

(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2012-69304
(P2012-69304A)

(43) 公開日 平成24年4月5日(2012.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	5HO18
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5HO26
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-211471 (P2010-211471)</p> <p>(22) 出願日 平成22年9月22日 (2010.9.22)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 平成22年3月29日~31日 社団法人 電気化学会主催の「電気化学会第77回大会」において文書をもって発表</p>	<p>(71) 出願人 304028726 国立大学法人 大分大学 大分県大分市大字旦野原700番地</p> <p>(72) 発明者 衣本 太郎 大分県大分市大字旦野原700番地 国立大学法人大分大学工学部内</p> <p>(72) 発明者 大川裕美香 大分県大分市大字旦野原700番地 国立大学法人大分大学工学部内</p> <p>Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB16 BB17 EE03 EE08 EE11 EE16 HH02 5H026 AA06</p>
--	--

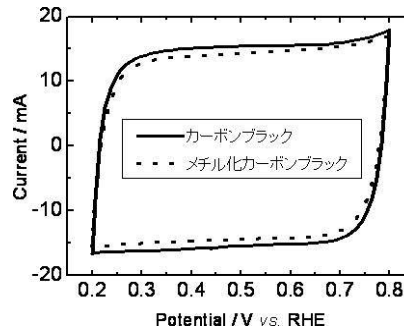
(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池用電極触媒とその製造方法。

(57) 【要約】

【課題】担持組成物にカーボンブラックを用いて消耗抑制効果が大きく、又、生産性とコストに優れた固体高分子形燃料電池用電極触媒とその製造方法を提供する。

【解決手段】担持組成物にカーボンブラックを用い、前駆体に塩化白金酸を用い、還元剤を用いて固体高分子形燃料電池用電極触媒を製造するに際して、前記カーボンブラックを予めメタノール溶媒中で反応させてメチル化カーボンブラックを作製し、これに塩化白金酸と還元剤を混合することを特徴とする電極触媒の製造方法。担持体をメチル化カーボンブラックにし、それに塩化白金酸を前駆体、ホルムアルデヒドを還元剤として2~3nm径の白金粒子を担持したことを特徴とする電極触媒。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

担持体にカーボンブラックを用い、固体高分子形燃料電池用電極触媒を製造するに際して前記カーボンブラックを予め有機溶媒中でメチル化剤と反応させてメチル化カーボンブラックを作製して用い、これに白金錯体と還元剤を用いて白金粒子を担持することを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 2】

担持体をメチル化カーボンブラックにし、それに塩化白金酸を白金源として還元剤としてホルムアルデヒドで還元することにより2~3 nm径の白金粒子を担持したことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒。

10

20

30

【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電極触媒とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

固体高分子形燃料電池は家庭用、移動体用電源としての商用化が期待されており、現在、電極触媒として、炭素材料としてカーボンブラックを用い、それに2 nm相当径の白金粒子を担持した白金担持カーボン触媒が一般的に用いられている。しかしながら、カーボンは同燃料電池環境において安定ではなく、負荷変動や起動停止時に二酸化炭素として消費してしまう。

カーボン材料を担体材料として用いてこの消費を防ぎ、耐消耗性を飛躍的に高める方法として、非特許文献1で報告されているように、高温で熱処理したカーボン材料を用いる例がある。しかし、このように熱処理したカーボン材料では上記サイズの白金粒子を担持することが困難で、担持方法に対するコストやそれにともない白金使用量が増大し同電池の

50

生産コストが高くなってしまいう問題がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】H. Yano, T. Akiyama, P. Bele, H. Uchida, and M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, No.15, 3806-3814 (2010).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、従来触媒に用いられているカーボンブラック表面をメチル化剤でメチル化し、カーボンブラックよりも飛躍的に高い耐消耗性をもつことを明らかにした上で、2nm相当径の白金粒子を担持した電極触媒を提供する。そしてそれが同燃料電池用として有用な触媒活性と高い耐久性を有することを確認した。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は上記の課題を満足するものでその特徴とすると技術条件は次の(1)、(2)の通りである。

(1)、担持体にカーボンブラックを用い、固体高分子形燃料電池用電極触媒を製造するに際して、前記カーボンブラックを予め有機溶媒中でメチル化剤と反応させてメチル化カーボンブラックを作製して用い、これに白金錯体と還元剤を用いて白金粒子を担持することを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒の製造方法。

20

(2)、担持体をメチル化カーボンブラックにし、それに塩化白金酸を白金源として還元剤としてホルムアルデヒドで還元することにより2 ~ 3nm径の白金粒子を担持したことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒。

