

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-19332

(P2005-19332A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl.⁷

HO 1 M 4/86
 BO 1 J 23/42
 BO 1 J 23/745
 HO 1 M 4/90
 HO 1 M 4/92

F I

HO 1 M 4/86
 BO 1 J 23/42
 HO 1 M 4/90
 HO 1 M 4/92
 HO 1 M 8/10

テーマコード (参考)

4 G O 6 9
 5 H O 1 8
 5 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-185737 (P2003-185737)

(22) 出願日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)

(71) 出願人 502071001

尾崎 純一

群馬県桐生市相生町1丁目378-11

(71) 出願人 591056422

大谷 朝男

群馬県桐生市菱町五丁目642-5

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

(72) 発明者 尾崎 純一

群馬県桐生市相生町1丁目378-11

(72) 発明者 大谷 朝男

群馬県桐生市菱町5-642-5

最終頁に続く

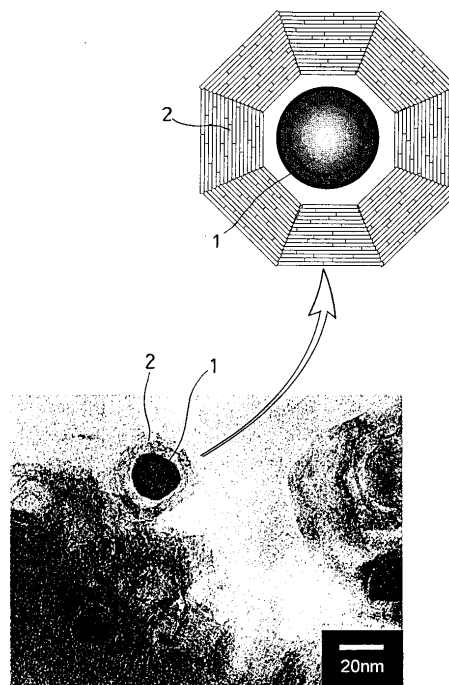
(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極触媒、それを用いた燃料電池および電極

(57) 【要約】

【課題】 低廉価材料を用いて白金などの高価な貴金属触媒の触媒能を向上させて、より高活性な触媒とし、貴金属触媒使用量を低減できる燃料電池用電極触媒、その高活性電極触媒を用いた燃料電池、その高活性電極触媒を用いた膜電極結合体および、その高活性電極触媒を用いたガス拡散電極の提供。

【解決手段】 難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている燃料電池用電極触媒、あるいは前記触媒と、カーボンブラックに貴金属粒子が担持されている触媒とが混合されている燃料電池用電極触媒、あるいは前記触媒と、カーボンブラックが混合されている燃料電池用電極触媒を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 2】

難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項 1 記載の触媒と、カーボンブラックに貴金属粒子が担持されている触媒とが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 3】

難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項 1 記載の触媒と、カーボンブラックが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒。 10

【請求項 4】

前記貴金属粒子が、白金あるいは白金族金属から選択されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 5】

前記乱層構造は、難黒鉛化性炭素を生成する原材料に金属化合物を添加混合後、熱処理による炭素化により得られるものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 6】

前記乱層構造は、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒。 20

【請求項 7】

前記難黒鉛化性炭素を生成する原材料が、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂あるいはフェノール樹脂を含む熱硬化性樹脂、褐炭、セルロース、ポリ塩化ビニリデン及びリグニンからなる材料群から選択されることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 8】

前記金属化合物は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池用電極触媒。 30

【請求項 9】

前記金属化合物の難黒鉛化性炭素に対する添加量が、当該金属化合物に含まれる金属成分基準で 0.5 ～ 15 質量%の範囲にあることを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 10】

前記金属化合物は、硝酸塩、塩化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトナト錯体、メタロセンおよびその誘導体のいずれかの形態であることを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒を用いたことを特徴とする燃料電池。 40

【請求項 12】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物から触媒層が形成されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 13】

燃料電池の空気極側に請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物からなる触媒層を適用したことを特徴とする請求項 12 記載の燃料電池。

【請求項 14】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層が固体高分子電解質膜の少なくとも片方の面に層状に形成されていることを特徴とする膜電極結合体。

【請求項 1 5】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層がガス拡散層上に形成されていることを特徴とするガス拡散電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特殊構造を持つ炭素系材料を使用して白金等の貴金属触媒能を向上させた、燃料電池用高活性電極触媒およびそれを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子形燃料電池は、周知のごとく電池モジュール内に組み込まれるセルがシート状の固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜を挟みこむようにして対向配置されるアノード（燃料極）およびカソード（酸化剤極）とから構成されている。

