

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4892811号
(P4892811)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	4/96	(2006.01)	HO 1 M	4/96 M
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	4/96 B
			HO 1 M	8/10

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-366179 (P2003-366179)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成15年10月27日(2003.10.27)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2005-129457 (P2005-129457A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成17年5月19日(2005.5.19)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成18年8月29日(2006.8.29)		八田国際特許業務法人
前置審査		(72) 発明者	山本 伸司
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		審査官	小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金を含む触媒粒子と、前記触媒粒子を担持する黒鉛化率が異なる導電性カーボン担体と、を含む電極触媒であって、

前記電極触媒は、BET比表面積が250～1600m²/gである黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)に前記電極触媒における全触媒粒子量の30～90質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(1)と、BET比表面積が50～400m²/gである黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)に、前記電極触媒における全触媒粒子量の10～70質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(2)とを含み、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との質量比(1)/(2)が、4/1～1/2で混合されてなる、電極触媒。

【請求項 2】

前記導電性カーボン担体(A)は導電率が0.1～100S/cmであり、前記導電性カーボン担体(B)は導電率100～1000S/cmである請求項1記載の電極触媒。

【請求項 3】

前記導電性カーボン担体(B)は、X線回折の格子面間隔Co値が6.78～6.89である請求項1または2記載の電極触媒。

【請求項 4】

前記触媒粒子は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の卑金属と、白金と、の合金である請求項1～3のいずれかに記載

の電極触媒。

【請求項 5】

前記触媒粒子は、白金と卑金属との質量比が 1 : 1 ~ 5 : 1 である請求項 4 に記載の電極触媒。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電極触媒を含有する触媒層を有する固体高分子型燃料電池用触媒担持電極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の固体高分子型燃料電池用触媒担持電極を用いた固体高分子型燃料電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用電極、好ましくは、固体高分子型燃料電池用電極に用いられ得る電極触媒に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー・環境問題を背景とした社会的要求や動向と呼応して、常温でも作動し高出力密度が得られる固体高分子型燃料電池が電気自動車用電源、定置型電源として注目されている。固体高分子型燃料電池は、フィルム状の固体高分子膜からなる電解質層を用いるのが特徴である。

20

【0003】

かような固体高分子型燃料電池において、固体高分子膜は、アノードの触媒と反応して燃料の水素ガスから得られたプロトンのカソードへと移動させる重要な機能を有するものである。固体高分子膜を介して移動してきたプロトンは、カソードの触媒により、電子と、酸素と反応して水となる。このようにして、固体高分子型燃料電池は、化学反応により得られた反応エネルギーから電気エネルギーを直接得るものである。

【0004】

固体高分子型燃料電池は、コストとともに電池の寿命が問題となっている。電池の寿命としては、自動車では 5000 時間、家庭用では 4 万時間ともいわれ、長期にわたって所望の発電性能を維持することが求められている。その解決手段として、電極触媒に関する様々な研究開発が進められている。

30

【0005】

従来の電極触媒は、カソードおよびアノードともに白金または白金合金等の触媒金属を微細化して、カーボンブラック等の比表面積の大きい担体に担持させた電極触媒が用いられている。しかし、カソードにおける電極反応は活性化エネルギーが大きいため、カソードに過電圧（抵抗）が生じ、これによりカソードが貴電位環境（約 0.8 V）となった場合、カーボン担体が腐食消失するため、白金が遊離・凝集し、電池寿命を低下する問題があった。

【0006】

かような問題を解決するため、特許文献 1 には、異なる熱処理温度で熱処理された 2 種類以上のカーボン粉末を担体として用いて作製された電極触媒が開示されている。かような電極触媒は、異なる熱処理温度で熱処理された 2 種類以上のカーボン粉末を含む水溶液に触媒金属を添加し、これを還元することにより作製されている。一般的にカーボン粉末は、1000 以上の高温下で熱処理することでグラファイト構造に似た構造となり、耐食性が向上することが知られている。従って、特許文献 1 に記載される電極触媒は、カーボン粉末を熱処理することにより、耐食性を向上させているのである。

40

【特許文献 1】特開 2002 - 273224 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

しかし、熱処理されたカーボン粉末は、耐食性は向上するが、比表面積が低下するため白金を高分散担持することができない。従って、特許文献1の電極触媒は、熱処理したカーボン粉末のみを用いており、電極触媒の活性に劣るという問題がある。

