

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6254431号
(P6254431)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl.

F I

| | | | | | |
|--------|-------|-----------|--------|-------|---|
| HO 1 M | 4/90 | (2006.01) | HO 1 M | 4/90 | X |
| HO 1 M | 8/08 | (2016.01) | HO 1 M | 8/08 | |
| HO 1 M | 4/88 | (2006.01) | HO 1 M | 4/88 | K |
| BO 1 J | 37/08 | (2006.01) | BO 1 J | 37/08 | |
| BO 1 J | 27/24 | (2006.01) | BO 1 J | 27/24 | M |

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-248556 (P2013-248556)
 (22) 出願日 平成25年11月29日 (2013.11.29)
 (65) 公開番号 特開2015-106512 (P2015-106512A)
 (43) 公開日 平成27年6月8日 (2015.6.8)
 審査請求日 平成28年11月25日 (2016.11.25)

(73) 特許権者 000004374
 日清紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1
 1号
 (73) 特許権者 504145364
 国立大学法人群馬大学
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
 (74) 代理人 110000154
 特許業務法人はるか国際特許事務所
 (72) 発明者 今城 靖雄
 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清
 紡ホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 尾崎 純一
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大
 学法人群馬大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ型燃料電池用炭素触媒及びその製造方法、並びにアルカリ型燃料電池用電極及びアルカリ型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素原子、ホウ素原子及び酸素原子を含み、内部に金属を含まず、そのX線光電子分光法により測定されるホウ素原子/窒素原子比が1.0~2.5である炭素材料を含むことを特徴とするアルカリ型燃料電池用炭素触媒。

【請求項2】

前記炭素材料のX線光電子分光法により測定されるホウ素原子/炭素原子比が0.001~0.055であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ型燃料電池用炭素触媒。

【請求項3】

前記炭素材料のX線光電子分光法により測定される窒素原子/炭素原子比が0.005~0.035であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルカリ型燃料電池用炭素触媒。

【請求項4】

前記炭素材料のX線光電子分光法により測定される酸素原子/炭素原子比が0.005~0.135であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のアルカリ型燃料電池用炭素触媒。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の炭素触媒を含むことを特徴とするアルカリ型燃料電池用電極。

10

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電極を含む
ことを特徴とするアルカリ型燃料電池。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のアルカリ型燃料電池用炭素触媒の製造方法であって

まず内部に金属を含まない炭素材料に窒素ドーブ処理を施し、次いで、前記窒素ドーブ処理後の前記炭素材料に、前記炭素材料とホウ酸との混合物を加熱する処理であるホウ素ドーブ処理を施して、窒素原子及びホウ素原子を含む前記炭素材料を含むアルカリ型燃料電池用炭素触媒を得ることを含む

10

ことを特徴とするアルカリ型燃料電池用炭素触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ型燃料電池用炭素触媒及びその製造方法、並びにアルカリ型燃料電池用電極及びアルカリ型燃料電池に関し、特に、アルカリ型燃料電池用炭素触媒の活性の向上に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、燃料電池の一つとして、アルカリ電解液を使用するアルカリ型燃料電池が知られており、その電極触媒としては金属触媒が使用されていた（例えば、特許文献 1 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 288104 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来、アルカリ型燃料電池用の炭素触媒として、十分な活性を有するものはなかった。

30

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用炭素触媒及びその製造方法、並びにアルカリ型燃料電池用電極及びアルカリ型燃料電池を提供することをその目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池用炭素触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用炭素触媒を提供することができる。

【0007】

40

また、前記アルカリ型燃料電池用炭素触媒において、前記炭素材料は、内部に金属を含まないこととしてもよい。また、前記炭素材料の X 線光電子分光法により測定されるホウ素原子 / 炭素原子比が 0.001 ~ 0.055 であることとしてもよい。また、前記炭素材料の X 線光電子分光法により測定されるホウ素原子 / 窒素原子比が 0.1 ~ 2.5 であることとしてもよい。また、前記炭素材料の X 線光電子分光法により測定される窒素原子 / 炭素原子比が 0.005 ~ 0.035 であることとしてもよい。また、前記炭素材料は酸素原子をさらに含むこととしてもよい。この場合、前記炭素材料の X 線光電子分光法により測定される酸素原子 / 炭素原子比が 0.005 ~ 0.135 であることとしてもよい。

【0008】

50

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池用電極は、前記いずれかの炭素触媒を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用電極を提供することができる。

【0009】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池は、前記電極を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池を提供することができる。

