

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5283499号
(P5283499)

(45) 発行日 平成25年9月4日 (2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年6月7日 (2013.6.7)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M
BO 1 J 23/89 (2006.01)	BO 1 J 23/89 M
BO 1 J 23/42 (2006.01)	BO 1 J 23/42 M

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-509870 (P2008-509870)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/057628
 (87) 国際公開番号 W02007/116924
 (87) 国際公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
 審査請求日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-92319 (P2006-92319)
 (32) 優先日 平成18年3月29日 (2006.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000104607
 株式会社キャタラー
 静岡県掛川市千浜 7800
 (73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100101904
 弁理士 島村 直己
 (72) 発明者 田端 寿晴
 静岡県掛川市千浜 7800 番地 株式会社
 キャタラー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用導電性カーボン担体、燃料電池用電極触媒、及びこれを備えた固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも表層がグラファイト化された導電性カーボン担体と触媒活物質とを含む燃料電池用電極触媒であって、該グラファイト化導電性カーボン粒子は、X線回折法で測定した結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が4.5～15 nmであり、前記触媒活性物質が白金及び／又は白金合金を含み、カーボン質量に対する白金質量が1.5～2.4の範囲であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 2】

前記 L_a が9.6～15 nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 3】

前記白金合金が、Fe、Ni、Co、Ir、Rh、Pd、Cr、Mnからなる群から選択される1種以上の金属と白金からなるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 4】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、前記カソード及び／又はアノードの電極触媒として請求項 1～3 の何れかに記載の燃料電池用電極触媒を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】

少なくとも表層がグラファイト化され、X線回折法で測定した結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が4.5～15 nmである導電性カーボン担体と、白金及び／又は白金合金を含みかつカーボン質量に対する白金質量が1.5～2.4の範囲である触媒活性物質とから燃料電池用電極触媒を製造し、該燃料電池用電極触媒を用いて燃料電池を製造することを特徴とする燃料電池の耐久性の改善方法。

【請求項6】

前記 L_a が9.6～15 nmであることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記白金合金が、Fe、Ni、Co、Ir、Rh、Pd、Cr、Mnからなる群から選択される1種以上の金属と白金からなるものであることを特徴とする請求項5又は6に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性に優れた燃料電池用導電性カーボン担体、該導電性カーボン担体を含む燃料電池用電極触媒、及びこれを備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。しかし、固体高分子型燃料電池は作動温度が比較的低温でその排熱が補機動力などに有効利用しにくいと、その実用化のためにはアノード反応ガス（純水素等）の利用率及びカソード反応ガス（空気等）の利用率の高い作動条件下において、高い発電効率及び高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

20

固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂（電解質）とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。このように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e^- ）の授受が同時におこなうことができる三相界面でのみ進行する。

このような機能を有する電極としては、固体高分子電解質とカーボン粒子および触媒物質とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極があり、例えばこの電極は、触媒物質の担持されたカーボン粒子と固体高分子電解質とが混ざり合っておりこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔が形成された多孔性の電極であって、触媒の担体であるカーボンが電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔が、酸素または水素および生成物である水の供給排出チャンネルを形成するものである。そして電極内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e^- ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場が提供されている。

30

このように、固体高分子型燃料電池においては、従来より、金属触媒又は金属担持触媒（例えば、比表面積の大きなカーボンブラック担体に白金等の金属触媒を担持した金属担持カーボン等）等の触媒を高分子電解質膜と同種或いは異種の含フッ素イオン交換樹脂で被覆して触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化を図るとともに、触媒金属である白金等の高価な貴金属の利用効率の向上が図られている。

40

従来は、カソードおよびアノードとも、触媒活性物質である白金または白金合金等の触媒金属微粒子をカーボンブラック等の比表面積の大きい導電性カーボン担体に高分散担持させた電極触媒が用いられている。触媒金属の微粒子を高分散担持することで電極反応面積を大きくし、触媒活性を高めたものである。

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、カソードに過電圧が生じ、これによりカソードが約1.2 Vの貴電位環境となった場合、カーボン担体が

50

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。

そこで、熱処理された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考えられた。一般的にカーボン粉末は、1,000℃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。

ところで、グラファイトは、炭素から成る六方晶物質であり、高度に発達した炭素縮合環平面が重なった層状物質である結晶子であり、層毎の面内は強い共有結合（ sp^2 結合）で炭素間が繋がっているが、層と層の間（面間）は弱いファンデルワールス力で結合している。この炭素縮合環の端面が配向した面は端面（エッジ面）、炭素縮合環平面が配向した面はベール面と呼ばれている。

