

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5019905号  
(P5019905)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/92 (2006.01)	HO 1 M	4/92
HO 1 M	4/90 (2006.01)	HO 1 M	4/90 Y
HO 1 M	8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-41968 (P2007-41968)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成19年2月22日(2007.2.22)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(65) 公開番号	特開2008-204894 (P2008-204894A)	(73) 特許権者	000173924 公益財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成20年9月4日(2008.9.4)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成22年2月19日(2010.2.19)	(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100095902 弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	小松 民邦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極及び該電極を用いた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料電池用電極触媒の主成分として、白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物を含有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】

白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物がマイクロ・メソポーラス材料に担持されていることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項3】

ジチオオキサミド配位遷移金属錯体が、コバルト錯体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の燃料電池用電極。

【請求項4】

ジチオオキサミド配位遷移金属錯体が、コバルトイオンとともに、マンガン、鉄、ニッケル及び銅の中から選ばれた少なくとも1種類以上の金属イオンを同一分子内に持つジチオオキサミド配位異核金属錯体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の燃料電池用電極。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかの項に記載の燃料電池用電極をアルコールの改質反応のために用いることを特徴とするアルコール改質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は燃料電池用電極及び該電極を用いた燃料電池に関するものであり、具体的には、白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物を主触媒とする燃料電池用電極、及び、該電極を燃料極 (= アノード) 及び空気極 (= カソード) に用いた燃料電池に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来、水素又は炭化水素由来の水素を燃料とする固体高分子型燃料電池、ダイレクトメタノール燃料電池、ジメチルエーテル燃料電池等の電極触媒としては、活性炭に担持した白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等の白金族触媒を使用している。しかしながら、これらの白金族触媒は希少資源であることから、上記燃料電池の普及が危ぶまれている。また、白金族触媒は水素、酸素、メタノール、ジメチルエーテル等の小分子に対する特異的な電極触媒能力を有しているので、白金族触媒と代替可能な非白金族触媒に関する報告は非常に少なく、限られた種類の遷移金属化合物が非特許文献及び特許文献において報告されているにすぎない。

10

## 【 0 0 0 3 】

例えば、非特許文献 1 では、活性炭に担持したポルフィリン錯体の熱処理物が酸性溶液中で高い酸素還元能 (カソード性能) を示すことが報告されている。非特許文献 2 では、 $\mu$ -hydroxy 遷移金属錯体の熱処理物がメタノール中で高い酸素還元能 (カソード性能) を示すことが報告されている。特許文献 1 では、高価で希少資源である白金の使用量を低減するために活性炭に担持した N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine、N,N'-mono-8-quinolyl-o-phenylenediamine の遷移金属錯体と白金化合物の混合物の熱処理物を電極触媒として用いることが開示されている。なお、以上の熱処理物は元の金属錯体の化学構造が熱分解し原形を留めていないので、金属錯体ではない。特許文献 2 では、プロトン伝導性を有する dithiooxamide の複核遷移金属錯体を水素極として用いることが開示されている。以上の遷移金属錯体触媒の発見は、希少資源であり高価な白金族触媒に代わるような豊富で安価な電極の開発を行なう上で価値ある知見を与えている。

20

しかしながら、現在、白金触媒と遷移金属錯体の混合物由来の熱分解化合物でも上記に挙げた何れの燃料電池用電極触媒としても実用に供されていない。その主な理由は、性能的に白金族触媒に代わるような非白金系触媒が見出されていないためである。

30

## 【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】E. Yeager 1, Electrochim. Acta 0, 29, 1527-1537 (1984).

【非特許文献 2】T. Okada, Y. Suzuki, T. Hirose, T. Toda, and T. Ozawa, Chemical Communications, 23, 2492-2493 (2001).

