や、2-アルキル-2-アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、例えば2-アルキル-2-アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウムや、(メタ)アクリロイロキシアルキルトリアルキルアンモニウム4級塩、例えばメタアクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドや、(メタ)アクリロイロキシアルキルジアルキルアミン塩、例えばジエチルアミノエチルメタクリレート3級または4級塩などや、これらのうち2種以上の混合系などが挙げられる。また、Pt 族元素化合物は、第1の参考の形態と同様の酸または塩を用いることができる。

30

40

【0048】

次に、得られた溶液に導電性担持体を添加し、減圧脱泡をしながら導電性担持体を溶液中に分散させる (S202)。なお、導電性担持体を分散させるため、ホモジナイザー、超音波分散器などを用いることができる。導電性担持体は、第1の参考の形態と同様のものを用いることができる。

【0049】

次に、この溶液に、還元剤を含む水溶液を徐々に加え、攪拌しながら約 80 で約 2 時間攪拌した後、室温で静置する (S203)。還元剤は第1の参考の形態と同様である。また、ここでの加熱温度は、50 ~ 95、加熱時間は、0.1 時間 ~ 5 時間に設定する。また、加熱後の静置時間は、触媒層の均一成長点で 8 時間 ~ 15 時間であることが好ま

50

しい。加熱時、例えば 80 における粘度は B 型粘度計で $10 \sim 1 \times 10^4$ cps であることが好ましい。また、徐冷後の室温における粘度は B 型粘度計で 100 cps $\sim 1 \times 10^5$ cps であることが好ましい。

【0050】

次に、この還元反応が終了した水溶液をロータリー・エバポレータなどを用いて濃縮・乾固し、さらに約 150 に加熱して完全に乾燥する (S204)。

【0051】

次に、この乾燥物をオープンなどを用いて大気中約 650 で約 2 時間焼成する (S205)。高粘度状態を形成する物質を分解・蒸発し、取込まれていた触媒が導電性担持体に層状に形成される。具体的には焼成温度は 500 \sim 800、焼成時間は 1 時間 \sim 5 時間に設定される。800 より高い焼成温度では、触媒層の表面が酸化等してしまい、あたかも被毒した状態になり、触媒作用が低下してしまう。500 より低い温度では、十分に高粘度材料を分解・蒸発させることができない。

10

【0052】

第 2 の参考の形態の製造方法によれば、高粘度の状態では Pt 族元素化合物を還元しているため、還元により析出した Pt 族元素が、溶液の粘度が高いためブラウン運動が制限され、微粒子への成長が抑制される。したがって焼成により高粘度を実現していた物質が分解・蒸発することにより、導電性担持体の表面に層状の触媒層が形成される。その結果、触媒質量当たり及び導電性担持体当たりの触媒の比表面積を増加することができ、より活性にすることが可能となる。

20

【0053】

(第 1 の実施の形態)

本実施の形態は、第 1 および第 2 の参考の形態により得られた燃料電池用触媒の表面に、さらに触媒作用を有する Pt 族元素微粒子を析出・担持させた燃料電池用触媒の製造方法の例である。

【0054】

図 5 は、本実施の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。以下図 5 を参照しつつ、製造工程を説明する。

【0055】

最初に、Pt 族元素化合物を調製し、第 1 または第 2 の参考の形態により得られた触媒を添加し、ホモジナイザーなどを用いて分散させる (S301)。

30

【0056】

次に、この混合溶液に還元剤を徐々に添加し、約 80 2 時間加熱し室温に静置する (S302)。

【0057】

この沈殿物を遠心分離して水洗した後、N₂ 雰囲気中 300 で 2 時間加熱して、触媒を形成する (S303)。

【0058】

図 6 は、本実施の形態の燃料電池用触媒の断面図である。図 6 を参照するに、第 1 又は第 2 の参考の形態より得られた触媒層に Pt 族元素よりなる触媒微粒子が析出・付着している。これらの触媒微粒子により触媒質量当たり及び導電性担持体当たりの触媒の比表面積を増加することができ、より活性にすることが可能となる。

40

【0059】

本実施の形態によれば、上述したように、第 1 又は第 2 の参考の形態より得られた導電性担持体の表面に形成された触媒層に、さらに触媒微粒子を形成させることにより、これらの触媒微粒子により触媒質量当たり及び導電性担持体当たりの触媒の比表面積を増加することができ、より活性にすることが可能となる。