【 0 0 0 8 】

本発明が目的とするところは、耐食性が向上した電極触媒であって、長期にわたり高い触媒活性を示す電極触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者が上記課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、電極触媒において、黒鉛化率の異なる導電性カーボン担体を用いることにより、耐食性が向上すると共に、高い触媒活性を示すことを見出した。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、白金を含む触媒粒子と、前記触媒粒子を担持する黒鉛化率が異なる導電性カーボン担体と、を含む電極触媒であって、前記電極触媒は、BET比表面積が250～1600m²/gである黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)に前記電極触媒における全触媒粒子量の30～90質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(1)と、BET比表面積が50～400m²/gである黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)に、前記電極触媒における全触媒粒子量の10～70質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(2)とを含み、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との質量比(1)/(2)が、4/1～1/2で混合されてなる、電極触媒である。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

BET比表面積が250～1600m²/gである黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)により、白金などの触媒粒子を担体上に高分散担持することができ、さらに、BET比表面積が50～400m²/gである黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)により、耐食性を向上することができる。従って、白金を含む触媒粒子と、前記触媒粒子を担持する黒鉛化率が異なる導電性カーボン担体と、を含む電極触媒であって、前記電極触媒は、BET比表面積が250～1600m²/gである黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)に前記電極触媒における全触媒粒子量の30～90質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(1)と、BET比表面積が50～400m²/gである黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)に、前記電極触媒における全触媒粒子量の10～70質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(2)とを含み、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との質量比(1)/(2)が、4/1～1/2で混合されてなる、本発明の電極触媒は、初期段階から高い触媒活性を示すことができ、耐食性が向上することにより、かような触媒活性を長期にわたり安定して維持できるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明の第一は、白金を含む触媒粒子と、前記触媒粒子を担持する黒鉛化率が異なる導電性カーボン担体と、を含む電極触媒であって、前記電極触媒は、BET比表面積が250～1600m²/gである黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)に前記電極触媒における全触媒粒子量の30～90質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(1)と、BET比表面積が50～400m²/gである黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)に、前記電極触媒における全触媒粒子量の10～70質量%の前記触媒粒子が担持されてなる電極触媒(2)とを含み、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との質量比(1)/(2)が、4/1～1/2で混合されてなる、電極触媒である。

【 0 0 1 3 】

一般的に、電極触媒に用いられる触媒担体は、触媒を高分散担持させるために十分な比表面積と、集電体として十分な電子導電性と、を有していなければならない。また、触媒

10

20

30

40

50

担体は、イオン交換膜として使用されるパーフルオロスルホン酸系ポリマーのような強酸性環境下で腐食されないことが必要とされている。

【0014】

触媒担体として従来から用いられている導電性カーボンは、白金などの触媒金属の高分散担持が容易で高活性な触媒を得る事が出来る一方、耐食性に劣り長時間の使用において徐々に腐食消失する問題があった。

【0015】

かような問題を解決するため、前記導電性カーボンを熱処理して黒鉛化カーボンを担体として用いることにより、電極触媒の耐食性の向上が試みられている。有機物である導電性カーボンは、約1000程度に加熱すると炭素に富んだ物質、すなわち無定形炭素となり、さらに加熱を続けると、約1400付近で炭素六員環の網平面の広がりが増大し、2300以上になるとグラファイト構造に似た三次元的結晶格子が形成され、これにより耐食性が向上するのである。

10

【0016】

上記特許文献1には、前記導電性カーボンを異なる温度で熱処理した2種類以上の黒鉛化カーボンを担体として用いた電極触媒が開示されている。しかし、前記黒鉛化カーボンは、耐食性に優れる一方、熱処理によって比表面積が著しく低下し、また、カルボキシル基、カルボニル基等の表面官能基も焼失しているため、触媒金属の高分散担持が困難である。従って、黒鉛化カーボンのみを担体に用いても、高活性な触媒を得る事が出来ない恐れがある。

20

【0017】

これに対し、本発明の電極触媒は黒鉛化率が異なる導電性カーボン担体を用いることにより、前記導電性カーボンと前記黒鉛化カーボンとの双方の特性を兼ね備えることができ、高い耐食性を有するだけでなく、触媒活性にも優れた電極触媒とすることができるのである。

