

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年12月3日(03.12.2015)



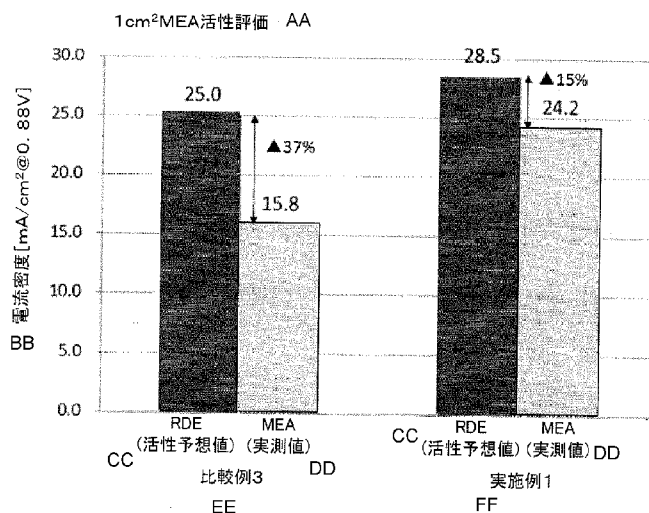
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/182245 A1**

- (51) 国際特許分類:  
B01J 37/02 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)  
B01J 23/44 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)  
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060604
- (22) 国際出願日: 2015年4月3日(03.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-110303 2014年5月28日(28.05.2014) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 喜多尾 典之 (KITAO, Noriyuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐々木 直之 (SA-SAKI, Naoyuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 藤沢 次男 (FUJISAWA, Tsugio); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL CATALYST

(54) 発明の名称: コアシェル触媒の製造方法



(57) Abstract: Produced is a core-shell catalyst which is capable of improving the power generation performance of a membrane electrode assembly. A dispersion liquid wherein palladium-containing particle supporting bodies, each of which is obtained by having a conductive carrier support palladium-containing particles, are dispersed in water is prepared. This dispersion liquid is bubbled with a hydrogen gas, and the palladium-containing particles are treated with an acid after the bubbling. After the acid treatment, a potential higher than the redox potential of copper is applied to the palladium-containing particles in a copper ion-containing electrolyte solution, so that copper is precipitated on the surfaces of the palladium-containing particles. Subsequently, a platinum ion-containing solution is brought into contact with the copper precipitated on the surfaces of the palladium-containing particles, so that a shell is formed by replacing the copper precipitated on the surface of each palladium-containing particle with platinum.

(57) 要約:

[続葉有]

AA 1 cm<sup>2</sup> MEA activity evaluation  
BB Current density [mA/cm² @ 0.88 V]  
CC Estimated value of activity  
DD Actual measured value  
EE Comparative example 3  
FF Example 1

WO 2015/182245 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

膜電極接合体の発電性能を向上させることができるコアシェル触媒を製造する。パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体を水中に分散させた分散液を準備する。当該分散液に水素ガスをバブリングし、バブリング後、パラジウム含有粒子を酸処理する。酸処理後、銅イオン含有電解液中において、パラジウム含有粒子に銅の酸化還元電位よりも貴な電位を印加することによって、パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させる。その後、パラジウム含有粒子の表面に析出した銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、パラジウム含有粒子の表面に析出した銅を白金に置換することによってシェルを形成する。

## 明 細 書

発明の名称： コアシェル触媒の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル触媒の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 燃料電池は、燃料と酸化剤を電氣的に接続された2つの電極に供給し、電気化学的に燃料の酸化を起こさせることで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。そのため、燃料電池はカルノーサイクルの制約を受けないので、高いエネルギー変換効率を示す。燃料電池は、通常、電解質膜を一对の電極で挟持した膜電極接合体を基本構造とする単セルを複数積層して構成されている。