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、グラファイト構造を有する担体を用いた電極触媒は、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。

また、グラファイトは層構造が発達しているため触媒金属を担持させづらく、担持させた触媒金属も剥離しやすい。このため、使用の経過によって触媒成分が剥離したり、触媒性能が低下する場合がある。加えて、従来の方法では触媒金属間隔が狭く、触媒金属のシタリングにより粒子が成長しやすい。

そこで、特開2005-216772号公報の発明者らは、グラファイト化カーボンに存在するベール面とエッジ面とは異なる特性を有すること、具体的にはベール面はエネルギー的に安定しているがエッジ面はエネルギー的に不安定で活性化しており、触媒金属がよりエッジ面に担持されやすいため、エッジ面の数を増やすことで担体の有効表面積を増大させ、かつ触媒金属利用率を向上させることができること、これによって単位セル面積あたりの発電量が増えるので、セルを小型化することができ、あるいは使用触媒量ないしは貴金属量を低減させ、コストの低減に貢献できることを見出したとしている。

このように、触媒を担持する担体をグラファイト化（黒鉛化）することにより、担体触媒の耐久性を良好とする技術が知られている。さらに、担体としては、電極触媒層の撥水性および耐食性に優れることから、 $[002]$ 面の平均格子面間隔 d_{002} 、結晶子の厚さ方向の大きさ $L_c(002)$ 、および、比表面積を特定の範囲に規定したカーボン粒子が報告されている。例えば、特開2001-357857号公報には、酸素の還元反応に対して活性が高く、撥水性、耐食性に優れるカソードと、該カソードを有することにより出力特性と駆動安定性に優れた固体高分子型燃料電池を得ることを目的として、平均格子面間隔 d_{002} が $0.340 \sim 0.362 \text{ nm}$ 、結晶子の大きさ L_c が $0.6 \sim 4 \text{ nm}$ 、かつ比表面積が $260 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボン担体に、白金又は白金合金が担持された電極触媒が開示されている。

【発明の開示】

【0003】

しかしながら、単に結晶子の L_c 方向を規定しただけのグラファイト化を進めても、結晶子の6員環方向の成長が少なければ、エッジ部（端部）が多く残り、該エッジ部を起点として、官能基付着による親水化及びカーボンの腐食の発生等の導電性カーボン担体の劣化が始まる。このため、燃料電池の長期運転に支障をきたすという問題があった。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、結晶子の厚さ方向の大きさ $L_c(002)$ 、および、比表面積、だけを規定しただけでは問題が解決に至らないことを克服するものである。よって、本発明は、燃料電池における耐久性を向上し、長時間運転を可能とする。

本発明者らは、結晶子の厚さ方向の大きさ $L_c(002)$ ではなく、結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）に着目し、これをX線回折法で測定した際に、6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が大きくなるにつれて、燃料電池の単位面積当りの電圧低下率も低下することを見出し、6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が所定値以上である導電性カーボン担体、該導電性カーボン担体を用いた電極触媒の発明に至った。

即ち、第1に、本発明は、燃料電池用導電性カーボン担体の発明であり、少なくとも表層がグラファイト化された導電性カーボン担体であって、X線回折法で測定した結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が4.5 nm以上であることを特徴とする。 L_a が4.5 nm未満であると燃料電池としての耐久性が無く、長時間運転後の電圧低下が著しい。 L_a の上限は特に限定されないが、例えば L_a が15 nmを超えると比表面積が低下し易くなる。

第2に、本発明は、上記導電性カーボン担体を含む燃料電池用電極触媒の発明であり、少なくとも表層がグラファイト化された導電性カーボン担体と触媒活物質とを含む燃料電池用電極触媒であって、該グラファイト化導電性カーボン粒子は、X線回折法で測定した結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が4.5 nm以上であることを特徴とする。本発明の燃料電池用電極触媒は、導電性カーボン担体の表層のグラファイトを構成する結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が大きいため、劣化反応の起点となる端部（エッジ部）の割合が小さくなり、これにより、官能基付着による親水化及びカーボンの腐食の発生等の導電性カーボン担体の劣化が大幅に抑制される。

