

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4452885号
(P4452885)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/88 (2006.01)	HO 1 M	4/88 C
HO 1 M	4/90 (2006.01)	HO 1 M	4/90 X
HO 1 M	4/96 (2006.01)	HO 1 M	4/90 B
HO 1 M	8/10 (2006.01)	HO 1 M	4/96 B
		HO 1 M	8/10

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-149675 (P2005-149675)	(73) 特許権者	504145364
(22) 出願日	平成17年5月23日(2005.5.23)		国立大学法人群馬大学
(65) 公開番号	特開2006-331689 (P2006-331689A)		群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(43) 公開日	平成18年12月7日(2006.12.7)	(74) 代理人	100085372
審査請求日	平成18年2月7日(2006.2.7)		弁理士 須田 正義
特許法第30条第1項適用	平成16年11月25日	(72) 発明者	尾崎 純一
社団法人日本エネルギー学会発行の「第41回 石炭科学会議発表論文集」第111~112頁に発表			群馬県桐生市相生町1-378-11
		(72) 発明者	大谷 朝男
			群馬県桐生市菱町5-642-5
		(72) 発明者	森下 佳代子
			栃木県足利市小俣南町10-2
		(72) 発明者	費田 恭之
			群馬県桐生市菱町2-3535-4
		(72) 発明者	木暮 孝幸
			群馬県吾妻郡中之条町大字伊勢町27-4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素系燃料電池用触媒及びその製造方法並びに該触媒を用いた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機物を主成分とするバイオマスである黒液を酸処理することにより前記バイオマスに含まれる金属成分を除去する工程と、

前記金属成分が除去されたバイオマスに、フタロシアニン系錯体、ポルフィリン系錯体、フタロシアニン及びポルフィリンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤を混合する工程と、

前記混合物を不活性ガス雰囲気中で650~1500 に0.1~10時間保持する熱処理を行って炭素化する工程と

を含む炭素系燃料電池触媒の製造方法。

【請求項2】

金属成分がナトリウムである請求項1記載の炭素系燃料電池触媒の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の方法で製造されかつ炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素が導入された炭素系燃料電池触媒。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の方法で製造された燃料電池用触媒を固体高分子電解質膜の一方又は双方の面に層状に形成した電解反応層を有する燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白金や白金合金等の貴金属を全く担持しないか、或いはその使用量を極力抑えた燃料電池用触媒と、この触媒を製造する方法と、この触媒を用いた燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高効率、無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化、環境汚染問題に対する重要な対処手段である。とくに昨今、電気自動車(FCEV)や定置用電熱併供システム(CG-FC)に用いられる固体高分子型燃料電池は、低コスト化の可能性が大きく、広く研究、開発競争が展開されている。

10

こうした固体高分子型燃料電池において、その反応は多孔質ガス拡散電極内で起こる。十分な電流密度 I (A/投影電極面積)を得るために、その電極としては、比表面積が大きくかつ導電性のあるカーボンブラックを多孔質構造体兼触媒担体としたものが一般に使用されている。また、その触媒としては白金(Pt)あるいは白金合金系触媒(Pt-Fe, Pt-Cr, Pt-Ru)が使用され、これら貴金属触媒が担体に高分散担持(粒径2~数十nm)されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池では、これまで特に、カソード極で起こる酸素の還元反応が非常に起こりにくいいため、標準的担体材料としてのある決まった銘柄の炭素担体に、触媒である白金が、例えば、 1 mg/cm^2 の割合で多量に投入されてきた。即ち、白金の標準的担体材料としては、(1)カーボンブラック、例えばカーボンブラック(Carbon Black) B1 Degussa-Huels社(フランクフルト)、(2)ファーネスブラック、例えばバルカン(Vulcan) XC-72 Cabot社(マサチューセッツ)、(3)アセチレンブラック、例えばシャウイニガンブラック(Shawinigan Black) Chevron Chemicals社(ヒューストン、テキサス)などが挙げられる。

20

しかしながら、従来の標準的担体材料であるカーボンブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラックへの白金の担持の仕方は、白金をできるだけ微分散させることに多くの努力が傾注されてきた。そこでは、カーボンブラック等の標準的担体材料は、単に白金を分散させ易くするとともに、担体自体が導電性を与える媒体に過ぎず、担持された白金の活性化を十分に図ることができなかつた。