【発明の効果】

【0006】

本発明の前記電極触媒は、メチル化していないカーボンブラックの表面に白金粒子を担持させた固体高分子形燃料電池用電極触媒に比し、メチル化カーボンブラックを用いることにより消耗抑制効果が大きく、又、生産性とコストに優位差がある。

このため、市販電極触媒よりも高い耐久性を有するので、高温作動燃料電池への適用も期待できる。白金担持触媒のカソード極触媒性能のみを実証しているが、アノード極触媒としても期待できる。また、アルカリ電解質形燃料電池やりん酸形、直接メタノール形燃料電池など他の燃料電池用触媒としても期待できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】メチル化カーボンブラックの過塩素酸水溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを示すグラフ。

【図2】カーボンブラック、アミド化 - メチル化カーボンブラックおよびメチル化カーボンブラックからの二酸化炭素生成量を示すグラフ。

【図3】白金担持メチル化カーボンブラックの透過型電子顕微鏡像を示す。

40

【図4】白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位サイクル試験中での安定性の比較を示すグラフ。

【図5】白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位パルス試験中での安定性の比較を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒の製造方法は、担持体のカーボンブラックをその酸性官能基とメチル化剤との比を1:1~1:100でメチル化剤を含む有機溶媒中に添加、反応させてメチル化カーボンブラックとし、このメチル化カーボンブラックに対して白金量が5~50重量%となるような濃度の白金錯体溶液と、その1~10倍濃度の還元剤を混合し

50

、室温（通常16～34℃）～120℃で20時間内で反応させるものである。

【0009】

また本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒は、担持組成物をメチル化カーボンブラックとし、それに2～3 nm径の白金粒子をメチル化カーボンブラックの重量に対して5～50%担持したものである。

【0010】

本発明においてメチル化剤としてはトリメチルシリルジアゾメタンを用いる。

【0011】

本発明の白金源としては、特に制限はなく塩化白金酸あるいはそれらのアルカリ金属塩、あるいは硝酸イオン、アンモニウムイオン、塩化物イオン、ヒドロキシル基などを配位子として有する白金錯体を、還元剤にも特に制限はなく水素、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒドなど一般的な還元剤を用いることができるが、なかでも塩化白金酸を白金減、ホルムアルデヒドを還元剤として用いるのが最も望ましい。

以下に本発明の実施例を示す。

【実施例】

【0012】

表1に前記製造方法の各条件を網羅した具体例を紹介し、表2に表1に示す条件で製造した固体高分子形燃料電池用電極触媒の前記成分構成を網羅した具体例を紹介し、表3に表2に示す電極触媒の評価状態を紹介する。

表1にメチル化カーボンブラックを担持組成物として用い、下記の条件で触媒作製を行った。

【0013】

【表1】

還元剤 白金錯体	水素	ホルム アルデヒド	水素化ホウ素 ナトリウム
塩化白金酸	可	優	可
テトラアンミン白金(II)水酸化物	可	可	可
テトラアンミン白金(II)ジクロライド	可	可	可

白金錯体として塩化白金酸を、還元剤としてホルムアルデヒドを80℃に加熱して、溶媒を除去後、窒素雰囲気下120℃で6時間加熱して、平均2 nm径の白金粒子を担持することができた。その他の白金錯体は高価で製造コストが高くなるとともに白金粒子が担持しづらく、担持重量が極めて小さくなってしまったりあるいは粒径が大きくなるといった問題が生じた。一方、塩化白金酸は用いた白金錯体の中では最も安価であり、それにより容易に平均2 nm径の白金粒子がメチル化カーボンブラック上に担持された電極触媒を作製できた。

表2にメチル化カーボンブラックを担持体とし、塩化白金酸とホルムアルデヒドを用いて作製された電極触媒の白金粒子の平均粒径を示す。

【0014】

【表2】

白金担持量 / 重量%	5	15	30	50
平均粒径 / nm	2	2	3	5

表3にメチル化カーボンブラックを担持体とし、塩化白金酸とホルムアルデヒドを用いて作製された電極触媒の性能比較表を示す。

【 0 0 1 5 】

【表 3】

白金担持量 /重量%	5	15	30	50
触媒活性	劣	優	良	良
耐久性	優	優	良	良

しかし、担持量が30、50重量%の電極触媒では白金粒子の大きさが表2で示したように3、5 nmで、耐久性は同程度であるが、白金利用率が低くなるため本例の中では15重量%で調製したものが総合的に良いと判断できる。