【0018】

以下に、本発明の電極触媒をより詳細に説明する。

【0019】

本発明の電極触媒において、黒鉛化率の異なる導電性カーボン担体とは、具体的には、BET比表面積が250~1600 m^2/g である黒鉛化処理されていない導電性カーボン担体(A)、および、BET比表面積が50~400 m^2/g である黒鉛化処理された導電性カーボン担体(B)を用いる。

30

【0020】

前記導電性カーボン担体(A)は、黒鉛化処理されていないものであって、好ましくは黒鉛化率が50%未満、より好ましくは黒鉛化率が5~40%である。これにより十分に大きな担体比表面積が得られ、白金等の触媒粒子を高分散担持することができる。

【0021】

前記導電性カーボン担体(A)のBET比表面積として、具体的には、250~1600 m^2/g 、特に400~1200 m^2/g であるのが好ましい。BET比表面積が上記範囲にあれば、触媒粒子を担体上に高分散する点で有利である。

40

【0022】

また、前記導電性カーボン担体(A)は、導電率が0.1~100 S/cm 、特に10~100 S/cm であるのが好ましい。導電率が0.1 S/cm 未満であると電気抵抗が高くなる恐れがあり、100 S/cm を超えるとBET比表面積が小さくなる恐れがある。

【0023】

前記導電性カーボン担体(A)としては、特に限定されないが、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理した活性炭等が使用できる。カーボンブラックとは炭化水素の液体や気体の熱分解によって製造されるものである。また、活性炭は原料として植物系の木材、

50

のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液などと鉱物系の石炭、石油コークス、石油ピッチなどを使用し、これを炭化し、さらに水蒸気賦活、薬品賦活などを行って製造されるものである。導電性カーボン担体(A)として、より具体的には、原料の入手、担体の製造方法や取り扱いが容易などの観点から、ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製のケッチェンブラックECおよびケッチェンブラックEC600JD; Cabot社製のVulcan XC-72およびブラックパール2000などが挙げられる。また、前記導電性カーボン担体(A)の粒径は、30~1000nm、好ましくは50~500nmとするのがよい。

【0024】

前記導電性カーボン担体(B)は、黒鉛化処理されたものであって、好ましくは黒鉛化率が75%以上、より好ましくは黒鉛化率が80~95%である。これにより、前記導電性カーボン担体(B)は、結晶構造が変化することで耐食性だけでなく導電率をも向上させることができ、さらに、担体表面官能基が減少することで撥水性を確保することができる。担体が撥水性を有することにより、電極反応による生成水の排除を効率よく行うことができる。

10

【0025】

前記導電性カーボン担体(B)のBET比表面積は、50~400m²/g、特に100~350m²/gであるのが好ましい。BET比表面積が上記範囲にあれば、触媒粒子を担体上に高分散する点で有利である。

【0026】

なお、本発明において、導電性カーボン担体のBET比表面積は、窒素吸着により測定したものである。

20

【0027】

また、前記導電性カーボン担体(B)は、導電率が100~1000S/cm、好ましくは200~1000S/cmであるのがよい。導電率が100S/cm未満であると、電気抵抗が高くなる恐れがある。

【0028】

また、前記導電性カーボン担体(B)は、X線回折の格子面間隔Co値が6.78~6.89、好ましくは6.82~6.88であるのがよい。前記Co値が6.78未満であると黒鉛化率が高すぎて比表面積が低下する恐れがあり、6.89を超えると黒鉛化率が低すぎ十分な耐食性と導電率が得られない恐れがある。

30

【0029】

ここで、「格子面間隔Co値」とは、黒鉛化率の目安となり、導電性カーボン担体(B)の黒鉛構造に基づく炭素六員環の網平面の面間隔であり、網平面の垂直方向であるC軸方向の格子定数Cの1/2層間距離を表すものである。なお、格子面間隔Co値は、X線回折パターンから算出することができる。

【0030】

前記導電性カーボン担体(B)としては、特に限定されないが、前記導電性カーボン担体(A)として具体的に列挙したカーボンブラック等を原料として不活性雰囲気下、2800~3000で熱処理することにより黒鉛化処理されたものである。前記導電性カーボン担体(B)の原料は、前記導電性カーボン担体(A)と同じものを用いてもよく、異なるものを用いてもよく、熱処理することにより耐食性、導電性、撥水性などを向上させることができる。