【0060】

(第 2 の実施の形態)

図 7 は、本実施の形態の燃料電池を示す図である。図 7 を参照するに、本実施の形態の燃

50

料電池は、大略、固体電解質膜 3 1 と、固体電解質膜 3 1 の両側に燃料極 3 2 及び空気極 3 3 と、これらを格納するケース 3 4、燃料電池からの電力が取り出される、負荷が接続された外部回路 3 5 などより構成されている。

【 0 0 6 1 】

固体電解質膜 3 1 はプロトン導電性の高分子材料よりなり、例えば、デュポン社製のナフィオン N - 1 1 5 (商品名)等を用いることができる。

【 0 0 6 2 】

燃料極 3 2 および空気極 3 3 は、集電体 3 6 と、カーボンペーパー 3 7 上に塗布等された触媒層 3 8 とよりなり、触媒層 3 8 は前記固体電解質膜 3 1 に接するようになっている。この触媒層 3 8 は、第 1 の参考の形態、第 2 の参考の形態、又は第 1 の実施の形態の燃料電池用触媒が用いられている。第 1 の参考の形態、第 2 の参考の形態、又は第 1 の実施の形態で得られた燃料電池用触媒約 2 g を、ナフィオン 5 % 質量溶液 2 0 g と混練し、ペースト状にして、カーボンペーパー上にドクターブレード法あるいはバーコーティング法により厚さは 5 0 μ m ~ 3 0 0 μ m 程度に設定して塗布される。

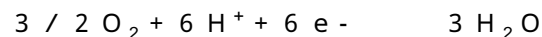
【 0 0 6 3 】

集電体 3 6 A、3 6 B はステンレスなど耐食性の高い合金のメッシュよりなり、燃料極 3 2 の触媒層 3 8 A で発生する電子をカーボンペーパー 3 7 A を介して捕集し、または外部回路 3 5 から流れてきた電子を均一に触媒層 3 8 B に供給する。

【 0 0 6 4 】

燃料極 3 2 側には、メタノール水溶液が供給され、触媒層 3 8 A の触媒表面で $\text{C H}_3 \text{O H} + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{C O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$

の反応が生じる。発生したプロトンは固体電解質膜 3 1 を伝導し、電子は外部回路 3 5 に接続された負荷を流れ、空気極 3 3 に到達する。空気極 3 3 側には空気中の酸素が供給され、触媒層 3 8 B の触媒表面で、



の反応を生じ、酸素とプロトンと電子より水が生成される。

【 0 0 6 5 】

本実施の形態の燃料電池は、触媒層の触媒に特徴がある。担持体のカーボン粒子表面を触媒が層状に覆っているため、触媒層の触媒の質量に対する比表面積が大きく、反応物質が触媒に接する確率が高く、すなわち反応速度が大きく、発電効率が向上される。

【 0 0 6 6 】

以下、本発明に係る実施例、参考例、および比較例を説明する。

【 0 0 6 7 】

[第 1 参考例]

アクリルアミドの 3 0 % 水溶液 2 0 0 m l と、B i s - アクリルアミド 2 % 水溶液 2 0 0 m l を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1 . 5 g を添加し、6 0 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 1 0 % 水溶液 4 0 m l を加えた後、導電性担持体のカーボン粒子としてケッチェンブラック E C - 6 0 0 J を 0 . 6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。この溶液を、窒素ガスでパブリングし溶液中の酸素濃度を低下させつつ、ホットプレートを用いて 9 0 1 時間加熱し、ゲルを得た。

【 0 0 6 8 】

次に、3 . 5 % ホルムアルデヒド水溶液 1 0 0 0 m l に、前記ゲルを数 m m 角に碎細して投入し、8 0 2 時間加熱した後、室温で 1 0 時間静置した。続いて、ホルムアルデヒド水溶液を排出し、軽く水洗し、ゲルを大気中 1 5 0 3 時間加熱し、ゲルを乾燥した。さらに、このゲルを大気中で 6 5 0 2 時間焼成し、本参考例の P t 触媒を得た。

