

(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 2 月 16 日(16.02.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/020719 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 21/06 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068012
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 2 日(02.08.2011)
- (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 2010-179303 2010 年 8 月 10 日(10.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真木 一 (MAKI, Hajime) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 伊藤 豊 (ITO, Yutaka) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 服部 武司 (HATTORI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1048260

東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 住友化学株式会社内 Tokyo (JP). 太田 健一郎 (OTA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1840015 東京都小金井市貫井北町 3-13-4 Tokyo (JP).

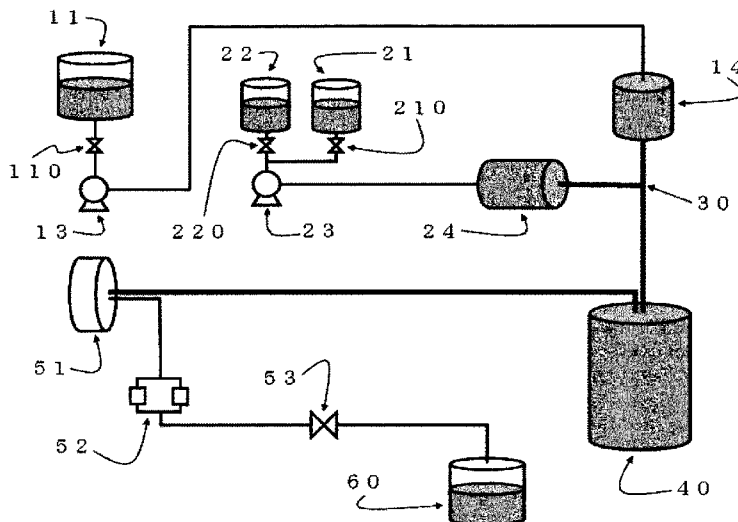
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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, RO, RS, RU, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR ELECTRODE CATALYST, AND ELECTRODE CATALYST

(54) 発明の名称: 電極触媒の製造方法および電極触媒

図 1



(57) Abstract: A manufacturing method for an electrode catalyst which includes a step wherein an electrode catalyst precursor, which is obtained by mixing a reactant with a third material below, is fired at a temperature of at least 1000°C, the reactant being obtained by hydrothermally reacting a mixture containing a first material and a second material below in the presence of water in a supercritical state or a subcritical state. The first material is a metallic compound formed from at least one kind of metallic element selected from the group consisting of group 4A elements and group 5A elements, and at least one kind of non-metallic element selected from the group consisting of hydrogen, nitrogen, chlorine, carbon, boron, sulphur and oxygen; the second material is a carbon material precursor; and the third material is an electrically-conductive material.

(57) 要約: 以下の第一材料および以下の第二材料を含有する混合

物を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000°C以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法: 第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、第二材料は、炭素材料前駆体であり、第三材料は、導電性材料である。



(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 (条約第 21 条(3))

明細書

電極触媒の製造方法および電極触媒

5 技術分野

本発明は、電極触媒の製造方法および電極触媒に関する。

背景技術

電極触媒は、電極（特に電極の表面部位）に担持される固体触媒であり、例えば水の電解装置、有機物の電解装置、燃料電池、空気電池などの電気化学システムに用いられている。酸性電解質中で用いられる電極触媒としては、貴金属が挙げられる。貴金属の中でも特に白金は、酸性電解質中で高電位であっても安定であるため、広く用いられている。

しかし、白金は高価格で資源量も限られているため、比較的安価で資源量が比較的多い材料からなる電極触媒が求められている。

比較的安価で酸性電解質中で用いることができる電極触媒としては、炭化タングステンが知られている（非特許文献1参照）。また、高電位での使用時に溶解し難い電極触媒としては、酸化ジルコニウムからなる電極触媒が知られている（非特許文献2参照）。

20

先行技術文献

非特許文献

[非特許文献1] 米山宏ら、「電気化学」第41巻、第719頁（1973年）

25 [非特許文献2] Yan Liuら、「Electrochemical and Solid-State Letters」8（8）、2005、A400～402

発明の開示

上記の炭化タングステンからなる電極触媒は高電位において溶解してしまうという問題があり、また、酸化ジルコニウムからなる電極触媒は、取り出せる電流値が少なく、これらの電極触媒は、電極触媒としての使用に十分に耐えうるものではない。本発明の目的は、比較的安価で資源量も比較的多い材料を用いて得ることができ、また、酸性電解質中で高電位下においても使用することができる高活性な電極触媒と、それを製造する方法を提供することにある。

本発明は、下記を提供する。

＜１＞ 以下の第一材料および以下の第二材料を含有する混合物を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、１０００℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

第一材料は、４Ａ族元素および５Ａ族元素からなる群より選択される１種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される１種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
第二材料は、炭素材料前駆体であり、
第三材料は、導電性材料である。

＜２＞ 以下の第一材料および以下の第二材料を含有する混合物を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、１０００℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