40

【0031】

本発明の電極触媒において、前記導電性カーボン担体(A)および前記導電性カーボン担体(B)に担持する触媒粒子の担持量は、所定の比率である。すなわち、本発明の電極触媒は、前記導電性カーボン担体(A)に前記電極触媒における全触媒粒子量の30~90質量%、好ましくは50~70質量%の触媒粒子が担持されてなる電極触媒(1)と、前記導電性カーボン担体(B)に前記電極触媒における全触媒粒子量の10~70質量%、好ましくは30~50質量%の触媒粒子が担持されてなる電極触媒(2)と、を含む。

50

【0032】

本発明の電極触媒において、前記導電性カーボン担体(A)に担持させる触媒粒子量が前記電極触媒に用いられる全触媒粒子量の30質量%未満である場合、反応開始初期の出力特性が低下する恐れがあり、90質量%を超えると電極触媒の耐食性を向上することができない恐れがある。また、前記導電性カーボン担体(B)に担持させる触媒粒子量が前記電極触媒に用いられる全触媒粒子量の10質量%未満である場合、電極触媒の耐食性を向上することができない恐れがあり、70質量%を超えると高い触媒活性がえられない恐れがある。

【0033】

また、本発明の電極触媒において、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との質量比(1)/(2)は、 $4/1 \sim 1/2$ 、好ましくは $3/1 \sim 1/1$ である。前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)との比が $4/1$ を超えると、電極触媒の耐食性が得られず触媒活性が低下する恐れがあり、 $1/2$ を下回ると、特に反応開始初期に高い触媒活性が得られない恐れがある。

10

【0034】

本発明の電極触媒に用いられる触媒粒子としては、白金または白金合金が挙げられる。白金は、触媒活性が高いため単独で触媒粒子として用いてもよい。しかし、燃料電池の特にアノードにおいて改質ガスを供給する場合、燃料の水素の他に硫黄などの不純物も供給され、CO被毒により触媒活性が低下する恐れがある。従って、クロム、マンガン、鉄、コバルト、およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の卑金属と、白金との白金合金として用いてもよく、これにより耐被毒性、耐熱性を向上させることができる。

20

【0035】

前記白金合金は、白金と卑金属との比が $1:1 \sim 5:1$ 、より好ましくは $2:1 \sim 4:1$ とすることにより、高い触媒活性を維持しつつ、耐被毒性、耐熱性等を有する触媒粒子とすることができる。

【0036】

本発明において用いられる触媒粒子の粒径は、小さいほど電極反応が進行するための有効電極面積が増加する。従って、触媒活性が高くなり、触媒粒子の使用量を減らすことができコスト削減にも効果的である。しかし、触媒粒子の粒子径が小さすぎると均一に分散するのが困難となり、活性を低下させる恐れがある。ゆえに、触媒粒子の平均粒径は、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、特に $1 \sim 5 \text{ nm}$ であることが好ましい。

30

【0037】

本発明の第二は、前記電極触媒を含有する触媒層を有する固体高分子型燃料電池用触媒担持電極である。

【0038】

固体高分子型燃料電池は、一般的には、膜・電極接合体(以下、「MEA」とも記載する。)をセパレータで積層した構造となっている。また、MEAは、電解質層が触媒担持電極により挟持されてなるものである。

【0039】

前記触媒担持電極には、電極触媒を高分散した触媒層と、ガス拡散層と、が含まれ得る。前記触媒層は少なくとも片面が電解質層に接している。前記電解質層にはパーフルオロスルホン酸系ポリマーなどの強酸性のイオン交換樹脂などが用いられるため、前記触媒層に含まれる触媒は、強酸性環境下でも腐食しないことが望まれる。本発明の電極触媒は、上述した通り、高い耐食性を有するため、前記触媒層に好適に用いることができる。

40

【0040】

前記触媒層には、本発明の電極触媒の他にイオン交換樹脂が含まれる。イオン交換樹脂がバインダーポリマーとして電極触媒を被覆しているのが好ましい。これにより、電子導電性が向上し、電極性能を高めることができる。

【0041】

50

イオン交換樹脂は、特に限定されず、電解質層と触媒層とは同じであっても異なってもよい。イオン交換樹脂として、具体的には、N a f i o n 溶液などのパーフルオロスルホン酸ポリマー系のプロトン導電体、リン酸などの無機酸を炭化水素系高分子化合物にドーブさせたもの、一部がプロトン導電体の官能基で置換された有機/無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン導電体などからなるイオン交換樹脂が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

