(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4950366号
(P4950366)
(45)発行日　平成24年6月13日(2012.6.13)　(24)登録日　平成24年3月16日(2012.3.16)

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	***4/88***	***(2006.01)***	H01M	4/88	K
H01M	***4/90***	***(2006.01)***	H01M	4/90	X
H01M	***8/10***	***(2006.01)***	H01M	8/10	

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2011-548485 (P2011-548485)
(86)(22)出願日　平成23年6月13日 (2011.6.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2011/063451
(87)国際公開番号　WO2012/008249
(87)国際公開日　平成24年1月19日 (2012.1.19)
審査請求日　平成23年11月14日 (2011.11.14)
(31)優先権主張番号　特願2010-160638 (P2010-160638)
(32)優先日　平成22年7月15日 (2010.7.15)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

（出願人による申告）平成２０年度独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構　「固体高分子型燃料電池実用化戦略的技術開発　要素技術開発　酸化物系非貴金属触媒（Ｎｂ系を中心とした４，５族酸化物触媒の生産技術開発）」に係る委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(73)特許権者　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目１３番９号
(74)代理人　110001070
特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ
(72)発明者　今井　卓也
東京都港区芝大門一丁目１３番９号　昭和電工株式会社内
(72)発明者　脇坂　安顕
東京都港区芝大門一丁目１３番９号　昭和電工株式会社内
(72)発明者　太田　健一郎
東京都小金井市貫井北町３－１３－４

審査官　佐藤　知絵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池用触媒の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸素ガスを含む不活性ガス中で金属炭窒化物を加熱して、金属炭窒酸化物を製造する金属炭窒酸化物製造工程、および
前記金属炭窒酸化物と酸性溶液とを接触させる接触工程
を含むことを特徴とする金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
【請求項２】
前記酸性溶液が塩化水素、硫酸、クエン酸および酢酸から選ばれる少なくとも１種の酸の水溶液であることを特徴とする請求項１に記載の金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
【請求項３】
前記接触工程を下記条件で行うことを特徴とする請求項１または２に記載の金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
温度：１５～１００℃
時間：０．１～５００時間
酸の濃度：０．０１～１５Ｎ
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は燃料電池用触媒の製造方法、燃料電池用触媒およびその用途、より詳しくは、

金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法等に関する。
【背景技術】
【０００２】
燃料電池は、電解質の種類や電極の種類により種々のタイプに分類され、代表的なものとしては、アルカリ型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型がある。この中でも低温（－４０℃程度）から１２０℃程度で作動可能な固体高分子型燃料電池が注目を集め、近年、自動車用低公害動力源としての開発・実用化が進んでいる。固体高分子型燃料電池の用途としては、車両用駆動源や定置型電源が検討されているが、これらの用途に適用されるためには、長期間に渡る耐久性が求められている。
【０００３】
この高分子固体型燃料電池は、高分子固体電解質をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を供給し、カソードに酸素または空気を供給して、カソードで酸素が還元されて電気を取り出す形式である。燃料には水素またはメタノールなどが主として用いられる。
【０００４】
従来、燃料電池の反応速度を高め、燃料電池のエネルギー変換効率を高めるために、燃料電池のカソード（空気極）表面やアノード（燃料極）表面には、触媒を含む層（以下、燃料電池用触媒層とも記す）が設けられていた。
【０００５】
この触媒として、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも高い電位で安定であり、活性が高い白金が、主として用いられてきた。しかし、白金は価格が高く、また資源量が限られている。
【０００６】
このため、近年、代替可能な触媒の開発が活発に行われており、本出願人も、たとえば国際公開第２００９／０３１３８３号パンフレット（特許文献１）、国際公開第２００９／１０７５１８号パンフレット（特許文献２）などにおいて、ニオブあるいはチタンの炭窒酸化物からなる触媒を提案している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】国際公開第２００９／０３１３８３号パンフレット
【特許文献２】国際公開第２００９／１０７５１８号パンフレット
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
燃料電池用触媒の実用化には、高い初期特性と長期にわたる安定的な活性維持能力、いわゆる耐久性が求められている。
【０００９】
本出願人が提案した特許文献１あるいは特許文献２に記載の燃料電池用触媒は、従来の白金代替触媒に比べて非常に高い活性を有しており、その点ではより実用的な触媒となっている。しかし一方で、耐久性の維持という点では更なる改善が望まれていた。
【００１０】
本発明者はこの点に着目し、種々検討を行った結果、簡便な処理で耐久性の維持が可能になる触媒の製造方法を見出し本発明を完成させた。
【００１１】
すなわち、本発明の目的は、従来よりも耐久性に優れた、金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明は、たとえば以下の［１］～［１１］に関する。