本発明の燃料電池用電極触媒に用いられる触媒活性物質である触媒金属としては、公知の貴金属のみから成るものや、貴金属と他の金属から成る合金も広く用いることが出来る。この中で白金又は白金系合金が好ましく例示される。

前記触媒活性物質として白金及び／又は白金合金を用いる場合は、カーボン質量に対する白金質量が0.075～2.4の範囲であることが好ましく、0.075～2.0の範囲であることがより好ましく、0.1～1.5の範囲であることが更に好ましい。

前記触媒活性物質が白金合金の場合には、Fe、Ni、Co、Ir、Rh、Pd、Cr、Mnからなる群から選択される1種以上の金属と白金からなるものであることが好ましい。又、白金や白金合金以外に添加する金属としては、Ir、Rh、Pdなどが挙げられる。

本発明の燃料電池用導電性カーボンは耐食性を有することが好ましい。

本発明の燃料電池用電極触媒はアノード及びカソードの両極で使用可能であり、アノード及びカソード触媒として用いることにより、電池性能の耐久性を確保する効果を奏する。

第3に、本発明は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、前記カソード及び／又はアノードの電極触媒として上記の燃料電池用電極触媒を備えることを特徴とする。

本発明の燃料電池用電極触媒はアノード及びカソードの両極で使用可能であることは上述の通りである。

本発明の電極触媒を備えることにより、従来のように例えば300時間以上の運転後に、電圧が急激に低下することが無く、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池とすることが可能となる。

本発明の燃料電池用電極触媒は、導電性カーボン担体の表層のグラファイトを構成する結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が4.5 nm以上であるため、劣化反応の起点となる端部（エッジ部）の割合が少なくなり、これにより、官能基付着による親水化及びカーボンの腐食の発生等の導電性カーボン担体の劣化が大幅に抑制される。本発明により、燃料電池の耐久性が向上し、長時間運転が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は、結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）と3000時間耐久後の電圧低下率の関係を示す。

図2は、結晶子の厚さ方向の大きさ（ L_c ）と3000時間耐久後の電圧低下率の関係を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

以下、本発明の燃料電池用電極触媒及びこれを備えた固体高分子型燃料電池の好適な実

10

20

30

40

50

施形態について詳細に説明する。

本発明の燃料電池用電極触媒に含まれる金属触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、金属触媒は、導電性担体に担持されていることが好ましい。この導電性担体の材料は特に限定されないが、例えば、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

また、本発明の燃料電池用電極触媒とともに使用される高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体であることが好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、カソード内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

また、本発明の燃料電池用電極触媒の触媒層の層厚は、通常のカソード電極と同等であればよく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましい。そして、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる含フッ素イオン交換樹脂と同じ樹脂からなっているとしてもよく、異なる樹脂からなっているともよい。

本発明の燃料電池用電極触媒は、予め、導電性担体に金属触媒を担持させたものと高分子電解質を溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。または、触媒担持導電性担体と、高分子電解質とが、溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。ここで用いる溶媒又は分散媒としては、例えばアルコール、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル等が使用できる。そして、塗工液をイオン交換膜又はガス拡散層となるカーボクロス等に塗工することにより触媒層が形成される。また、別途用意した基材に上記塗工液を塗工して塗工層を形成し、これをイオン交換膜上に転写することによってもイオン交換膜上に触媒層が形成できる。

ここで、燃料電池用電極触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、触媒層とイオン交換膜とを接着法やホットプレス法等により接合することが好ましい。また、イオン交換膜上に触媒層を形成した場合には、触媒層のみでカソードを構成してもよいが、更に触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、カソードとしてもよい。

カソードの外側には、通常ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、当該流路にアノードには水素を含むガス、カソードには酸素を含むガスが供給されて固体高分子型燃料電池が構成される。

本発明において、電極触媒の耐久性が向上する理由としては、導電性カーボン担体のグラファイト層を構成する結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（ L_a ）が大きいことが、劣化の起点となる端部（エッジ部）の割合を少なくすることが原因であると考えられる。

【実施例】

【0006】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のカソード及び固体高分子型燃料電池について詳しく説明する。

【実施例1】

比表面積が $760 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 2000°C まで昇温し、8 h 熱処理を行い黒鉛化カーボンを得た。XRDで 42° 近辺にあるピークから L_a 、 26° 近辺にあるピークから L_c を算出した結果、 $L_a = 9.6 \text{ nm}$ 、 $L_c = 5.6 \text{ nm}$ であった。以下、同様な方法で L_a 及び L_c を測定した。