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 0 3 1 1 7 4 号公報

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、高活性の新規化合物を主成分とする燃料電池用電極及び該電極を用いた燃料電池を提供することであり、特にアルコール改質用電極及び該電極を用いた燃料電池を提供することである。

40

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジチオオキサミド配位遷移金属錯体に白金族元素を挿入すると電極酸化還元反応活性が著しく向上することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

( 1 ) 燃料電池用電極触媒の主成分として、白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物を含有することを特徴とする燃料電池用電極。

50

(2) 白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物がマイクロ・メソポーラス材料に担持されていることを特徴とする上記(1)に記載の燃料電池用電極。

(3) ジチオオキサミド配位遷移金属錯体が、コバルト錯体であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の燃料電池用電極。

(4) ジチオオキサミド配位遷移金属錯体が、コバルトイオンとともに、マンガン、鉄、ニッケル及び銅の中から選ばれた少なくとも1種類以上の金属イオンを同一分子内に持つジチオオキサミド配位異核金属錯体であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の燃料電池用電極。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの項に記載の燃料電池用電極をアルコールの改質反応のために用いることを特徴とするアルコール改質型燃料電池。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物を主触媒として含有する電極は、従来の標準的燃料電池用白金電極の電極性能を遥かに凌駕する性能を有する。例えば、白金を挿入したジチオオキサミドコバルト錯体の層間化合物を比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径が $0.4\sim 2\text{ nm}$ に分布するマイクロ・メソポーラス活性炭に担持し、これを主として含有した電極を燃料極及び空気極として共に用いた燃料電池は、室温でエタノール水溶液から $100\text{ W}/\text{cm}^2$ の出力密度(標準的燃料電池用白金電極の約1.7倍の出力密度に相当)で電力を発生できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の特徴は、電極触媒の主成分として白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物(intercalation compound)を用いることである。本発明におけるジチオオキサミド(旧名ルベアン酸)とは、ジチオオキサミド及びその誘導体である。誘導体としてはアミノ基の水素原子が有機官能基で置換されたジチオオキサミド誘導体が含まれる。ジチオオキサミド配位遷移金属錯体とは、遷移金属イオンにジチオオキサミドが配位結合したいわゆる配位錯体のことであり、ジチオオキサミドが二つ以上の配位原子を持ちそれらが金属イオンをはさむようにして配位したキレート環構造を持つ化合物であることから、別名、キレート化合物ともいう。

30

該ジチオオキサミド配位遷移金属錯体は層状化合物であるので、該錯体の層状構造の層間に白金族元素を挿入することができる。グラファイトのような層状化合物の層と層の間に異種元素の原子、分子、イオンなどが挿入されてできた物質は一般に層間化合物と呼ばれているので、本発明物質は層間化合物である。ホスト分子であるジチオオキサミド配位遷移金属錯体は、元々、アノード性能とカソード性能をともに有する材料であるが、これに白金族元素を挿入すると、錯体の電極触媒性能を白金触媒の性能以上に著しく向上させることがわかった。

【0009】

ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金の6元素を総称する白金族元素の中では白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムが大きな効果を与えるので好ましく、これらの中で白金は最大の効果を与えるので最も好ましい。おそらく層状構造の層間に存在する白金族元素のクラスターが電極反応開始のための活性化エネルギーを著しく低減するためであろうと考えられる。本発明層間化合物は、少なくとも1種類の白金族元素を含有したものであり、最も高活性な白金を主成分としこれに白金以外の白金族元素を含有したものでよい。白金族元素の含有量はジチオオキサミド配位遷移金属錯体に依存するが、およそ20質量%が最大である。好ましい白金族元素の含有量は、0.01～10%であり、より好ましくは0.1～1%である。0.01%未満では白金族元素による効果が十分ではないので0.01%以上であることが好ましい。また、10%を越えると物質輸送のための層間スペースが閉塞状態になることに原因する燃料物質の反