【００１３】
［１］
酸素ガスを含む不活性ガス中で金属炭窒化物を加熱して、金属炭窒酸化物を製造する金属炭窒酸化物製造工程、および
前記金属炭窒酸化物と酸性溶液とを接触させる接触工程
を含むことを特徴とする金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
【００１４】
［２］
前記酸性溶液が塩化水素、硫酸、クエン酸および酢酸から選ばれる少なくとも１種の酸の水溶液であることを特徴とする前記［１］に記載の金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
【００１５】
［３］
前記接触工程を下記条件で行うことを特徴とする前記［１］または［２］に記載の金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法。
温度：１５～１００℃
時間：０．１～５００時間
酸の濃度：０．０１～１５Ｎ
【００１６】
［４］
前記［１］～［３］のいずれかに記載の製造方法により製造され、前記金属炭窒酸化物が、少なくともニオブまたはチタンを含む金属炭窒酸化物であることを特徴とする燃料電池用触媒。
【００１７】
［５］
下式で定義される金属溶解量が１５質量％以下であることを特徴とする前記［４］に記載の燃料電池用触媒。
金属溶解量＝（燃料電池用触媒を１Ｎ硫酸水溶液に６０℃で１５０時間浸漬した際に溶解した金属の質量）／（燃料電池用触媒の浸漬前の質量）×１００
【００１８】
［６］
前記［４］または［５］のいずれかに記載の燃料電池用触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層。
【００１９】
［７］
電子伝導性粒子をさらに含むことを特徴とする前記［６］に記載の燃料電池用触媒層。
【００２０】
［８］
燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有する電極であって、前記燃料電池用触媒層が前記［６］または［７］に記載の燃料電池用触媒層であることを特徴とする電極。
【００２１】
［９］
カソードとアノードと前記カソードおよび前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよび／または前記アノードが前記［８］に記載の電極であることを特徴とする膜電極接合体。
【００２２】
［１０］
前記［９］に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池。
【００２３】
［１１］

前記［９］に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。
【発明の効果】
【００２４】
本発明によれば、従来よりも耐久性に優れた、より詳細には繰り返しの電流・電圧の変化を経た後であっても最大出力密度が低下し難い、金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒及び、該触媒を用いた燃料電池を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２５】
【図１】実施例１，２および比較例１の固体高分子型燃料電池の単セルの耐久性を評価したグラフである。（鉄およびニオブの炭窒酸化物の耐久性評価結果）
【図２】実施例３，４および比較例２の固体高分子型燃料電池の単セルの耐久性を評価したグラフである。（チタンおよびランタンの炭窒酸化物の耐久性評価結果）
【発明を実施するための形態】
【００２６】
本発明に係る金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒の製造方法は、
酸素ガスを含む不活性ガス中で金属炭窒化物を加熱して、金属炭窒酸化物を製造する金属炭窒酸化物製造工程、および
前記金属炭窒酸化物と酸性溶液とを接触させる接触工程
を含む。
【００２７】
＜金属炭窒酸化物製造工程＞
金属炭窒酸化物製造工程においては、酸素ガスを含む不活性ガス中で金属炭窒化物を加熱して、金属炭窒酸化物を製造する。
【００２８】
酸素ガスを含む不活性ガス中で金属炭窒化物を加熱して、金属炭窒酸化物を製造する方法としては、公知の方法を採用することができ、たとえば国際公開第２００９／３１８３８号パンフレットに記載された、炭窒化ニオブを酸素ガスを含む不活性ガス中で熱処理することによりにニオブの炭窒酸化物を製造する方法や、国際公開第２００９／１０７５１８号パンフレットに記載された、炭窒化チタンを酸素ガスを含む不活性ガス中で熱処理することによりにチタンの炭窒酸化物を製造する方法などを採用することができる。なお、これらの方法においては、酸素ガスを含む不活性ガスはさらに水素ガスを含んでいるが、本発明においてはこの不活性ガス中が水素ガスを含んでいなくてもよい。
【００２９】
また、これらの製造方法に於いて、炭窒化ニオブまたは炭窒化チタンと共にあるいはこれに替えて、他の金属（鉄、ランタンなど）の炭窒化物を用いることにより、他の金属元素の炭窒化物を製造してもよい。
【００３０】
本発明において、金属元素を「Ｍ」と表すと、「金属炭窒酸化物」とは、組成式が$MC_xN_yO_z$である場合には、組成式が$MC_xN_yO_z$で表される化合物、または、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属炭酸化物もしくは金属窒酸化物などを含み、組成式が全体として$MC_xN_yO_z$で表される混合物（ただし、$MC_xN_yO_z$で表される化合物を含んでいてもいなくてもよい。）、あるいはその両方を意味する。
【００３１】
前記金属炭窒酸化物製造工程では、金属炭窒酸化物は、焼結体の態様で得られることが多い。
【００３２】
本発明に係る燃料電池用触媒の製造方法は、好ましくは、接触工程以前にこの焼結体を解砕する工程を含む。この工程が含まれると、製造される燃料電池用触媒の触媒面積が大きくなり、その触媒能が優れる。
【００３３】

