

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-199656

(P2017-199656A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1M 4/96 (2006.01)	HO1M 4/96 M	4G146
HO1M 4/88 (2006.01)	HO1M 4/88 C	4G169
CO1B 32/00 (2017.01)	CO1B 32/00	5H018
BO1J 23/42 (2006.01)	BO1J 23/42 M	5H126
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 301J	

審査請求 有 請求項の数 24 O L 外国語出願 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-74110 (P2017-74110)
 (22) 出願日 平成29年4月4日(2017.4.4)
 (62) 分割の表示 特願2014-532467 (P2014-532467) の分割
 原出願日 平成24年9月19日(2012.9.19)
 (31) 優先権主張番号 1116713.7
 (32) 優先日 平成23年9月28日(2011.9.28)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 512269535
 ジョンソン、マッセイ、フュエル、セルズ、リミテッド
 JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LIMITED
 イギリス国ロンドン、ファリンドン、ストリート、25、フィフス、フロア
 (71) 出願人 514065427
 イメリス グラファイト アンド カーボン スウィツァーランド エスエー
 スイス国 6743 ボーディオ、ストラード・インドゥストリアレ
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン担持触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来の触媒に匹敵する活性を示し、耐腐食性である改善された触媒の為にカーボン担体材料の提供

【解決手段】カーボン担体材料は、100~600m²/gの比表面積(BET)及びし、10~60m²/g好ましくは、25~60m²/gの微細孔面積を有し、65%未満の比腐食率を有し、80で24時間にわたる1.2V電位保持を含む加速試験において、質量損失が20%以下ある、カーボン材料からなるカーボン担体材料。カーボン材料が800~1100の温度で、30分~4時間熱処理するカーボン材料の製造方法。カーボン担体材料の比腐食率を低下させる方法であって、カーボンブラックを、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化窒素、空気、二酸化炭素、及び蒸気から選択される少なくとも1つのガスで処理し、100~600m²/gの比表面積(BET)、及び10~60m²/gの微細孔面積を有するカーボン材料を製造する。

【選択図】 図1

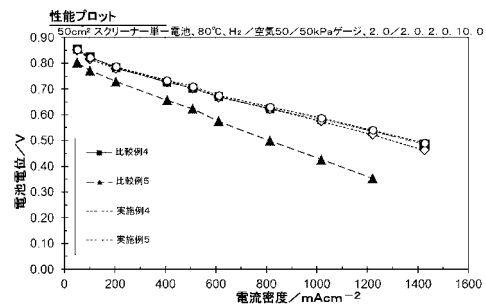


図1: 50kPaゲージ、30%RHカソード/30%RHアノード、80%、空気:水素化学量比2:2(O₂:H₂)でのMEA性能

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 一次金属または一次金属を含む合金もしくは混合物と、(i i) 一次金属または一次金属を含む合金もしくは混合物用の導電性カーボン担体材料とを含む触媒において、カーボン担体材料が、

(a) $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (B E T) を有し、

(b) $10 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する

ことを特徴とする触媒。

【請求項 2】

カーボン担体材料が、80 で 24 時間にわたる 1.2 V 電位保持を含む加速試験において、その質量の 20 % 以下を失う、請求項 1 に記載の触媒。 10

【請求項 3】

カーボン担体材料が、65 % 未満の比腐食率を有する、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

一次金属が、

(i) 白金族金属 (白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミウム)、または

(i i) 金もしくは銀、または

(i i i) 卑金属、 20

あるいはその酸化物から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

一次金属が、少なくとも $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の気相金属面積を有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

カーボン担体材料上の一次金属粒子の担持量が、好適には 5 ~ 95 wt % の範囲内である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 7】

ガス拡散層と請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒とを備える電極。

【請求項 8】 30

固体ポリマー膜と、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒とを備える、触媒膜。

【請求項 9】

転写基材と、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒とを備える、触媒転写基材。

【請求項 10】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒を備える、膜電極接合体。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 40

本発明は、燃料電池における電極触媒としての使用に好適な、新規耐腐食性触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質により隔てられた 2 つの電極を備える電気化学電池である。燃料、例えば水素、アルコール (メタノールもしくはエタノール等)、水素化物またはギ酸は、アノードに供給され、酸化体、例えば酸素もしくは空気、または過酸化水素等の他の酸化体は、カソードに供給される。電気化学反応が電極で生じ、燃料および酸化体の化学エネルギーは、電気エネルギーおよび熱に変換される。電極触媒は、アノードにおける燃料の電気化学的酸化、およびカソードにおける酸化体の電気化学的還元を促進するために使用 50