パーフルオロスルホン酸ポリマー系のプロトン導電体として、具体的には、炭素原子とフッ素原子のみからなる重合体だけではなく、水素原子が全てフッ素原子と置換されていれば酸素原子等を含有するものなどが挙げられ、 $CF_2 = CF_2$ に基づく重合単位と $CF_2 = CF - (OCF_2CFX)_m - Op - (CF_2)_n - SO_3H$ に基づく重合単位（式中、X はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、m は 0 ~ 3 の整数であり、n は 1 ~ 12 の整数であり、p は 0 又は 1 である。）を含む共重合体などがある。

10

【 0 0 4 3 】

本発明の触媒担持電極におけるガス拡散層としては、特に限定されないが、触媒層を支持する多孔質のカーボンペーパー、または、カーボン布などの多孔質カーボン基材等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明の電極触媒を含む前記触媒担持電極は、アノードとしても、カソードとしても用いてよいが、強酸性使用下でも高い耐食性を有することから、カソードとして用いるのが好ましい。

20

【 0 0 4 5 】

前記触媒担持電極の製造方法としては、電極触媒、イオン交換樹脂の他に必要に応じて、撥水剤、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒等を含む液を、電解質層上又はカーボンペーパー等のガス拡散層上に噴霧、塗布、濾過等により形成させる公知の方法が挙げられる。本発明の触媒担持電極は、電極触媒に含まれる導電性カーボン担体（B）により撥水性を有するため、通常、電極の製造に用いられる撥水剤の量の低減もしくは撥水剤を用いなくても、優れた電極性能を示すことができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の第三は、前記固体高分子型燃料電池用触媒担持電極を用いた固体高分子型燃料電池である。本発明の電極触媒を用いた触媒担持電極は、電極反応初期から高い電極性能を示すことができ、長期にわたり電極性能を維持することができる。従って、かような触媒担持電極を燃料電池用電極として用いれば、高い性能を運転初期から長期に渡って示すことのできる燃料電池を提供することが可能となり得る。燃料電池の種類としては、所望する電池特性がえられるのであれば特に限定されないが、実用性・安全性などの観点から固体高分子型燃料電池（以下、「PEFC」とも記載する。）として用いるのが好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

PEFC は、上述した通りであるが、MEA をセパレータで積層した構造を有する。MEA を構成する電解質層および触媒担持電極に関しても、上述した通りであるためここでは、その記載を省略する。

40

【 0 0 4 8 】

MEA を挟持するセパレータとしては、カーボンペーパー、カーボンクロスなど公知のものを持ちいれればよい。セパレータは、空気と燃料ガスを分離する機能を有するものであり、それらの流路を確保するために流路溝が形成されてもよい。セパレータの流路溝の溝幅やピッチに関しては特に限定されないが、細くなるほど電極へのガス拡散性が改善され、通常は 0.5 ~ 1.0 mm 程度の溝幅が用いられている。また、カソードにおいて生成した水がセパレータの流路に滞留するのを防ぐため、流路を長くして流速を早めたり、セパレータを立てて生成水が上から下へと流れ易くなるようにしてもよい。

【 0 0 4 9 】

50

MEAの製造方法としては、電解質層上に触媒担持電極を直接形成する方法、セパレータ上に触媒担持電極を形成しこれを電解質層と接合する方法、平板上に触媒担持電極を形成しこれを電解質層に転写する方法等の種々の方法が挙げられる。なお、触媒担持電極を電解質層とは別個にセパレータ上に形成した場合は、触媒担持電極と電解質層とは、ホットプレス法、接着法（特開平7-220741号公報参照）等により接合することが好ましい。

【0050】

さらに、燃料電池が所望する電圧等を得られるように、セパレータを介してMEAを複数積層して直列に繋いだスタックを形成してもよい。燃料電池の形状などは、特に限定されず、所望する電圧などの電池特性が得られるように適宜決定すればよい。

10

【0051】

本発明の電極触媒を用いた燃料電池は、従来のもものと比較して優れた耐食性を有し、起動性にも優れることから、車両などの移動体用電源、定置用電源などとして信頼性の高い燃料電池を提供することが可能である。なお、上述した固体高分子型燃料電池に関しては、本発明の一実施形態を示したに過ぎず、本発明がこれに限定されるものではない。従って、本発明の電極触媒を用いた燃料電池、および、燃料電池用電極は、本発明の範囲に含まれるものである。

