

(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2008-66230

(P2008-66230A)

(43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92 Z NM	4 G 1 6 9
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C	5 H O 1 8
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5 H O 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-245520 (P2006-245520)
 (22) 出願日 平成18年9月11日 (2006.9.11)

(71) 出願人 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (74) 代理人 100067758
 弁理士 西島 綾雄
 (72) 発明者 安藤 寿浩
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 中川 清晴
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

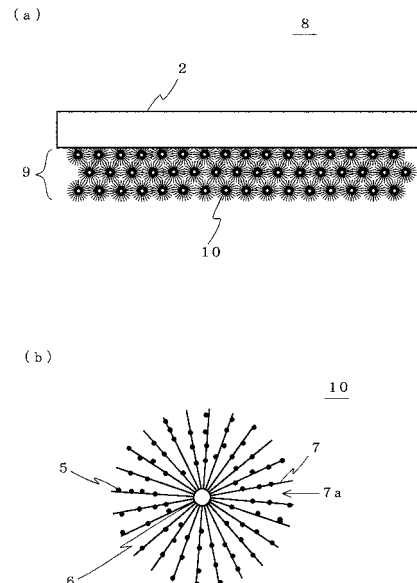
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒電極、それを用いた、膜・電極接合体、及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 発電能力の向上ができ、且つ、白金族触媒の使用量を低減できる新規な構成の燃料電池用触媒電極、それを用いた膜・電極接合体、及び燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料電池用触媒電極 8 の触媒層 9 は、白金族触媒を担持したマリモ状カーボン 10 が積層されて構成され、マリモ状カーボン 10 のナノ炭素材料 7 は、ダイヤモンド微粒子 6 を核として球状に成長し、ナノ炭素材料 7 間の空隙 7 a は触媒層 9 の電極反応速度を最大とする最適な触媒担体間の空隙を有しており、且つ、ナノ炭素材料 7 に担持した白金族触媒 5 のサイズはナノサイズであり、触媒反応速度が大きい。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極基材と電極基材面に積層した白金族触媒層とからなる燃料電池用触媒電極において、白金族触媒層を構成する触媒担体に、ダイヤモンド微粒子と、このダイヤモンド微粒子に一端が固定された複数のナノ炭素材料とからなるナノ炭素複合材料を用いることを特徴とする、燃料電池用触媒電極。

【請求項 2】

前記ナノ炭素複合材料のナノ炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、カーボンナノファイバー、カーボンナノコイルのいずれか、又は、それらの組み合わせであることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池用触媒電極。

10

【請求項 3】

前記ナノ炭素複合材料は、複数のナノ炭素材料がダイヤモンド微粒子を核として球状に固定されたマリモ状カーボンであることを特徴とする、請求項 2 に記載の燃料電池用触媒電極。

【請求項 4】

前記ナノ炭素複合材料は、遷移金属微粒子を担持したダイヤモンド微粒子を、炭化水素ガス中で加熱して合成することを特徴とする、請求項 2 に記載の燃料電池用触媒電極。

【請求項 5】

前記ナノ炭素複合材料は、遷移金属微粒子を担持したダイヤモンド微粒子を、炭化水素ガス中で浮遊且つ攪拌すると共に加熱して合成することを特徴とする、請求項 3 に記載の燃料電池用触媒電極。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の燃料電池用触媒電極と水素イオン伝導性固体高分子電解質膜とからなることを特徴とする、燃料電池用膜・電極接合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の燃料電池用触媒電極を用いたことを特徴とする、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、車載用、家庭据え置き用、あるいは携帯機器用のバッテリーとして有用な、燃料電池用触媒電極、それを用いた膜・電極接合体、及び燃料電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

水素と酸素を使用する燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。近年、燃料電池のなかでも、水素イオン伝導性を有するイオン交換膜を電解質として使用する固体高分子型燃料電池は、作動温度が低く、出力密度が高く、かつ、小型化が容易に可能なため、車載用電源や家庭据置用電源などへの使用が有望視されている。

【0003】

図 7 は固体高分子型燃料電池の単セルの構成例を示す分解斜視図である。固体高分子型燃料電池は、単セル 60 が多数積層されて構成されている。単セル 60 は、アノード側のセパレータ 61、アノード側触媒電極 62、水素イオンを伝導する固体高分子電解質膜 63、カソード側の触媒電極 64、及びカソード側のセパレータ 65 を、この順に積層して構成されている。アノード側の触媒電極 62 は、電極基材 62a と、電極基材 62a の表面に積層された触媒層 62b とで構成されており、カソード側の触媒電極 64 は電極基材 64a と、電極基材 64a の表面に積層された触媒層 64b とで構成されている。アノード側電極基材 62a とカソード側電極基材 64a とは、いずれも、ガス拡散能力と、電子導電性と、機械的強度とを有する部材から構成されており、例えば、カーボンペーパーあるいはカーボンクロス等が利用されている。また、アノード側触媒層 62b とカソード側触

40

50

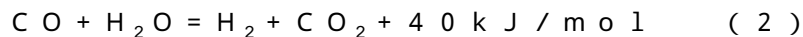
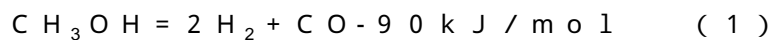
媒層 6 4 b は、白金族触媒を担持したカーボン微粒子や多孔質活性炭で構成されており、水素イオンを伝導する固体高分子電解質膜 6 3 の上下面にそれぞれ接続されている。

アノード側のセパレータ 6 1 には反応ガス流路 6 1 a が設けられており水素ガスを供給する。他方、カソード側のセパレータ 6 5 には反応ガス流路 6 5 a が設けられており酸素ガスを供給する。水素ガスはアノード側触媒層 6 2 b の白金族触媒の触媒作用により水素イオンと電子に分解し（アノード電極反応）、水素イオンは固体高分子電解質膜 6 3 を伝導して、また、電子は負荷回路を含む外部電気回路を伝導してカソード側触媒層 6 4 b に到る。カソード側電極触媒層 6 4 b の白金族触媒の触媒作用により酸素と水素イオンと電子とが反応して水を生じ（カソード電極反応）、この際、アノード側触媒電極 6 2 とカソード側の触媒電極 6 4 間に流れる電子流によって電力が生成される。

10

【 0 0 0 4 】

アノードに供給する水素ガスとしては、メタンやメタノール等を水蒸気改質して得られる改質ガスを使用することも可能である。例えば、メタノールを使用する場合、250 ~ 300 の温度で Cu-Zn 系等の触媒を使用して、下記 (1)、(2) 式のようにメタノールを段階的に反応させる。