第一材料は、４Ａ族元素および５Ａ族元素からなる群より選択される１種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される１種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
第二材料は、炭素材料前駆体であり、
第三材料は、導電性材料である。

＜３＞ 以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料と混合し

て得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

- 第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
- 5 第二材料は、炭素材料前駆体であり、
- 第三材料は、導電性材料である。

- <4> 以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料
- 10 と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

- 第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
- 15 第二材料は、炭素材料前駆体であり、
- 第三材料は、導電性材料である。

<5> 第一材料における前記金属元素が、ZrまたはTiである<1>～<4>のいずれかに記載の方法。

- <6> 前記焼成の雰囲気が無酸素の雰囲気である<1>～<5>のいずれかに記載の方法。
- 20

<7> <1>～<6>のいずれかに記載の方法により得られる電極触媒。

<8> <7>に記載の電極触媒を含有する電極触媒組成物。

図面の簡単な説明

- 25 図1は、連続的に水熱反応を行うための反応装置（流通式反応装置）の概要を示す模式図である。

図2は、流通式反応装置における反応器の概要を示す模式図である。

符号の説明

1 1, 2 1・・・水タンク、2 2・・・原料タンク、1 3, 2 3・・・送液ポン
プ、1 4, 2 4・・・加熱器、3 0・・・混合部、4 0・・・反応器、4
1・・・内部配管、4 4・・・加熱器、5 1・・・冷却器、5 2・・・フィルタ
ー、5 3・・・背圧弁、6 0・・・回収容器、1 1 0, 2 1 0, 2 2 0・・・弁

5

発明を実施するための形態

(第一の発明)

第一の発明の電極触媒の製造方法は、以下の第一材料および以下の第二材料を
含有する混合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応
10 させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体
を、1 0 0 0℃以上の温度で焼成する工程を含む。

ここで、第一材料は、4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1
種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる
群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、

15 第二材料は、炭素材料前駆体であり、

第三材料は、導電性材料である。

(第二の発明)

第二の発明は、第一の発明における水熱反応を連続的に行う発明である。水熱
反応を連続的に行うことにより、電極触媒の製造効率が向上する。

20 第二の発明の電極触媒の製造方法は、以下の第一材料および以下の第二材料を
含有する混合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に
水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒
の前駆体を、1 0 0 0℃以上の温度で焼成する工程を含む。

ここで、第一材料は、4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1
25 種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる
群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、

第二材料は、炭素材料前駆体であり、

第三材料は、導電性材料である。

(第三の発明)

第三の発明は、第一の発明における第二材料の混合を、第一材料の水熱反応後に行う発明である。第二材料の混合を、第一材料の水熱反応後に行うことにより、水熱反応装置への第二材料投入用の配管を省略できる。結果的に、第二材料による配管閉塞の影響を回避でき、電極触媒の製造効率が向上する。

- 5 第三の発明の電極触媒の製造方法は、以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む。

- ここで、第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1
10 種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
第二材料は、炭素材料前駆体であり、
第三材料は、導電性材料である。

(第四の発明)

- 15 第四の発明は、第三の発明における水熱反応を連続的に行う発明である。水熱反応を連続的に行うことにより、電極触媒の製造効率が向上する。

- 第四の発明の電極触媒の製造方法は、以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、100
20 0℃以上の温度で焼成する工程を含む。

- ここで、第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1
種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
第二材料は、炭素材料前駆体であり、
25 第三材料は、導電性材料である。

上記の本発明によれば、比較的安価で資源量も比較的多い材料を用いて電極触媒を得ることができ、また、酸性電解質中で、例えば、0.4V以上という比較的高い電位下においても、比較的高い活性を示す電極触媒が得られる。

第一材料は、4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素から選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物である。第一材料の金属化合物における金属元素は、4 A族元素の金属元素または5 A族元素の金属元素であることが好ましく、Zr、Ti、TaまたはNbであることがより好ましく、ZrまたはTiであることがさらに好ましく、Tiであることがとりわけ好ましい。また、前記金属化合物における好ましい非金属元素は、水素、塩素および酸素から選択される1種以上の非金属元素である。金属元素がZrである場合の金属化合物としては、たとえば水酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムなどがあげられる。また、金属元素がTiである場合の金属化合物としては、たとえば水酸化チタン、四塩化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸、硫酸チタン、チタンアルコキシドなどがあげられる。

第二材料は炭素材料前駆体である。炭素材料前駆体は、焼成により炭素材料に変化することができる。炭素材料前駆体としては、例えばグルコース、フルクトース、スクロース、セルロース、ヒドロプロピルセルロースなどの糖類、ポリビニルアルコールなどのアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、アクリルニトリル、ポリアクリルニトリルなどのニトリル類、コラーゲン、ケラチン、フェリチン、ホルモン、ヘモグロビン、アルビミンなどの各種タンパク質、グリシン、アラニン、メチオニンなどのアミノ酸等の生体物質、アスコルビン酸、クエン酸、ステアリン酸などがあげられる。第二材料は、上記の材料の中でも、酸素を有する材料であることが好ましい。