【 0 0 6 9 】

本参考例の P t 触媒の断面を H R T E M で観察すると、P t 触媒層の厚さは、2 n m であり、パルス C O 吸着法による比表面積が $1 2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【 0 0 7 0 】

[第 2 参考例]

10

20

30

40

50

ポリビニルピロリドン (K-90) の 10% 水溶液 500 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を 60 に加熱して徐々に加え完全に溶解した。次に担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC-600 J を 0.6 g 投入し、減圧脱泡しながら攪拌した。この溶液に 3.5% ホルムアルデヒド水溶液 1000 ml を徐々に加え、攪拌しながら 80 2 時間加熱した後、室温で 10 時間静置した。なお、80 加熱時の粘度は、2500 cps であった。

【0071】

続いて、この混合物水溶液をロータリー・エボレータを用いて濃縮・乾固し、さらに 150 3 時間加熱し完全に乾燥した。さらに、この固化物を大気中 650 で 2 時間焼成し、本参考例の Pt 触媒を得た。

【0072】

本参考例の Pt 触媒の断面を HRTEM で観察すると、Pt 触媒層の厚さは、3 nm であり、パルス CO 吸着法による比表面積が 1100 m²/g であった。

【0073】

[第1実施例]

参考例 1 の Pt 触媒 1 g を、6 塩化白金酸の 1% 水溶液中 100 ml に分散させた後、3.5% ホルムアルデヒド水溶液 200 ml を徐々に加え、80 で 2 時間保持した後、室温で 10 時間静置した。得られた沈殿物を遠心分離し、水洗した後、N₂ 雰囲気オープンで 300 2 時間加熱して、本実施例の Pt 触媒を得た。

【0074】

本実施例の Pt 触媒の断面を HRTEM で観察すると、Pt 触媒層の厚さは、5 nm であり、パルス CO 吸着法による比表面積が 1800 m²/g であった。

【0075】

[第2実施例]

参考例 2 の Pt 触媒 1 g を、6 塩化白金酸の 1% 水溶液中 100 ml に分散させた後、3.5% ホルムアルデヒド水溶液 200 ml を徐々に加え、80 で 2 時間保持した後、室温で 10 時間静置した。得られた沈殿物を遠心分離し、水洗した後、N₂ 雰囲気オープンで 300 2 時間加熱して、本実施例の Pt 触媒を得た。

【0076】

本実施例の Pt 触媒の断面を HRTEM で観察すると、Pt 触媒層の厚さは、6 nm であり、パルス CO 吸着法による比表面積が 1700 m²/g であった。

【0077】

[第3参考例]

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸の 20% 水溶液 200 ml と、Bis - アクリルアミド 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC-600 J を 0.6 g 投入し減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0078】

[第4参考例]

2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの 20% 水溶液 200 ml と、4,4' - ビスフェノール A - ジアクリレート 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC-600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0079】

[第5参考例]

四級スチルバゾリウム基を導入したポリビニルアルコールの 15% 水溶液 400 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC-60

10

20

30

40

50

0 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【 0 0 8 0 】

[第 6 参考例]

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 20% 水溶液 200 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。この溶液にポリ(4-エチルビニルピリジン)の 20% 水溶液 200 ml を加え、スターラーで攪拌しながら混合し、10 分間でゲル化させた。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

10

【 0 0 8 1 】

[第 7 参考例]

アクリル酸ナトリウムの 20% 水溶液 200 ml と、4,4'-ビスフェノール A - ジアクリレート 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【 0 0 8 2 】

[第 8 参考例]

ビニルピロリドンの 20% 水溶液 200 ml と、4,4'-ビスフェノール A - ジアクリレート 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

20

【 0 0 8 3 】

[第 9 参考例]

ゼラチンの 8% 水溶液に 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、90 に加熱して完全に溶解した。次に、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。この溶液を室温まで徐冷した後、4 で 3 時間冷却しゲルを得た。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

30

【 0 0 8 4 】

[第 10 参考例]

寒天の 5% 水溶液に 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、90 に加熱して完全に溶解した。次に、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。この溶液を室温まで徐冷した後、4 で 3 時間冷却しゲルを得た。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【 0 0 8 5 】

[第 11 参考例]

カルボキシメチルセルロースの 20% 水溶液 200 ml と、オリゴ(エチレンオキサイド)アクリレート 4,4'-ビスフェノール A - ジアクリレート 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチェンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

