

(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
2011 年 5 月 26 日(26.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/061941 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/42 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006781
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 18 日(18.11.2010)
- (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 2009-263305 2009 年 11 月 18 日(18.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 村上 泰 (MURAKAMI, Yasushi) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 清水 航

(SHIMIZU, Wataru) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 岡田 一良 (OKADA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 長谷川 洋 (HASEGAWA, Hiroshi); 〒2310002 神奈川県横浜市中区海岸通三丁目 9 番地横浜郵船ビル 2 階長谷川国際特許事務所内 Kanagawa (JP).

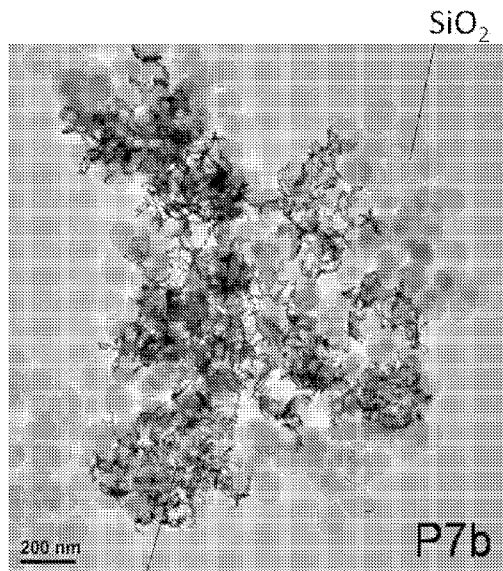
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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.

[続葉有]

(54) Title: (METAL OXIDE)-PLATINUM COMPOSITE CATALYST, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 金属酸化物白金複合触媒およびその製造方法

[図14]



Pt (黒い部分)

AA

AA Pt (BLACK PARTS)

(57) Abstract: Disclosed is a catalyst which does not undergo the oxidative corrosion of a carrier contained therein and exhibits a high catalytic activity. Specifically disclosed is a (metal oxide)-platinum composite catalyst comprising 5 to 95 parts by weight of a metal oxide and 95 to 5 parts by weight of platinum as a remainder, wherein platinum is so arranged as to juncturally cover a part of the surface of each particle of the metal oxide dendritically or lamellarly and has a crystallite diameter of 10 nm or more.

(57) 要約: 【課題】担体の酸化腐食を生じず、かつ高い触媒活性を実現する。
【解決手段】本発明は、金属酸化物 5 ~ 95 重量部と、残部として白金 95 ~ 5 重量部とを含み、白金は、金属酸化物の粒子表面の一部を樹状または薄板状に接続して覆う形態を有し、白金の結晶子径は、10 nm 以上の金属酸化物白金複合触媒である。

WO 2011/061941 A1



(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 (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

発明の名称： 金属酸化物白金複合触媒およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ等の金属酸化物の表面に白金触媒を担持させた金属酸化物白金複合触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 白金は、その加工性、耐熱性、耐酸化性、耐食性や電気化学特性から、装飾品だけでなく、回路接点材料、排ガス浄化用触媒、燃料電池電極用触媒、ガス改質用触媒、光触媒、太陽電池等の多種の工業用材料に利用されている。例えば、触媒として用いられる際、白金は、その目的に応じた支持体に、粒子状に担持される。また、白金は、高価な貴金属であるため、例えば触媒として利用効率を上げるべく直径1～10nm程度のナノ粒子の形態で用いて、活性な表面積を増加することが試みられ、担体に関しても高比表面積であることが望まれている。

[0003] このように、白金ナノ粒子は各種担体に担持させて用いられ、用いる担体や担持手法によって、白金触媒の有用性は大きく変わる。例えば、燃料電池用の触媒では、担体は、集電能が高く比表面積の大きい炭素粒子を用いるのが一般的であり、ナノ粒子化した白金を高分散で担持させた電極材料が用いられている。また、光触媒においても、チタニア上に白金を担持することで、触媒活性の向上が認められている。

[0004] しかし、例えば、炭素担体は、長期の稼動、電池の負荷変動や起動停止による電圧の繰り返しの振幅により、酸化腐食する。加えて、高分散に担持した白金ナノ粒子は、凝集の繰り返しにより、その形態を肥大化させて、活性表面積の縮小化および初期効率の大幅な低下を引き起こす。そのため、例えば、耐食性の金属酸化物であるチタニア、アルミナ（特許文献1を参照）、シリカ（特許文献2を参照）あるいはタングステン（特許文献3を参照）のナノ粒子を炭素に複合化して担体として用いる手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2008-181696
特許文献2：特開2004-363056
特許文献3：特開2005-174869

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記の従来技術で担体に用いられる材料は炭素であるため、カーボンフリーを実現できておらず、炭素担体に担持されている酸化物粒子は、担体の酸化腐食を抑制するに留まっている。炭素担体に替えて金属酸化物の担体を用いると、金属酸化物担体自体は導電性が低いので、その表面に白金粒子が単に分散している状態では、白金の触媒としての機能を発揮させることができない。
- [0007] 本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、担体の酸化腐食を生じず、かつ高い触媒活性を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記目的を達成するために、本発明者らが鋭意努力した結果、腐食耐性の極めて高いシリカ等の金属酸化物のナノ粒子に白金塩を付け、白金粒子の担持法として一般的に行われている含浸法ではなく、新規のスプレー法を用いることにより、担体の酸化腐食を生じず、かつ高い触媒活性を有する金属酸化物白金複合触媒を製造することに成功した。具体的には、本発明は、以下の通りである。
- [0009] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒は、走査速度20～100mV/sec、走査範囲0.01～1.5V(vs. RHE)、窒素ガスで脱気した硫酸電解液中にて5～50サイクル安定化後のサイクリックボルタンメトリーにより評価されるサイクリックボルタモグラムにおいて、0～0.4V間のアノード電流、カソード電流の曲線に2本のピークを示す触媒である。

- [0010] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒は、走査速度 $5 \text{ mV} / \text{sec}$ 、走査範囲 $1.5 \sim 0.01 \text{ V (vs. RHE)}$ 、酸素ガスで飽和した硫酸電解液中にて、回転数 $500 \sim 3000 \text{ rpm}$ の条件下のリニアスイープボルタンメトリーにより評価した 0.85 V の時の活性白金表面積 (Electrochemical Surface Area; ECSA) 当たりの活性化支配電流値 (i_{k-s}) が $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上の触媒である。
- [0011] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒は、さらに、リニアスイープボルタンメトリーにより評価した 0.85 V の時の白金質量当たりの活性化支配電流値 (i_{k-mass}) が $40 \text{ A} / \text{g}$ 以上の触媒である。
- [0012] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒は、走査速度 $50 \text{ mV} / \text{sec}$ 、酸素飽和電解液中、 $0.6 \sim 1.4 \text{ V}$ の繰り返し電位走査による加速劣化試験において、 40 時間後の 0.85 V の時の白金質量当たりの活性化支配電流値 (i_{k-mass}) が初期値の 50% 以上の触媒である。
- [0013] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒の製造方法は、金属酸化物 $5 \sim 95$ 重量部と、残部となる白金 $95 \sim 5$ 重量部とを含むように、金属酸化物含有材料と白金塩とを混合して白金前駆体溶液を作製する白金前駆体溶液作製工程と、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱した基材に、白金前駆体溶液を噴霧する噴霧工程と、基材から金属酸化物と白金とを含む金属酸化物白金複合物を回収する回収工程と、回収した金属酸化物白金複合物を還元雰囲気下にて、噴霧工程時の基材の温度以上 300°C 以下の温度にて焼成する焼成工程とを含む。
- [0014] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒の製造方法は、特に、金属含有材料をコロイダルシリカとする製造方法である。
- [0015] 本発明に係る金属酸化物白金複合触媒の製造方法は、特に、白金塩を塩化テトラアンミン白金 (II) 一水和物とする製造方法である。
- [0016] 上記の金属酸化物白金複合触媒は、酸素還元活性に優れており、その劣化耐性も非常に優れた材料であり、従来の含浸法で作製される触媒に比して、とりわけ、白金重量あたりの酸素還元活性が高い。特に、サイクリックボルタンメトリーにより得られる金属酸化物白金複合触媒のボルタモグラムは、

アノード、カソード電流共に $0 - 0.4 \text{ V (vs. RHE)}$ 間で特異な形状（2本のピークを有する形状）を示すような材料である。また、本発明の金属酸化物白金複合触媒の製造方法の噴霧工程により、白金触媒が金属酸化物表面において樹状または薄板状に接続した状態で分散した形態を実現でき、もって、白金触媒の利用率を高め、また、その回収率の向上、プロセスコストの低減をも実現できる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、担体の酸化腐食を生じず、かつ高い触媒活性を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は、白金単位質量当たりの活性化支配電流値 i_{k-mass} (A/g) および白金単位表面積当たりの活性化支配電流値 i_{k-s} (mA/cm^2) を算出する方法を説明するための図である。

[図2] 図2は、サイクリックボルタンメトリー (CV) における水素脱離波から白金の活性比表面積 (ECSA) を算出する方法を説明するための図である。

[図3] 図3は、実施例1の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV評価結果を示すグラフである。

[図4] 図4は、実施例1の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV評価結果を示すグラフである。

[図5] 図5は、図4に示すグラフの一部拡大図である。

[図6] 図6は、実施例2の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV評価結果を示すグラフである。

[図7] 図7は、実施例2の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV評価結果を示すグラフである。

[図8] 図8は、図7に示すグラフの一部拡大図である。

[図9] 図9は、実施例2の条件で作製した白金担持量50重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図10]図10は、実施例2の条件で作製した白金担持量75重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図11]図11は、実施例3の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV評価結果を示すグラフである。

[図12]図12は、実施例3の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV評価結果を示すグラフである。

[図13]図13は、図12に示すグラフの一部拡大図である。

[図14]図14は、実施例3の条件で作製した白金担持量50重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図15]図15は、実施例3の条件で作製した白金担持量50重量%の金属酸化物白金複合触媒の走査電子顕微鏡写真である。

[図16]図16は、実施例4の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV評価結果を示すグラフである。

[図17]図17は、実施例4の条件で作製した白金担持量20重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図18]図18は、実施例4の条件で作製した白金担持量30重量%の金属酸化物白金複合触媒の走査電子顕微鏡写真である。

[図19]図19は、平均粒径の異なるコロイダルシリカを用いた各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と活性比表面積との関係を示すグラフである。

[図20]図20は、平均粒径の異なるコロイダルシリカを用いた各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と i_{k-s} との関係を示すグラフである。

[図21]図21は、平均粒径の異なるコロイダルシリカを用いた各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と i_{k-mass} との関係を示すグラフである。

[図22]図22は、実施例5の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図23]図23は、実施例5の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図24]図24は、実施例6の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のC

V波形を示すグラフである。

[図25]図25は、実施例6の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図26]図26は、実施例7の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図27]図27は、実施例7の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図28]図28は、実施例8の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図29]図29は、実施例8の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図30]図30は、実施例9の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図31]図31は、実施例9の条件で作製した各金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図32]図32は、各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と活性比表面積との関係を示すグラフである。

[図33]図33は、各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と i_{k-s} との関係との関係を示すグラフである。

[図34]図34は、平均粒径の異なる各金属酸化物白金複合触媒を用いた各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量と i_{k-mass} との関係を示すグラフである。

[図35]図35は、実施例5の条件で作製した白金担持量75重量%のセリア白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図36]図36は、実施例9の条件で作製した白金担持量75重量%の酸化スズ白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図37]図37は、実施例6の条件で作製した白金担持量40重量%のジルコニア白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図38] 図38は、市販のPt/C触媒の低倍率の走査型顕微鏡写真である。

[図39] 図39は、市販のPt/C触媒の高倍率の走査型顕微鏡写真である。

[図40] 図40は、市販のPtCo/C触媒の低倍率の走査型顕微鏡写真である。

[図41] 図41は、市販のPtCo/C触媒の高倍率の走査型顕微鏡写真である。

[図42] 図42は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20および市販のPt/C触媒の各X線回折チャートである。

[図43] 図43は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒および市販のPtCo/C触媒の各劣化試験前におけるCV評価結果を示すグラフである。

[図44] 図44は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の各劣化試験の結果を示すCVチャートである。

[図45] 図45は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の各劣化試験の結果を示すLSVチャートである。

[図46] 図46は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の劣化サイクルの時間と白金の単位質量当たりの i_{k-mass} (A/g) との関係を示すグラフである。

[図47] 図47は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の劣化サイクルの時間と i_{k-mass} (A/g) の変化との関係を示すグラフである。

[図48] 図48は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の試験1による試験時間と白金の活性比表面積 (ECSA) との関係を示すグラフである。

[図49] 図49は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の試験1による試験時間とE

C S A の変化率との関係を示すグラフである。

[図50] 図50は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による各劣化試験の結果を示すC Vチャートである。

[図51] 図51は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による各劣化試験の結果を示すL S Vチャートである。

[図52] 図52は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による試験時間と $i_{k-m a s s} (A / g)$ との関係を示すグラフである。

[図53] 図53は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による試験時間と $i_{k-m a s s} (A / g)$ の変化との関係を示すグラフである。

[図54] 図54は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による試験時間とE C S A との関係を示すグラフである。

[図55] 図55は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験2による試験時間とE C S A の変化率との関係を示すグラフである。

[図56] 図56は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ の試験3による劣化試験において、各種保持電位での時間の推移による $i_{k-m a s s} (A / g)$ の変化を示すグラフである。

[図57] 図57は、市販の $P t / C$ 触媒の試験3による劣化試験において、各種保持電位での時間の推移による $i_{k-m a s s} (A / g)$ の変化を示すグラフである。

[図58] 図58は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ および市販の $P t / C$ 触媒の試験3による各劣化試験の結果を示すC Vチャートである。

[図59] 図59は、 $P t 50 w t \% / P L - 7$ の試験3による各劣化試験の結果を示すL S Vチャートである。

[図60] 図60は、図59のチャートの丸印近傍を拡大して示すL S Vチャートである。

[図61] 図61は、市販の $P t / C$ 触媒の試験3による各劣化試験の結果を示すL S Vチャートである。

[図62]図62は、図61のチャートの丸印近傍を拡大して示すLSVチャートである。

[図63]図63は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販のPt / C触媒の試験3による保持電位と i_{k-mass} (A / g) との関係を示すグラフである。

[図64]図64は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販のPt / C触媒の試験3による保持電位と i_{k-mass} (A / g) の変化率との関係を示すグラフである。

[図65]図65は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販のPt / C触媒の試験3による保持電位と ECSA との関係を示すグラフである。

[図66]図66は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販のPt / C触媒の試験3による保持電位と ECSA の変化率との関係を示すグラフである。

[図67]図67は、実施例13の各金属化合物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図68]図68は、実施例14の各金属化合物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図69]図69は、実施例15の各金属化合物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図70]図70は、実施例13～15の各金属化合物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図71]図71は、実施例13～15の各金属化合物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである。

[図72]図72は、実施例16の各金属化合物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図73]図73は、実施例16の各金属化合物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである

[図74]図74は、実施例17の各金属化合物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図75]図75は、実施例17の各金属化合物白金複合触媒のLSV波形を示

すグラフである

[図76]図76は、実施例18の各金属化合物白金複合触媒のCV波形を示すグラフである。

[図77]図77は、実施例18の各金属化合物白金複合触媒のLSV波形を示すグラフである

[図78]図78は、実施例19の白金複合触媒についてのCV波形を示すグラフである

[図79]図79は、実施例19の金属酸化物白金複合触媒についての回転電極で、回転数に応じて測定された電流値を示すグラフである。

[図80]図80は、実施例20の金属酸化物白金複合触媒についてのCV波形を示すグラフである

[図81]図81は、実施例20の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてリング電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図82]図82は、実施例20の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてディスク電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図83]図83は、比較例4の金属酸化物白金複合触媒回転電極で測定した場合に、担持している白金量に対して、電圧に応じてリング電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図84]図84は、実施例20の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、担持している白金量に対して、電圧に応じてリング電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図85]図85は、実施例21の金属酸化物白金複合触媒についてのCV波形を示すグラフである

[図86]図86は、実施例21の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてリング電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図87] 図 8 7 は、実施例 2 1 の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてディスク電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図88] 図 8 8 は、実施例 2 2 の金属酸化物白金複合触媒についての C V 波形を示すグラフである

[図89] 図 8 9 は、実施例 2 2 の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてリング電極にて測定された電流値を示すグラフである。

[図90] 図 9 0 は、実施例 2 2 の金属酸化物白金複合触媒を回転電極で測定した場合に、電圧に応じてディスク電極にて測定された電流値を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 次に、本発明の金属酸化物白金複合触媒およびその製造方法の各実施の形態について説明する。

[0020] 1. 金属酸化物白金複合触媒

1. 1 材料

金属酸化物白金複合触媒は、金属酸化物の表面に白金粒子が担持された形態を有する触媒である。金属酸化物の形態は、好適には、平均粒子径 1 ~ 1 0 0 0 nm の粒状物である。特に、その平均粒子径は、1 0 ~ 5 0 0 nm の範囲が好ましく、さらには 2 0 ~ 3 0 0 nm が好ましい。金属酸化物の平均粒子径が大きいほど、触媒の酸素還元活性が高い傾向がある。ここで、金属酸化物の「平均粒子径」は、透過型電子顕微鏡で観察された像から計測した粒子直径（約 5 0 0 個）の平均値を意味する。

[0021] 白金は、好適には、活性比表面積 $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の樹状物である。ここで、白金の「活性比表面積（ECSA）」は、後述する図 2 に基づいて算出される値を意味する。白金は、 $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性比表面積を有し、かつ結晶性が高いのが好ましい。白金の結晶子の大きさは、好適には、1 0 nm 以上であり、さらに 1 5 ~ 3 0 nm、特に 1 9 ~ 2 2 nm であるのが好ましい

。

[0022] 金属酸化物白金複合触媒は、金属酸化物粒子と白金粒子とを混合して製造することもできるが、好適には、金属酸化物を含むゾル若しくはゲル等の金属酸化物含有材料、あるいは金属アルコキシドと、白金を含む化合物（例えば、白金塩）とを混合して乾燥、焼成して製造する。

[0023] 金属酸化物白金複合触媒中に占める白金の重量は、5～95wt%の範囲であり、製造コストの面からは、できるだけ少ないほうが好ましい。ただし、白金の担持量は、その触媒としての酸素還元活性が高いこと、白金同士が接触してネットワークを形成することも要件とするため、白金担持量は、これら要件を満たした上でできるだけ少ないのが好ましい。白金同士が接触してネットワークを形成するためには、白金が針状、網状、樹状または薄板状に接続した状態で分散した形態を実現するのが好ましい。また、金属酸化物の平均粒子径が大きいほど、白金の担持量が少量であっても、触媒として高い酸素還元活性を有する傾向がある。

[0024] 1. 2 酸素還元活性能

酸素還元反応とは、 $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O$ で示される反応であり、この反応が遅いことにより活性化過電圧を生じているとされる。したがって、酸素還元反応に対する活性能に優れている電極材料を用いれば、活性化過電圧が小さくなる。この実施の形態では、ポテンシostat、回転ディスク電極、三極式セルを用いて、測定温度を40～70℃の範囲内の所定温度（例えば、60℃）とし、電解液に硫酸水溶液を用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）およびニアスweepボルタンメトリー（LSV）を測定することにより、複合触媒の酸素還元活性を調べる。なお、作用極、参照極および対極には、それぞれ、触媒担持グラッシーカーボン、標準水素電極および白金メッシュを用いるのが好ましい。

[0025] CVの測定条件は、例えば、走査速度20～100mV/sec、走査範囲0.01～1.5V（vs. RHE）、窒素ガスで脱気した硫酸電解液中にて5～50サイクル安定化後とするのが好ましい。また、LSVの測定条

件は、例えば、走査速度 $3 \sim 8 \text{ mV} / \text{sec}$ 、走査範囲 $1.5 \sim 0.01 \text{ V}$ (vs. RHE)、酸素ガスで飽和した硫酸電解液中にて、回転数 $200 \sim 5000 \text{ rpm}$ の範囲内の所定回転数にて $3 \sim 10$ 点測定とするのが好ましい。なお、硫酸電解液に限らず、他の酸（塩酸等）を用いた電解液を使用しても良い。

[0026] この実施の形態に係る好適な金属酸化物白金複合触媒は、走査速度 $20 \sim 100 \text{ mV} / \text{sec}$ 、走査範囲 $0.01 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. RHE)、窒素ガスで脱気した硫酸電解液中にて $5 \sim 50$ サイクル安定化後の CV により評価されるサイクリックボルタモグラムにおいて、 $0 \sim 0.4 \text{ V}$ 間のアノード電流、カソード電流の曲線に 2 本のピークを示す。

[0027] 金属酸化物白金複合触媒の酸素還元活性は、図 1 に示す方法にて、白金単位質量当たりの活性化支配電流値 $i_{k-\text{mass}}$ (A / g) および白金単位表面積当たりの活性化支配電流値 i_{k-s} (mA / cm^2) を算出する。具体的な算出方法は、次の通りである。

[0028] まず、LSV の測定（電圧： 0.85 V ）における複数の回転数の条件で得られた電流値 (i) を求める。次に、横軸 (X 軸) に $\omega^{1/2}$ を、縦軸 (Y 軸) に i^{-1} をそれぞれとった $\omega^{1/2} - i^{-1}$ 座標系に、回転数から換算した回転速度 (ω 、単位： rad / sec) の $1/2$ 乗の値と電流値 (i 、単位： A) の逆数の座標をプロットして、最近似直線を引く (Koutecky-Levich プロット)。この結果、 $1/i = 1/i_k + 1/0.620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{1/2}$ という式を作成することができる。ここで、 n ：反応電子数、 F ：ファラデー定数 9.65×10^4 (C / mol)、 A ：電極の表面積 (cm^2)、 C ：活量 (mol / cm^3)、 D ：拡散係数 (cm^2 / sec)、 ν ：溶液の動粘度 (cm^2 / sec)、 ω ：回転速度 (rad / sec) である。

[0029] 次に、上記式で特定される直線を外挿して Y 軸切片の値から、 i_k を求める。この i_k を白金担持量 (g) で除した値が白金単位質量当たりの活性化支配電流値 $i_{k-\text{mass}}$ (A / g) である。また、 i_k を白金の活性比表面積 (cm^2

／g) で除した値が白金単位表面積当たりの活性化支配電流値 i_{k-s} (mA/cm^2) である。 i_{k-mass} (A/g) および i_{k-s} (mA/cm^2) が大きいほど、触媒の酸素還元活性が高い。

[0030] この実施の形態に係る好適な金属酸化物白金複合触媒は、走査速度 $5 \text{ mV}/\text{sec}$ 、走査範囲 $1.5 \sim 0.01 \text{ V}$ (vs. RHE)、酸素ガスで飽和した硫酸電解液中にて、回転数 $500 \sim 3000 \text{ rpm}$ の条件下の LSV により評価した 0.85 V の時の白金表面積当たりの活性化支配電流値が $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上である。さらに好ましい金属酸化物白金複合触媒は、上記と同条件の LSV により評価した 0.85 V の時の白金質量当たりの活性化支配電流値が $40 \text{ A}/\text{g}$ 以上である。

[0031] また、起動停止を想定し、次のようないくつかの劣化試験（加速劣化試験）で金属酸化物白金触媒を評価するのが好ましい。一つは、走査速度： $20 \sim 100 \text{ mV}/\text{sec}$ 、雰囲気：酸素ガスで飽和した硫酸電解液中、走査範囲： $0.6 \sim 1.4 \text{ V}$ (vs. RHE) の繰り返し電位走査において、 $10 \sim 100$ 時間後に上記条件で CV、LSV の評価を行い、劣化を評価する方法である。また、触媒材料に関して、酸素ガスで飽和した硫酸電解液中において、試験電極を $1.2 \sim 1.8 \text{ V}$ (vs. RHE) の範囲から与えられる任意の電位に、 $0.5 \sim 3$ 時間の範囲の所定時間保持した後、上記 LSV の評価および CV の評価を行い、劣化（安定性）を評価する方法がある。触媒材料の電位安定性を確認するために、例えば保持電位は 1.3 V 、 1.4 V および 1.5 V のように、数点評価するのが好ましい。

[0032] この実施の形態に係る好適な金属酸化物白金複合触媒は、走査速度 $50 \text{ mV}/\text{sec}$ 、酸素飽和電解液中、走査範囲 $0.6 \sim 1.4 \text{ V}$ (vs. RHE) の繰り返し電位走査において、 40 時間後の 0.85 V の時の白金質量当たりの活性化支配電流値が初期値の 50% 以上である。

[0033] 2. 金属酸化物白金複合触媒の製造方法

2.1 白金前駆体溶液作製工程

白金塩と、金属含有材料と、水および有機溶媒の少なくともいずれか一方

とを均一になるまで混合して白金前駆体溶液を作製する。混合の際に、超音波を用いた拡散処理を行うのが好ましい。白金塩と、金属含有材料とは、複合触媒中に占める白金の重量比率が5～95wt%となるように、より好ましくは、10～50wt%となるように、それらの割合を適宜変えることができる。白金塩としては、ヘキサクロロ白金酸、ジニトロジアンミン白金、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、ジニトロジアqua白金、テトラアンミン白金塩化物、塩化白金酸、塩化テトラアンミン白金（II）一水和物、ヘキサアンミン白金塩化物を適用でき、特に塩化テトラアンミン白金（II）一水和物を好適に用いることができる。この実施の形態では、各金属酸化物を蒸留水および有機溶媒の少なくとも1方またはそれらの混合溶液中に超音波をかけて分散し、そこに蒸留水および有機溶媒の少なくとも1方またはそれらの混合溶液中にて超音波分散させた白金前駆体溶液を加えた。

[0034] 金属酸化物の金属としては、Li, Al, Si, P, B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ru, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Ce等を挙げることができる。酸化物としては、例えば M_xO_z 、 $A_xM_yO_z$ 、 $M_x(DO_4)_y$ 、 $A_xM_y(DO_4)_z$ （M：金属元素、A：アルカリ金属又はランタノイド元素、D：Be, B, Si, P, Ge等）で表される酸化物であり、これらの固溶体とすることもできる。たとえば、金属酸化物として、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリアおよび酸化スズを好適に用いることができる。シリカとしては、特にコロイダルシリカを好適に用いることができる。チタニア、ジルコニア、セリアおよび酸化スズとしては、特に微粒子の分散液を好適に用いることができる。

[0035] 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、あるいはアセトン等のケトン類を用いることができる。その中でも特に、イソプロパノールを好適に用いることができる。蒸留水と有機溶媒とを混合する場合であって、金属酸化物にシリカを用いる際には、蒸留水：有機溶媒の比率を5：5若しくは、それより有機溶媒を多くする方が好ましい。また、金属酸化物にジルコニアまたはセリ

アを用いる際には、蒸留水：有機溶媒の比率を4：6程度にするのが好ましい。

[0036] 2. 2 噴霧工程

前記工程で作製した白金前駆体溶液を噴霧容器に入れて、60～200℃、好ましくは80～120℃に加熱した状態の基板上に噴霧することにより、粒状あるいは塊状の金属酸化物白金複合物を得ることができる。白金前駆体溶液は、基板上にて固化し、金属酸化物白金複合物となる。基板の加熱温度は、白金前駆体溶液を固化するに十分な温度であれば、上記温度範囲外であっても良い。たとえば、白金前駆体溶液作製工程にて得られた白金前駆体溶液を、ハンドスプレーにて表面温度105℃の部分へ吹き付けてもよい。

[0037] 2. 3 回収工程

次に、基板を室温まで冷却した後、基板上に堆積あるいは基板に堆積しなかった金属酸化物白金複合物を回収する。基板上から堆積物を剥がす際には、好適には、シリコン樹脂製スパチュラを用いることができる。

[0038] 2. 4 焼成工程

次に、回収した金属酸化物白金複合物を、還元雰囲気下にて、噴霧工程時の基板の温度より高く、300℃以下の温度で加熱する。還元ガスとして、窒素と水素の混合ガスを用いることができ、好ましくは、水素が10体積%含まれる水素／窒素混合ガスを用いる。焼成工程時の加熱温度は、金属酸化物白金複合触媒として触媒能を持つ状態になれば、上記温度範囲外であっても良い。焼成温度としては、白金の結晶度が多く、かつ微細な粒子形態を保持できる温度を選択するのが好ましい。本実施例では、得られた粉末を2時間の間、10%の水素および90%の窒素雰囲気下、200℃にて焼成した。

実施例

[0039] 1. 金属酸化物白金複合触媒の製造方法

金属酸化物白金複合触媒は、以下の条件により製造した。

[0040] 1. 1 原料

白金の原料となる白金塩には、田中貴金属工業株式会社製の塩化テトラアンミン白金（ I I ）一水和物を用いた。金属酸化物としてのシリカ含有材料には、扶桑化学株式会社製のコロイダルシリカ（品番：PL-1、PL-3、PL-7およびPL-20）を用いた。PL-1は、平均粒子径：15 nm、比重：1.07、シリカ含有率：12重量%のコロイダルシリカである。PL-3は、平均粒子径：35 nm、比重：1.12、シリカ含有率：20重量%のコロイダルシリカである。PL-7は、平均粒子径：75 nm、比重：1.14、シリカ含有率：23重量%のコロイダルシリカである。PL-20は、平均粒子径：220 nm、比重：1.12、シリカ含有率：20重量%のコロイダルシリカである。金属酸化物としてのセリア（酸化セリウム、 CeO_2 ）材料には、ビックケミー・ジャパン株式会社製のセリア分散水溶液（品番：BYK-3810、平均粒子径：10 nm、比重：1.21、セリアの含有率：17.5 wt%）を用いた。金属酸化物としてのジルコニア（酸化ジルコニウム、 ZrO_2 ）は、シグマアルドリッチジャパン株式会社製のジルコニア分散水溶液（平均粒子径：100 nm以下、ジルコニアの含有率：10 wt%）を用いた。金属酸化物としてのチタニア（酸化チタン、 TiO_2 ）は、石原産業株式会社製のチタニア分散水溶液（品番：STS-02、平均粒子径：7 nm、チタニアの含有率35.56 wt%）と、シグマアルドリッチジャパン株式会社製のチタニア分散水溶液（品番：643017、平均粒子径：75 nm以下、チタニアの含有率：35 wt%）とをそれぞれ用いた。金属酸化物としての酸化スズ（ SnO_2 ）は、三菱マテリアル株式会社製の酸化スズ分散水溶液（品番：TDL-S、粒子径50~85 nm、比重1.16、酸化スズの含有率18 wt%）を用いた。

[0041] アルコールとして、エタノール（Ethanol：EtOH）には、和光純薬工業株式会社製のものを用いた。イソプロパノール（isopropyl alcohol：IPA）には和光純薬工業株式会社製のものを用いた。イソブタノール（isobutanol：IBA）には、和光純薬工業株式会社製のものを用いた。

[0042] 1. 2 白金前駆体溶液作製工程

塩化テトラアンミン白金（I I）一水和物 0. 232 g、金属酸化物 0. 0258～0. 928 g、蒸留水 2. 5 ml およびアルコールとして EtOH 2. 5 ml を混合し、超音波拡散処理を行い、白金前駆体溶液を作製した。なお、コロイダルシリカに PL-20 を用い、かつ Pt 10 重量%になる条件では、EtOH の添加量を 0. 37 ml、蒸留水の添加量を 0. 13 ml とした。

[0043] 1. 3 噴霧工程

前記の白金前駆体溶液を、ハーダー&ステンベック社製の噴霧容器（コーニ HA2400）に入れて、100℃に加熱した状態のガラス基板上に噴霧した。

[0044] 1. 4 回収工程

次に、基板を室温まで冷却した後、基板から金属酸化物白金複合物を回収した。

[0045] 1. 5 焼成工程

次に、回収した金属酸化物白金複合物を、10%水素／窒素雰囲気下にて 200℃に加熱した。加熱時間は2時間とした。

[0046] 2. 評価方法

金属酸化物白金複合触媒の酸素還元活性は、サイクリックボルタンメトリー（「CV」と称する）およびリニアスイープボルタンメトリー（「LSV」と称する）という2通りの電気化学測定を行うことで評価した。また、起動停止を想定した加速劣化試験も行った。これらの電気化学測定には、北斗電気株式会社製のポテンショスタット（型式：HSV100）および回転ディスク電極制御システムと、日東計測株式会社製の三極式セルとを用いた。測定温度は、60℃とし、電解液には硫酸 0. 5 M（pH：0. 38）を用いた。電解液の pH 調整は、和光純薬工業株式会社製の硫酸を蒸留水で希釈することで行った。作用極および参照極には、それぞれ、触媒 10 μ g 担持グラッシーカーボン（ ϕ 5 mm、19. 625 mm²）および株式会社マイクロ

製の標準水素電極を用いた。また、対極には、株式会社ニラコ製のPtメッシュ（100メッシュ、20×30mm）を用いた。

[0047] 上記作用極は、次の方法により作製した。円柱状のグラッシーカーボン（底面直径：5mm）を#2000および#3000のエミリー紙（日本研紙株式会社製）を順に使用して研磨し、次に、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤を順に使ってバフ研磨を5分を行い鏡面に仕上げた。バフ研磨には、Engis社製の研磨機KENT3を用い、耐水研磨紙には、Buehler社製の研磨紙を使用した。鏡面研磨後、グラッシーカーボンを蒸留水に入れて2分間の超音波洗浄を行い、さらにエタノール中にて2分間の超音波洗浄を行い、最後に、蒸留水に入れて2分間の超音波洗浄を行った。その後、80℃にて1時間の乾燥を行い、デシケータに保管した。

