(19) 日本国特許庁(JP)　(12) 特 許 公 報(B2)　(11) 特許番号
特許第4635248号
(P4635248)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)　(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.		F I		
H01M 4/90	**(2006.01)**	H01M	4/90	Y
H01M 4/86	**(2006.01)**	H01M	4/86	M
H01M 4/88	**(2006.01)**	H01M	4/88	K

請求項の数 4 (全 11 頁)

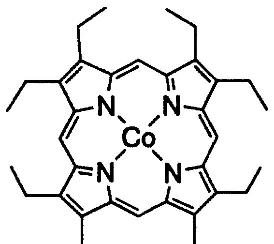
(21) 出願番号 特願2004-237839 (P2004-237839)
(22) 出願日 平成16年8月18日 (2004.8.18)
(65) 公開番号 特開2006-59578 (P2006-59578A)
(43) 公開日 平成18年3月2日 (2006.3.2)
審査請求日 平成19年1月29日 (2007.1.29)

(73) 特許権者 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(72) 発明者 山▲崎▼ 眞一
大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
(72) 発明者 安田 和明
大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
(72) 発明者 山田 裕介
大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

最終頁に続く

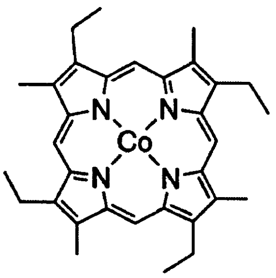
(54) 【発明の名称】固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式
【化１】



で表されるコバルトオクタエチルポルフィリン、および下記式

【化２】

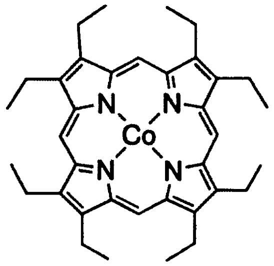


で表されるコバルトエチオポルフィリンＩからなる群より選ばれる少なくとも一種がカーボンブラックに吸着担持されてなる固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒。

【請求項２】

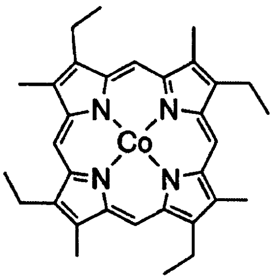
下記式

【化３】



で表されるコバルトオクタエチルポルフィリン、および下記式

【化４】

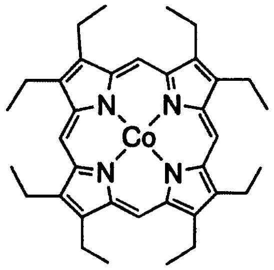


で表されるコバルトエチオポルフィリンＩからなる群より選ばれる少なくとも一種を有機溶媒に溶解させ、該溶液にカーボンブラックを分散させて浸漬させた後に濾過することを特徴とする固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【請求項３】

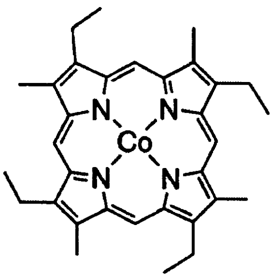
下記式

【化５】



で表されるコバルトオクタエチルポルフィリン、および下記式

【化６】



で表されるコバルトエチオポルフィリンＩからなる群より選ばれる少なくとも一種を有機溶媒に溶解させ、該溶液にカーボンブラックを分散させて浸漬させた後に濾過して得られる分散物を、該有機溶媒で洗浄することを特徴とする固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【請求項４】

有機溶媒が塩素化炭化水素であることを特徴とする請求項２または３に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒とその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒として、コバルトポルフィリンをカーボンブラックに担持させたものが知られている。コバルトポルフィリンをカーボンブラックに担持させる方法としては、コバルトポルフィリンの有機溶媒溶液にカーボンブラックを浸漬させた後に、溶媒を蒸発させる方法が知られている（特許文献１参照）。

【０００３】

しかしながら、この方法で製造した触媒においては、カーボンブラックと相互作用していないコバルトポルフィリンもカーボンブラックの表面に多く存在している。これらのカーボンブラックと相互作用していないコバルトポルフィリンは、触媒として有効に利用されていないだけでなく、表面を望ましくない形で被覆し、むしろ活性を低下させている。