される。

【0003】

燃料電池は、通常、その電解質に基づき、水素（改質炭化水素燃料を含む）燃料電池、直接メタノール型燃料電池（DMFC）、直接エタノール型燃料電池（DEFC）、ギ酸燃料電池および水素化物燃料電池を含むプロトン交換膜（PEM）燃料電池；アルカリ電解質燃料電池；リン酸燃料電池（水素または改質炭化水素燃料を含む）；固体酸化物燃料電池（改質または非改質炭化水素燃料）；ならびに熔融炭酸塩型燃料電池（水素および改質炭化水素燃料）に分類される。

【0004】

プロトン交換膜（PEM）燃料電池において、電解質は、固体ポリマー膜である。膜は、電気絶縁性であるが、イオン伝導性である。典型的には、プロトン伝導性膜が使用され、アノードで生成されたプロトンは、膜を通してカソードに輸送され、そこでプロトンは酸素と結合して水を生成する。

10

【0005】

PEM燃料電池の主なコンポーネントは、膜電極接合体（MEA）として知られ、本質的に5つの層で構成される。中央の層は、固体ポリマー膜である。膜の両側には電極触媒を含有する電極触媒層があり、これはアノードおよびカソードにおける異なる要求に合わせて設計される。最後に、各電極触媒層に隣接して、ガス拡散層がある。ガス拡散層は、反応物質を電極触媒層に到達させなければならず、生成物が電極触媒層から除去され得るようにしなければならず、また電気化学反応により生成された電流を伝導しなければならない。したがって、ガス拡散層は、多孔質で導電性でなければならない。

20

【0006】

電極触媒層は、一般に、微細に分散した金属粉末（金属ブラック）の形態の担持されていない、または高表面積カーボン材料等の導電性担体上に担持された金属（例えば白金族金属（白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミウム）、金もしくは銀、または卑金属）で構成される。好適なカーボンは、典型的には、オイルファーネスブラック、高導電性ブラック、アセチレンブラックおよびそれらのグラファイト化形態等のカーボンブラックファミリーからのものを含む。例示的なカーボンは、Akzo Nobel Ketjen EC300J、Cabot Vulcan XC72RおよびDenka Acetylene Blackを含む。電極触媒層は、好適には、層内のイオン伝導性を改善するために含まれるイオン伝導性ポリマー等の他の成分を含む。電極触媒層はまた、ある特定の体積分率の孔隙を含み、これにより反応物質が進入し、生成物が排出される。

30

【0007】

通常PEM燃料電池動作中、水素含有ガスがアノードに供給され、空気がカソードに供給されるが、停止中および始動状態においては、水素の欠乏およびアノード電極への空気の進入が生じ得、両電極において電位の上昇をもたらされる。このいわゆる「逆流減衰メカニズム」は、カソード電極において1.2Vを超える高電位をもたらし、電気化学的酸化（腐食）およびカーボン担体の損失を引き起こし得る。このプロセスは、触媒層構造の崩壊、活性触媒金属表面積の損失、および不可逆的な燃料電池性能の減衰をもたらす。作動システムは、数千時間の寿命にわたって繰り返される始動/停止、ひいては高電圧への繰り返される偏移を経験し、腐食および関連した性能減衰を引き起こす。通常動作条件においては、負荷下のアノード電極における水素燃料の欠乏もまた、カーボン腐食をもたらし得る。システムの長期の「待機状態」は、約0.9Vの電位に対するカソード電極の暴露をもたらし、これがカーボン担体および触媒の劣化を引き起こし得る。120までのより高い温度での動作は、自動車PEM燃料電池システムに特に望ましいが、温度の上昇もまたカーボン腐食プロセスを促進し、したがって上述の減衰メカニズムのいずれかを加速させる可能性がある。

40

【0008】

燃料電池用途における触媒担体材料として使用されるカーボン材料においては、一般に

50

、燃料電池試験条件下での *ex-situ* 気相化学吸着金属面積、またはさらに *in-situ* 電気化学的表面積により測定されるように、より小さい触媒粒子の形成に起因して、全 (BET) 表面積の増加が触媒表面金属面積の増加をもたらす。増加した触媒表面積は、多くの場合、燃料電池環境における触媒の活性の増加と関連する。しかしながら、カーボン担体の全 (BET) 表面積の増加は、高電位が生じる燃料電池動作条件下での担体の腐食の増加に常に対応する。

【0009】

様々なプロセス、特に高温グラファイト化処理を通してカーボン担体の耐腐食性を改善することができるが、得られる触媒は、同等の未処理カーボン担持触媒と比較して、より低い活性触媒金属面積を有し、したがってより低い活性を有する。

10

【発明の概要】

【0010】

したがって、本発明の目的は、従来触媒に匹敵する活性を示すが、同時により耐腐食性である改善された触媒を提供することである。

【0011】

したがって、本発明は、(i) 一次金属または一次金属を含む合金もしくは混合物と、(ii) 一次金属または一次金属を含む合金もしくは混合物用の導電性カーボン担体材料とを含む触媒において、カーボン担体材料が、