前記金属炭窒酸化物製造工程で得られた金属炭窒酸化物を解砕する方法としては、公知の方法、たとえば国際公開第ＷＯ２００９／３１８３８号パンフレットに記載された方法を採用することができる。

【００３４】

＜接触工程＞

接触工程においては、前記金属炭窒酸化物と酸性溶液とを接触させる。

【００３５】

前記金属炭窒酸化物は、好ましくは、上述のとおり、前記金属炭窒酸化物製造工程で得られた金属炭窒酸化物を解砕して得られたものである。

【００３６】

前記酸としては、塩化水素、硫酸、クエン酸、酢酸、弗酸、リン酸および硝酸が挙げられ、塩化水素、硫酸、クエン酸、酢酸、硝酸およびリン酸が好ましい。これらは、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３７】

酸性溶液の溶媒としては、親水性溶媒が好ましく、水酸基を有する化合物、エーテル結合を有する化合物および水がより好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）等の環状エーテルおよび水がさらに好ましく、水が特に好ましい。これらは、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３８】

前記酸性溶液中の前記酸の濃度は、２５℃において、好ましくは、０．０１～１５Ｎであり、より好ましくは０．０５～１０Ｎであり、さらに好ましくは０．１～５Ｎである。酸の濃度が上記範囲にあると、燃料電池用触媒中の金属成分の溶解が均一に起こりやすい点で好ましい。

【００３９】

また、前記接触工程の際の温度（以下「接触温度」ともいう。）は、好ましくは１５～１００℃であり、より好ましくは２０～８０℃であり、さらに好ましくは２５～７０℃である。前記接触温度が上記範囲にあると、燃料電池用触媒中の金属成分の溶解が早く、酸性溶液が蒸発し難い点で好ましい。

【００４０】

前記接触工程の時間（以下「接触時間」ともいう。）は、好ましくは０．１～５００時間であり、より好ましくは５～３００時間であり、さらに好ましくは１２～１５０時間である。前記接触時間が上記範囲にあると、燃料電池用触媒中の金属成分の溶解が均一に進行する点で好ましい。

【００４１】

前記接触工程においては、たとえば、前記金属炭窒酸化物および前記酸性溶液を容器内に仕込むことによって、両者を接触させる。この際、撹拌を行うことが好ましい。

【００４２】

前記金属炭窒酸化物と前記酸性溶液との割合は、これらの種類等にも依存するが、目安としては、酸性溶液が、前記金属炭窒酸化物１ｇに対して、好ましくは１００～５０００ｍＬであり、より好ましくは１０００～１００００ｍＬである。

