

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5297786号
(P5297786)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日 (2013.6.21)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/96 (2006.01)

H O 1 M 4/96

B

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86

B

H O 1 M 4/88 (2006.01)

H O 1 M 4/88

C

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-320144 (P2008-320144)
 (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008.12.16)
 (65) 公開番号 特開2010-146770 (P2010-146770A)
 (43) 公開日 平成22年7月1日 (2010.7.1)
 審査請求日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(73) 特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100096183
 弁理士 石井 貞次
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100101904
 弁理士 島村 直己
 (72) 発明者 竹田 奈未
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池のアノード触媒層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒が担持されたカーボン担体、及び水素イオン伝導性高分子電解質を含む固体高分子型燃料電池のアノード触媒層であって、水蒸気吸着量 / 窒素吸着量で規定される親水性特性値が 0 . 0 2 以下であるカーボン担体に触媒が担持されている前記アノード触媒層。

【請求項 2】

触媒が担持されたカーボン担体、及び水素イオン伝導性高分子電解質を含む固体高分子型燃料電池のアノード触媒層であって、前記触媒担持カーボン担体における、水蒸気吸着量 / 窒素吸着量で規定される親水性特性値が 0 . 3 0 以下である前記アノード触媒層。

【請求項 3】

触媒を担持させるカーボン担体が、8 0 0 ~ 9 5 0 で熱処理したものである請求項 1 又は 2 記載のアノード触媒層。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアノード触媒層を有する固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、固体高分子型燃料電池におけるアノード側の触媒層に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

10

20

固体高分子型燃料電池は、水素イオン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一對の電極を設け、水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極：アノード）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として他方の電極（空気極：カソード）へ供給することによって起電力を得るものである。固体高分子型燃料電池は、高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等として実用化が期待されている。

【 0 0 0 3 】

通常、固体高分子型燃料電池に使用されるガス拡散性の電極は、水素イオン伝導性高分子電解質で被覆された触媒担持カーボン担体を含む触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に電子を集電するガス拡散層とから構成される。そして、触媒層内には、カーボンの二次粒子間あるいは三次粒子間に形成される微小な細孔からなる空隙部が存在し、その空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。

10

【 0 0 0 4 】

カーボン担体に担持させるカソード及びアノード触媒としては、白金又は白金合金等の貴金属が用いられる。例えば、白金担持カーボン担体は、塩化白金酸水溶液に、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後、過酸化水素水と反応させ、生じた白金コロイドをカーボンブラック等の担体に担持させ、洗浄後、必要に応じて熱処理することにより調製される。この白金担持カーボン担体を水素イオン伝導性高分子電解質の溶液に分散させてインクを調製し、そのインクをカーボンペーパーなどのガス拡散基材に塗布し、乾燥することによって電極が作製される。この2枚の電極で固体高分子電解質膜を挟み、ホットプレス等することにより電解質膜 - 電極接合体（MEA）が組立てられる。

20

【 0 0 0 5 】

上記の固体高分子電解質膜には、一般に、パーフルオロスルホン酸ポリマー等のイオン交換樹脂が用いられている。これらのイオン交換樹脂は、湿潤環境下で初めて高い水素イオン伝導性を発現する。これは、水素イオンの移動に水分子の介在や随伴が必須であるためと考えられている。したがって、効率良く燃料電池を作動させるために、従来は、触媒層に対して反応ガスとともに水蒸気を供給し、高分子電解質膜を常に湿潤状態に保持している。しかし、湿潤状態にするには空気供給路又は水素供給路に加湿器を別途設ける必要があり、それによって燃料電池が大型化し、製造コストが上昇するという欠点があった。そのため、低加湿条件下でも運転可能な技術の開発が望まれていた。