(a) $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (BET) を有し、

(b) $10 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する

20

ことを特徴とする触媒を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、実施例4および5ならびに比較例4および5の電極触媒を含有するカソード触媒層に対する、80 での単一電池性能データを示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

カーボン担体材料は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好適には $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (BET) を有する。代替の実施態様において、カーボン担体材料は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好適には $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (BET) を有する。さらなる代替の実施態様において、カーボン担体材料は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好適には $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および最も好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (BET) を有する。BET法による比表面積の測定は、以下のプロセスにより行われる：清浄な固体表面を形成するまで脱気した後、窒素吸着等温線を得、一定温度（通常、1気圧で沸点にある液体窒素の温度）において、吸着されたガスの量をガス圧の関数として測定する。次いで、 0.05 から 0.3 （または時には 0.2 まで低い）の範囲内の P/P_0 値に対して、 $1/[V_a \cdot ((P_0/P) - 1)]$ 対 P/P_0 （式中、 V_a は、圧力 P において吸着されるガスの量であり、 P_0 は、ガスの飽和圧力である）のプロットを作成する。プロットを直線でフィッティングし、切片 $1/V_m C$ および傾き $(C-1)/V_m C$ （式中、 C は定数である）から単分子層体積 (V_m) を得る。試料の表面積は、単一の吸着質分子により占有される面積に補正することにより、単分子層体積から決定することができる。さらなる詳細は、Paul A. Webb および Clyde Orr による「Analytical Methods in Fine Particle Technology」、Micromeritics Instruments Corporation 1997に見出すことができる。

30

40

【0014】

また、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好適には $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好適には $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ から 90

50

m^2/g の微細孔面積を有する。代替として、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10\text{m}^2/\text{g}$ から $80\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $25\text{m}^2/\text{g}$ から $80\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には $40\text{m}^2/\text{g}$ から $80\text{m}^2/\text{g}$ の微細孔面積を有する。さらなる代替の実施態様において、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10\text{m}^2/\text{g}$ から $75\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $25\text{m}^2/\text{g}$ から $75\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には $40\text{m}^2/\text{g}$ から $75\text{m}^2/\text{g}$ の微細孔面積を有する。さらなる代替の実施態様において、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10\text{m}^2/\text{g}$ から $60\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $25\text{m}^2/\text{g}$ から $60\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には $40\text{m}^2/\text{g}$ から $60\text{m}^2/\text{g}$ の微細孔面積を有する。さらなる代替の実施態様において、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10\text{m}^2/\text{g}$ から $50\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $25\text{m}^2/\text{g}$ から $50\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には $40\text{m}^2/\text{g}$ から $50\text{m}^2/\text{g}$ の微細孔面積を有する。さらなる代替の実施態様において、カーボン担体材料は、後述の方法により測定された場合、 $10\text{m}^2/\text{g}$ から $45\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $25\text{m}^2/\text{g}$ から $45\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には $40\text{m}^2/\text{g}$ から $45\text{m}^2/\text{g}$ の微細孔面積を有する。微細孔面積は、微細孔に関連した表面積を指し、微細孔は、 2nm 未満の内部幅の細孔として定義される。微細孔面積は、上述のような窒素吸着等温線から生成される t -プロットの使用により決定される。 t -プロットは、標準多層厚 t の関数としてプロットされる吸着されたガスの体積を有し、 t 値は、厚さの式、この場合Harkins-Juraの式において、吸着等温線からの圧力値を使用して計算される。 0.35nm から 0.5nm の間の厚さ値における t -プロットの直線部分の傾きを使用して、外部表面積、すなわち、微細孔を除く全ての細孔に関連した表面積が計算される。次いで、BET表面積から外部表面積を差し引くことにより、微細孔表面積が計算される。さらなる詳細は、Paul A. WebbおよびClyde Orrによる「Analytical Methods in Fine Particle Technology」、Micromeritics Instruments Corporation 1997に見出すことができる。

【0015】

また、カーボン担体材料は、 80°C で24時間にわたる 1.2V 電位保持を含む加速試験において、その質量の20%以下、好適には18%以下、より好適には11%以下を失う。カーボンの損失は、当業者により使用され、またJournal of Power Sources、Volume 171、Issue 1、2007年9月19日、18~25頁においてより詳細に説明されている、以下の一般的に認められた試験により決定され得る。選択された触媒またはカーボンの電極を、 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 液体電解質対可逆水素電極(RHE)において 80°C で 1.2V に保持し、腐食電流を24時間にわたり監視する。カーボンを CO_2 ガスに変換する4電子プロセスを仮定して実験の間通過した電荷を積分し、除去されたカーボンを計算するために使用する。試験の最初の1分は、この期間中に通過した電荷が電気化学二重層の充電に起因し、したがって腐食プロセスによるものではないため、含まれない。24時間試験の間に失われたカーボンの質量が、電極の最初のカーボン含量のパーセンテージとして表現される。