30

【0004】

この点を改良するために、触媒金属を担持する触媒担体が触媒金属と共有結合可能な原子を含む触媒材料や、窒素原子がドーブされたカーボンアロイ微粒子を基材とする燃料電池用電極が開示されている(例えば、特許文献1及び2参照)。特許文献1に記載された触媒材料では、触媒担体が炭素原子を含み、触媒金属は、白金、ルテニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、レニウム、イリジウムから選ばれる1種以上の金属或いは化合物からなり、更に触媒担体が、触媒金属と、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子から選ばれる少なくとも1種類の原子を含む。このように構成された触媒材料を製造するには、先ず窒素原子を含んだカーボンブラック或いは窒素原子を含んだカーボンブラック及び窒素原子を含んだカーボンナノチューブの混合物と、アルカリ水溶液と、還元剤とを混合した後に、この混合物に触媒金属塩の水溶液を加えて混合する。次にこの混合物を濾過して得られた物質に純水を加え、洗浄・濾過を複数回繰り返して得られた物質を乾燥して粉碎する。これにより窒素原子を含んだ炭素に白金が担持された触媒材料が得られる。

40

このように製造された触媒材料では、窒素を含んだ炭素を触媒担体に用いることで、触媒金属の粒子の運動が窒素原子との共有結合により束縛されるので、触媒材料の作成時或いは電池使用環境下における触媒金属の粒子の凝集、粗大化を防止できる。このため触媒金属の粒子同士の距離を従来より近づけても、触媒金属の粒子の動きが束縛されるため隣同士の触媒金属の粒子は凝集しないので、従来に比べ同一の触媒金属の量を電極内に含ませたときに、触媒担体の量を少なくすることができる。この結果、従来と同一の電極面積

50

とすれば、電極の厚さをより薄くすることができるので、電極における燃料の拡散性、電子の伝導性及びプロトンの伝導性を向上させることができ、膜電極接合体の出力密度を向上できるようになっている。

【0005】

一方、特許文献2に記載された燃料電池用電極を製造するには、先ず含窒素化合物と熱硬化性樹脂の前駆体とを加熱反応させて窒素化合物含有熱硬化性樹脂を得る。次にこの窒素化合物含有熱硬化性樹脂を熱処理して炭素化する。更に炭素化された窒素化合物含有熱硬化性樹脂を微粉碎する。これにより窒素原子がドーブされたカーボンアロイ微粒子を得られる。

このように製造された窒素原子がドーブされたカーボンアロイ微粒子を用いることにより、従来、白金を高分散に担持させる触媒担体として用いられてきた炭素材料自身が酸素還元触媒能を有するので、燃料電池用電極として好適に使用できる。即ち、炭素自身の酸素還元に対する電極活性を向上できるので、この燃料電池用電極を用いることにより、非白金系触媒及び低白金量触媒を実現でき、安価な固体高分子型燃料電池を製造できるようになっている。

【特許文献1】特開2004-207228号公報（請求項1、2、6及び7、段落[0017]、段落[0021]、段落[0022]、段落[0029]、段落[0036]）

【特許文献2】特開2004-362802号公報（請求項1及び3、段落[0015]、段落[0035]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記従来の特許文献1に示された触媒材料では、カーボンブラックやカーボンナノチューブなどの化石資源である石油を原料としているため、即ち地球の過去の資産である石油を食い尽くす技術に立脚しているため、将来の地球環境を考慮した燃料電池技術とは表明できない不具合がある。

また、上記従来の特許文献1に示された触媒材料では、窒素原子という共有結合元素を導入することにより、触媒金属を触媒担体に安定に高分散させて、この触媒金属の酸素還元活性を向上できるけれども、触媒担体そのものの酸素還元活性については何ら記載されていない。

一方、上記従来の特許文献2に示された燃料電池用電極では、炭素そのものの酸素還元活性を持たせることが可能であるけれども、なお、原料としては石油製品を用いているため、将来の地球環境を考慮した燃料電池技術とは表明できない問題点がある。

【0007】

本発明の目的は、有限の化石資源である石油を原料とせず、将来の地球環境を考慮した燃料電池技術と言うことができ、触媒担体の酸素還元活性の向上、或いは触媒担体の酸素還元活性及び触媒金属の酸素還元活性の双方を向上でき、これにより極めて高い電流密度を得ることができる、炭素系燃料電池用触媒及びその製造方法並びに該触媒を用いた燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、有機物を主成分とするバイオマスである黒液を酸処理することによりバイオマスに含まれる金属成分を除去する工程と、この金属成分が除去されたバイオマスに、フタロシアニン系錯体、ポルフィリン系錯体、フタロシアニン及びポルフィリンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤を混合する工程と、この混合物を不活性ガス雰囲気中で650～1500に0.1～10時間保持する熱処理を行って炭素化する工程とを含む炭素系燃料電池触媒の製造方法である。