第三材料は、導電性材料である。導電性材料としては、炭化材料前駆体を除く導電性を有する材料であればよく、例えばカーボンブラック、グラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、フラーレンなどの炭素元素を含有する導電性材料が好ましい。導電性酸化物、導電性酸化物繊維、導電性樹脂も用いることができる。

上記の第一の発明においては、上記第一材料および上記第二材料を含有する混合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、上記第三材料と混合して、電極触媒の前駆体が得られる。

- 上記の第二の発明においては、上記第一材料および上記第二材料を含有する混合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、上記第三材料と混合して、電極触媒の前駆体が得られる。第二の発明では、第二材料として酸素を有する材料を用いると、得られた電極触媒の前駆体は、M-O-C結合（ここで、Mは4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素であり、Oは酸素であり、Cは炭素である。）を持つことができる。より高活性な電極触媒を得る観点で、電極触媒の前駆体は、M-O-C結合を持つことが好ましい。この場合、M-O-C結合の強度は大きいことが好ましい。具体的に、M-O-C結合強度は好ましくは0.015以上であり、より好ましくは0.020以上である。

- 上記の第三の発明においては、上記第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、上記第二材料および上記第三材料と混合して、電極触媒の前駆体が得られる。

上記の第四の発明においては、上記第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、上記第二材料および上記第三材料と混合して、電極触媒の前駆体が得られる。

- 上記混合には、ボールミル、V型混合機、攪拌機等の、工業的に通常用いられている装置を用いることができる。このときの混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよい。また、湿式混合の後には、炭素材料前駆体が分解しない程度の温度で乾燥を行ってもよい。

- 混合する上記第三材料の量は、上記反応物を遠心分離により、固液分離して、得られた沈殿物を60℃で3時間以上乾燥した乾燥物100質量部に対して、10質量部以上200質量部以下であることが好ましく、25質量部以上100質量部以下であることがより好ましい。

なお、水の超臨界点は、374℃、22MPaである。本発明において、超臨界状態の水とは、温度374℃以上かつ圧力22MPa以上である条件下の水の

ことを意味する。また、本発明において、亜臨界状態の水とは、温度 250℃以上である条件下の水のことを意味し、かつ圧力 20 MPa 以上であることが好ましい。また、本発明において、水熱反応を行うための反応装置としては、バッチ式の反応装置や連続式（流通式）の反応装置を用いることができる。バッチ式の

- 5 反応装置を例にとって説明すると、反応容器内に水溶液またはスラリーを入れて密閉し、これを所定温度で所定時間保持した後、冷却し、容器内に生成した生成物を回収する。反応容器としては、所定温度に対して十分な耐熱性を持ち、反応時の圧力に対して十分な耐圧性を持ち、用いる水溶液またはスラリーや中間体、生成物に対して十分な耐食性を持つ構造、材質のものを選べばよい。反応容器の
- 10 材質は、水溶液またはスラリーの種類や反応温度、圧力などの条件に基づき、適切なものを選択すればよいが、例えば SUS 316 などのステンレス鋼や、ハステロイ、インコネルなどのニッケル合金、あるいはチタン合金をあげることができる。また、金などの耐食性の高い材料で容器の内面をライニングしてもよい。所定温度に保持するためには、例えば電気炉を利用することができる。この場合、
- 15 電気炉は、反応容器の設置、取出しなどの操作を行い易いように、電気炉の加熱部に反応容器を挿入できる構造にすればよい。また、昇温時および所定温度保持時に、内容物の均一性を保つ観点で、反応容器を振盪してもよい。所定温度に応じて、反応容器内に入れる水溶液またはスラリーの量を調整して、水熱反応時の反応容器内の圧力を調整する事ができる。所定時間保持した後、反応容器を冷却
- 20 する方法としては、反応容器ごと水に浸けるなどして急冷する手法があげられる。生成物を回収する方法としては、容器内の内容物のスラリーを固液分離、洗浄、乾燥し、粉末状態で回収してもよいし、スラリー状態で回収することもできる。

- 以下に、本発明において連続的に水熱反応を行うための反応装置について、図面を参照しながら説明する。図 1 は、連続的に水熱反応を行うための流通式反応
- 25 装置の概要を示す図である。水タンク 11、21 は、水を供給するためのタンクである。原料タンク 22 は、原料スラリーを供給するためのタンクである。弁 110、210、220 を開けることにより、これらのタンクから液が供給される。上記の第二の発明の場合、上記原料スラリーは第一材料および第二材料を含有する混合物のスラリーまたは水溶液であり、また、上記の第四の発明の場合、上記