【0010】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池用炭素触媒の製造方法は、炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施して、窒素原子及びホウ素原子を含む前記炭素材料を含むアルカリ型燃料電池用炭素触媒を得ることを含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用炭素触媒の製造方法を提供することができる。

10

【0011】

また、前記製造方法において、前記炭素材料は、内部に金属を含まない前記炭素材料に前記窒素ドーピング処理及び前記ホウ素ドーピング処理を施すこととしてもよい。また、前記製造方法において、まず前記炭素材料に前記窒素ドーピング処理を施し、次いで、前記窒素ドーピング処理後の前記炭素材料に前記ホウ素ドーピング処理を施すこととしてもよい。また、前記製造方法において、前記ホウ素ドーピング処理は、前記炭素材料とホウ素原子含有化合物との混合物を加熱する処理であることとしてもよい。この場合、前記ホウ素原子含有化合物は、ホウ酸であることとしてもよい。

20

【0012】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池用炭素触媒は、前記いずれかの方法により製造されたことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用炭素触媒を提供することができる。

【0013】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池用電極は、前記いずれかの方法により製造された炭素触媒を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用電極を提供することができる。

【0014】

30

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るアルカリ型燃料電池は、前記いずれかの方法により製造された炭素触媒を含む電極を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、優れた活性を示すアルカリ型燃料電池用炭素触媒及びその製造方法、並びにアルカリ型燃料電池用電極及びアルカリ型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係る実施例において炭素材料を評価した結果の一例を示す説明図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

【0018】

まず、本実施形態に係るアルカリ型燃料電池用炭素触媒の製造方法（本方法）について説明する。本方法は、炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施して、窒素原子及びホウ素原子を含む当該炭素材料を含むアルカリ型燃料電池用炭素触媒を得ることを含む。

50

【 0 0 1 9 】

本方法において、窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施す炭素材料は、窒素原子及びホウ素原子をドーピングできる炭素構造を有する材料であれば特に限られない。具体的に、炭素材料は、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー、カーボンフィブリル、活性炭、炭素繊維及び黒鉛粉末からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

【 0 0 2 0 】

また、本方法においては、内部に金属（例えば、遷移金属）を含まない炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施すこととしてもよい。また、本方法においては、表面に金属（例えば、遷移金属）を含まない炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施すこととしてもよい。また、本方法においては、表面及び内部に金属（例えば、遷移金属）を含まない炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施すこととしてもよい。

10

【 0 0 2 1 】

窒素ドーピング処理は、炭素材料の炭素構造に窒素原子をドーピングする処理であれば、特に限られない。窒素ドーピング処理は、例えば、炭素材料を加熱下（例えば、 $400 \sim 1200$ ）で窒素原子含有ガスと接触させる処理であることとしてもよい。

【 0 0 2 2 】

窒素原子含有ガスは、窒素原子含有化合物を含むガスであって、炭素材料と加熱下で接触することにより、当該炭素材料に窒素原子がドーピングされるようなガスであれば特に限られない。

20

【 0 0 2 3 】

窒素原子含有ガスに含まれる窒素原子含有化合物は、その分子内に窒素原子を有する化合物であって、炭素材料と加熱下で接触することにより、当該炭素材料に窒素原子がドーピングされるような化合物であれば特に限られないが、例えば、アンモニア（ NH_3 ）、一酸化窒素、二酸化窒素、アセトニトリル、アクリロニトリル、ピリジン、ピロール、ピリミジン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、アニリン、 N, N -ジイソプロピルエチルアミン及びテトラメチルエチレンジアミンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

【 0 0 2 4 】

窒素原子含有ガスにおける窒素原子含有化合物の含有量は、窒素原子がドーピングされる範囲であれば特に限られないが、当該窒素原子含有ガスは、例えば、当該窒素原子含有化合物を $5 \sim 100$ 体積％含むこととしてもよい。また、炭素材料を窒素原子含有ガスと接触させる時間は、窒素原子がドーピングされる範囲であれば特に限られないが、例えば、 $10 \sim 300$ 分であることとしてもよい。

30

【 0 0 2 5 】

窒素ドーピング処理は、例えば、アンモオキシデーション法による窒素ドーピング処理であることとしてもよい。アンモオキシデーション法においては、例えば、炭素材料を加熱下（例えば、 $400 \sim 1200$ ）で、酸素を含む雰囲気中、アンモニア含有ガスと接触させることにより、当該炭素材料に窒素原子をドーピングする。