【0003】

図 9 は、従来の固体高分子型燃料電池の単セルの基本構成を示す分解断面図である。シート状の固体高分子電解質膜 1 の両側の主面にそれぞれカーボンブラック粒子に貴金属粒子〔主として白金（Pt）あるいは白金族金属（Ru、Rh、Pd、Os、Ir）〕を担持した空気極側電極触媒層 2 および燃料極側電極触媒層 3 をホットプレスにより密着して接合して単セル（膜 / 電極接合体）が構成される。触媒層 2 および触媒層 3 と対向して、それぞれカーボンペーパー、カーボン織布などにカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の混合物を塗布した構造を持つ空気極側ガス拡散層 4 および燃料極側ガス拡散層 5 が配置される。これによりそれぞれ空気極 6 および燃料極 7 が構成される。これらのガス拡散層 4 およびガス拡散層 5 は、それぞれ酸化剤ガス（例えば空気）および天然ガス、都市ガス、メタノール、LPG、ブタンなどの炭化水素系燃料などの燃料ガスの供給・排出を行うと同時に、集電体としての機能を有し電流を外部に伝える働きをする。そして、単セルに面して反応ガス流通用のガス流路 8 を備え、相対する主面に冷却水流通用の冷却水流路 9 を備えた導電性でかつガス不透過性の材料よりなる一組のセパレータ 10 により挟持して単セル 11 が構成される。

【0004】

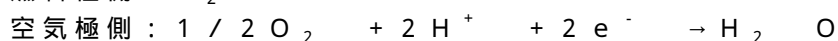
上記固体高分子電解質膜 1 としては、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜をカチオン伝導性膜としたもの、フロロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフロライドの混合膜、フロロカーボンマトリックスにトリフロロエチレンをグラフト化したもの、及びパーフルオロスルホン酸樹脂（例えば、デュポン社製、商品名ナフィオン膜）を代表とするフッ素系イオン交換樹脂膜が用いられている。これらの固体高分子電解質膜 1 は分子中にプロトン交換基を有しており、含水量を飽和させると比抵抗が常温で $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、プロトン伝導性電解質として機能する。

【0005】

そして上記電極 6、7 のそれぞれに反応ガスが供給されると、両電極に備えられた白金系の貴金属を担持した触媒層 2、3 と固体高分子電解質膜 1 との境界に気相（反応ガス）、液相（固体高分子電解質膜）、固相（両電極が持つ触媒）の三相界面が形成され、電気化学反応を生じさせることで直流電力を発生する。

【0006】

上記電気化学反応において、



の反応が起こり、燃料極 7 側で生成された H^+ イオンは固体高分子電解質膜 1 中を空気

10

20

30

40

50

極 6 側に向かって移動し、 e^- （電子）は外部の負荷を通過して空気極 6 側に移動する。一方、空気極 6 側では酸化剤ガスに含まれる酸素と、燃料極 7 側から移動してきた H^+ イオンおよび e^- とが反応して水が生成される。かくして、固体高分子形燃料電池は、水素と酸素から直流電流を発生し、水を生成することになる。

【0007】

上記従来の固体高分子形燃料電池においては、電極として白金あるいは白金系合金触媒（Pt-Fe、Pt-Cr、Pt-Ru など）などの高価な貴金属触媒が使用されており、使用量もセルあたり 1 mg/cm^2 程度と比較的多いため、電池モジュールに占める電極触媒コストが高くなる。従って、貴金属触媒の使用量を低減させることが、実用化にとって主要技術課題となっている。

10

【0008】

このような課題を解決するため、種々の貴金属触媒量低減化が検討されており、その一つとして、貴金属触媒を高比表面積カーボンブラック上に数 nm の粒径で高分散させたものを用いることにより電極を形成する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、触媒のシンタリングあるいは溶出による触媒性能の低下が問題となり、またこのような方法を使用しても $0.5 \sim 1\text{ mg/cm}^2$ 程度の貴金属触媒が必要となるため依然として高コストを解決するには至らないという問題がある。

【0009】

さらに、白金代替触媒として、キレート構造を有する有機金属化合物あるいは PYROCHLOR 形構造の金属酸化物を使用する検討もなされている（特許文献 1 参照）が、こ

20

【0010】

本発明者らは先に、難黒鉛化性炭素を生成する原料にフェロセンのような鉄族化合物を添加して炭素化することにより得られる、ナノオーダーの鉄などの金属粒子の周りにオニオン状に積層発達したグラファイト類似構造を有する相（以下カーボンナノオニオン相と称す）には高い酸素還元能力があることを見出し、このカーボンナノオニオン相を有する炭素材料を燃料電池用電極触媒とする提案を行った（特許文献 2 参照）。

【0011】

【特許文献 1】

特公平 2 - 30141 号公報

30

【特許文献 2】

特願 2002 - 050381 号

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかし前記炭素材料を用いた燃料電池用電極触媒は、カーボンブラック上に貴金属触媒を担持した従来の燃料電池用電極触媒と比較して触媒活性が低く、貴金属触媒量低減化を達成できないという問題があった。

【0013】

そこで、本発明の第 1 の目的は、従来の問題を解決し、低廉価材料を用いて白金などの高価な貴金属触媒の触媒能を向上させて、より高活性な触媒とし、貴金属触媒使用量を低減