すなわち、改質装置でメタノールを水素と一酸化炭素 (CO) に分解すると共に、生成した CO を水蒸気と反応させて、水素ガスと二酸化炭素 (CO₂) からなる改質ガスを生成し、この改質ガスをアノードに燃料ガスとして供給する。

20

【 0 0 0 5 】

燃料電池の発電能力を高くするには、触媒層の単位表面積当たりの電極反応速度を大きくすることが必要である。すなわち、触媒層は、十分なガスが拡散できること、ガスに接触する触媒表面積が大きく、触媒反応速度が大きいことが必要である。また、触媒層は、電子が伝導できること、及び、生成した水素イオンが容易に高分子電解質膜に取り込まれるために、あるいは、固体高分子電解質膜中の水素イオンを容易に取り込めるために、厚さが一定値以下であることが必要である。

また、触媒層が、触媒担体と触媒担体の表面に担持された触媒とからなる構成である場合には、ガス拡散能力及び触媒表面積の大きさの観点から、比表面積が大きい触媒担体を用いることが好ましい。

30

また、白金族元素の埋蔵量は限られており、燃料電池を低コストで供給するためには、白金族触媒の使用量の低減が必要不可欠である。白金族触媒の単位量あたりの触媒反応速度は担持された白金族触媒の粒径に依存し、その最適のサイズはナノメートル (nm) オーダー、すなわち、クラスターサイズである (特許文献 1 参照) ことが知られており、白金族触媒の使用量の低減には、白金族触媒の粒径を小さくすること、好ましくはナノメートルオーダーにすることが必要である。

【 0 0 0 6 】

従来、燃料電池の触媒層として、カーボンブラック等の導電性球状のカーボン粒子を触媒担体とするものがある。この触媒層は、蒸着法、含浸法、無電界メッキ法、あるいはアルコール還元法等により白金族元素をカーボン粒子の表面に担持させ、このカーボン粒子を積層して触媒層としている。積層したカーボン粒子間の空隙を介してガスが拡散し、このガスがカーボン粒子の表面に担持された白金族触媒に接触して触媒反応が生じる。触媒層の電極反応速度を高めるためには、カーボン粒子の粒径を小さくして比表面積を大きくし、ガスに接触する白金族触媒の表面積を大きくすることが有効である。

40

しかしながら、カーボン粒子の形状は球であるため、粒径を小さくすると、積層されたカーボン粒子間の空隙が急激に小さくなり、十分な量のガスが拡散できなくなる。十分な量のガスが拡散できるためには、カーボン粒子の粒径が一定値以上である必要があり、このため、ガスに接触する白金族触媒の表面積の増大には限界があり、この構成の触媒層の更なる電極反応速度の向上は困難である。

また、白金族触媒の使用量の低減には、白金族触媒の単位量あたりの触媒反応速度を高め

50

ること、すなわち、白金族触媒の粒径を小さくすること、好ましくはナノメートルオーダーにすることが必要である。ところが、カーボン担体に白金族触媒を担持した場合の白金族触媒の粒径は、カーボン担体の曲率に反比例する、すなわち、カーボン担体がカーボン粒子である場合にはその粒径に比例する。従って、白金族触媒の粒径を小さくするためには粒径の小さなカーボン粒子上に担持する必要があるが、上記のように、ガス拡散能力の点から一定値以上の粒径のカーボン粒子を用いる必要があり、このため、白金族触媒の粒径を小さくできず、白金族触媒の使用量の低減ができない。

すなわち、カーボン粒子を用いる燃料電池の触媒層では、更なる発電能力の向上、及び、白金族触媒の使用量を低減することが困難ある。

【0007】

また、従来、上記のカーボン粒子の代わりに活性炭を使用した触媒層がある。活性炭は微細な細孔を有しているので、これらの細孔を介してガスを拡散させることができる。しかしながら、これらの細孔は相互の連結性が十分でないためにガス拡散性が低く、発電能力が低いことが知られており（例えば特許文献2参照）、また、白金族を担持させる際、細孔内にも白金族が担持されてしまい、細孔内に担持された白金族は触媒として十分働かないという現象があり、この方式の触媒層では、更なる発電能力の向上、及び、白金族触媒の使用量を低減が困難であるという課題がある。

【0008】

また近年、上記の課題を解決する触媒層として、アーク放電法や化学気相成長法でカーボンナノチューブ粉末を合成し、この粉末に白金族触媒を担持し、この粉末を電極基体に積層する燃料電池用触媒層（特許文献3参照）が知られている。カーボンナノチューブは電子導電性を有しており、また、ナノサイズの細長い形状を有するので、比表面積が極めて大きく、触媒担体として用いれば、触媒層の触媒表面積を大きくでき、また、カーボンナノチューブに担持した白金族触媒の粒径はカーボンナノチューブの径に比例したナノサイズになるので白金族触媒の単位量あたりの触媒反応速度も大きくなり、白金族触媒の使用量を低減できる。

【特許文献1】特開2005-279596号公報

【特許文献2】特開2006-131499号公報

【特許文献3】特開2006-12832号公報

【特許文献4】特開2005-335968号公報

【特許文献5】特開2004-277241号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、触媒粒子を表面に担持した多数の触媒担体を空間的に配列して構成される一定膜厚の触媒層において、触媒担体間の空隙を大きくすると、ガス拡散能力は大きくなるが、一方、触媒担体の密度は減少するので触媒表面積が減少して触媒反応速度が小さくなる。逆に、触媒担体間の空隙を小さくすると、触媒担体の密度が大きくなるので、触媒層の触媒表面積が増大して触媒反応速度が大きくなるが、一方、ガス拡散能力は小さくなる。すなわち、ガス拡散能力は触媒担体間の空隙に比例し、触媒表面積は触媒担体間の空隙に反比例し、また、触媒層の電極反応速度の大きさはガス拡散能力と触媒表面積の積に比例するので、触媒層の電極反応速度を最大にする触媒担体間の空隙が存在する。従って、カーボンナノチューブを触媒担体とする触媒層においても、カーボンナノチューブ間の空隙は、ガス拡散能力と触媒表面積の積が最大となる、すなわち、触媒層の電極反応速度が最大となる空隙であることが好ましい。