[0048] 次に、ナフィオンアイオノマー（Aldrich社製の5wt%アルコール水混合溶液）1mlとエタノール300mlとを10分間の超音波処理にて十分に混合して、デシケータから取り出したグラッシーカーボンの底面に $10\mu\text{l}$ 供給し、25℃で1時間乾燥した。一方、焼成後の金属酸化物白金複合物10mgとエタノール水混合溶媒（エタノールと蒸留水を重量比にて9：1の割合で混合した溶媒）10mlとを30分間の超音波分散に供し、そこから $10\mu\text{l}$ をとり出し、上記乾燥後のグラッシーカーボンの底面に供給した。その後、25℃で1時間乾燥し、さらに、80℃で1時間乾燥し、試験用の電極とした。

[0049] CVの評価条件は、走査速度： $50\text{mV}/\text{sec}$ 、走査範囲： $0.02\sim 1.2\text{V}$ （vs. RHE）、雰囲気：窒素ガスで脱気した硫酸電解液中（以後、適宜、「窒素飽和雰囲気」という）とし、20サイクル安定化後に評価した。また、LSVは、走査速度： $5\text{mV}/\text{sec}$ 、走査範囲： $1.05\sim 0.05\text{V}$ （vs. RHE）、雰囲気：酸素ガスで飽和した硫酸電解液中（以後、適宜、「酸素飽和雰囲気」という）とし、回転数：500、1000、1500、2000、2500、3000rpmの6条件でそれぞれ評価した。

[0050] 加速劣化試験については、次の3通りの方法を採用した。

試験1：起動停止を想定し、走査速度：50 mV/sec、雰囲気：酸素飽和電解液中において走査範囲：0.8～1.3 V (vs. RHE) で、20時間および40時間後に、上記CV、LSVの評価を行い、劣化を評価した。

[0051] 試験2：起動停止を想定し、走査速度：50 mV/sec、雰囲気：酸素飽和電解液中において走査範囲：0.9～1.3 V (vs. RHE) で、20時間、40時間および60時間後に、上記CV、LSVの評価を行い、劣化を評価した。

[0052] 試験3：酸素飽和電解液中において、1.3 V、1.4 Vおよび1.5 Vの3種の各定電位にて1時間保持を行った後、上記LSVの評価およびCVの評価を行い、劣化を評価した。CVの評価は、20サイクル安定化後に行うこととし、それ以外の条件は上記CVの評価条件と同一とした。

[0053] 結晶構造解析には、株式会社リガク製のX線回折装置（型式：RINT2500HF）を用いた。測定条件は、CuK α 線、走査速度：2度/min、ステップ幅：0.02度とした。また、微細構造観察には、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡（型式：JEM2010）および株式会社日立製作所製の走査型電子顕微鏡（型式：S-5000）を用いた。

[0054] 白金活性比表面積（ECSA）は、CVにおける水素脱離波から算出した。具体的には、図1に示す斜線部分の面積（積分値）を水素の単分子吸着層脱離に要する電荷量 Q_H (μC) とし、白金単位面積当たりにおける吸着水素の電荷量を210 ($\mu C/cm^2$) として、白金活性比表面積 = $Q_H / (210 \times \text{白金担持量})$ から求めた。

[0055] 金属酸化物白金複合触媒の過酸化水素の発生に関する定量的な評価は、回転リングディスク電極（RRDE）を用いて行った。CV測定を行った後のLSV測定時に触媒から発生する過酸化水素を、周囲の白金リング電極（幅1 mm、ディスク電極との間隔0.5 mm）で補足した際に流れる電流値を随時記録した。評価する触媒は作用極であるグラッシーカーボンディスク（

φ 6 mm、28.26 mm²) に所定量担持した。これらの電気化学測定には、Eco Chemie B. V. 社製のデュアルポテンシostat (型式: AUTOLAB) および北斗電気株式会社製の回転ディスク電極制御システムと、日東計測株式会社製の三極式セルとを用いた。測定温度は、60℃とし、電解液には過塩素酸水溶液0.1 Mを用いた。電解液の濃度調整は、和光純薬工業株式会社製の過塩素酸 (精密分析用) を蒸留水で希釈することで行った。参照極にはミクロ製の標準水素電極を用いた。また、対極には、株式会社ニラコ製のPtメッシュ (100メッシュ、20×30 mm) を用いた。

[0056] 金属酸化物白金複合触媒の過酸化水素の発生に関する評価のためのCVでは、走査速度: 50 mV/sec、走査範囲: 0.02~1.2 V (vs. RHE)、雰囲気: 窒素ガスで脱気した過塩素酸電解液中 (以後、適宜、「窒素飽和雰囲気」という) とし、20サイクル安定化後に評価した。また、LSVは、走査速度: 5 mV/sec、走査範囲: 1.05~0.05 V (vs. RHE)、雰囲気: 酸素ガスで飽和した過塩素酸電解液中 (以後、適宜、「酸素飽和雰囲気」という) とし、回転数: 2000 rpmで行った。この際、リング電極の電位を1.0 V (vs. RHE) に調整し、この電極上での反応により流れる電流の数値を記録した。

[0057] 3. 製造条件および評価結果

3.1 酸素還元活性試験

「実施例1」

コロイダルシリカに、平均粒径15 nmのPL-1を用いて、白金担持量が35、43、75および90重量%となるように金属酸化物白金複合触媒を作製した。

[0058] 表1に、金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。図3に、CVの評価結果を示す。また、図4および図5に、LSVの評価結果のグラフおよびその一部拡大図を、それぞれ示す。

[0059]

[表1]

製 造 条 件				特 性		
コロイダルシリカ	平均粒径 nm	シリカ粒子 比表面積 m ² /g	白金担持量 wt%	白金活性 比表面積 m ² /g	i_{k-mass} A/g	i_{k-s} mA/cm ²
PL-1	15	200	35	2.5	4.5	0.180
PL-1	15	200	43	3.7	8.1	0.219
PL-1	15	200	75	10.1	25.6	0.254
PL-1	15	200	90	19.0	39.1	0.206

[0060] 表1に示すように、白金の担持量が増加するに伴い、白金活性比表面積、 i_{k-mass} が大きくなることがわかった。また、 i_{k-s} は、白金担持量35wt%の場合を除き、0.2mA/cm²以上であった。さらに、図3に示すように、白金担持量を問わず、アノード、カソード電流が、共に、0～0.3V (vs. RHE) 間で2つのピークを持つ特異な形状を示し、白金担持量の増加に伴いその形状が顕著になった。このように、2つの大きなピークを持つということは、水素が脱離する主な電位が2つ存在し、かつ白金の表面積が大きいことを意味する。白金の結晶面により水素脱離エネルギーが異なることから、この実施例にて製造した金属酸化物白金複合触媒は、主に2つの結晶面を有する表面積の大きな白金を担持したものであると考えられる。また、図4および図5に示すように、白金担持量の増加に伴い、酸素還元開始電位が高電位側にシフトすることがわかった。これらの結果から、コロイダルシリカにPL-1を用いた場合には、白金担持量が90重量%で酸素還元活性が最大になることがわかった。

[0061] 「実施例2」

コロイダルシリカに、平均粒径35nmのPL-3を用いて、白金担持量が50、70、75および80重量%となるように金属酸化物白金複合触媒を作製した。

[0062] 表2に、金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。図6に、CVの評価結果を示す。また、図7および図8に、LSVの評価結果のグラフおよびその一部拡大図を、それぞれ示す。

[0063] [表2]

製 造 条 件				特 性		
コロイダルシリカ	平均粒径 nm	シリカ粒子 比表面積 m ² /g	白金担持量 wt%	白金活性 比表面積 m ² /g	i_{k-mass} A/g	i_{k-s} mA/cm ²
PL-3	35	125	50	6.9	17.7	0.257
PL-3	35	125	70	10.4	26.9	0.259
PL-3	35	125	75	15.9	41.1	0.259
PL-3	35	125	80	14.0	37.8	0.270

[0064] 表2に示すように、白金の担持量が75重量%で白金活性比表面積、 i_{k-mass} が最大になることがわかった。その最大値は、40 A/gを超えた。また、 i_{k-s} は、白金担持量50~80 wt%の全てにおいて0.2 mA/cm²以上であった。さらに、図6に示すように、白金担持量を問わず、アノード、カソード電流が、共に、0~0.3 V (vs. RHE)間で2つのピークを持つ特異な形状を示し、白金担持量が75重量%でその形状が最も顕著になった。さらに、図7および図8に示すように、白金担持量が75重量%で、酸素還元開始電位が最も高電位側にシフトし、80重量%になると酸素還元開始電位が逆に低くなることがわかった。これらの結果から、コロイダルシリカにPL-3を用いた場合には、白金担持量が75重量%で酸素還元活性が最大になることがわかった。

[0065] 図9および図10は、それぞれ、白金担持量50重量%および75重量%の各金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[0066] いずれの金属酸化物白金複合触媒も、白金とシリカとがナノレベルで混合した状態であることがわかった。

[0067] 「実施例3」

コロイダルシリカに、平均粒径75 nmのPL-7を用いて、白金担持量が40、50、62.5および75重量%となるように金属酸化物白金複合触媒を作製した。

[0068] 表3に、金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。図11に、CVの評価結果を示す。また、図12および図13に、LSVの評価結果のグラフおよび

その一部拡大図を、それぞれ示す。

[0069] [表3]

製 造 条 件				特 性		
コロイダルシリカ	平均粒径 nm	シリカ粒子 比表面積 m ² /g	白金担持量 wt%	白金活性 比表面積 m ² /g	i_{k-mass} A/g	i_{k-s} mA/cm ²
PL-7	75	35	40	9.1	26.8	0.295
PL-7	75	35	50	20.6	51.4	0.232
PL-7	75	35	62.5	16.6	39.3	0.237
PL-7	75	35	75	14.1	34.7	0.246

[0070] 表3に示すように、白金の担持量が50重量%で白金活性比表面積、 i_{k-mass} が最大になることがわかった。その最大値は、40A/gを超えた。また、 i_{k-s} は、白金担持量40~75wt%の全てにおいて0.2mA/cm²以上であった。さらに、図11に示すように、白金担持量を問わず、アノード、カソード電流が、共に、0~0.3V (vs. RHE) 間で2つのピークを持つ特異な形状を示し、白金担持量が50重量%でその形状が最も顕著になった。さらに、図12および図13に示すように、白金担持量が50重量%で、酸素還元開始電位が最も高電位側にシフトし、62.5重量%になると酸素還元開始電位が逆に低くなることがわかった。これらの結果から、コロイダルシリカにPL-7を用いた場合には、白金担持量が50重量%で酸素還元活性が最大になることがわかった。

[0071] 図14および図15は、それぞれ、白金担持量50重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真および走査電子顕微鏡写真である。

[0072] 図14および図15に示すように、平均粒径75nmのコロイダルシリカ (PL-7) を用いた金属酸化物白金複合触媒は、シリカの粒子表面に白金ナノ粒子が樹状に絡みついた形態を有していることがわかった。

[0073] 「実施例4」

コロイダルシリカに、平均粒径220nmのPL-20を用いて、白金担持量が10、20、30、40および50重量%となるように金属酸化物白

金複合触媒を作製した。

[0074] 表4に、金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。図16に、CVの評価結果を示す。また、図17および図18に、それぞれ、白金担持量20重量%の金属酸化物白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真および白金担持量30重量%の金属酸化物白金複合触媒の走査電子顕微鏡写真である。

[0075] [表4]

製 造 条 件				特 性		
コロイダルシリカ	平均粒径 nm	シリカ粒子 比表面積 m ² /g	白金担持量 wt%	白金活性 比表面積 m ² /g	i_{k-mass} A/g	i_{k-s} mA/cm ²
PL-20	220	12	10	15.2	56.7	0.373
PL-20	220	12	20	14.7	55.7	0.379
PL-20	220	12	30	14.5	48.1	0.332
PL-20	220	12	40	12.0	41.6	0.347
PL-20	220	12	50	12.0	33.0	0.275

[0076] 表4に示すように、白金の担持量が10重量%で白金活性比表面積、 i_{k-mass} が最大になることがわかった。 i_{k-mass} は、白金担持量50wt%の場合を除き、40A/gを超えた。また、 i_{k-s} は、白金担持量10～50wt%の全てにおいて0.2mA/cm²以上であった。さらに、図16に示すように、白金担持量10重量%以上にて、アノード、カソード電流が、共に、0～0.3V (vs. RHE) 間で2つのピークを持つ特異な形状を示した。ただし、白金担持量10重量%では、3つのピークが出現する場合もあり、若干不安定であった。また、図17および図18に示すように、平均粒径220nmのコロイダルシリカ (PL-20) を用いた金属酸化物白金複合触媒は、実施例3と同様、シリカの粒子表面に白金ナノ粒子が樹状に絡みついた形態を有していることがわかった。SEMおよびTEM観察の結果、各実施例における他の金属酸化物白金複合触媒も、同様に、白金粒子がシリカ粒子表面において樹状に接続して絡みついた形態を有していた。

[0077] 「実施例1～4のまとめ」

平均粒径の異なるコロイダルシリカを用いた各金属酸化物白金複合触媒の

白金担持量、活性比白金質量 i_{k-mass} および活性比白金表面積 i_{k-s} の関係を、それぞれ図 19、図 20 および図 21 に示す。

[0078] コロイダルシリカ中のシリカの平均粒径が大きくなると、酸素還元活性のピークが白金担持量の低い側にシフトし、かつ絶対値も大きくなる傾向があることがわかった。この結果から、シリカとして平均粒径の比較的大きいものを使用することにより、白金の添加量を低減できることがわかった。

[0079] 「実施例 5 ～ 9」

実施例 5 ～ 9 では、表 5 の各金属酸化物を担体として用いた。具体的には、実施例 5 では、担体としてセリアを用いて、白金担持量を 30, 40, 50, 75, 90 wt % とした各試料について測定した。実施例 6 では、担体としてジルコニアを用いて白金担持量を 30, 40, 50, 75 wt % とした各試料について測定した。た。実施例 7 では、担体として石原産業株式会社製チタニアを用いて、白金担持量を 50, 75, 90 wt % とした各試料について測定した。実施例 8 では、担体としてシグマアルドリッチジャパン株式会社製チタニアを用いて、白金担持量を 50 wt % および 75 wt % とした各試料について測定した。実施例 9 では、担体として酸化スズを用いて、白金担持量を 50 wt % および 75 wt % とした各試料について測定した。

[0080]

[表5]

	担体種類	Pt担持量 (wt%)	金属酸化物 (g)	H ₂ O (g)
実施例5	CeO ₂	30	1.715	1.09
		40	1.102	1.59
		50	0.735	1.894
		75	0.315	2.24
		90	0.082	2.43
実施例6	ZrO ₂	30	3.0	0.0
		40	1.929	0.764
		50	1.286	1.34
		75	0.429	2.114
実施例7	TiO ₂ (石原産業株式会社製)	50	0.362	2.27
		75	0.155	2.4
		90	0.04	2.474
実施例8	TiO ₂ (シクマアルトリッチジャパン株式会社製)	50	0.367	2.26
		75	0.123	2.42
実施例9	SnO ₂	50	0.714	1.914
		75	0.239	2.29

[0081] 表6に、実施例5～9の各金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。また、実施例5～9について得られたCVの波形を図22，24，26，28，30にそれぞれ示す。実施例5～9について得られたLSVの波形を図23，25，27，29，31にそれぞれ示す。

[0082]

[表6]

		Pt担持量	白金活性 比表面積 m^2/g	$i_{k-\text{mass}}$ A/g	i_{k-s} mA/cm^2
実施例5	CeO_2	30wt%	8.16	51.36	0.6294
		40wt%	10.02	62.5	0.6237
		50wt%	8.2	48.11	0.5867
		75wt%	9.94	36.47	0.3669
		90wt%	6.77	27.58	0.4073
実施例6	ZrO_2	30wt%	4.63	18.02	0.3892
		40wt%	14.05	53.74	0.3835
		50wt%	14.8	37.08	0.2505
		75wt%	10.28	31.07	0.3022
実施例7	TiO_2 (石原産業 株式会社製)	50wt%	3.06	10.09	0.336
		75wt%	19.71	45.26	0.230
		90wt%	9.38	24.6	0.2622
実施例8	TiO_2 (シグマアルドリッチ 株式会社製)	50wt%	1.85	9.43	0.5097
		75wt%	5.47	21.55	0.394
実施例9	SnO_2	50wt%	3.45	6.09	0.1765
		75wt%	15.73	36.94	0.222

[0083] 「実施例5～9のまとめ」

図22、24、26、28、30のCV波形に示すように、シリカ以外の金属酸化物を担体として用いた場合、アノード、カソード電流において、共に、0～0.3V (vs. RHE) 間で2つのピークを持つ特異な形状を示していた。また、各金属酸化物を担体として用いた各金属酸化物白金複合触媒の白金担持量あたりの活性化支配電流値 $i_{k-\text{mass}}$ および活性比表面積あたりの活性化支配電流値 i_{k-s} との関係を、それぞれ図32、図33および図34に示す。

[0084] 表6に示すように、担体として、セリアおよびジルコニアを用いた場合には、担持する白金の割合が大きくなると、酸素還元活性は低くなる傾向があり、質量比で50%を下回る白金量で活性のピークがあることがわかった。また、シグマアルドリッチジャパン株式会社製のチタニアを担体として用いた場合には、白金の比率にかかわらず白金活性比表面積が増大する傾向に至らなかった。一方、石原産業株式会社製のチタニアを担体として用いた場合

には50wt%以上の白金を担持することにより活性の向上を確認できた。酸化スズは導電性を有する金属酸化物であるが、これを担体とした場合でも同様に白金の酸素還元能を確認できた。これらの結果から、シリカ以外の電気伝導性を有さない金属酸化物（セリア、チタニア、ジルコニア）を担体として用いた材料も、白金の酸素還元活性を発現できる触媒であることがわかった。

[0085] 図35～37は、それぞれ、白金担持量75重量%のセリア白金複合触媒、白金担持量75%の酸化スズ白金複合触媒および白金担持量40%のジルコニア白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[0086] いずれの金属酸化物白金複合触媒も、白金と金属酸化物とがナノレベルで混合した状態であることがわかった。また、担体がセリアの場合、樹状に担体を覆う白金は、比較的線形であった。また、担体がジルコニアの場合、樹状に担体を覆う白金の枝状部分はより網目状に張り巡らされていた。

[0087] 3. 2 酸素還元活性の加速劣化試験

「実施例10」

金属酸化物として、コロイダルシリカにPL-7を用いた白金担持量50重量%の金属酸化物白金複合触媒（Pt50wt%/PL-7）およびコロイダルシリカにPL-20を用いた白金担持量20重量%の金属酸化物白金複合触媒（Pt20wt%/PL-20）の酸素還元活性の劣化を評価した。評価は、既述の3種類の試験方法の内、試験1を用いて行った。

[0088] 「比較例1」

実施例10の評価対象とした金属酸化物白金複合触媒との比較として、カーボン粒子に白金粒子を担持させた市販のPt/C触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E50E、Pt46.4wt%）およびカーボン粒子に白金粒子およびコバルト粒子を担持させた市販のPtCo/C触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC36E52、Pt46.5wt%、Co4.7wt%）を用いた。

[0089] 図38および図39は、それぞれ、市販のPt/C触媒の低倍率および高

倍率の走査型顕微鏡写真である。図40および図41は、それぞれ、市販のPtCo/C触媒の低倍率および高倍率の走査型顕微鏡写真である。

[0090] 上記走査型顕微鏡写真から明らかなように、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒は、いずれも、カーボン粒子に白金微粒子が個々に分散担持した形態を有しており、実施例1～4の金属酸化物白金複合触媒のように、担体表面に白金微粒子が樹状につながった形態ではない。

[0091] 図42は、Pt50wt%/PL-3、Pt50wt%/PL-7、Pt50wt%/PL-20、Pt20wt%/PL-20および市販のPt/C触媒の各X線回折チャートである。

[0092] 図42に示すX線回折像の比較から、金属酸化物白金複合触媒は、市販の触媒に比べて、極めて高い結晶性を有する白金を担持したものであることがわかった。また、Pt(111)面のピーク($2\theta = 39^\circ$ 付近)の半値幅から、Scherrer式「 $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ 、 D : 結晶子径、 K : 0.94、 λ : X線の波長(ここでは、1.54056オングストローム)、 β =半値幅(rad) $- 0.14 \times \pi / 180$ (rad)」を用いて、結晶子径(nm)を算出した。その結果、Pt50wt%/PL-3の結晶子径=19.1nm、Pt50wt%/PL-7の結晶子径=21.3nm、Pt50wt%/PL-20の結晶子径=21.6nm、Pt20wt%/PL-20の結晶子径=21.9nmおよび市販のPt/C触媒の結晶子径=2.5nmであった。

[0093] 表7に、金属酸化物白金複合触媒および市販の触媒の特性を示す。図43に、劣化試験前のCVの評価結果を示す。

[0094]

[表7]

製 造 条 件				特 性		
触媒の種類	シリカの 平均粒径 nm	シリカ粒子 比表面積 m ² /g	白金担持量 wt%	白金活性 比表面積 m ² /g	i_{k-mass} A/g	i_{k-s} mA/cm ²
Pt50wt%/PL-7	75	35	50	20.6	47.7	0.232
Pt20wt%/PL-20	220	12	20	14.7	55.7	0.379
Pt/C	—	—	46.4	60.9	96.0	0.158
PtCo/C	—	—	46.5	49.7	93.5	0.188

[0095] 表7に示すように、Pt50wt%/PL-7およびPt20wt%/PL-20の金属酸化物白金複合触媒は、市販の触媒に比べて、白金の活性比表面積および白金の単位質量当たりの活性化支配電流値である i_{k-mass} (A/g) が小さいが、白金の単位表面積当たりの活性化支配電流値である i_{k-s} (mA/cm²) は大きく、0.2mA/cm²を超えていた。また、劣化試験前のCVを比較すると、Pt50wt%/PL-7およびPt20wt%/PL-20の金属酸化物白金複合触媒は、アノード、カソード電流が、共に、0~0.3V (vs. RHE) 間で2つのピークを持つ特異な形状を示していたが、市販の触媒では、明確な2つのピークを持つ形状は認められなかった。これら2つのピークは、水素脱離ピークである。

[0096] 図44は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の試験1による各劣化試験の結果を示すCVチャートである。また、図45は、Pt50wt%/PL-7、Pt20wt%/PL-20、市販のPt/C触媒およびPtCo/C触媒の試験1による各劣化試験の結果を示すLSVチャートである。

[0097] 図44に示すように、Pt50wt%/PL-7 (A) およびPt20wt%/PL-20 (B) は、市販のPt/C触媒 (C) およびPtCo/C触媒 (D) に比べて、試験時間に対する水素吸脱着ピークの変化が小さかった。また、図45に示すように、Pt50wt%/PL-7 (A) およびPt20wt%/PL-20 (B) は、市販のPt/C触媒 (C) およびPtCo/C触媒 (D) に比べて、試験時間に対する酸素還元開始電位の低電位

側（図４５の左側）へのシフトが小さかった。この結果から、Pt 50 wt % / PL-7 および Pt 20 wt % / PL-20 は、市販の Pt / C 触媒および Pt Co / C 触媒に比べて、耐久性に優れた触媒であると考えられる。

[0098] 表８～１１に、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7、Pt 20 wt % / PL-20、市販の Pt / C 触媒および Pt Co / C 触媒の試験１による試験時間の推移に応じた各種特性の変化を示す。また、図４６および図４７は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7、Pt 20 wt % / PL-20、市販の Pt / C 触媒および Pt Co / C 触媒の試験１による試験時間と i_{k-mass} (A/g) との関係および試験時間と i_{k-mass} (A/g) の変化との関係を示すグラフである。図４８および図４９は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7、Pt 20 wt % / PL-20、市販の Pt / C 触媒および Pt Co / C 触媒の試験１による試験時間と活性比表面積 (ECSA という) との関係および試験時間と ECSA の変化率との関係を示すグラフである。

[0099] [表８]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	14.5	—	38.22	—
20	12.0	82.76	29	75.88
40	10.0	68.97	23.22	60.75

[0100] [表９]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	14.6	—	56.14	—
20	12.8	87.67	40.92	72.89
40	9.6	65.75	30.51	54.35

[0101]

[表10]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	72.2	—	113.79	—
20	34.5	47.78	56.82	50
40	14.4	19.93	31.13	27.36

[0102] [表11]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	49.7	—	93.54	—
20	25.9	52.11	43.81	46.84
40	11.6	23.34	22.12	23.65

[0103] 表 8～11、図 46 および図 47 に示すように、市販の Pt/C 触媒および Pt/Co/C 触媒は、試験時間が長くなるに従い酸素還元活性が大きく低下するのに対して、Pt 50 wt %/PL-7、Pt 20 wt %/PL-20 は、酸素還元活性の低下が小さく、初期値に対して 50 % 以上を維持しており、耐久性に優れていることがわかる。また、表 6～9、図 48 および図 49 に示すように、市販の Pt/C 触媒および Pt/Co/C 触媒は、試験時間が長くなるに従い白金の活性比表面積が大きく低下するのに対して、Pt 50 wt %/PL-7、Pt 20 wt %/PL-20 は、活性比表面積の低下が小さく、形態が大きく変わらないと考えられる。以上の試験 1 に示す加速劣化試験後においても、Pt 50 wt %/PL-7、Pt 20 wt %/PL-20 は活性比表面積（ECSA）の変化が小さく、白金の性能を回復する処理（電位走査等）により、その酸素還元活性は初期値に近い値まで回復させることも可能であると考えられる。一方、市販の Pt/C 触媒および Pt/Co/C 触媒は、白金粒子の粒子径が大きく変化しており、白金の性能を回復させる処理を行った場合においても、初期の酸素還元活性を回復できないと考えられる。

[0104] 「実施例 1 1」

コロイダルシリカに Pt 50 wt % / PL-7 を用いた白金担持量 50 重量%の金属酸化物白金複合触媒 (Pt 50 wt % / PL-7) の酸素還元活性の劣化を評価した。評価は、既述の 3 種類の試験方法の内、試験 2 を用いて行った。

[0105] 「比較例 2」

実施例 1 1 の評価対象とした金属酸化物白金複合触媒との比較として、カーボン粒子に白金粒子を担持させた市販の Pt / C 触媒 (田中貴金属工業株式会社製、TEC10E50E、Pt 46.4 wt %) を用いた。

[0106] 図 5 0 は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 2 による各劣化試験の結果を示す CV チャートである。また、図 5 1 は、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 2 による各劣化試験の結果を示す LSV チャートである。

[0107] 図 5 0 に示すように、Pt 50 wt % / PL-7 (A) は、市販の Pt / C 触媒 (B) に比べて、試験時間に対する水素吸脱着ピークの形状の変化が小さかった。また、図 5 1 に示すように、Pt 50 wt % / PL-7 (A) は、市販の Pt / C 触媒 (B) に比べて、試験時間に対する酸素還元開始電位の低電位側 (図 5 1 の左側) へのシフトが小さかった。この結果から、Pt 50 wt % / PL-7 は、市販の Pt / C 触媒に比べて、白金粒子の形状の変化が小さく、耐久性に優れた触媒であると考えられる。

[0108] 表 1 2 および表 1 3 に、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 2 による試験時間の推移に応じた各種特性の変化を示す。また、図 5 2 および図 5 3 は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 2 による試験時間と i_{k-mass} (A / g) との関係および試験時間と i_{k-mass} (A / g) の変化との関係を示すグラフである。図 5 4 および図 5 5 は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 2 による試験時間と ECSA との関係および試験時間と ECSA の変化率との関係を示すグラフである。

[0109]

[表12]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	15.3	—	52.21	—
20	15.2	0.7	43.96	15.8
40	14.7	3.9	40.02	23.3
60	14.5	5.2	35.37	32.3

[0110] [表13]

試験時間 hours	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
0	71.2	—	98.1	—
20	53.7	24.6	71.23	27.4
40	42.0	41.0	59.05	39.8
60	33.1	53.5	49.61	49.4

[0111] 表12、表13、図52および図53に示すように、市販のPt/C触媒は、試験時間が長くなるに従い酸素還元活性が大きく低下するのに対して、Pt 50wt%/PL-7は、酸素還元活性の低下が小さく、初期値に対して60%以上を維持しており、耐久性に優れていることがわかる。また、表12、表13、図54および図55に示すように、市販のPt/C触媒は、試験時間が長くなるに従い白金の活性比表面積が大きく低下するのに対して、Pt 50wt%/PL-7は、活性比表面積の低下が小さく、形態が大きく変わらないと考えられる。以上の試験2に示す加速劣化試験後においても、Pt 50wt%/PL-7は活性比表面積（ECSA）の変化が小さく、白金の性能を回復する処理（電位走査等）により、その酸素還元活性は初期値に近い値まで回復させることも可能であると考えられる。一方、市販のPt/C触媒は加速劣化試験によって、白金粒子の粒子径が大きく変化しており、白金の性能を回復させる処理を行った場合においても、初期の酸素還元活性を回復できないと考えられる。

[0112] 「実施例12」

実施例 1 1 と同様、コロイダルシリカに P L - 7 を用いた白金担持量 5 0 重量%の金属酸化物白金複合触媒 (P t 5 0 w t % / P L - 7) の酸素還元活性の劣化を評価した。評価は、既述の 3 種類の試験方法の内、試験 3 を用いて行った。

[0113] 「比較例 3」

実施例 1 2 の評価対象とした金属酸化物白金複合触媒との比較として、比較例 2 と同様、カーボン粒子に白金粒子を担持させた市販の P t / C 触媒 (田中貴金属工業株式会社製、T E C 1 0 E 5 0 E、P t 4 6 . 4 w t %) を用いた。

[0114] 図 5 6 および図 5 7 は、それぞれ、P t 5 0 w t % / P L - 7 および市販の P t / C 触媒の試験 3 による劣化試験において、各種保持電位での時間の推移による i_{k-mass} (A / g) の変化を示すグラフである。

[0115] 図 5 6 と図 5 7 を比較して明らかなように、1 . 3 V、1 . 4 V および 1 . 5 V の全ての保持電位において、P t 5 0 w t % / P L - 7 は、市販の P t / C 触媒に比べて、 i_{k-mass} (A / g) の変化が小さかった。また、市販の P t / C 触媒は、保持電位が大きくなると流れる電流も大きくなった。このことから、市販の P t / C 触媒の場合には、流れる電流値に、炭素担体の腐食電流が含まれるものと考えられる。

[0116] 図 5 8 は、P t 5 0 w t % / P L - 7 および市販の P t / C 触媒の試験 3 による各劣化試験の結果を示す C V チャートである。また、図 5 9 および図 6 0 は、P t 5 0 w t % / P L - 7 の試験 3 による各劣化試験の結果を示す L S V チャートおよびその一部の拡大チャートである。図 6 1 および図 6 2 は、市販の P t / C 触媒の試験 3 による各劣化試験の結果を示す L S V チャートおよびその一部の拡大チャートである。

[0117] 図 5 8 に示すように、P t 5 0 w t % / P L - 7 (A) は、市販の P t / C 触媒 (B) に比べて、初期に比べて定電位保持後の水素吸脱着ピークの変化が小さかった。また、図 5 9 ~ 図 6 2 に示すように、P t 5 0 w t % / P L - 7 は、市販の P t / C 触媒に比べて、1 . 5 V 保持後に酸素還元開始電

位が低電位側にシフトする程度が小さかった。この結果から、Pt 50 wt % / PL-7 は、市販の Pt / C 触媒に比べて、白金粒子の形状の変化が小さく、耐久性に優れた触媒であると考えられる。

[0118] 表 14 および表 15 に、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 3 による定電位保持後の各種特性の変化を示す。また、図 63 および図 64 は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 3 による保持電位と i_{k-mass} (A/g) との関係および保持電位と i_{k-mass} (A/g) の変化率との関係を示すグラフである。図 65 および図 66 は、それぞれ、Pt 50 wt % / PL-7 および市販の Pt / C 触媒の試験 3 による保持電位と ECSA との関係および保持電位と ECSA の変化率との関係を示すグラフである。

[0119] [表14]

保持電位 V	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
初期	22.4	—	59.7	—
1.3	22.3	0.4	55.3	7.3
1.4	21.1	5.8	50.1	16
1.5	20.2	9.8	48.7	18.4

[0120] [表15]

保持電位 V	Pt 活性 比表面積 from CV m ² /g	初期値に対する Pt 活 性比表面積の変化率 %	i_{k-mass} at 0.85 V A/g	初期値に対する i_{k-mass} の変化率 %
初期	75.4	—	114.2	—
1.3	56.9	24.5	102	10.7
1.4	44.3	41.2	98.9	13.4
1.5	31.8	57.8	88.2	22.8

[0121] 表 14、表 15、図 63 および図 64 に示すように、市販の Pt / C 触媒は、Pt 50 wt % / PL-7 に比べて、保持電位が大きくなるに従い酸素還元活性が大きく低下するのに対して、Pt 50 wt % / PL-7 は、酸素還元活性の低下が小さく、保持電位 1.5 V でも初期に対して 80% 以上を