【 0 0 1 6 】

次にカーボンブラックのメチル化処理関係について具体例と共に説明する。

メチル化の溶媒に関してはアルコール系溶媒が望ましく、メチルアルコールが最も望ましかった。なお、溶媒とカーボンブラックとの比は任意であるが、カーボンブラック量が溶媒に対し過剰であると反応の均一性がなくなり、溶媒60 mLに対してカーボンブラックが0.4 gが最も望ましい。

原料のカーボンブラック内の酸性官能基とメチル化剤との比を1:1~1:100の範囲内で20時間反応させ検討した結果、具体例1に示すように修飾後のカーボンブラック内の酸性官能基量がメチル化剤の比を大きくすると減少したことが確認できた。この際、メチル化カーボンブラックを水酸化ナトリウム水溶液に入れ、その酸性官能基にナトリウムイオンを十分に吸着せしめた後、残液中のナトリウム濃度を測定することによりメチル化カーボンブラックの酸性官能基量を求めた。なお、メチル化されるとナトリウムイオンを吸着する能力を失うため、酸性官能基量の減少はメチル化量の増大を示している。官能基量はメチル化剤量を増加させると減少した。

【 0 0 1 7 】

具体例2は、メチル化反応時間と酸性官能基量の関係を示しており、反応時間を伸ばすと酸性官能基量が減少していくことが確認できた。しかし、20時間以上反応させても酸性官能基量の顕著な減少は認められなかったことから、反応時間は20時間程度が最適で、それ以上の時間をかけても効果的ではない。

具体例3はメチル化カーボンブラックの比表面積を窒素ガス吸着測定で測定した結果を示している。比表面積はメチル化材の量と時間を増大させると共に減少する傾向であったが、最大1割程度の減少となった。

【 0 0 1 8 】

具体例4はメチル化カーボンブラックとカーボンブラックをイオン伝導性樹脂と混合後金網に貼りつけ、80 の過塩素酸水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムで、閉じられた部分から求められる容量はメチル化で少し減少するものの、右上がりの形状にはならず、電気抵抗は小さいとわかった。

その状態で1.0 Vに保持し、消耗による二酸化炭素量を測定した結果を具体例5にしめしている。カーボンブラックに対してメチル化カーボンブラックでは最大50%まで二酸化炭素量が抑制、つまり消耗が抑制された。

具体例6は原料のカーボンブラック内の酸性官能基とメチル化剤との比に対する消耗抑制効果を示していて、メチル化剤の割合が増大するほど消耗割合は低下した。

【 0 0 1 9 】

具体例7はメチル時間に対する消耗抑制効果を示していて、メチル化剤の割合が増大するほど消耗割合は低下した。

具体例8は白金粒子を担持したメチル化カーボンブラックの透過型電子顕微鏡像で、2nm相当径の白金粒子が分散性良く担持されていた。

具体例9は白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンブラックの酸素還元反

10

20

30

40

50

応への電極触媒活性の比較を示して、誤差範囲内で同程度であることがわかった。

【 0 0 2 0 】

具体例 1 0 は白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位サイクル試験中での安定性の比較で、5,000回においてカーボンブラックの消耗に起因する容量増加率がメチル化により飛躍的に抑制された。

具体例 1 1 は白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位パルス試験中での安定性の比較で、白金粒子の劣化による白金の残有効表面積の減少が、メチル化カーボンブラックの方が低く、白金粒子の劣化も抑制できることがわかった。

【 0 0 2 1 】

具体例 1 : メチル化カーボンブラックの酸性官能基量。カーボンブラックとメチル化剤量の関係を表 4 に示す。

10

【 0 0 2 2 】

【表 4】

カーボンブラックとメチル化剤との比	1:1	1:10	1:100
酸性官能基量	大	中	小

具体例 2 : メチル化カーボンブラックの酸性官能基量。メチル化反応時間との関係を表 5 に示す。

【 0 0 2 3 】

20

【表 5】

メチル化反応時間/時間	0.5	1	12	20	48
酸性官能基量	大	大	中	小	小

具体例 3 : メチル化カーボンブラックの比表面積。メチル化剤量とカーボンブラック量の関係を表 6 に示す。

【 0 0 2 4 】

【表 6】

メチル化剤とカーボンブラックとの比	1:1	1:10	1:100
比表面積	大	中	小

30

具体例 4 : メチル化カーボンブラックの比表面積。メチル化反応時間との関係を表 7 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 7】