しかしながら一般に、アーク放電法や化学気相成長法でカーボンナノチューブを合成すると、種々の曲率半径で種々の方向に曲がりくねった様々な形状のカーボンナノチューブが無秩序に配列・積層したカーボンナノチューブ粉末として合成されるので、これらのカーボンナノチューブを積層して構成した触媒層は、触媒担体間の空隙が大きすぎ、触媒表面積が小さくなり、触媒層の電極反応速度が触媒反応速度によって律速されて、発電能力が

10

20

30

40

50

低下する。

また、カーボンナノチューブを触媒担体とする触媒層は、一般に、カーボンナノチューブ粉末を溶媒中に所定の濃度で均一に分散させて触媒ペーストとし、この触媒ペーストを電極基材に塗布し、この塗布した触媒ペーストの溶媒を蒸発させることにより、電極基材上にカーボンナノチューブを積層させて形成する。

しかしながら、略直線とみなせる程度に微小なカーボンナノチューブの粉末を使用する場合、カーボンナノチューブが極めて微細であるため、溶媒を蒸発する際に、均一に分散していたカーボンナノチューブが互いのファンデルワールス力によって凝集しやすく、その結果、積層されたカーボンナノチューブ間の空隙が小さくなり拡散能力が低下し、触媒層の電極反応速度がガス拡散能力によって律速されて、発電能力が低下する。

すなわち、カーボンナノチューブ粉末を触媒担体とする従来の燃料電池用触媒層は、カーボンナノチューブ間の空隙を、触媒層の電極反応速度が最大となる空隙にすることが困難であるために、燃料電池の発電能力を向上できないという課題がある。

【0010】

上記課題に鑑み本発明は、発電能力の向上ができ、且つ、白金族触媒の使用量を低減できる新規な構成の燃料電池用触媒電極、それを用いた膜・電極接合体、及び燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために、本発明の燃料電池用触媒電極は、電極基材と電極基材面に積層した白金族触媒層とからなる燃料電池用触媒電極において、白金族触媒層を構成する触媒担体に、ダイヤモンド微粒子と、このダイヤモンド微粒子に一端が固定された複数のナノ炭素材料とからなるナノ炭素複合材料を用いることを特徴とする。

【0012】

この構成によれば、以下のように作用する。すなわち、触媒層のナノ炭素材料間の空隙は、ダイヤモンド微粒子に固定された複数のナノ炭素材料間の空隙であるので、ナノ炭素複合材料を合成する際の合成条件を選択して、ナノ炭素材料間の空隙を、触媒層の電極反応速度が最大となる空隙にすることができる。また、ナノ炭素材料間の空隙は、触媒層を形成するための工程によって変化することが無い、例えば、ナノ炭素複合材料を溶媒に分散し、溶媒を蒸発してナノ炭素複合材料を積層する触媒層の形成工程においても、ナノ炭素材料がダイヤモンド微粒子によって固定、すなわち、束ねられているので、ナノ炭素材料間の空隙は変化しない。従って、本発明の燃料電池用触媒電極は、ナノ炭素材料間の空隙を触媒層の電極反応速度が最大となる空隙にすることができ、発電能力を向上できる。

【0013】

また、上記のナノ炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、カーボンナノファイバー、又は、カーボンナノコイルのいずれでもよく、また、それらの組み合わせでもよい。ナノ炭素材料は比表面積が極めて大きいので、ナノ炭素材料に担持した白金族触媒の表面積も極めて大きくなり触媒層の電極反応速度が増大する。

また、ナノ炭素材料はナノサイズの細長い形状を有するので、ナノ炭素材料に担持された白金族触媒のサイズもナノサイズとなり、白金族触媒の単位量あたりの触媒反応速度が大きくなり、従って、白金族触媒の使用量を低減できる。

【0014】

また、上記ナノ炭素複合材料は、複数のナノ炭素材料がダイヤモンド微粒子を核として球状に固定されたマリモ状カーボンであれば好ましい。この構成によれば、ナノ炭素材料間の空隙は、ダイヤモンド微粒子から離れるに従って大きくなるので、適切な半径のマリモ状カーボンを用いれば、容易に、触媒層の電極反応速度を最大とする最適な触媒担体間の空隙を有した触媒層を実現できる。また、マリモ状カーボンは、多数のナノ炭素材料が三次元方向に均一に成長しているので、マリモ状カーボンを用いた触媒層は、触媒層全体にわたって、ガス拡散能力及び触媒反応速度が均一であり、従って発電能力をさらに向上できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

また、上記の前記ナノ炭素複合材料は、遷移金属微粒子を担持したダイヤモンド微粒子を、炭化水素ガス中で加熱して合成すれば好ましい。

また、上記のナノ炭素複合材料であるマリモ状カーボンは、遷移金属微粒子を担持したダイヤモンド微粒子を、炭化水素ガス中で浮遊且つ攪拌すると共に加熱して合成すれば好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の燃料電池用膜・電極接合体は、上記の燃料電池用触媒電極と、燃料電池用触媒電極に接合した水素イオン導電性高分子電解質膜とからなることを特徴とする。

この構成の燃料電池用膜・電極接合体を、アノード側電極、カソード側電極、又はその両方に用いることによって、発電能力が向上した、且つ、白金族触媒の使用量を低減した燃料電池を実現できる。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の燃料電池は上記の燃料電池用触媒電極を、アノード側電極、又は、カソード側電極、又はその両方に用いたことを特徴としており、発電能力が向上した、且つ、白金族触媒の使用量を低減した燃料電池である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。尚、同一の部材には同一の符号を用いて説明する。

初めに、本発明の燃料電池用触媒電極を説明する。

図 1 は、本発明の燃料電池用触媒電極の構成を示す図であり、(a)図は燃料電池用触媒電極の模式断面図であり、(b)図は白金族触媒を担体したナノ炭素複合材料を模式的に示す図である。

(a)図に示すように、本発明の燃料電池用触媒電極 1 は、電極基材 2 と電極基材 2 の表面に積層した触媒層 3 とからなる。触媒層 3 は、白金族触媒を担持したナノ炭素複合材料 4 が積層されて構成される。電極基材 2 は、ガス拡散性と、電子導電性と、機械的強度とを有する部材であればよく、例えば、カーボンペーパーあるいはカーボンクロスである。

