(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4875266号
(P4875266)

(45)発行日　平成24年2月15日(2012.2.15)　(24)登録日　平成23年12月2日(2011.12.2)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/90	(2006.01)	H01M	4/90	B
B01J 23/652	(2006.01)	B01J	23/64	103M
B01J 23/63	(2006.01)	B01J	23/56	301M
H01M 4/88	(2006.01)	H01M	4/88	K
H01M 8/10	(2006.01)	H01M	8/10	

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2001-288050 (P2001-288050)
(22)出願日　平成13年9月21日 (2001.9.21)
(65)公開番号　特開2003-100308 (P2003-100308A)
(43)公開日　平成15年4月4日 (2003.4.4)
審査請求日　平成20年4月2日 (2008.4.2)

(73)特許権者　000006208
三菱重工業株式会社
東京都港区港南二丁目１６番５号
(74)代理人　100099623
弁理士　奥山　尚一
(74)代理人　100096769
弁理士　有原　幸一
(74)代理人　100107319
弁理士　松島　鉄男
(72)発明者　渡辺　悟
広島県広島市西区観音新町四丁目６番２２号　三菱重工業株式会社　広島研究所内
(72)発明者　安武　聡信
広島県広島市西区観音新町四丁目６番２２号　三菱重工業株式会社　広島研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｐｔ－Ｍｏ合金を担持した担体に、Sb_2O_4とCeO_2から成るグループから選択した少なくとも一を担持させて成ることを特徴とする固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒。
【請求項２】
Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体をセリウム溶液に含浸し、空気中で１５０～２００℃で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持担体から成る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒を得ることを特徴とする固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。
【請求項３】
Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体を微粒子状CeO_2と機械的に混合することによって、Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持担体から成る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒を得るようにしたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。
【請求項４】
Sb_2O_3粉末を５００℃以上で空気中で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体と機械的に混合し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－Sb_2O_4担持担体から成る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒を得るようにしたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
燃料電池は、水素と酸素から水を得る電池反応によって起電力を得ている。原料の水素は、メタノールなどの原燃料と水を改質触媒の存在下に反応させて得られる。このような燃料電池のうち、特に、固体高分子型燃料電池（ＰＥＦＣ：Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ）が優れた性能を発揮できるものとして注目されている。すなわち、固体高分子型燃料電池では、水素を燃料とし、アノード（燃料極）、カソード（空気極）における電極反応によって起電力を得ている。ここでカソードでは、酸素の還元反応が起こっている。しかし、この還元反応が遅く、電極反応の律速段階を構成していると推測される。このカソードにおける電極反応には、白金触媒が用いられていることが多い。かかる白金触媒の触媒性能を上げることが望まれていた。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記事情に対してなされたもので、カソードにおける酸素の還元反応の速度を上昇させるようにした固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するため、本発明に係る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒は、Ｐｔ－Ｍｏ合金を担持した担体に、Sb_2O_4とCeO_2から成るグループから選択した少なくとも一を担持させて成ることを特徴とする。
【０００５】
本発明は、別の側面として固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法であり、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体をセリウム溶液に含浸し、空気中で１５０～２００℃で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持担体から成る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒を得ることを特徴とする。
【０００６】
Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持担体は、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体を微粒子状CeO_2と機械的に混合することによっても得られる。
【０００７】
さらに、本発明に係る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法は、別の形態で、Sb_2O_3粉末を５００℃以上で空気中で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持担体と機械的に混合し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－Sb_2O_4担持担体を得るようにしている。
【０００８】
【発明の実施の形態】
以下、本発明に係る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法をその実施の形態等についてさらに詳細に説明する。
【０００９】
燃料電池では、その一実施の形態として、固体高分子膜を挟んで燃料極側の白金触媒層と、空気極側の白金触媒層とを備えている。ここで、アノード（燃料極）、カソード（空気極）では、下記のような反応が行われる。
【００１０】
アノードにおいて白金触媒層により、以下の反応を起こさせる。

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

この反応によって生じるH^+が拡散する。
一方、カソードにおいて白金触媒層により、以下の反応を起こさせる。

$$2H^+ + 2e^- + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

これらの反応を合わせて電池反応が構成され、起電力を得ることができる。

【００１１】

ここで、前記したように、カソード側の空気の還元反応の抵抗が大きく律速段階を構成しているものと思われる。本発明らは、白金触媒層に用いるＰｔ－Ｍｏ合金を用いた電極触媒について、鋭意検討した結果、さらにSb_2O_4とCeO_2から成るグループから選択した少なくとも一の助触媒を用いることによって、このような抵抗が大幅に減少することを見出した。