【0016】

さらに、カーボン担体材料は、65%未満、好適には60%未満、好ましくは例えば50%未満の比腐食率を有する。比腐食率は、腐食したカーボンの量を、表面カーボン原子の数のパーセンテージとして表現することにより決定される。 3.79×10^{19} 原子 m^{-2} のカーボン、および4電子プロセスを仮定して、カーボンの1つの単分子層を除去するために必要な最大電荷が決定される。カーボン腐食に関連した実験的に決定された電荷が、単分子層のパーセンテージとして表現され、比腐食率が得られる。

【0017】

導電性カーボン担体材料は、既存のカーボン材料の官能化により得ることができる。カーボンの官能化または活性化は、文献において説明されており、物理的活性化の場合においては、酸素もしくは空気、二酸化カーボン、蒸気、オゾン、または酸化窒素等のガスによるカーボンの後処理として、あるいは、化学的活性化の場合においては、カーボン前駆

体と、 KOH 、 ZnCl_2 または H_3PO_4 等の固体または液体試薬との高温での反応として理解される。そのような官能化または活性化の例は、H. MarschおよびF. Rodriguez-Reinosoにより、「Activated Carbon」、Elsevier Chapter 5 (2006)において説明されている。活性化プロセス中、カーボンの一部が化学反応または燃焼により失われる。

【0018】

カーボンブラックの活性化は、典型的には、酸素、オゾン、過酸化水素、または二酸化窒素等の酸化性ガスを用いて行われ、これは、比表面積の増加をもたらすと同時に、表面基の量の増加ももたらす。また、活性化は、空気、二酸化炭素または蒸気処理によって行うこともでき、これは、例えば「Carbon Black」(J. B. Donnet、R. C. BansalおよびM. J. Wang (編)、Taylor & Francis、62~65 (1993))に記載のように、主にカーボンブラックの空隙率に影響する。

10

【0019】

好適には、一次金属は、

(i)白金族金属(白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミウム)、または

(ii)金もしくは銀、または

(iii)卑金属、

あるいはその酸化物から選択される。

20

【0020】

一次金属は、ルテニウム等の1種もしくは複数種の他の貴金属、またはモリブデン、タングステン、コバルト、クロム、ニッケル、鉄、銅等の卑金属、あるいは貴金属または卑金属の酸化物と合金化または混合されてもよい。好ましい実施態様において、一次金属は、白金である。

【0021】

本発明の触媒において、一次金属は、一酸化炭素(CO)の気相吸着を使用して決定される、少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、好適には少なくとも $45\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ の気相金属面積を有する。気相 CO 金属面積は、水素中で触媒を還元し、次いで取り込みがそれ以上なくなるまで CO ガスの一定量を追加することにより決定される。Catalysis - Science and Technology、Vol 6、p 257、J. R. AndersonおよびM. Boudart (編)において定義されるように、Ptに対して 1.25×10^{19} 原子/ m^2 を仮定することにより、吸着された CO のモルを金属表面積に変換することができる。この方法により決定される高Pt表面積は、燃料電池試験条件下での高い電気化学的 surface積につながることを周知である。

30

【0022】

カーボン担体材料上の一次金属粒子の担持量は、好適には5~95wt%、好ましくは5~75wt%の範囲内である。カーボン担体材料上の一次金属粒子の実際の担持量は、触媒の最終用途に依存する。例えば、プロトン交換膜燃料電池における使用のためには、担持量は、理想的には30~95wt%、好ましくは35~75wt%の範囲内であり、リン酸燃料電池における使用のためには、担持量は、理想的には5~25wt%の範囲内である。当業者には、所与の用途において何が好適な担持量であるかが認識される。

40

【0023】

本発明の触媒は、燃料電池および他の電気化学デバイスにおける実用性を有する。したがって、本発明のさらなる態様は、ガス拡散層(GDL)と、本発明による触媒とを備えるアノードまたはカソードの電極を提供する。一実施態様において、電極はカソードであり、改善された安定性を提供することができ、第2の実施態様において、電極はアノードであり、電池反転条件下で特定の利点を示すことができる。触媒層は、EP0731520に開示されているもの等の周知の技術を使用して、GDL上に堆積させることができる