また、燃料電池用の電極触媒としては、白金等の貴金属の使用量を低減することを目的としたコアシェル触媒が知られている。

例えば、特許文献1には、銅アンダーポテンシャル析出（Cu-UPD）を応用した置換メッキにより、コアシェル触媒を製造する方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-215701号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] コアシェル触媒のコア材料として用いられる、パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体の表面には、パラジウム含有粒子の粒径が3.0nmを下回る微小な粒子（以下、微小パラジウム含有粒子と称する）が存在する。当該微小パラジウム含有粒子は、低配位原子で構成されるため、コアシェル触媒の製造の際に、微小パラジウム含有粒子表面に白金を含むシェルが偏析して形成され易く、コアシェル触媒表面にパラ

ジウムが露出し易い。

このような、シェルが均一に形成されていないコアシェル触媒は、触媒粉の状態での回転ディスク電極（RDE）による電気化学測定で得られる白金の単位質量当たりの触媒活性（以下、白金質量活性ということがある）に相当する発電性能が、膜電極接合体では得られないという問題がある。

これは、コアシェル触媒表面にパラジウムが露出すると、電池評価（電位変動）によってパラジウムが溶解するが、RDEによる電気化学測定では、評価中に溶解したパラジウムが、電解液中に無限拡散していくためパラジウムの溶解の影響は見られないが、膜電極接合体では、発電により溶解したパラジウムが、白金を含むシェル上に再析出したり、カチオンコンタミとしてアイオノマ被毒したりするなど、膜電極接合体の性能低下に影響を与えるためと推察される。

[0005] 上記性能低下の抑止を目的として、コアシェル触媒の製造時にパラジウム含有粒子に多量の白金を添加し白金被覆率を向上させ、パラジウムの溶解を抑制する手段もあるが、背反としてコアシェル触媒の白金質量活性が低下するという問題がある。

コアシェル触媒の製造時に白金使用量を増加させることなく、製造したコアシェル触媒からのパラジウムの溶解を抑制する手段として、パラジウムの溶出起源である微小パラジウム含有粒子を事前に低減する方法があり、従来は、微小パラジウム含有粒子を低減するために、パラジウム含有粒子担持体について、Cu-UPDを行う前に高温焼成または酸処理が行われていた。

しかし、パラジウム含有粒子担持体について高温焼成する方法は、パラジウム含有粒子のシンタリングによって微小パラジウム含有粒子を減少させることはできるが、粒成長が非常に速いため全体的に粒径肥大が発生し、パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差が大きくなり、コアシェル触媒の白金質量活性が低下するという問題がある。

また、パラジウム含有粒子担持体を酸処理する方法では、微小パラジウム含有粒子が溶解するためパラジウム含有粒子担持率が減少し、パラジウム含

有粒子の無駄が生じるという問題がある。

[0006] 本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、パラジウム含有粒子担持体のパラジウム含有粒子担持率を減少させることなく、且つ、パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差を大きくすることなく、パラジウム含有粒子担持体中の微小パラジウム含有粒子を低減することにより、膜電極接合体の発電性能を向上させることができるコアシェル触媒の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明のコアシェル触媒の製造方法は、パラジウムを含むコアと、白金を含み且つ前記コアを被覆するシェルと、を備えるコアシェル触媒の製造方法であって、

パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体を水中に分散させた分散液を準備する工程と、

前記分散液に水素ガスをバブリングするバブリング工程と、

前記バブリング工程後、前記パラジウム含有粒子を酸処理する酸処理工程と、

前記酸処理工程後、銅イオン含有電解液中において、前記パラジウム含有粒子に銅の酸化還元電位よりも貴な電位を印加することによって、前記パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させる銅析出工程と、

前記銅析出工程後、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅を白金に置換することによって前記シェルを形成する置換工程と、を有することを特徴とする。

[0008] 本発明のコアシェル触媒の製造方法において、前記酸処理工程後、前記銅析出工程前に、前記パラジウム含有粒子を水で煮沸洗浄する煮沸洗浄工程をさらに有することが好ましい。