【００４３】

前記接触工程は、前記金属炭窒酸化物を回収することによって終了する。前記金属炭窒酸化物の回収手段としては、吸引ろ過、遠心分離等の公知の手法が挙げられる。

【００４４】

＜洗浄工程＞

本発明の製造方法は、好ましくは、前記接触工程の後に、金属炭窒酸化物を洗浄する洗浄工程を含む。

【００４５】

洗浄工程を設けることによって、接触工程後の前記金属炭窒酸化物から、電解質膜劣化

の要因となる溶出した金属成分を、より一層除去することができる。
【００４６】
前記洗浄工程は、たとえば、洗浄液および前記接触工程を経た金属炭窒酸化物を容器内に仕込むことによって、両者を接触させることにより実施される。この際、撹拌を行うことが好ましい。
【００４７】
前記洗浄液としては、水などが挙げられる。
【００４８】
＜乾燥工程＞
本発明の製造方法は、好ましくは、前記接触工程の後に、金属炭窒酸化物を乾燥させる乾燥工程を含み、より好ましくは前記洗浄工程に乾燥工程を含む。
【００４９】
前記乾燥工程における乾燥の態様としては、真空乾燥（減圧乾燥）、加熱乾燥などが挙げられる。
【００５０】
乾燥工程は、燃料電池用触媒の凝集を防ぐ観点から、好ましくは１００℃以下の温度で行われる。
【００５１】
＜燃料電池用触媒＞
本発明の製造方法によれば、金属溶解量が少ない、金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒、具体的には、金属溶解量が１５質量％以下、好ましくは０．０１～１５質量％、さらに好ましくは０．０５～１０質量％、より好ましくは０．１～７質量％である金属炭窒酸化物からなる燃料電池用触媒が製造される。溶解量がこの範囲であれば、耐久性に優れた燃料電池用触媒及び該触媒を用いた燃料電池が得られる。
【００５２】
この金属溶解量は下式で定義される。
【００５３】
金属溶解量＝（燃料電池用触媒を１Ｎ硫酸水溶液に６０℃で１５０時間浸漬した際に溶解した金属の質量）／（燃料電池用触媒の浸漬前の質量）×１００
上記式における溶解した金属の質量は、後述する実施例で採用した方法によって測定された場合の質量である。
【００５４】
本発明に係る燃料電池用触媒は、前記の本発明に係る製造方法により製造される触媒である。
【００５５】
前記燃料電池用触媒は、触媒能を高めるため、粉末であることが好ましい。
【００５６】
前記燃料電池用触媒は、白金触媒の代替触媒として使用することができる。
【００５７】
＜用途＞
本発明に係る燃料電池用触媒層は、前記燃料電池用触媒を含む。
【００５８】
前記燃料電池用触媒層は、好ましくは電子伝導性粉末をさらに含む。前記触媒を含む燃料電池用触媒層がさらに電子伝導性粉末を含む場合には、還元電流をより高めることができる。電子伝導性粉末は、前記触媒に、電気化学的反応を誘起させるための電気的接点を生じさせるため、還元電流を高めると考えられる。
【００５９】
前記電子伝導性粒子は通常、触媒の担体として用いられる。
【００６０】
前記燃料電池用触媒層は、アノード触媒層またはカソード触媒層のいずれにも用いるこ

とができる。前記燃料電池用触媒層は、高い酸素還元能を有し、酸性電解質中において高電位であっても腐蝕しがたい触媒を含むため、燃料電池のカソードに設けられる触媒層（カソード用触媒層）として有用であり、固体高分子型燃料電池が備える膜電極接合体のカソードに設けられる触媒層として特に有用である。

【００６１】

本発明に係る電極は、前記燃料電池用触媒層と多孔質支持層とを有することを特徴としている。

【００６２】

前記電極はカソードまたはアノードのいずれの電極にも用いることができる。前記電極は、耐久性に優れ、触媒能が大きいので、カソードとして用いると、より効果を発揮する。

【００６３】

本発明に係る膜電極接合体は、カソードとアノードと前記カソードおよび前記アノードの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、前記カソードおよび／または前記アノードは前記の本発明に係る電極である。

【００６４】

電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系を用いた電解質膜または炭化水素系電解質膜などが一般的に用いられるが、高分子微多孔膜に液体電解質を含浸させた膜または多孔質体に高分子電解質を充填させた膜などを用いてもよい。

【００６５】

本発明に係る燃料電池は、前記膜電極接合体を備える。

【００６６】

燃料電池の電極反応はいわゆる３相界面（電解質‐電極触媒‐反応ガス）で起こる。燃料電池は、使用される電解質などの違いにより数種類に分類され、溶融炭酸塩型（ＭＣＦＣ）、リン酸型（ＰＡＦＣ）、固体酸化物型（ＳＯＦＣ）、固体高分子型（ＰＥＦＣ）等がある。本発明に係る燃料電池としては、固体高分子型燃料電池が好ましい。