40

50

応効率の低下が生じるので10%以下であることが好ましい。

#### 【0010】

ホストであるジチオオキサミド配位遷移金属錯体としては、同一分子内に単一の遷移金属イオンをもつ同核金属錯体と異種遷移金属イオンをもつ異核金属錯体を用いることができる。同核金属錯体としては、ジチオオキサミド配位コバルト錯体が最も高活性であるので好ましい。異核金属錯体としては、コバルトイオンとともに、コバルト以外の遷移金属イオンもつ金属錯体は、上記コバルト錯体よりもさらに高活性であるので好ましいコバルトイオンと対をなす異種金属イオンとしては、マンガン、鉄、ニッケル、銅、モリブデン、タングステン及びバナジウムイオンが好ましく、マンガン、鉄、ニッケル及び銅イオンはさらに好ましい。該異核金属錯体におけるコバルトイオンと他種イオンとのモル比は、通常、1:1程度であるが、触媒反応の選択性向上などの目的を優先する場合にはこの比率に限定するものではない。

10

本発明は、配位子であるジチオオキサミドのアミノ基の水素原子を有機官能基で置換したジチオオキサミド誘導体の配位遷移金属錯体を用いることができるが、その理由は、該ジチオオキサミド誘導体によって錯体の層間隔の制御、配位結合した遷移金属イオンの電荷の制御、及びアルコール親和性の制御、等を行うことができるからである。置換数は、最大4まで許容される。

#### 【0011】

置換のための有機官能基としては、アルキル基(-R)、アルコキシ基(-OR)、ヒドロキシアルキル基(-ROH)、フェニル基(-Ph)、フェノキシ基(-OPh)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>、-NH-、>N-)、シアノ基(-C≡N)、イソシアノ基(-N≡C-)、シアノアミノ基(-NH-C≡N)、カルボジイミド基(-N=C=N-)、シアン酸基(-O-C≡N)、チオシアン酸基(-S-C≡N)、イソシアネート基(-N=C=O)、チオイソシアネート基(-N=C=S)、カルバミン酸基(-O-CO-NH<sub>2</sub>)、チオカルバミン酸基(-S-CS-NH<sub>2</sub>)、ジチゾン基(-NH-NH-CS-N=N-)、チオカルボニル基(>C=S)、カルボニル基(>C=O)、カルボキシル基(-CO<sub>2</sub>-)、シュウ酸基(-CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-)、ピピリジル基、メチン基、エチニル基、エチレン基、シクロペンタジエン、第3級ホスフィン、亜リン酸基、エーテル基(-O-)、チオエーテル基(-S-)、チオール基(-SH)、アゾ基(-N=N-)、ジアゾ基(-N=N)、ニトロ基、スルホ基、スルホアミド基、水酸基、ハロゲン基、Schiffの塩基(-CH=N-)、オキシム基(>C=NOH)、等を挙げることができるがこれらに限定するものではない。これらの中で、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、等の置換基は、錯体の層間隔を広げ、アルコール親和性を増すので好ましい。

20

30

#### 【0012】

本発明の第2の特徴は、白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物をマイクロ・メソポーラス材料に担持した状態で用いることである。該マイクロ・メソポーラス材料は、高比表面積を有し、かつ細孔分布が主としてマイクロ領域乃至メソ領域に分布していることが好ましい。これによって、担持される触媒の比表面積を飛躍的に高められること、触媒の再凝集を抑制し触媒の均一高分散を図れること、触媒の溶解を抑制できること、などの優れた効果がでてくる。該材料の比表面積は100~4000 m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、より好ましくは500~3000 m<sup>2</sup>/gである。比表面積が100 m<sup>2</sup>/g未満では、触媒の担持量が少なくなるので担持触媒の触媒性能を引き出す上で100 m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。一方、材料強度上の面からは比表面積が4000 m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。

40

#### 【0013】

平均細孔径は0.4~50 nmであることが好ましく、より好ましくは0.4~10 nmである。0.4~10 nmの細孔空間は、原子及び小分子がちょうど収まる程度のナノスペースであるので、本発明の目的である燃料電池用電極表面での触媒反応を促進するために非常に有効である。このような微小空間に担持できる触媒粒子は、数十個から最大千

50

個程度の原子から構成される小分子に制約されるので、従来使用されているサブミクロンサイズ乃至ミクロンサイズの触媒粒子と比べると1000倍から10000倍の比表面積を有する。したがって、非常に高い触媒活性が期待できる。