その原理については、完全には裏付けられていないものの、ほぼ図１について以下に説明するところによると思われる。

図１に示すように、まず、担体粒子１上の助触媒粒子２に酸素分子３が捕獲される。該酸素分子３は、Ｐｔ－Ｍｏ合金の粒子４中のＭｏ成分に引かれてＰｔ－Ｍｏ合金粒子４にスピルオーバーする。これによって、Ｐｔ成分の触媒特性が発揮され、酸素の還元反応が速やかに進行する。なお、本発明者らは、Sb_2O_4を助触媒とする場合には、Ｐｔ－Ｍｏ合金でなければ効果が確認できないのに対し、CeO_2で単にＰｔだけを担持した担体上に担持するだけで抵抗低減の効果を確認している。したがって、図１のメカニズムのように酸素のスピルオーバーは、CeO_2を用いた場合、Ｍｏがなくても進行するものと推測される。

【００１２】

前記担体の粉末は、炭素粉末が好ましく、例えば、黒鉛、カーボンブラック、電気導電性を有する活性炭等を挙げることができる。特に、固体高分子型燃料電池用電極触媒には、ケッチェンカーボン、バルカンカーボンが好ましい。

【００１３】

Ｐｔ－Ｍｏ合金を用いる場合、固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒に含まれるＰｔ－Ｍｏ合金成分中のＭｏの比率は１～９９モル％、Ｐｔ－Ｍｏ合金をカーボンに担持した場合のＰｔ－Ｍｏ合金担持カーボン中のＰｔ－Ｍｏ合金の比率は、１～９９ｗｔ％であることが好ましい。また、Ｐｔ－Ｍｏ合金を用いる場合、助触媒としてのCeO_2、Sb_2O_4の担持量は、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンの重量に対し、０．０１～１０倍が好ましい。

【００１４】

次いで、本発明に係る固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒の製造方法について、カーボン担体に触媒活性成分を担持する場合を挙げてその実施の形態を説明する。

【００１５】

Ｐｔのモル量が所定の量になるようにＰｔ溶液を調製する。

【００１６】

Ｐｔ溶液としては、H_2PtCl_6溶液、$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$等のＰｔ錯イオン溶液を挙げることができる。このＰｔ溶液を沸騰した水／エタノール混合溶液中に混合し、Ｐｔイオンを還元する。冷却後カーボン担体となるケッチェンカーボン等のカーボン粉末を添加し、カーボン粉末にＰｔを吸着担持させる。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で熱処理し、Ｐｔ担持カーボンを得る。

【００１７】

次に、Ｐｔのモル数の０．１～２倍のＭｏ量の５塩化モリブデン水溶液等のモリブデン水溶液にＰｔ担持カーボンを含浸し、水素で２５０℃～８００℃で還元し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンを得る。次に、Ｐｔの重量に対して０．０１～１０倍のCeO_2を含むように硝酸セリウム水溶液等のセリウム水溶液をＰｔＭｏ担持カーボンに含浸し、空気中１５０～２００℃で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持カーボンを得る。

【００１８】

また、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンを得た後、CeO_2の代わりに、Sb_2O_4を担持させて、Ｐｔ－Ｍｏ合金－Sb_2O_4　担持カーボンを得ることができる。

【００１９】

この場合、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンの重量の０．０１～１０倍のSb_2O_4となる

ようにSb_2O_3粉末（粒径０．１μｍ以下）を５００℃以上で空気中で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンと機械的に混合し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－Sb_2O_4担持カーボンを得ることができる。機械的に混合するのは、５００℃以上におけるSb_2O_4の焼成と同時に行うと、カーボン成分が燃えてしまうためである。

【００２０】

なお、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボン（ＰｔＭｏ／Ｃ）は、市販品をそのまま用いることもできる。

Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持カーボンはＰｔ－Ｍｏ合金担持カーボンに微粒子状CeO_2を機械的に混合して得ることもできる。

【００２１】

【実施例】

実施例１

Ｐｔのモル量が０．６ｍｍｏｌになるようにH_2PtCl_6溶液（Ｐｔ含有量１００ｇ／ｌ）を１ｇ金属／ｌに希釈した。

イオン交換水１４４０ｇ、エタノール１１４０ｇ、ポリビニルアルコール０．４ｇの溶液を沸騰させた。この沸騰した溶液に、先に調製したＰｔイオン溶液を添加し、１５分（通常、１０分～２４時間）反応させ、Ｐｔイオンを還元した。冷却後、カーボン粉末（比表面積が８００m^2／ｇのケッチェンカーボン）１２０ｍｇを添加、攪拌し、カーボンにＰｔを吸着担持させた。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で２５０℃、１時間（通常、０．５～６時間）熱処理し、ポリビニルアルコールを熱分解除去し、Ｐｔ担持カーボン触媒を得た。

【００２２】

次に、Ｐｔのモル数の１倍（通常、０．１～２倍）のＭｏ量の５塩化モリブデン水溶液にＰｔ担持カーボンを含浸し、水素で５００℃（通常、２５０℃～８００℃）で還元し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンを得た。