原料スラリーは第一材料のスラリーまたは水溶液である。送液ポンプ 1 3 の駆動により水タンク 1 1 から加熱器 1 4 に液が送られ、送液ポンプ 2 3 の駆動により水タンク 2 1 または原料タンク 2 2 から加熱器 2 4 に液が送られる。

加熱器 2 4 では、原料スラリーを予備的に加熱することができる。予備加熱の
5 温度は、好ましくは 1 0 0 °C ~ 3 3 0 °C であり、より好ましくは 1 5 0 °C ~ 3 0 0 °C である。第二の発明においては、第一材料および第二材料を含有する混合物を予備的に加熱することが好ましい。この場合、第二材料が酸素を有する材料であることがより好ましい。第一材料と、酸素を有する材料である第二材料とを含有する混合物を予備的に加熱することにより、得られる電極触媒の前駆体の M-
10 O-C 結合強度をより大きくすることができる。それゆえ、さらにより高活性な電極触媒が得られる。この混合物の予備加熱により、混合物の水熱反応が部分的に行われてもよい。

加熱器 1 4 と加熱器 2 4 に送られたそれぞれの液は、混合部 3 0 で混合され、主に反応器 4 0 内で水熱反応する。図 2 は、反応器の概要を示す図である。反応
15 器 4 0 内には、内部配管 4 1 とその配管を加熱する加熱器 4 4 があり、内部配管 4 1 は外部の配管に接続されている。水熱反応後、生成したスラリーは、冷却器 5 1 により冷却され、背圧弁 5 3 を通過して、回収容器 6 0 で回収される。

図 1 において、弁 1 1 0 と、弁 2 1 0 (または弁 2 2 0) とを開け、送液ポンプ 1 3, 2 3 を動かし、さらに、背圧弁 5 3 を開閉することにより、これら送液
20 ポンプ 1 3, 2 3 から背圧弁 5 3 までの配管内の圧力を調節することができる。また加熱器 1 4, 2 4 および反応器 4 0 内の加熱器 4 4 の温度を調節することにより、超臨界状態または亜臨界状態の水を得ることができる。

より具体的には、送液ポンプ 1 3, 2 3 を駆動させ、背圧弁 5 3 を用いて配管内の圧力を適宜調節して、加熱器 1 4, 2 4 および反応器 4 0 内の加熱器 4 4 の
25 温度を適宜調節して、反応器内の水を超臨界状態または亜臨界状態になるように調整する。原料タンク 2 2 から原料スラリーを送ると、混合部 3 0 以降の配管内で水熱反応が行われ、水熱反応物が生成し、生成したスラリーを回収容器 6 0 で回収することができる。また、原料スラリーを原料タンク 2 2 から送る前後に、水タンク 2 1 から水を送り、配管の予備加熱、配管の洗浄などを行うことも可能

である。水熱反応後、生成したスラリーについて、フィルター52を用いて、粗大粒子の除去を行うことなどにより、スラリー中の粒子の粒度を調整してもよい。

- また、反応器40内の内部配管41の長さを調節することで、反応時間を調節することができる。内部配管41の形状として、例えば、ジグザグ状、らせん状
5 など、種々の形状を選択使用することにより、内部配管41の長さを調整することができる。

- 配管、内部配管の材質は、原料スラリーの種類や、水熱反応の温度、圧力などの条件に基づき、適切な材料を選択すればよいが、材料としては、例えばSUS
316などのステンレス鋼や、ハステロイ、インコネルなどのニッケル合金、あ
10 るいはチタン合金をあげることができる。通過する液の特性に応じて、金などの耐食性の高い材料で配管の内面の一部または全部をライニングしてもよい。

回収容器60で回収された水熱反応の生成スラリーについては、固液分離、洗浄、乾燥して、粉末状態で電極触媒の前駆体として用いてもよいし、スラリー状態で用いてもよい。

- 前記電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成することにより本発明
における電極触媒が得られる。焼成の雰囲気としては、電極触媒を効率的に合成
するために無酸素の雰囲気であることが好ましく、コストの観点から無酸素の雰
囲気は、窒素雰囲気であることが好ましい。この焼成の際に用いられる炉は、雰
囲気を制御することができる炉であればよく、例えば、管状電気炉、トンネル炉、
20 遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、ローラーハース炉、ロータリー炉などがあげられる。焼成は、回分式で行われてもよいし、連続式で行われてもよい。また電極触媒の前駆体を静置した状態で焼成する静止式で焼成してもよいし、電極触媒の前駆体を流動状態として焼成する流動式で焼成してもよい。

- 焼成温度は、1100℃以上であることが好ましい。焼成温度はより高いほう
25 が、得られる電極触媒の活性がより高くなり、得られる電極触媒の耐久性がより向上するため好ましい。また、得られる電極触媒の活性をより高める観点から、焼成温度は2000℃以下であることが好ましく、1500℃以下であることがより好ましい。