【0014】

従来、燃料電池用白金族触媒の担体としては活性炭が用いられているが、その主な理由は、種々の多孔性材料の中で活性炭は、数千 $\text{m}^2/\text{g}$ にも及ぶ非常に大きな比表面積をもつ導電体であるからである。担体が導電体であることは触媒上で生成した電子を集電体に輸送するために好都合である。したがって、本発明におけるマイクロ・メソポーラス材料としては、活性炭、多孔性黒鉛、カーボンナノチューブ等の多孔性炭素材料、メソポーラスシリコン、メソポーラスアルミニウム、メソポーラスニッケル、メソポーラスジルコニウム、メソポーラス窒化ホウ素、メソポーラス酸化亜鉛、メソポーラスタングステンカーバイド等の導電性もしくは半導体物性を有する多孔性材料が好ましい。また、メソポーラスシリカ、メソポーラスアルミナ、メソポーラスチタニア、等の多孔性酸化物はそのままでは絶縁体であるが、表面を導電性の金属等で蒸着することによって使用できる。

10

【0015】

本発明燃料電池の燃料として利用できる物質は水素、酸素、アルコール、エーテル等であるが、特に燃料がアルコール水溶液の場合には、室温付近から電極触媒反応が開始するのでアルコール改質型燃料電池用に適している。以下では、好ましい燃料であるアルコールの場合について電極触媒反応を説明する。アルコールとしては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、等の脂肪族アルコールを用いる。これらのアルコールは、単一成分でもよいし混合アルコールでもよい。通常、燃料極で用いるアルコールは、アルコールの完全酸化の目的ために含水アルコールである。アルコールと水のモル比は、通常、アルコールの完全酸化のための化学量論比を基準にして設定される。例えば、メタノールの場合にはメタノール：水 = 1：1であり、エタノールの場合にはエタノール：水 = 1：3である。しかし実際にはアルコールのクロスオーバー等による無駄な消費を考慮して、上記基準値よりもアルコール量を多少高めに設定するのが好ましい。

20

【0016】

電極での理想的な触媒反応は、従来の白金触媒の場合、燃料極ではアルコールの電極酸化によって電子とプロトンが生成し、空気極ではプロトン、電子、及び酸素の反応によって水が生成する。したがって、生成電子とプロトンの速やかな移動のために白金触媒の担体として、通常、導電性を有する活性炭を用いている。電子は、活性炭を介してメッシュ状グラファイト（カーボンクロスともいう）等の集電体に輸送される。生成プロトンは、高分子電解質膜を通して空気極に輸送される。本発明においても触媒用担体として用いるマイクロ・メソポーラス材料は、少なくとも従来の活性炭と同程度の導電性を有することが好ましい。集電体としては、従来のメッシュ状グラファイトを用いることができる。また、プロトンの輸送についても従来と同様に高分子電解質膜を用いて行うことができる。

30

【0017】

本発明の白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物は、例えば以下の方法によって製造することができる。

ジチオオキサミドの溶液に遷移金属化合物の水溶液を加えると化学反応によってジチオオキサミド配位遷移金属錯体が沈殿として生成する。この時、複数の遷移金属化合物を用いるとジチオオキサミド配位異核金属錯体を製造することができる。該ジチオオキサミド配位遷移金属錯体又はジチオオキサミド配位異核金属錯体への白金族元素の挿入は、化学反応法、D V D法（Chemical Vapor Deposition）、P V D法（Physical Vapor Deposition）、スパッタ法、メッキ法、等によって行うことができる。例えば、化学反応法では、ジチオオキサミド配位遷移金属錯体の粉末を白金族化合物の溶液に分散させ、白金族化合物をジチオオキサミド配位遷移金属錯体に吸着させた後、濾過、乾燥、還元剤による還元処理によって、ジチオオキサミド配位遷移金属錯体と白金族元素から成る層間化合物を製造することができる。