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、更に金属成分がナトリウムであることを特徴とする。ここで、黒液とは、製紙工場で化学薬品を加えた木材チップを高温

10

20

30

40

50

高圧で煮て繊維を取出すときに、木材チップに含まれるリグニンなどが上記化学薬品に溶け出した廃液である。

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に記載の方法で製造されかつ炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素が導入された炭素系燃料電池触媒である。

請求項4に係る発明は、請求項1又は2に記載の方法で製造された燃料電池用触媒を固体高分子電解質膜の一方又は双方の面に層状に形成した電解反応層を有する燃料電池である。

【発明の効果】

【0009】

請求項1に係る発明では、有機物を主成分とするバイオマス¹⁰を酸処理することによりバイオマスに含まれる金属成分を除去した後に、この金属成分が除去されたバイオマスに遷移金属錯体等を混合し、更にこの混合物を熱処理して炭素化することにより炭素材料を得たので、炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素を導入できる。この結果、触媒担体の酸素還元活性の向上、或いは触媒担体の酸素還元活性及び触媒金属の酸素還元活性の双方を向上できるので、高価な白金や白金合金等の貴金属を担持しなくても、或いは僅かな量の貴金属を担持するだけで、極めて高い電流密度を得ることができる。

またバイオマスが黒液であるので、従来、製紙工場の熱源及び化学原料として回収されてきた黒液を、付加価値の高い燃料電池用触媒の炭素材料の原料として使用できる。この結果、燃料電池の白金触媒に替わり得る、若しくは白金触媒を極端に低減し得る、安価かつ高性能の燃料電池用触媒を供給できる。また有限の化石資源である石油を原料とせず、²⁰再生可能な資源であって、しかも文明のパロメーターでありかつ今後も使用量が増大する紙とともに排出量が増大する黒液を原料としているので、将来の地球環境を考慮した燃料電池技術と言うことができる。

請求項3に係る発明は、上記方法で製造されかつ炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素が導入された炭素系燃料電池用触媒であるので、上記と同様に、炭素材料からなる触媒の酸素還元活性を向上でき、高価な白金や白金合金等の貴金属を担持しなくても、或いは僅かな量の貴金属を担持するだけで、極めて高い電流密度を得ることができる。

請求項4に係る発明では、上記方法で製造された燃料電池用触媒を固体高分子電解質膜の一方又は双方の面に層状に形成した電解反応層を用いて燃料電池を作製することにより、³⁰触媒で高い酸化還元能力が発現され、発電性能を向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

本実施の形態の燃料電池用触媒の製造方法を説明する。

図1に示すように、先ず有機物を主成分とするバイオマス⁴⁰を酸処理することによりバイオマスに含まれる金属成分を除去する。上記バイオマスとしては、黒液を用いることが好ましい。この黒液はリグニンとナトリウムと若干の硫黄を含む。上記除去される金属成分は、黒液の場合、アルカリ金属のナトリウムであり、このナトリウムは製紙工場⁴⁰で木材チップを蒸解するために添加されたものである。次に上記金属成分が除去されたバイオマス100重量部に、添加剤として遷移金属錯体を金属重量基準で0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部混合する。遷移金属錯体としては、窒素を配位原子とする大環状錯体(含窒素大環状錯体)が挙げられ、含窒素大環状錯体としては、フタロシアニン系錯体又はポルフィリン系錯体が挙げられる。またフタロシアニン系錯体は、コバルトフタロシアニン(図2(a))、鉄フタロシアニン、マンガンフタロシアニン又は銅フタロシアニンのいずれかであることが好ましく、ポルフィリン系錯体は、コバルトポルフィリン(図3(a))、鉄ポルフィリン、マンガンポルフィリン又は銅ポルフィリンのいずれかであることが好ましい。金属成分が除去されたバイオマスと遷移金属錯体等との混合方法としては、遊星ボールミル、乳鉢等を用いて機械的に均一に混合するのが好ましい。また、大環状錯体及び配位子と黒液とを溶液状態で混合する方法や、含浸担持法などの通常の触媒⁵⁰