40

できる燃料電池用電極触媒を提供することであり、また、本発明の第 2 の目的は、その高活性電極触媒を用いた燃料電池を提供することであり、

また、本発明の第 3 の目的は、その高活性電極触媒を用いた触媒層と固体高分子電解質膜とを積層した膜電極結合体を提供することであり、

さらに、本発明の第 4 の目的は、その高活性電極触媒を用いた触媒層とガス拡散層とを積層したガス拡散電極を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究した結果、前記カーボンナノオニオ

50

ン相を有する炭素材料に白金などの貴金属触媒を担持することにより両者の相乗効果により白金などの貴金属触媒の活性が高められ、目的を達成できることを見出し、本発明を成すに到った。

【0015】

課題を解決するための本発明の請求項1は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒である。

【0016】

本発明の燃料電池用電極触媒は、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されているため、乱層構造により発現する酸素還元能が貴金属の触媒能を活性化し、両者の相乗効果により、より高活性な電極触媒とすることができるので、貴金属触媒使用量を低減できる。

10

【0017】

本発明の請求項2は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項1記載の触媒と、カーボンブラックに貴金属粒子が担持されている触媒とが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒である。

【0018】

本発明の燃料電池用電極触媒は、請求項1記載の触媒と、カーボンブラックに貴金属粒子を担持した従来の触媒とが混合されて構成されているものであり、カーボンブラックが水を保持する能力があるので、触媒層の排水性が高くなるとともに、反応ガスの拡散がよくなり、さらに固体高分子電解質および固体高分子電解質膜が湿潤してイオン伝導性も向上するので、より高活性かつ耐久性の高い触媒層を提供できる。

20

【0019】

本発明の請求項3は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項1記載の触媒と、カーボンブラックが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒である。

【0020】

本発明の燃料電池用電極触媒は、請求項1記載の触媒と、カーボンブラックとが混合されて構成されているものであり、カーボンブラックが水を保持する能力があるので排水が高くなるとともに、反応ガスの拡散がよくなるので、固体高分子電解質膜の湿潤性およびイオン伝導性も向上し、高活性かつ排水性の高い触媒層を提供できる。

30

【0021】

本発明の請求項4は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記貴金属粒子が、白金あるいは白金族金属から選択されることを特徴とする。

【0022】

白金あるいは白金族金属は高活性が得られる上、入手も容易であり、高い発電特性を得ることができる。

【0023】

本発明の請求項5は、請求項1から請求項4のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記乱層構造は、難黒鉛化性炭素を生成する原材料に金属化合物を添加混合後、熱処理による炭素化により得られるものであることを特徴とする。

40

【0024】

前記乱層構造が、難黒鉛化性炭素を生成する原材料に、金属化合物を添加混合後、熱処理して炭素化することにより得られるため、構造の一部に前記乱層構造を有する炭素材料を容易に製造できるとともに、炭素化過程を、例えば、原材料の種類、反応雰囲気、処理温度などの条件選択により炭化の状態を制御することにより望み通りの触媒機能（酸素還元能力）を備える炭素材料が得られる。

【0025】

本発明の請求項6は、請求項1から請求項5のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒にお

50

いて、前記乱層構造は、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造であることを特徴とする。

【0026】

前記乱層構造が、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造であると触媒として性能のより優れたものが得られる。

【0027】

本発明の請求項7は、請求項1から請求項6のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記難黒鉛化性炭素を生成する原材料が、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂あるいはフェノール樹脂を含む熱硬化性樹脂、褐炭、セルロース、ポリ塩化ビニリデン及びビリゲニンからなる材料群から選択されることを特徴とする。

10

【0028】

前記材料から適宜選択することでコストの削減を図ることができる。

【0029】

本発明の請求項8は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンの少なくとも一つを含むことを特徴とする。

【0030】

鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンは入手し易く、安価である上、製造条件に適した金属を選択することにより、これらの金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造を容易に得ることができ、触媒として高活性のより優れたものが得られる。

20

【0031】

本発明の請求項9は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物の難黒鉛化性炭素に対する添加量が、当該金属化合物に含まれる金属成分基準で0.5～15質量%の範囲にあることを特徴とする。

【0032】

前記範囲にあると、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造を容易に得ることができ、触媒として高活性のより優れたものが得られる上、金属化合物の添加量を前記範囲内で適宜変えることで所望とする触媒活性を備えた電極触媒を作ることができる。

前記範囲の上限値を超えると、難黒鉛化性炭素を生成する原材料（例えば、ポリマーなど）に金属化合物が溶解しなかったり、褐炭などの場合のように金属化合物が溶解しても黒鉛化が進み黒鉛構造が増加する恐れがあり、一方、前記範囲の下限値未満であると、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造を得ることができない恐れがある。