40

【0018】

50

また、本発明のミクロ・メソポーラス材料に担持した状態の白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物の製造方法は、特に限定するものではなく、従来の方法を応用して製造することができる。例えば、ミクロ・メソポーラス材料にジチオオキサミドの溶液を含浸した後、これを遷移金属化合物の水溶液に入れ、化学反応によってジチオオキサミド配位遷移金属錯体として定着させることができる。この時、複数の遷移金属化合物を用いると多孔性材料に担持したジチオオキサミド異核金属錯体を製造することができる。このようにして製造されたミクロ・メソポーラス材料に担持のジチオオキサミド配位遷移金属錯体又はジチオオキサミド配位異核金属錯体への白金族元素の挿入は、上記に述べた層間化合物の製造方法と同様、化学反応法、D V D法 (Chemical Vapor Deposition)、P V D法 (Physical Vapor Deposition)、スパッタ法、メッキ法、等によって行うことができる。

10

#### 【0019】

本発明におけるミクロ・メソポーラス材料としては、公知の活性炭、多孔性黒鉛、カーボンナノチューブ等の多孔性炭素材料を用いることができるが、これら以外のミクロ・メソポーラス材料を用いて製造される多孔性材料も用いることができる。例えば、ゼオライト又はメソポーラスシリカ等のミクロポーラス材料又はメソポーラス材料に炭素前駆物質の溶液又は気体を流通させ熱あるいはC V D法によって細孔内に炭素を析出させた後、フッ化水素あるいはアルカリエッチングによって鑄型であるゼオライト又はメソポーラスシリカ等を溶解除去することでミクロポーラス活性炭又はメソポーラス活性炭を製造することができる。炭素前駆物質の代りに遷移金属の前駆物質を用いれば、細孔内への金属化合物の析出、鑄型材料の除去、水素還元、等のプロセスを通して、ミクロ・メソポーラスの金属材料を製造することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0020】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

なお、以下では、ジチオオキサミドの代表として、未置換のジチオオキサミドを用いた実施例を挙げる。

「製造例1」白金を挿入したジチオオキサミドコバルト錯体の層間化合物の製造

ジチオオキサミドの溶液(50質量%のメタノール水溶液200mlにジチオオキサミドを10g溶解した溶液)に、攪拌下で0.2モル濃度の硝酸コバルト水溶液100mlを室温で滴下し、30分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50℃で真空乾燥することによってジチオオキサミドコバルト錯体を得た。該コバルト錯体の粉末10gを0.1モル濃度の塩化白金(IV)酸水溶液100mlに入れ、室温で一昼夜攪拌後、濾過し、50℃で真空乾燥することによって白金化合物を吸着したコバルト錯体を得た。該錯体を、攪拌下、pH=12に調整した10%ホルマリン水溶液100mlに入れ、40℃に加温し1時間攪拌を続けた。沈殿物を濾過し、中和し、水洗し、50℃で真空乾燥することにより白金を挿入したジチオオキサミドコバルト錯体の層間化合物を得た。白金の含有量は約1質量%であった。該物質は、X線回折測定、透過型分析電子顕微鏡測定、X線吸収広域微細構造測定等によって、ジチオオキサミドコバルト錯体の層間に白金が挿入された層間化合物であることが確認された。

30

40

#### 【0021】

「製造例2」白金を挿入したジチオオキサミドコバルトニッケル錯体の層間化合物の製造

ジチオオキサミドの溶液(50質量%のメタノール水溶液200mlにジチオオキサミドを10g溶解した溶液)に、攪拌下で0.1モル濃度の硝酸コバルト水溶液100mlと0.1モル濃度の硝酸ニッケル水溶液100mlを室温で滴下し、30分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50℃で真空乾燥することによってジチオオキサミドコバルトニッケル錯体を得た。次に、該コバルトニッケル錯体の粉末を用い、製造例1と同様の方法で、白金を挿入したジチオオキサミドコバルトニッケル錯体の層間化合物を製造し