40

【 0 0 2 6 】

アンモニア含有ガスは、例えば、アンモニア（ NH_3 ）を $5 \sim 100$ 体積％含むガスであることとしてもよい。なお、アンモニア含有ガスは、例えば、アンモニアと酸素とを含むガス（例えば、アンモニアと空気とを含むガス）であることとしてもよい。

【 0 0 2 7 】

また、窒素ドーピング処理は、例えば、 CVD （ $\text{Chemical Vapor Deposition}$ ）法による窒素ドーピング処理であることとしてもよい。 CVD 法においては、例えば、炭素材料を加熱下（例えば、 $400 \sim 1200$ ）、アセトニトリル等の窒素原子含有化合物を含むガスと接触させることにより、当該炭素材料に窒素原子をドーピングする。

50

【 0 0 2 8 】

窒素原子含有化合物を含むガスは、例えば、当該窒素原子含有化合物と不活性ガス（例えば、窒素（ N_2 ）ガス及び／又はヘリウム（ He ）ガス）とを含むガスであることとしてもよい。

【 0 0 2 9 】

また、窒素ドーブ処理は、例えば、炭素材料と窒素原子含有化合物との混合物を加熱する処理であることとしてもよい。窒素原子含有化合物は、その分子内に窒素原子を含む化合物であれば特に限られず、例えば、アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、メラミン、メラミン樹脂、ピロール、ポリピロール、3-メチルポリピロール、ポリビニルピロール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ヒドラジン、ポリカルバゾール、トリアジン、ポリカルボジイミド、キレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体、オキサゾール、モルホリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミド、キチン、キトサン、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、ポリアミノ酸、核酸、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリウレタン及びポリアミドアミンからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

【 0 0 3 0 】

炭素材料と窒素原子含有化合物との混合物を加熱する温度は、当該炭素材料に窒素原子がドーブされる温度であれば特に限られないが、例えば、300～1500 であることとしてもよい。

【 0 0 3 1 】

ホウ素ドーブ処理は、炭素材料の炭素構造にホウ素原子をドーブする処理であれば、特に限られない。ホウ素ドーブ処理は、例えば、炭素材料を加熱下（例えば、400～1200）でホウ素原子含有ガスと接触させる処理であることとしてもよい。

【 0 0 3 2 】

ホウ素原子含有ガスは、ホウ素原子含有化合物を含むガスであって、炭素材料と加熱下で接触することにより、当該炭素材料にホウ素原子がドーブされるようなガスであれば特に限られない。

【 0 0 3 3 】

ホウ素原子含有ガスに含まれるホウ素原子含有化合物は、その分子内にホウ素原子を含む化合物であって、炭素材料と加熱下で接触することにより、当該炭素材料にホウ素原子がドーブされるような化合物であれば特に限られないが、例えば、三塩化ホウ素（ BCl_3 ）、三フッ化ホウ素（ BF_3 ）、ジボラン（ B_2H_6 ）及びトリメチルボロンからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

【 0 0 3 4 】

また、ホウ素原子含有化合物を含むガスは、例えば、当該ホウ素原子含有化合物と不活性ガス（例えば、窒素（ N_2 ）ガス及び／又はヘリウム（ He ）ガス）とを含むガスであることとしてもよい。

【 0 0 3 5 】

ホウ素原子含有ガスにおけるホウ素含有化合物の含有量は、ホウ素原子がドーブされる範囲であれば特に限られないが、当該ホウ素原子含有ガスは、例えば、当該ホウ素原子含有化合物を0.1～100体積％含むこととしてもよい。

【 0 0 3 6 】

より具体的に、例えば、ホウ素原子含有ガスが BCl_3 を含む場合、当該ホウ素原子含有ガスは、 BCl_3 を0.1～100体積％含むこととしてもよく、0.5～5体積％含むことが好ましい。炭素材料をホウ素原子含有ガスと接触させる時間は、ホウ素原子がドーブされる範囲であれば特に限られないが、例えば、5～300分であることとしてもよ

10

20

30

40

50

い。

【0037】

また、ホウ素ドーブ処理は、炭素材料とホウ素原子含有化合物との混合物を加熱する処理であることとしてもよい。ホウ素原子含有化合物は、その分子内にホウ素原子を含む化合物であれば特に限られず、例えば、ホウ酸、三フッ化ホウ素 (BF_3) メタノール錯体、9-BBN (9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン)、炭化ホウ素 (B_4C) 及び酸化ホウ素 (B_2O_3) からなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。特に、炭素材料とホウ酸との混合物を加熱するホウ素ドーブ処理により、当該炭素材料に、ホウ素原子を効果的にドーブすることができる。