30

【0033】

本発明の請求項10は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物は、硝酸塩、塩化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトナト錯体、メタロセンおよびその誘導体のいずれかの形態であることを特徴とする。

【0034】

これらの金属化合物は、入手し易く、これらの金属化合物の中から製造条件およびコストに適合した金属化合物を選択することができる。

40

【0035】

本発明の請求項11は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒を用いたことを特徴とする燃料電池である。

【0036】

高出力かつ低コストの電池モジュールを提供できる。

【0037】

本発明の請求項12は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物から触媒層が形成されていることを特徴とする燃料電池である。

50

【 0 0 3 8 】

単に固体高分子電解質膜の表面に触媒層を配置した燃料電池よりも、触媒層の厚み方向にも固体高分子電解質のネットワークを発達させた構造の触媒層とすることにより、反応サイトとして機能する三相界面の数を大幅に増加でき、高い電極活性が得られる。

【 0 0 3 9 】

本発明の請求項 1 3 は、請求項 1 2 記載の燃料電池において、燃料電池の空気極側に請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物からなる触媒層を適用したことを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

空気極側でより高い酸素還元能力が発現され、発電性能を向上できる。

10

【 0 0 4 1 】

本発明の請求項 1 4 は、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層が固体高分子電解質膜の少なくとも片方の面に層状に形成されていることを特徴とする膜電極結合体である。

【 0 0 4 2 】

本発明の膜電極結合体は構成が簡単で、取り扱い易く、高出力かつ低コストの電池モジュールの製造に使用することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の請求項 1 5 は、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層がガス拡散層上に形成されていることを特徴とするガス拡散電極である。

20

【 0 0 4 4 】

本発明のガス拡散電極は構成が簡単で、取り扱い易く、高出力かつ低コストの電池モジュールの製造に使用することができる。

【 0 0 4 5 】

【 発明の実施の形態 】

次に本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料（カーボンナノオニオンと称することがある）の調製]

30

日立化成製フラン樹脂に鉄アセチルアセトナト錯体を、鉄基準で 3 質量% になるように添加し、窒素気流中、10 /min で 1000 まで昇温し、1 時間保持することによりカーボンナノオニオンを調製した。

図 1 はカーボンナノオニオンの炭化状態を透過型電子顕微鏡で観察した一部の TEM 像であり、ナノオーダー（nm）の微小な鉄粒子 1 の周りに、オニオン（玉ねぎ）状に積層発達したグラファイト類似構造の乱層 2 が生成されているのを確認できた。このような乱層構造は全体の 6 割程度を占めていた。他は無定形のアモルファス構造と少々黒鉛化構造であると思われる。

【 0 0 4 6 】

図 2 は乱層 2 を一部拡大した TEM 像であり、その一部を模式的に示すように複数の平面状炭化物 2 a が同一面内において平行に存在すると共にオニオン状に複数積層した構造になっている。各平面状炭化物 2 a は、六角形に結合した炭素原子が二次元方向に連鎖状につながった形態のものである。このような乱層 2 は、三次元方向（積層方向）に規則性を持たない点で黒鉛化構造とは明らかに異なるものであった。積層方向における面間隔は、3.40 であり、PFA（3.9）やピッチコークス PC（3.45）より狭く、電極用黒鉛 GE（3.38）に近い値を示した。

40

【 0 0 4 7 】

図 3 はカーボンナノオニオンを Cu - K α 線を用いて X 線回折（XRD）したパターンを示すものである。この場合の測定条件は、理学電機製の RINT 2100 V / PC 粉末 X 線回折装置を用い、熱源：Cu - K α 、電圧：32 kV、電流：20 mA、走査速度：0

50

． 2 ° / m i n、サンプリング幅： 0 ． 0 1 0 ° であった。

図 3 において、斜線で示す領域は乱層 2 構造であり、点で示す領域は無定形のアモルファス 3 構造であると考えられる。これによりこの例で調製したカーボンナノオニオンは、大部分が黒鉛化の進んでいない乱層構造であるが、一部に黒鉛化した部分が含まれる構造であると考えられる。

【 0 0 4 8 】

本発明においては、固体高分子電解質膜面に本発明の電極触媒を薄層状にプレスするなどして触媒層を形成することができる。

また、本発明においては、本発明の燃料電池用電極触媒に固体高分子電解質を混合した混合物を薄層状に形成して触媒層とすることができる。この構成とすることにより触媒層の厚み方向にも固体高分子電解質のネットワークを発達させるので、反応サイトとして機能する三相界面の数を大幅に増加でき、高い電極活性が得られる。この触媒層を燃料電池の空気極側に適用することが好ましく、空気極側でより高い酸素還元能力が発現され、発電性能を向上できる。

10

【 0 0 4 9 】

図 4 は、本発明の膜電極結合体の 1 実施形態を示す断面説明図である。

図 4 において、本発明の膜電極結合体 1 2 は、本発明の燃料電池用電極触媒あるいは前記のようにさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層 2、3 が固体高分子電解質膜 1 面に層状に形成されている。