この熱処理で得られた黒鉛化カーボン粉末 0.4 g に純水 0.5 L を加え分散させた。この分散液に、白金 0.6 g を含むヘキサヒドロキソ白金硝酸溶液を滴下し、十分にカー

10

20

30

40

50

ボンとなじませた。これに0.01Nアンモニアを添加してPHを約9とし、その後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム0.5gを純水中に溶解させた分散液を滴下した。この分散液をろ過洗浄して得られた粉末を80℃で48時間乾燥させた。得られたPt触媒をXRDで測定したところPt平均粒径は4.2nmであった。ここで、Pt/C=1.5である。

得られた触媒を膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[実施例2]

比表面積が760m²/gのカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中、昇温速度20℃/minで1400℃まで昇温し、4h熱処理を行い黒鉛化カーボンを得た。XRDで測定した結果La=4.9nm、Lc=1.4nmであった。

得られた黒鉛化カーボン粉末を実施例1と同様の触媒調整法でPt触媒を調製した。得られたPt触媒をXRDで測定したところPt平均粒径は3.4nmであった。ここで、Pt/C=1.5である。

得られた触媒を膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[実施例3]

比表面積が1200m²/gのカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中、昇温速度20℃/minで1700℃まで昇温し、6h熱処理を行い黒鉛化カーボンを得た。XRDで測定した結果La=7.3nm、Lc=3.4nmであった。

得られた黒鉛化カーボン粉末を実施例1と同様の触媒調整法でPt触媒を調製した。得られたPt触媒をXRDで測定したところPt平均粒径は3.2nmであった。ここで、Pt/C=1.5である。

得られた触媒を膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[実施例4：PtCo触媒調整法]

実施例1と同様な方法で得られた黒鉛化カーボン粉末3.9gを純水0.5Lに加え分散させた。この分散液に、白金5.89gを含むヘキサヒドロキソ白金硝酸溶液、コバルト0.3gを含む硝酸コバルト水溶液の順にそれぞれ滴下し、十分にカーボンとなじませた。これに0.01Nアンモニア約5mLを添加してPHを約9とし、それぞれ水酸化物を形成させたカーボン上に析出させた。この分散液を繰返しろ過洗浄して得られた粉末を100℃で10時間乾燥させた。次に水素ガス中で500℃、2h保持して還元処理した後、窒素ガス中で900℃、2h保持して合金化した。さらにこの触媒粉末を1N塩酸0.5L中で攪拌して未合金コバルト約40wt%を酸洗浄除去した後、純水で繰返し洗浄した。

得られたPt触媒をXRDにて測定したところ、Ptのピークのみ観察され、39°付近のPt(111)面のピークシフトから不規則配列合金の形成を確認した。

さらにPt(111)面のピーク位置と半価幅から平均粒径を算出したところ5.6nmであった。ここで、Pt/C=1.5である。

[参考例5]

実施例1で用いた黒鉛化カーボン粉末を用いて触媒を調整した。

黒鉛化カーボン粉末0.92gに純水0.5Lを加え分散させた。この分散液に、白金0.08gを含むヘキサヒドロキソ白金硝酸溶液を滴下し、十分にカーボンとなじませた。これに0.01Nアンモニアを添加してPHを約9とし、その後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム0.5gを純水中に溶解させた分散液を滴下した。この分散液をろ過洗浄して得られた粉末を80℃で48時間乾燥させた。

得られたPt触媒をXRDで測定したところPt平均粒径は2.3nmであった。得られた触媒膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[参考例6]

実施例 1 で用いた黒鉛化カーボン粉末を用いて触媒を調整した。

黒鉛化カーボン粉末 0.9 g に純水 0.5 L を加え分散させた。この分散液に、白金 0.1 g を含むヘキサヒドロキノ白金硝酸溶液を滴下し、十分にカーボンとなじませた。これに 0.01 N アンモニアを添加して PH を約 9 とし、その後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム 0.5 g を純水中に溶解させた分散液を滴下した。この分散液をろ過洗浄して得られた粉末を 80 °C で 48 時間乾燥させた。

得られた Pt 触媒を XRD で測定したところ Pt 平均粒径は 2.6 nm であった。得られた触媒膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[実施例 7]