焼成の際の昇温速度は、実用的な範囲であれば特に限定されるものではなく、通常 $10^{\circ}\text{C}/\text{時間} \sim 600^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、好ましくは $50^{\circ}\text{C}/\text{時間} \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であり、このような昇温速度で、前記焼成温度まで昇温して、0.1時間～24時間、好ましくは1時間～12時間程度、焼成温度で保持して焼成を行えばよい。

- 5 本発明における電極触媒の炭素量としては、好ましくは15質量%以上80質量%以下、より好ましくは20質量%以上70質量%以下、さらにより好ましくは30質量%以上60質量%以下である。本発明において、炭素量としてはイグロス値を用い、具体的には、電極触媒をアルミナ坩堝にいれ、大気雰囲気中で 1000°C で3時間焼成を行ったときに、次の式により算出される炭素量の値を用いる。

$$\text{炭素量 (質量\%)} = (W_I - W_A) / W_I \times 100$$

(ここで、 W_I は焼成前の電極触媒質量、 W_A は焼成後の質量である。)

上述の本発明の方法により得られた電極触媒は、酸性電解液中で、高電位下においても使用することができ、高い活性を示すことのできる電極触媒である。

- 15 本発明において、電極触媒のBET比表面積は、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積をこのように設定することで、活性をより高めることができる。

- 本発明において、電極触媒の以下の式(1)により求めた炭素被覆率は、0.05以上0.5以下であることが好ましく、より好ましくは0.1以上0.3以下である。

$$\text{炭素被覆率} = \text{炭素量 (質量\%)} / \text{BET比表面積 (m}^2/\text{g)} \quad (1)$$

- 25 本発明において、電極反応を促進するために、電極触媒の仕事関数値は2 eV以上6 eV以下であることが好ましく、より好ましくは3 eV以上5 eV以下である。仕事関数値として、理研計器(株)製の光電子分光装置「AC-2」を用い、光量測定 500 nW 、測定エネルギー $4.2\text{ eV} \sim 6.2\text{ eV}$ の条件で測定し、電流検出時のエネルギー値を用いることができる。

また、本発明は、ジルコニウムおよび/またはチタンと酸素とを含む金属化合物から構成され、BET比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である

電極触媒であることが好ましい。該電極触媒を電気化学システムの電極触媒として用いることで、より大きな酸素還元電流を取り出すことが可能となる。また、ジルコニウムならびにチタンは、資源量が豊富でもあり、このことは、燃料電池または空気電池などの電気化学システムの普及もしくは大型化などに、有利にはたらく。

5 本発明の方法により得られる電極触媒の使用により、電極触媒を含有する電極触媒組成物を得ることもできる。電極触媒組成物は、通常、分散媒を有する。電極触媒組成物は、電極触媒を分散媒に分散させて得ることができる。分散媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパールなどの
10 アルコール類やイオン交換水などの水等があげられる。

分散の際には、分散剤を用いてもよい。分散剤としては、例えば硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸などの有機酸、オキシ塩化ジルコニウムなどの水溶性ジルコニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム、ポリカルボン酸ナトリウムなどの界面活性剤、エピカテキン、エピガロカ
15 テキン、エピガロカテキンガレードなどのカテキン類があげられる。

電極触媒組成物は、イオン交換樹脂を含有していてもよい。イオン交換樹脂を含有する場合は、電極触媒組成物は、燃料電池用として特に好適である。イオン交換樹脂としては、ナフィオン（デュポン社の登録商標）などのフッ素系イオン交換樹脂、スルホン化されたフェノールホルムアルデヒド樹脂などの炭化水素系
20 イオン交換樹脂などのカチオン交換樹脂があげられる。

電極触媒組成物は、さらに導電性材料を含有してもよい。導電性材料としては上述のものがあげられる。また、電極触媒組成物は、Pt、Ru等の貴金属や、Ni、Fe、Co等の遷移金属を含有することもできる。これらの貴金属、遷移金属を含有する場合には、その含有割合は、微量（例えば、電極触媒100質量部に対して、0.1質量部～10質量部程度）であることが好ましい。

25 本発明において、電極触媒は、電気化学システムに用いることができ、好ましくは燃料電池用の電極触媒として、より好ましくは固体高分子形燃料電池用の電極触媒として、よりさらに好ましくは固体高分子形燃料電池のカソード部の電極触媒として用いることができる。

本発明における電極触媒は、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して 0.4 V 以上の電位で好適に使用することができ、かつ比較的高活性であるために、例えば電気化学システムにおいて、電極に担持され、酸素を還元するために用いられる酸素還元触媒として有用である。酸素還元触媒として用いる場合の電位の好適な上限は、電極触媒の安定性にもより、酸素発生する電位である 1.6 V 程度まで使用可能である。1.6 V を越えると、酸素発生と同時に電極触媒が表面から除々に酸化されて、電極触媒が完全に酸化物になって、失活してしまうこともある。電位が 0.4 V 未満では、電極触媒の安定性という観点では好適とはいえるものの、酸素還元触媒という観点からは有用性に乏しいこともある。