50

。触媒層成分は、水性および/または有機溶媒、任意選択のポリマー結合剤、ならびに任意選択のプロトン伝導性ポリマーを含むインクに配合されてもよい。インクは、噴霧、印刷およびドクターブレード法等の技術を使用して、導電性GDL上に堆積させることができる。典型的なGDLは、カーボン紙（例えば、東レ株式会社（日本）から入手可能なToray（登録商標）紙または三菱レイヨン株式会社（日本）から入手可能なU105もしくはU107紙）、カーボン織布（例えば、三菱化学株式会社（日本）から入手可能なMKシリーズのカーボン布）、あるいは不織炭素繊維ウェブ（例えば、Ballard Power Systems Inc（Canada）から入手可能なAvCarbシリーズ；Freudenberg FCC T KG（Germany）から入手可能なH2315シリーズ；またはSGL Technologies GmbH（Germany）から入手可能なSigracet（登録商標）シリーズ）をベースとした基材から製造される。カーボン紙、布またはウェブは、典型的には、層内に埋め込まれた、または平面上にコーティングされた、またはそれらの両方の組合せによる微粒子材料で改質され、最終GDLを生成する。微粒子材料は、典型的には、カーボンブラックおよびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のポリマーの混合物である。好適には、GDLは、100 μmから400 μmの間の厚さである。好ましくは、カーボンブラックおよびPTFE等の微粒子材料の層が、触媒層に接触するGDLの面上に存在する。

10

【0024】

代替として、本発明の触媒が適用される基材は、アノードまたはカソードの予形成ガス拡散電極、すなわち既に触媒層が適用されたGDL（上述のようであってもよい）であってもよい。予形成ガス拡散電極における触媒層は、本発明による触媒を含んでもよく、または、従来の技術、例えばスクリーン印刷により適用されるような従来の触媒を含んでもよい。

20

【0025】

PEM燃料電池において、電解質は、固体ポリマー膜である。電極触媒は、固体ポリマー膜の片面または両面に堆積されて、触媒膜を形成してもよい。さらなる態様において、本発明は、固体ポリマー膜と、本発明の触媒とを備える触媒膜を提供する。触媒は、周知の技術を使用して膜上に堆積され得る。触媒は、インクに配合され、直接膜上に堆積されてもよく、または後に膜に転写されるデカールブランク上に堆積されてもよい。1種または複数種の追加の触媒（例えばPt、PtRu）が、後に触媒膜に適用され、2つ以上の触媒層を有する触媒膜を形成してもよい。1つまたは複数の追加の触媒層は、本発明による触媒を含んでもよく、または、従来の技術、例えばスクリーン印刷により適用されるような従来の触媒を含んでもよい。

30

【0026】

膜は、燃料電池における使用に好適な任意の膜であってもよく、例えば、膜は、パーフルオロ化スルホン酸材料、例えばNafion（登録商標）（DuPont）、Flemion（登録商標）（旭硝子株式会社）およびAciplex（登録商標）（旭化成株式会社）をベースとしてもよく、これらの膜は、非改質で使用されてもよく、または、例えば添加剤を組み込むことにより、性能および耐用性を改善するように改質されてもよい。代替として、膜は、Polyfuel、JSR Corporation、FuMA-Tech GmbH他から入手可能であるもの等のスルホン化炭化水素膜をベースとしてもよい。膜は、プロトン伝導性材料および機械的強度等の特性を付与する他の材料を含有する複合膜であってもよい。例えば、膜は、EP0875524に記載のように、プロトン伝導性膜およびシリカ繊維のマトリックスを含んでもよく、または、膜は、発泡PTFE基材を含んでもよい。代替として、膜は、リン酸がドーブされたポリベンズイミダゾールをベースとしてもよく、120 から180 の範囲内で機能する、BASF Fuel Cell GmbH等の開発会社からの膜、例えば、Celtec（登録商標）-P膜を含んでもよい。また、本発明の触媒層は、プロトン以外の電荷担体を使用する膜、例えばSolvay Solexis S.p.A.、FuMA-Tech GmbHから入手可能なもの等のOH⁻伝導性膜との使用に好適である。

40

50

【0027】

本発明のさらなる実施態様において、本発明の触媒が適用される基材は、転写基材である。したがって、本発明のさらなる態様は、転写基材と、本発明の触媒とを備える触媒転写基材を提供する。転写基材は、当業者に知られた任意の好適な転写基材であってもよいが、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）もしくはポリプロピレン（特に二軸配向ポリプロピレン、BOPP）等のポリマー材料、またはポリウレタンコート紙等のポリマーコート紙である。また、転写基材は、シリコン剥離紙またはアルミニウム箔等の金属箔であってもよい。本発明の触媒は、当業者に知られた技術により、GDL、ガス拡散電極、膜または触媒膜に転写され得る。