【実施例】

【００６７】

以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何等限定されるものではない。

【００６８】

＜評価方法＞

金属溶解量の測定；

実施例および比較例で製造された燃料電池用触媒のそれぞれについて、下記式で定義される金属溶解量を測定した。

【００６９】

金属溶解量＝（燃料電池用触媒を１Ｎ硫酸水溶液に６０℃で１５０時間浸漬した際に溶解した金属の質量）／（燃料電池用触媒の浸漬前の質量）×１００

溶解した金属の質量は、燃料電池用触媒を浸漬した後の硫酸水溶液の上澄みを１０ｍＬ分取り、０．２μｍフィルターでろ過後、ＩＣＰ発光法により測定した。

【００７０】

測定機器はＳＩＩ製ＶＩＳＴＡ－ＰＲＯであり、以下の波長を検出に用いた。Ｆｅ：２５９．０８８ｎｍ、Ｎｂ：２９５．０８８ｎｍ、Ｌａ：３７９．４７７ｎｍ、Ｔｉ：３３４．９４１ｎｍ。

【００７１】

発電特性の評価（触媒能の測定）；

実施例または比較例で作製した単セルを９０℃に、アノード加湿器を９５℃に、カソード加湿器を６５℃に、それぞれ温度調節した。アノード側に燃料として水素を流量１リットル／分で供給し、カソード側に酸化剤として酸素を流量２リットル／分で供給し、両側ともに３００ｋＰａの背圧をかけながら、単セルにおける電流－電圧特性を測定し、得ら

れた電流－電圧特性曲線から最大出力密度を算出した。

【００７２】

この測定を繰り返した際の当該最大出力密度の低下が小さいほど、耐久性が高いことを示す。

【００７３】

この測定を１５回繰り返し、最小二乗法によって近似曲線の傾きを算出した。具体的には、最小二乗法によってｘ回目の測定における最大出力密度ｙ（ｍＷ／ｃｍ^2）を近似式ｙ＝ａｘ＋ｂで表わした際の傾きａを算出した。この傾きが緩やかであるほど、当該最大出力密度の低下が小さく、耐久性が高いということが考えられる。そこで、この傾きから触媒の耐久性を判断した。

【００７４】

［実施例１］

１．燃料電池用触媒の調製；

炭化ニオブ（ＮｂＣ、添川理化学株式会社製）５．８８ｇ（５６ｍｍｏｌ）、酢酸鉄（Ｆｅ（CH_3CO_2）$_2$、ＡＬＤＲＩＣＨ社製）０．８７ｇ（５ｍｍｏｌ）および窒化ニオブ（ＮｂＮ、高純度化学研究所製）５．１４ｇ（４８ｍｍｏｌ）を充分に混合した。こうして得られた混合粉末を、管状炉において、１６００℃で３時間、窒素雰囲気中で加熱することにより、鉄およびニオブの炭窒化物（１）１０．８９ｇを得た。得られた炭窒化物（１）は、焼結体であったため乳鉢で粉砕した。

【００７５】

こうして得られた粉末状の炭窒化物（１）１．０５ｇを、０．７５容量％の酸素ガスおよび４容量％の水素ガスを含む窒素ガスを流しながら、ロータリーキルンで、９００℃、７時間加熱することにより、鉄およびニオブの炭窒酸化物（１）１．１８ｇが得られた。

【００７６】

鉄およびニオブの炭窒酸化物（１）を、遊星ボールミル（フリッチェ社製　Ｐｒｅｍｉｕｍ７、自転半径：２．３ｃｍ、公転半径：１６．３ｃｍ）により以下のとおり解砕した。

【００７７】

密閉可能なジルコニアミル容器（容量４５ｍｌ、内径４５ｍｍ）の内部に、鉄およびニオブの炭窒酸化物（１）０．９ｇ、直径０．５ｍｍのジルコニアボール（ニッカトー社製）４０ｇ、アセトニトリル（分散溶媒）７ｍｌを入れた。前記ジルコニアミル容器を密閉し、容器内部を充分にアルゴン置換した。