10 電極触媒組成物は、カーボンクロス、カーボンペーパー等の電極に担持させて、酸性電解質中での水の電気分解、有機物の電気分解などに用いることもできる。また、固体高分子形燃料電池やリン酸形燃料電池等の燃料電池を構成する電極に担持させて用いることもできる。

15 実施例

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

なお、各実施例における評価方法は以下の通りである。

(1) B E T 比表面積 (m^2/g) は、窒素吸着法により求めた。

20 (2) 結晶構造は、粉末 X 線回折装置を用いて解析した。

(3) 炭素量としては、得られた電極触媒をアルミナ坩堝にいれ、箱型炉にて大気雰囲気中で 1000°C で 3 時間焼成したとき、次の式により算出される炭素量の値 (イグロス値) を用いた。

$$\text{炭素量 (質量\%)} = (W_I - W_A) / W_I \times 100$$

25 (ここで、 W_I は焼成前の電極触媒質量、 W_A は焼成後の質量である。)

製造例 1 : 第一材料 (Zr 含有化合物) の調製

水酸化ジルコニウム（第一稀元素製、R型水酸化ジルコニウム）を第一材料として用いた。この第一材料を、pHが10.5に調整されたNH₃水に、第一材料が1質量%となる濃度で分散させ、Zr含有化合物スラリーを得た。

5 実施例 1

〔電極触媒の製造〕

第一材料のスラリーとして、製造例1により得られたZr含有化合物スラリーを用いた。第二材料として、グルコース（和光純薬製）を用いた。Zr含有化合物スラリー350gにグルコース5.3gを添加して得られた混合物を、図1で示すことができる流通反応装置の原料タンク22に入れた。水タンク11に水を入れ、送液ポンプ13、23を駆動させて、弁110、220を開けて、原料スラリーと水の送液を開始した。ここで、送液ポンプ13における液の流速を8mL/分に、送液ポンプ23における液の流速を3.4mL/分に調節した。配管内圧力を30MPaに調節した。この圧力は亜臨界条件である。加熱器14を400℃に、加熱器24を250℃に、反応器40内の加熱器44の温度を350℃に調節して、水熱反応を行い、回収容器60にて、生成スラリーを回収した。回収した生成スラリーを、遠心分離により、固液分離し、得られた沈殿物を60℃で3時間以上乾燥して、乾燥物を得た。前記遠心分離には遠心分離装置（株式会社久保田製作所製、型番Model 9912）を用い、生成スラリーの遠心分離を3000rpmで10分間行った。該乾燥物100mgに、第三材料として、ケッチェンブラック（ライオン（株）製、EC300J）35.2mgを乳鉢を用いて2分間混合し、得られた混合前駆体をアルミナ製ボートに入れ、内容積13.4Lの管状型電気炉〔（株）モトヤマ製〕中で、窒素ガスを1.5L/分の流量で流通させながら、昇温速度300℃/時間で室温（約25℃）から1000℃まで昇温し、1000℃で1時間保持することにより該前駆体を焼成して、電極触媒1を得た。得られた電極触媒1のBET比表面積は297m²/g、炭素量は40.9質量%、結晶形は正方晶系と単斜晶系の混相であった。

〔電気化学システムでの評価〕

電極触媒 1 を 0.02 g 秤量し、純水 5 mL とイソプロピルアルコール 5 mL の混合溶媒に添加し、これに超音波を照射して懸濁液とした。この懸濁液 20 μ L をグラッシーカーボン電極 [6 mm 径、電極面積は 28.3 mm²] に塗布し、乾燥して、その上に「ナフィオン（登録商標）」[デュポン社製、固形分濃度 5 質量%の十倍希釈サンプル] を 13 μ L 塗布し、乾燥した後、さらに真空乾燥機にて 1 時間処理をすることで電極触媒 1 をグラッシーカーボン電極上に担持させた修飾電極を得た。この修飾電極を濃度 0.1 mol/L の硫酸水溶液中に浸漬し、室温、大気圧下、酸素雰囲気および窒素雰囲気において、銀塩化銀電極電位に対して -0.25 ~ 0.75 V（可逆水素電極電位換算 0.025 ~ 1.025 V）の走査範囲で、50 mV/s の走査速度で電位をサイクルした。サイクルごとの各電位における電流値を比較し、電極安定性を確認したところ、走査電位範囲内で電流値の変動はなく、サイクルごとの各電位における電流値は安定していた。また、可逆水素電極電位に対して 0.6 V の電位での酸素雰囲気と窒素雰囲気の電流値を比較することにより、酸素還元電流を求めたところ、酸素還元電流は、電極の単位面積当たりで 1302 μ A/cm² であった。得られた電極触媒は、比較例 1 で得られた電極触媒に比べて、耐久性も高い。