【0028】

PEM燃料電池において、固体ポリマー膜は、2つの触媒層の間に介在し、各触媒層は、導電性基材と接触している。この5層接合体は、膜電極接合体として知られる。本発明のさらなる実施態様は、本発明の触媒を備える膜電極接合体（MEA）を提供する。MEAは、以下を含むがこれらに限定されないいくつかの様式で作製され得る。

(i) 少なくとも1つが本発明による電極である2つのガス拡散電極（1つはアノードで1つはカソード）の間に、固体ポリマー膜が挟持されてもよい。

(ii) 1つの面のみが触媒でコーティングされた触媒膜が、(i) GDLとガス拡散電極との間（GDLは触媒膜の触媒面に接触している）、または(ii) 2つのガス拡散電極の間に挟持されてもよく、触媒膜および触媒膜の非触媒面に隣接したガス拡散電極の少なくとも1つは、本発明によるものである。

(iii) 両面が触媒でコーティングされた触媒膜が、(i) 2つのGDLの間、(ii) GDLとガス拡散電極との間、または(iii) 2つのガス拡散電極の間に挟持されてもよく、触媒膜の少なくとも1つの面上の触媒コーティングは、本発明によるものである。

【0029】

MEAは、さらに、例えばWO2005/020356に記載のように、MEAの端部領域を封止および/または強化する成分を含んでもよい。MEAは、当業者に知られた従来の方法により組み立てられる。

【0030】

MEAは、燃料電池スタック、例えばPEM燃料電池、直接メタノール型燃料電池（DMFC）、高温燃料電池（100 から250 の範囲内の温度での使用のためのもの）、またはアルカリ燃料電池において使用され得る。したがって、本発明のさらなる態様は、本発明のMEAを備える燃料電池を提供する。MEAは、従来の方法を使用して燃料電池に組み込むことができる。

【0031】

代替として、本発明の電極は、燃料電池、例えば電解質が炭化ケイ素等の担持マトリックス内の液体リン酸であるリン酸燃料電池において、直接使用され得る。したがって、本発明のさらなる態様は、本発明の電極を備える燃料電池、具体的にはリン酸燃料電池を提供する。そのような燃料電池は、150 から210 の範囲内で操作され得る。

【0032】

ここで、以下の例を参照しながら本発明をさらに説明するが、これらの例は例示的であり、本発明を限定するものではない。

【0033】

カーボン担体材料

実施例において使用されるカーボン担体材料は、以下に記載の通りである：

比較例1：Timcal Ltdから入手可能なEnsaco（商標）250G

比較例2：Timcal Ltdから入手可能なEnsaco（商標）350G

比較例3：Cabot Corporationから入手可能なVulcan XC-72R

比較例4：Akzo Nobelから入手可能なKetjen EC 300J

10

20

30

40

50

比較例 5 : 2000 を超える高温でグラファイト化された Ketjen EC 300 J

【0034】

実施例 1 から 7 のカーボンは、粒状の高度構造化導電性カーボンブラック Ensaco (登録商標) 250G (実施例 1) の流動床反応器内での物理的官能化により調製した。カーボン材料 (800 ~ 1200 g) を、室温で反応チャンバ内に導入した。カーボン材料を流動化させるために、不活性ガス (窒素) 流を導入した。チャンバを徐々に 800 ~ 1100 に加熱し、反応ガスの流れと共に、一定温度で 30 分から 4 時間の範囲の期間維持した。使用した反応ガスは、空気、二酸化炭素、または蒸気であった。反応時間によって、所与のガス流および反応器設計での個々のガスによる後処理の程度が制御された。その後、後処理されたカーボン材料を有する反応チャンバを、不活性ガスを流しながら室温まで冷却した。

10

【0035】

触媒の調製

一般的調製方法

カーボン担体材料 (1 g) を、せん断混合器を使用して水 (150 ml) 中に分散させた。スラリーを (必要に応じて 50 ml の追加の水と共に) ビーカーに移し、温度および pH プロブ、ならびに pH 制御ユニットに接続された 2 つの供給注入管を取り付けた。Pt 塩 (硝酸 Pt または K_2PtCl_4) を、60 wt % Pt (実施例 1 から 5) の公称担持量ならびに 50 wt % Pt (実施例 6 および 7) の公称担持量を与えるのに十分な量で添加した。pH を 5.0 から 7.0 の間 (最終 pH) に維持するために、NaOH を添加した。スラリーを攪拌し、加水分解が終了したら、ホルムアルデヒドを添加して Pt を還元した。反応が終了したら、濾過により触媒を回収し、濾床上で洗浄した。材料を 105 で一晩乾燥させた。カーボンおよびそれから調製された触媒の特性を、表 1 に示す。