【0038】

炭素材料とホウ素原子含有化合物との混合物を加熱する温度は、当該炭素材料にホウ素原子がドーブされる温度であれば特に限られないが、例えば、300～1500 であることとしてもよい。

【0039】

本方法において、上述した窒素ドーブ処理とホウ素ドーブ処理とは、任意に組み合わせることができる。すなわち、例えば、まず炭素材料に窒素ドーブ処理を施し、次いで、当該窒素ドーブ処理後の当該炭素材料にホウ素ドーブ処理を施すこととしてもよい。

【0040】

この場合、例えば、まず窒素原子及びホウ素原子を含まない炭素材料に窒素ドーブ処理を施し、次いで、当該窒素ドーブ処理後の窒素原子を含む炭素材料にホウ素ドーブ処理を施して、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を得ることとしてもよい。

【0041】

また、例えば、まず炭素材料を加熱下で窒素原子含有ガスと接触させる窒素ドーブ処理を行い、次いで、当該窒素ドーブ処理後の当該炭素材料とホウ素原子含有化合物との混合物を加熱するホウ素ドーブ処理を行うこととしてもよい。

【0042】

この場合、例えば、窒素ドーブ処理後の炭素材料と、ホウ酸、三フッ化ホウ素 (BF_3) メタノール錯体、9-BBN (9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン)、炭化ホウ素 (B_4C) 及び酸化ホウ素 (B_2O_3) からなる群より選択される1種以上との混合物を加熱するホウ素ドーブ処理を行うこととしてもよい。特に、窒素ドーブ処理後の炭素材料とホウ酸との混合物を加熱するホウ素ドーブ処理を行うことにより、当該炭素材料にホウ素原子を効果的にドーブすることができる。

【0043】

また、例えば、まず炭素材料を加熱下で窒素原子含有ガスと接触させる窒素ドーブ処理を行い、次いで、当該窒素ドーブ処理後の当該炭素材料を加熱下でホウ素原子含有ガスと接触させるホウ素ドーブ処理を行うこととしてもよい。

【0044】

そして、本方法においては、上述のような窒素ドーブ処理及びホウ素ドーブ処理を行って、窒素原子及びホウ素原子がドーブされた炭素材料を得る。こうして得られた窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料は、それ自身が、アルカリ型燃料電池用炭素触媒としての触媒活性を示す。したがって、本方法においては、上述の窒素ドーブ処理及びホウ素ドーブ処理後の窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を、アルカリ型燃料電池用炭素触媒として得ることとしてもよい。

【0045】

次に、本実施形態に係るアルカリ型燃料電池用炭素触媒 (本触媒) について説明する。本触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を含むアルカリ型燃料電池用炭素触媒である。すなわち、本触媒の炭素材料は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素構造を有する。この炭素材料は、それ自身がアルカリ型燃料電池における触媒活性を示す。そして、本触媒は、アルカリ型燃料電池に使用される炭素触媒 (より具体的には、アルカリ型燃料電池の電極に使用される炭素触媒) である。

10

20

30

40

50

【0046】

本触媒は、上述した本方法により好ましく製造される。すなわち、本触媒は、上述の通り、炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施して得られた、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を含むこととしてもよい。

【0047】

本触媒の炭素材料は、内部に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。すなわち、この場合、本触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含み、且つ内部に金属を含まない炭素材料を含む。また、本触媒は、内部に金属を含まない炭素材料に窒素ドーピング処理及びホウ素ドーピング処理を施して得られた、窒素原子及びホウ素原子を含み、且つ内部に金属を含まない炭素材料を含むこととしてもよい。

10

【0048】

また、本触媒の炭素材料は、表面に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。また、本触媒の炭素材料は、表面に貴金属を含まないこととしてもよい。また、本触媒の炭素材料は、表面及び内部に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。

【0049】

本触媒の炭素材料のX線光電子分光法により測定されるホウ素原子／炭素原子比（B／C比）は、0.001～0.055であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のB／C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

【0050】

また、本触媒の炭素材料のB／C比は、例えば、0.003～0.055であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のB／C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上でより好ましい。

20

【0051】

さらに、本触媒の炭素材料のB／C比は、例えば、0.006～0.055であることとしてもよく、0.010～0.055であることとしてもよく、0.020～0.055であることとしてもよく、0.030～0.055であることとしてもよく、0.040～0.055であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のB／C比がこれらの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。また、本触媒の炭素材料のB／C比が増加するにつれて、本触媒の触媒活性が向上する傾向がある。