50

た。

【 0 0 2 2 】

「製造例 3」白金を挿入したジチオオキサミドコバルト鉄錯体の層間化合物の製造

ジチオオキサミドの溶液（50質量%のメタノール水溶液 200 ml にジチオオキサミドを 10 g 溶解した溶液）に、攪拌下で 0.1 モル濃度の硝酸コバルト水溶液 100 ml と 0.1 モル濃度の硝酸第一鉄水溶液 100 ml を室温で滴下し、30 分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50 で真空乾燥することによってジチオオキサミドコバルト鉄錯体を得た。次に、該コバルト鉄錯体の粉末を用い、製造例 1 と同様の方法で、白金を挿入したジチオオキサミドコバルト鉄錯体の層間化合物を製造した。

「製造例 4」白金を挿入したジチオオキサミドコバルトマンガン錯体の層間化合物の製造

ジチオオキサミドの溶液（50質量%のメタノール水溶液 200 ml にジチオオキサミドを 10 g 溶解した溶液）に、攪拌下で 0.1 モル濃度の硝酸コバルト水溶液 100 ml と 0.1 モル濃度の酢酸マンガン（II）水溶液 100 ml を室温で滴下し、30 分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50 で真空乾燥することによってジチオオキサミドコバルトマンガン錯体を得た。次に、該コバルトマンガン錯体の粉末を用い、製造例 1 と同様の方法で、白金を挿入したジチオオキサミドコバルトマンガン錯体の層間化合物を製造した。

【 0 0 2 3 】

「製造例 5」白金を挿入したジチオオキサミドコバルト銅錯体の層間化合物の製造

ジチオオキサミドの溶液（50質量%のメタノール水溶液 200 ml にジチオオキサミドを 10 g 溶解した溶液）に、攪拌下で 0.1 モル濃度の硝酸コバルト水溶液 100 ml と 0.1 モル濃度の硫酸銅水溶液 100 ml を室温で滴下し、30 分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50 で真空乾燥することによってジチオオキサミドコバルト銅錯体を得た。次に、該コバルト銅錯体の粉末を用い、製造例 1 と同様の方法で、白金を挿入したジチオオキサミドコバルト銅錯体の層間化合物を製造した。

【 0 0 2 4 】

「製造例 6」活性炭に担持した白金・コバルト錯体層間化合物の製造

細孔径 0.54 nm の合成ゼオライト（ZSM-5）20 g に 1% の塩化第二鉄水溶液 200 ml を加え 1 昼夜放置し、濾過し、120 で 2 時間真空乾燥することによって、鉄イオンを吸着した ZSM-5 を調整した。これを石英管に入れ 1500 に加熱し、ベンゼン蒸気を流通することによって、細孔内に活性炭を析出させた。粉末をとりだしテフロン容器に入れこれにフッ化水素酸を加え ZSM-5 を溶解除去し、残った活性炭微粉末を水洗し、アルカリ中和し、水洗し、120 で 1 昼夜真空乾燥した。

細孔分布及び比表面積の測定の結果、主として 0.4 ~ 2.0 nm の範囲の細孔分布をもち、比表面積が 1500 m<sup>2</sup> / g、細孔容積が 1.36 cm<sup>3</sup> / g であった。得られたマイクロ・メソポーラス活性炭 10 g にジチオオキサミドの溶液（50質量%のメタノール水溶液 10 ml にジチオオキサミドを 0.5 g 溶解した溶液）を室温に加え、スチームバス上で、蒸発乾固した。これを 0.1 モルの硝酸コバルト水溶液 100 ml に室温に加え、30 分間攪拌した。沈殿物を減圧濾過し、水洗し、50 で真空乾燥することによってマイクロ・メソポーラス活性炭に担持のジチオオキサミドコバルト錯体を得た。該コバルト錯体の担持率は約 10 質量% であった。次に、得られた活性炭に担持のコバルト錯体の粉末 10 g を用いて、製造例 1 と同様の方法によって白金をコバルト錯体に挿入し、マイクロ・メソポーラス活性炭に担持のジチオオキサミドコバルト錯体と白金から成る層間化合物を得た。