20

【0036】

表1:カーボン担体および触媒の特性

実施例	カーボン表面積 (m ² /g)		腐食試験 (1.2V、24時間、80°C)		気相金属 面積 (CO) (m ² /g)
	全(BET)	微細孔の 表面積	絶対腐食wt% カーボン損失	比腐食%単分 子層腐食	
比較例1	65	5	2.5	52	29
比較例2	751	117	24	42	70
比較例3	226	96	12	67	65
比較例4	846	169	32	51	90
比較例5	124	7	1	10	28
実施例1	110	28	5.3	64	34
実施例2	196	40	7.2	49	36
実施例3	262	41	9.7	49	45
実施例4	337	42	9.1	37	43
実施例5	396	33	9	26	60
実施例6	541	74	16.6	41	71
実施例7	466	65	17.8	51	62

30

40

【0037】

比較例 1 に対するカーボン処理プロセスの適用により、実施例 1 ~ 7 を調製した。実施例 1 から 7 の全 BET 表面積は、カーボン処理プロセスの適用により増加し、これは、カーボン担体の触媒作用において、Pt 表面積の関連した増加をもたらした。

【0038】

50

処理プロセスによる比較例 1 からの実施例 1 の調製は、全 BET 面積、微細孔面積の増加、ならびに絶対および比腐食率の若干の増加をもたらした。その後、処理プロセスの適用後の実施例 1 ~ 7 を通して、全体的なカーボン BET 表面積が増加し、微細孔における面積の割合は、比腐食率の低下を伴って低下した。これは、wt %カーボン損失で決定される絶対腐食の停滞をもたらした。したがって、処理プロセスの適用は、より高い全体的 BET 表面積を有するカーボン（実施例 3、4 および 5）が、より低い BET 表面積を有する市販のカーボン（例えば比較例 3）よりも低い絶対腐食を示し得るように、本質的により腐食性の低い（より低い比腐食率を示す）担体表面を形成する。

【0039】

比較例 5 は、高表面積カーボン担体の 2000 を超える高温での熱処理によるグラファイト化により調製されたカーボン担体の代表例である。これらは、典型的には低い BET 面積および低い微細孔の表面積を有するが、正確な特性はグラファイト化温度に依存する。典型的には、そのようなカーボン担体の触媒化は、グラファイト化されたカーボン担体のより低い表面官能性に起因して、低い Pt 分散をもたらす。

10

【0040】

性能データ

比較例 4 および 5 ならびに実施例 4 および 5 において調製した触媒を使用して、電極を調製した。触媒（比較例および本発明の触媒）を、EP0731520 に概説される技術を使用してインクに配合し、 $0.4 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$ の全金属担持量のカソード電極触媒層を調製するために使用した。アノードは、 $0.4 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$ の担持量の従来の Pt / C 触媒を含んでいた。MEA は、アノードおよびカソードを、30 ミクロン PFSA 膜のいずれかの側にホットプレスすることにより製造した。試料を 50 cm^2 MEA として試験し、初めに 100 % 相対湿度で数時間調整した。次いで、カソードおよびアノードの相対湿度を 30 % に低減し、50 kPa ゲージ、80 °C、 H_2 / 空気で $0.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ 、化学量論比 2 : 2 の H_2 / O_2 で最長 8 時間、安定な性能が達成されるまで試料を再調整した。次いで、空気分極曲線を測定した。図 1 は、実施例 4 および 5 ならびに比較例 4 および 5 の電極触媒を含有するカソード触媒層に対する、80 °C での単一電池性能データを示す。本発明の実施例を用いた電極の性能は、比較例 4 の性能に匹敵し、さらに本発明の電極中の触媒は、極めてより耐腐食性である。さらに、本発明の試料は、1 % から 10 % wt C の腐食率のごく控えめな増加に付随して、グラファイト化カーボン比較例 5 上の Pt と比較して、使用された 30 % RH 乾燥条件下で大幅に向上した性能を示す（比較例 4 および 5 と比較した比較例 5）。

20

30

【 図 1 】

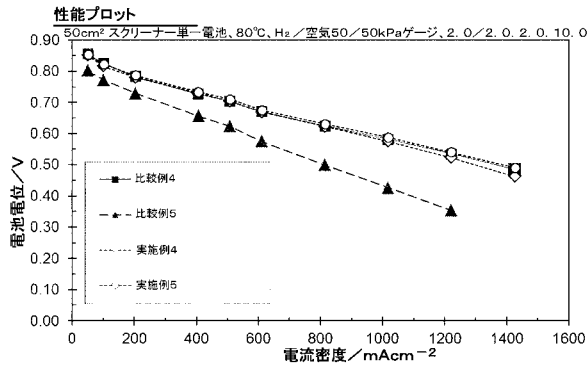


図1: 50kPaゲージ、30%RHカソード/30%RHアノード、80%、
空気、水素化学量論比2:2(O₂:H₂)でのMEA性能

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成29年5月2日(2017.5.2)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