10

実施例 1 で用いた黒鉛化カーボン粉末を用いて触媒を調整した。黒鉛化カーボン粉末 0.32 g に純水 0.5 L を加え分散させた。この分散液に、白金 0.68 g を含むヘキサヒドロキノ白金硝酸溶液を滴下し、十分にカーボンとなじませた。これに 0.01 N アンモニアを添加して PH を約 9 とし、その後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム 0.5 g を純水中に溶解させた分散液を滴下した。この分散液をろ過洗浄して得られた粉末を 80 °C で 48 時間乾燥させた。

得られた Pt 触媒を XRD で測定したところ Pt 平均粒径は 4.8 nm であった。得られた触媒膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[実施例 8]

20

実施例 1 で用いた黒鉛化カーボン粉末を用いて触媒を調整した。

黒鉛化カーボン粉末 0.3 g に純水 0.5 L を加え分散させた。この分散液に、白金 0.7 g を含むヘキサヒドロキノ白金硝酸溶液を滴下し、十分にカーボンとなじませた。これに 0.01 N アンモニアを添加して PH を約 9 とし、その後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム 0.5 g を純水中に溶解させた分散液を滴下した。この分散液をろ過洗浄して得られた粉末を 80 °C で 48 時間乾燥させた。

得られた Pt 触媒を XRD で測定したところ Pt 平均粒径は 5.1 nm であった。得られた触媒膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[参考例 9]

30

黒鉛化カーボン粉末 0.95 g、白金 0.05 g とした以外は実施例 1 と同様に行なった。

[参考例 10]

黒鉛化カーボン粉末 0.28 g、白金 0.72 g とした以外は実施例 1 と同様に行なった。

[参考例 11]

白金／黒鉛化カーボン粉末 = 4.0 とした以外は実施例 1 と同様に行なった。

[参考例 12]

白金／黒鉛化カーボン粉末 = 4.5 とした以外は実施例 1 と同様に行なった。

[比較例 1]

40

比表面積が $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1300°C まで昇温し、6 h 熱処理を行い黒鉛化カーボンを得た。XRD で測定した結果 $L_a = 3.3 \text{ nm}$ 、 $L_c = 2.3 \text{ nm}$ であった。

得られた黒鉛化カーボン粉末を実施例 1 と同様の触媒調整法で Pt 触媒を調製した。得られた Pt 触媒を XRD で測定したところ Pt 平均粒径は 2.1 nm であった。ここで、 $Pt/C = 1.5$ である。

得られた触媒を膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

[比較例 2]

熱処理を行わなかったカーボンブラックをそのまま担体に用い触媒を調製した。用いた

50

単体の比表面積は $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $L a = 4.0 \text{ nm}$ 、 $L c = 0.8 \text{ nm}$ であった。

触媒は実施例 1 と同様の方法で Pt 触媒を調製した。得られた Pt 触媒を XRD で測定したところ Pt 平均粒径は 2.3 nm であった。

得られた触媒を膜化した後、電解質層、アノード膜とで構成される単セルにて耐久性能の評価を行った。

各実施例及び比較例で得られた触媒粉末の物性値を下記表 1 にまとめた。

【表 1】

	La[nm]	Lc[nm]	Pt/C	粒径[nm]
実施例 1	9.6	5.6	1.5	4.2
実施例 2	4.9	1.4	1.5	3.4
実施例 3	7.3	3.4	1.5	3.2
実施例 4	9.6	5.6	1.5	5.6
参考例 5	9.6	5.6	0.08	2.3
参考例 6	9.6	5.6	0.1	2.6
実施例 7	9.6	5.6	2.1	4.8
実施例 8	9.6	5.6	2.4	5.1
参考例 9	9.6	5.6	0.05	1.9
参考例 10	9.6	5.6	2.6	5.3
参考例 11	9.6	5.6	4.0	5.1
参考例 12	9.6	5.6	4.5	5.3
比較例 1	3.3	2.3	1.5	2.1
比較例 2	4.0	0.8	1.5	2.3