【0052】

上述した本発明の電極触媒の製造方法としては、導電性カーボン担体(A)に触媒粒子を担持し、前記導電性カーボン担体(A)を焼成することにより電極触媒(1)を得る工程と、カーボンを2800~3000で黒鉛化処理して導電性カーボン担体(B)とし、前記導電性カーボン担体(B)に触媒粒子を担持して焼成することにより電極触媒(2)を得る工程と、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)とを混合する工程と、を含む製造方法が挙げられる。

20

【0053】

導電性カーボン担体(A)に触媒粒子を担持するには、例えば、触媒粒子化合物溶液に導電性カーボン担体(A)を分散し、これに還元剤を加えることにより、触媒粒子を高分散担持することができる。

【0054】

触媒粒子化合物溶液とは、触媒粒子としてPtを用いる場合には、例えば、塩化白金酸、塩化アンミン白金、ジニトロジアンミン白金などの触媒粒子化合物を含有する溶液のことである。白金合金とするには、前記溶液に白金の他に所望する卑金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩など卑金属化合物を分散させればよい。また、触媒粒子化合物を添加する溶媒としては、水、などを用いることができる。

30

【0055】

前記触媒粒子化合物溶液に、導電性カーボン担体(A)を分散するには、ホモジナイザー、超音波分散装置等の適当な分散手段を用いればよい。触媒粒子化合物溶液における触媒粒子濃度、および、触媒粒子化合物とカーボン担体(A)との配合比率などは、得られる電極触媒(1)が所望の特性を有するように適宜決定すればよい。

【0056】

還元剤としては、触媒粒子化合物を還元できるものであれば特に限定されず、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、水素、エチレン、一酸化炭素などを用いることができる。前記還元剤を添加することにより、導電性カーボン担体(A)上に触媒粒子化合物を触媒粒子として担持させることができる。前記還元剤を、上述の触媒粒子化合物と導電性カーボン担体(A)との分散液に適量加え、還流反応装置などを用いて60~100に加熱し、その後、室温まで放冷することにより触媒粒子の還元担持を行う。

40

【0057】

次に、触媒粒子が担持された導電性カーボン担体(A)を焼成することにより電極触媒

50

(1)を得ることができる。焼成前に、必要に応じて乾燥を行ってもよい。

【0058】

乾燥方法としては、真空乾燥、自然乾燥、ロータリーエバポレーター、沿送風乾燥機による乾燥など、公知の方法を用いればよく特に限定されない。乾燥時間などは、使用方法に応じて適宜決定すればよい。

【0059】

焼成方法としては、空気雰囲気中、好ましくは、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気中で、焼成温度300～1000、好ましくは300～600の範囲で、1～6時間程度、行えばよい。

【0060】

導電性カーボン担体(A)に触媒粒子を担持させる上述した方法では還元剤を用いたが、特にこれに限定されない。例えば、含浸法、共沈法、競争吸着法などの各種公知技術を用いることができる。また、特開平7-246343号公報、および、特開平10-216517号公報などに記載されるマイクロエマルジョン法を用いて電極触媒を製造してもよい。前記マイクロエマルジョン法によっても、導電性カーボン担体(A)上に触媒粒子を高分散担持することができる。

【0061】

本発明の電極触媒において、導電性カーボン担体(B)は、カーボンを2800～3000で熱処理することにより黒鉛化処理して得られる。

【0062】

カーボンとしては、具体的には、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理した活性炭など上述した導電性カーボン担体(A)で列挙したものと同一のものが挙げられる。また、導電性カーボン担体(A)と同じものを用いてもよく、異なるものを用いてもよく、熱処理することにより、耐食性、導電性、撥水性などを高めることができる。

【0063】

前記カーボンの黒鉛化処理は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、2800～3000で熱処理することにより行う。熱処理温度が2800未満であるとカーボンの黒鉛化率が低いため十分な耐食性が得られず、3000を超えるとカーボンの黒鉛化率が高すぎ、担体表面積が低下して触媒粒子を好適に担持することができない。熱処理時間は、用いるカーボンの種類によっても異なるため、所望の黒鉛化率が得られるように適宜決定すればよい。

【0064】

前記導電性カーボン担体(B)に触媒粒子を担持して焼成することにより電極触媒(2)を得る工程としては、上述の導電性カーボン担体(A)に触媒粒子を担持する方法と同様に行えばよい。