維持しており、耐久性に優れていることがわかる。また、表 14、表 15、図 65 および図 66 に示すように、市販の Pt/C 触媒は、保持電位が大きくなるに従い白金の活性比表面積が大きく低下するのに対して、Pt 50 wt %/PL-7 は、活性比表面積の低下が小さかった。このことから、Pt 50 wt %/PL-7 は、保持電位が大きくなっても、白金の形態が大きく変わらないと考えられる。以上の過負荷試験後においても、Pt 50 wt %/PL-7 は活性比表面積 (ECSA) の変化が小さく、白金の性能を回復する処理 (電位走査等) により、その酸素還元活性は初期値に近い値まで回復させることも可能であると考えられる。一方、市販の Pt/C 触媒は、過負荷試験によって白金粒子の粒子径が大きく変化しており、白金の性能を回復させる処理を行った場合においても、初期の酸素還元活性を回復できないと考えられる。

[0122] 4. 金属酸化物白金触媒の分散溶媒の検討および評価結果

「実施例 13～15」

実施例 13～15 では、表 9 に示すように、白金前駆体溶液を作製または金属酸化物を分散する際に添加する溶媒に含まれるアルコールの種類に、それぞれ、EtOH、IPA および IBA を用いて作製した触媒の酸素活性の評価を行った。溶媒は、アルコールと水とから主に成り、アルコールは、水と同量とした。また、担体としては、シリカ (PL-7) を用いた。表 16 に、実施例 13～15 の各金属酸化物白金複合触媒の特性を示す。また、実施例 13～15 のシリカ白金複合触媒の透過電子顕微鏡写真を図 67～69 にそれぞれ示す。実施例 13～15 の各金属化合物白金複合触媒の CV 波形を図 70 に示す。また、実施例 13～15 の各金属化合物白金複合触媒の LSV 波形を図 71 に示す。

[0123]

[表16]

	溶媒	白金担持量 (g)	白金比表面積 (m ² /g)	i_{k-mass} (A/g)	i_{k-s} (mA/cm ²)
実施例13	EtOH	50wt%	17.3	42.7	0.25
実施例14	IPA	50wt%	18.6	64.1	0.34
実施例15	IBA	50wt%	16.1	44.6	0.28

[0124] 「実施例16～18」

表16の触媒活性比白金表面積 i_{k-s} に示されるように、溶媒としてIPAを用いた場合の金属化合物白金複合触媒の酸素還元活性が、最も高かった。

[0125] 次に、白金前駆体溶液を作製または金属酸化物を分散する際に添加する溶媒としてIPAを用いて、そのIPAと水との混合比を検討した。表17に示すように、実施例16では、担体としてシリカ（PL-7）を用いた。実施例17では、担体としてセリアを用いた。実施例18では、担体としてジルコニアを用いた。また、実施例16～18の金属酸化物白金複合触媒のCV波形を、図72，74，76にそれぞれ示す。実施例16～18の金属酸化物白金複合触媒のLSV波形を図73，75，77にそれぞれ示す。

[0126] [表17]

	担体 種類	H ₂ O (g)	IPA (g)	H ₂ O : IPA	白金 担持量 (wt%)	白金 比表面積 (m ² /g)	i_{k-mass} (A/g)	i_{k-s} (mA/cm ²)
実施例 16	SiO ₂ (PL-7)	2.5	1.95	7.5:2.5	50	11.4	42.73	0.34
		2.07	1.95	5:5	50	20.1	64.1	0.33
		0	3.57	3:7	50	20.3	78.96	0.39
実施例 17	CeO ₂	4.09	0.71	5:5	40	5.61	24.27	0.4326
		2.09	2.27	3:7	40	4.4	23.23	0.528
実施例 18	ZrO ₂	3.26	1.36	5:5	40	11.5	64.17	0.558
		2.26	2.14	4:6	40	10.1	66.58	0.659
		1.76	2.53	3.5:6.5	40	17.62	81.35	0.462

[0127] 表17に示すように、白金担持量が同じであっても、溶媒の構成により酸素還元活性が異なることがわかった。実施例16の i_{k-mass} を比較すると、担体としてシリカを用いた場合、H₂Oと同量よりも多いIPAを用いた場合

、酸素還元活性に優れていた。また、実施例 17 より、担体としてセリアを用いた場合、混合比を変えた H_2O と IPA による酸素還元活性への影響は見られなかった。さらに、実施例 18 より、担体としてジルコニアを用いた場合、 H_2O と同量よりも多い IPA を添加した場合、最も高い酸素還元活性を示した。

[0128] 「実施例 13～18 のまとめ」

実施例 13～15 より、溶媒として用いるアルコールの種類により、金属化合物白金複合触媒の酸素還元活性が変化することがわかった。特に、溶媒として IPA を用いた場合の金属化合物白金複合触媒の酸素還元活性が、最も高かった。また、実施例 16～18 より、最も高い酸素還元活性を示す溶媒として用いるアルコールと水との比は、各担体の種類により決定されることがわかった。特に、担体としてシリカの PL-7 およびジルコニアを用いた場合には、水に対して IPA の量が多いほど高い酸素還元活性を示した。

[0129] 5. 乾燥方法の検討および評価

「実施例 19」

実施例 19 では、白金前駆体溶液作製工程にて得られた白金前駆体溶液を、ハンドスプレーで表面温度 $105^{\circ}C$ の部分へ吹き付けるのではなく、設定温度 $105^{\circ}C$ のスプレードライヤー（型式：SD-1、東京理化器械株式会社製）を用いて金属酸化物白金複合触媒を作製した。担体としては、シリカ（PL-7）を用いた。図 78 に、実施例 19 の白金複合触媒についての CV 波形を示す。図 79 に、実施例 19 の金属酸化物白金複合触媒についての回転電極で、回転数に応じて測定された電流値を示す。また、図 78 の CV から求められた実施例 19 の特性を表 18 に示す。

[0130] [表18]

	H_2O : IPA	白金比表面積 (m^2/g)	i_{k-mass} (A/g)	i_{k-s} (mA/cm^2)
実施例 19	3 : 7	18.9	71.8	0.38

[0131] 表 17 の結果と、実施例 16 の結果とを比較すると、スプレードライヤーを用いても、ハンドスプレーを用いても、 i_{k-mass} の変化はなかった。したがって、スプレードライヤーを用いても、ハンドスプレーを用いた場合と同程度の活性を有する金属酸化物白金複合触媒を作製できた。

[0132] 6. H_2O_2 生成量評価

たとえば、燃料電池では、酸素還元時の副生成物として過酸化水素 (H_2O_2) の発生が確認されている。 H_2O_2 の発生により、電解質膜 (パーフルオロスルホン酸系膜など) が腐食あるいは破壊されるという問題がある。メンテナンスコストを低減し、あるいは装置寿命を向上するために、周辺部材の腐食あるいは破壊の原因となる H_2O_2 の発生量を小さくできる白金触媒が求められている。したがって、以下、 H_2O_2 の生成量について評価した。

[0133] 「実施例 20」

実施例 20 では、白金前駆体溶液を作製または金属酸化物を分散する際に添加する溶媒として IPA と H_2O との比が IPA : H_2O = 7 : 3 の金属酸化物白金複合触媒を作製した。評価する触媒重量を、 $0.5 \mu g$, $1 \mu g$, $2.5 \mu g$, $5 \mu g$, $10 \mu g$, $15 \mu g$ および $25 \mu g$ に変化させて、RRDE により H_2O_2 の生成を評価した。実施例 20 の金属酸化物白金複合触媒についての CV 波形を図 80 に示す。図 81 に、実施例 20 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、リング電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。図 82 には、実施例 20 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、ディスク電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。なお、図 82 の縦軸方向上方へ向かうほど H_2O_2 の生成量が増加する傾向がある。

[0134] [比較例 4]

比較例 4 では、実施例 20 の金属酸化物白金複合触媒との比較として、カーボン粒子に白金粒子を担持させた市販の Pt/C 触媒 (田中貴金属工業株式会社製、TEC10E50E、Pt 46.4 wt %) を用いた。図 83 は

、比較例 4 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、リング電極にて検出した電流値を測定した結果である。横軸が白金担持量、縦軸がリング電極にて検出された電流値である。図 8 4 は、実施例 2 0 の触媒について測定した図 8 3 と同様のグラフである。

[0135] 図 8 4 では、回転ディスク電極の電位が 0.6 V 以上の場合、捕捉電流値が担体としての炭素に白金を担持させた市販の触媒と比較して、 H_2O_2 の発生量が 4 分の 1 だった。したがって、実施例 2 0 の金属酸化物白金複合触媒は、比較例 4 の触媒よりも、 H_2O_2 の発生量が少なく、好ましいものとなった。

[0136] 「実施例 2 1」

次に、実施例 2 1 では、実施例 1 9 と同様に、スプレードライヤーを用いて乾燥させた金属酸化物白金複合触媒を作製した。担体としては、シリカ（PL-7）を用いた。評価する触媒重量を、 $1\mu g$ 、 $2.5\mu g$ 、 $5\mu g$ 、 $10\mu g$ に変化させて、RRDE により H_2O_2 の生成を評価した。実施例 2 1 の金属酸化物白金複合触媒についての CV 波形を図 8 5 に示す。図 8 6 に、実施例 2 1 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、リング電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。図 8 7 には、実施例 2 0 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、ディスク電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。

[0137] 「実施例 2 2」

図 8 5 ～ 8 7 と図 8 0 ～ 8 2 とを比較すると、 H_2O_2 の生成量についても、スプレードライヤーを用いても、ハンドスプレーを用いた場合と同様の金属酸化物白金複合触媒を作製できた。

[0138] 実施例 2 2 では、実施例 1 9 のうち、担体としてジルコニアを用いた。評価する触媒重量を、 $1\mu g$ 、 $2\mu g$ 、 $4\mu g$ 、 $5\mu g$ 、 $10\mu g$ に変化させて、RRDE により H_2O_2 の生成を評価した。図 8 8 に実施例 2 2 の CV 波形を、図 8 9 に実施例 2 2 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った

場合に、リング電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。図 90 には、実施例 22 の触媒を用いて回転電極により LSV 測定を行った場合に、ディスク電極にて検出した電流値を、評価した触媒重量に応じて測定した結果を示す。

[0139] 図 89 より、担体としてジルコニアを用いた場合にも、金属酸化物白金複合触媒は、 H_2O_2 の発生量が少なく、好ましいものとなった。

産業上の利用可能性

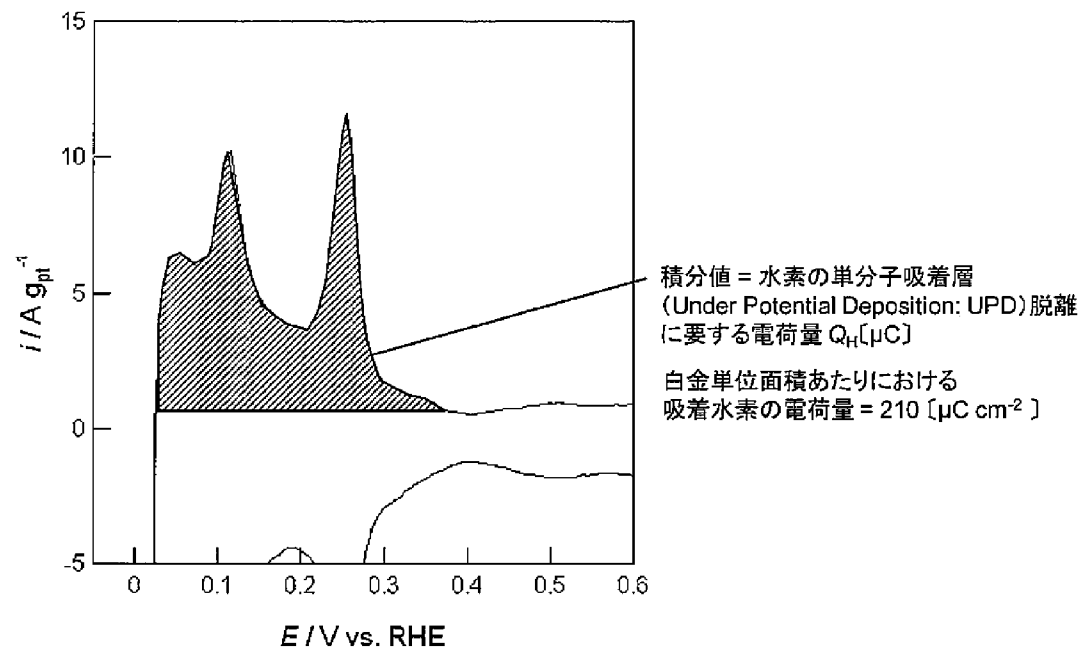
[0140] 本発明は、例えば、触媒に利用可能である。

請求の範囲

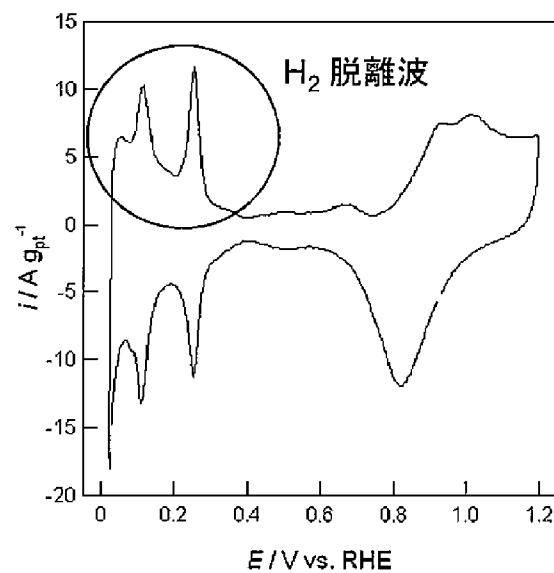
- [請求項1] 金属酸化物 5 ～ 95 重量部と、
 残部として白金 95 ～ 5 重量部と、
 を含み、
 上記白金は、上記金属酸化物の粒子表面の一部を樹状に接続して覆
 う形態を有し、
 上記白金の結晶子径は、10 nm 以上であることを特徴とする金属
 酸化物白金複合触媒。
- [請求項2] 走査速度 20 ～ 100 mV / sec、走査範囲 0.01 ～ 1.5 V
 (v s. RHE)、窒素ガスで脱気した硫酸電解液中にて 5 ～ 50 サ
 イクル安定化後のサイクリックボルタンメトリーにより評価されるサ
 イクリックボルタモグラムにおいて、0 ～ 0.4 V 間のアノード電流
 、カソード電流の曲線に 2 本のピークを示すことを特徴とする請求項
 1 に記載の金属酸化物白金複合触媒。
- [請求項3] 走査速度 5 mV / sec、走査範囲 1.5 ～ 0.01 V (v s. R
 HE)、酸素ガスで飽和した硫酸電解液中にて、回転数 500 ～ 30
 00 rpm の条件下のリニアスイープボルタンメトリーにより評価し
 た 0.85 V の時の白金表面積当たりの活性化支配電流値が 0.2 m
 A / cm² 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記
 載の金属酸化物白金複合触媒。
- [請求項4] 前記リニアスイープボルタンメトリーにより評価した 0.85 V の
 時の白金質量当たりの活性化支配電流値が 40 A / g 以上であること
 を特徴とする請求項 3 に記載の金属酸化物白金複合触媒。
- [請求項5] 走査速度 50 mV / sec、酸素飽和電解液中、0.6 ～ 1.4 V
 の繰り返し電位走査による加速劣化試験において、40 時間後の 0.
 85 V の時の白金質量当たりの活性化支配電流値が初期値の 50 % 以
 上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記
 載の金属酸化物白金複合触媒。

- [請求項6] 金属酸化物 5 ～ 9 5 重量部と、残部となる白金 9 5 ～ 5 重量部とを含むように、金属含有材料と白金塩とを混合して白金前駆体溶液を作製する白金前駆体溶液作製工程と、
- 6 0 ～ 2 0 0 °C に加熱した基材に、前記白金前駆体溶液を噴霧する噴霧工程と、
- 前記基材から前記金属酸化物と前記白金とを含む金属酸化物白金複合物を回収する回収工程と、
- 回収した前記金属酸化物白金複合物を還元雰囲気下にて、前記噴霧工程時の前記基材の温度以上 3 0 0 °C 以下の温度にて焼成する焼成工程と、
- を含むことを特徴とする金属酸化物白金複合触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記金属含有材料は、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項 6 に記載の金属酸化物白金複合触媒の製造方法。
- [請求項8] 前記白金塩は、塩化テトラアンミン白金 (II) 一水和物であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の金属酸化物白金複合触媒の製造方法。

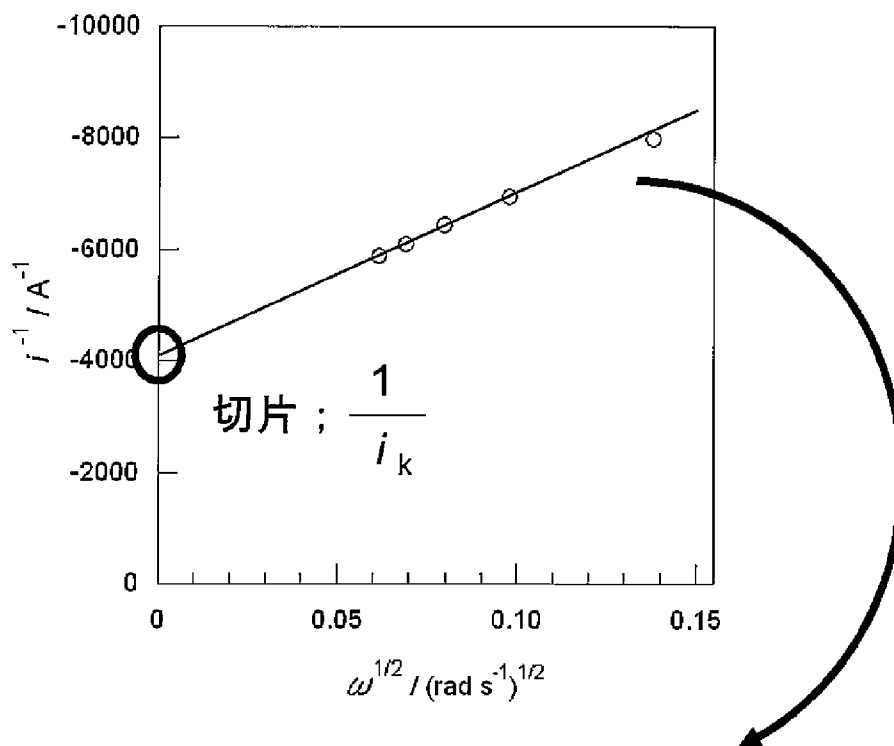
[図1]



$$\frac{Q_H}{210} \times \frac{1}{\text{白金担持量}[\text{g}]} = \text{Pt 比表面積}[\text{cm}^2 \text{g}^{-1}]$$



[図2]



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620 n F A C D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2}}$$

n 反応電子数

F ファラデー定数 9.65×10^4 [C mol⁻¹]

A 電極の表面積 [cm²]

C 活量 [mol cm⁻³]

D 拡散係数 [cm² s⁻¹]

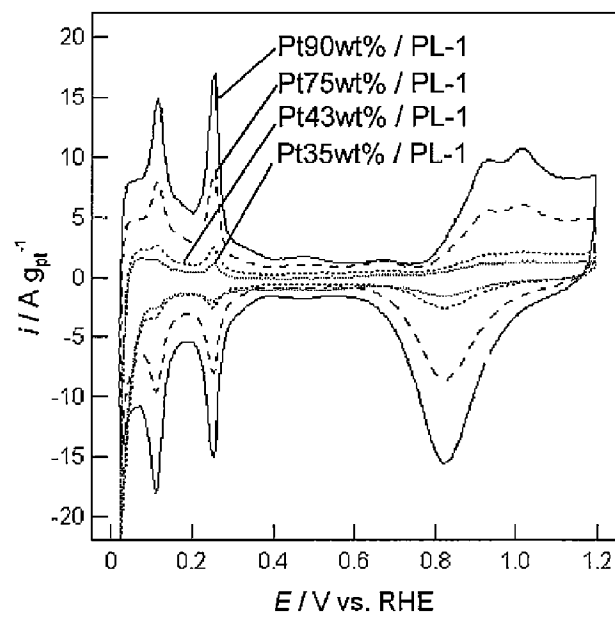
ν 溶液の動粘度 [cm² s⁻¹]

ω 回転速度 [rad s⁻¹]

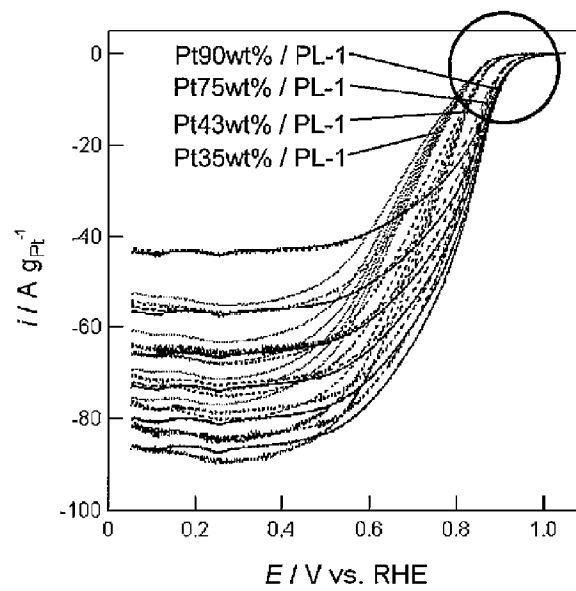
白金質量当たりの活性化支配電流値 (i_{k-mass}) = i_k / 白金担持量 (g)

白金表面積当たりの活性化支配電流値 (i_{k-s}) = i_k / 白金比表面積 (g / cm²)

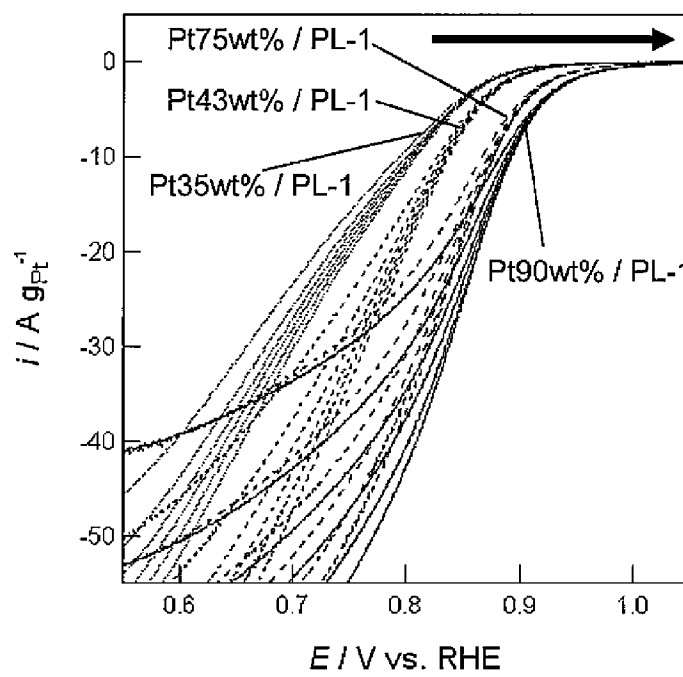
[図3]



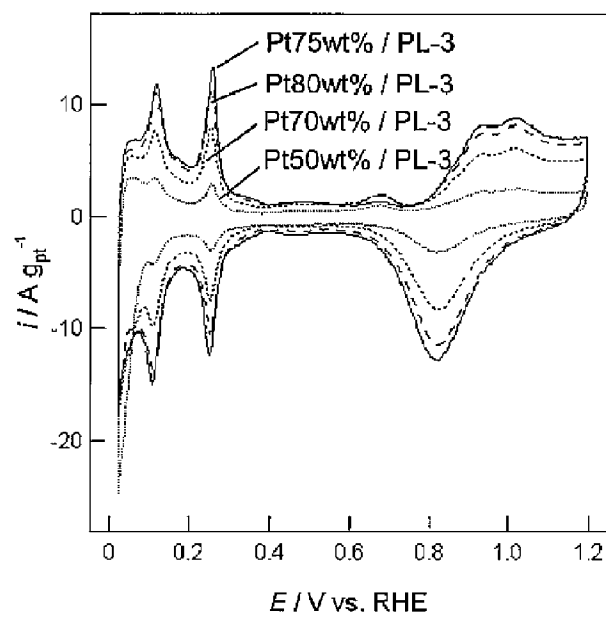
[図4]



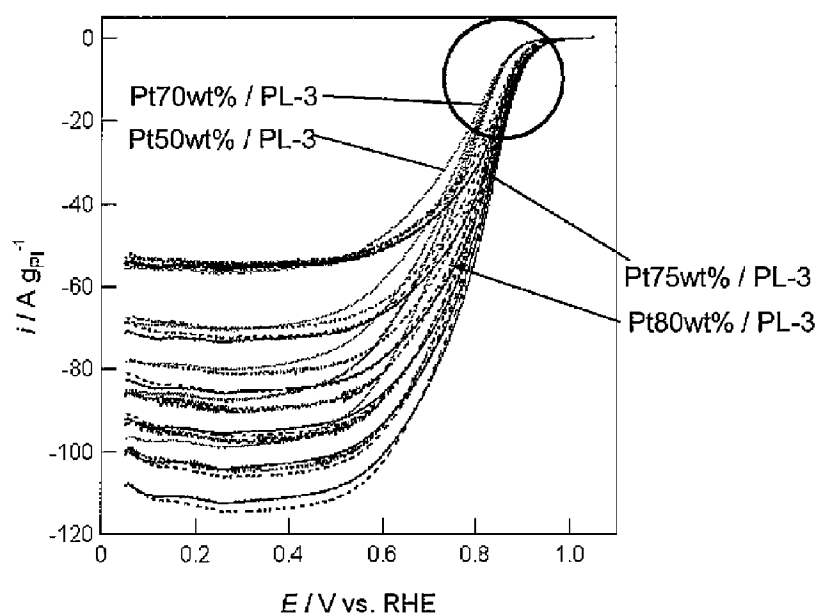
[図5]



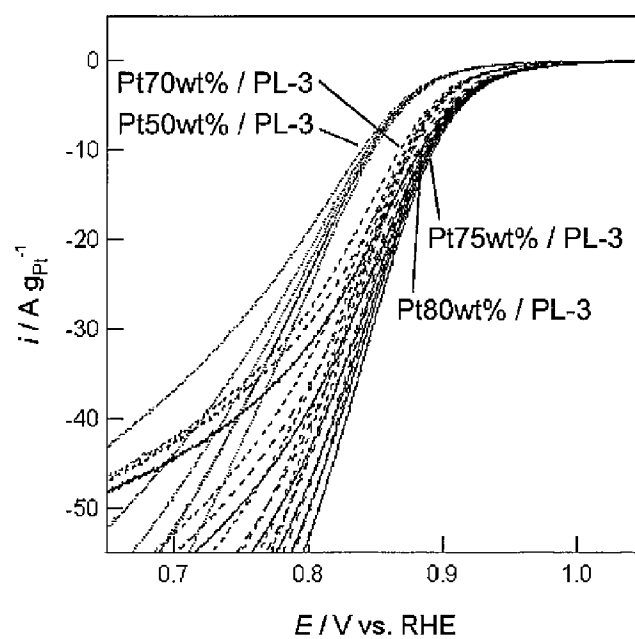
[図6]



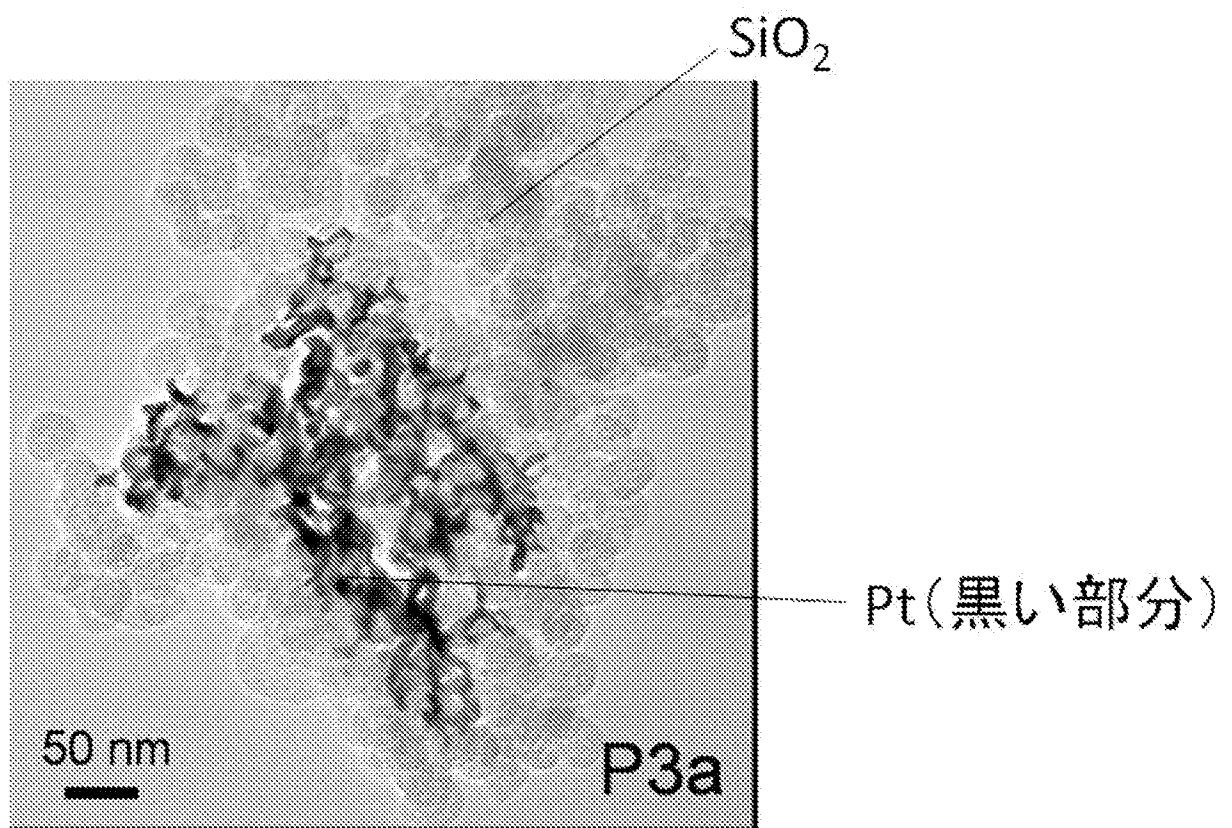
[図7]



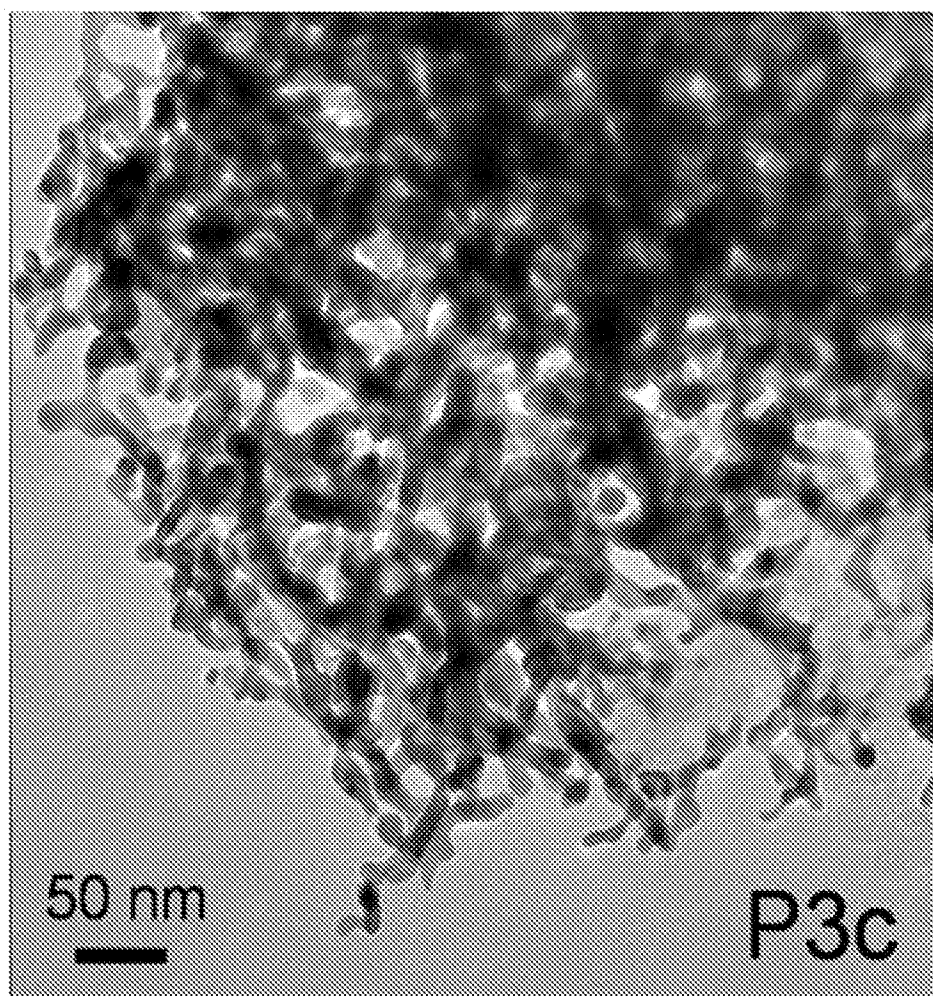
[図8]