30

【0052】

本触媒の炭素材料のX線光電子分光法により測定されるホウ素原子／窒素原子比（B／N比）は、0.1～2.5であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のB／N比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

【0053】

また、本触媒の炭素材料のB／N比は、例えば、0.3～2.5であることとしてもよく、0.5～2.5であることとしてもよく、1.0～2.5であることとしてもよく、1.5～2.5であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のB／N比がこれらの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。また、本触媒の炭素材料のB／N比が増加するにつれて、本触媒の触媒活性が向上する傾向がある。

40

【0054】

本触媒の前記炭素材料のX線光電子分光法により測定される窒素原子／炭素原子比（N／C比）は、0.005～0.035であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のN／C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

【0055】

また、本触媒の炭素材料のN／C比は、例えば、0.015～0.035であることとしてもよく、0.02～0.035であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のN／C比がこれらの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上でより好ましい。

【0056】

また、本触媒の炭素材料は酸素原子をさらに含むこととしてもよい。この場合、本触媒

50

の炭素材料のX線光電子分光法により測定される酸素原子/炭素原子比(O/C比)は、0.005~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のO/C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

【0057】

また、本触媒の炭素材料のO/C比は、例えば、0.050~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のO/C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上でより好ましい。

【0058】

また、本触媒の炭素材料のO/C比は、例えば、0.100~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料のO/C比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。

【0059】

上述したB/C比、N/C比、B/N比及びO/C比は、任意に組み合わせられる。すなわち、例えば、本触媒の炭素材料のB/C比は0.001~0.055であり、当該炭素材料のB/N比は0.1~2.5であることとしてもよい。この場合、本触媒の炭素材料のN/C比は0.005~0.035であることとしてもよい。また、本触媒の炭素材料のO/C比は0.005~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料の表面元素比がこれらの範囲の組み合わせであることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

【0060】

また、例えば、本触媒の炭素材料のB/C比は0.003~0.055であり、当該炭素材料のB/N比は0.1~2.5であることとしてもよい。この場合、本触媒の炭素材料のN/C比は0.015~0.035であることとしてもよい。また、本触媒の炭素材料のO/C比は0.050~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料の表面元素比がこれらの範囲の組み合わせであることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上でより好ましい。

【0061】

また、例えば、本触媒の炭素材料のB/C比は0.006~0.055であり、当該炭素材料のB/N比は0.3~2.5であることとしてもよい。この場合、本触媒の炭素材料のB/C比は0.010~0.055であることとしてもよく、0.020~0.055であることとしてもよく、0.030~0.055であることとしてもよく、0.040~0.055であることとしてもよい。また、これらの場合、炭素材料のB/N比は0.5~2.5であることとしてもよく、1.0~2.5であることとしてもよい。さらに、これらの場合、本触媒の炭素材料のN/C比は0.015~0.035であることとしてもよく、0.02~0.035であることとしてもよい。また、本触媒の炭素材料のO/C比は0.100~0.135であることとしてもよい。本触媒の炭素材料の表面元素比がこれらの範囲の組み合わせであることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。

【0062】

本触媒は、その触媒活性の一つとして、例えば、酸素還元活性を示す。本触媒の酸素還元活性は、例えば、当該本触媒をアルカリ電解液中で電極触媒として使用した場合における電流密度により評価される。

【0063】

すなわち、この電流密度は、例えば、本触媒を塗布した作用電極を有する回転リングディスク電極装置を用いて電位を掃引印加した場合に得られる電圧と電流密度との関係を示すデータ(酸素還元ボルタモグラム)における、電圧0(ゼロ)Vでの電流密度として求められる。

【0064】

具体的に、本触媒は、例えば、0.20mA/cm²以上の上記電流密度を示すこととしてもよく、0.30mA/cm²以上の上記電流密度を示すことが好ましく、0.40

10

20

30

40

50

mA / cm^2 以上の上記電流密度を示すことがより好ましく、 $0.50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上の上記電流密度を示すことがさらに好ましく、 $0.60 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上の上記電流密度を示すことが特に好ましい。この電流密度の上限値は、特に限られないが、当該電流密度は、例えば、 $4.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下であることとしてもよい。

【0065】

また、本触媒の酸素還元活性は、例えば、当該本触媒をアルカリ電解液中で電極触媒として使用した場合における酸素還元開始電位により評価される。酸素還元開始電位は、例えば、本触媒を塗布した作用電極を有する回転リングディスク電極装置を用いて電位を掃引印加し、このとき得られる電圧と電流密度との関係を示すデータ（酸素還元ボルタモグラム）に基づき、 $-10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ の還元電流が流れたときの電圧（ E_{O_2} ）として求められる。