100 ~ 600 m² / g の比表面積 (BET)、及び 10 ~ 60 m² / g の微細孔面積を有するカーボン材料を含む、電極のための、低下した比腐食率を有するカーボン担体材料。

【 請求項 2 】

カーボン材料が 200 ~ 600 m² / g の比表面積 (BET)、及び 25 ~ 60 m² / g の微細孔面積を有する、請求項 1 に記載のカーボン担体材料。

【 請求項 3 】

カーボン材料が 300 ~ 600 m² / g の比表面積 (BET) を有する、請求項 1 に記載のカーボン担体材料。

【 請求項 4 】

カーボン材料が 300 ~ 600 m² / g の比表面積 (BET)、及び 25 ~ 60 m² / g の微細孔面積を有する、請求項 1 に記載のカーボン担体材料。

【 請求項 5 】

80 で 24 時間にわたる 1.2 V 電位保持を含む加速試験において、その質量の 20 % 以下を失う、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のカーボン担体材料。

【 請求項 6 】

65%未満の比腐食率を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のカーボン担体材料。

【請求項7】

カーボン材料が電気伝導性である、請求項1～6のいずれか一項に記載のカーボン担体材料。

【請求項8】

カーボン材料が処理されたカーボンブラックを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のカーボン担体材料。

【請求項9】

電極のための、低下した比腐食率を有するカーボン担体材料を製造する方法であって、カーボンブラックを、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化窒素、空気、二酸化炭素、及び蒸気からなる群から選択される少なくとも1つのガスで処理し、 $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $10 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有するカーボン材料を製造する、方法。

【請求項10】

カーボン材料が $200 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $25 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

カーボン材料が $300 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

カーボン材料が $300 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $25 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

カーボン材料が電気伝導性である、請求項9～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

カーボンブラックが $800 \sim 1100$ の温度で処理される、請求項9～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

カーボンブラックが30分から4時間の範囲の時間処理される、請求項9～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

電極のための、カーボン担体材料の比腐食率を低下させる方法であって、カーボンブラックを、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化窒素、空気、二酸化炭素、及び蒸気からなる群から選択される少なくとも1つのガスで処理し、 $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $10 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有するカーボン材料を製造する、方法。

【請求項17】

カーボン材料が $200 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $25 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

カーボン材料が $300 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)を有する、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

カーボン材料が $300 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)、及び $25 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ の微細孔面積を有する、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

カーボン担体材料が、80で24時間にわたる1.2V電位保持を含む加速試験において、その質量の20%以下を失う、請求項16～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

カーボン担体材料が65%未満の比腐食率を有する、請求項16～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

カーボン材料が電気伝導性である、請求項16～21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

カーボンブラックが800～1100の温度で処理される、請求項16～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

カーボンブラックが30分から4時間の範囲の時間処理される、請求項16～23のいずれか一項に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 1 B	32/05	(2017.01)	C 0 1 B	32/05	
B 0 1 J	32/00	(2006.01)	B 0 1 J	32/00	
B 0 1 J	21/18	(2006.01)	B 0 1 J	21/18	M
B 0 1 J	37/08	(2006.01)	B 0 1 J	37/08	
H 0 1 M	8/10	(2016.01)	H 0 1 M	8/10	

(72)発明者 ボール, サラ キャロライン
イギリス国 オックスフォード オーエックス10 9エヌエックス, チョールジー, イルジ
ス レン 49

(72)発明者 ハーズ, グラハム アラン
イギリス国 パークシャー アールジー4 9イービー, レディング, トーカーズ グリーン
, トーカーズ グリーン レン, チェスナット コテージ

(72)発明者 ロッドラート, マリーン
スイス国 ツェーハー - 6932 プレガンツォナ, ヴィア ナヴァ 1ア, ティムカル

(72)発明者 シャーマン, ジョナサン デーヴィッド プレレトン
イギリス国 パークシャー アールジー4 9ジェーアール, レディング, ソニング コモン
, ケニーランズ ロード 11

(72)発明者 スパール, ミヒヤエル エー
スイス国 ツェーハー - 6500 ベッリンツォーナ, ヴィア パルコ 1, ティムカル

F ターム(参考) 4G146 AA01 AC07A AC07B AC08A AC08B AD22 AD23 AD35 BA03 BC02
BC22 BC23 BC24 BC26 BC33A BC33B BC34A BC34B
4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BB02B BC75B BD01C BD02C
BD04C BD06C CC32 CC40 EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC04X EC04Y
ED10 FA01 FB29 FC04 FC07
5H018 AA06 BB16 EE05 EE08 HH02 HH05 HH06 HH08 HH10
5H126 BB06

【外国語明細書】

2017199656000001.pdf