(b)図に示すように、白金族触媒 5 を担持したナノ炭素複合材料 4 は、ダイヤモンド微粒子 6 から複数のナノ炭素材料 7 が一端を固定されて成長した構成であり、各ナノ炭素材料 7 の表面には白金族触媒 5 が担持されている。ナノ炭素材料 7 の種類は、カーボンナノチューブ、カーボンナノフィラメント、カーボンナノファイバー、又は、カーボンナノコイルのいずれでもよく、また、その組み合わせでもよい。下記に説明するようにナノ炭素複合材料 4 を合成する際の触媒の種類によって選択できる。尚、図では表示を省略しているが、ナノ炭素複合材料 4 を互いに結合しておくための少量のバインダーが存在してもよい。

【 0 0 1 9 】

図 2 は、本発明の燃料電池用触媒電極の他の構成を示す図であり、(a)図は燃料電池用触媒電極の模式断面図であり、(b)図は白金族触媒を担体したナノ炭素複合材料の一つであるマリモ状カーボンを模式的に示す図である。

(a)図に示すように、本発明の燃料電池用触媒電極 8 は、電極基材 2 と電極基材 2 の表面に積層した触媒層 9 とからなる。触媒層 9 は、白金族触媒を担持したマリモ状カーボン 10 が積層されて構成される。尚、マリモ状カーボンとはナノ炭素複合材料の一種類であり、多数のナノ炭素材料がダイヤモンド微粒子を核として球状に成長しており、植物の珪藻と類似した構造を有していることからこのように呼ぶ(特許文献 4 参照)。電極基材 2 は、ガス拡散性と、電子導電性と、機械的強度とを有する部材であればよく、例えば、カーボンペーパーあるいはカーボンクロスである。

(b)図に示すように、白金族触媒 5 を担持したマリモ状カーボン 10 は、複数のナノ炭素材料 7 がダイヤモンド微粒子 6 を核として球状に成長した構成であり、各ナノ炭素材料 7 の表面には白金族触媒 5 が担持されている。ナノ炭素材料 7 の種類は、カーボンナノチ

10

20

30

40

50

ューブ、カーボンナノフィラメント、カーボンナノファイバー、又は、カーボンナノコイルのいずれでもよく、また、その組み合わせでもよい。下記に説明するようにマリモ状カーボンを合成する際の触媒の種類によって選択できる。尚、図では表示を省略しているが、マリモ状カーボン10を互いに結合しておくための少量のバインダーが存在していてもよい。

【0020】

次に、本発明の燃料電池用触媒電極の作用を説明する。

ナノ炭素複合材料4の複数のナノ炭素材料7は、ナノ炭素複合材料4を合成する際に、その一端がダイヤモンド微粒子6に固定されて合成されるので、触媒層3のナノ炭素材料7間の空隙7aは、ナノ炭素複合材料4を合成する際の合成条件によって選択できる。すなわち、下記に説明するように、ダイヤモンド微粒子の径、及びナノ炭素材料を合成するための遷移金属触媒微粒子の径を選択して合成することにより、所望の空隙7aを実現できる。また、ナノ炭素材料間の空隙7aは、触媒層3を形成するための工程によって変化することが無い、例えば、ナノ炭素複合材料4を溶媒に分散し、溶媒を蒸発してナノ炭素複合材料4を積層する触媒層の形成工程においても、ナノ炭素材料7がダイヤモンド微粒子6によってその一端を固定、すなわち、束ねられているので、ナノ炭素材料7間のファンデルワールス力によってナノ炭素材料7が互いに凝集することが無く、空隙7aは変化しない。従って、本発明の燃料電池用触媒電極は、ナノ炭素材料間の空隙を触媒層の電極反応速度が最大となる空隙にすることができ、発電能力を向上できる。

また、ナノ炭素材料7は細長いナノサイズの形状を有するので、比表面積が極めて大きく、ナノ炭素材料7に担持した白金族触媒5の表面積が極めて大きくなり、発電能力を向上できる。

また、ナノ炭素材料7に担持された白金族触媒5のサイズもナノサイズとなり、白金族触媒の単位量あたりの触媒反応速度が大きくなり、白金族触媒の使用量を低減できる。

従って、ナノ炭素複合材料を白金族触媒層の触媒担体とした本発明の燃料電池用触媒電極は、発電能力が向上でき、且つ、白金族触媒の使用量を低減できる。

【0021】

さらに、ナノ炭素複合材料がマリモ状カーボンである場合には、上記効果に加えて、次の効果がある。すなわち、多数のナノ炭素材料7がダイヤモンド微粒子6を核として球状に固定されているので、ナノ炭素材料間の空隙7aは、ダイヤモンド微粒子6から離れるに従って大きくなり、適切な半径のマリモ状カーボン10を用いれば、容易に、触媒層9の電極反応速度を最大とする触媒担体間の空隙7aを有した触媒層9を実現できる。また、マリモ状カーボン10は、多数のナノ炭素材料7が三次元方向に均一に成長しているので、マリモ状カーボン10を用いた触媒層9は、触媒層9全体にわたって、ガス拡散能力及び触媒反応速度が均一であり、発電能力を向上できる。また、下記に説明するように、マリモ状カーボン10の径は、合成時間を選択することによって任意に選択できる。

【0022】

次に、本発明の燃料電池用膜・電極接合体を説明する。

図3は、本発明の燃料電池用膜・電極接合体の構成を示す模式断面図である。尚、図においては、触媒層のナノ炭素複合材料が図2に示したマリモ状カーボンである場合を示しているが、図1に示したナノ炭素複合材料についても同様である。

(a)図に示すように、本発明の燃料電池用膜・電極接合体21は、図2に示した本発明の燃料電池用触媒電極8と、燃料電池用触媒電極8に接合した水素イオン伝導性固体電解質膜22とからなる。水素イオン伝導性固体電解質膜22は例えば、ナフィオン膜(デュポン社製、登録商標)であれば好ましい。燃料電池用膜・電極接合体21はアノード側のみに用いてもよく、また、カソード側のみに用いてもよく、また、(b)図に示すように、水素イオン伝導性固体電解質膜22の両面にそれぞれ、触媒層9を接合し、それぞれの触媒層9にそれぞれ、電極基材2を接合し、アノード側及びカソード側の両方に用いる構成の燃料電池用膜・電極接合体23であってもよい。

【0023】

10

20

30

40

50

次に、本発明の燃料電池用触媒電極を用いた燃料電池を説明する。

図4は、本発明の燃料電池の単セルの構成を示す模式断面図であり、(a)図は本発明の燃料電池用触媒電極8をアノード側に用いた本発明の燃料電池の単セル31、(b)図は本発明の燃料電池用触媒電極8をカソード側に用いた本発明の燃料電池の単セル32、及び、(c)図は本発明の燃料電池用触媒電極8をアノード側及びカソード側に用いた本発明の燃料電池の単セル33を示す。