【００７８】

次に、自転回転数：７００ｒｐｍ、公転回転数：３５０ｒｐｍ、自転遠心加速度：１２．６Ｇ、公転遠心加速度：２２．３Ｇ、解砕時間：５分間で、鉄およびニオブの炭窒酸化物（１）を解砕して、燃料電池用触媒（１）を得た。

【００７９】

解砕後、燃料電池用触媒（１）を前記ジルコニアミル容器ごと水冷した。水冷後、アセトニトリルおよび燃料電池用触媒（１）と、ジルコニアボールとを分離した。さらに、ロータリーエバポレーターを用いて、アセトニトリルおよび燃料電池用触媒（１）から、アセトニトリルを除去し、燃料電池用触媒（１）を取り出した。

【００８０】

次に、燃料電池用触媒（１）０．３５ｇを１Ｎ硫酸３５０ｍＬ中に加えて、溶液の温度を３０℃に保ちながら１４４時間攪拌した。その後、吸引ろ過によってろ別分離し、蒸留水で洗浄し、次いで、６０℃で３時間真空乾燥して、燃料電池用触媒（２）を得た。

【００８１】

燃料電池用触媒（２）の金属溶解量を表１に示す。

【００８２】

２．固体高分子型燃料電池の単セルの作製；

２－１．アノード触媒層を有する電極の作製；

（アノード用インクの調製）
Ｐｔ担持カーボン（ＴＥＣ１０Ｅ６０Ｅ、田中貴金属工業製）０．６ｇを純水５０ｍｌに加え、さらにプロトン伝導性材料（ＮＡＦＩＯＮ（登録商標）；０．２５ｇ）を含有する水溶液（Ｎａｆｉｏｎ５％水溶液、和光純薬工業製）５ｇを入れて、超音波分散機（ＵＴ－１０６Ｈ型シャープマニファクチャリングシステム社製）で１時間混合することにより、アノード用インク（１）を調製した。

【００８３】
（アノード触媒層を有する電極の作製）
ガス拡散層（カーボンペーパーＴＧＰ－Ｈ－０６０、東レ社製）を、アセトンに３０秒間浸漬し、脱脂を行った。乾燥後、１０％のポリテトラフルオロエチレン（以下「ＰＴＦＥ」とも記す。）水溶液に３０秒間浸漬した。室温乾燥後、３５０℃で１時間加熱することにより、カーボンペーパー内部にＰＴＦＥを分散させ、撥水性を有するガス拡散層（以下「ＧＤＬ」とも記す。）を得た。

【００８４】
次に、５ｃｍ×５ｃｍの大きさとした前記ＧＤＬの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、８０℃で、上記１で調製したアノード用インク（１）を塗布した。繰り返しスプレー塗布することにより、単位面積あたりのＰｔ量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}であるアノード触媒層（１）を有する電極を作製した。

【００８５】
２－２．インクの調製；
上記１で調製した燃料電池用触媒（２）０．２８４ｇと、電子伝導性材料としてカーボンブラック（ケッチェンブラックＥＣ３００Ｊ、ＬＩＯＮ社製）０．０７１ｇとを、２－プロパノール（和光純薬工業製）５０ｍｌに加え、そこへプロトン伝導性材料（ＮＡＦＩＯＮ（登録商標）；０．１４２ｇ）を含有する水溶液（Ｎａｆｉｏｎ５％水溶液、和光純薬工業製）２．８４ｇを入れて、超音波分散機（ＵＴ－１０６Ｈ型シャープマニファクチャリングシステム社製）で１時間混合することにより、カソード用インク（１）を調製した。

【００８６】
２－３．燃料電池用触媒層を有する電極の作製；
ガス拡散層（カーボンペーパーＴＧＰ－Ｈ－０６０、東レ社製）を、アセトンに３０秒間浸漬し、脱脂を行った。乾燥後、１０％のポリテトラフルオロエチレン（以下「ＰＴＦＥ」とも記す。）水溶液に３０秒間浸漬した。室温乾燥後、３５０℃で１時間加熱することにより、カーボンペーパー内部にＰＴＦＥを分散させ、撥水性を持たせたガス拡散層（以下「ＧＤＬ」とも記す。）を得た。