〔耐久試験〕

得られた白金担持カーボン触媒粉末を用いて、以下のようにして個体高分子型燃料電池用の単セル電極を形成した。白金担持カーボン触媒粉末を有機溶媒に分散させ、この分散液をテフロン（登録商標）シートへ塗布して触媒層を形成した。電極面積 1 cm^2 当りの Pt 触媒の量は 0.4 mg であった。これらの白金担持カーボン触媒粉末から形成した電極をそれぞれ高分子電解質膜を介してホットプレスにより貼り合わせ、その両側に拡散層を設置して単セル電極を形成した。この単セルのカソード側の電極に、 70°C に加熱したバブラを通過させた加湿空気を $1 \text{ L}/\text{min}$ 、アノード側の電極 85°C に加熱したバブラを通過させた加湿空気を $0.5 \text{ L}/\text{min}$ 、供給し、 0.6 V の定電圧連続運転を 3000 h 行った。

影響は、各時間において I-V 測定を行い、そのときの $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ の電圧で比較した。

〔結果〕

図 1 に、結晶子の 6 員環面（炭素平面）方向の大きさ（ $L a$ ）と 3000 時間耐久後の電圧低下率の関係を示す。図 2 に、結晶子の厚さ方向の大きさ（ $L c$ ）と 3000 時間耐久後の電圧低下率の関係を示す。図 1 及び図 2 中、◆は実施例 1 を示し、■は実施例 2 を示し、▲は実施例 3 を示し、●は実施例 4 を示し、+は参考例 5 を示し、◇は参考例 6 を示し、□は実施例 7 を示し、△は実施例 8 を示し、*は参考例 9 を示し、—は参考例 10 を示し、★は参考例 11 を示し、☆は参考例 12 を示し、○は比較例 1 を示し、×は比較例 2 を示す。

図 1 の結果より、 $L a$ が 4.5 nm 未満である従来の担体（比較例 1 や 2）では電圧低下率が 10% 以上に達するのに対し、 $L a$ が 4.5 nm 以上である本発明の担体（実施例 1～4、7 及び 8、並びに参考例 5、6 及び 9～12）では電圧低下率を 10% 以下に抑えることができた。それに対し、 $L c$ と電圧低下率の間には明確な関係はみられなかった（図 2）。

また触媒活物質として含有させる白金や白金合金の量については、実施例 4、7 及び 8、並びに参考例 5 及び 6 に示すように、カーボン質量に対して $0.075 \sim 2.4$ にすることで、電圧低下率をさらに抑制することができた。

なお、本発明で用いたXRD測定方法は以下の通りである。

- ・ 装置：RINT-2500（リガク）
- ・ ターゲット：Cu
- ・ 出力：40kV、40mA
- ・ 42°近辺にあるピークの位置（角度）と半価幅からLaを算出
- ・ 26°近辺にあるピークの位置（角度）と半価幅からLcを算出

【産業上の利用可能性】

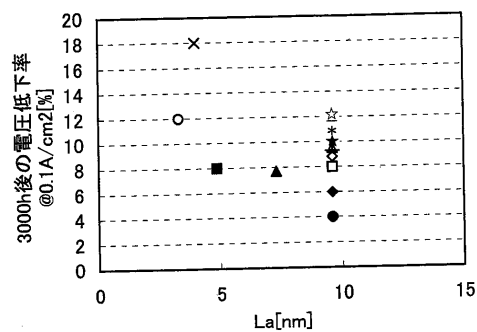
【0007】

本発明によれば、導電性カーボン担体の表層のグラファイトを構成する結晶子の6員環面（炭素平面）方向の大きさ（La）大きくすることで、導電性カーボン担体の劣化が大幅に抑制される。本発明により、燃料電池の耐久性が向上し、長時間運転が可能となった。これにより、本発明は、燃料電池の実用化と普及に貢献する。

10

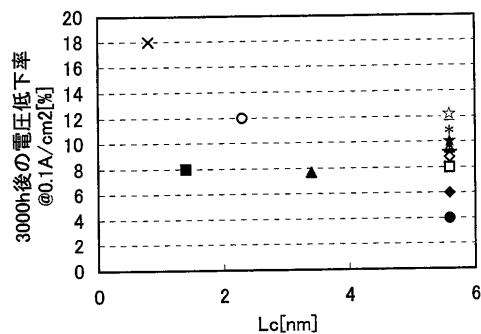
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

- (72)発明者 寺田 智明
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 永田 貴寛
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 榎本 晋
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 堀内 洋輔
静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 高橋 宏明
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 河村 哲雄
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 河合 秀保
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 原 賢一

- (56)参考文献 特開2006-008472 (JP, A)
特開2005-216772 (JP, A)
特開2005-129457 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86-4/96, 8/10
B01J 23/42, 23/89