【 0 0 2 5 】

「製造例 7」白金・コバルト錯体層間化合物の MEA フィルムの製造

製造例 1 で製造した白金を挿入したジチオオキサミドコバルト錯体の層間化合物 10 g とメタノール 10 ml、及び 5 質量% ナフィオン溶液 10 ml を混合し、超音波ホモジナイザーによってペースト状に加工した。カーボンクロスを高分子電解質膜（デュポン社製

10

20

30

40

50

造品：ナフィオン)の両面に敷設したフィルムを用意し、このフィルムに上記ペーストを両面塗布した後、乾燥、圧延プレスによって150 - 1時間加熱圧縮することによって、MEA (Membrane Electronic Assembly) フィルムを作製した。

「製造例8」白金・コバルトニッケル錯体層間化合物のMEAフィルムの製造

製造例2の白金を挿入したジチオオキサミドコバルトニッケル錯体の層間化合物を用い、製造例7と同様にしてMEAフィルムを作製した。

【0026】

「製造例9」白金・コバルト鉄錯体層間化合物のMEAフィルムの製造

製造例3の白金を挿入したジチオオキサミドコバルト鉄錯体の層間化合物触媒を用い、製造例7と同様にしてMEAフィルムを作製した。

10

「製造例10」白金・コバルトマンガン錯体層間化合物のMEAフィルムの製造

製造例4の白金を挿入したジチオオキサミドコバルトマンガン錯体の層間化合物を用い、製造例7と同様にしてMEAフィルムを作製した。

「製造例11」白金・コバルト銅錯体層間化合物のMEAフィルムの製造

製造例5の白金を挿入したジチオオキサミドコバルト銅錯体の層間化合物を用い、製造例7と同様にしてMEAフィルムを作製した。

「製造例12」活性炭に担持した白金・コバルト錯体層間化合物のMEAフィルムの製造

製造例6の活性炭に担持した白金挿入コバルト錯体の層間化合物を用い、製造例7と同様にしてMEAフィルムを作製した。

20

【0027】

[実施例1]白金・コバルト錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例7のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極の性能測定のための単セル装置にセットした後、燃料室にエタノール水溶液(モル比でエタノール：水=1：2の水溶液)を毎分1ml供給し、空気室に空気を毎分100ml供給した。約1時間運転し、電気計測装置によって1時間後の電流と電圧を測定し、MEAフィルムの単位面積当たりの出力密度を求めた。その結果、出力密度は約60mW/cm<sup>2</sup>であった。

[実施例2]白金・コバルトニッケル錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例8のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、実施例1と同様にして電極性能を測定した。その結果、出力密度は約80mW/cm<sup>2</sup>であった。

30

【0028】

[実施例3]白金・コバルト鉄錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例9のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、実施例1と同様にして電極性能を測定した。その結果、出力密度は約65mW/cm<sup>2</sup>であった。

[実施例4]白金・コバルトマンガン錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例10のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、実施例1と同様にして電極性能を測定した。その結果、出力密度は約65mW/cm<sup>2</sup>であった。

40

【0029】

[実施例5]白金・コバルト銅錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例11のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、実施例1と同様にして電極性能を測定した。その結果、出力密度は約65mW/cm<sup>2</sup>であった。

[実施例6]活性炭に担持した白金・コバルト錯体層間化合物のMEAフィルムの出力測定

製造例12のMEAフィルムを5cm角にカットしたものを、燃料電池用電極性能測定用の単セル装置にセットした後、実施例1と同様にして電極性能を測定した。その結果、

50



出力密度は約  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であった。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明の白金族元素を挿入したジチオオキサミド配位遷移金属錯体の層間化合物を含有する電極は燃料電池用電極として有用であり、また、該電極はアルコール改質型燃料電池のために有用である。

---

フロントページの続き

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2002-329500(JP,A)  
特開平11-329455(JP,A)  
特開2005-332807(JP,A)  
国際公開第2006/083029(WO,A1)  
特開2006-085976(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/86 - 4/98