10

【0066】

具体的に、本触媒は、例えば、 $0.07 \text{ V} (\text{vs. NHE})$ 以上（より具体的には、例えば、 $0.07 \text{ V} (\text{vs. NHE})$ 以上、 $1.2 \text{ V} (\text{vs. NHE})$ 以下）の酸素還元開始電位を示すこととしてもよく、 $0.08 \text{ V} (\text{vs. NHE})$ 以上の酸素還元開始電位を示すことが好ましい。

【0067】

本実施形態に係るアルカリ型燃料電池用電極（本電極）は、上述した本触媒を含む、アルカリ型燃料電池の電極である。すなわち、本電極は、例えば、本触媒が担持された電極である。具体的に、本電極は、例えば、電極基材と、当該電極基材に担持された本触媒と、を含む電極である。本電極は、例えば、アルカリ型燃料電池用カソード（酸素極）として使用される。

20

【0068】

本実施形態に係るアルカリ型燃料電池（本電池）は、上述した本電極を含む。すなわち、本電池は、例えば、上述した本電極をカソード（酸素極）として含むアルカリ型燃料電池である。

【0069】

次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

【実施例】

【0070】

30

[実施例1]

まず、炭素材料に窒素原子をドーブした。すなわち、炭素材料であるカーボンブラック（バルカン：XC-72） 300 mg を石英管中に固定し、当該石英管を電気炉中に置いた。電気炉内において、窒素雰囲気下で石英管内の炭素材料を加熱して、その温度を室温から 600 まで上昇させた。

【0071】

次いで、電気炉内において、アンモニア（ NH_3 ）と空気との混合ガス（ NH_3 濃度： 70 体積％）を流量 $200 \text{ mL} / \text{分}$ で流通させながら、炭素材料を 600 で 2 時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうしてアンモオキシデーション法により、窒素原子を含む炭素材料を得た。

40

【0072】

さらに、炭素材料にホウ素原子をドーブした。すなわち、上述のようにして得られた窒素原子を含む炭素材料 1000 mg を、ホウ酸を $1250 \text{ mg} / \text{L}$ の濃度で含む水溶液 200 mL 中に 80 で 1 時間浸漬することにより、当該炭素材料 100 重量部とホウ酸 20 重量部とを混合し、当該炭素材料にホウ酸を含浸させた。

【0073】

次いで、ホウ酸を担持した炭素材料 100 mg を石英管中に固定し、当該石英管を電気炉中に置いた。電気炉内において、窒素雰囲気下で石英管内の炭素材料を加熱して、その温度を室温から 1000 まで上昇させた。

【0074】

50

さらに、電気炉内において、炭素材料を1000で1時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を、アルカリ型燃料電池用炭素触媒として得た。

【0075】

[実施例2]

まず、炭素材料に窒素原子をドーブした。すなわち、炭素材料であるカーボンブラック（バルカン：XC-72）200mgを石英管中に固定し、当該石英管を電気炉中に置いた。電気炉内において、窒素雰囲気下で石英管内の炭素材料を加熱して、その温度を室温から600まで上昇させた。

【0076】

次いで、電気炉内において、アンモニア（ NH_3 ）と空気との混合ガス（ NH_3 濃度：70体積%）を流量200mL/分で流通させながら、炭素材料を600で2時間保持した。

【0077】

続いて、炭素材料にホウ素原子をドーブした。すなわち、上述のようにして炭素材料に窒素原子をドーブした後、電気炉内の温度を低下させることなく、まずアンモニア（ NH_3 ）と空気との混合ガスを窒素（ N_2 ）ガスに置換し、次いで、当該窒素（ N_2 ）ガスを BCl_3/N_2 混合ガス（ BCl_3 濃度は1体積%）に置換した。

【0078】

そして、この BCl_3/N_2 混合ガスの流通下、窒素原子がドーブされた炭素材料を600で45分保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を得た。

【0079】

[実施例3]

まず、上述の実施例1と同様にして、アンモオキシデーション法により炭素材料（カーボンブラック（バルカン：XC-72））に窒素原子をドーブした。

【0080】

さらに、炭素材料にホウ素原子をドーブした。すなわち、上述のようにして得られた窒素原子を含む炭素材料100mgを、三フッ化ホウ素（ BF_3 ）メタノール錯体（ BF_3 ：15%）12mLと混合した。

【0081】

次いで、この混合物を電気炉内で加熱して、1000で1時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素材料を得た。