【特許文献１】特開昭６１－２１６７３８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

カーボンブラックとコバルトポルフィリンの相互作用の強さがカソード電極触媒活性にとって重要であることは、しばしば指摘されるところである。

【０００５】

本発明の課題は、カーボンブラックとコバルトポルフィリンが強く相互作用して、コバルトポルフィリンが強固に吸着担持されてなる、高い酸素還元活性を有するカソード電極触媒およびその簡便な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】

【０００６】

本発明者は、鋭意検討した結果、各種コバルトポルフィリンの中で、メソ位に置換基を有さずに平面性の高いコバルトポルフィリンが、特に強固にカーボンブラックと相互作用し、強く吸着されることを見出し、本発明を完成するに至った。

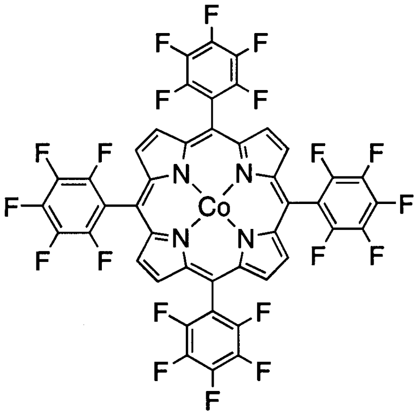
【０００７】

すなわち、本発明は、下記に示すとおりの固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒とその製造方法を提供するものである。

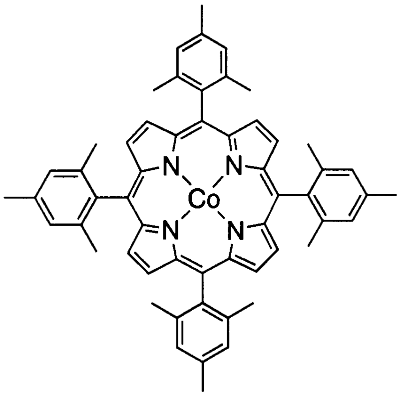
項１．　メソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンがカーボンブラックに吸着担持されてなる固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒。

項２．　メソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンを有機溶媒に溶解させ、該溶液にカーボンブラックを分散させて浸漬させた後に濾過することを特徴とする固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。
項３．　メソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンを有機溶媒に溶解させ、該溶液にカーボンブラックを分散させて浸漬させた後に濾過して得られる分散物を、該有機溶媒で洗浄することを特徴とする固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。
項４．　有機溶媒が塩素化炭化水素であることを特徴とする項２または３に記載の方法。
【０００８】
以下、本発明を詳細に説明する。
【０００９】
本発明に用いるメソ位に置換基を有さずに平面性の高いコバルトポルフィリンとしては、コバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩ等が挙げられる。
【００１０】
コバルトポルフィリンとしては、例えば、以下に化学式を示すコバルトテトラ（ペンタフルオロ）フェニルポルフィリン、コバルトテトラメシチルポルフィリン、コバルトテトラフェニルポルフィリン、コバルトテトラ（パラーメトキシ）フェニルポルフィリン、コバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩ等が挙げられるが、本発明に用いるメソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンとしては、以下の化学式中の最下段のコバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩ等が挙げられる。
【００１１】