【0065】

本発明の製造方法においては、触媒粒子の担持は導電性カーボン担体(A)と導電性カーボン担体(B)とで別々に行う。触媒粒子化合物溶液と、導電性カーボン担体(A)と導電性カーボン担体(B)とを同時に混合すると、導電性カーボン担体(A)に優先的に触媒粒子が担持されるため、導電性カーボン担体(B)に担持する触媒量が減り、所望の触媒粒子担持量が得られなくなる恐れがある。触媒粒子の担持量としては、本発明の第1の電極触媒において説明した内容と同様であるため、ここではその記載を省略する。

【0066】

前記電極触媒(1)と、前記電極触媒(2)とを混合する工程においては、ボールミルなどを用いて、得られる電極触媒が上述した所定の混合比となるように、前記電極触媒(1)と前記電極触媒(2)とを混合すればよい。

【0067】

本発明の電極触媒は、導電性カーボン担体(A)および導電性カーボン担体(B)を担体として用いることにより、高い触媒活性を有し、この強酸性環境下においても触媒活性

10

20

30

40

50

を長期にわたり維持することができる。また、導電性カーボン担体(A)により反応開始初期から高い触媒活性を示すことができ、導電性カーボン担体(B)により撥水性を有する。従って、かような電極触媒は燃料電池用電極触媒、特にカソード触媒として用いるのが好適である。

【0068】

また、本発明による電極触媒の製造方法としては、触媒粒子の担持を導電性カーボン担体(A)と導電性カーボン担体(B)とで別々に行うため、それぞれの担体に触媒粒子を所望の担持量で担持することができる。

【実施例】

【0069】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0070】

<実施例1>

高導電性カーボンブラック(ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC、導電率=1S/cm、BET比表面積=800m²/g)4.0gに、ジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度1.0質量%)400gを加えて1時間攪拌し、還元剤としてエタノール200gを混合して1時間攪拌した。その後、30分で85まで加温し、さらに、85で6時間攪拌・混合した後、1時間で室温まで降温した。

【0071】

沈殿物を濾過した後、得られた固形物を減圧下85において12時間乾燥した後に、乳鉢で粉碎し、触媒(A1)(Pt粒子の平均粒径2.5nm、Pt担持濃度50%)を得た。次いで、この触媒粒子を、不活性ガス流通雰囲気下、300、1時間焼成した。

【0072】

次に、高導電性カーボンブラック(ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC、導電率=1S/cm、BET比表面積=804m²/g)を2800で10時間熱処理し、黒鉛化処理カーボンブラック(導電率=150S/cm、BET比表面積=110m²/g、XRDのCo値=6.88)を得た。

【0073】

前記黒鉛化処理カーボンブラック4.0gに、ジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度1.0質量%)200gを加えて1時間攪拌し、還元剤としてエタノール200gを混合して1時間攪拌した。その後、30分で85まで加温し、さらに、85で6時間攪拌・混合した後、1時間で室温まで降温した。

【0074】

沈殿物を濾過した後、得られた固形物を減圧下85において12時間乾燥した後に、乳鉢で粉碎し、触媒(B1)(Pt粒子の平均粒径3.5nm、Pt担持濃度25%)を得た。次いで、この触媒粒子を、不活性ガス流通雰囲気下、300、1時間焼成した。

【0075】

前記触媒A1と前記触媒B1とを1:1で混合し、電極触媒とした。

【0076】

<実施例2>

高導電性カーボンブラック(ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC600JD、導電率=1S/cm、BET比表面積=1270m²/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒(A2)(Pt粒子の平均粒径2.5nm、Pt担持濃度50%)を得た。

【0077】

また、前記高導電性カーボンブラック(ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC600JD)を用いた以外は実施例1と同様にして、黒鉛化処理カーボンブラック(導電率=300S/cm、BET比表面積=260m²/g、XRDのCo値=6.87)とし、これを用いて触媒(B2)(Pt粒子の平均粒径3.5n

10

20

30

40

50

m、Pt担持濃度25%)を得た。

【0078】

前記触媒A2と前記触媒B2とを3:1で混合し、電極触媒とした。

【0079】

<比較例1>

高導電性カーボンブラック(Cabot社製VulcanXC-72、導電率=0.5 S/cm、BET比表面積=280m²/g)4.0gに、ジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度1.0%)400gを加えて1時間攪拌し、還元剤としてエタノール200gを混合し1時間攪拌した。その後、30分で85℃まで加温し、さらに、85℃で6時間攪拌・混合した後、1時間で室温まで降温した。