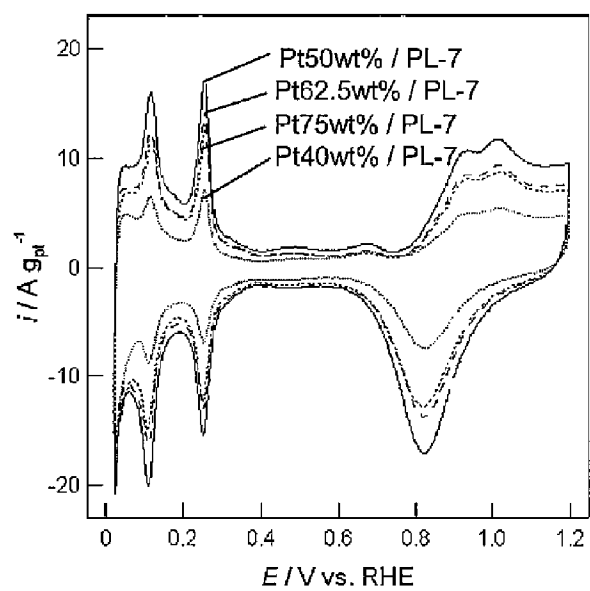
[図9]



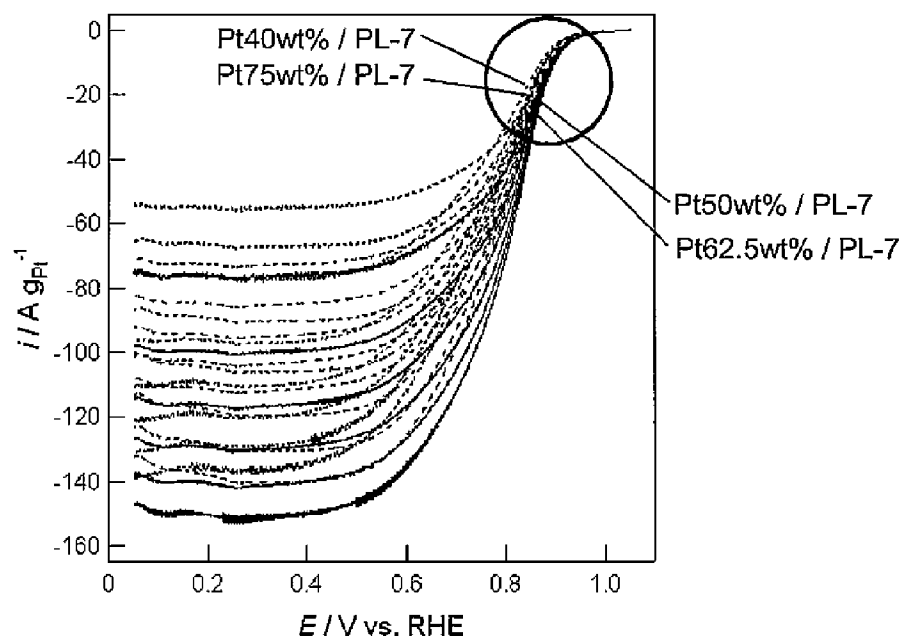
[図10]



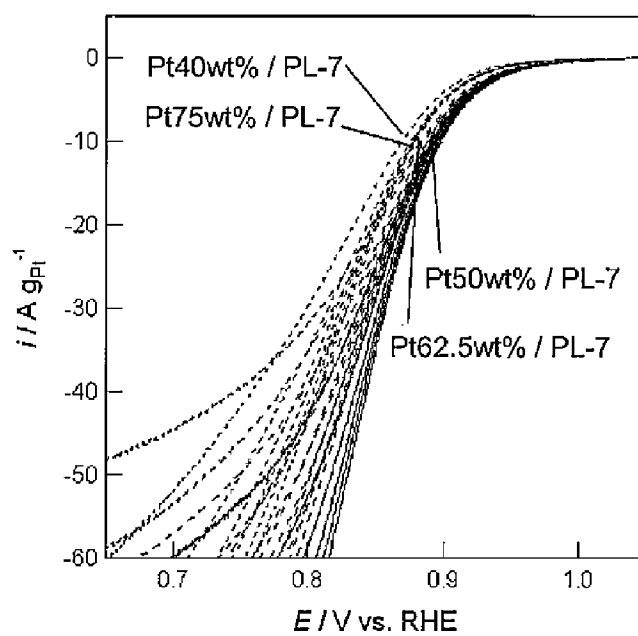
[図11]



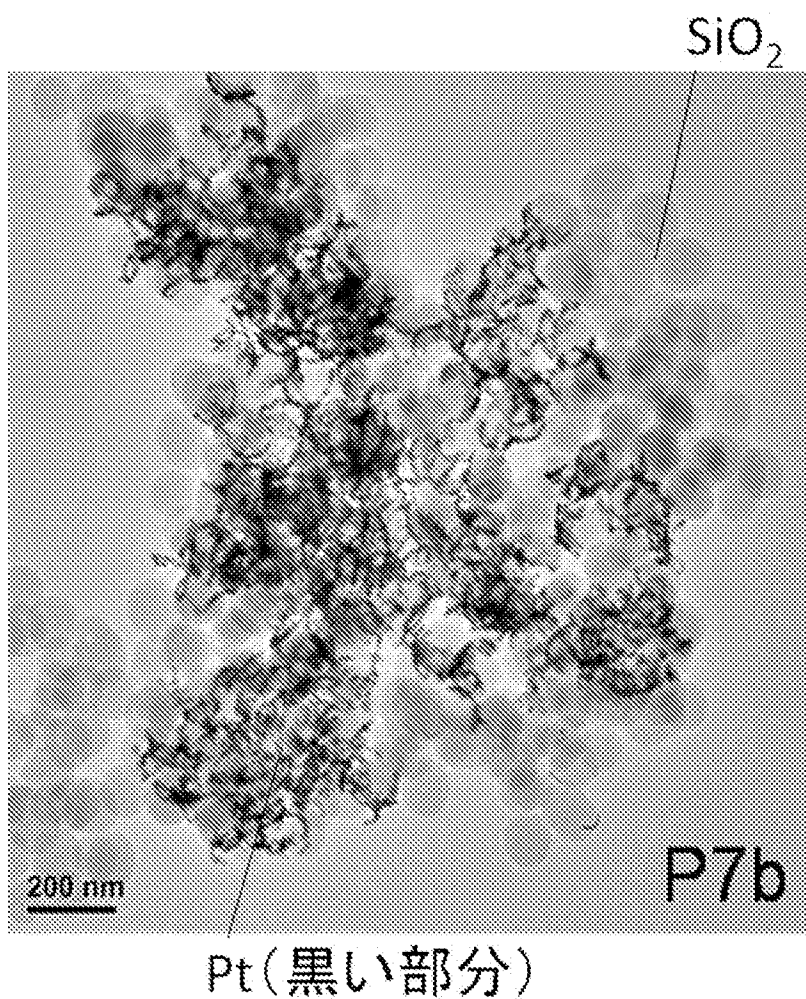
[図12]



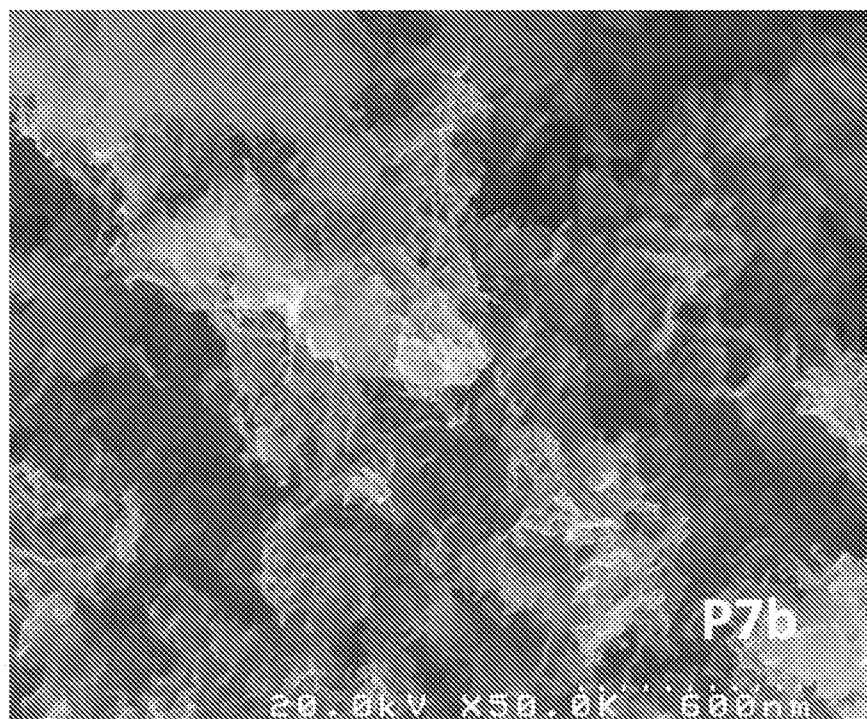
[図13]



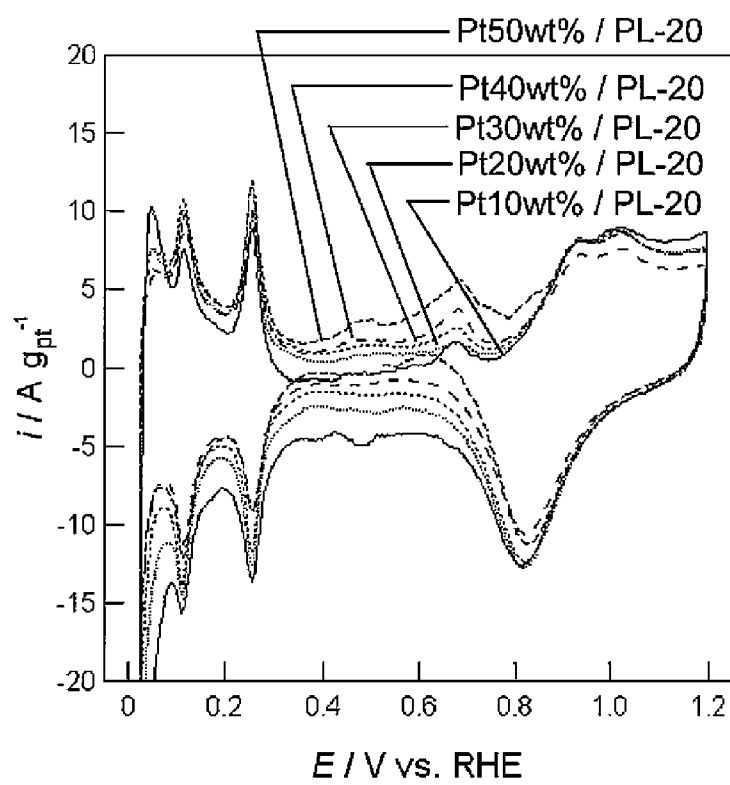
[図14]



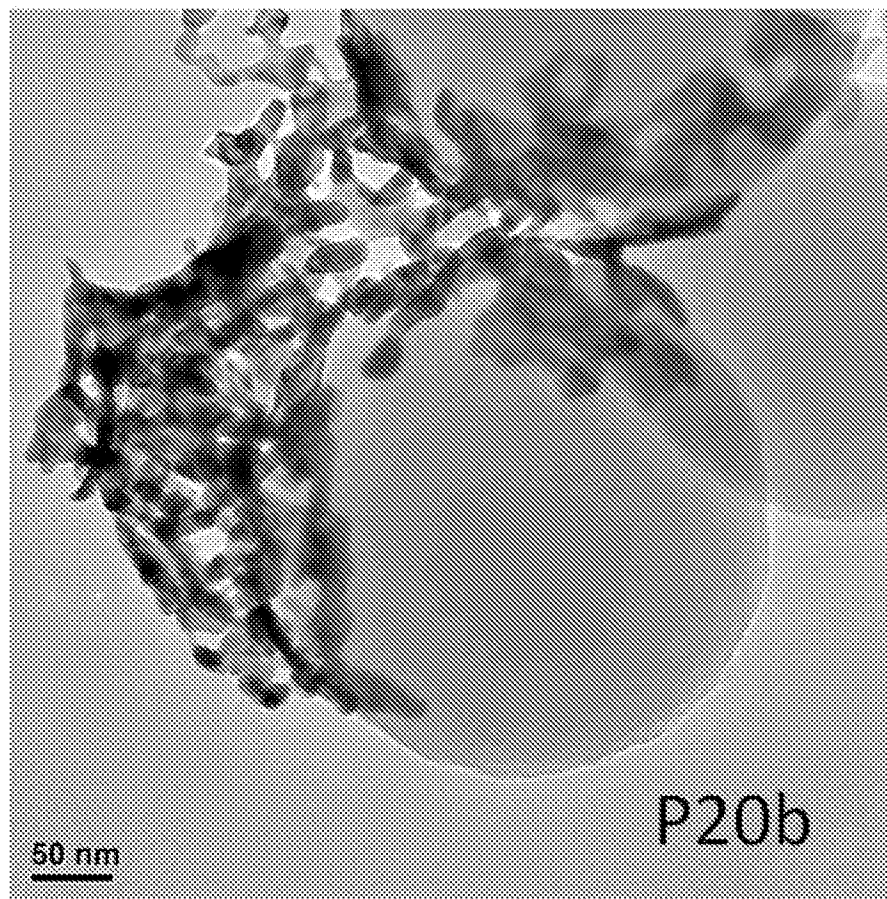
[図15]



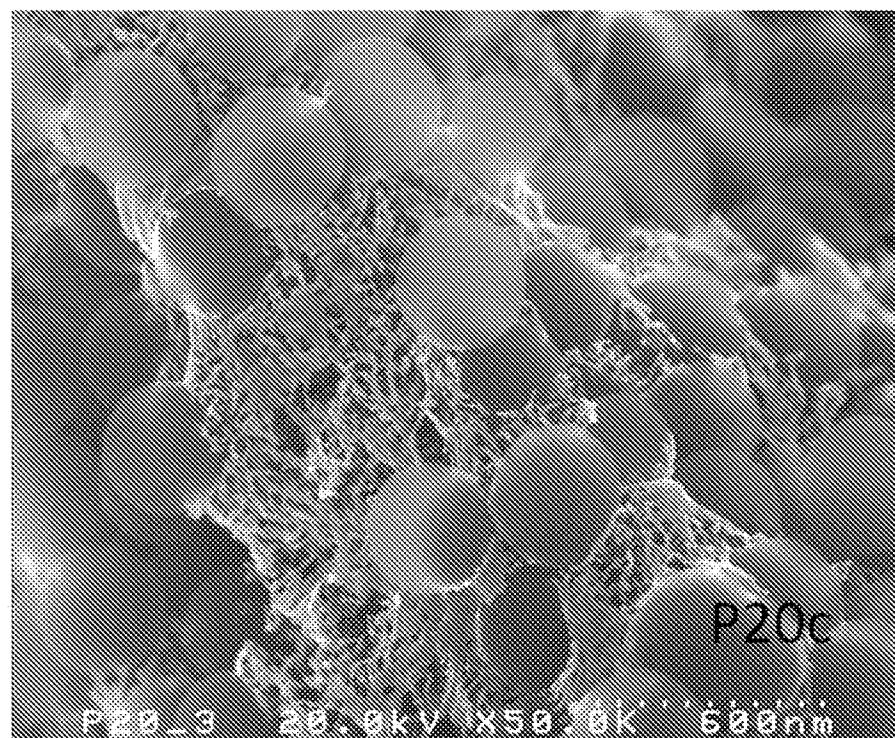
[図16]



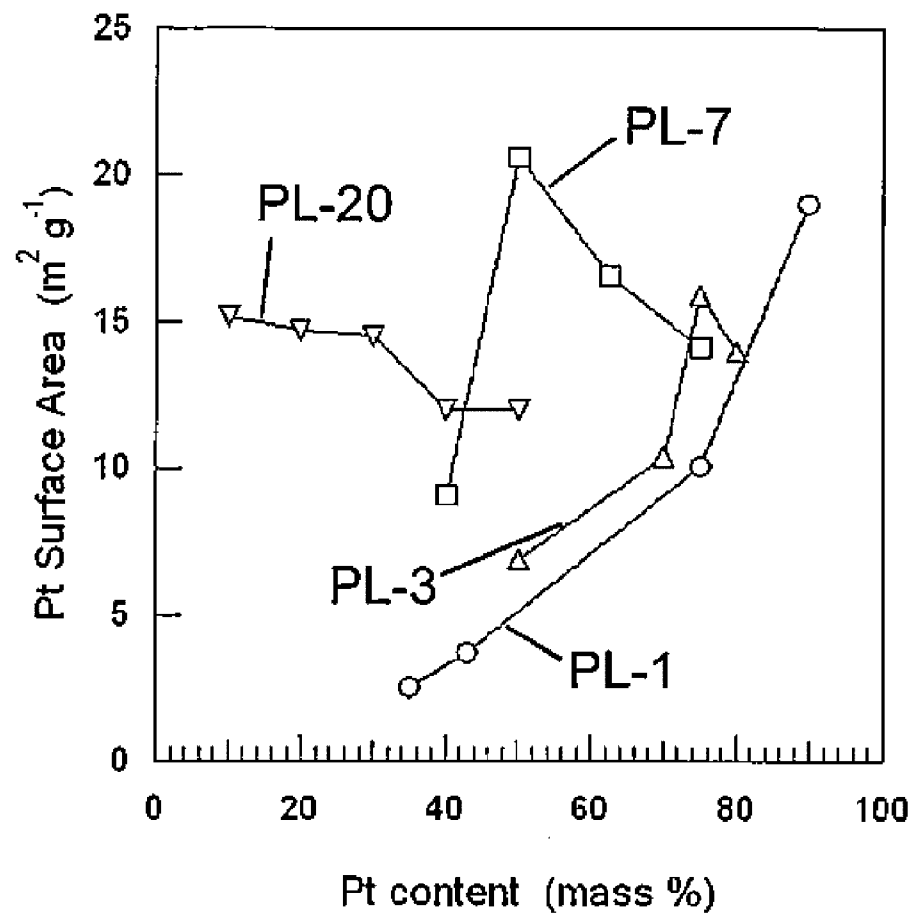
[図17]



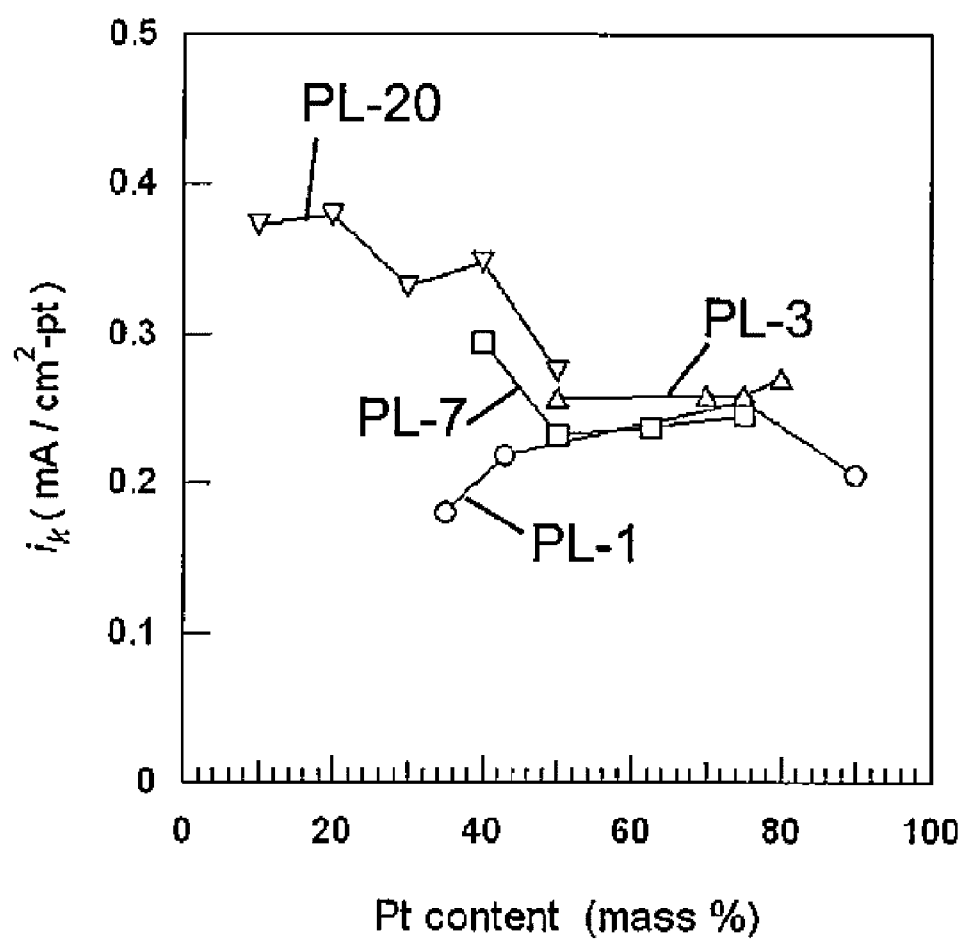
[図18]



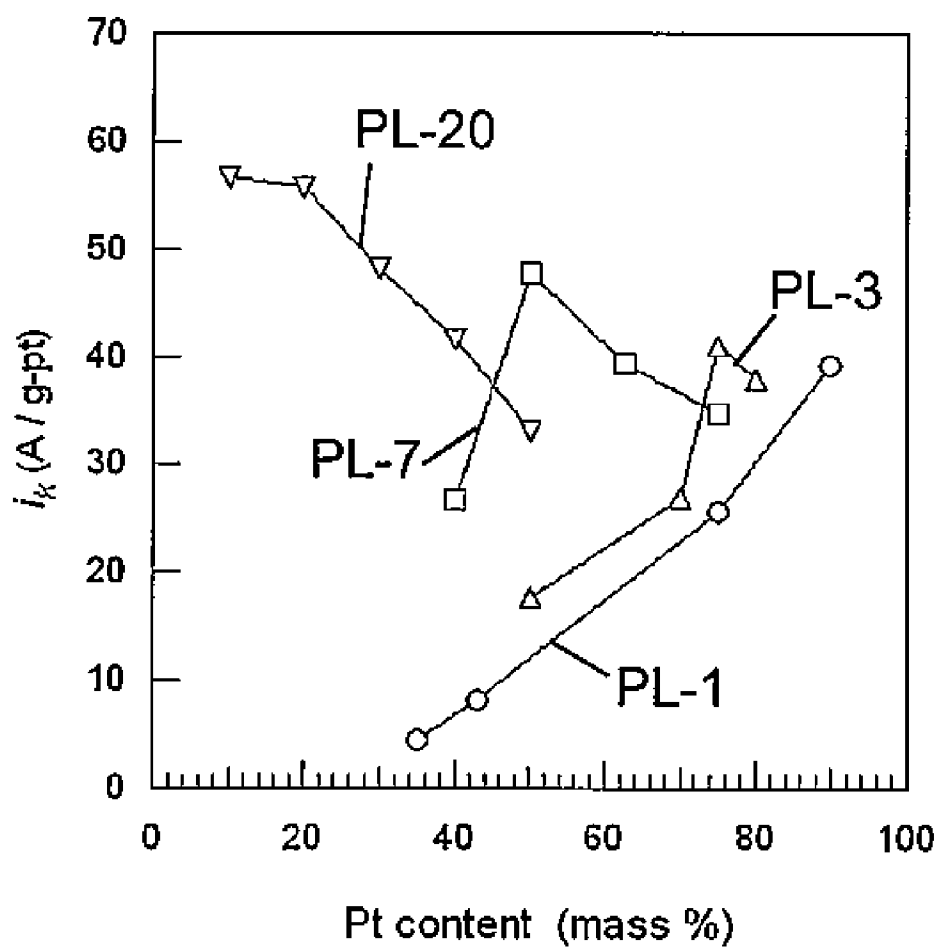
[図19]



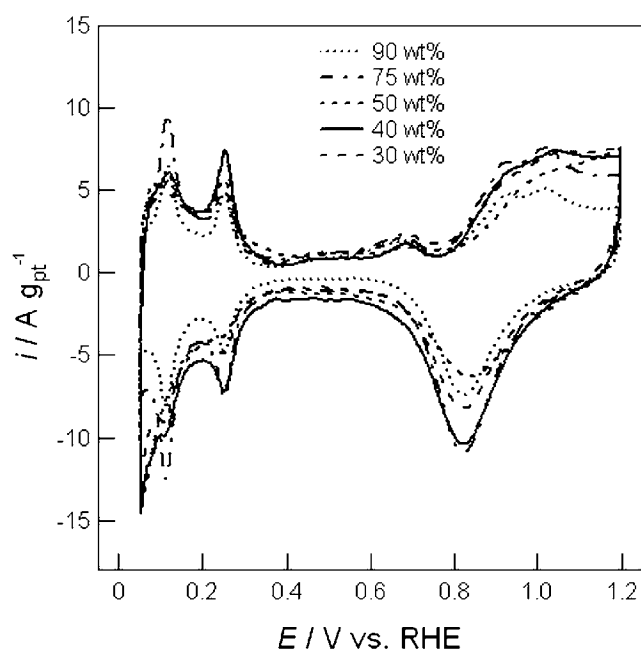
[図20]



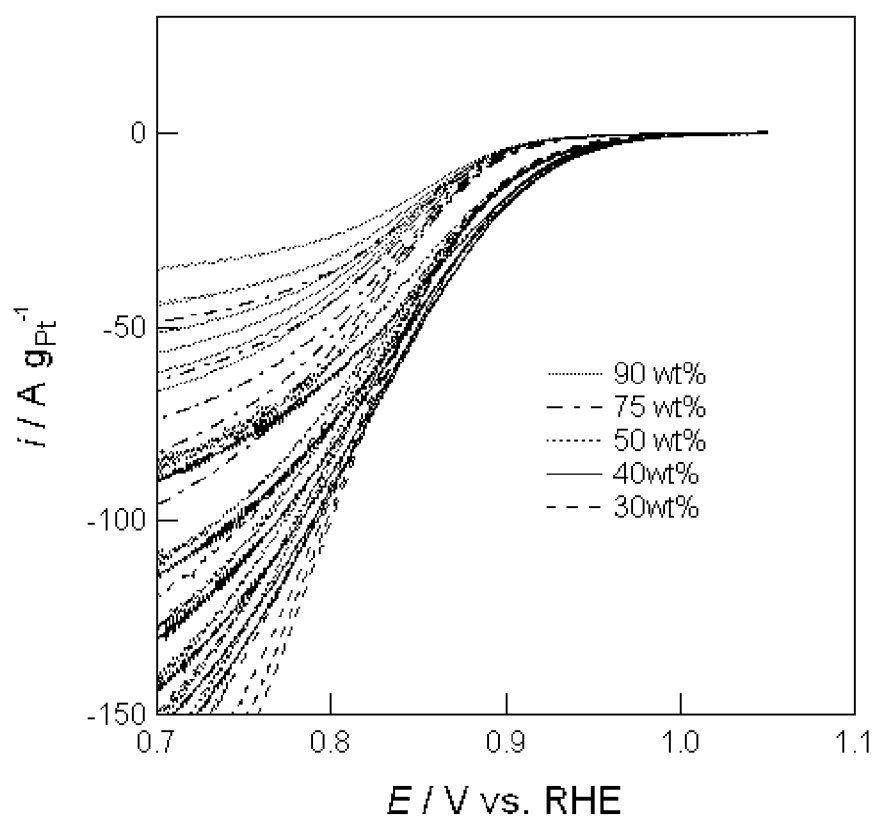
[図21]



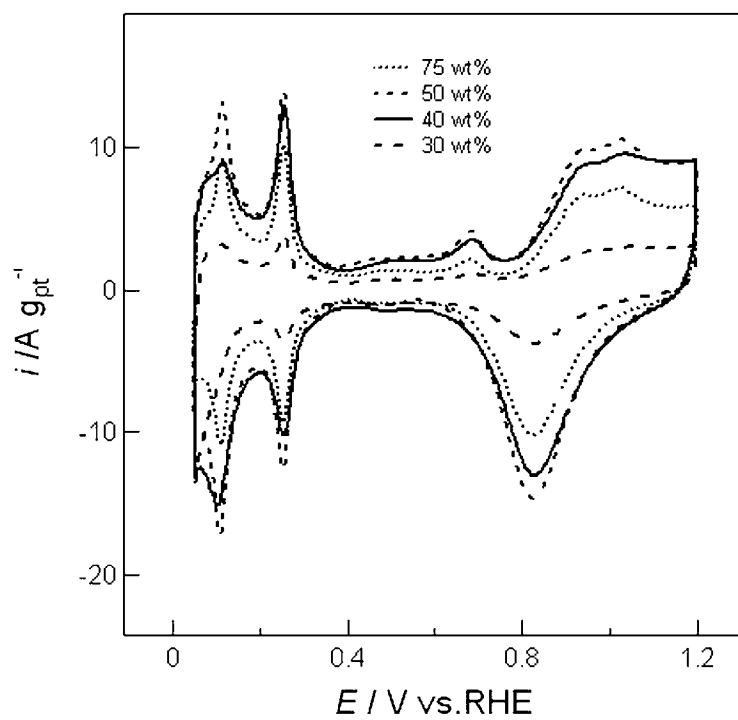
[図22]



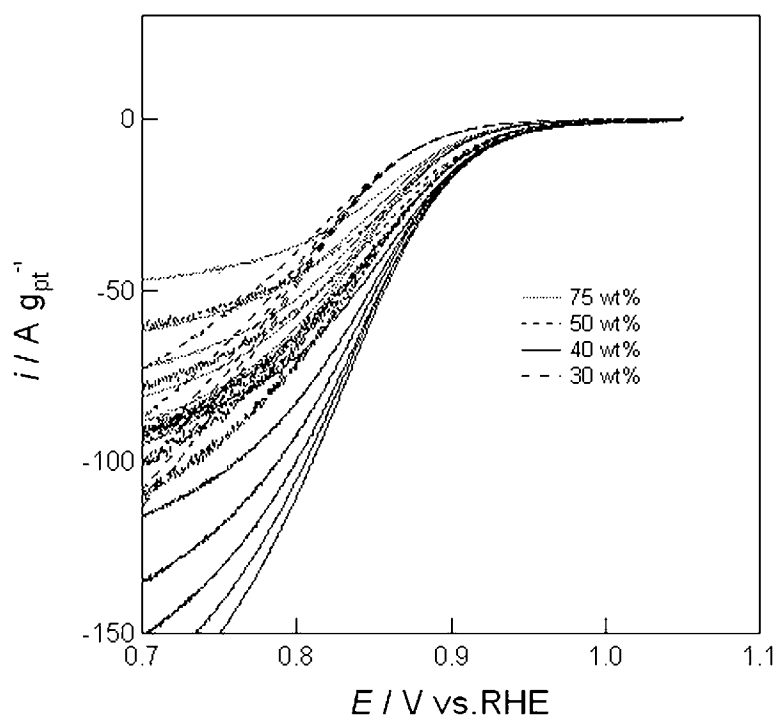
[図23]



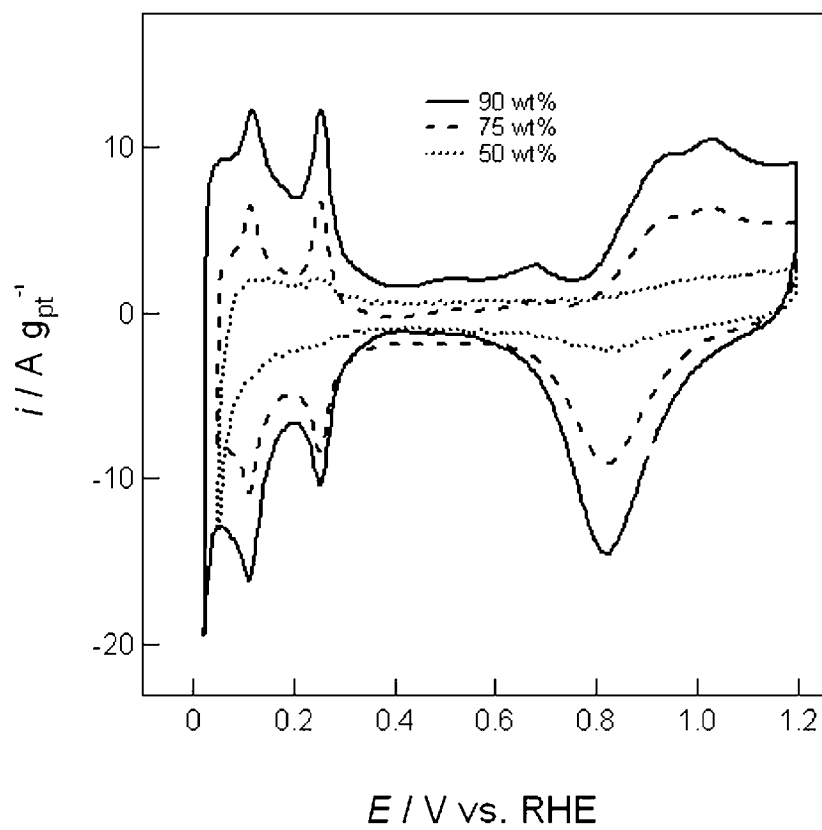
[図24]