30

【 0 0 0 6 】

低加湿条件下では、通常、MEA内における酸素及び水素イオンの物質移動抵抗が増加し、燃料電池の出力性能は低下する。これに対し、従来、カソード触媒層の親水性を高めることによって出力性能を向上させる技術が提案されている。例えば、（特許文献1）には、触媒層中の炭素材料（カーボン担体）が、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記ガス拡散炭素材料は、25、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、50ml/g以下である炭素材料Aと100ml/g以上である炭素材料Bの少なくとも2種類の炭素材料からなることを特徴とする燃料電池が開示されている。これにより、ガス拡散経路が凝縮した水によって閉塞することを防止しつつ、低加湿条件下においてカソード触媒層中の高分子電解質を常に湿潤状態に維持している。しかし、上記従来の技術では、対極であるアノード触媒層の親水性の影響について考慮されていないため、全体として得られる出力性能は不十分なものであった。

40

【 0 0 0 7 】

アノード触媒層の親水性に関し検討された例として、（特許文献2）には、アノード及びカソード触媒層中の担体であるカーボンブラック粒子の、60の飽和水蒸気圧下における水吸着量がA 150cc/gであり、触媒層中における高分子電解質の配合重量を W_p とし、カーボンブラック粒子の配合重量を W_c としたとき、比 W_p / W_c が0.4 W_p / W_c 1.25であることを特徴とする固体高分子型燃料電池が開示されている。しかし、上記のようにアノード触媒層の親水性を高めると、カソード触媒層内の水が高分子電解質膜を通してアノード側へ吸着してしまい、カソード側がむしろドライな環境と

50

になってしまう。その結果、特に低加湿条件における出力性能が低下することが懸念される。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 1 5 9 5 1 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 0 0 3 6 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

そこで本発明は、低加湿条件下においても高い出力性能が得られるよう、アノード側の触媒層を最適化することを目的とする。また、このアノード触媒層を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、アノード触媒層におけるカーボン担体、あるいは触媒を担持させたカーボン担体について、水蒸気吸着量 / 窒素吸着量の値を測定し、この値が所定の値以下となるように、従来の知見に反してむしろ疎水性にすることによって上記課題を解決できることを見出し発明を完成した。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 触媒が担持されたカーボン担体、及び水素イオン伝導性高分子電解質を含む固体高分子型燃料電池のアノード触媒層であって、水蒸気吸着量 / 窒素吸着量で規定される親水性特性値が 0 . 0 2 以下であるカーボン担体に触媒が担持されている前記アノード触媒層

20

【 0 0 1 1 】

(2) 触媒が担持されたカーボン担体、及び水素イオン伝導性高分子電解質を含む固体高分子型燃料電池のアノード触媒層であって、前記触媒担持カーボン担体における、水蒸気吸着量 / 窒素吸着量で規定される親水性特性値が 0 . 3 0 以下である前記アノード触媒層

【 0 0 1 2 】

(3) 触媒を担持させるカーボン担体が、8 0 0 ~ 9 5 0 で熱処理したものである前記 (1) 又は (2) 記載のアノード触媒層。

(4) 前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のアノード触媒層を有する固体高分子型燃料電池。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明により、アノード触媒層の親水性が最適化され、低加湿条件下において高い出力を発揮する高性能な固体高分子型燃料電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のアノード触媒層は、触媒が担持されたカーボン担体、及び水素イオン伝導性高分子電解質を含む。

40

【 0 0 1 5 】

触媒を担持させるカーボン担体としては特に限定されないが、比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。カーボンブラックが一般的に使用される。その他、黒鉛、炭素繊維、活性炭、カーボンナノチューブ等が適用可能である。好適な例として、Ketjen EC (ケッチェンブラックインターナショナル社製) や Vulcan (Cabot 社製) が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、カーボン担体に担持させる触媒としては、白金、コバルト、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、オスミウム、イリジウム等の金属、あるいは上記金属の 2 種以上からなる合金、金属と有機化合物や無機化合物との錯体、金属酸化物等を挙げることができ