40

【 0 0 8 6 】

[第 12 参考例]

ポリエチレンオキサイド - アクリレート 20% 水溶液 200 ml と、オリゴ(エチレンオキサイド)アクリレート 4,4'-ビスフェノール A - ジアクリレート 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 6 塩化白金酸 1.5 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチ

50

エンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0087】

[第 13 参考例]

ペクチンの 10% 水溶液 500 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を 60 に加熱して徐々に加え完全に溶解した。次に担持用カーボンとしてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 2 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0088】

[第 14 参考例]

ポリエチレングリコール (分子量 5000) の 10% 水溶液 500 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を 60 に加熱して徐々に加え完全に溶解した。次に担持用カーボンとしてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 2 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0089】

[第 15 参考例]

ポリアクリルアミド (分子量 2000) の 10% 水溶液 500 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を 60 に加熱して徐々に加え完全に溶解した。次に担持用カーボンとしてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 2 参考例と同様にして本参考例の Pt 触媒を得た。

【0090】

[第 16 参考例]

アクリルアミドの 30% 水溶液 200 ml と、Bis - アクリルアミド 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに 3 塩化ルテニウム 0.3 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様に処理した後、第 3 参考例と同様に処理し、Ru と Pt からなる本参考例の Pt 触媒を得た。

【0091】

[第 17 参考例]

アクリルアミドの 30% 水溶液 200 ml と、Bis - アクリルアミド 2% 水溶液 200 ml を混合し、さらに Pt と Ru のモル比が 2 : 1 となるように 6 塩化白金酸 1.00 g と 3 塩化ルテニウム 0.25 g を加え、60 に加熱して完全に溶解した。次に、過硫酸カリウムの 10% 水溶液 40 ml を加えた後、担持用カーボンとしてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。以下の工程は第 1 参考例と同様にして本参考例の Pt - Ru 合金の触媒を得た。

【0092】

[比較例]

水 400 ml に 6 塩化白金酸 1.5 g を添加し、60 に加熱して完全に溶解した。次に、導電性担持体のカーボン粒子としてケッチエンブラック EC - 600 J を 0.6 g 投入し、減圧・脱泡し、攪拌した。この溶液を、窒素ガスでバブリングし溶液中の酸素濃度を低下させた。

【0093】

次に、この混合物に 3.5% ホルムアルデヒド水溶液 1000 ml を徐々に加え、80 2 時間加熱した後、室温で 10 時間静置した。続いて、ホルムアルデヒド水溶液を排出し、軽く水洗し、吸引濾過して本比較例の Pt 触媒を得た。

【0094】

(評価)

上記第 1 及び第 2 実施例、第 1 ~ 第 17 参考例および比較例の触媒を用いて、燃料電池セルを作製した。各触媒 2 g にナフィオン 5 質量% 溶液 20 g を添加し混練してペースト状

10

20

30

40

50

にした。次にカーボンペーパー（面積 200 cm^2 、）に厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ になるようにドクターブレード法により塗布し、水分を蒸発させ、高分子固体電解質膜（デュボン社製ナフィオン N-115（厚さ $127\text{ }\mu\text{m}$ ））の一方の面に貼着した。他方の面に同様にして作製した空気極用に電極を貼着した。両極にステンレスメッシュを圧着し、集電体とした。これらをアクリルケースに格納し、燃料極側にメタノール $10\text{ 質量}\%$ 水溶液 30 ml/min の割合で供給し、空気極に空気を 50 ml/min の割合で供給した。

【0095】

この燃料電池セルに負荷を接続し、発電効率を測定した。

【0096】

図8は、各実施例、各参考例および比較例の発電効率を示す図である。発電効率は、燃料電池の電極の表面積当たりの電力 (W/cm^2) により表される。

10

【0097】

図8を参照するに、第1参考例および第2参考例は、従来のPt触媒である比較例に対して発電効率が1.55倍～1.65倍に向上した。また、第1および第2参考例に対して、さらに触媒微粒子を析出させて、付着させた第1および第2実施例では、比較例に対して発電効率が1.90倍～1.95倍に改善された。