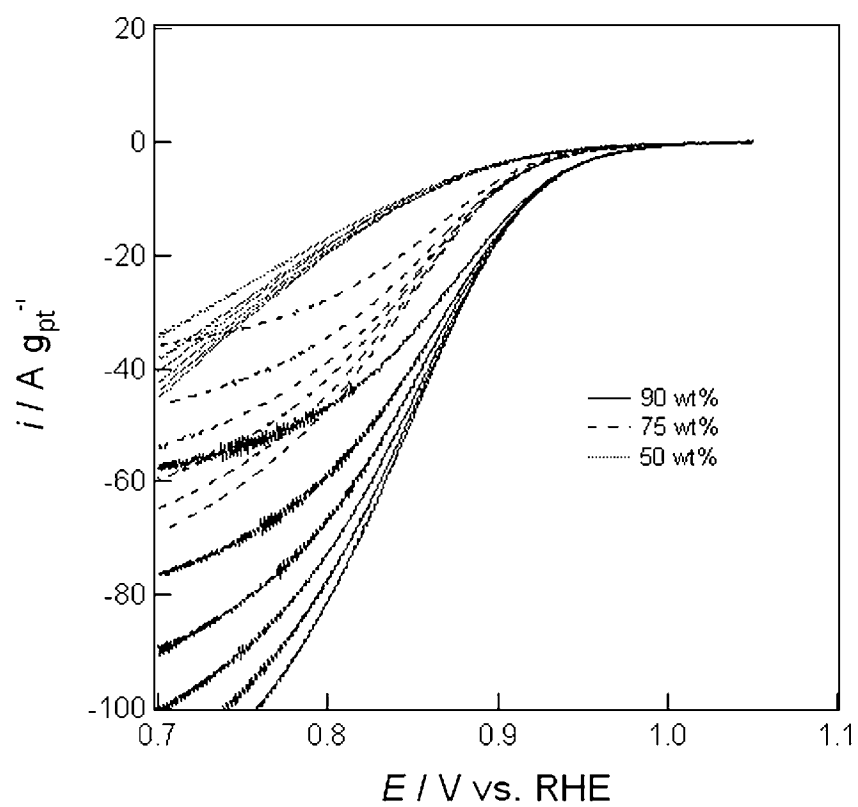
[図25]



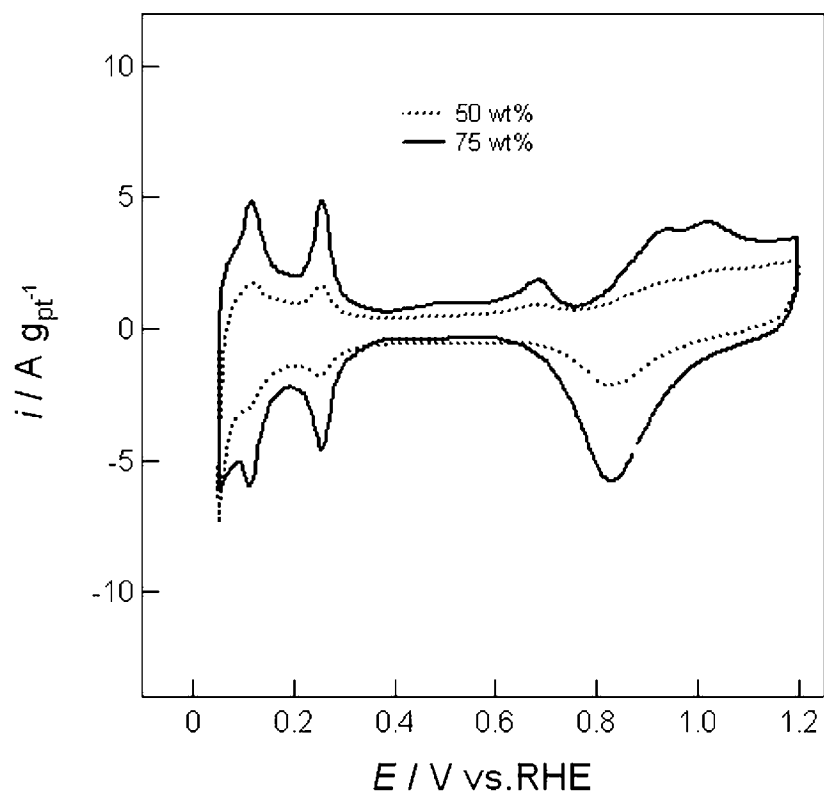
[図26]



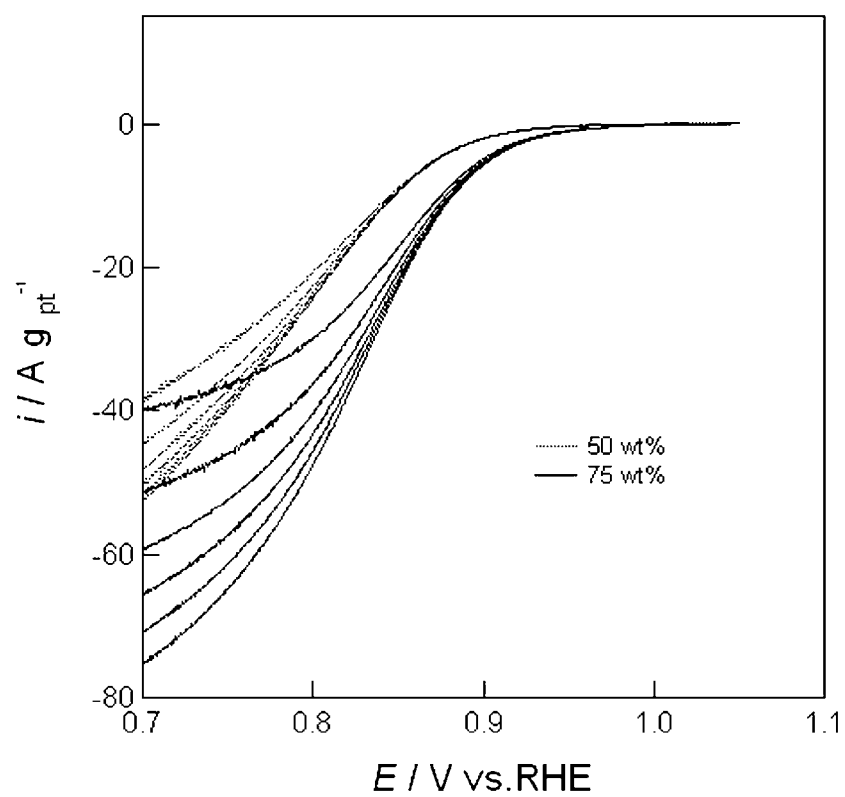
[図27]



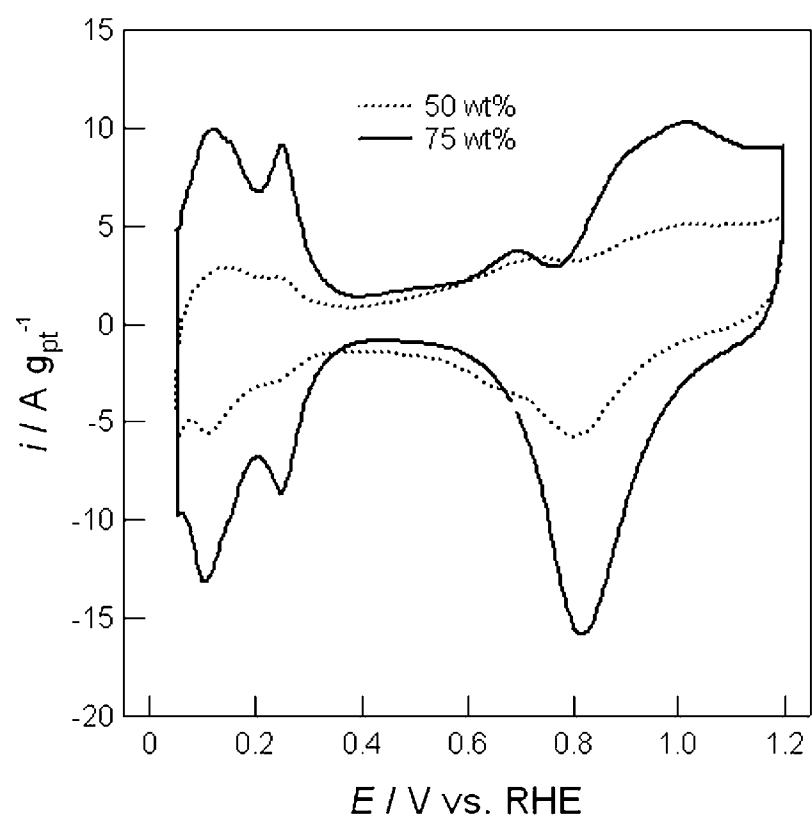
[図28]



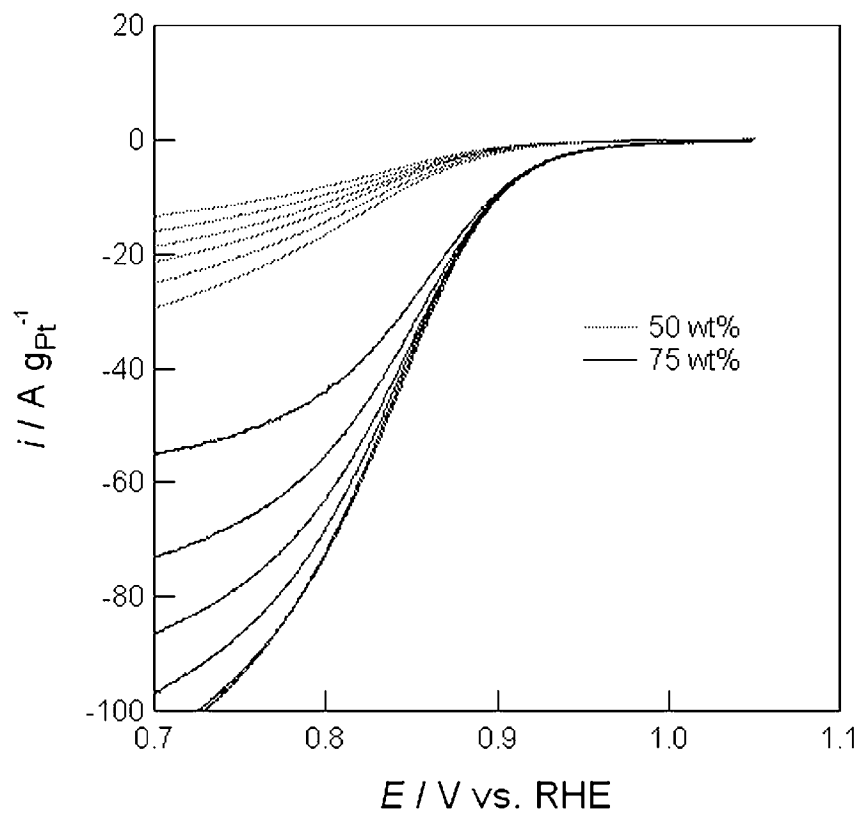
[図29]



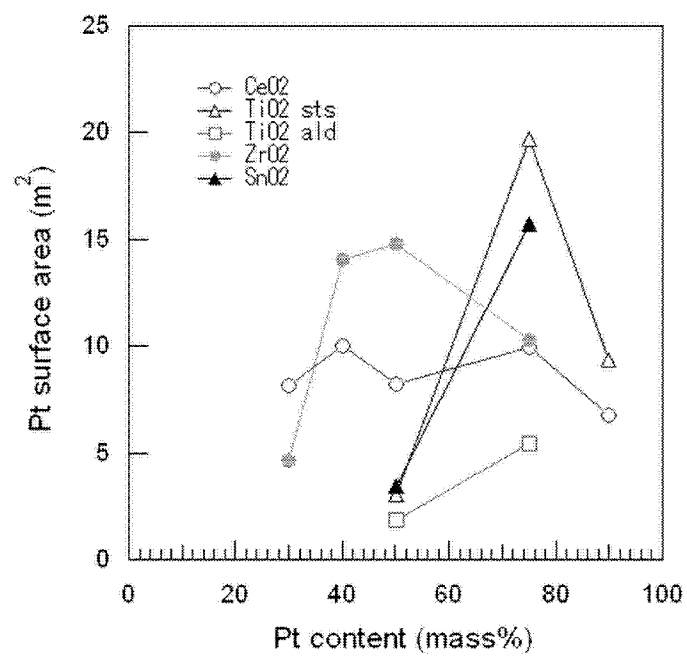
[図30]



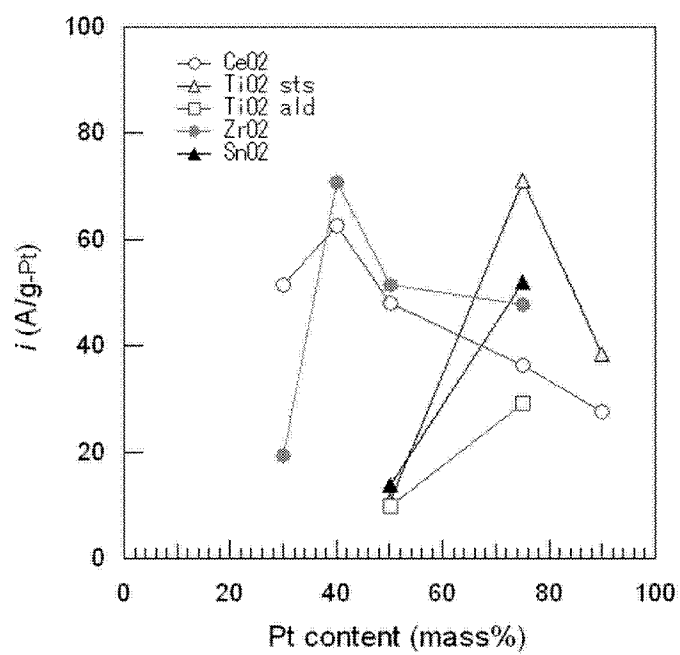
[図31]



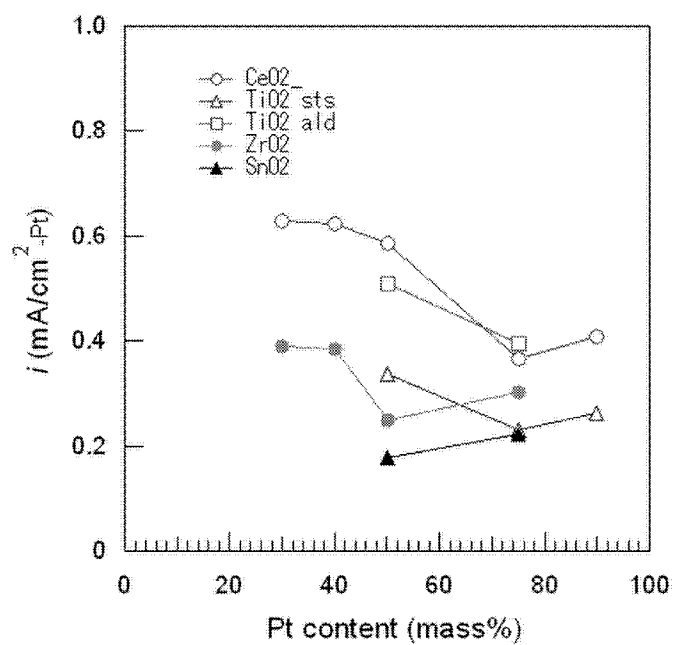
[図32]



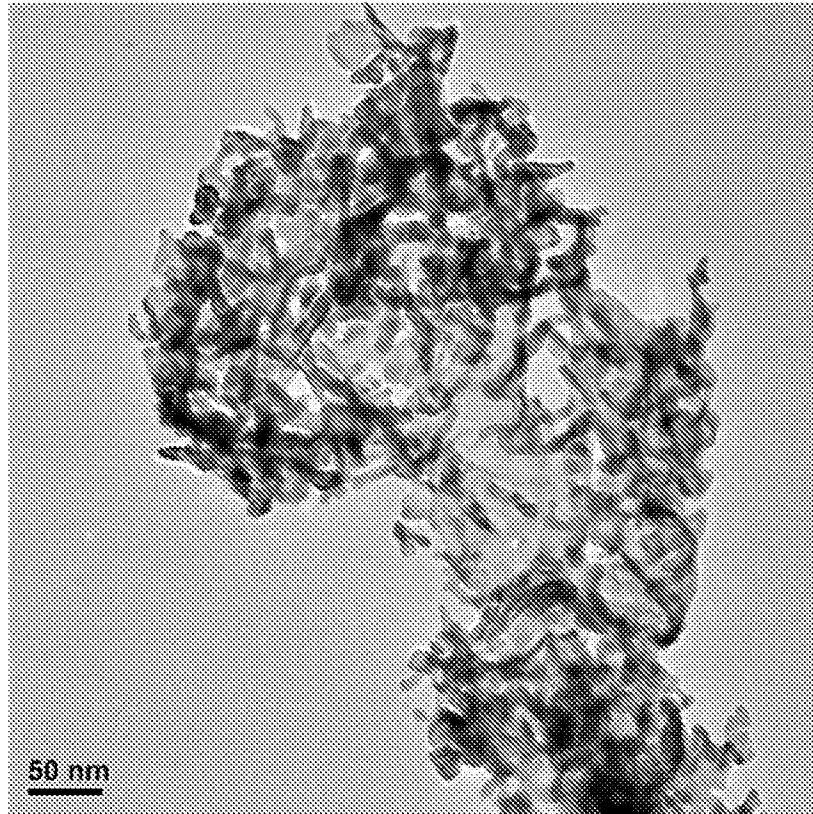
[図33]



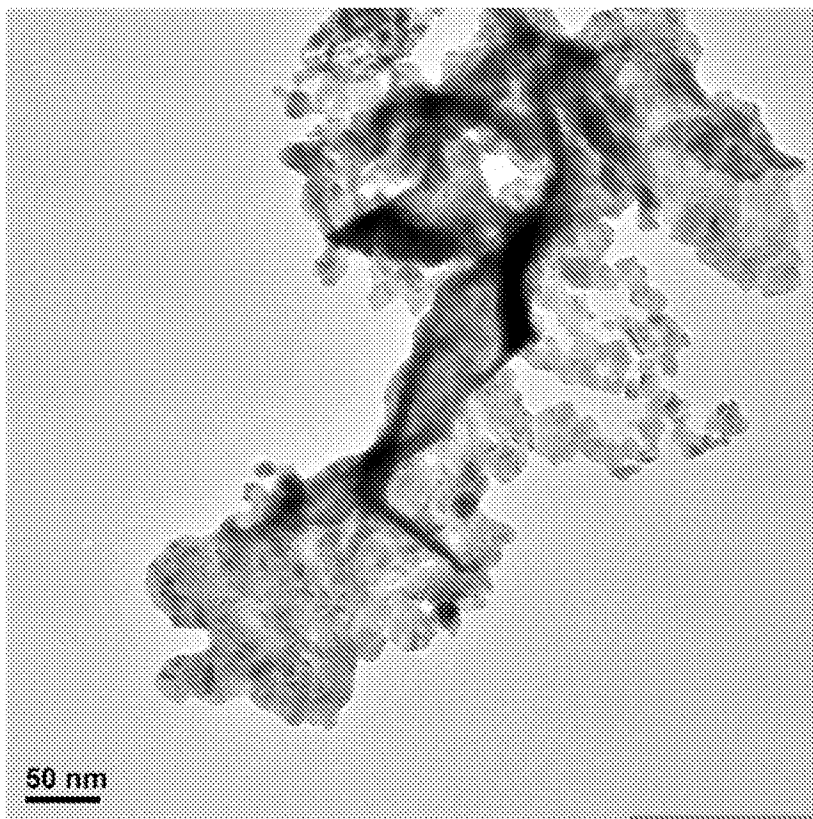
[図34]



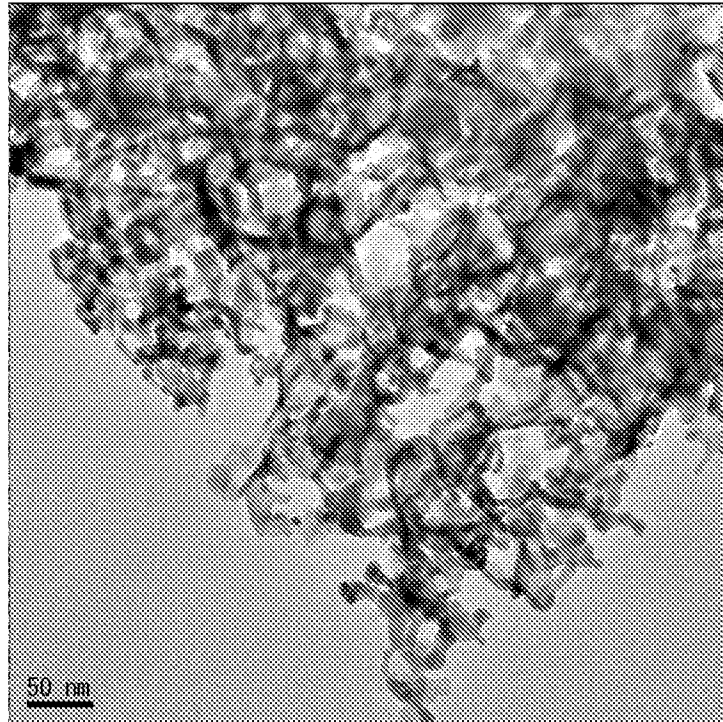
[図35]



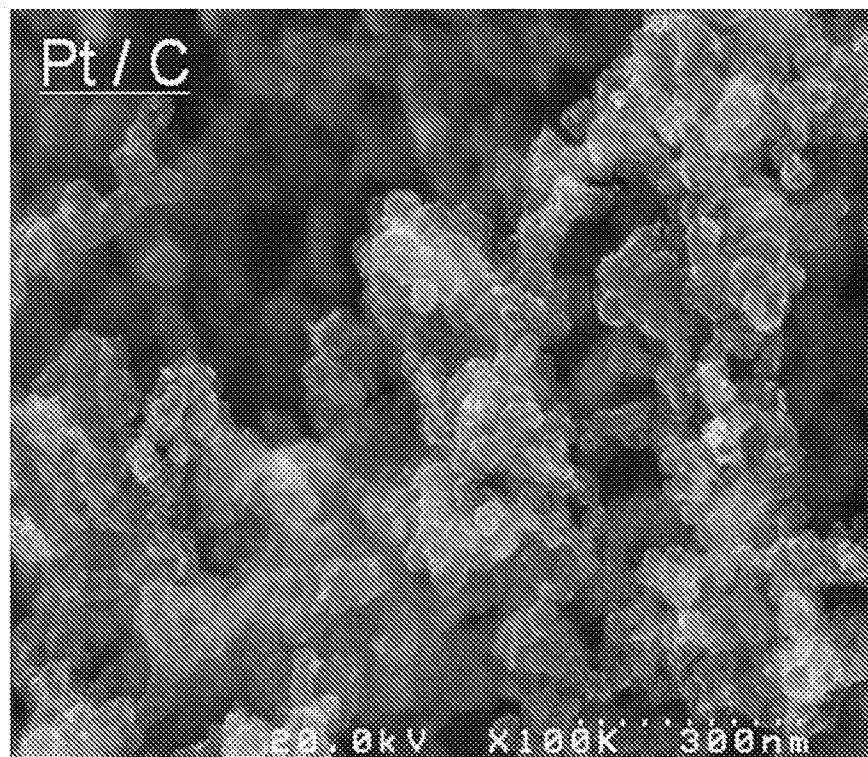
[図36]



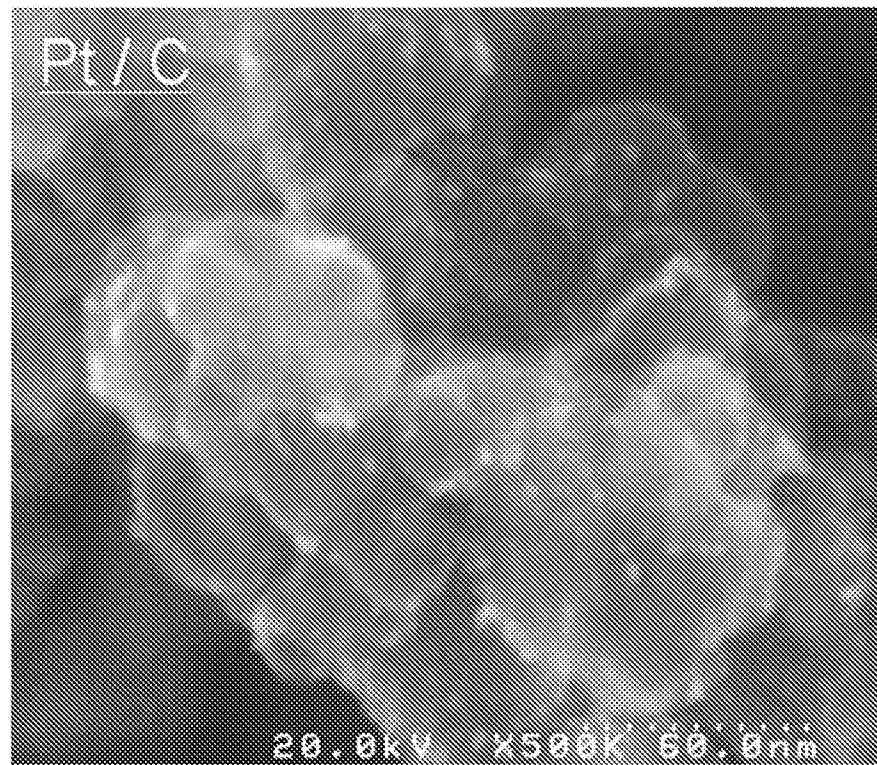
[図37]



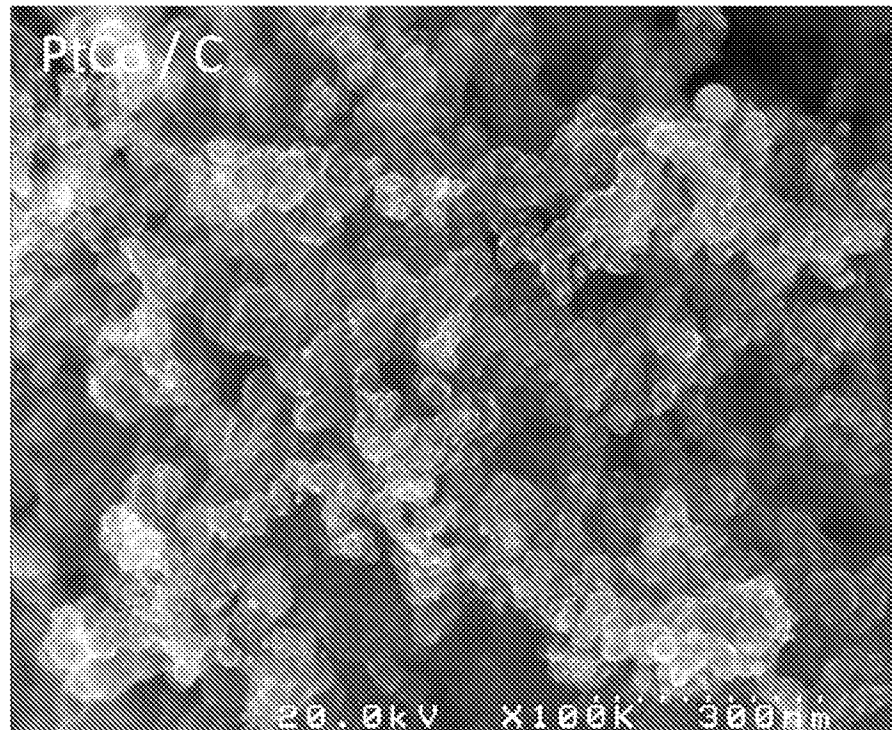
[図38]



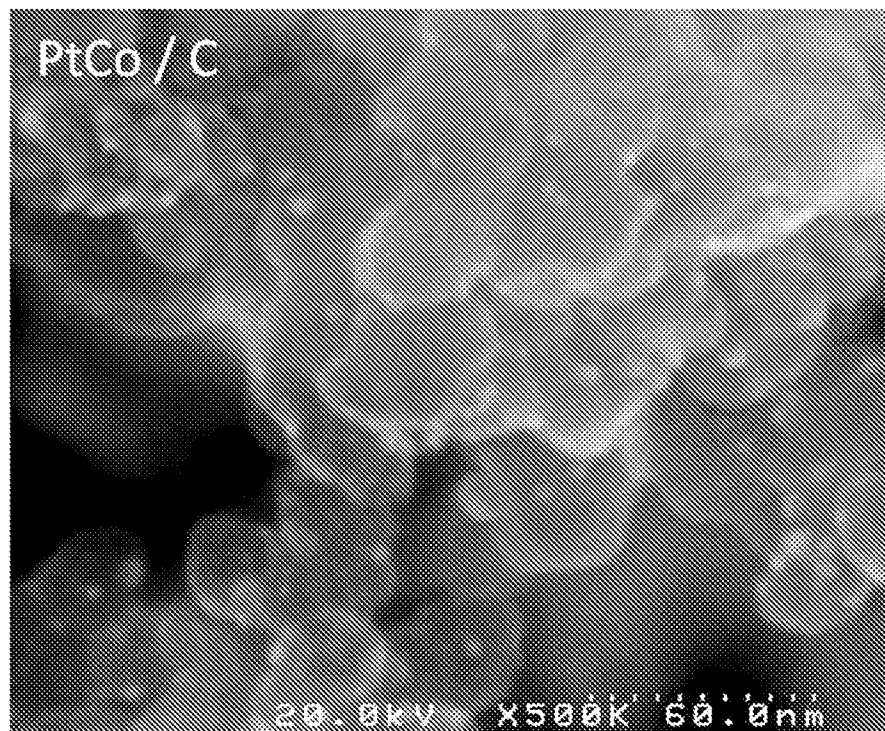
[図39]



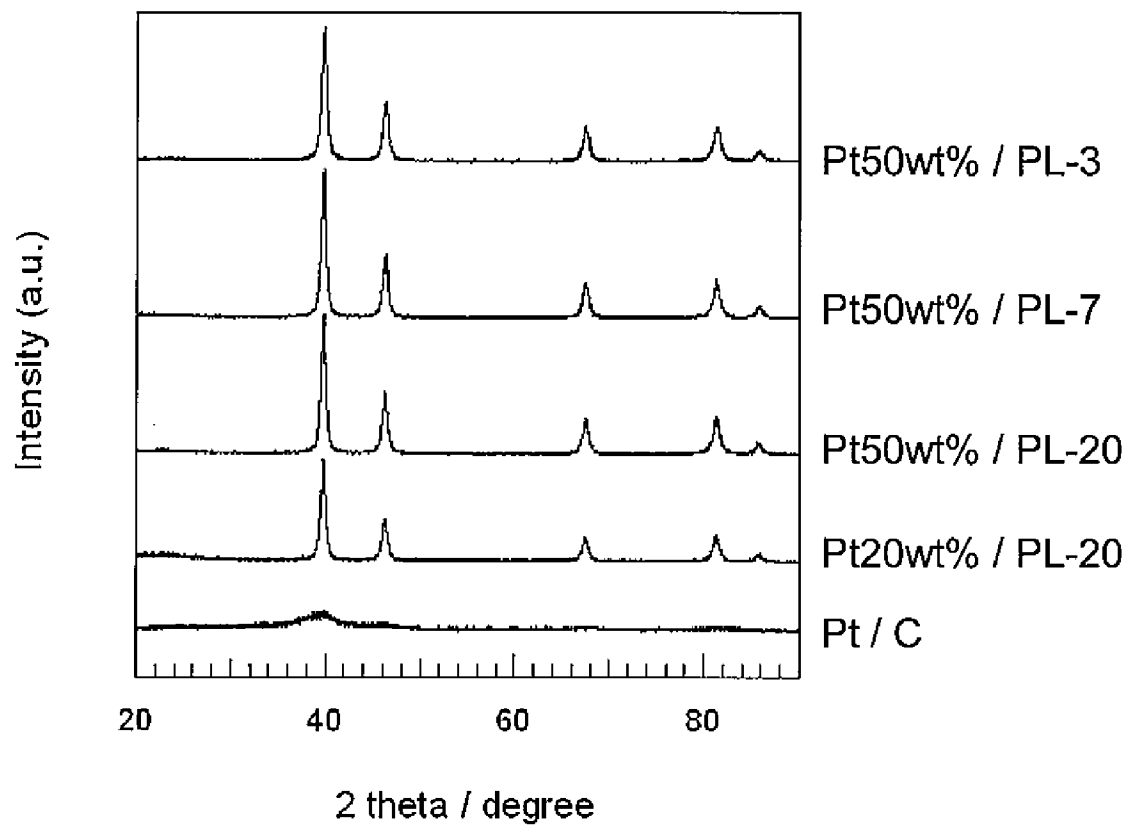
[図40]



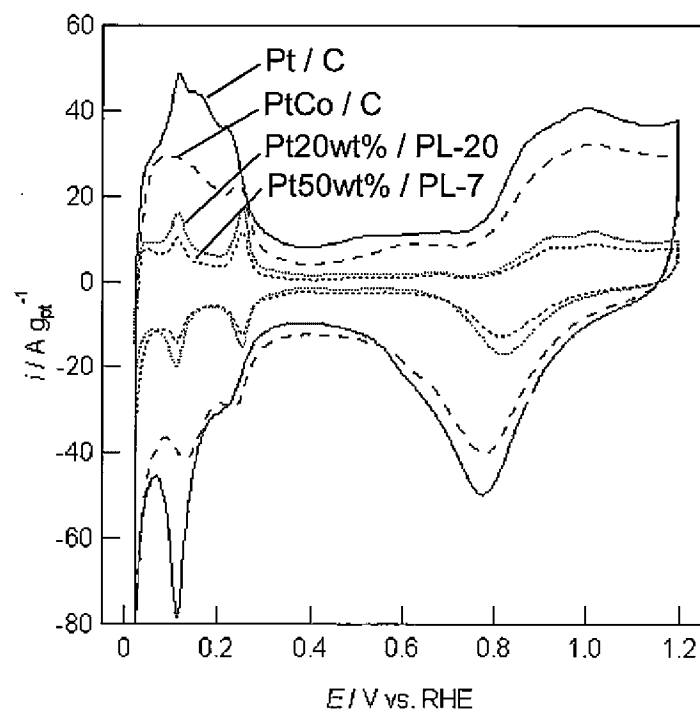
[図41]