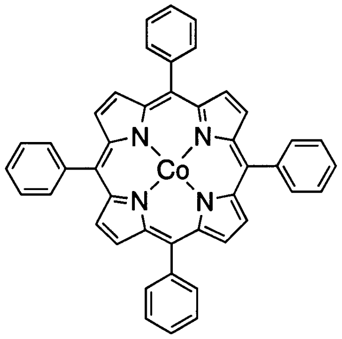
【化１】



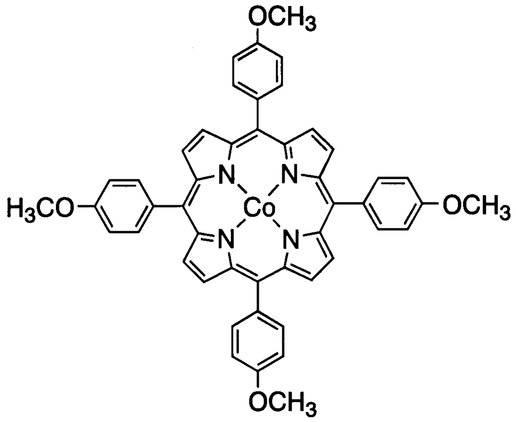
コバルトテトラ（ペンタフルオロ）フェニルポルフィリン



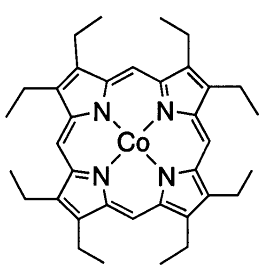
コバルトテトラメシチルポルフィリン



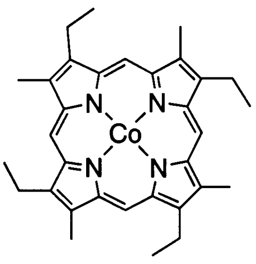
コバルトテトラフェニルポルフィリン



コバルトテトラ（パラーメトキシ）フェニルポルフィリン



コバルトオクタエチルポルフィリン



コバルトエチオポルフィリンＩ

【００１２】

本発明に用いるカーボンブラックとしては、一般にカソード電極触媒に用いられるカーボンブラックであれば特に限定されず、例えば、バルカン（Ｖｕｌｃａｎ）ＸＣ７２Ｒを用いることができる。

【００１３】

本発明の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒においては、メソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンのπ電子系とカーボンブラックのπ電子系との相互作用が大きいので、コバルトポルフィリンがカーボンブラックに強固に吸着担持されている。

【００１４】
本発明の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒を製造するには、メソ位に置換基を有しないコバルトポルフィリンを有機溶媒に溶解させ、該溶液にカーボンブラックを加えて、例えば数時間撹拌する等によりカーボンブラックを均一に分散させて浸漬させ、コバルトポルフィリンをカーボンブラックに平衡に達するまで吸着させた後に濾過すればよい（平衡吸着法）。カーボンブラックに吸着しないコバルトポルフィリンは濾過によって除去され、カーボンブラックと相互作用しているコバルトポルフィリンのみがカーボンブラックの表面に残る。濾液中のコバルトポルフィリンは、回収して再利用することができる。

【００１５】
本発明に用いる有機溶媒としては、コバルトポルフィリンを溶解するものであれば特に限定されないが、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素が好ましい。

【００１６】
濾過により得られる分散物（コバルトポルフィリン担持カーボンブラック）を、さらに、有機溶媒を用いて洗浄液が透明になるまで洗浄すれば、カーボンブラックの表面に存在するがカーボンブラックとの相互作用の弱いコバルトポルフィリンを洗い流すことができ、カーボンブラックに強固に吸着しているコバルトポルフィリンのみからなる高活性な電極触媒を製造することができる。

【発明の効果】

【００１７】
本発明の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒においては、カーボンブラックとコバルトポルフィリンが強く相互作用して、コバルトポルフィリンがカーボンブラックに強固に吸着担持されているので、高い酸素還元活性を有する。

【００１８】
本発明の製造方法によれば、高活性のカソード電極触媒を簡便に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】
次に、実施例および比較例によって本発明をより詳細に説明する。

【００２０】
実施例１～２および比較例１～４（吸着量の測定）
以下のようにして、各種コバルトポルフィリンの吸着量の測定を行った。

【００２１】
表１に示す各種コバルトポルフィリンをジクロロメタンに０．１８ｍＭの濃度で溶解させ、コバルトポルフィリン溶液を調製した。このコバルトポルフィリン溶液５ｍｌ～１０ｍｌに、カーボンブラックのバルカン（Ｖｕｌｃａｎ）ＸＣ７２Ｒを１０ｍｇ加えた。ジクロロメタンの揮発を防ぐために容器を密閉した後、超音波洗浄器を用いて超音波を１分間照射することにより分散性をよくした。このバルカンＸＣ７２Ｒを懸濁したコバルトポルフィリン溶液をマグネチックスターラーで３時間撹拌した後に、東洋濾紙(株)のＮｏ．５Ｃ定量濾紙で濾過し、最初の数滴の濾液を回収し、紫外可視分光光度計でその濃度を算出した。バルカンＸＣ７２Ｒ（１ｇ）当たりの吸着量は、次式によって計算した。
吸着量（μｍｏｌ／１ｇのバルカンＸＣ７２Ｒ）＝（０．１８ｍＭ－濾液濃度（ｍＭ））×１００×溶液量（ｍｌ）