【0098】

以上本発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

20

【0099】

例えば、第16参考例と、第1～第15参考例とは適宜組み合わせることができる。また、第1～第16参考例と、第1および第2実施例を組み合わせることができる。また、触媒層あるいは触媒微粒子の貴金属元素は、適宜組み合わせることができる。

【0100】

なお、以上の説明に関して更に以下の付記を開示する。

（付記1） 導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成されたPt、RuまたはPt系合金よりなる触媒層とを有する燃料電池用触媒。

（付記2） 前記触媒層の表面に、分散されたPt、RuまたはPt系合金よりなる金属微粒子をさらに有する付記1記載の燃料電池用触媒。

30

（付記3） 前記導電性担持体は導電性カーボン粒子であることを特徴とする付記1または2記載の燃料電池用触媒。

（付記4） 前記カーボン粒子のBET値は $100\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $2000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とする付記3記載の燃料電池用触媒。

（付記5） 前記Pt系合金は、Ptを主成分とし、Ptを除くPt族元素を含むことを特徴とする付記1～4のうち、いずれか一項記載の燃料電池用触媒。

（付記6） パルスCO吸着法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $5000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とする付記1～5のうち、いずれか一項記載の燃料電池用触媒。

（付記7） 前記触媒層の厚さは 0.5 nm ～ 20 nm の範囲であることを特徴とする付記1～6のうち、いずれか一項記載の燃料電池用触媒。

40

（付記8） Pt族元素化合物を含む溶液と導電性担持体とを含む混合物をゲルまたは高粘度の状態にて該Pt族元素化合物を還元するステップと、焼成して前記導電性担持体の表面にPt族元素よりなる触媒層を形成するステップと、を含む燃料電池用触媒の製造方法。

（付記9） 前記触媒層の表面にPt族元素よりなる微粒子を析出させるステップをさらに含むことを特徴とする付記8記載の燃料電池用触媒の製造方法。

（付記10） ゲル材料とゲル化開始剤とにより前記ゲルの状態を実現することを特徴とする付記8または9記載の燃料電池用触媒の製造方法。

（付記11） 前記Pt族元素化合物は、Pt化合物、Ru化合物、またはPt化合物を主としPtを除くPt族元素の化合物を含むことを特徴とする付記8～10のうち、いず

50

れか一項記載の燃料電池用触媒の製造方法。

(付記12) 前記高粘度の状態は、粘度が $10\text{ cps} \sim 1 \times 10^4\text{ cps}$ の範囲であることを特徴とする付記8記載の燃料電池用触媒の製造方法。

(付記13) 固体電解質膜と、

該固体電解質膜を挟む燃料極および空気極とを備え、

該燃料極および空気極は集電体および触媒層よりなり、

該燃料極および空気極の触媒層のうちいずれか1つは、導電性担持体と、該導電性担持体を覆うように形成されたPt、RuまたはPt系合金よりなる触媒層とを有する触媒を含むことを特徴とする燃料電池。

(付記14) 前記触媒層の表面に、Pt、RuまたはPt系合金よりなる金属微粒子を有することを特徴とする付記13記載の燃料電池。

10

【0101】

【発明の効果】

以上詳述したところから明らかなように、本発明によれば、導電性担持体の表面に触媒層を形成することにより、活性が高く、燃料との反応速度が高い燃料電池用触媒、その製造方法およびその燃料電池用触媒を使用した燃料電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)は従来の還元法により、(B)は還元時間を長くして作製した触媒を示す断面図である。

【図2】参考の形態の燃料電池用触媒の断面図である。

20

【図3】第1の参考の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図4】第2の参考の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図5】本発明の第1の実施の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図6】第1の実施の形態の燃料電池用触媒の断面図である。