担持に用いられる方法を適用することもできる。ここで、バイオマス100重量部に対する、遷移金属錯体の金属重量基準での混合割合を0.1~20重量部の範囲に限定したのは、0.1重量部未満では導入される窒素の量が不十分であり、20重量部を越えると遷移金属錯体の使用量が増大しコストを押し上げるからである。更に上記混合物を熱処理して炭素化する。この熱処理は不活性ガス雰囲気中で、大気圧下、650~1500の温度に0.1~10時間、好ましくは700~1200の温度に0.5~3時間保持する処理である。ここで、不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガスなどが挙げられ、不活性ガスの状態としては、静的な状態ではなく、動的な状態、即ち所定の平均線速度で熱処理炉に供給されかつ熱処理炉から排出される気流であることが好ましい。また熱処理温度を650~1500の範囲に限定したのは、650未満では窒素の炭素材料への組込みが起こらず、1500を越えると炭素材料の結晶化により酸素還元活性が低下するからである。更に熱処理時間を0.1~10時間の範囲に限定したのは、0.1時間未満では炭素材料に十分な量の窒素が組込まれず、10時間を越えると炭素材料に組込まれる窒素の化学的形態が変化し、酸素還元活性の低下が見られるからである。

10

【0011】

なお、この実施の形態では、添加剤として遷移金属錯体を挙げたが、添加剤としてフタロシアニン(図2(b))又はポルフィリン(図3(b))を用いてもよく、或いは遷移金属錯体、フタロシアニン及びポルフィリンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加剤を用いてもよい。添加剤としてフタロシアニン又はポルフィリンを用いた場合、添加剤の混合割合はバイオマス100重量部に対して1~200重量部、好ましくは10~100重量部である。ここで、添加剤としてフタロシアニン又はポルフィリンを用いた場合の、添加剤の混合割合をバイオマス100重量部に対して1~200重量部の範囲に限定したのは、上記遷移金属錯体の混合割合と同一の理由に基づく。

20

このように構成された燃料電池用触媒では、炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素が導入されるので、触媒担体の酸素還元活性の向上、或いは触媒担体の酸素還元活性及び触媒金属の酸素還元活性の双方を向上できる。この結果、高価な白金や白金合金等の貴金属を担持しなくても、或いは僅かな量の貴金属を担持するだけで、極めて高い電流密度を得ることができる。また有限の化石資源である石油を原料とせず、再生可能な資源であって、しかも文明のパロメーターでありかつ今後も使用量が増大する紙とともに排出量が増大する黒液を原料とすれば、将来の地球環境を考慮した燃料電池技術とすることができる。

30

【実施例】

【0012】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

図4に示すように、先ず黒液(炭素:43.1%d.a.f.、灰分:55.1%d.b.)を6モルHClにより酸処理することにより、黒液に含まれるナトリウムを除去した。なお、黒液の炭素と灰分を合計しても100%にならないのは、炭素がd.a.f.(dry ash free)に基づく分析値であり、灰分はd.b.(dry base)に基づく元素分析値だからである。このナトリウムが除去された黒液(粉末)を炭素原料とした。次にこの炭素原料100重量部に、コバルトフタロシアニンを金属重量基準(コバルト重量基準)で1重量部添加して、回転速度800rpmの遊星ボールミルで3時間機械混合した。更にこの混合物を窒素気流中10/分の昇温速度で1000まで加熱して炭素化した。この炭素化した粉末状の炭素材料を実施例1とした。

40

<実施例2>

混合物を窒素気流中10/分の昇温速度で700まで加熱したこと以外は、実施例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

<比較例1>

黒液(炭素:43.1%d.a.f.、灰分:55.1%d.b.)を6モルHClにより脱ナトリウム化し、これを炭素原料として用いた。次にこの炭素原料を窒素気流中10/分の

50

昇温速度で1000 まで加熱して炭素化した。この炭素化した粉末状の炭素材料を比較例1とした。

< 比較例2 >

炭素原料を窒素気流中10 /分の昇温速度で700 まで加熱したこと以外は、比較例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例3 >

炭素原料を窒素気流中10 /分の昇温速度で600 まで加熱したこと以外は、比較例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例4 >

混合物を窒素気流中10 /分の昇温速度で600 まで加熱したこと以外は、実施例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

10

【0013】

< 比較試験1及び評価 >

実施例1及び2と比較例1～4の粉末状の炭素材料の酸素還元活性を回転電極法で評価した。即ち、実施例1及び2と比較例1～4の炭素材料の酸素還元に関する電極活性を、図5に模式的に示す3極回転電極セル1を用いて測定した。具体的には中央部の作用電極(回転電極)2は周囲が高分子絶縁体、中央部にガラス状炭素からなる電極部を持つ。この電極部にそれぞれ以下のようにして調製した触媒インクを塗布し、作用電極とした。符号3は参照電極(Ag/AgCl)であり、符号4は対極(Pt)である。