本発明のコアシェル触媒の製造方法において、前記酸が、硫酸、及び、硝酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本発明のコアシェル触媒の製造方法において、前記導電性担体は、炭素材料及び金属材料の少なくとも一方の材料を含むことが好ましい。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、パラジウム含有粒子担持体のパラジウム含有粒子担持率を減少させることなく、且つ、パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差を大きくすることなく、パラジウム含有粒子担持体中の微小パラジウム含有粒子を低減することができ、その結果、膜電極接合体の発電性能を向上させることができるコアシェル触媒を製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のコアシェル触媒の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]実施例1の準備工程前のPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布と煮沸洗浄工程後のPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布を示す図である。

[図3]比較例4のPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布を示す図である。

[図4]粒径が3.0nm未満の微小パラジウム粒子の割合と、パラジウム溶出量との関係を示した図である。

[図5]実施例1及び比較例3のコアシェル触媒のRDE評価及びMEA評価の結果を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 本発明のコアシェル触媒の製造方法は、パラジウムを含むコアと、白金を含み且つ前記コアを被覆するシェルと、を備えるコアシェル触媒の製造方法であって、

パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体を水中に分散させた分散液を準備する工程と、

前記分散液に水素ガスをバブリングするバブリング工程と、

前記バブリング工程後、前記パラジウム含有粒子を酸処理する酸処理工程と、

前記酸処理工程後、銅イオン含有電解液中において、前記パラジウム含有

粒子に銅の酸化還元電位よりも貴な電位を印加することによって、前記パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させる銅析出工程と、

前記銅析出工程後、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅を白金に置換することによって前記シェルを形成する置換工程と、を有することを特徴とする。

[0012] 本発明者らは、パラジウムが水素を吸蔵する特性を利用し、パラジウム含有粒子担持体の酸処理前にパラジウム含有粒子担持体を水中で水素バブリングすることで比較的大きなパラジウム含有粒子中のパラジウムに水素を吸蔵させ、その後、酸処理を行うことで酸処理時に溶出したパラジウムを、酸処理後の洗浄時に還元（再析出）させることができる（吸蔵させた水素が還元剤として働く）ことを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、パラジウム含有粒子担持体のパラジウム含有粒子担持率を減少させることなく、且つ、パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差を大きくすることなく、パラジウム含有粒子担持体上の微小パラジウム含有粒子を低減することができ、その結果、膜電極接合体の発電性能を向上させることができるコアシェル触媒を製造することができる。

本発明において、シェルがコアを被覆するとは、コアの全表面がシェルによって覆われている形態のみならず、コアの表面の一部がシェルによって被覆され、コアの表面の一部が露出している形態も含まれる。さらに、シェルは、単原子層であっても、原子が2原子以上積層した多原子層であってもよいが、質量活性向上の観点から、単原子層であることが好ましい。

[0013] 以下、本発明のコアシェル触媒の製造方法について詳しく説明する。

図1は、本発明のコアシェル触媒の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図1に示すコアシェル触媒の製造方法は、（1）準備工程、（2）バブリング工程、（3）酸処理工程、（4）煮沸洗浄工程、（5）銅析出工程、（6）置換工程、（7）乾燥工程を有する。

本発明のコアシェル触媒の製造方法は、少なくとも（１）準備工程、（２）バブリング工程、（３）酸処理工程、（５）銅析出工程、（６）置換工程を有し、必要に応じ、酸処理工程後、銅析出工程前に（４）煮沸洗浄工程、置換工程後に（７）乾燥工程等を有する。

以下、各工程について、順に説明する。

[0014] （１）準備工程

準備工程は、パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体を水中に分散させた分散液を準備する工程である。