【００２２】

【表１】

表1

	コバルトポルフィリン	吸着量（μmol／１ｇのバルカンXC72R）
実施例1	コバルトオクタエチルポルフィリン	86
実施例2	コバルトエチオポルフィリンI	95
比較例1	コバルトテトラ(パラーメトキシ)フェニルポルフィリン	27
比較例2	コバルトテトラフェニルポルフィリン	18
比較例3	コバルトテトラメシチルポルフィリン	—*
比較例4	コバルトテトラ(ペンタフルオロ)フェニルポルフィリン	—*

*：検出不可

【００２３】

表１から明らかなように、平衡吸着させたときのカーボンブラックへの吸着量は、メソ位に置換基を有さずに平面性の高いコバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩの方が、メソ位に置換基を有して平面性の低い他のコバルトポルフィリンよりも著しく大きい。

【００２４】

実施例３

コバルトオクタエチルポルフィリンをジクロロメタンに０．７ｍＭの濃度で溶解させ、コバルトポルフィリン溶液を調製した。このコバルトポルフィリン溶液５０ｍｌに、カーボンブラックのバルカンＸＣ７２Ｒを１００ｍｇ加えた。ジクロロメタンの揮発を防ぐために容器を密閉した後、超音波洗浄器を用いて超音波を１分間照射することにより分散性をよくした。このバルカンＸＣ７２Ｒを懸濁したコバルトポルフィリン溶液をマグネチックスターラーで３時間撹拌した後に、東洋濾紙(株)のＮｏ．５Ｃ定量濾紙で吸引濾過することにより溶媒を除去した。濾紙上のバルカンＸＣ７２Ｒを回収し、コバルトポルフィリン担持カーボンブラックとした。このコバルトポルフィリン担持カーボンブラックの酸素還元触媒活性の評価を行った（洗浄前）。結果を表２に示す。

【００２５】

次いで、このコバルトポルフィリン担持カーボンブラックをジクロロメタンに再懸濁し、超音波洗浄器を用いて１分間分散させた後に、マグネチックスターラーで３時間撹拌した。この懸濁液を東洋濾紙(株)のＮｏ．５Ｃ定量濾紙で吸引濾過することにより溶媒を除去した。濾紙上のコバルトポルフィリン担持カーボンブラックに、ジクロロメタンを洗浄液が透明になるまで加えることにより、コバルトポルフィリン担持カーボンブラックの洗浄を行った。この洗浄により得られたコバルトポルフィリン担持カーボンブラックの酸素還元触媒活性の評価を行った（洗浄後）。結果を表２に示す。

【００２６】

酸素還元触媒活性の評価は、次のようにして行った。

【００２７】

コバルトポルフィリン担持カーボンブラックを乳鉢で破砕し、１０ｍｇを５０ｍｌの混合溶媒（水：エタノール＝１：１）に懸濁した後に、５００μｌの５％ナフィオン溶液（アルドリッチ社製）を加えた。この懸濁液を超音波洗浄器を用いて５分間分散させた後に、回転ディスク電極の上に３μｌのせて乾燥させた。触媒の酸素還元活性評価は、ビー・エー・エス(株)製のポテンショスタット（ＢＡＳ１００）を用いて行った。回転数の制御は、ビー・エー・エス(株)製の回転数制御装置（ＢＡＳ　ＲＤＥ－１）を用いて行った。触媒を塗布した回転ディスク電極を作用電極とし、白金電極を対極とし、Ａｇ／ＡｇＣｌ／ＫＣｌ（飽和）電極を参照電極として用いた。電解液はH_2SO_4（０．１Ｍ）を用いた。酸素ガスを電解液に１０分間吹き込んだ後に、電気化学測定を開始した。測定中は、酸素ガスを溶液の上部に連続的に吹き付けることにより、酸素飽和の状態を保つようにした。測定は、電極反応が律速となるような回転数である３６００ｒｐｍで行い、十分負の電位である－１５０ｍＶ（Ａｇ／ＡｇＣｌ／ＫＣｌ（飽和）基準）での電流値を評価した。また、電流値が－１５０ｍＶ（Ａｇ／ＡｇＣｌ／ＫＣｌ（飽和）基準）の電流値の１／１０になるところの電圧をオンセットポテンシャル（ｏｎｓｅｔ　ｐｏｔｅｎｔｉａｌ）と定義した。