【0082】

[比較例1]

窒素原子及びホウ素原子がドーブされていない炭素材料として、上述の実施例1～3で使用された、未処理のカーボンブラック（バルカン：XC-72）を用意した。

【0083】

[比較例2]

窒素原子がドーブされ、ホウ素原子はドーブされていない炭素材料を用意した。すなわち、上述の実施例1と同様にして、カーボンブラック（バルカン：XC-72）に窒素原子をドーブすることにより、窒素原子がドーブされた炭素材料を得た。

【0084】

[比較例3]

窒素原子がドーブされ、ホウ素原子はドーブされていない炭素材料であって、窒素原子のドーブ後に熱処理が施された炭素材料を用意した。すなわち、まず、上述の実施例1と同様にして、炭素材料（カーボンブラック（バルカン：XC-72））に窒素原子をドーブした。その後、電気炉内のアンモニア（ NH_3 ）と空気との混合ガスを窒素（ N_2 ）ガスに置換した。

10

20

30

40

50

【0085】

そして、この N_2 ガスの流通下、窒素原子がドーブされた炭素材料を加熱して、100で1時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうして、窒素原子がドーブされ、熱処理が施された炭素材料を得た。

【0086】

[比較例4]

ホウ素原子がドーブされ、窒素原子はドーブされていない炭素材料を用意した。すなわち、カーボンブラック（バルカン：XC-72）1000mgを、ホウ酸を1250mg/Lの濃度で含む水溶液200mL中に室温で1時間浸漬することにより、当該炭素材料100重量部に20重量部のホウ酸を含浸させた。

10

【0087】

次いで、ホウ酸を担持した炭素材料100mgを石英管中に固定し、当該石英管を電気炉中に置いた。電気炉内において、窒素雰囲気下で石英管内の炭素材料を加熱して、その温度を室温から1000まで上昇させた。

【0088】

さらに、電気炉内において、炭素材料を1000で1時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、炭素材料を取り出した。こうして、ホウ素原子がドーブされた炭素材料を得た。

【0089】

[X線光電子分光法]

20

上述のようにして得られた炭素材料をX線光電子分光法（XPS）により分析した。すなわち、X線光電子分光装置（Kratos AXIS NOVA、株式会社島津製作所製）（X線：AlK線、出力：10mA×15kV）により、炭素材料の表面元素を分析した。具体的に、XPS測定により得られたスペクトルの各ピークの面積と検出感度係数とから、炭素原子、ホウ素原子、窒素原子及び酸素原子の表面元素濃度（%）を求め、当該各元素の濃度の比として、表面におけるホウ素原子の炭素原子に対する比（B/C比）、窒素原子の炭素原子に対する比（N/C比）、及び酸素原子の炭素原子に対する比（O/C比）の値を算出した。また、定量計算の際のバックグラウンドはShirley法により決定した。

【0090】

30

[触媒活性]

また、上述のようにして得られた炭素材料の触媒活性として、アルカリ電解質を使用した場合における、電圧0Vでの電流密度（ I_{0V} ）と、酸素還元開始電位（ E_{O_2} ）とを評価した。

【0091】

すなわち、まず触媒スラリーを調製した。具体的に、上述のようにして得られた炭素材料5mgと、25 μ Lのバインダー溶液（ナフィオン（商標登録）、デュポン株式会社）と、200 μ Lの超純水と、175 μ Lのエタノールと、スパチュラで2杯（約15粒）のガラスビーズ（直径1mm）とを混合し、20分間超音波処理することにより、触媒スラリーを得た。

40

【0092】

次いで、上述の触媒スラリー1.8 μ Lをピペットにより吸い取り、回転リングディスク電極装置（RRDE-3A Ver. 1.2S、ビー・イー・エス株式会社製）のディスク電極（0.1256cm²）に塗布し、乾燥させることにより、作用電極を作製した。また、リング電極としては、白金電極を用いた。参照電極として飽和塩化カリウム銀/塩化銀（Ag/AgCl）電極を用いた。アルカリ電解質としては、酸素を常温で溶解させた、0.1M水酸化カリウム水溶液を用いた。