本発明の膜電極結合体 1 2 は構成が簡単で、取り扱い易く、膜電極結合体 1 2 を用いて容易に固体高分子型燃料電池のセルを作成でき、そして高出力かつ低コストの電池モジュールを製造できる。

20

【 0 0 5 0 】

図 5 は、本発明のガス拡散電極の 1 実施形態を示す断面説明図である。

図 5 において、本発明のガス拡散電極 1 3 は、本発明の燃料電池用電極触媒あるいは前記のようにさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層 2（あるいは触媒層 3）が、ガス拡散層 4（あるいはガス拡散層 5）上に形成されている。

本発明のガス拡散電極 1 3 は構成が簡単で、取り扱い易く、ガス拡散電極 1 3 を用いて容易に固体高分子型燃料電池のセルを作成でき、そして高出力かつ低コストの電池モジュールを製造できる。

30

【 0 0 5 1 】

本発明で用いるカーボンブラックは、天然ガス、炭化水素ガスの気相熱分解や不完全燃焼によって生成する微粉の球状あるいは鎖状の炭素であり、製法により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、ランプブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどがあり、それぞれ粒径、酸素含有量、揮発成分、比表面積、微細構造などが異なる。本発明においてはいずれのカーボンブラックでも使用可能であり、あるいはこれらの 2 種以上の混合物でも使用可能であり、また市販品を使用することができる。同様の構造を持つ炭素材料として、活性炭を用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

【 実施例 】

40

以下、実施例および比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。

[実施例 1]

（本発明の燃料電池用電極触媒の調製）

前記カーボンナノオニオンを用い以下の方法で白金を担持して本発明の燃料電池用電極触媒を調製した。

塩化白金酸六水和物 2 6 5 ． 5 m g、蒸留水 1 0 0 c c、 H_2 O_2 （30 質量％）1 ． 0 6 8 c c を加え、これを 1 0 m i n マグネティックスターラーで攪拌し、溶液 1 を調製した。

これとは別に、還元剤 $N a_2$ S_2 O_4 を 0 ． 9 5 7 g を蒸留水 1 7 ． 5 5 c c に溶

50

かした溶液 2 を調製した。

油浴上で 50 に保った溶液 1 に、溶液 2 を 70 min かけて全量滴下し、これを 30 min マグネティックスターラーで攪拌した。この溶液の体積を測り、白金濃度を計算した。炭素試料（前記カーボンナノオニオン）100 mg を秤量し、200 cc の蒸留水中に超音波を用いて分散させ、スラリーを得た。このスラリーを湯浴で 50 にし、ここに担持量相当の白金コロイドを 30 min かけて滴下し、その後一晩攪拌した。このスラリーを開口径 1 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、pH が 6 以上になるまで蒸留水で洗浄を続けた。その後、120 に加熱した減圧乾燥器に移し、一晩乾燥させ、白金担持炭素材料（本発明の燃料電池用電極触媒）を得た。

【0053】

10

[比較例 1]

（比較の燃料電池用電極触媒の調製）

炭素材料としてケッチェンブラック EC を用いた以外は前記本発明の燃料電池用電極触媒の調製と同様にして比較の燃料電池用電極触媒を得た。

【0054】

（触媒活性の評価）

そして、以下のような方法で試験用電極を作製し、触媒活性を評価した。

得られた触媒粉末 5 mg に対してナフィオン溶液を 50 μ l 加え、20 min 超音波を照射した。ついで、水、エタノールをそれぞれ 150 μ l 添加し、再び 20 min 超音波照射を行い、均一に分散された触媒インクを作製した。

20

この触媒インクを直径 3 mm のガラス状炭素回転電極上に 1 ~ 2 μ l 滴下し、乾燥させた。

1 M 硫酸水溶液に酸素ガスを 20 min 通気したのち、電解液中に回転電極を浸し自然電位を測定した。この電位を電極に 1000 秒間印加した後に再び自然電位を測定し、1500 rpm で回転させた。自然電位から -0.1 V vs Ag / AgCl まで 0.5 mV / s の掃引速度で電極の電位を変化させ、そのときの電流変化をボルタモグラムとして記録した。

【0055】

図 6 ~ 8 にカーボンナノオニオンに白金を担持した本発明の燃料電池用電極触媒（図中、CNO で示す）とケッチェンブラック EC に白金を担持した比較の燃料電池用電極触媒（図中、KB で示す）の酸素還元ボルタモグラムを示す。

30

図 6 の場合は白金仕込み量 1 質量%、図 7 の場合は白金仕込み量 3 質量%、図 8 の場合は白金仕込み量 5 質量%と、同一の白金仕込み量基準で比較した。白金仕込み量が 5 質量%までは、本発明の燃料電池用電極触媒 CNO の方がケッチェンブラック系触媒 KB に比べてより高い活性を示した。