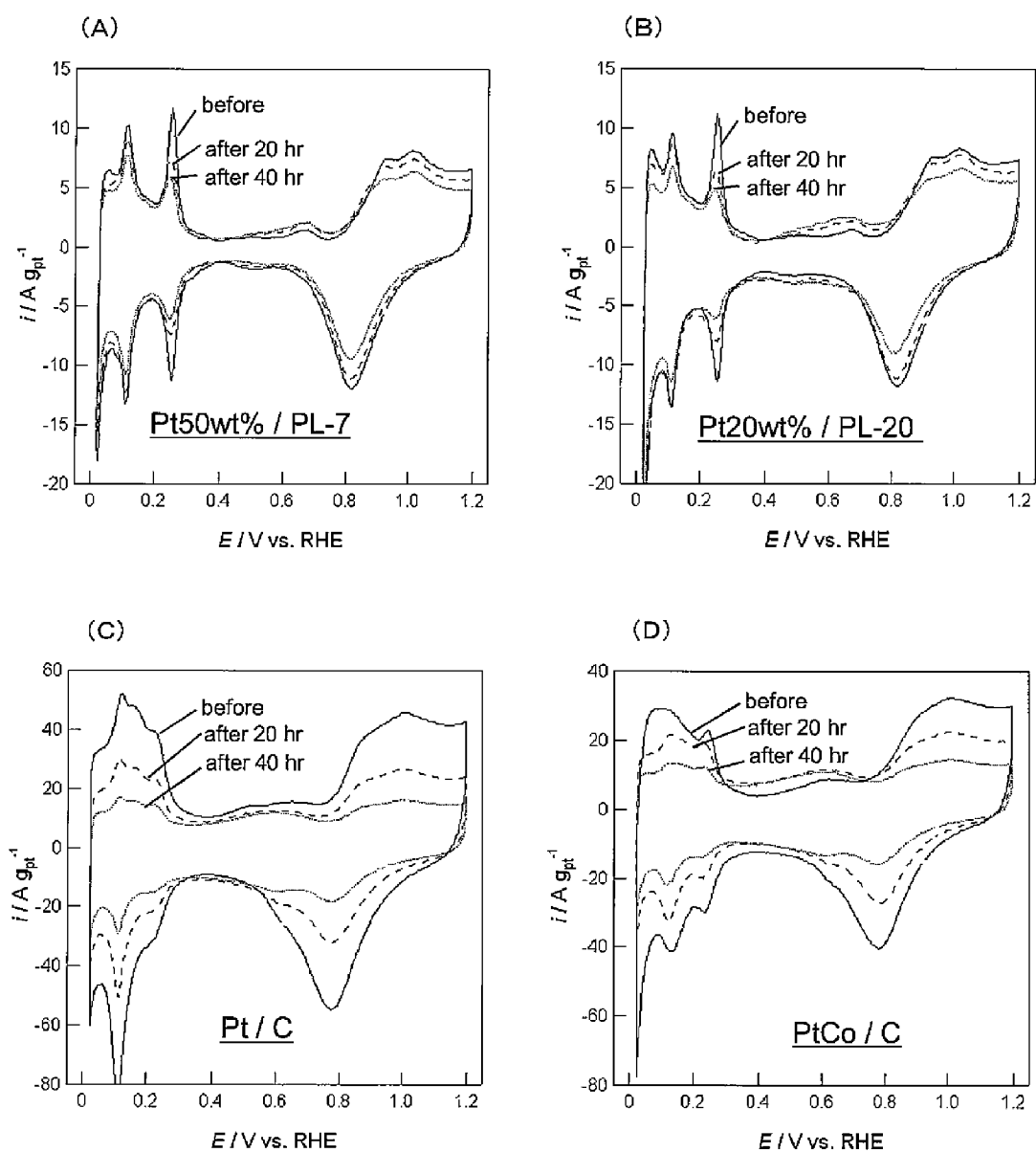
[図42]



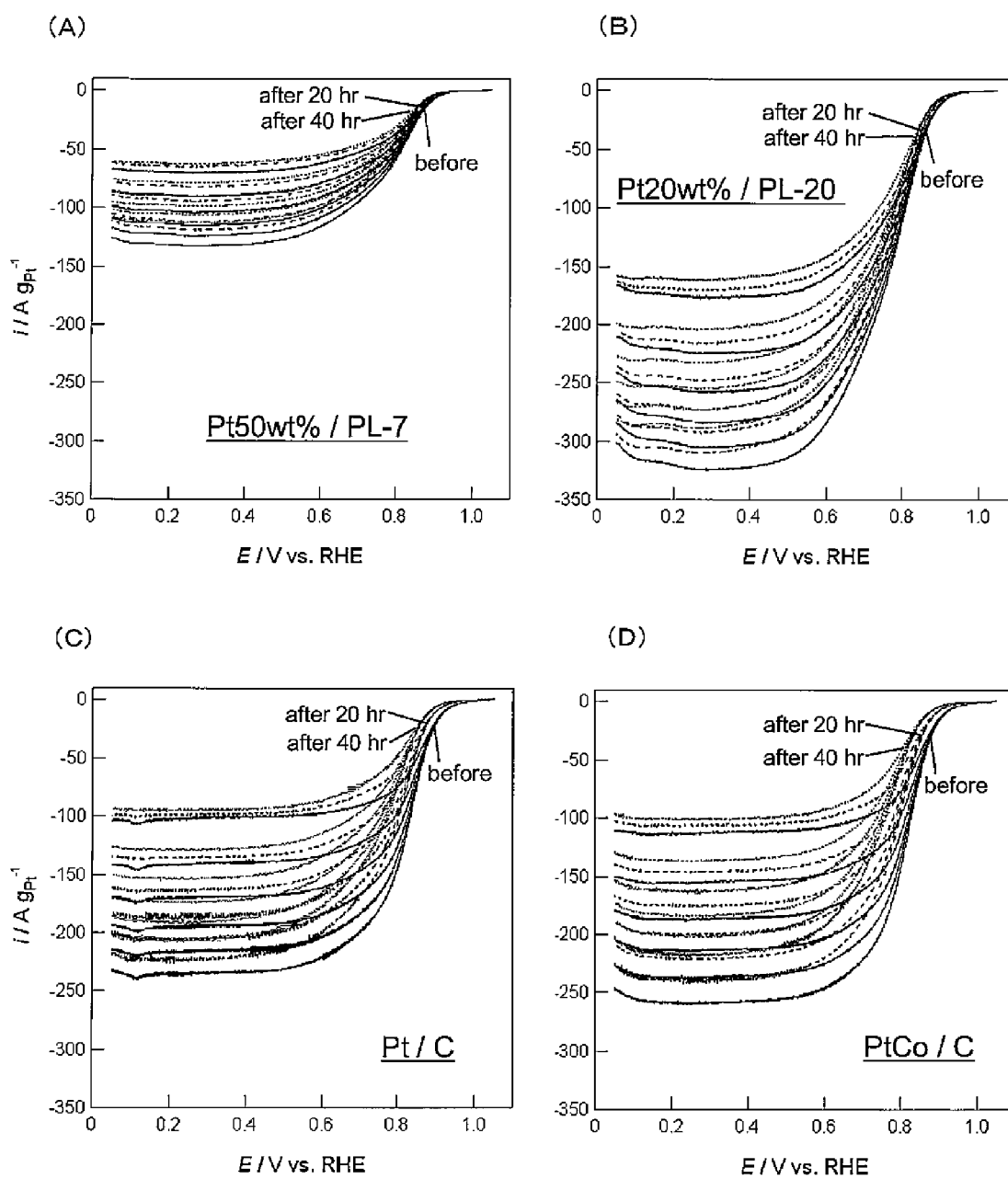
[図43]



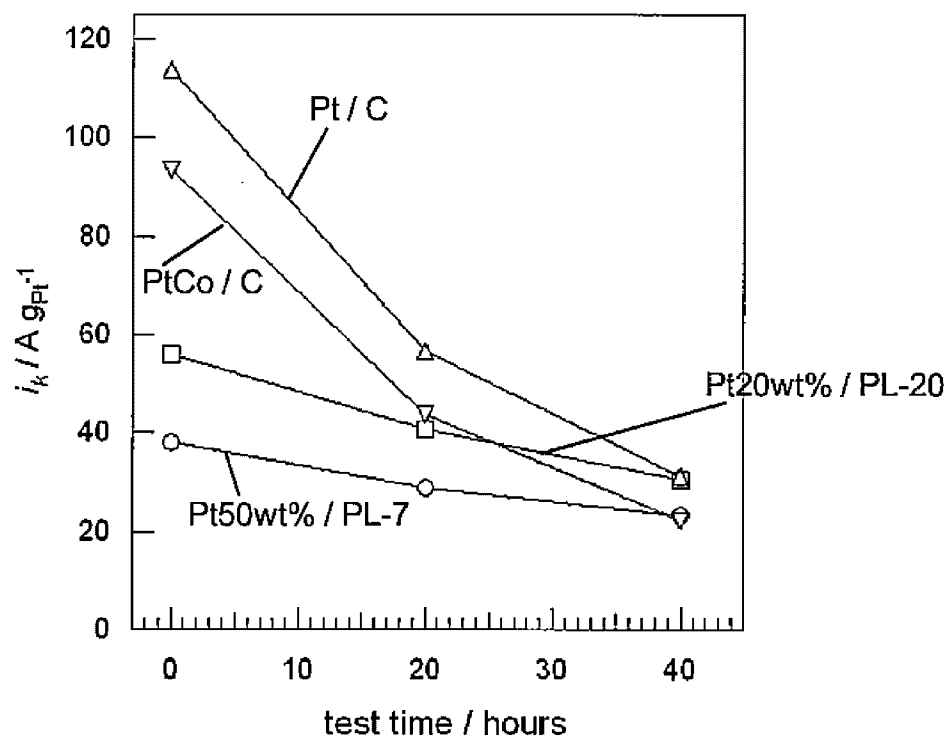
[図44]



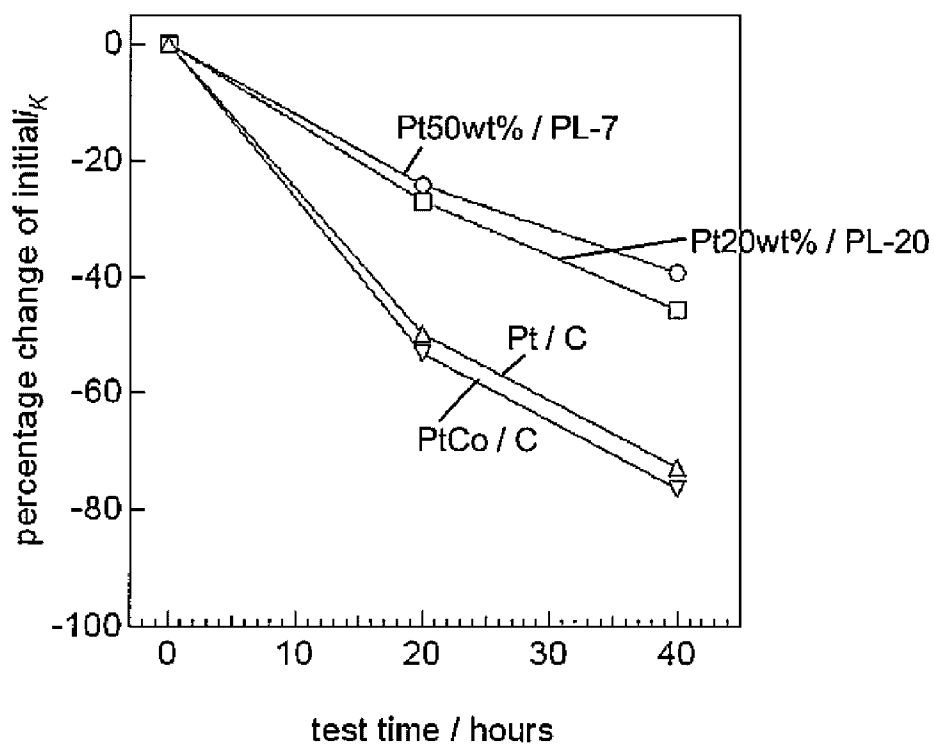
[図45]



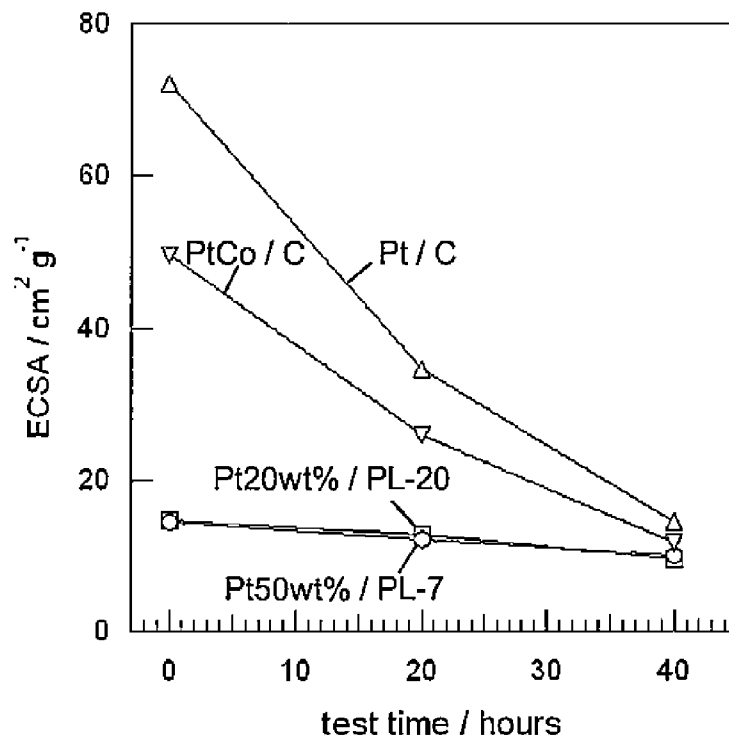
[図46]



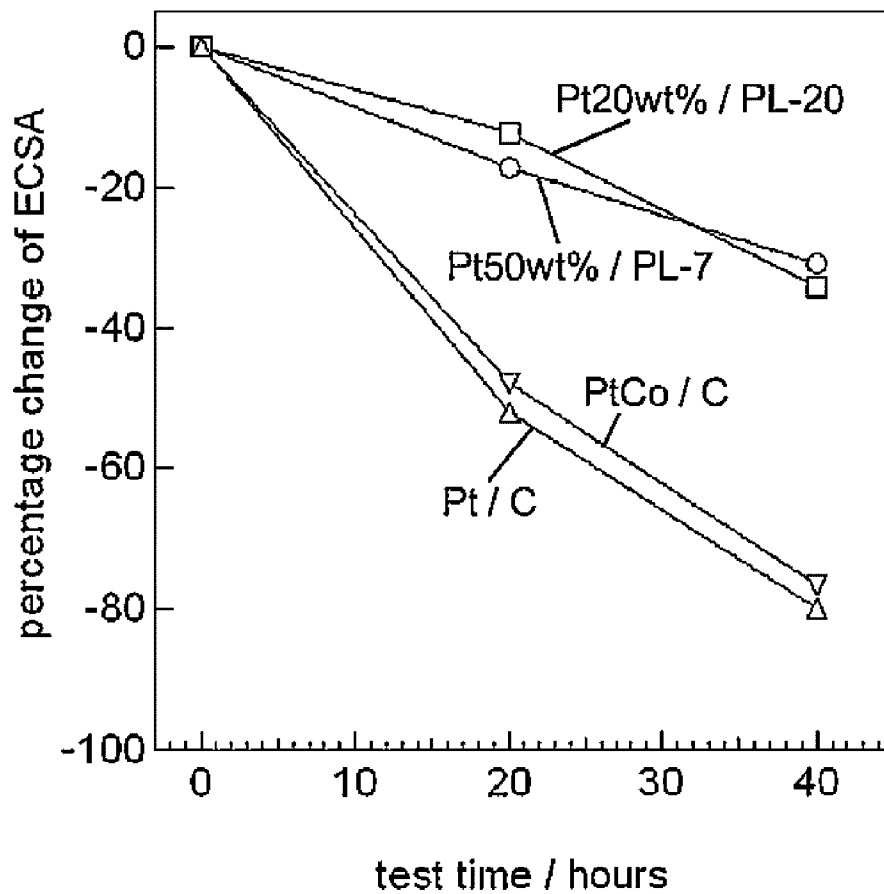
[図47]



[図48]

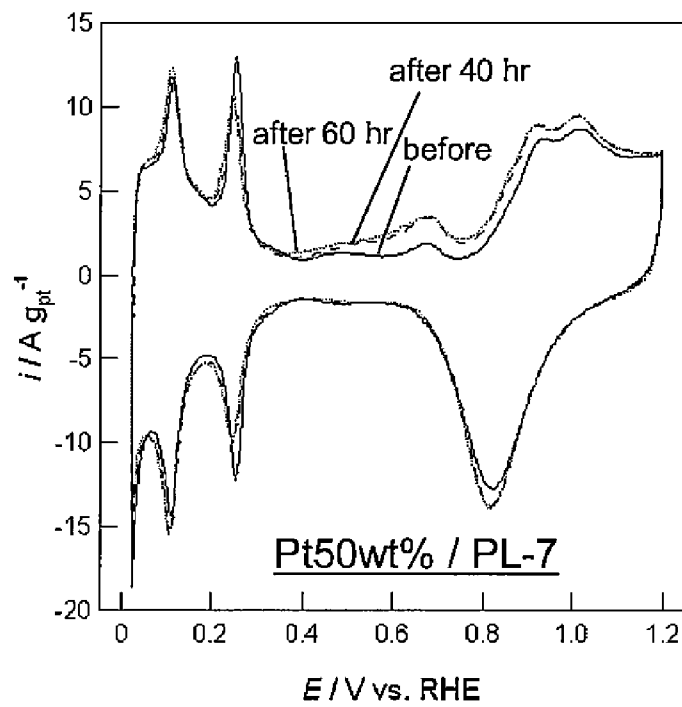


[図49]

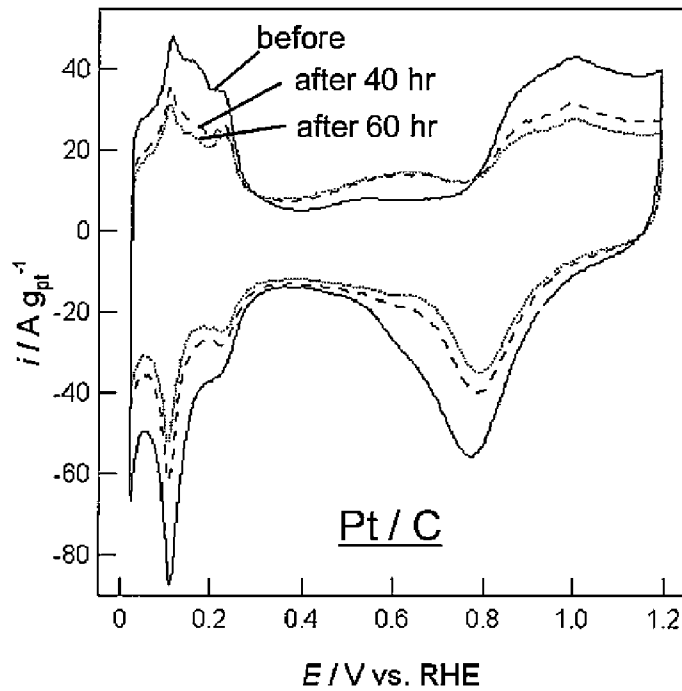


[図50]

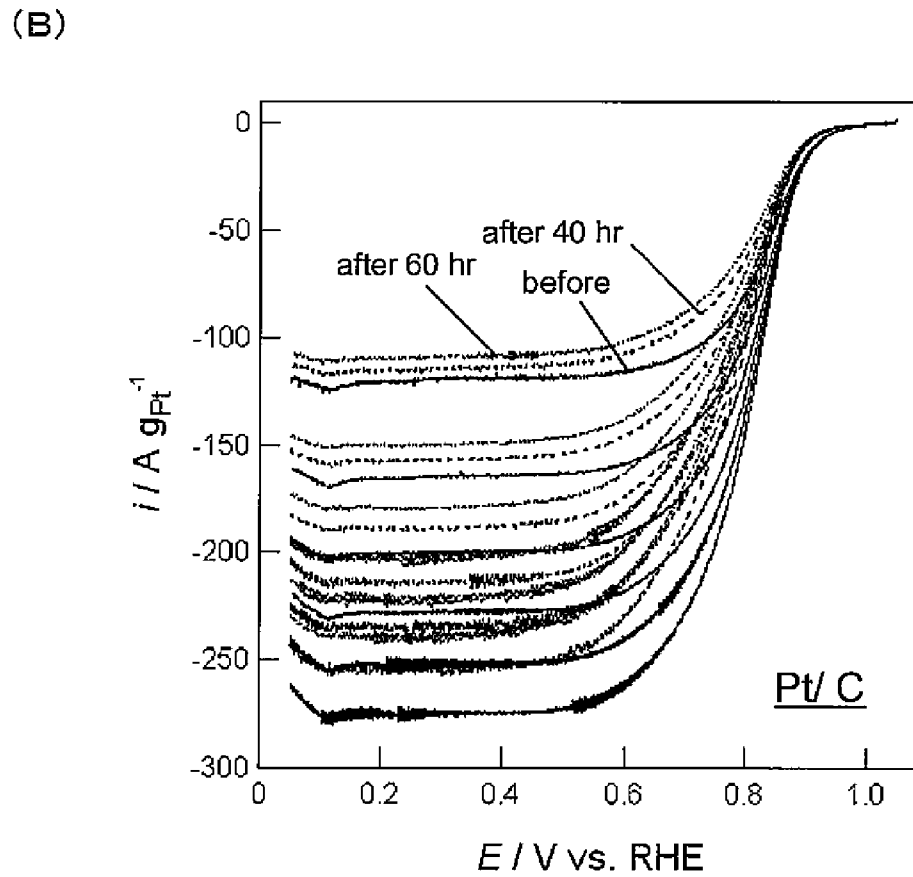
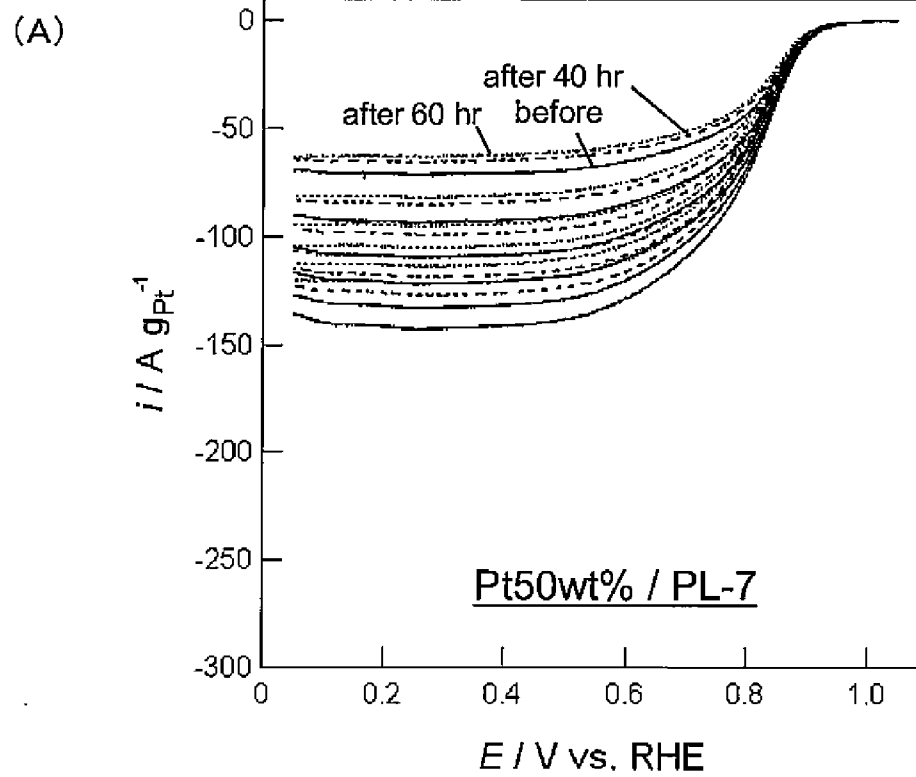
(A)



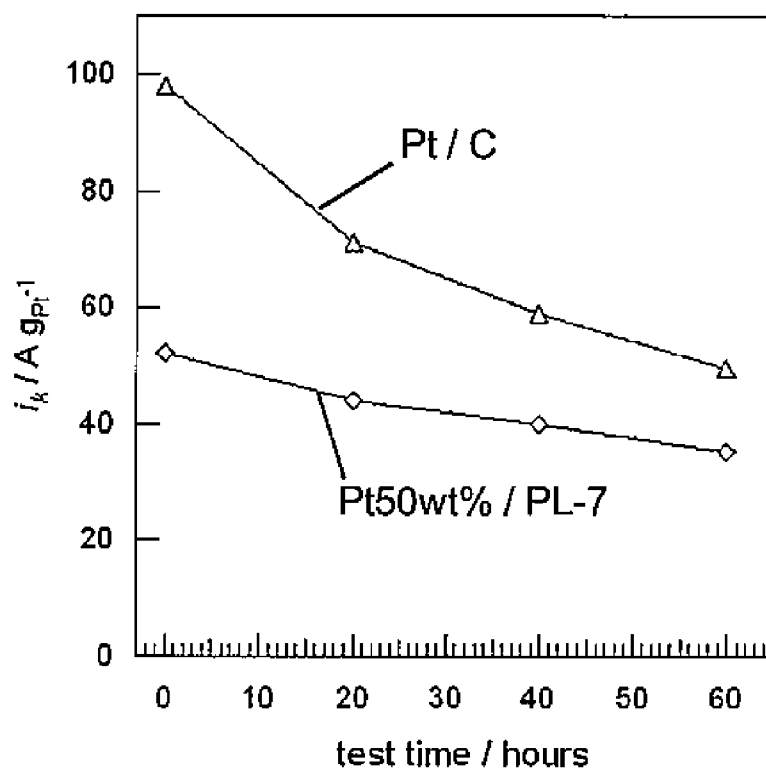
(B)



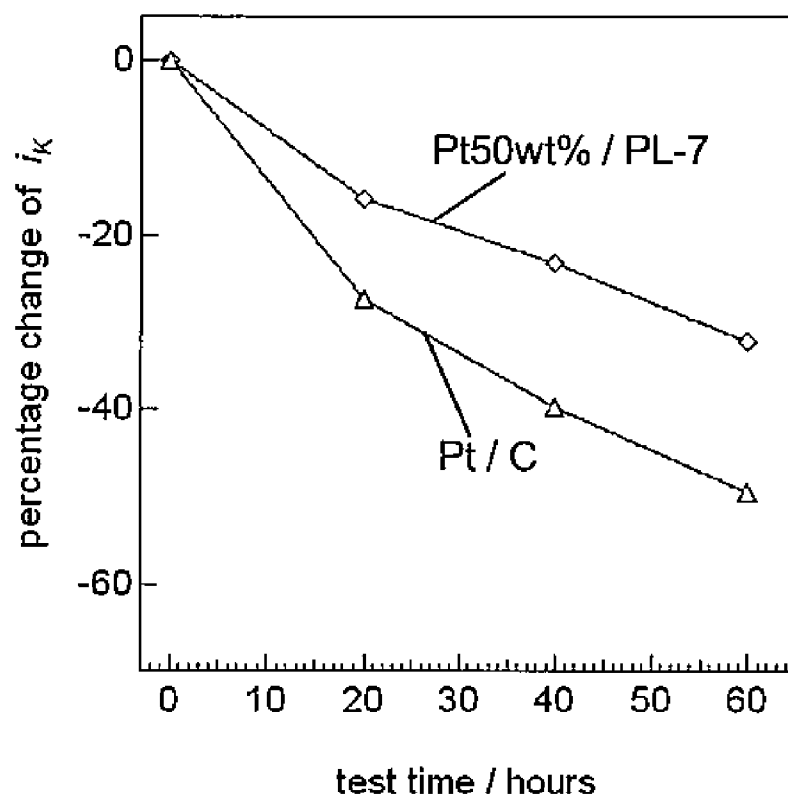
[図51]



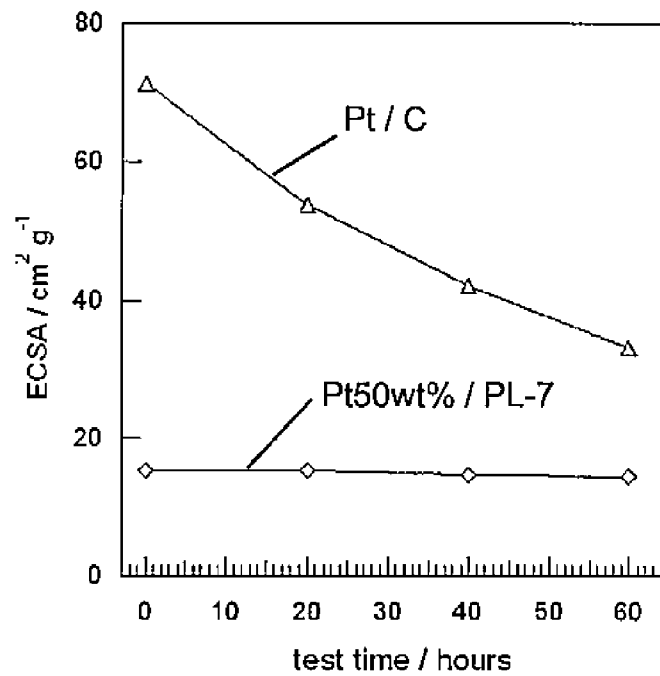
[図52]



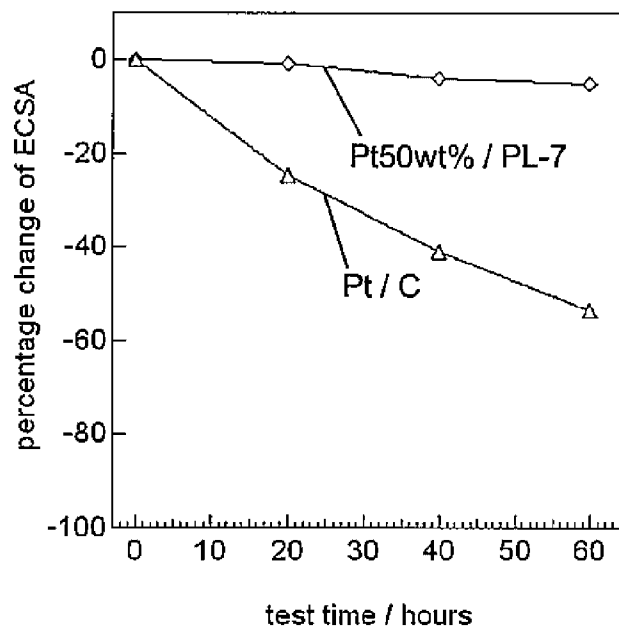
[図53]



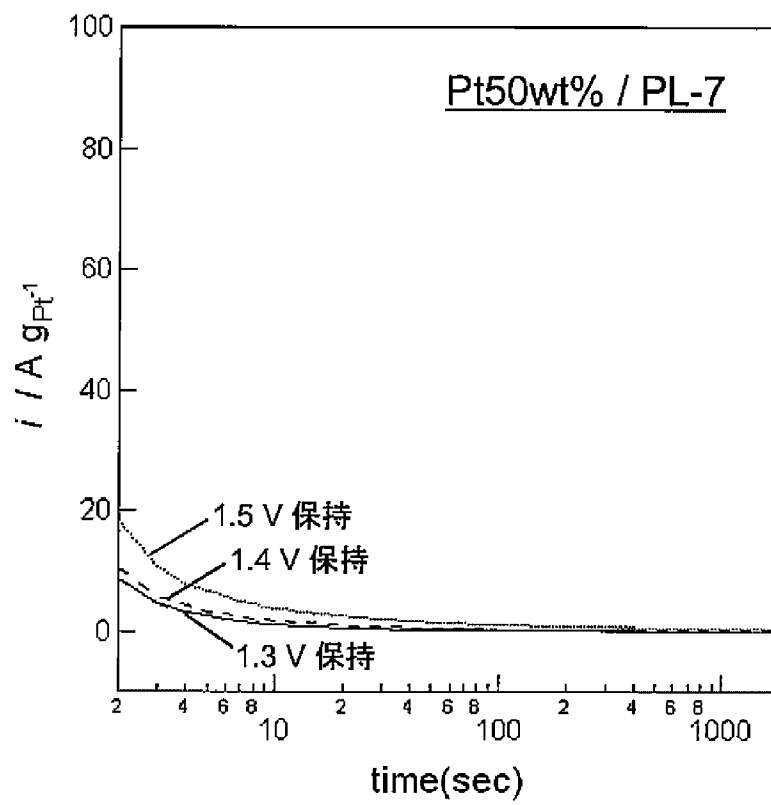
[図54]