50

る。

【0017】

本発明のアノード触媒層は、カーボン担体における、水蒸気吸着量/窒素吸着量で規定される親水性特性値が0.02以下、好ましくは0.005~0.02であるか、もしくは触媒を担持した状態のカーボン担体における前記親水性特性値が0.30以下、好ましくは0.05~0.30であることを特徴とする。ここで、水蒸気吸着量には、試料を120で8時間真空脱気し、定容法を用いて、吸着温度323.15K、飽和蒸気圧12.344kPaの条件で水蒸気の吸着等温線（もしくは吸着脱離等温線）を測定し、相対圧0.5における吸着量（単位： $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g-cat}$ ）を用いる。また、窒素吸着量には、試料を120で8時間、真空脱気により前処理し、定容法を用いて窒素の吸着等温線を測定し、相対圧0.5における吸着量（単位： $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g-cat}$ ）を用いる。窒素の吸着等温線を測定する際の吸着温度は77K、飽和蒸気圧は実測値である。

10

【0018】

カーボン担体の粒径、カーボン担体への触媒の担持量等は、限定されるものではなく、上述のようにカーボン担体の親水性特性値が0.02以下であるか、触媒担持カーボン担体の親水性特性値が0.30以下となるように適宜設定される。特に、カーボン担体を、アルゴン、窒素、ヘリウム、真空等の不活性雰囲気下、800~1200、好ましくは800~950で熱処理することによって、カーボン担体の親水性特性値0.02以下、及び触媒担持カーボン担体の親水性特性値0.30以下の範囲になるよう制御することができる。この際の熱処理時間は、限定されるものではないが、1~5時間とすることが好ましい。このように、カーボン担体もしくは触媒担持カーボン担体の親水性特性値を所定の値以下にすることによって、カソード触媒層内の水分がアノード側へ吸着するのを防止し、カソード側を常に湿潤状態に維持することができる。その結果、20~60%RH程度の低加湿条件においても高い出力性能を得ることができる。

20

【0019】

カーボン担体に触媒を担持させるに当たっては、従来の方法により行うことができる。具体的には、例えば、カーボン担体を水等に懸濁させ、これに塩化白金酸等の触媒金属の化合物を滴下し、還元剤を滴下することによってカーボン担体上に触媒を析出させる。合金を担持させる場合は、さらに別の金属をカーボン担体上に析出させ、高温で熱処理を行って合金化する。熱処理後、未合金の金属を除去するため酸による洗浄を行うことが好ましい。その際の熱処理温度、熱処理時間、酸洗浄の際の酸濃度、洗浄時間、洗浄温度等の条件は、触媒の種類等に応じて適宜設定される。一般的には熱処理温度：600~1000、熱処理時間：0.5~5時間、酸濃度：0.5~5mol/l、洗浄時間：0.5~50時間、洗浄温度：80~95程度とすることが好ましい。

30

【0020】

アノード触媒層に用いる水素イオン伝導性高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂等が適用可能であり、特に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましく用いられる。好適な例として、Nafion（デュボン社製）が挙げられる。

40

【0021】

アノード触媒層を形成するには、まず、触媒を担持させたカーボン担体と、水素イオン伝導性高分子電解質とを、溶媒に加え、超音波照射やビーズミル等による分散処理を行うことにより、塗工液（インク）を作製する。ここで用いる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコールや、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル等を挙げることができる。なお、触媒担持カーボン粉末と水素イオン伝導性高分子電解質との混合割合は、特に限定されるものではない。一般的には、水素イオン伝導性高分子電解質の量/触媒担持カーボン担体の量（重量比）を0.5~1.5とすることが好ましい。

【0022】

そして、塗工液を、燃料電池の高分子電解質膜又はガス拡散層に塗布し、乾燥させるこ

50

とによってアノード触媒層を形成することができる。また、別途用意した基材上に上記塗工液を塗布し乾燥させたものを、高分子電解質膜上に転写することによって高分子電解質上にアノード触媒層を形成しても良い。塗布する手段としては、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーン印刷法等、適宜採用することができる。

【0023】

カソード触媒層については、従来の方法により形成することができ、例えば、上記のアノード触媒層と同様に、触媒担持カーボン担体と水素イオン伝導性高分子電解質とを含む塗工液を作製し、この塗工液を燃料電池の高分子電解質膜又はガス拡散層に塗布し、乾燥させることによって形成することができる。ただし、カソード触媒層におけるカーボン担体（あるいは触媒担持カーボン担体）は、本発明のアノード触媒層と異なり、通常、高い親水性を有することが好ましい。