メチル化反応時間/時間	1	12	20
比表面積	大	中	小

40

具体例 4 : メチル化カーボンブラックの過塩素酸水溶液中におけるサイクリックボルタモグムを図 1 に示す。

具体例 5 : カーボンブラック、アミド化 - メチル化カーボンブラックおよびメチル化カーボンブラックからの二酸化炭素生成量を図 2 に示す。

具体例 6 : メチル化カーボンブラックからの二酸化炭素生成量。メチル化剤量とカーボンブラック量の関係を表 8 に示す。

【 0 0 2 6 】

【表 8】

メチル化剤とカーボンブラックとの比	1:1	1:10	1:100
二酸化炭素生成量 (消耗割合)	大	中	小

具体例 7 : メチル化カーボンブラックからの二酸化炭素生成量。メチル化反応時間との関係を表 9 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 9】

メチル化反応時間/時間	1	12	20
二酸化炭素生成量 (消耗割合)	大	中	小

10

具体例 8 : 白金担持メチル化カーボンブラックの透過型電子顕微鏡像を図 3 に示す。

具体例 9 : 白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの酸素還元反応への電極触媒活性の比較を表 10 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 10】

サンプル名	酸素還元反応活性 / $A g^{-1}$
白金担持カーボン	87
白金担持メチル化カーボンブラック	80

20

具体例 10 : 白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位サイクル試験中での安定性の比較を図 4 に示す。

具体例 11 : 白金担持メチル化カーボンブラックと白金担持カーボンの電位パルス試験中での安定性の比較を図 5 に示す。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 0 2 9 】

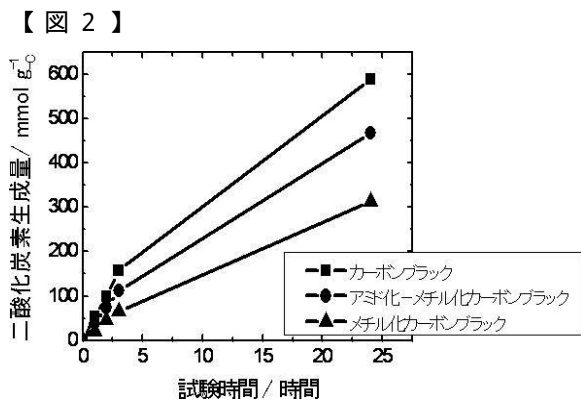
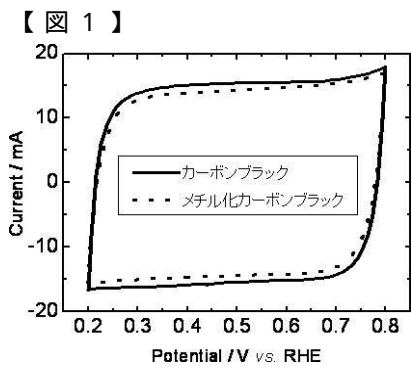
本発明は、固体高分子形燃料電池用の耐久性の高い電極触媒の作製方法に関するものであり、同電池の性能向上、特に耐久性の向上に資するものである。また、可逆燃料電池用、直接メタノール形燃料電池、りん酸形燃料電池、アルカリ形燃料電池用電極、電気分解用電極などの電極としても使用可能で、今後コアーシェル触媒用電極触媒担体として有用である。

40

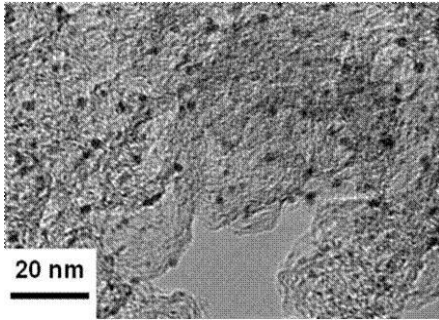
50

10

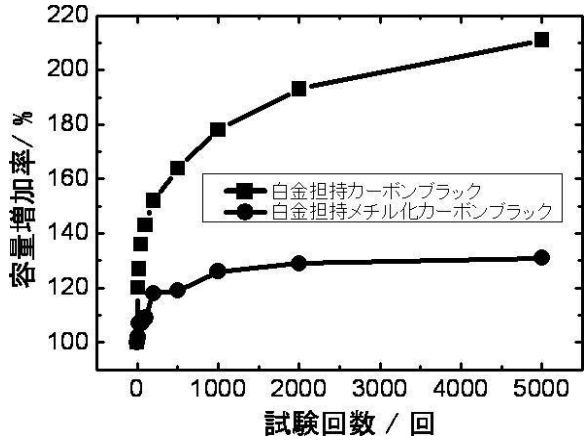
20



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