【００８７】
次に、５ｃｍ×５ｃｍの大きさとした前記ＧＤＬの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、８０℃で、上記２で調製したカソード用インク（１）を塗布した。繰り返しスプレー塗布することにより、燃料電池用触媒（２）およびカーボンブラックの総量が単位面積あたり５ｍｇ／ｃｍ^{2}であるカソード触媒層（１）を有する電極を作製した。

【００８８】
２－４．膜電極接合体（以下「ＭＥＡ」とも記す。）の作製；
電解質膜として、Ｎａｆｉｏｎ膜Ｎ－１１７（ＤｕＰｏｎｔ社製）を用いた。カソードとして、上記３で作製したＧＤＬの表面にカソード触媒層（１）を有する電極を用いた。アノードとして、参考例１で作製したＧＤＬの表面にアノード触媒層（１）を有する電極を用いた。

【００８９】
前記カソード及び前記アノードの間に前記電解質膜を配置したＭＥＡ（１）を以下のように作製した。

【００９０】

まず、前記電解質膜を、３％過酸化水素水中、８０℃で１時間加熱し、その後、純水中、８０℃で１時間加熱した。続いて、１Ｍ硫酸水溶液中、８０℃で１時間加熱し、その後、純水中、８０℃で１時間加熱した。

【００９１】

このようにして水分を取り除いた前記電解質膜を前記カソードおよび前記アノードで挟み、カソード触媒層（１）およびアノード触媒層（１）が前記電解質膜に密着するようにホットプレス機を用いて、１４０℃、３ＭＰａで６分間熱圧着して、ＭＥＡ（１）を作製した。

【００９２】

２－５．単セルの作製；

上記４で作製したＭＥＡ（１）を、２つシール材（ガスケット）、２つのガス流路付きセパレーター、２つの集電板およびで２つのラバーヒータで挟んでボルトで固定し、所定の面圧（４Ｎ）になるように締め付けて、固体高分子型燃料電池の単セル（１）（２５ｃｍ^2）を作製した。

【００９３】

＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞

ＭＥＡ（１）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－０．２７であった。

【００９４】

［実施例２］

燃料電池用触媒（１）０．３５ｇを１Ｎ硫酸３５０ｍＬ中に加えて、溶液の温度を６０℃に保ちながら１４４時間攪拌した以外は実施例１の「１．燃料電池用触媒の調製」と同様の操作を行い、燃料電池用触媒（３）を調製した。

【００９５】

燃料電池用触媒（３）の金属溶解量を表１に示す。

【００９６】

次いで、燃料電池用触媒（２）の代わりに燃料電池用触媒（３）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、固体高分子型燃料電池の単セル（以下「単セル（２）」と記す。）を作成した。なお、単セル（２）に用いられたＭＥＡを、以下では「ＭＥＡ（２）」と記す。

【００９７】

＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞

ＭＥＡ（２）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－０．５０であった。

【００９８】

［実施例３］

１．燃料電池用触媒の調製；

酸化チタン（TiO_2）４ｇ（５０ｍｍｏｌ）、カーボンブラック（キャボット社製、ＸＣ－７２）１．５ｇ（１２５ｍｍｏｌ）および酸化ランタン（La_2O_3）０．１６ｇ（０．５ｍｍｏｌ）を充分に混合した。この混合物を、１７００℃で３時間、窒素雰囲気中で加熱することにより、チタンおよびランタンの炭窒化物（２）２．７ｇを得た。得られた炭窒化物（２）は、焼結体であったため乳鉢で粉砕した。

【００９９】

こうして得られた粉末状の炭窒化物（２）１．０ｇを、１容量％の酸素ガスおよび１容量％の水素ガスを含む窒素ガスを流しながら、管状炉で、９００℃で４時間加熱することにより、チタンおよびランタンの炭窒酸化物（２）１．１８ｇが得られた。