次に、硝酸セリウム水溶液をＰｔ－Ｍｏ合金担持カーボンに含浸し、空気中２００℃で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－CeO_2担持カーボンを得た。

【００２３】

実施例２

Ｐｔのモル量が０．６ｍｍｏｌになるようにH_2PtCl_6溶液（Ｐｔ含有量１００ｇ／ｌ）を１ｇ金属／ｌに希釈した。

イオン交換水１４４０ｇ、エタノール１１４０ｇ、ポリビニルアルコール０．４ｇの溶液を沸騰させた。この沸騰した溶液に、先に調製したＰｔイオン溶液を添加し、１５分（通常、１０分～２４時間）反応させ、Ｐｔイオンを還元した。冷却後、カーボン粉末（比表面積が８００m^2／ｇのケッチェンカーボン）１２０ｍｇを添加、攪拌し、カーボンにＰｔを吸着担持させた。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で２５０℃、１時間（通常、０．５～６時間）熱処理し、ポリビニルアルコールを熱分解除去し、Ｐｔ担持カーボン触媒を得た。

次に、Ｐｔのモル数の１倍（通常、０．１～２倍）のＭｏ量の５塩化モリブデン水溶液にＰｔ担持カーボンを含浸し、水素で２５０℃～８００℃で還元し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンを得た。

次に、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンの重量の２倍（通常、０．０１～１０倍）のSb_2O_4となるようにSb_2O_3粉末（粒径０．１μｍ以下）を５００℃以上で空気中で焼成し、Ｐｔ－Ｍｏ合金担持カーボンと機械的に混合し、Ｐｔ－Ｍｏ合金－Sb_2O_4担持カーボンを得た。

【００２４】

実施例３

実施例１、２のカソード電極触媒を用いて固体高分子型燃料電池を製造し、その試験を行い、発電性能を評価した。

【００２５】

（電池セルの調製）
アノード電極触媒（ＰｔＲｕ合金担持カーボン）に水／エタノール混合液並びに高分子電解質溶液としてナフィオン溶液を添加して超音波攪拌にてスラリーを調製した。得られたスラリーをテフロン（登録商標）シートに塗布して膜厚５０μｍの固体高分子膜（デュポン社製で、商品名がナフィオン膜）の片面に転写し、アノード極を形成した。アノード極中のＰｔ量は０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}で、Ｒｕ量は０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}で、ナフィオン量は１ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００２６】
一方、実施例１、２のカソード電極触媒に水／エタノール混合液並びに高分子電解質溶液としてナフィオン溶液を添加して超音波攪拌にてスラリーを調製した。得られたスラリーをテフロンシートに塗布して膜厚５０μｍの固体高分子膜（デュポン社製で、商品名がナフィオン膜）のアノードを転写した面と反対側の面に転写し、カソード極を形成した。カソード極中のＰｔ量は０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}で、ナフィオン量は０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。アノード極及びカソード極それぞれにカーボンペーパを貼り付けた後、これらを１対のセパレータで挟み、５ｃｍ四方の電極セルを作製した。

【００２７】
＜発電性能評価＞
得られた電極セル１、２について、下記に説明する試験条件で発電試験を行い、その結果を下記表１に示す。

【００２８】
アノード側：H_2　６０％、CO_2　２０％、N_2　２０％、ＣＯ１０ｐｐｍ、２ａｔａ、温度８０℃、水素利用率８０％カソード側：空気（Ａｉｒ）、２ａｔａ、温度８０℃、空気利用率４０％

【表１】

	0.15A/cm2	0.35A/cm2	0.7A/cm2
電極１	0.80 V	0.75 V	0.65 V
電極２	0.82 V	0.76 V	0.66 V
従来電極	0.78 V	0.70 V	0.60 V

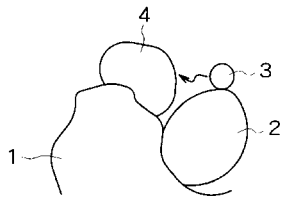
【００２９】
表１から明らかなように、試作触媒１、２を用いた電極セル１、２は、従来セルに比べ高性能であることがわかる。

【００３０】
【発明の効果】
上記したところから明らかなように、本発明によれば、カソードにおける酸素の還元反応の速度を上昇させるようにした固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明における酸素の還元のメカニズムを説明する概念図である。

【符号の説明】
１　担体粒子
２　助触媒粒子
３　酸素分子
４　合金粒子

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　野島　　繁
広島県広島市西区観音新町四丁目６番２２号　三菱重工業株式会社　広島研究所内

審査官　清水　康

(56)参考文献　特開平１０－０５５８０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２１７５８６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２１４０１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１５５３４２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０８５５８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２８４３６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１４４４４４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０９６１３８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２７００５６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／０５３５５７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M　4/90
B01J　23/63
B01J　23/652
H01M　4/88
H01M　8/10