本発明の燃料電池の単セル31、32、及び33は、図7に示した従来技術の燃料電池と比べて、燃料電池用触媒電極に、図1、又は2に示した本発明の燃料電池用触媒電極を用いることのみ異なり、他の構成は同じであるので、説明を省略する。

この構成によれば、発電能力が向上し、且つ、白金族触媒の使用量を低減した燃料電池が実現できる。

【0024】

次に、本発明の燃料電池用触媒電極の製造方法を説明する。

はじめに、ナノ炭素複合材料を以下の方法で合成する(特許文献5参照)。

核にするダイヤモンド微粒子は、工業的に研磨用として市販されているものが使用でき、粒径が1 μ m以下が好ましい。市販のダイヤモンド微粒子の表面は不均一に酸化されているので、ダイヤモンド微粒子を酸化雰囲気中で加熱して表面を均一化してから用いることが好ましい。

次に、ダイヤモンド微粒子にナノ炭素材料成長用の遷移金属触媒微粒子を担持して、ダイヤモンド触媒微粒子を作製する。例えば、遷移金属塩の水溶液にダイヤモンド微粒子を浸漬して一昼夜放置し、過剰な水を蒸発させ、乾燥後400~500の空气中で焼成し、金属塩の分解と酸化を起こして金属塩を酸化物に転換し、還元雰囲気中で還元すれば、ダイヤモンド触媒微粒子を作製できる(特許文献5参照)。この際、ダイヤモンド微粒子の径と遷移金属塩の濃度等を選択することによって、遷移金属触媒微粒子の径、及び、遷移金属触媒微粒子間の間隔を選択できる。または、ダイヤモンド微粒子に遷移金属薄膜を蒸着し、還元雰囲気中で加熱して、遷移金属の液体微粒子をダイヤモンド微粒子上に島状に分布させて、遷移金属触媒微粒子を担持してもよく、その際、ダイヤモンド微粒子の径と遷移金属薄膜の膜厚を選択することによって、遷移金属触媒微粒子の径、及び、遷移金属触媒微粒子間の間隔を選択できる。ダイヤモンド微粒子に担持する遷移金属触媒微粒子の径、及び、遷移金属触媒微粒子間の間隔を選択することによって、ナノ炭素複合材料のナノ炭素材料間の空隙を選択できる。また、遷移金属触媒の種類を選択することによって、ナノ炭素材料の種類を選択できる。例えば、Ni、又はCoを選択すれば、ナノ炭素材料はカーボンナノチューブになり、Pdを選択すれば、ナノ炭素材料はカーボンナノグラファイト(カーボンナノファイバーの一種)になる(特許文献1参照)。

【0025】

次に、このダイヤモンド触媒微粒子を、炭化水素ガス中で加熱することによって、遷移金属触媒微粒子の触媒作用により炭化水素が分解し、遷移金属触媒微粒子を核として遷移金属触媒微粒子の径に比例したナノ炭素材料が成長する。また、遷移金属触媒微粒子の担体がダイヤモンドであるので、炭化水素が分解する高温においても、遷移金属触媒微粒子が互いに結合して大きな径の遷移金属触媒微粒子となる粒成長が生じることが無く、径の小さいナノ炭素材料を成長できる。ナノ炭素材料の長さは炭化水素ガス中で加熱する時間に比例する。上記の方法によれば、ダイヤモンド微粒子と、ダイヤモンド微粒子に一端が固定された複数のナノ炭素材料とからなるナノ炭素複合材料を合成できる。

【0026】

ところで、上記の合成は、固定床流通式合成装置を用いて、反応管中にダイヤモンド触媒微粒子を容器に入れて配置し、反応管に炭化水素ガスを流しながら、炭化水素ガスの分解温度に加熱して行う。しかしながら、ダイヤモンド触媒微粒子を配置している容器に近い側のダイヤモンド触媒微粒子の表面と、遠い側の表面とでは、供給される炭化水素ガスの流量に差が生じるので、ダイヤモンド微粒子を核として三次元方向に均一にナノ炭素材料が成長しない。

10

20

30

40

50

一方、ダイヤモンド微粒子を核として三次元方向に均一にナノ炭素材料が成長した球状のナノ炭素複合材料であるマリモ状カーボンは以下のようにして合成できる。

図5は、マリモ状カーボンを製造するための流動気相合成装置の構成を示す図である。

図において、流動気相合成製造装置41は、ダイヤモンド触媒微粒子42を包含する、垂直に配設された反応槽43と、反応槽43の下部及び上部にそれぞれ設けられた炭化水素からなるガス44を導入する導入口45と、ガス45を排出する排出口46と、反応層43を取り囲んで配設される加熱装置47と、ダイヤモンド触媒微粒子42は通過させず、ガス42は通過させるフィルター48とから構成されている。また、炭化水素からなるガス44に、反応補助ガスや希釈ガス49を混合するための混合装置50を有している。流動気相合成装置41を用いて、マリモ状カーボンを以下のように合成する（特許文献4参照）。すなわち、ダイヤモンド触媒微粒子42を、フィルター48上に配置する。炭化水素からなるガス44を導入口45から所定の流量で導入すると共に、排出口46から排出する。ガス46の所定の流量は、ダイヤモンド触媒微粒子42が反応槽43中で浮遊し且つ攪拌される状態となる流量であり、反応槽43が溶融石英製であれば肉眼でその状態を確認することにより流量を設定する。例えば、ダイヤモンド触媒微粒子42が、反応槽43中で浮遊し且つ攪拌されることにより、排出口46より飛び出さない程度の流量であれば好ましい。

この方法によれば、ダイヤモンド触媒微粒子42が反応槽43中で浮遊し且つ攪拌されるので、ダイヤモンド触媒微粒子の全表面に亘って触媒反応が均等に起こり、その結果、ダイヤモンド微粒子を核として多数のナノ炭素材料が球状に成長したマリモ状カーボンが合成できる。また、所定の温度で浮遊させ且つ攪拌させる時間に比例してナノ炭素材料の長さが長くなり、生成するマリモ状カーボンの径が大きくなるので、所定の温度で浮遊させ且つ攪拌させる時間を選択することにより、所望の径のマリモ状カーボンを合成できる。