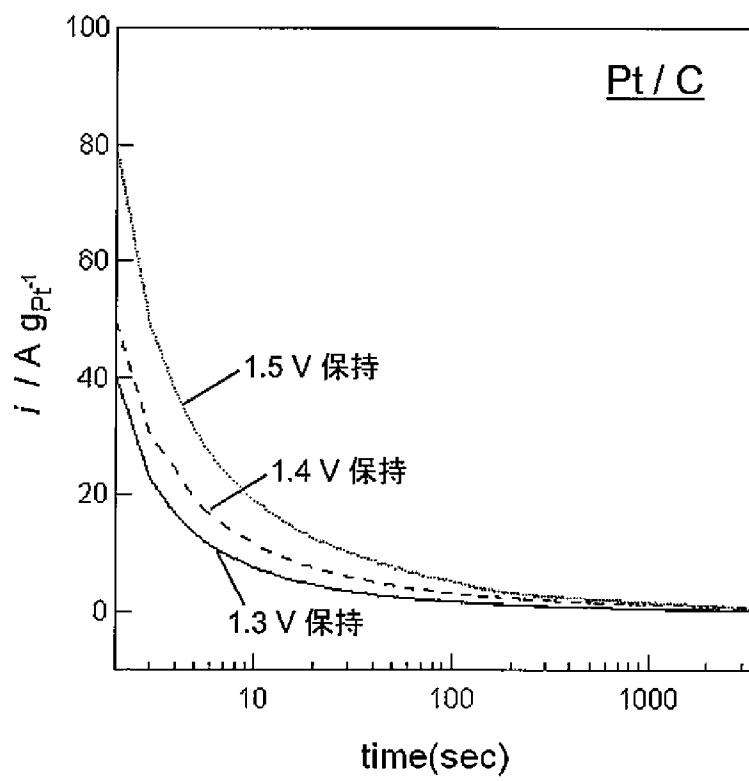
[図55]



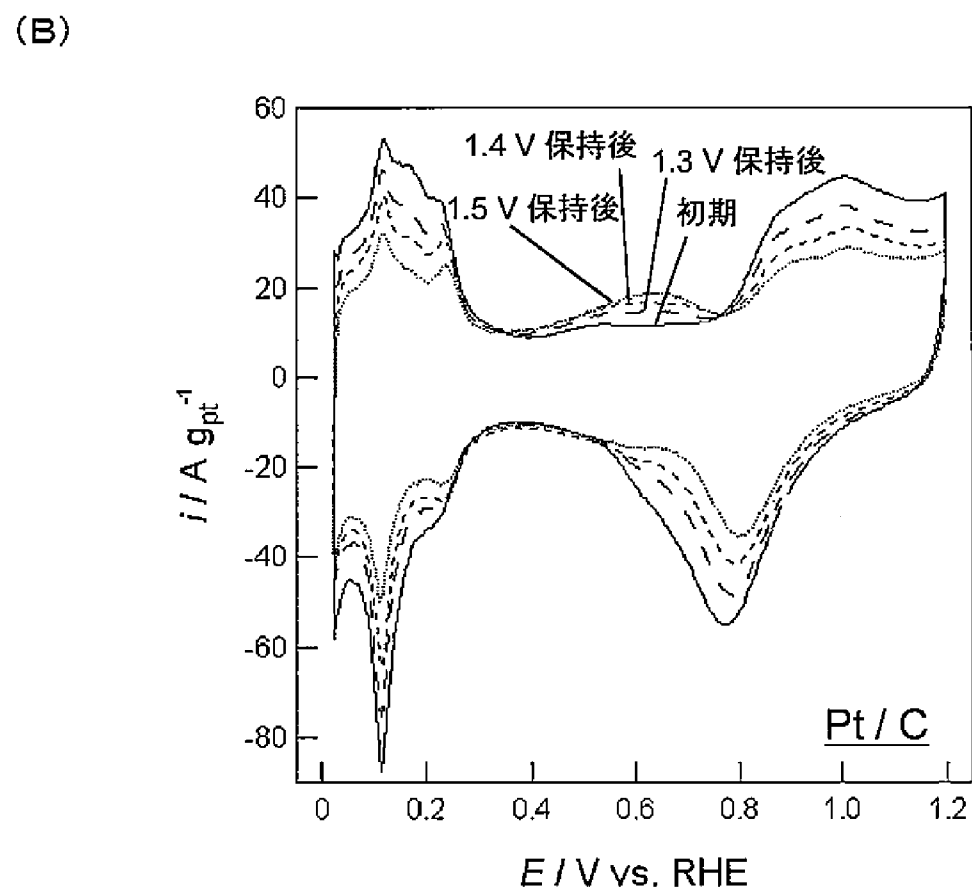
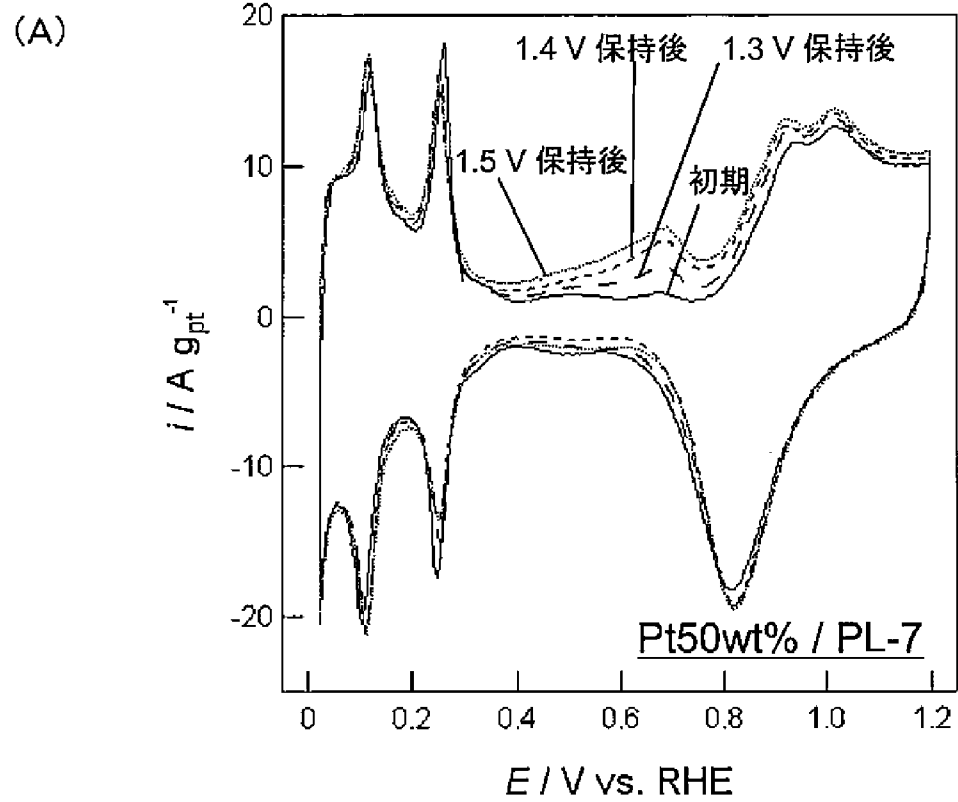
[図56]



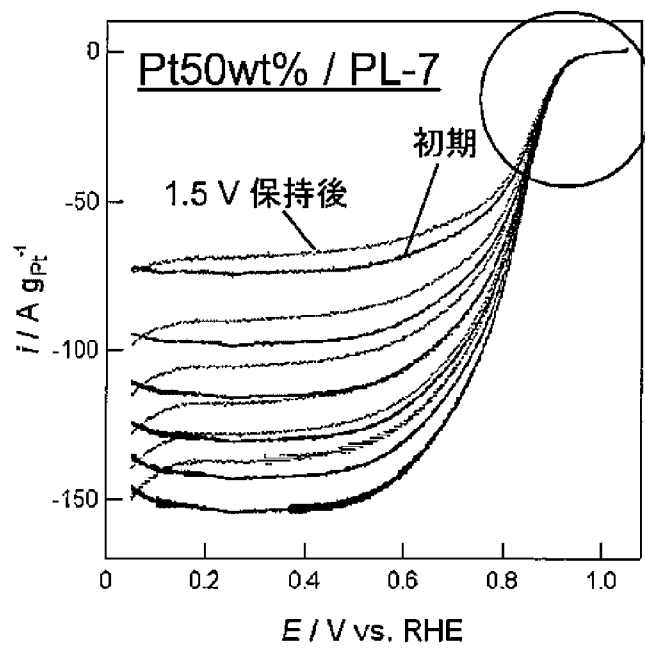
[図57]



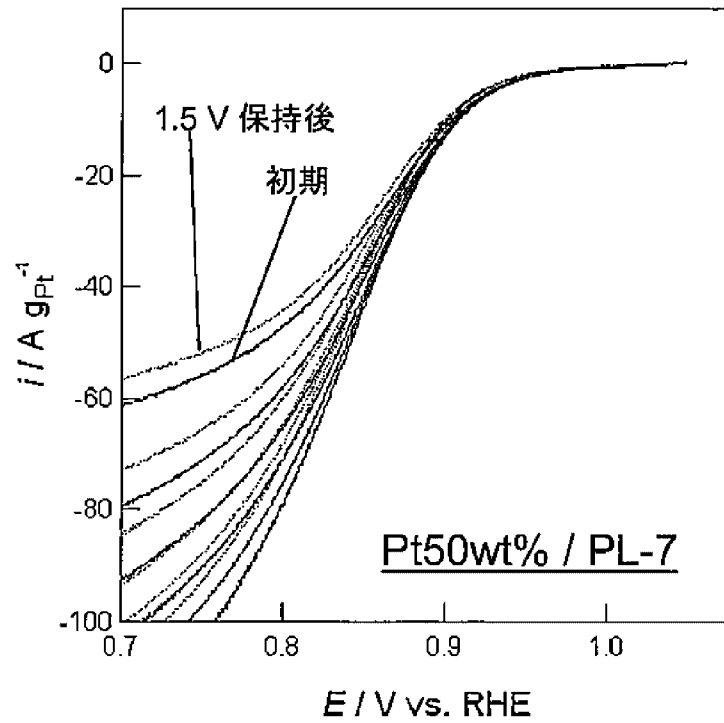
[図58]



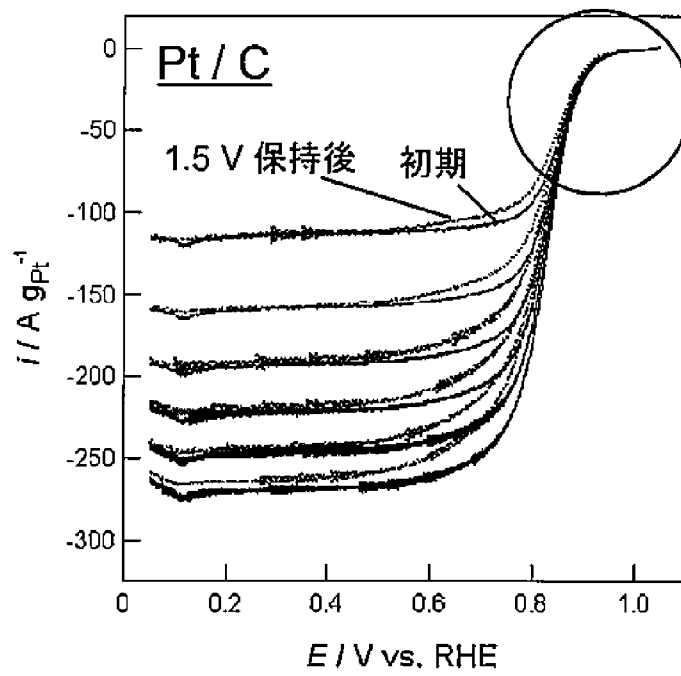
[図59]



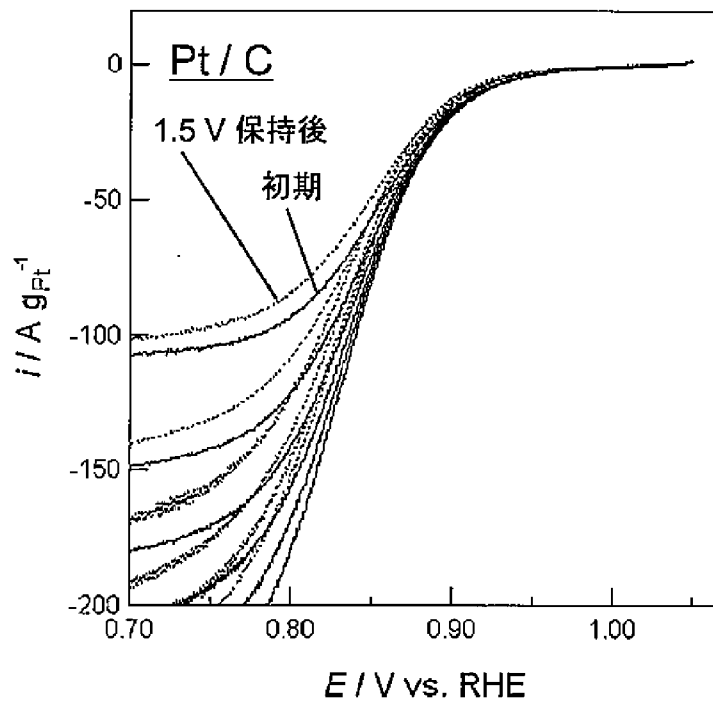
[図60]



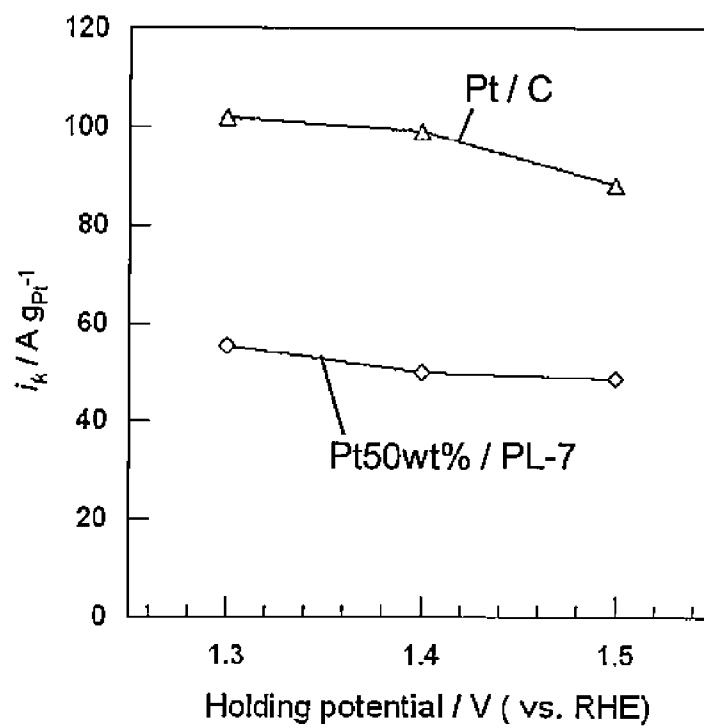
[図61]



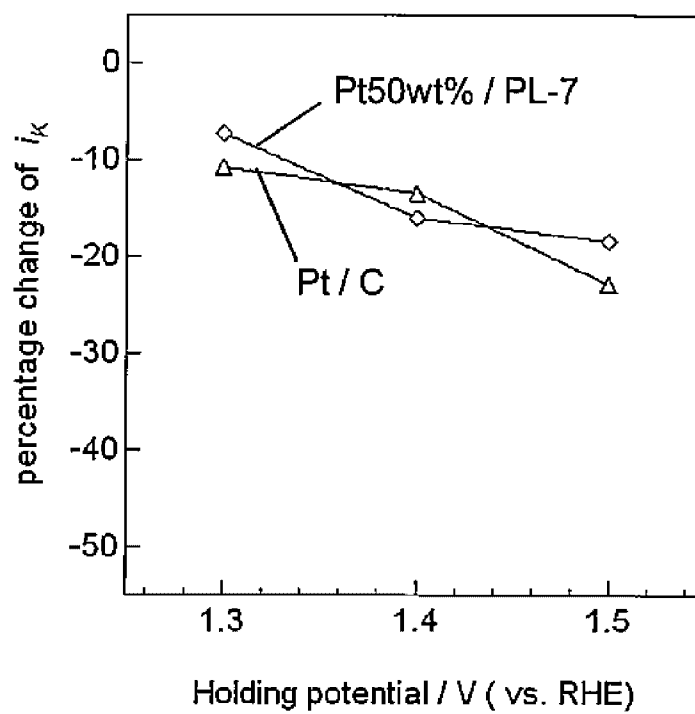
[図62]



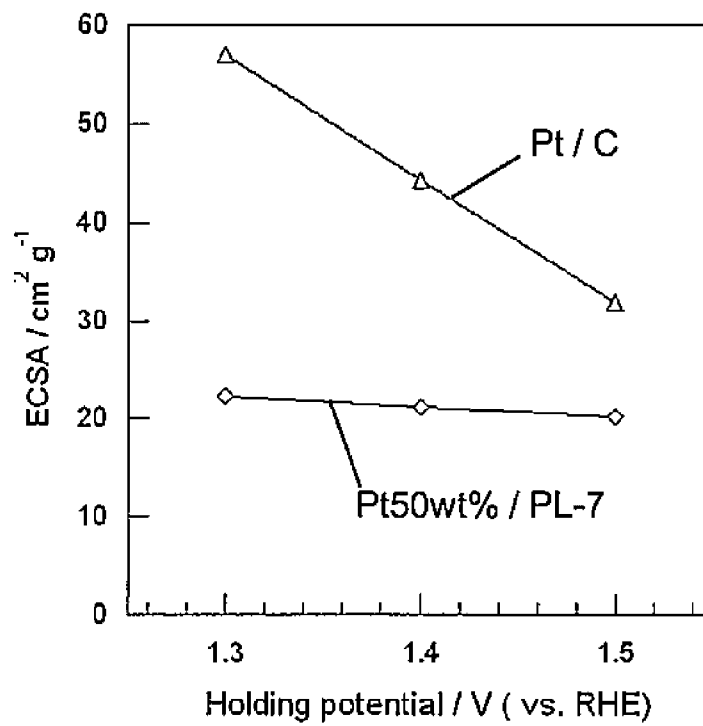
[図63]



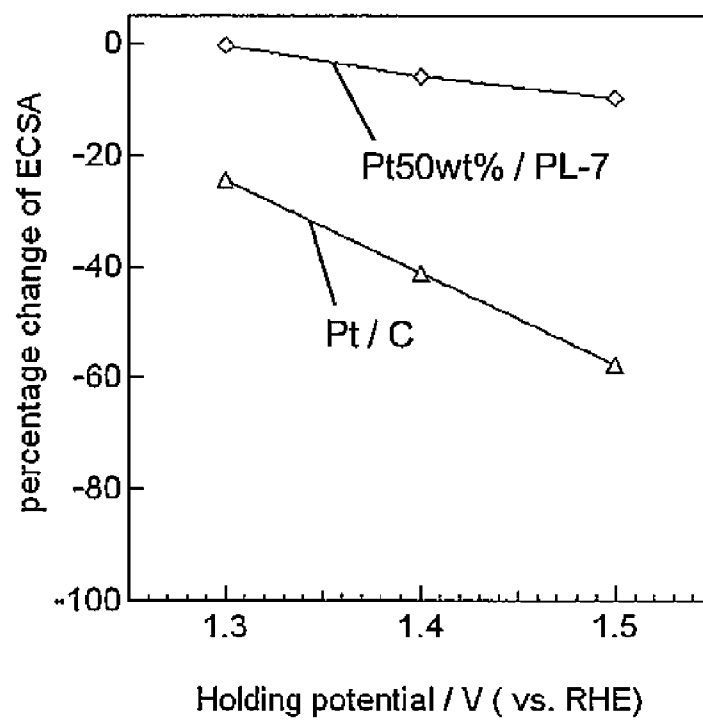
[図64]



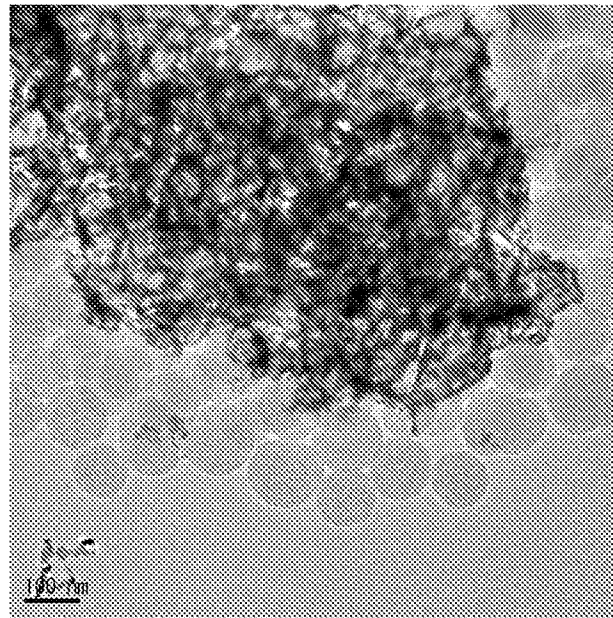
[図65]



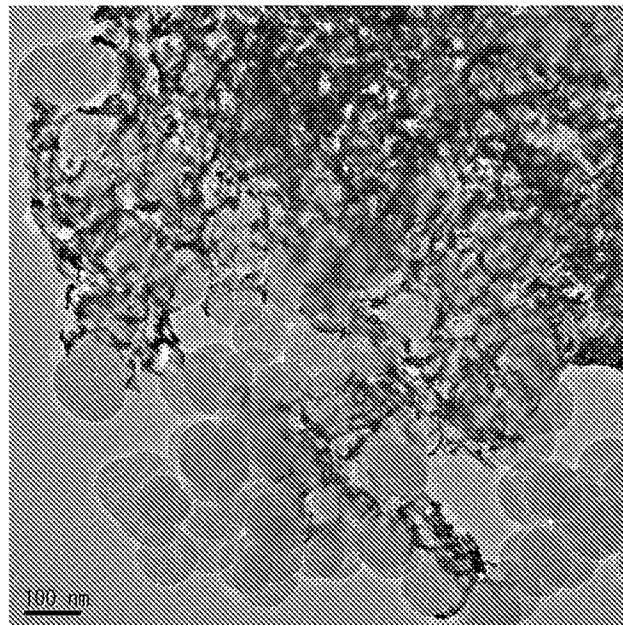
[図66]



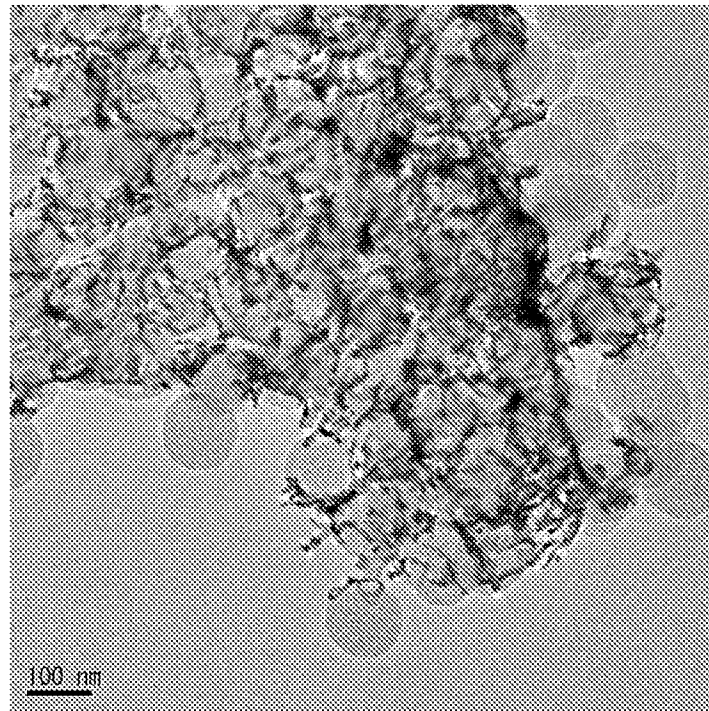
[図67]



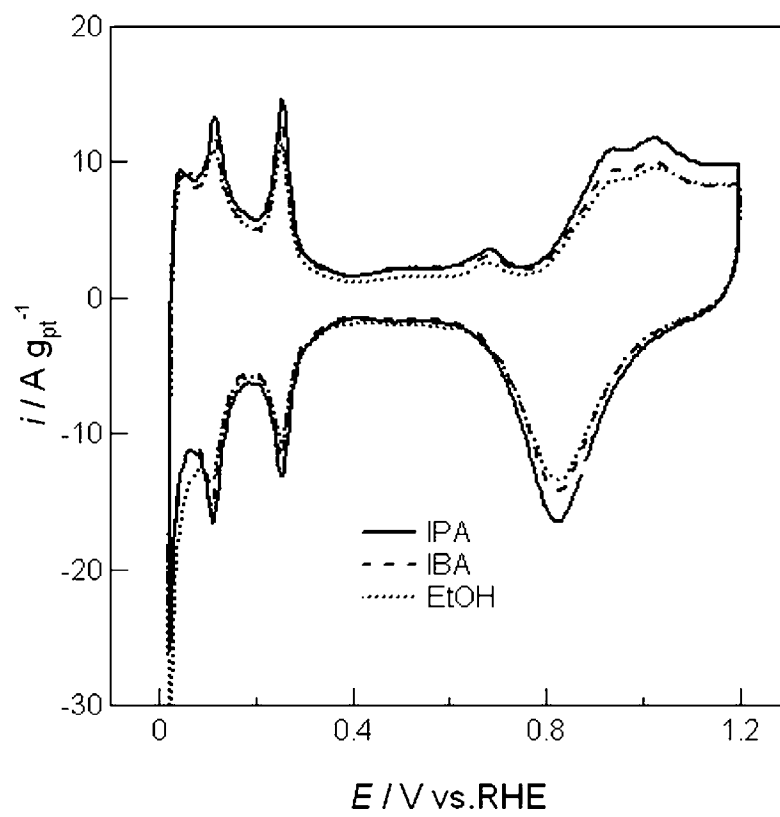
[図68]



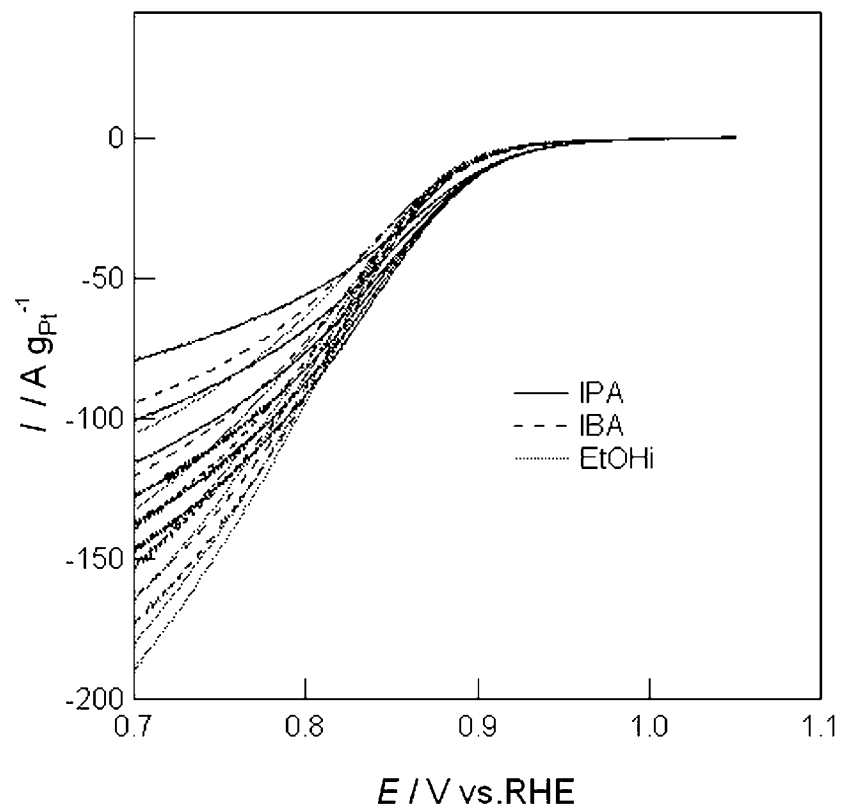
[図69]



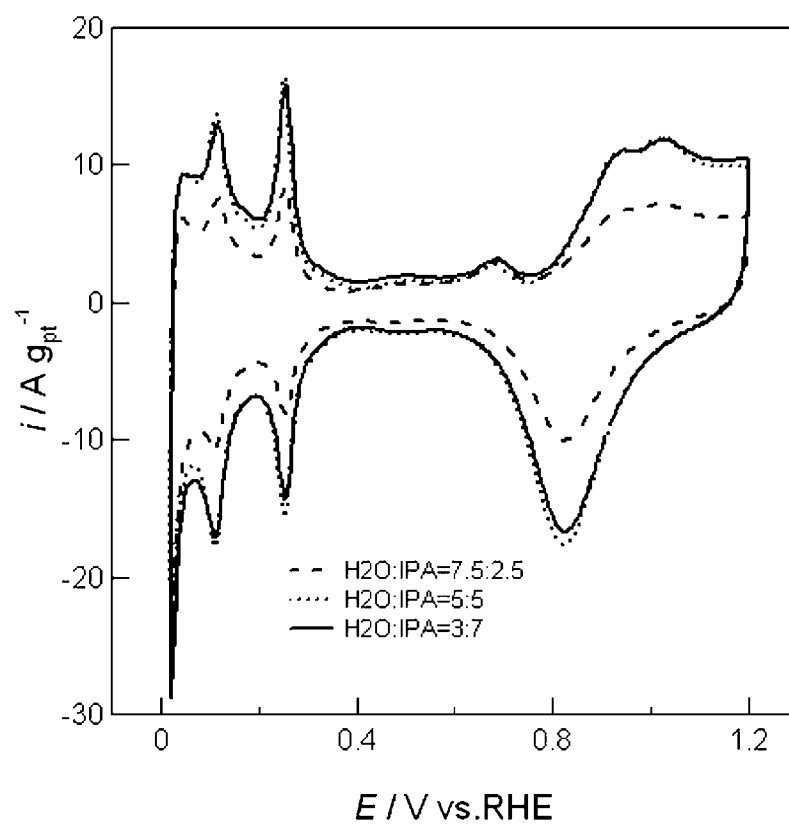
[図70]



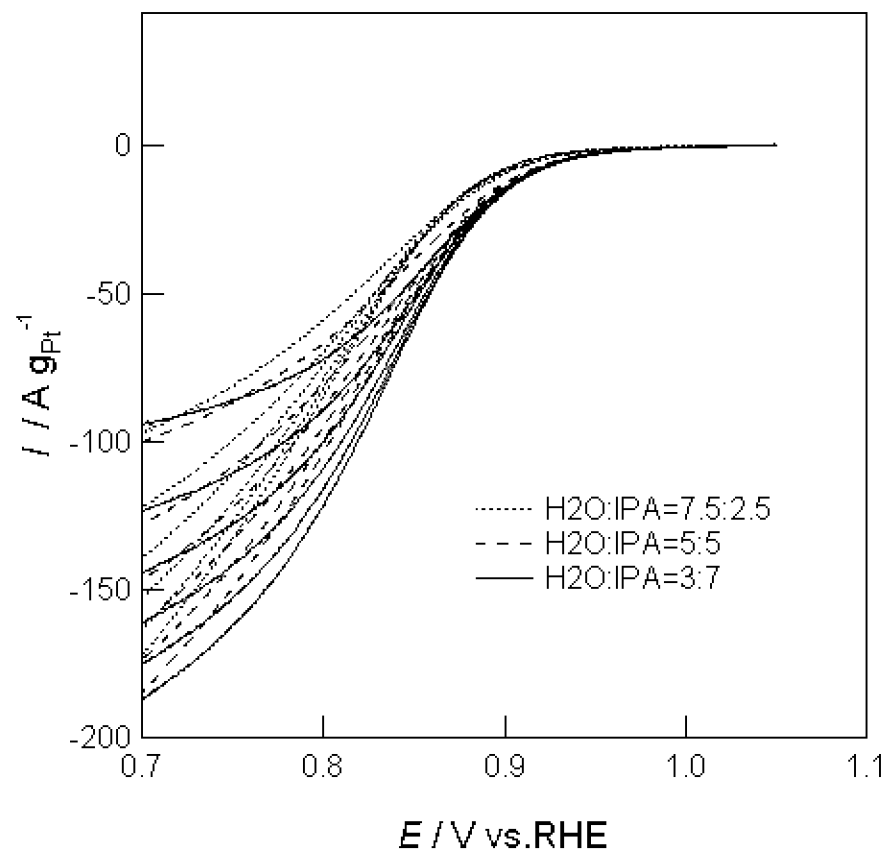
[図71]