10

【0024】

燃料電池におけるカソード及びアノードの触媒層の層厚は、適宜設定することができる。一般には、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

【0025】

アノード触媒層及びカソード触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、各触媒層と高分子電解質膜とを接着やホットプレス等により接合することによって、電解質膜 - 電極合体（MEA）が組立てられる。また、高分子電解質膜上に各触媒層を形成した場合には、触媒層のみでアノード及びカソードを構成しても良いし、さらに各触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、アノード及びカソードとしても良い。

20

【0026】

カソード及びアノードの触媒層に挟まれる高分子電解質膜の材料としては、湿潤条件下で良好な水素イオン伝導性を示す材料であれば適用可能である。例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリスルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を挙げることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましく用いられる。なお、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質と同じ樹脂であっても良く、異なる樹脂から構成しても良い。

【0027】

ガス拡散層としては、セパレータに形成されたガス流路から触媒層までガスを均一に拡散させ、触媒とセパレータ間に電子を伝導させる機能を有するものであれば、種々の材料により構成することができる。一般的には、カーボンクロスやカーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。ガス拡散性、電子伝導性に加え、耐食性を有するものであれば金属メッシュや金属ウール等の金属材料を用いることもできる。

30

【0028】

アノード及びカソードの外側には、通常、ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、本発明の固体高分子型燃料電池が作製される。セパレータの流路に対し、アノードには水素を含むガス、カソードには酸素又は空気を含むガスが供給されて発電が行われる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

40

<カーボン担体の窒素吸着量測定>

カーボン担体として、下記の（１）～（４）に示す４種類のカーボンブラックを用いた。それぞれのカーボン担体を約 50 mg 秤量し、 120°C にて８時間真空脱気した。続いて、日本BEL（株）製BELSORP-miniを用いて、定容法により窒素吸着等温線測定を行った。測定温度は 77 K とした。

（１）Ketjen EC（商品名；ケッチェンブラックインターナショナル社製）

（２）Ketjen ECをアルゴン雰囲気下にて 700°C で２時間熱処理したもの

（３）Ketjen ECをアルゴン雰囲気下にて 900°C で２時間熱処理したもの

50

(4) Denka Black (商品名; 電気化学工業社製)

【0030】

<カーボン担体の水蒸気吸着量測定>

上記(1)~(4)のカーボン担体を、それぞれ約50mg秤量し、120℃にて8時間真空脱気した。続いて、日本BEL(株)製BELSORP-aquaを用いて、定容法により水蒸気吸着脱離等温線測定を行った。測定温度は323.15Kで行った。

【0031】

<カーボン担体の親水性特性値の算出>

カーボン担体の窒素吸着等温線及び水蒸気吸着脱離等温線から相対圧0.5における吸着量を求めた。そして、水蒸気吸着量/窒素吸着量をそれぞれのカーボン担体について算出し、この値を親水性特性値とした。

10

【0032】

<Pt担持カーボン担体の作製>

これら4種類のカーボン担体を蒸留水に懸濁攪拌し、塩化白金酸を滴下した。次に、還元剤としてエタノールを滴下することによりPtをカーボン担体上に析出させた。この混合物をろ過し、固形物を乾燥させることによってPt担持カーボン担体を得た。

【0033】

<Pt担持カーボン担体の窒素吸着量測定>

上記4種類のPt担持カーボン担体を約50mg秤量し、120℃にて8時間真空脱気した。続いて、日本BEL(株)製BELSORP-miniを用いて、定容法により窒素吸着等温線測定を行った。測定温度は77Kとした。

20

【0034】

<Pt担持カーボン担体の水蒸気吸着量測定>

上記4種類のPt担持カーボン担体を約50mg秤量し、120℃にて8時間真空脱気した。続いて、日本BEL(株)製BELSORP-aquaを用いて、定容法により水蒸気吸着脱離等温線測定を行った。測定温度は323.15Kとした。