【0027】

次に、ナノ炭素複合材料に白金触媒を担持する。担持方法は一般的な含浸法が使用できる。例えば、白金族塩を溶媒に溶解又は分散させてコロイド状とし、還元処理をしてナノ炭素材料上に白金族触媒を担持する。また、白金族金属を蒸着して加熱する方法でもよい。

【0028】

次に、白金触媒を担持したナノ炭素複合材料を溶媒に分散させてペースト状とし、これをカーボンペーパーやカーボンクロス等の多孔質電極基材に塗布し、焼成することによって、本発明の燃料電池用触媒電極を製造する。

【0029】

次に、本発明の燃料電池用膜・電極接合体の製造方法を説明する。

本発明の燃料電池用膜・電極接合体は、図1、又は2に示した本発明の燃料電池用触媒電極と水素イオン伝導性高分子電解質膜とを重ねあわせ、熱プレスして接合し、製造する。また、図3(b)に示したように、本発明の燃料電池用触媒電極をアノード側触媒電極及びカソード側触媒電極として用いる場合には、水素イオン伝導性固体電解質膜の両面にそれぞれ、本発明の燃料電池用触媒電極の触媒層面を重ねあわせ、熱プレスして接合し、製造する。

【0030】

次に、本発明の燃料電池の製造方法を説明する。

図4(a)に示したように、本発明の燃料電池用触媒電極をアノード側触媒電極として用いる場合は、本発明の燃料電池用膜・電極接合体の水素イオン伝導性高分子電解質膜側に従来のカソード側触媒電極を接合し、この接合体の上下面にセパレータを接合して単セルとし、この単セルを複数、直列に接合して本発明の燃料電池を製造する。

また、図4(b)に示したように、本発明の燃料電池用触媒電極をカソード側触媒電極として用いる場合は、本発明の燃料電池用膜・電極接合体の水素イオン伝導性高分子電解質膜に従来の構成のアノード側触媒電極を接合し、この接合体の上下面にセパレータを接合して単セルとし、この単セルを複数、直列に接合して本発明の燃料電池を製造する。

10

20

30

40

50

また、図4(c)に示したように、本発明の燃料電池用触媒電極をアノード側触媒電極及びカソード側触媒電極として用いる場合は、本発明の燃料電池用膜・電極接合体の上下面にそれぞれ、セパレータを接合して単セルとし、この単セルを複数、直列に接合して本発明の燃料電池を製造する。

【実施例】

【0031】

(実施例1)

粒径15~100nmのダイヤモンド微粒子にNiを5wt%担持して、ダイヤモンド触媒微粒子を作製し、このダイヤモンド触媒微粒子を固定床流通式合成装置に配置し、合成温度600、メタンガス流量20ml/分、合成時間60分で合成し、ナノ炭素材料がカーボンナノチューブからなるナノ炭素複合材料を得た。

次に、このナノ炭素複合材料に5wt%の白金触媒を含浸法により担持した。

次に、この白金触媒を担持したナノ炭素複合材料4.8g、市販の水素イオン伝導性高分子電解質21wt%ナフィオン溶液(登録商標)11.4g、水6.4g、及び、イソプロパノール10.0gとからなる混合溶媒中で超音波ホモジナイザーを使用して30分間攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを触媒ペーストAとする。

また、従来技術による触媒ペーストを次のようにして作製した。すなわち、粒径約10nmのカーボンブラック微粒子に白金触媒を30wt%担持した市販の白金担持カーボン触媒2.0g、市販の水素イオン伝導性高分子電解質21wt%溶液ナフィオン溶液(登録商標)5.0g、水11.0g、及び、イソプロパノール16.0gとからなる混合溶媒中で超音波ホモジナイザーを使用して30分間攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを触媒ペーストBとする。

次に、調整した触媒ペーストAをカーボンペーパー(E Tek社製)上へ厚さ3μmで塗布して焼成し、本発明の燃料電池用触媒電極を作製した。この燃料電池用触媒電極を触媒電極Aとする。また、調整した触媒ペーストBをカーボンペーパー(E Tek社製)上へ厚さ3μmで塗布して焼成し、従来技術の比較用燃料電池用触媒電極を作製した。この燃料電池用触媒電極を触媒電極Bとする。

次に、触媒電極A、及び、触媒電極Bを同一の面積に切断し、これらの触媒電極をそれぞれ、水素イオン伝導性高分子電解質膜(デュボン社製ナフィオン膜、登録商標)に接合し、燃料電池用膜・電極接合体を作製した。接合には熱プレスを用いて、140、50kg/cm²、5分の条件で行った。触媒電極Aを用いた燃料電池用膜・電極接合体を膜・電極接合体A、触媒電極Bを用いた燃料電池用膜・電極接合体を膜・電極接合体Bとする。

次に、膜・電極接合体Aの固体電解質膜側に触媒電極Bを接合し、この接合体の上下面にセパレータを接合し、本発明の燃料電池用触媒電極Aをアノード側に用い、カソード側には従来技術の触媒電極Bを用いた構成の燃料電池を作成した。この燃料電池を燃料電池Aとする。

【0032】

(実施例2)

膜・電極接合体Bの固体電解質膜側に触媒電極Aを接合し、本発明の燃料電池用触媒電極Aをカソード側に用い、アノード側には従来技術の触媒電極Bを用いたことのみ実施例1と異なる構成の燃料電池を作成した。この燃料電池を燃料電池Bとする。

【0033】

(実施例3)

膜・電極接合体Aの固体電解質膜側に触媒電極Aを接合し、本発明の燃料電池用触媒電極Aをアノード側及びカソード側の両方に用いたことのみ実施例1と異なる構成の燃料電池を作成した。この燃料電池を燃料電池Cとする。

【0034】

次に、上記燃料電池A、B、及び、Cの発電能力を測定した。水素流量が1000ml/分、酸素流量が1000ml/分となるようにして80で加湿・加熱した水素ガスと

10

20

30

40

50

、酸素ガスを供給して反応を行わせて発電能力を測定した。測定は、起電力が 0.5 V になるように負荷抵抗を選択したときの、触媒層単位表面積当たりの発電電流、すなわち、発電電流密度で比較した。