実施例 2

〔電極触媒の製造〕

実施例 1 の焼成温度を 1100 °C で行った以外、実施例 1 と同様にしておこなうことで電極触媒 2 を得た。得られた電極触媒 2 の BET 比表面積は 219 m²/g、炭素量は 35.5 質量%、結晶形は正方晶系と単斜晶系の混相であった。

〔電気化学システムでの評価〕

電極触媒 1 に代えて、電極触媒 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電気化学システムでの評価を行ったところ、走査電位範囲内で電流値の変動はなく、サイクルごとの各電位における電流値は安定していた。また、可逆水素電極電位に対して 0.6 V の電位での酸素雰囲気と窒素雰囲気の電流値を比較することにより、酸素還元電流を求めたところ、酸素還元電流は、電極の単位面積当たりで

$1060 \mu A/cm^2$ であった。得られた電極触媒は、比較例 1 で得られた電極触媒に比べて、耐久性も高い。

比較例 1

5 [電極触媒の調製]

実施例 1 の焼成温度を $800^\circ C$ で行った以外、実施例 1 と同様にしておこなうことで電極触媒 3 を得た。得られた電極触媒 2 の B E T 比表面積は $247 m^2/g$ 、炭素量は 42.7 質量%、結晶形は正方晶系と単斜晶系の混相であり、ほぼ正方晶であった。

10 [電気化学システムでの評価]

電極触媒 1 に代えて、電極触媒 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電気化学システムでの評価を行ったところ、走査電位範囲内で電流値の変動はなく、サイクルごとの各電位における電流値は安定していた。また、可逆水素電極電位に対して $0.6 V$ の電位での酸素雰囲気と窒素雰囲気の電流値を比較することに

15 より、酸素還元電流を求めたところ、酸素還元電流は、電極の単位面積当たりで $501 \mu A/cm^2$ であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸性電解質中で高電位下においても使用することができ、高い活性を示す電極触媒を得ることができる。しかも、比較的安価で資源量も比較的多い材料を用いて電極触媒を得ることができ、本発明は工業的に極めて有用である。

請求の範囲

請求項 1

- 5 以下の第一材料および以下の第二材料を含有する混合物を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1種以上の

- 10 金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、

第二材料は、炭素材料前駆体であり、

第三材料は、導電性材料である。

15 請求項 2

以下の第一材料および以下の第二材料を含有する混合物を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

- 20 第一材料は、4A族元素および5A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、

第二材料は、炭素材料前駆体であり、

第三材料は、導電性材料である。

25

請求項 3

以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料と混合して得ら

れる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

- 第一材料は、4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1種以上の金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
- 5 第二材料は、炭素材料前駆体であり、
- 第三材料は、導電性材料である。

請求項 4

- 10 以下の第一材料を超臨界状態または亜臨界状態の水の存在下において連続的に水熱反応させて得られる反応物を、以下の第二材料および以下の第三材料と混合して得られる電極触媒の前駆体を、1000℃以上の温度で焼成する工程を含む電極触媒の製造方法：

- 第一材料は、4 A族元素および5 A族元素からなる群より選択される1種以上の
- 15 金属元素と、水素、窒素、塩素、炭素、硼素、硫黄および酸素からなる群より選択される1種以上の非金属元素とで構成される金属化合物であり、
- 第二材料は、炭素材料前駆体であり、
- 第三材料は、導電性材料である。