先ず、実施例1及び2と比較例1～4の粉末状の炭素材料を、それぞれ5mg量り取り、これにバインダー(商品名:ナフィオン、デュボン社)溶液、水、エタノールを適量加え、各触媒インクを調製した。次いで、得られた触媒インクを微量ピペットにより吸い取り、回転電極装置のガラス状炭素部分(直径5mm)に塗布し、乾燥させることにより、作用電極を作製した。

20

電解質溶液としては、1M硫酸水溶液に酸素を常温で溶解したものをを用いた。回転速度1500rpmで電極を回転し、電位を掃引速度0.5mVs⁻¹で掃引して、そのときの電流を電位の関数として記録した。その結果を図1に示す。なお、図6において、縦軸は反応速度を表す電流であり、縦軸の電流密度の絶対値が大きくなるほど反応速度が大きくなることを示し、また横軸は反応を進ませる力としての電圧であり、横軸の電圧が小さくなるほど反応を引き起す力が大きくなり、更にこの反応は燃料電池のプラス極の反応であるため、より電圧の高いところで大きな電流が流れるものほど触媒としての性能が高いことを意味する。

30

【0014】

図6から明らかなように、実施例1及び2と比較例1～4では、還元電流が流れ始める電位が熱処理温度の上昇とともに高電位側へとシフトした。また同じ熱処理温度で比較すると、即ち実施例1と比較例1とを比較し、実施例2と比較例2とを比較し、比較例3と比較例4とを比較すると、比較例3と比較例4ではあまり差がなかったが、実施例1及び2は比較例1及び2よりそれぞれ極めて高い酸素還元活性を示した。なお、比較例1と実施例1では、炭素材料のBET比表面積がそれぞれ135m²/gと128m²/gであり、殆ど差はない。このことは、比較例1と実施例1の電極活性の差が、単に比表面積の大小だけで決まるものではなく、両者の表面の化学的性状の差異に基づくものであることを意味していることが判った。

40

【0015】

< 比較例5 >

混合物を窒素気流中10 /分の昇温速度で550 まで加熱したこと以外は、実施例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例6 >

混合物を窒素気流中10 /分の昇温速度で370 まで加熱したこと以外は、実施例1と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例7 >

50

混合物を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 280 まで加熱したこと以外は、実施例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例 8 >

混合物を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 230 まで加熱したこと以外は、実施例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例 9 >

実施例 1 の混合物を熱処理せずにそのまま炭素材料とした。

【 0 0 1 6 】

< 比較例 1 0 >

炭素原料を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 550 まで加熱したこと以外は、比較例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。 10

< 比較例 1 1 >

炭素原料を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 370 まで加熱したこと以外は、比較例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例 1 2 >

炭素原料を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 280 まで加熱したこと以外は、比較例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。

< 比較例 1 3 >

炭素原料を窒素気流中 10 /分の昇温速度で 230 まで加熱したこと以外は、比較例 1 と同様にして炭素化した粉末状の炭素材料を作製した。 20

< 比較例 1 4 >

比較例 1 の炭素原料を熱処理せずにそのまま炭素材料とした。

【 0 0 1 7 】

< 比較試験 2 及び評価 >

実施例 1 及び 2 と比較例 1 ~ 1 4 の炭素化した粉末状の炭素材料について、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) により吸収スペクトルをそれぞれ測定した。具体的には、各炭素材料が 0.5 重量部になるように、臭化カリウム (KBr) 微粒子で希釈した後に、プレスにより直径 3 mm の円板に成型し、更にこの円板の吸収スペクトルを透過法により測定した。その結果を図 7 に示す。

図 7 (a) から明らかなように、比較例 1 4 ~ 1 2 では、波数 920 cm^{-1} 以下で芳香族 (C-H) の吸収を示し、波数 $1050 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ でエーテル (C-O) の吸収を示し、波数 $1420 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ でアルキル基 (C-H) の吸収を示し、波数 1600 cm^{-1} で芳香族 (C=C) の吸収を示し、波数 1720 cm^{-1} でカルボニル若しくはカルボン酸 (C=O) の吸収を示した。しかし、比較例 1 1、1 0 及び 3 ~ 1、即ち熱処理温度 370 以上では、エーテル結合とアルキル基の吸収が減少し、比較例 1 0 及び 3 ~ 1、即ち熱処理温度 550 以上では、カルボニル基と水酸基の吸収が減少した。 30