10

【0080】

沈殿物を濾過した後、得られた固形物を減圧下85℃において12時間乾燥した後に、乳鉢で粉碎し、触媒(D1)(Pt粒子の平均粒径3.5nm、Pt担持濃度50%)を得た。次いで、この触媒粒子を、不活性ガス流通雰囲気下、300℃、1時間焼成した。

【0081】

前記触媒D1のみを用いて、電極触媒とした。

【0082】

<電極触媒の性能評価>

前記実施例1、2および比較例1で得た電極触媒について、以下の手順で、MEAを作製して燃料電池単セルの性能測定を行った。

20

【0083】

まず、MEAを以下の手順で作製した。

【0084】

まず、カソードとして各実施例及び比較例に係る電極触媒に精製水とイソプロピルアルコールを加え、さらにカーボンと同量のNafion(登録商標)を含んだNafion溶液を加えてホモジナイザーでよく分散させ、さらに脱泡操作を加えて触媒スラリーを作製した。これをガス拡散層(GDL)であるカーボンペーパー(東レ株式会社製「TGP-H」)の片面にスクリーン印刷法によって所定量印刷し、60℃で24時間乾燥させ、触媒層を得た。その後、前記触媒層を塗布した面を電解質層に合わせて120℃、0.2MPaで、3分間ホットプレスを行うことによって、前記触媒層と前記電解質層とを接合した。

30

【0085】

一方、アノードとしては電極触媒として50%Pt担持カーボンを用いて、カソードと同様に作製し、触媒層を前記電解質層のカソード接合面と反対の面に接合して、MEAとした。

【0086】

前記MEAは、アノード、カソードともにPt使用量を見かけの電極面積1cm²あたり0.5mgとし、電極面積は300cm²とした。また、電解質層としてNafion112を用いた。

【0087】

得られたMEAを用いて燃料電池単セルを構成し、性能測定を以下に従って行った。

40

【0088】

測定に際しては、アノード側に燃料として水素を供給し、カソード側には空気を供給した。両ガスとも供給圧力は大気圧とし、水素は80℃、空気は60℃で飽和加湿し、燃料電池本体の温度は80℃に設定し、水素利用率は70%、空気利用率は40%として、電流密度0.5A/cm²で30分間運転を続けた。発電を停止する場合には取り出す電流密度をゼロとした後、アノードは窒素パージをして水素を排出した。カソードは大気圧で出口側を解放とした。このとき燃料電池本体の温度制御は行わず、停止時間は30分とした。停止後運転を再開する場合には、再び上記条件でセルにガスを導入し、発電を行った。この運転-停止サイクルを繰り返す事によって、燃料電池単セルの耐久性評価を行った

50

【0089】

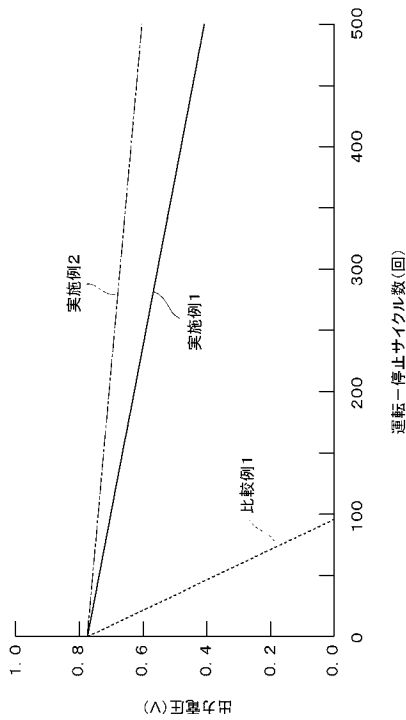
図1は、実施例1、2及び比較例1の電極触媒を用いて作製した各固体高分子電解質型燃料電池の電流密度0.5 A/cm²におけるセル電圧の運転-停止サイクル数に対する変化を表すグラフである。図に示すように、本発明の触媒(実施例1及び2)を用いた燃料電池の方が、従来の触媒(比較例1)を用いた燃料電池よりも、運転開始から起動停止サイクル数に対してセル電圧の低下速度が小さいことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】実施例1、2および比較例1の電極触媒を用いて作製した各固体高分子電解質型燃料電池の運転-停止サイクル数に対する変化を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-122068(JP,A)
国際公開第02/015303(WO,A1)
特開平03-068452(JP,A)
国際公開第01/092151(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01M 4/96
H01M 8/10