【００２８】

実施例４

コバルトオクタエチルポルフィリンの代わりにコバルトエチオポルフィリンＩを使用した以外は実施例３と同様にして、コバルトポルフィリン担持カーボンブラックを得て、酸素還元触媒活性の評価を行った。結果を表２に示す。

【００２９】

比較例５～８

コバルトオクタエチルポルフィリンの代わりに表２に示すコバルトポルフィリンを使用した以外は実施例３と同様にして、コバルトポルフィリン担持カーボンブラックを得て、酸素還元触媒活性の評価を行った。ただし、酸素還元触媒活性の評価は、洗浄前のみ行った。結果を表２に示す。

【００３０】

【表２】

表2

	コバルトポルフィリン	−150 mV における電流値 (μA)	オンセットポテンシャル (mV)
実施例3	コバルトオクタエチルポルフィリン（洗浄前）	134	309
	コバルトオクタエチルポルフィリン（洗浄後）	171	272
実施例4	コバルトエチオポルフィリン I（洗浄前）	152	340
	コバルトエチオポルフィリン I（洗浄後）	172	340
比較例5	コバルトテトラ(パラーメトキシ)フェニルポルフィリン	97	232
比較例6	コバルトテトラフェニルポルフィリン	56	179
比較例7	コバルトテトラメシチルポルフィリン	50	115
比較例8	コバルトテトラ(ペンタフルオロ)フェニルポルフィリン	26	115

【００３１】

表２から明らかなように、メソ位に置換基を有さずに平面性の高いコバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩを用いた触媒の方が、メソ位に置換基を有して平面性の低い他のコバルトポルフィリンを用いた触媒よりも、オンセットポテンシャルが高く、電極触媒活性が高い。

【００３２】

実施例５～６および比較例９～１０

各種コバルトポルフィリンを用いて得たコバルトポルフィリン担持カーボンブラックの洗浄前と洗浄後との活性比の測定を、次のようにして行った。

【００３３】

すなわち、表３に示す各種コバルトポルフィリンを用いて得たコバルトポルフィリン担持カーボンブラックの電極触媒活性を実施例３に示す方法で評価し、次式のようにして－１５０ｍＶ（Ａｇ／ＡｇＣｌ／ＫＣｌ（飽和）基準）における電流値の比で算出した。結果を表３に示す。

活性比＝洗浄後のポルフィリン担持カーボンブラック触媒の－１５０ｍＶにおける電流値（μＡ）／洗浄前のポルフィリン担持カーボンブラック触媒の－１５０ｍＶにおける電流値（μＡ）

【００３４】

【表３】

表3

	コバルトポルフィリン	活性比
実施例５	コバルトオクタエチルポルフィリン	1.28
実施例６	コバルトエチオポルフィリンＩ	1.14
比較例９	コバルトテトラフェニルポルフィリン	0.41
比較例１０	コバルトテトラメシチルポルフィリン	0.46

【００３５】

表３から明らかなように、メソ位に置換基を有さずに平面性の高いコバルトオクタエチルポルフィリン、コバルトエチオポルフィリンＩを用いた触媒は、コバルトポルフィリンをよく溶かす有機溶媒で洗浄すると、触媒活性が高くなる。これに対し、メソ位に置換基を有して平面性の低い他のコバルトポルフィリンを用いた触媒の場合、有機溶媒による洗浄でコバルトポルフィリンが溶出し、触媒活性の大幅な低下が見られる。

フロントページの続き

審査官　原　賢一

(56)参考文献　特開昭５７－１０５９６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０９６１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２９０２３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２４９２０８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２５３８１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０４０３２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　４／８６－４／９６