一方、図 7 (b) から明らかなように、比較例 5、即ち熱処理温度 550 では、波数 1600 cm^{-1} で吸収の発達がそれぞれ見られた。熱処理温度 550 における波数 1600 cm^{-1} での吸収の発達は、芳香族 (C=C) にピリジン環構造の骨格振動が重なったものと考えられ、実施例 1、即ち熱処理温度 1000 でも波数 1600 cm^{-1} での吸収は残った。また実施例 2 及び 1、即ち熱処理温度 700 ~ 1000 の高温処理により消滅した。これらのことから、実施例 2 及び 1 の炭素材料では、窒素が炭素中に取込まれたものと推定できる。 40

【 0 0 1 8 】

< 比較試験 3 及び評価 >

実施例 1 及び 2 と比較例 1 ~ 1 4 の炭素材料について、X線回折法により結晶構造及び不純物の同定を行った。その結果を図 8 に示す。

図 8 (a) から明らかなように、比較例 1 ~ 3 及び 1 0 ~ 1 4 では、 $2\theta = 21.5^\circ$ に幅の広い回折線が現れ、比較例 2、3 及び 1 0 ~ 1 3 では、 $2\theta = 31.6^\circ$ 及び 2 50

$= 45.4^\circ$ に $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶の鋭い回折線が現れた。この $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶に関する回折強度は、比較例 13 から比較例 10 まで、即ち 230 から 550 までの熱処理温度の上昇とともに増大し、比較例 1 の熱処理温度 1000 では消滅した。また比較例 14 ~ 10 及び 3 ~ 1 では、 $2\theta = 21.5^\circ$ の回折線が熱処理温度の上昇とともに高角側へとシフトした。更に比較例 10 及び 3 ~ 1、即ち熱処理温度 550 以上では、 $2\theta = 43^\circ$ 付近に炭素の (002) 回折及び (10) 回折に帰属される幅の広い回折線が現れた。

【0019】

一方、図 8 (b) から明らかなように、比較例 8、即ち熱処理温度 230 では、 $2\theta = 7 \sim 9^\circ$ の回折線が現れ、比較例 7 ~ 5、即ち熱処理温度 280 から 550 まで熱処理温度の上昇とともに X 線強度が増大した。また比較例 6、即ち熱処理温度 370 では、 $2\theta = 17 \sim 36^\circ$ に 7 本の回折線が出現した。これらの回折線から、形成された結晶相は、 γ -コバルトフタロシアニンと同定された。加熱による γ -コバルトフタロシアニン相の出現は、遊星ボールミル混合により微粉化されたコバルトフタロシアニン結晶が、熱処理に伴って再結晶したためであると考えられる。比較例 5、即ち熱処理温度 550 の熱処理によりこの回折強度は小さくなり、比較例 4、即ち熱処理温度 600 では殆ど見えなくなった。実施例 2 及び 1、即ち熱処理温度 700 ~ 1000 では、約 $2\theta = 26.1^\circ$ 付近に肩が現れ、C o による炭素化促進が起こっていると考えられる。

【0020】

< 比較試験 4 及び評価 >

実施例 1 及び 2 と比較例 1 ~ 4 の炭素材料の表面近傍に存在する元素の量及びその元素の化学結合状態について、X 線光電子分光法により C 1 s スペクトルをそれぞれ測定した。その結果を図 9 (a) 及び (b) に示す。また X 線光電子分光法により N 1 s スペクトルをそれぞれ測定した。その結果を図 10 (a) 及び (b) に示す。

図 9 (a) から明らかなように、コバルトフタロシアニンを混合しなかった炭素材料では、熱処理温度が 600 から 1000 へと上昇するに伴い、286 eV にある C 1 s スペクトルが減少している。これは、赤外線吸収スペクトルとの比較より、酸素官能基の脱離に伴うものと考えられる。これに対し、図 9 (b) から明らかなように、コバルトフタロシアニンを混合した炭素材料では、熱処理温度が上昇するに伴い、286.3 eV に C 1 s スペクトルのショルダー (肩部) が現れてくる。

一方、コバルトフタロシアニンを添加しなかった炭素材料も元々窒素を含んでおり、400 eV に中心をもつ N 1 s スペクトルを与えている (図 10 (a))。これに対し、コバルトフタロシアニンを混合しかつ 600 で熱処理した比較例 4 (図 10 (b)) には、より低い結合エネルギーをもつ窒素が存在していることが判る。この傾向は 1000 で熱処理した実施例 1 でも保持されている。400 eV よりも低い結合エネルギーをもつ窒素は、ピリジン型窒素と同定される。これは、炭素のエッジ面に炭素原子と置換したものの、即ち炭素材料を構成する六角網面のエッジに窒素が導入されたものである。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】本発明実施形態の炭素系燃料電池用触媒の炭素材料の製造手順を示す図である。