20 請求項 5

第一材料における前記金属元素が、ZrまたはTiである請求項1～4のいずれかに記載の方法。

請求項 6

- 25 前記焼成の雰囲気が無酸素の雰囲気である請求項1～5のいずれかに記載の方法。

請求項 7

請求項1～6のいずれかに記載の方法により得られる電極触媒。

請求項 8

請求項 7 に記載の電極触媒を含有する電極触媒組成物。

図 1

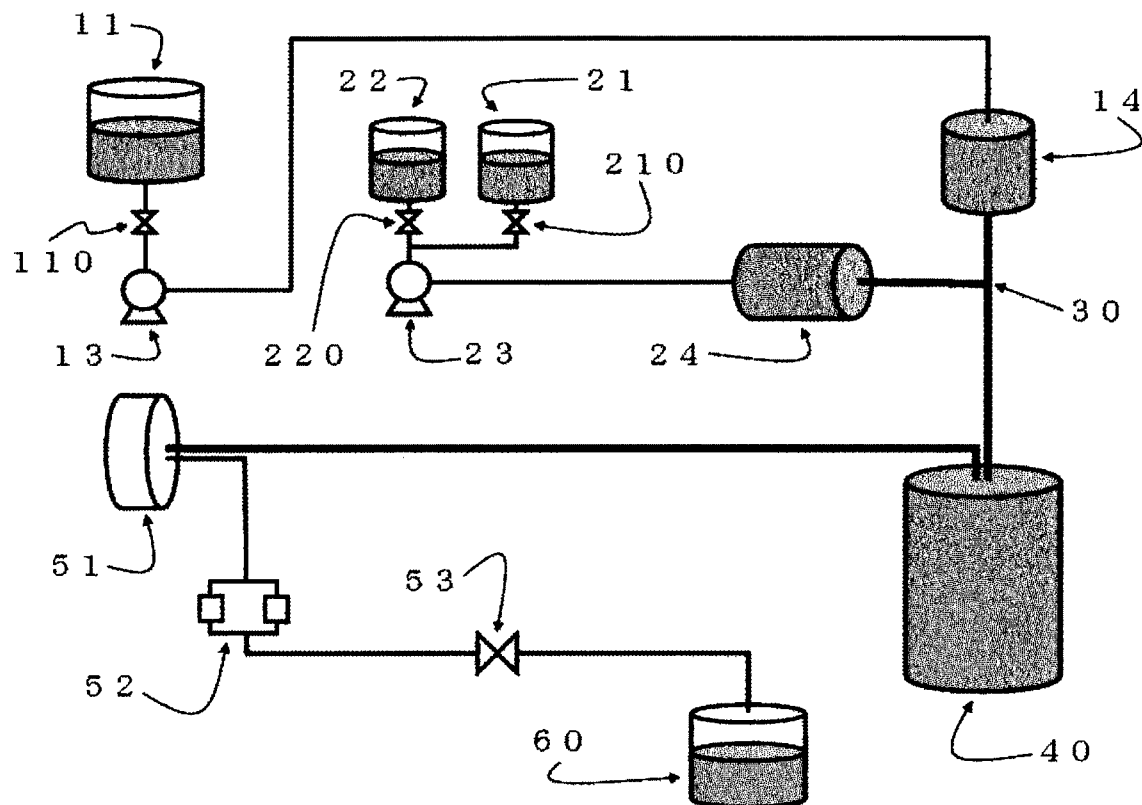
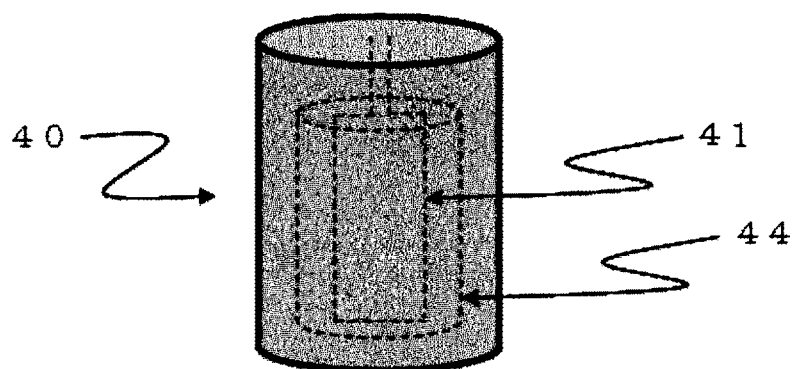


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/10(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, 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)

B01J21/06, B01J37/08, B01J37/10, H01M4/90, H01M4/88, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-298602 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2009-082910 A (Toyota Motor Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings & JP 2009-149511 A & US 2010/0213420 A1 & EP 2198961 A1 & WO 2009/035163 A1 & CA 2698823 A1 & KR 10-2010-0051877 A & CN 101801526 A	1-8
A	JP 2006-313738 A (Toray Industries, Inc.), 16 November 2006 (16.11.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

☒ 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
24 October, 2011 (24.10.11)

Date of mailing of the international search report
08 November, 2011 (08.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068012

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 2009-255053 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text & US 2011/0015058 A1 & EP 2258472 A1 & WO 2009/116369 A1 & KR 10-2010-0139026 A & CN 101977681 A	1-8
P,A	WO 2010/110469 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text; all drawings & JP 2010-227843 A	1-8
P,A	WO 2010/150793 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/10(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, 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. B01J21/06, B01J37/08, B01J37/10, H01M4/90, H01M4/88, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

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
A	JP 2009-298602 A (住友化学株式会社) 2009.12.24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-082910 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.04.23, 全文、全図 & JP 2009-149511 A & US 2010/0213420 A1 & EP 2198961 A1 & WO 2009/035163 A1 & CA 2698823 A1 & KR 10-2010-0051877 A & CN 101801526 A	1-8

☒ 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

2 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 1 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	JP 2006-313738 A (東レ株式会社) 2006.11.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-255053 A (住友化学株式会社) 2009.11.05, 全文 & US 2011/0015058 A1 & EP 2258472 A1 & WO 2009/116369 A1 & KR 10-2010-0139026 A & CN 101977681 A	1-8
P, A	WO 2010/110469 A1 (住友化学株式会社) 2010.09.30, 全文、全図 & JP 2010-227843 A	1-8
P, A	WO 2010/150793 A1 (住友化学株式会社) 2010.12.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8