【0035】

<Pt担持カーボン担体の親水性特性値の算出>

Pt担持カーボン担体の窒素吸着等温線及び水蒸気吸着脱離等温線から相対圧0.5における吸着量を求めた。そして、水蒸気吸着量/窒素吸着量をそれぞれのPt担持カーボン担体について算出し、この値を親水性特性値とした。

30

【0036】

<アノード触媒層の作製>

上記4種類のPt担持カーボン担体に蒸留水を加えた後、エタノールを加え、水素イオン伝導性高分子電解質としてナフィオン(商品名; デュポン社製)をさらに加えた。カーボン担体と水素イオン伝導性高分子電解質の重量比は1:1とした。この混合物を十分に攪拌し、粒子の微粒化や均一分散のため、超音波ホモジナイザーによる分散処理を行った。分散後に得られるインクをナフィオンからなる電解質膜上に塗布し、乾燥してアノード触媒層を得た。アノード触媒層における白金量は0.05mg/cm²であった。

【0037】

<燃料電池の性能評価>

アノード触媒層を形成した電解質膜の他方の面に、Pt担持カーボン担体及び水素イオン伝導性高分子電解質を含むカソード触媒層を形成し、電解質膜-電極接合体(MEA)を作製した。カソード触媒層において、Pt担持カーボン担体中のPt量は50重量%とし、電解質膜上のPt量が0.2mg/cm²となるように塗布した。次に、作製したMEAの外側にカーボン基材と撥水層(カーボン+PTFE)からなる拡散層(GDL)を配置し、アノード側に水素、カソード側に空気を流すことで発電させた。1.0A/cm²の負荷電流に対する電圧値により燃料電池の性能評価を行った。加湿条件はセル温度に対して40%RHとした。

40

【0038】

50

< 測定結果 >

親水性特性値及びセル電圧の測定結果を表 1、及び図 1～2 に示す。図 1 及び図 2 から明らかなように、カーボン担体及び Pt 担持カーボン担体の親水性特性値の低下に伴って電圧値が高くなり、出力性能は向上した。カーボン担体の親水性特性値は 0.02 以下の点で高い電圧値が得られ、Pt 担持カーボン担体の親水性特性値は 0.30 以下の点で高い電圧値が得られた。この結果から、カーボン担体の親水性特性値が 0.02 以下、もしくは触媒担持カーボン担体の親水性特性値が 0.30 以下であるアノード触媒層を用いることにより、低加湿条件下において高性能な燃料電池が得られることが分かった。また、カーボン担体の熱処理温度は 900 が最適であった。

【 0 0 3 9 】

10

【表 1】

カーボン担体	カーボン担体の親水性特性値	Pt担持カーボン担体の親水性特性値	電圧(V)
(1)	0.047	0.345	0.391
(2)	0.035	0.320	0.420
(3)	0.010	0.254	0.446
(4)	0.022	0.302	0.444

【図面の簡単な説明】

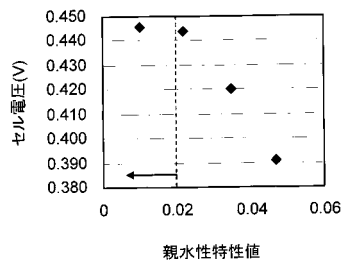
20

【 0 0 4 0 】

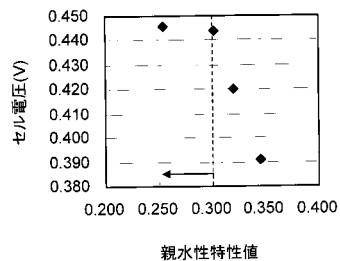
【図 1】電圧とカーボン担体の親水性特性値との関係を示すグラフである。

【図 2】電圧と Pt 担持カーボン担体の親水性特性値との関係を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 大橋 聡三郎
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 永見 哲夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 田端 寿晴
静岡県掛川市千浜7800 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 石田 智寛
静岡県掛川市千浜7800 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 片岡 幹裕
静岡県掛川市千浜7800 株式会社キャタラー内

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2008-41253(JP,A)
特開2003-292316(JP,A)
特開2008-159519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/96
H01M 8/10