図 6 ~ 8 から、本発明の燃料電池用電極触媒 CNO の方がケッチェンブラック系触媒 KB よりも触媒活性が高く、本発明の燃料電池用電極触媒 CNO は、ケッチェンブラック系触媒 KB よりも半分の仕込み量の白金で同等の活性を与えることが判った。

【0056】

[実施例 2]

40

次に、難黒鉛化性炭素を生成する原材料として褐炭を用いてカーボンナノオニオン（鉄 - 炭素複合体）を調製した例について説明する。

粒子径を 2 ~ 5.6 mm に揃え、空気中で保管したオーストラリア産 Loy Yang 炭（以下、LY と略称）を原材料として用いた。この LY 炭には水分が 41.8 質量%、褐炭成分が 58.2 質量%含まれており、褐炭成分の元素比率は C : 63.9 質量%、H : 4.8 質量%、N : 0.6 質量%、O およびその他元素 : 30.7 質量%であった。

上記 LY 炭に鉄触媒として Fe(NO₃)₃ · 9H₂O を水溶液から含浸法により鉄原子基準で 0.5 ~ 10 質量%担持した。炭素化は試料をヘリウム雰囲気下で 150 / min で 1000 まで上昇し、その温度で 1 時間保持することにより行った。

【0057】

50

実施例 2 で得られた炭素材料は、図 1 ~ 3 に示したと同様なカーボンナノオニオン構造を有することが確認された。

また、実施例 2 で得られた炭素材料を用いて実施例 1 と同様にして触媒活性を評価した結果、実施例 2 の燃料電池用電極触媒は、実施例 1 の燃料電池用電極触媒 C N O とほぼ同じ触媒活性を示した。

【 0 0 5 8 】

上記実施例 1、2 においては、難黒鉛化性炭素を生成する原材料としてポリフルフリルアルコールまたは褐炭を用いた例で説明したが、これらの他にフラン樹脂或いはフェノール樹脂を含む熱硬化性樹脂や、セルロース、ポリ塩化ビニリデンおよびリグニン等を用いることが可能である。

10

また、実施例 1、2 においてはいずれも金属化合物の金属として鉄を用いた例で説明したが、金属化合物の金属としては鉄の他に、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンなどを用いることができる。また金属化合物としては、硝酸塩、塩化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトナト錯体、メタロセンおよびその誘導体の形態をとることが可能である。

【 0 0 5 9 】

また、難黒鉛化性炭素を生成する原材料に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンの少なくとも 1 つを含み且つ共重合性官能基を有するメタロセン誘導体を添加混合し、両者を共重合させて混合し熱処理して炭化することにより難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料を生成するようにしてもよい。

【 0 0 6 0 】

20

【 発明の効果 】

本発明の請求項 1 は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒であり、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されているため、乱層構造により発現する酸素還元能が貴金属の触媒能を活性化し、両者の相乗効果により、より高活性な電極触媒とすることができるので、貴金属触媒使用量を低減できるという顕著な効果を奏する。

【 0 0 6 1 】

本発明の請求項 2 は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項 1 記載の触媒と、カーボンブラックに貴金属粒子が担持されている触媒とが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒であり、カーボンブラックが水を保持する能力があるので、触媒層の排水性が高くなるとともに、反応ガスの拡散がよくなり、さらに、固体高分子電解質および固体高分子電解質膜が湿潤してイオン伝導性も向上するので、より高活性かつ耐久性の高い触媒層を提供できるという顕著な効果を奏する。

30

【 0 0 6 2 】

本発明の請求項 3 は、難黒鉛化性炭素を主成分とし、構造の一部に乱層構造を有する炭素材料に、貴金属粒子が担持されている請求項 1 記載の触媒と、カーボンブラックが混合されていることを特徴とする燃料電池用電極触媒であり、カーボンブラックが水を保持する能力があるので排水が高くなるとともに、反応ガスの拡散がよくなるので、固体高分子電解質膜の湿潤性およびイオン伝導性も向上し、高活性かつ排水性の高い触媒層を提供できるという顕著な効果を奏する。

40

【 0 0 6 3 】

本発明の請求項 4 は、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記貴金属粒子が、白金あるいは白金族金属から選択されることを特徴とするものであり、高活性が得られる上、入手も容易であり、高い発電特性を得ることができるというさらなる顕著な効果を奏する。

【 0 0 6 4 】

本発明の請求項 5 は、請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記乱層構造は、難黒鉛化性炭素を生成する原材料に金属化合物を添加混合後、熱

50

処理による炭素化により得られるものであることを特徴とするものであり、前記乱層構造を有する炭素材料を容易に製造できるとともに、炭素化過程を、例えば、原材料の種類、反応雰囲気、処理温度などの条件選択により炭化の状態を制御することにより望み通りの触媒機能（酸素還元能力）を備える炭素材料が得られるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0065】

本発明の請求項6は、請求項1から請求項5のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記乱層構造は、金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造であることを特徴とするものであり、触媒として性能のより優れたものが得られるというさらなる顕著な効果を奏する。