【0093】

そして、電気化学アナライザー（CHI700B、株式会社ALS社製）を用いてリニアスイープボルタンメトリーを行った。リニアスイープボルタンメトリーにおいて、電位

50

は、飽和塩化カリウム銀／塩化銀電極を用いて測定した値を標準水素電極（NHE）基準値に換算することにより算出した。

【0094】

まず、25 で酸素を20分間バブリングすることにより電解質溶液を酸素飽和させた後、測定を開始した。次いで、初期電位を600秒保持した後に、電極を回転速度1500rpmで回転させ、25 にて、掃引速度1mV/秒で0.1V（vs. Ag/AgCl）から-0.6V（vs. Ag/AgCl）まで電位を掃引し、作用電極に流れる電流値を測定した。すなわち、標準水素電極（NHE）基準値に換算すると、0.3V（vs. NHE）から-0.4V（vs. NHE）まで電位を掃引した。

【0095】

このときの流れた電流を電位の関数として記録した。そして、得られた分極曲線から、 $-10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が流れたときの電圧を、“酸素還元開始電位（ E_{O_2} ）”（V vs. NHE）として記録した。また、0V（vs. NHE）の電位を印加したときの電流密度（ mA/cm^2 ）も“ I_{0v} ”として記録した。

【0096】

〔結果〕

図1には、各炭素材料について評価された、表面元素比と触媒活性とを示す。すなわち、図1には、各炭素材料の表面のB/C比、N/C比、B/N比及びO/C比と、電圧0Vでの電流密度（ I_{0v} （ mA/cm^2 ））及び酸素還元開始電位（ E_{O_2} （V vs. NHE））とを示す。

【0097】

図1の「B/C比」に示すように、その製造過程でホウ素ドーブ処理を行った実施例1～3及び比較例4では、炭素材料にホウ素原子がドーブされていることが確認された。特に、窒素ドーブ処理後の炭素材料とホウ酸との混合物を加熱するホウ素ドーブ処理を行った実施例1では、当該炭素材料にホウ素原子を効果的にドーブすることができた。

【0098】

また、図1の「N/C比」に示すように、その製造過程で窒素ドーブ処理を行った実施例1～3及び比較例2、3では、炭素材料に窒素原子がドーブされていることが確認された。

【0099】

また、図1の「B/C比」に示すように、実施例1で得られた炭素材料のB/N比は、実施例2、3のそれに比べて顕著に大きかった。また、図1の「O/C比」に示すように、実施例1～3及び比較例2～4では、炭素材料に酸素原子が導入されていることが確認された。

【0100】

そして、図1の「触媒活性」に示すように、実施例1～3の炭素材料を使用して測定された電流密度（ I_{0v} ）及び酸素還元開始電位（ E_{O_2} ）は、比較例1～4の炭素材料を使用して測定されたそれらに比べて顕著に大きかった。

【0101】

すなわち、実施例1～3の炭素材料は、比較例1～4の炭素材料に比べて顕著に優れた触媒活性を示すことが確認された。さらに、実施例1、2の炭素材料は、実施例3の炭素材料に比べて大きな電流密度を示し、実施例1の炭素材料は特に大きな電流密度を示した。

10

20

30

40

| | 表面元素比(XPS) | | | | 触媒活性 | |
|------|------------|-------|------|-------|--------------------------------|-------------------|
| | B/C比 | N/O比 | B/N比 | O/C比 | I_{bp} (mA/cm ²) | E_2 (V vs. NHE) |
| 実施例1 | 0.046 | 0.023 | 2.0 | 0.129 | 0.65 | 0.09 |
| 実施例2 | 0.005 | 0.027 | 0.2 | 0.060 | 0.55 | 0.12 |
| 実施例3 | 0.002 | 0.011 | 0.2 | 0.007 | 0.31 | 0.11 |
| 比較例1 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 0.000 | 0.01 | -0.01 |
| 比較例2 | 0.000 | 0.020 | - | 0.090 | 0.08 | 0.05 |
| 比較例3 | 0.000 | 0.020 | - | 0.090 | 0.09 | 0.06 |
| 比較例4 | 0.035 | 0.000 | - | 0.117 | 0.17 | 0.05 |

フロントページの続き

(72)発明者 成塚 久美
群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内

審査官 太田 一平

(56)参考文献 特開2009-125693(JP,A)
特開2009-119423(JP,A)
特開2009-291714(JP,A)
特開2006-331846(JP,A)
国際公開第2010/064556(WO,A1)
Jun-ichi Ozaki, Naofumi Kimura, Tomonori Anahara, Asao Oya, Preparation and oxygen reduction activity of BN-doped carbons, Carbon, 2007年 5月10日, 45, 1847-1853

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | | | |
|------|-------|---|--------|
| H01M | 4/86 | - | 4/98 |
| B01J | 21/00 | - | 38/74 |
| H01M | 8/00 | - | 8/0297 |
| H01M | 8/08 | - | 8/2495 |