【図 2】(a) はコバルトフタロシアニンの化学構造を示す図であり、(b) はフタロシアニンの化学構造を示す図である。

【図 3】(a) はコバルトポルフィリンの化学構造を示す図であり、(b) はポルフィリンの化学構造を示す図である。

【図 4】実施例 1 の炭素系燃料電池用触媒の炭素材料の製造手順を示す図である。

【図 5】3 極回転電極セルの模式図である。

【図 6】実施例 1 及び 2 と比較例 1 ~ 4 の炭素材料の電位と電流密度との関係を示すグラフである。

【図 7】実施例 1 及び 2 と比較例 1 ~ 14 の波数と吸収スペクトルとの関係を示すグラフである。

10

20

30

40

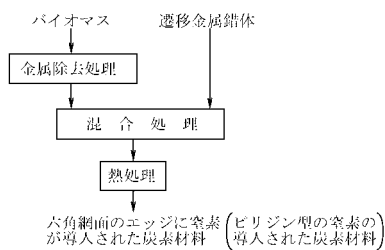
50

【図8】実施例1及び2と比較例1～14のX線入射角と回折X線強度との関係を示すグラフである。

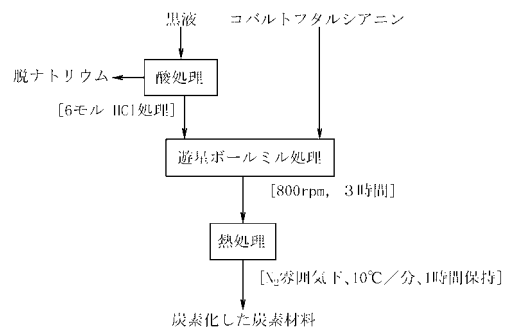
【図9】(a)は比較例1～3のX線光電子分光法によるC1sスペクトルを示す図であり、(b)は実施例1及び2と比較例4のX線光電子分光法によるC1sスペクトルを示す図である。

【図10】(a)は比較例1～3のX線光電子分光法によるN1sスペクトルを示す図であり、(b)は実施例1及び2と比較例4のX線光電子分光法によるN1sスペクトルを示す図である。