10

【0066】

本発明の請求項7は、請求項1から請求項6のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒において、前記難黒鉛化性炭素を生成する原材料が、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂あるいはフェノール樹脂を含む熱硬化性樹脂、褐炭、セルロース、ポリ塩化ビニリデン及びピリグニンからなる材料群から選択されることを特徴とするものであり、コストの削減を図ることができるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0067】

本発明の請求項8は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガンの少なくとも一つを含むことを特徴とするものであり、入手し易く、安価である上、製造条件に適した金属を選択することにより、これらの金属粒子の周りにオニオン（玉ねぎ）状に積層発達したカーボンナノオニオン構造を容易に得ることができ、触媒として高活性のより優れたものが得られるというさらなる顕著な効果を奏する。

20

【0068】

本発明の請求項9は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物の難黒鉛化性炭素に対する添加量が、当該金属化合物に含まれる金属成分基準で0.5～15質量%の範囲にあることを特徴とするものであり、前記カーボンナノオニオン構造を容易に得ることができ、触媒として高活性のより優れたものが得られる上、金属化合物の添加量を前記範囲内で適宜変えることで所望とする触媒活性を備えた電極触媒を作ることができるというさらなる顕著な効果を奏する。

30

【0069】

本発明の請求項10は、請求項5記載の燃料電池用電極触媒において、前記金属化合物は、硝酸塩、塩化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトナト錯体、メタロセンおよびその誘導体のいずれかの形態であることを特徴とするものであり、入手し易く、これらの金属化合物の中から製造条件およびコストに適した金属化合物を選択することができるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0070】

本発明の請求項11は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒を用いたことを特徴とする燃料電池であり、高出力かつ低コストの電池モジュールを提供できるという顕著な効果を奏する。

40

【0071】

本発明の請求項12は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物から触媒層が形成されていることを特徴とする燃料電池であり、単に固体高分子電解質膜の表面に触媒層を配置した燃料電池よりも、触媒層の厚み方向にも固体高分子電解質のネットワークを発達させた構造の触媒層とすることにより、反応サイトとして機能する三相界面の数を大幅に増加でき、高い電極活性が得られるという顕著な効果を奏する。

【0072】

本発明の請求項13は、請求項12記載の燃料電池において、燃料電池の空気極側に請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒と固体高分子電解質の混合物が

50

らなる触媒層を適用したことを特徴とするものであり、空気極側でより高い酸素還元能力が発現され、発電性能を向上できるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0073】

本発明の請求項14は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層が固体高分子電解質膜の少なくとも片方の面に層状に形成されていることを特徴とする膜電極結合体であり、構成が簡単で安価であり、取り扱い易く、高出力かつ低コストの電池モジュールの製造に使用することができるという顕著な効果を奏する。

【0074】

本発明の請求項15は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒あるいはさらに固体高分子電解質を混合した混合物から形成された触媒層がガス拡散層上に形成されていることを特徴とするガス拡散電極であり、構成が簡単で安価であり、取り扱い易く、高出力かつ低コストの電池モジュールの製造に使用することができるという顕著な効果を奏する。 10

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンナノオニオンの炭化状態を透過型電子顕微鏡で観察した一部のTEM像、およびその一部を模式的に示すものである。

【図2】図1に示したカーボンナノオニオンの乱層を一部拡大したTEM像、およびその一部を模式的に示すものである。

【図3】図1に示したカーボンナノオニオンをCu-K α 線を用いてX線回折(XRD)したパターンを示すものである。 20

【図4】本発明の膜電極結合体の1実施形態を示す断面説明図である。

【図5】本発明のガス拡散電極の1実施形態を示す断面説明図である。

【図6】カーボンナノオニオンに白金を担持した本発明の燃料電池用電極触媒とケッチェンブラックECに白金を1質量%担持した比較の燃料電池用電極触媒の酸素還元ボルタモグラムを示す。

【図7】カーボンナノオニオンに白金を担持した本発明の燃料電池用電極触媒とケッチェンブラックECに白金を3質量%担持した比較の燃料電池用電極触媒の酸素還元ボルタモグラムを示す。

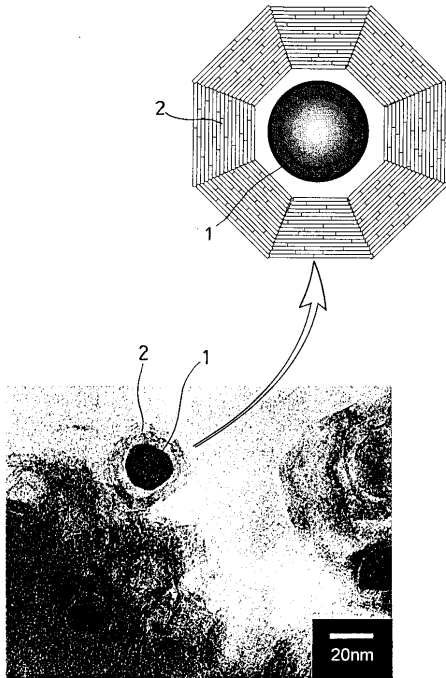
【図8】カーボンナノオニオンに白金を担持した本発明の燃料電池用電極触媒とケッチェンブラックECに白金を5質量%担持した比較の燃料電池用電極触媒の酸素還元ボルタモグラムを示す。 30