【0035】

図6は、燃料電池A、B、及び、Cの発電能力の測定結果を示す図である。

図から、本発明の燃料電池用触媒電極Aをアノード側及びカソード側の両方に用いた燃料電池Cは、 600 mA/cm^2 の発電電流密度を有することがわかり、また、燃料電池の発電電流密度は、アノード側、又はカソード側のいずれか小さい方の発電電流密度によって制限されるので、本発明のアノード側燃料電池用触媒電極A、及び、本発明のカソード側燃料電池用触媒電極Aはそれぞれ、少なくとも 600 mA/cm^2 の発電電流密度を

10

有することがわかる。また、図から、本発明の燃料電池用触媒電極Aをアノード側及び従来技術の触媒電極Bをカソード側に用いた燃料電池Aの発電電流密度は、燃料電池Cの発電電流密度よりも低いことがわかり、従って、燃料電池Aの発電電流密度は従来技術のカソード側触媒電極Bの発電電流密度によって制限されており、その大きさは 320 mA/cm^2 であることがわかる。

また、図から、本発明の燃料電池用触媒電極Aをカソード側及び従来技術の触媒電極Bをアノード側に用いた燃料電池Bの発電電流密度は、燃料電池Cの発電電流密度よりも低いことがわかり、従って、燃料電池Bの発電電流密度は従来技術のアノード側触媒電極Bの発電電流密度によって制限されており、その大きさは 320 mA/cm^2 であることがわ

20

かる。このように、本発明の燃料電池用触媒電極は、アノード側及びカソード側とも、カーボン微粒子を用いる従来技術の燃料電池用触媒電極に比べて、白金使用量が少ないにもかかわらず、約2倍の発電能力を有することがわかる。この結果は、本発明の燃料電池用触媒電極の触媒層を構成するナノ炭素複合材料間の空隙が触媒層の電極反応速度を最大とする空隙に近いこと、また、径の小さいカーボンナノチューブを触媒担体としているので、触媒表面積が大きく、且つ白金触媒単位量あたりの電極反応速度が大きいためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0036】

上記説明から理解されるように、本発明の燃料電池用触媒電極、膜・電極接合体、及び、燃料電池は、電極の触媒層に、ダイヤモンド微粒子と、このダイヤモンド微粒子に一端が固定された複数のナノ炭素材料とからなるナノ炭素複合材料を用いるので、発電能力が高く、且つ、白金族触媒の使用量が少ない。

30

また、ダイヤモンド微粒子と、このダイヤモンド微粒子に一端が固定された複数のナノ炭素材料とからなるナノ炭素複合材料は、再現性よく、且つ、大量に製造できるので、低コストで本発明の燃料電池を供給できる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の燃料電池用触媒電極の構成を示す図であり、(a)図は燃料電池用触媒電極の模式断面図であり、(b)図は白金族触媒を担体したナノ炭素複合材料を模式的に示す図である。

40

【図2】本発明の燃料電池用触媒電極の他の構成を示す図であり、(a)図は燃料電池用触媒電極の模式断面図であり、(b)図は白金族触媒を担体したナノ炭素複合材料の一つであるマリモ状カーボンを模式的に示す図である。

【図3】本発明の燃料電池用膜・電極接合体の構成を示す模式断面図である。

【図4】本発明の燃料電池の単セルの構成を示す模式断面図であり、(a)図は本発明の燃料電池用触媒電極をアノード側に用いた本発明の燃料電池の単セル、(b)図は本発明の燃料電池用触媒電極をカソード側に用いた本発明の燃料電池の単セル、及び、(c)図は本発明の燃料電池用触媒電極をアノード側及びカソード側に用いた本発明の燃料電池の

50

単セルを示す。

【図5】マリモ状カーボンを製造するための装置の構成を示す図である。

【図6】本発明の燃料電池の発電能力の測定結果を示す図である。

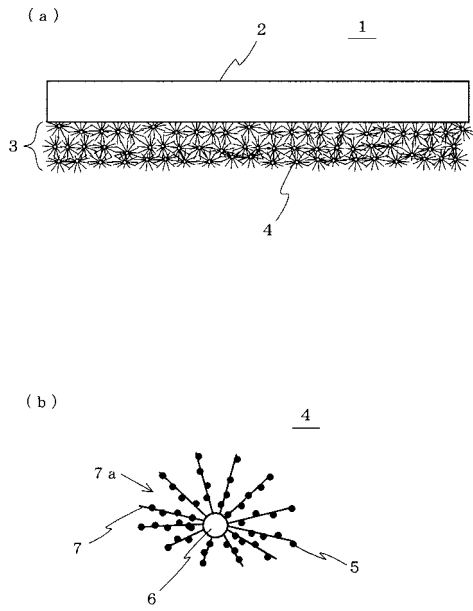
【図7】固体高分子型燃料電池の単セルの構成例を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