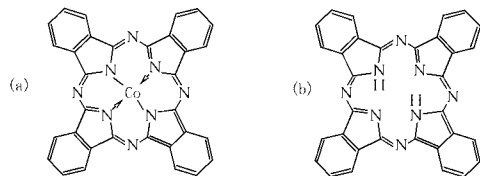
【図1】



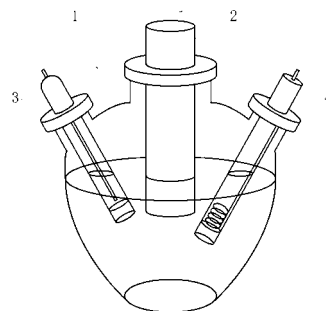
【図4】



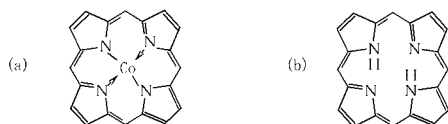
【図2】



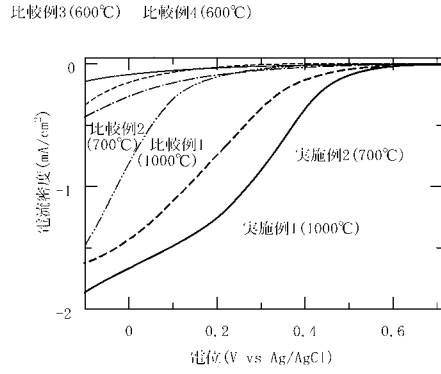
【図5】



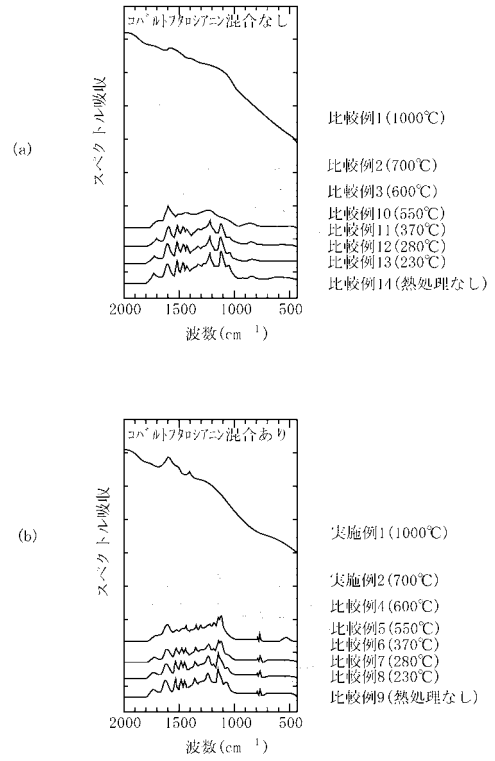
【図3】



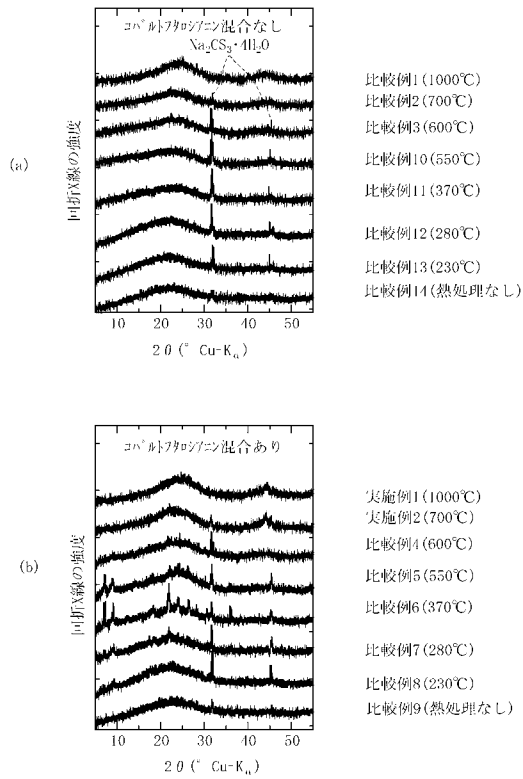
【図6】



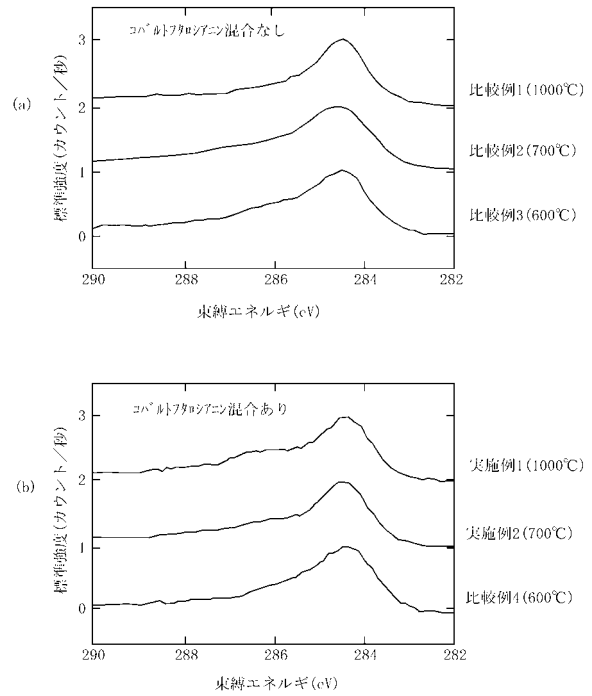
【図7】



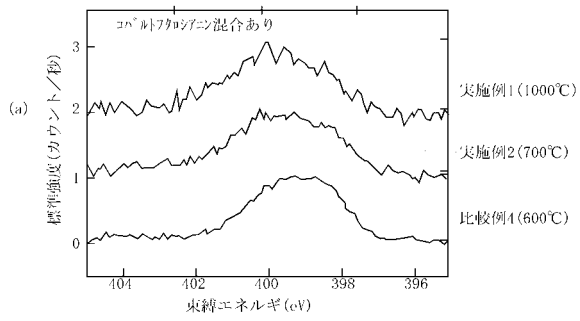
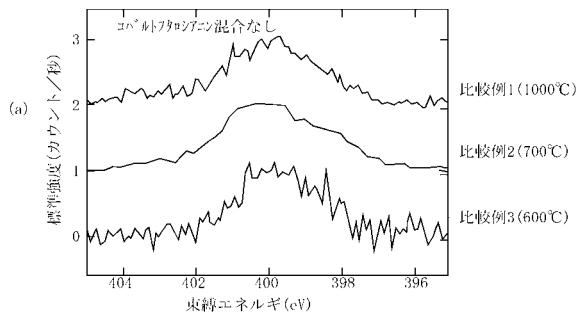
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開2004-113848(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/88
H01M	4/90
H01M	4/96
H01M	8/10