【図9】従来の固体高分子型燃料電池の単セルの基本構成を示す分解断面図である。

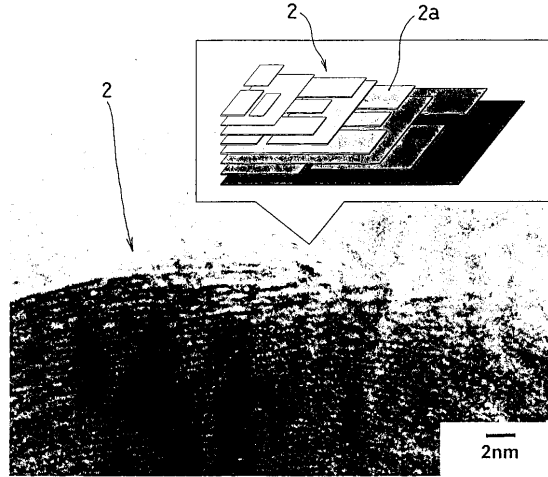
【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2 空気極側電極触媒層
- 3 燃料極側電極触媒層
- 4 空気極側ガス拡散層
- 5 燃料極側ガス拡散層
- 6 空気極
- 7 燃料極
- 8 ガス流路
- 9 冷却水流路
- 10 セパレータ
- 11 単セル
- 12 膜電極結合体
- 13 ガス拡散層電極

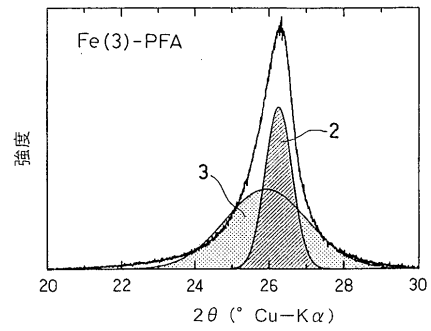
【図 1】



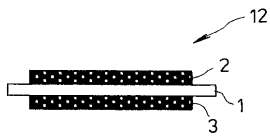
【図 2】



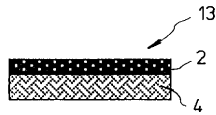
【図 3】



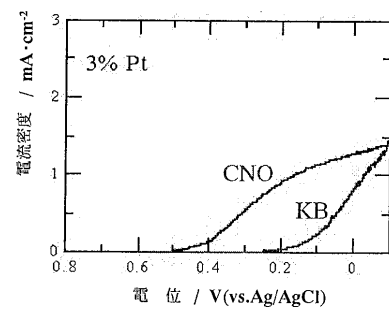
【図 4】



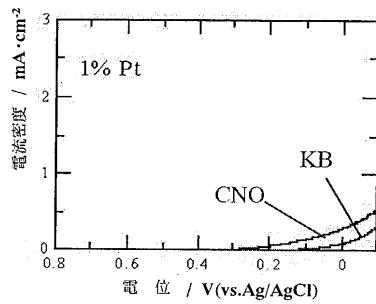
【図 5】



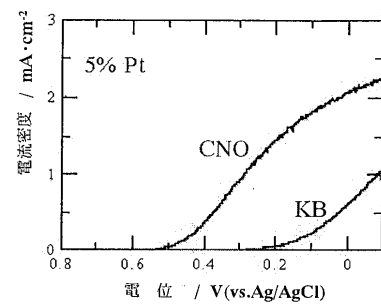
【図 7】



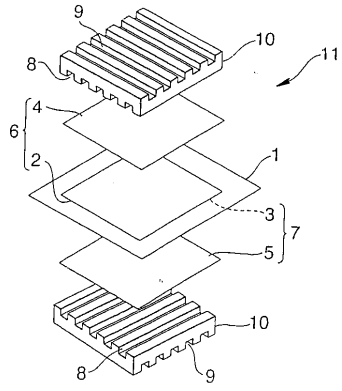
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/10	B 0 1 J 23/74 3 0 1 M	

(72)発明者 濱田 陽
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 生駒 吉弘
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4G069 AA03 BA08A BA08B BB08A BB08C BB12A BB12B BB12C BC58A BC58C
BC62A BC62C BC66A BC66B BC66C BC67A BC67C BC68A BC68C BC75B
BD04A BD04B BD04C BE08A BE08C CC32
5H018 AA06 BB01 EE03 EE05 EE08 EE11 EE17
5H026 AA06 BB01 EE05 EE11 EE18