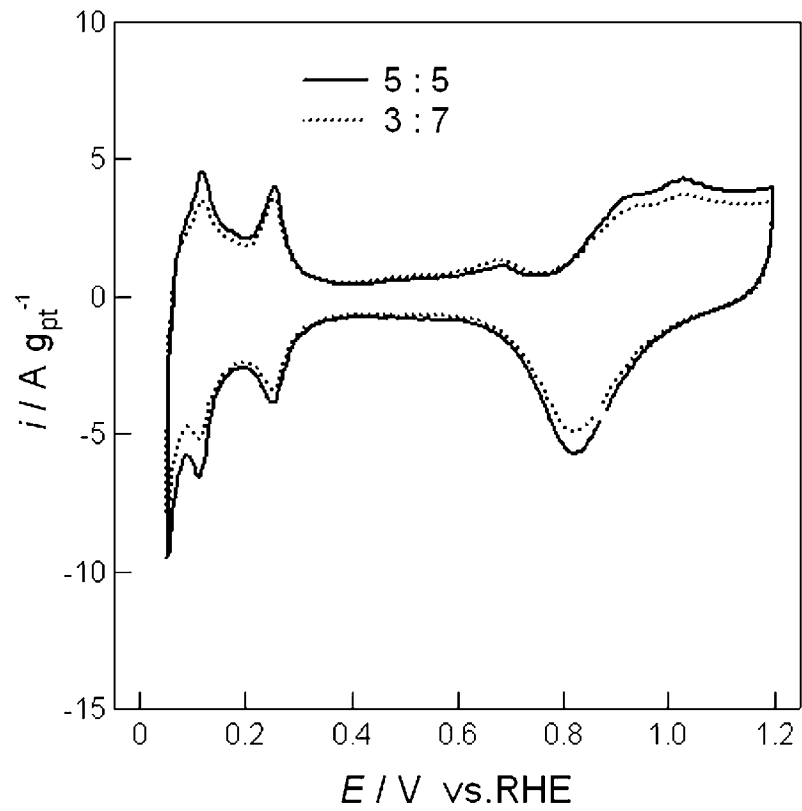
[図72]



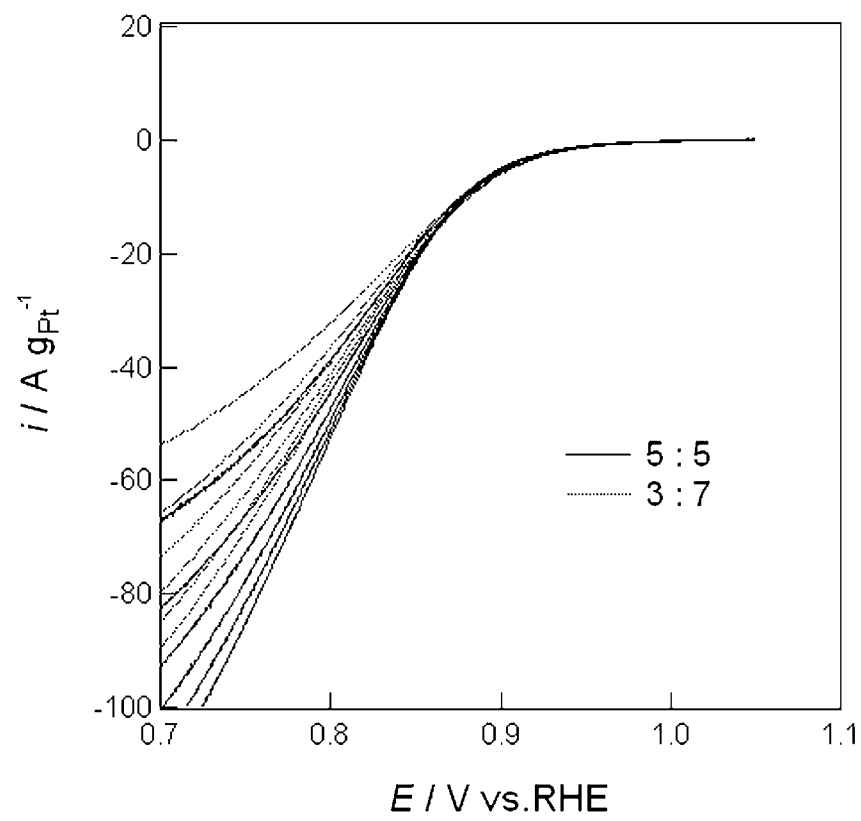
[図73]



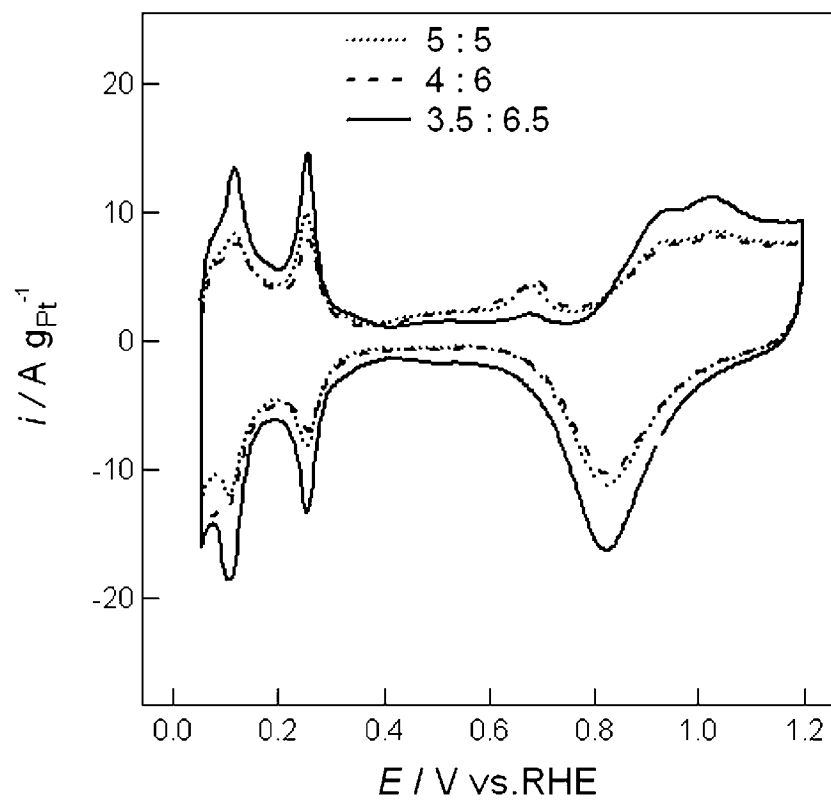
[図74]



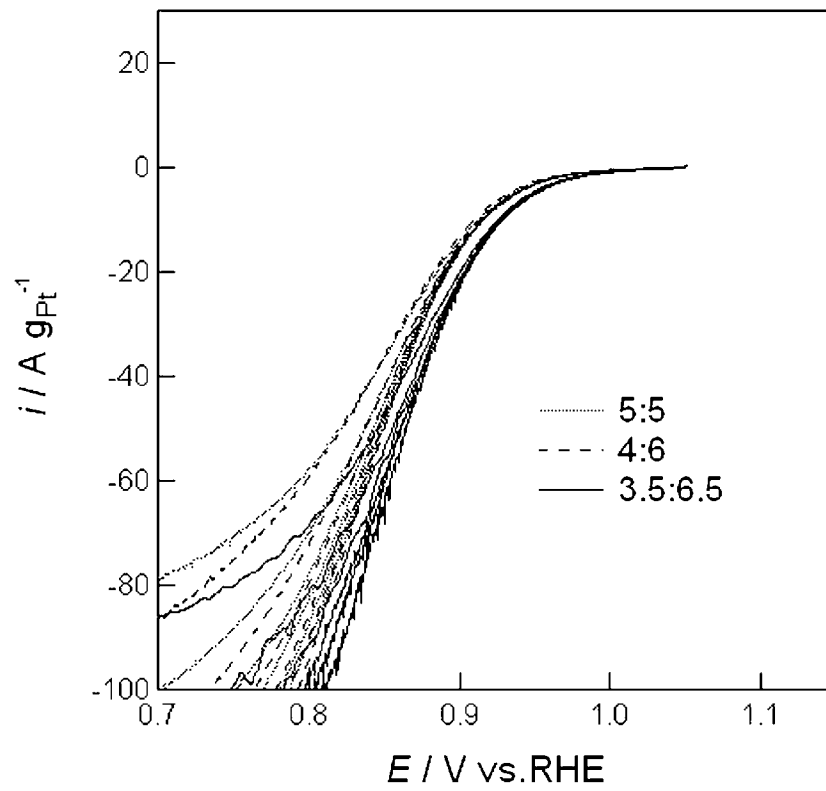
[図75]



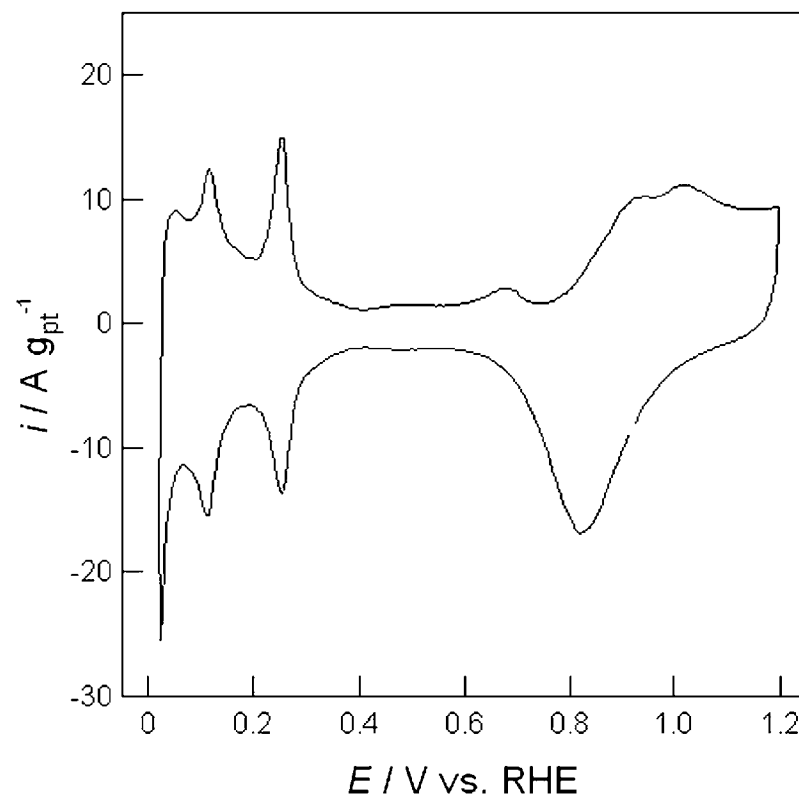
[図76]



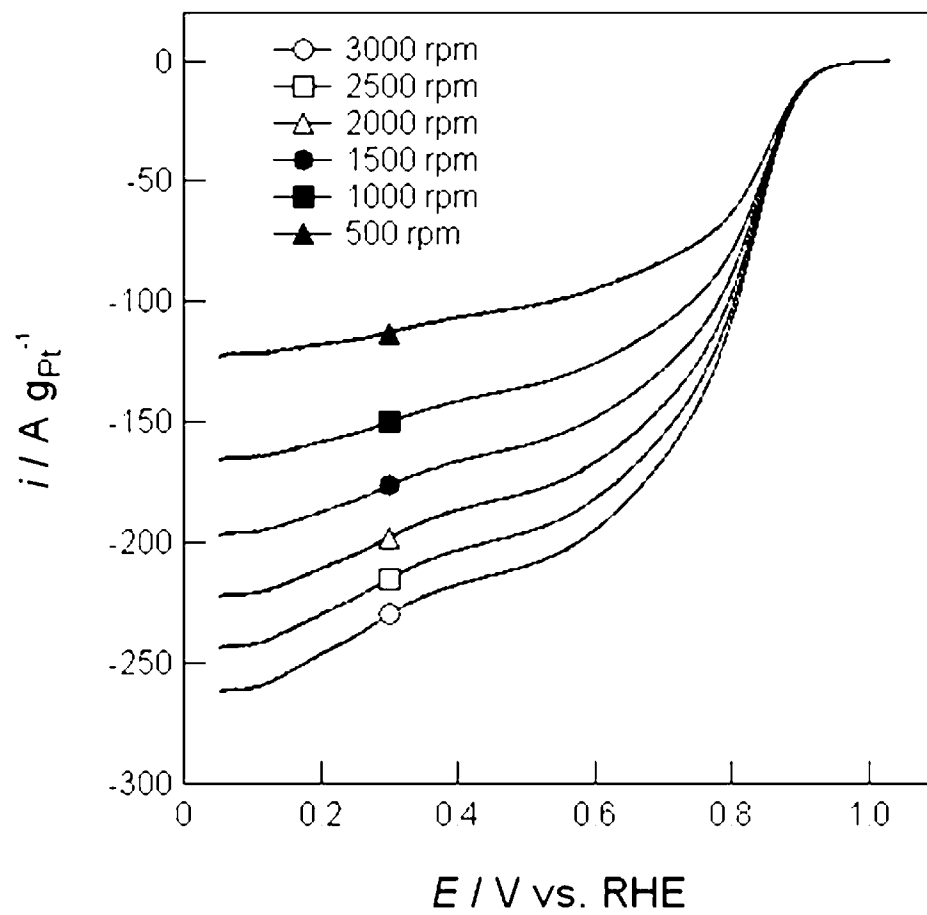
[図77]



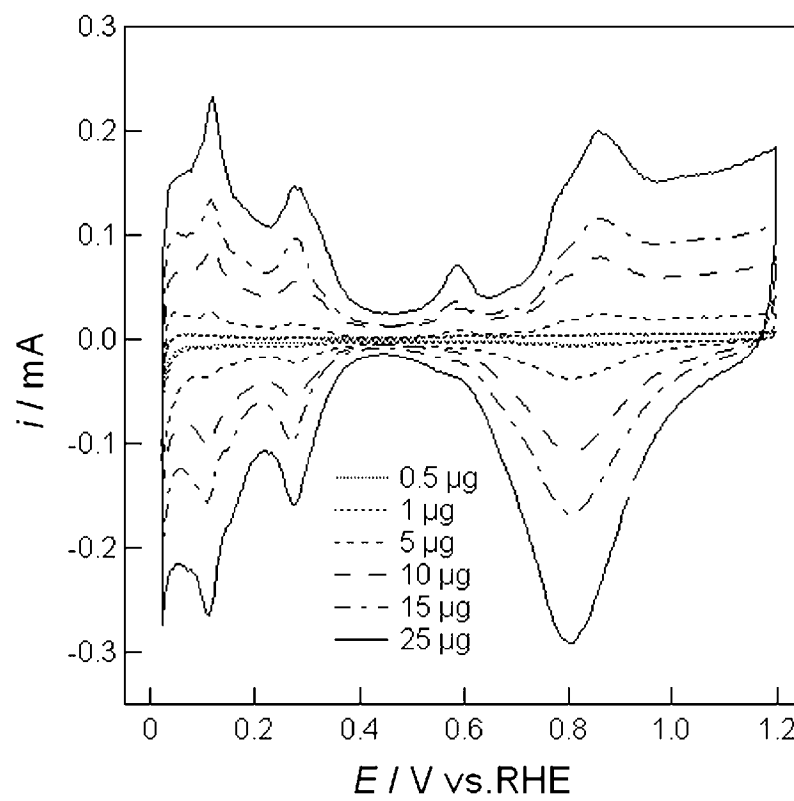
[図78]



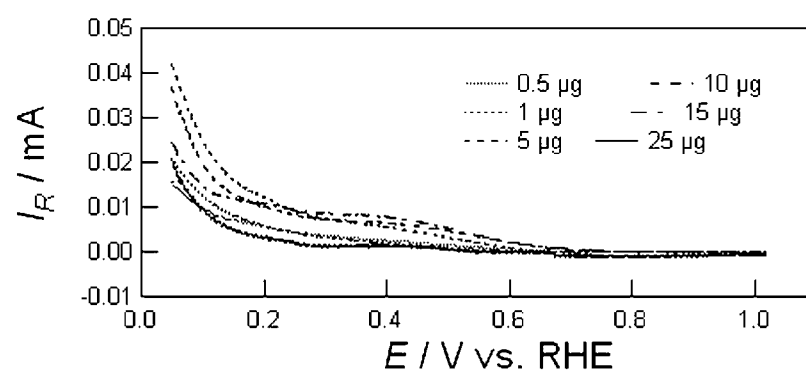
[図79]



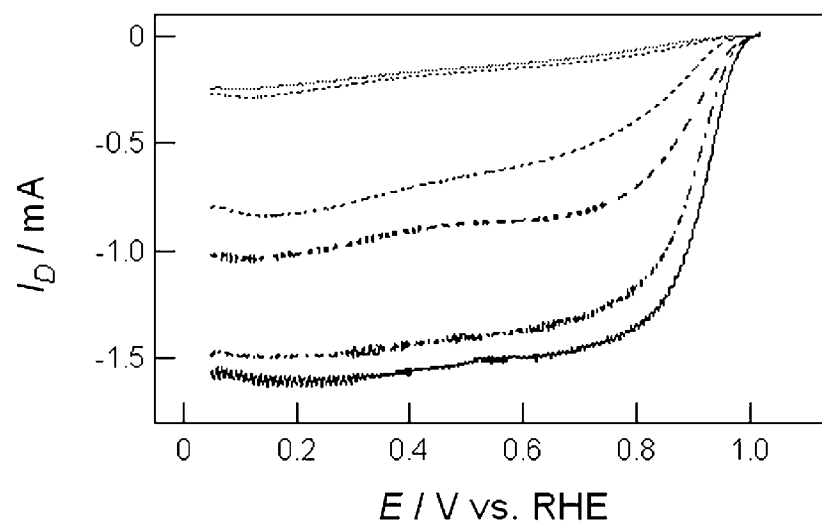
[図80]



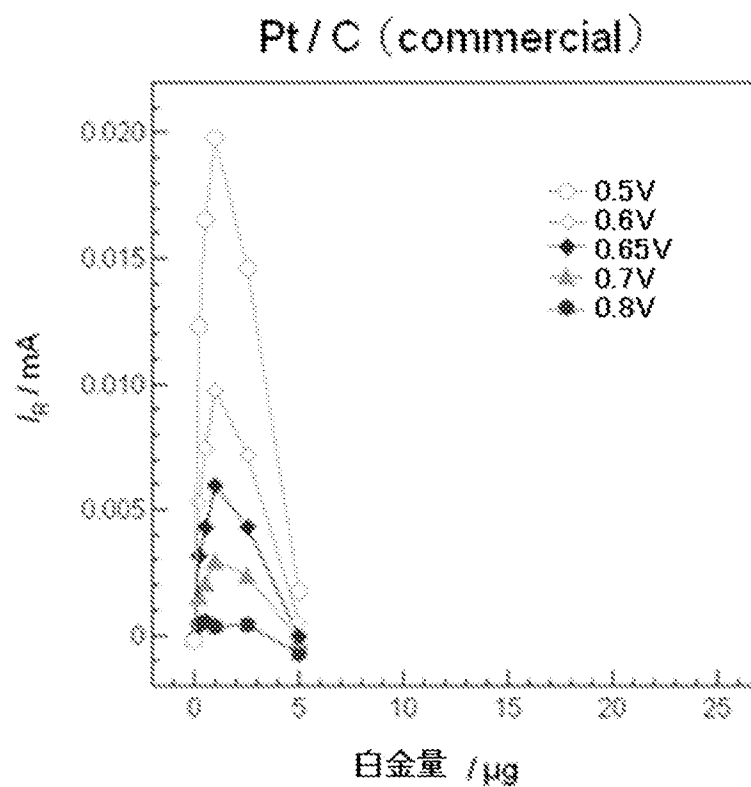
[図81]



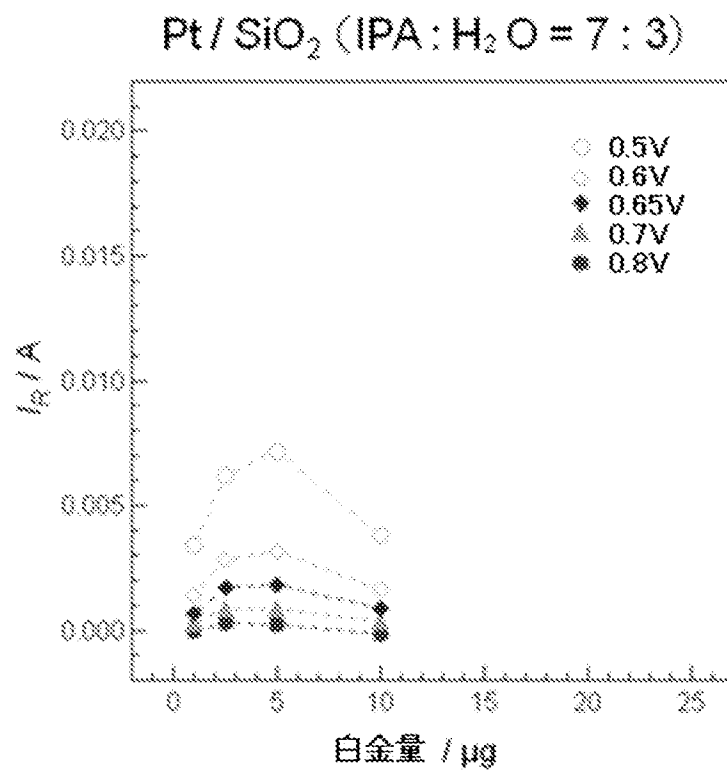
[図82]



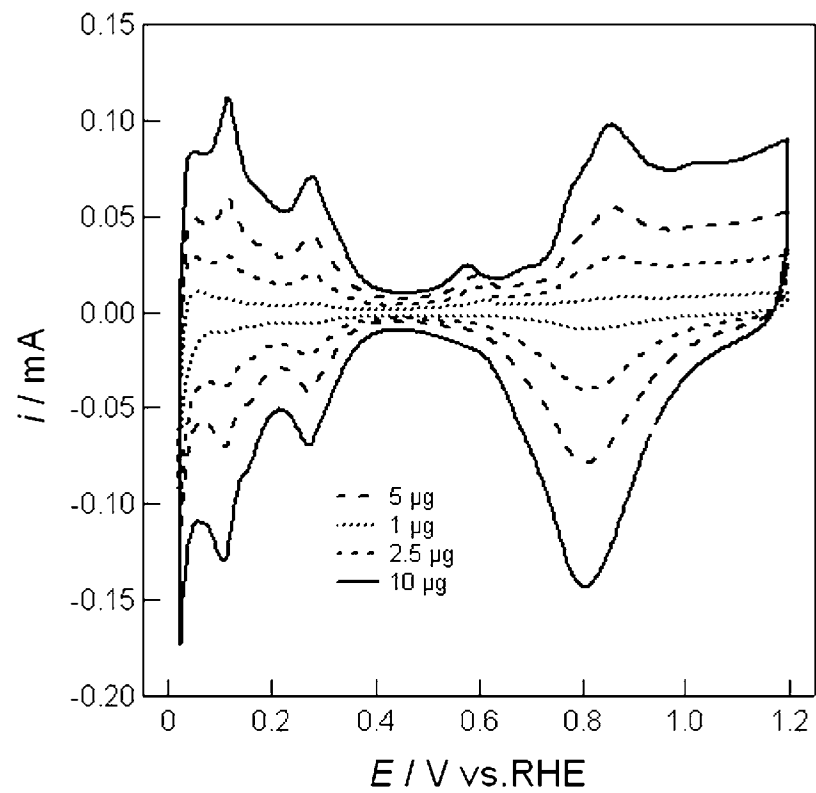
[図83]



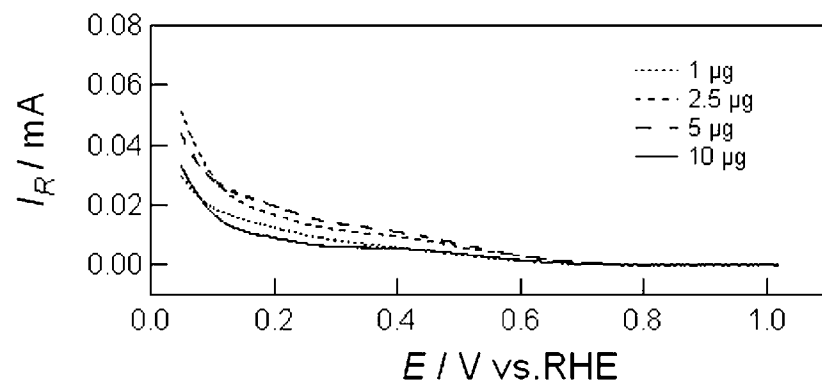
[図84]



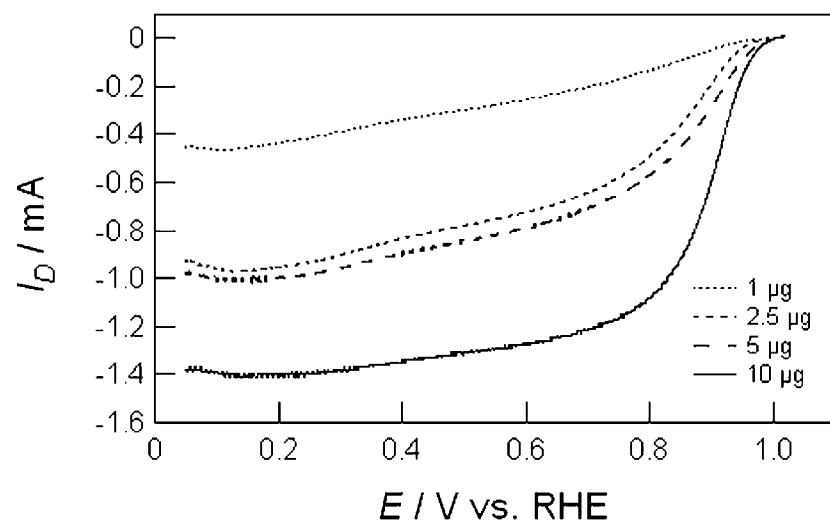
[図85]



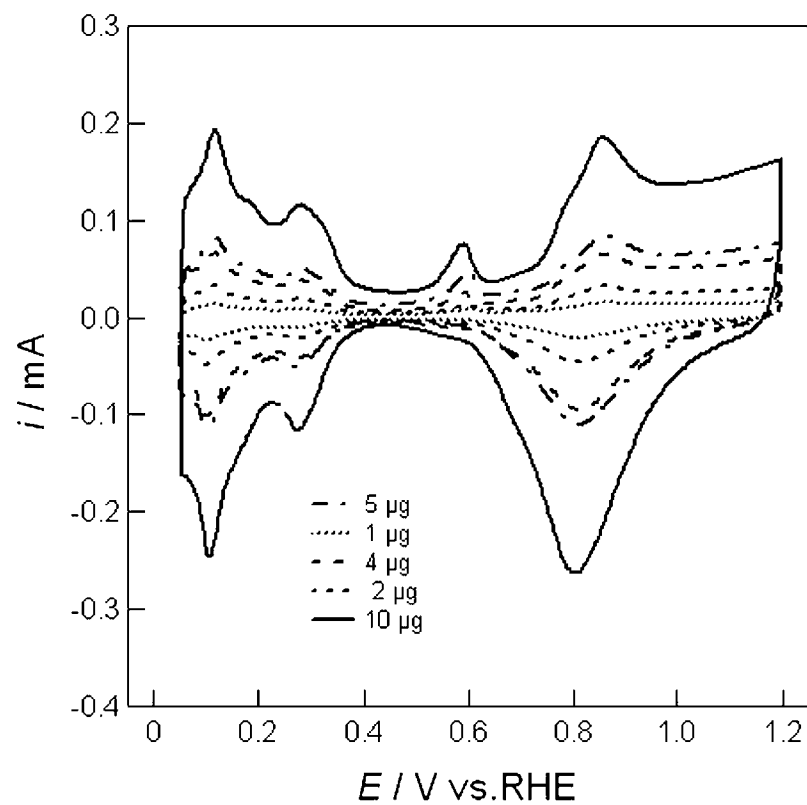
[図86]



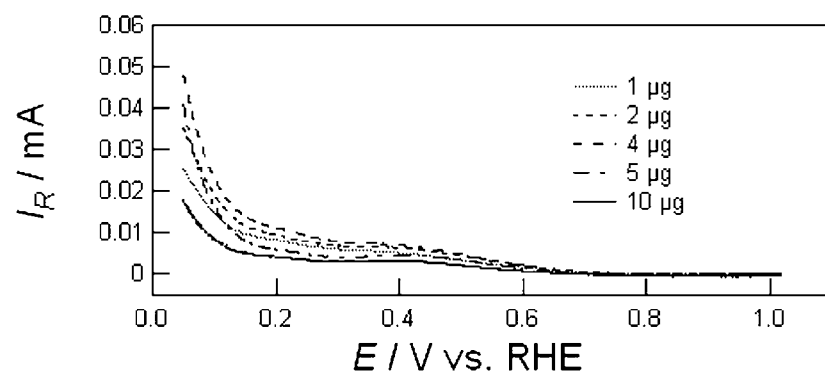
[図87]



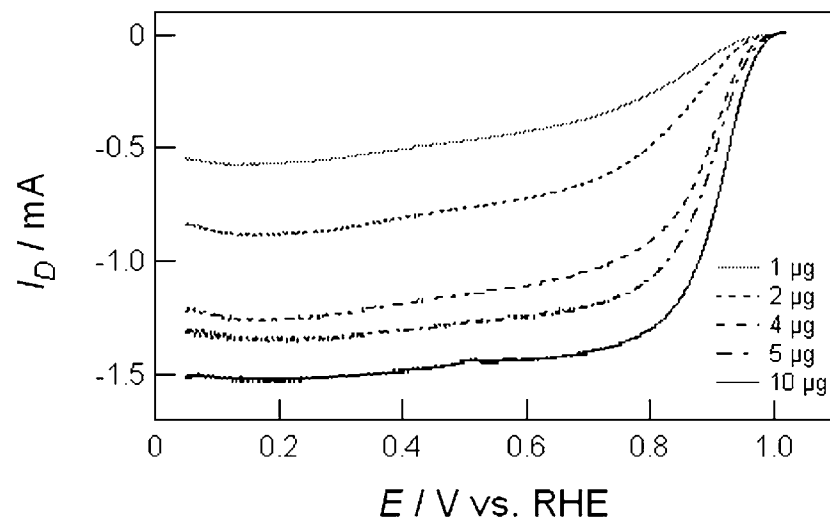
[図88]



[Fig. 89]



[Fig. 90]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/42(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(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)

B01J23/42, B01J37/08, H01M4/86

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)

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-507341 A (Superior MicroPowders, L.L.C.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims 1 to 3, 13, 56; paragraphs [0050], [0141] & EP 1309396 A2 & WO 2001/093999 A2	6-8 1-5
Y A	MASAO, A. et al, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO ₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochem Solid- State Lett., 2009.06.12, Vol.12, No.9, p.B119- B122, doi:10.1149/1.3152325	6-8 1-5
A	JP 2006-210135 A (Sony Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1, 2, 4, 7 (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

10 February, 2011 (10.02.11)

Date of mailing of the international search report

22 February, 2011 (22.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006781

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 2006-128118 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text & US 2006/0099483 A1 & KR 10-2006-0037619 A & KR 10-2006-0037620 A & CN 1783558 A	1-8
A	SHEN, Q. et al, Three-dimensional Dendritic Pt Nanostructures: Sonoelectrochemical Synthesis and Electrochemical Applications, J. Phys. Chem. C, 2008.09.25, Vol.112, No.42, p.16385-16392, doi:10.1021/jp8060043	1
A	SONG, Y. et al, Controlled Synthesis of 2-D and 3-D Dendritic Platinum Nanostructures, J. Am. Chem. Soc., 2003.12.23, Vol.126, No.2, p.635-645, doi:10.1021/ja037474t	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006781

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions in claims 1 - 5 and the inventions in claims 6 - 8 have such a common technical feature as a metal oxide-platinum complex catalyst containing platinum at a specific ratio. However, the afore-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 2.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006781

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Furthermore, there is no other same or corresponding special technical feature between the above-said inventions. The following two inventions (invention groups) are involved in claims.

Invention 1: claims 1 - 5

Invention 2: claims 6 - 8

Document 2: MASAO, A. et al, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochem Solid-State Lett., 2009.06.12, Vol.12, No.9, p.B119-B122,

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/42(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(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. B01J23/42, B01J37/08, H01M4/86

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）

WPI, JSTPlus(JDreamII)

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
Y A	JP 2004-507341 A（スーパーリア マイクロパウダーズ リミテッド ライアビリティ カンパニー）2004.03.11, 請求項1-3, 13, 56、【0050】、【0141】 & EP 1309396 A2 & WO 2001/093999 A2	6-8 1-5
Y A	MASAO, A. et al, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO2 for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochem Solid-State Lett., 2009.06.12, Vol.12, No.9, p.B119-B122, doi:10.1149/1.3152325	6-8 1-5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 2 . 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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2006-210135 A (ソニー株式会社) 2006.08.10, 請求項1, 2, 4, 7 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-128118 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.05.18, 全文 & US 2006/0099483 A1 & KR 10-2006-0037619 A & KR 10-2006-0037620 A & CN 1783558 A	1-8
A	SHEN, Q. et al, Three-dimensional Dendritic Pt Nanostructures: Sonoelectrochemical Synthesis and Electrochemical Applications, J. Phys. Chem. C, 2008.09.25, Vol.112, No.42, p.16385-16392, doi:10.1021/jp8060043	1
A	SONG, Y. et al, Controlled Synthesis of 2-D and 3-D Dendritic Platinum Nanostructures, J. Am. Chem. Soc., 2003.12.23, Vol.126, No.2, p.635-645, doi:10.1021/ja037474t	1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-5に係る発明、請求項6-8に係る発明は、白金を特定割合で含む金属酸化物白金複合触媒という共通の技術的特徴を有している。しかし、当該技術的特徴は、文献2の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す2の発明群が含まれる。

- ・発明1：請求項1－5
- ・発明2：請求項6－8

文献2：MASAO, A. et al, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochem Solid-State Lett., 2009.06.12, Vol.12, No.9, p.B119-B122,

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。