【図7】本発明の第2の実施の形態の燃料電池を示す図である。

【図8】実施例、参考例および比較例の燃料電池用触媒を用いた燃料電池の発電効率を示す図である。

30

【符号の説明】

20 燃料電池用触媒

21 導電性担持体

22 触媒層

26 触媒微粒子

30 燃料電池

31 固体電解質膜

32 燃料極

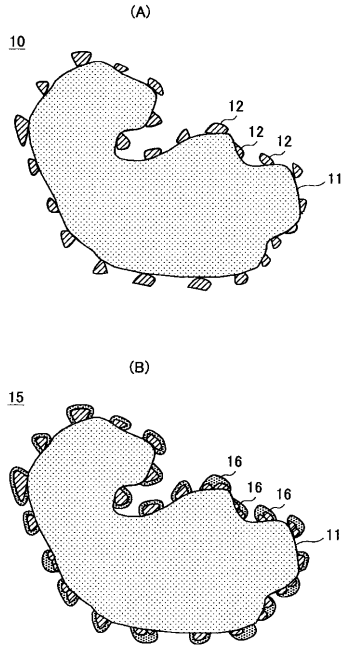
33 空気極

38A, 38B 触媒層

40

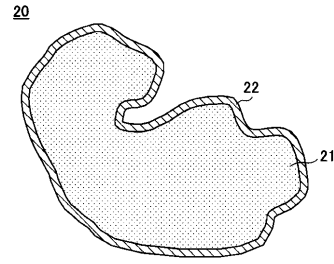
【図1】

(A)は従来の還元法により、
(B)は還元時間を長くして作製した触媒を示す断面図



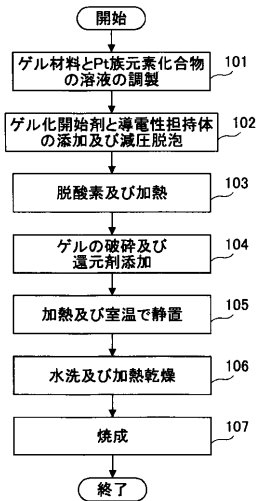
【図2】

参考の形態の燃料電池用触媒の断面図



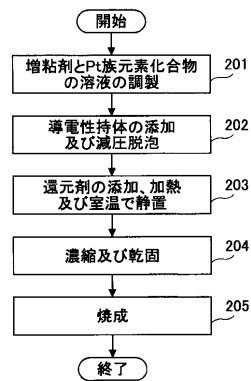
【図3】

第1の参考の形態である燃料電池用触媒の
製造工程を示すフローチャート



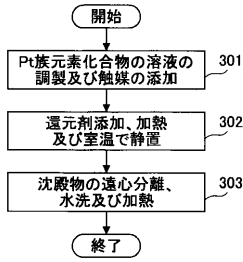
【図4】

第2の参考の形態である燃料電池用触媒の
製造工程を示すフローチャート



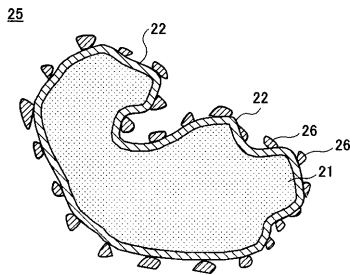
【 図 5 】

本発明の第1の実施の形態である燃料電池用触媒の製造工程を示すフローチャート



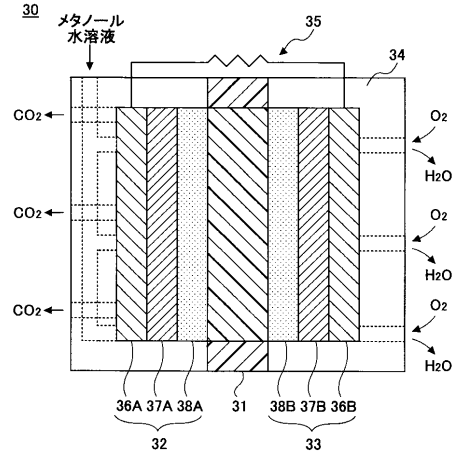
【 図 6 】

第1の実施の形態の燃料電池用触媒の断面図



【 図 7 】

本発明の第2の実施の形態の燃料電池を示す図



【 図 8 】

実施例、参考例および比較例の燃料電池用触媒を用いた燃料電池の発電効率を示す図

触媒	発電効率
第1参考例	165
第2参考例	155
第1実施例	195
第2実施例	190
第3参考例	160
第4参考例	163
第5参考例	160
第6参考例	158
第7参考例	155
第8参考例	145
第9参考例	150
第10参考例	160
第11参考例	155
第12参考例	160
第13参考例	140
第14参考例	155
第15参考例	150
第16参考例	160
比較例	100

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭56-155645(JP,A)
特開2000-100448(JP,A)
特開2001-357857(JP,A)
特開昭63-048752(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 4/92
H01M 8/10