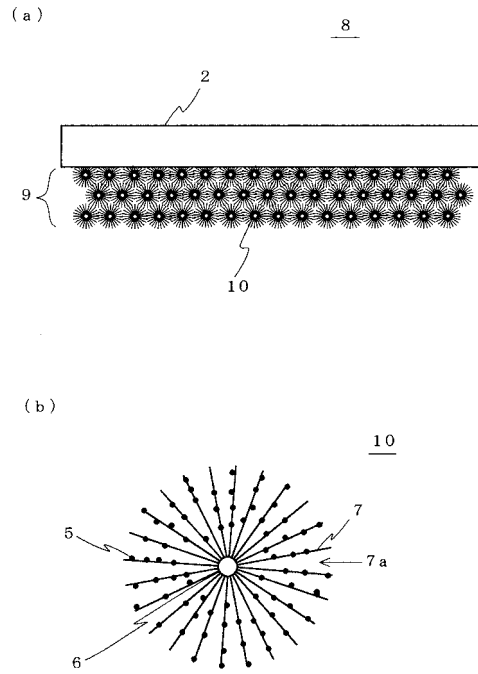
【0038】

- | | | |
|------|--------------------|----|
| 1 | 本発明の燃料電池用触媒電極 | |
| 2 | 電極基材 | |
| 3 | 触媒層 | |
| 4 | 白金族触媒を担持したナノ炭素複合材料 | 10 |
| 5 | 白金族触媒 | |
| 6 | ダイヤモンド微粒子 | |
| 7 | ナノ炭素材料 | |
| 7 a | ナノ炭素材料間の空隙 | |
| 8 | 本発明の他の構成の燃料電池用触媒電極 | |
| 9 | 本発明の他の構成の触媒層 | |
| 10 | マリモ状カーボン | |
| 21 | 本発明の燃料電池用膜・電極接合体 | |
| 22 | 水素イオン伝導性固体電解質膜 | |
| 23 | 燃料電池用膜・電極接合体 | 20 |
| 31 | 本発明の燃料電池 | |
| 32 | 本発明の燃料電池 | |
| 33 | 本発明の燃料電池 | |
| 41 | 流動気相合成装置 | |
| 42 | ダイヤモンド触媒微粒子 | |
| 43 | 反応槽 | |
| 44 | 炭化水素ガス | |
| 45 | 導入口 | |
| 46 | 排出口 | |
| 47 | 加熱装置 | 30 |
| 48 | フィルター | |
| 49 | 反応補助ガスや希釈ガス | |
| 50 | 混合装置 | |
| 60 | 単セル | |
| 61 | アノード側セパレータ | |
| 61 a | | |
| 62 | アノード側触媒電極 | |
| 62 a | 電極基材 | |
| 62 b | 触媒層 | |
| 63 | 水素イオン伝導性固体電解質膜 | 40 |
| 64 | カソード側触媒電極 | |
| 64 a | 電極基材 | |
| 64 b | 触媒層 | |
| 65 | カソード側セパレータ | |
| 65 a | 反応ガス流路 | |

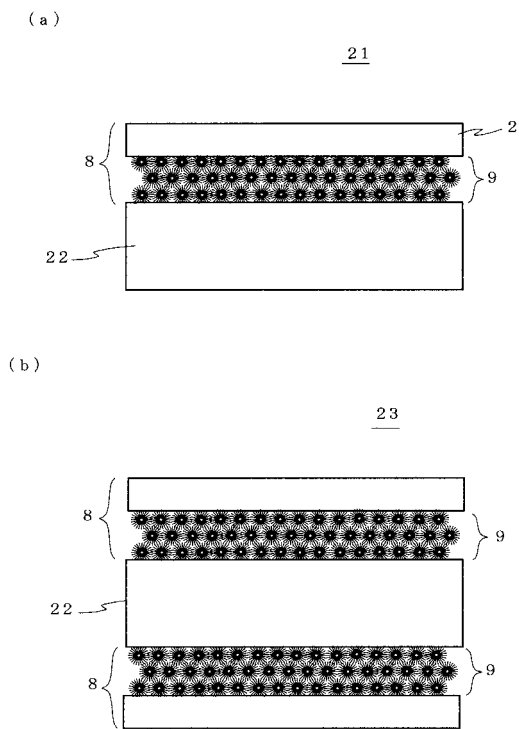
【 図 1 】



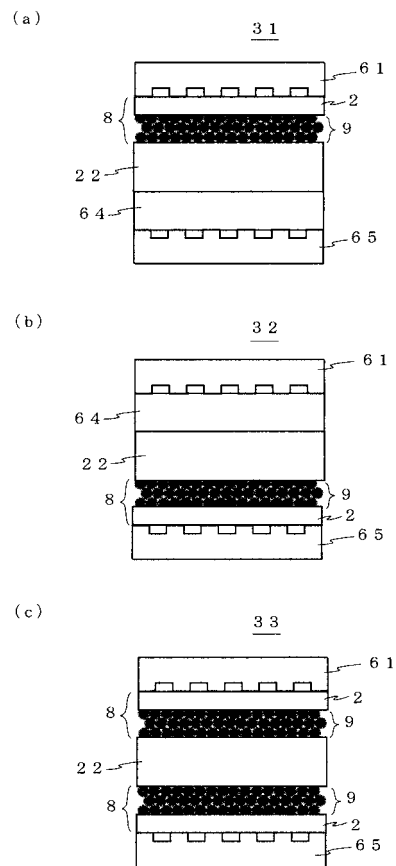
【 図 2 】



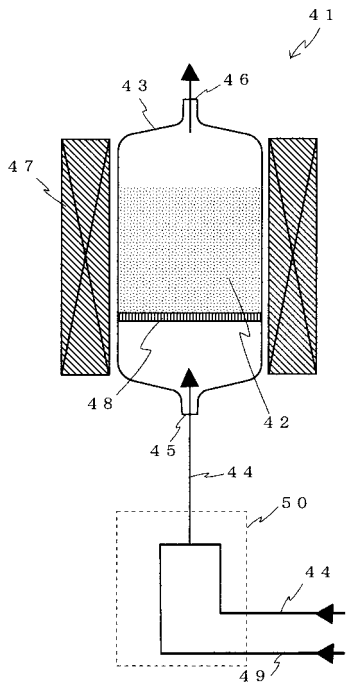
【 図 3 】



【 図 4 】



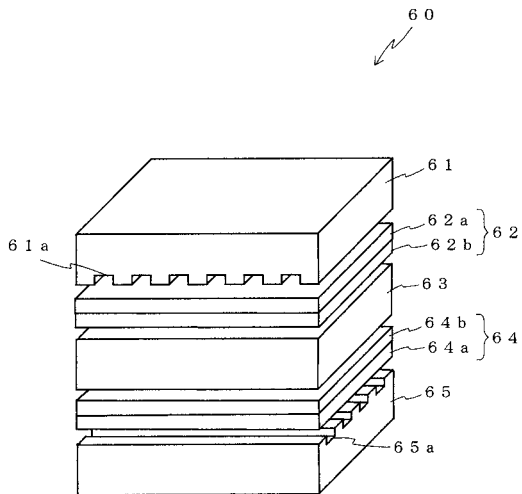
【 図 5 】



【 図 6 】

	発電電流密度 (mA/cm ²)
	起電力 0.5V
燃料電池A	320
燃料電池B	300
燃料電池C	600

【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 B	31/02	(2006.01)	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
B 0 1 J	23/75	(2006.01)	B 0 1 J 23/74	3 1 1 M
B 0 1 J	37/04	(2006.01)	B 0 1 J 37/04	
B 0 1 J	37/08	(2006.01)	B 0 1 J 37/08	

(72)発明者 蒲生 美香

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 蒲生 秀典

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 山形 紳一郎

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA07 AA11 AD23 BA12 BA48 BC03 BC08 BC41 BC44 DA03
 4G169 AA02 AA03 BA08A BA08B BC68B BC75A BC75B CB81 CC32 DA06
 DA08 EA08 FA01 FA03 FB01 FB04 FB06 FB23 FB29 FB30
 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05 BB08 BB11 BB12 DD05 DD06
 DD08 EE03 EE05 EE17 HH03
 5H026 AA06 BB01 BB10 CX03 CX04 EE05 EE18