【０１００】

このチタンおよびランタンの炭窒酸化物（２）を実施例１の１と同様にして解砕して、燃料電池用触媒（４）を得た。

【０１０１】

次に、燃料電池用触媒（４）０．３５ｇを１Ｎ硫酸３５０ｍＬ中に加えて、溶液の温度を３０℃に保ちながら１４４時間攪拌した。その後、吸引ろ過によってろ別分離し、蒸留

水で洗浄し、次いで、６０℃で３時間真空乾燥して、燃料電池用触媒（５）を得た。
【０１０２】
燃料電池用触媒（５）の金属溶解量を表１に示す。
【０１０３】
次いで、燃料電池用触媒（２）の代わりに燃料電池用触媒（５）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、固体高分子型燃料電池の単セル（以下「単セル（３）」と記す。）を作成した。なお、単セル（３）に用いられたＭＥＡを、以下では「ＭＥＡ（３）」と記す。
【０１０４】
＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞
ＭＥＡ（３）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－０．８４であった。
【０１０５】
［実施例４］
１．燃料電池用触媒の調製
燃料電池用触媒（４）０．３５ｇを１Ｎ硫酸３５０ｍＬ中に加えて、溶液の温度を６０℃に保ちながら１４４時間攪拌した以外は、実施例３の「１．燃料電池用触媒の調製」と同様の操作を行い、燃料電池用触媒（６）を調製した。
【０１０６】
燃料電池用触媒（６）の金属溶解量を表１に示す。
【０１０７】
次いで、燃料電池用触媒（２）の代わりに燃料電池用触媒（６）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、固体高分子型燃料電池の単セル（以下「単セル（４）」と記す。）を作成した。なお、単セル（４）に用いられたＭＥＡを、以下では「ＭＥＡ（４）」と記す。
【０１０８】
＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞
ＭＥＡ（４）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－０．４４であった。
【０１０９】
［比較例１］
燃料電池用触媒（２）の代わりに燃料電池用触媒（１）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、固体高分子型燃料電池の単セル（以下「単セル（５）」と記す。）を作成した。なお、単セル（５）に用いられたＭＥＡを、以下では「ＭＥＡ（５）」と記す。
【０１１０】
＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞
ＭＥＡ（５）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－１．６であった。
【０１１１】
［比較例２］
燃料電池用触媒（２）の代わりに燃料電池用触媒（４）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、固体高分子型燃料電池の単セル（以下「単セル（６）」と記す。）を作成した。なお、単セル（６）に用いられたＭＥＡを、以下では「ＭＥＡ（６）」と記す。
【０１１２】
＜発電特性の評価（触媒能の測定）＞
ＭＥＡ（６）における測定数－最大出力密度の近似式の傾きは、－１．９であった。
【０１１３】

【表１】

表１．仕込んだ金属炭窒酸化物量に対する金属溶解量

	金属溶解量／仕込量（０．３５ｇ）＊１００　(%)			
	Ｎｂ	Ｆｅ	Ｔｉ	Ｌａ
触媒（２）	０．０７	０．８５	—	—
触媒（３）	０．１４	０．８７	—	—
触媒（５）	—	—	９．０	０．６６
触媒（６）	—	—	９．７	０．７５

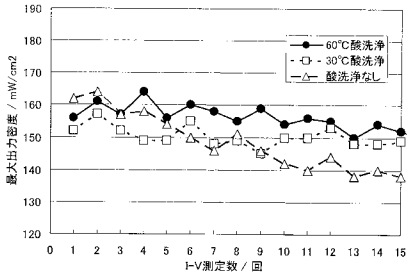
【０１１４】

【表２】

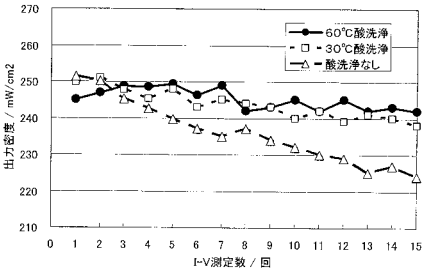
表２．測定数－最大出力密度の近似式の傾き

	傾き
触媒（１）	－１．６
触媒（２）	－０．２７
触媒（３）	－０．５
触媒（４）	－１．９
触媒（５）	－０．８４
触媒（６）	－０．４４

【図１】


60℃酸洗浄
30℃酸洗浄
酸洗浄なし
最大出力密度 / mW/cm2
I-V測定数 / 回

【図２】


60℃酸洗浄
30℃酸洗浄
酸洗浄なし
出力密度 / mW/cm2
I-V測定数 / 回

フロントページの続き

早期審査対象出願

(56)参考文献 国際公開第２００９／１０７５１８（WO，Ａ１）
特開２００９－２２６３１１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－６７５０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２３１１９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/88
H01M 4/90