[0015] 分散液は、少なくともパラジウム含有粒子担持体と水が含まれていれば特に限定されず、パラジウム含有粒子担持体と水のみからなることが好ましい。

パラジウム含有粒子担持体を水中に分散させる方法は特に限定されず、超音波ホモジナイザーを用いる方法等が挙げられる。

パラジウム含有粒子としては、パラジウム粒子及びパラジウム合金粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子を用いることができる。

パラジウム合金としては、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀及び金からなる群より選ばれる金属材料とパラジウムとの合金が挙げられ、パラジウム合金を構成するパラジウム以外の金属は１種でも２種以上でもよい。

パラジウム合金は、合金全体の質量を１００質量%としたときのパラジウムの含有割合が８０質量%以上であることが好ましい。パラジウムの含有割合が８０質量%以上であることにより、均一な白金含有シェルを形成することができるからである。

[0016] パラジウム含有粒子の平均粒径は、特に限定されないが、１０nm以下であることが好ましい。パラジウム含有粒子の平均粒径が１０nmを超える場合、白金の質量あたり表面積が小さくなり、必要な活性を得るには多くの白金が必要となるためコストがかかる。また、パラジウム含有粒子の平均粒径が小さ過ぎると、パラジウム自体が溶けやすくなり触媒の耐久性が低下する

ため、パラジウム含有粒子の平均粒径は3.0 nm以上であることが好ましい。

本発明に使用される粒子の平均粒径の算出方法は以下の通りである。すなわち、走査型電子顕微鏡（TEM）を用いて1,000,000倍のTEM写真を取り、粒子の平面上への投影面積と同一面積を有する真円の直径（円相当粒子径）を粒子の粒径とみなす。このような写真観察による粒径の測定を、同じ種類の500個の粒子について行い、これらの粒子の粒径の平均を平均粒径とする。なお、写真端部に観察される切れた粒子は解析から除外する。

[0017] パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差は、特に限定されないが、2.0 nm以下であることが好ましい。なお、粒径分布の標準偏差は小さければ小さいほどよい。

パラジウム含有粒子の粒径分布の標準偏差は、TEM観察により求めたパラジウム含有粒子の粒径分布から算出することができる。

[0018] 導電性担体としては、ケッチェンブラック（商品名：ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製）、バルカン（商品名：Cabot社製）、ノーリット（商品名：Norit社製）、ブラックパール（商品名：Cabot社製）、アセチレンブラック（商品名：Chevron社製）等の炭素粒子や炭素繊維等の導電性炭素材料、金属粒子や金属繊維等の金属材料等が挙げられる。

[0019] 導電性担体の平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは0.01～数百 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.01～1 $\mu\text{m}$ である。導電性担体の平均粒径が上記範囲未満であると、導電性担体が腐食劣化する場合があります、当該導電性担体に担持されるパラジウム含有粒子が経時的に脱落してしまうおそれがある。また、導電性担体の平均粒径が上記範囲を超える場合、比表面積が小さく、パラジウム含有粒子の分散性が低下するおそれがある。

[0020] 導電性担体の比表面積は、特に限定されないが、好ましくは50～2000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは100～1600 $\text{m}^2/\text{g}$ である。導電性担体の

比表面積が上記範囲未満であると、導電性担体へのパラジウム含有粒子の分散性が低下し、十分な電池性能が発現しないおそれがある。また、導電性担体の比表面積が上記範囲を超える場合、パラジウム含有粒子の有効利用率が低下し、十分な電池性能が発現しないおそれがある。

[0021] 導電性担体によるパラジウム含有粒子担持率  $\left[ \left\{ \left( \text{パラジウム含有粒子質量} \right) / \left( \text{パラジウム含有粒子質量} + \text{導電性担体質量} \right) \right\} \times 100\% \right]$  は特に限定されず、一般的には、20～60%の範囲であることが好ましい。パラジウム含有粒子の担持量が少なすぎると、触媒機能が十分に発現しないおそれがある。一方、パラジウム含有粒子の担持量が多すぎると、触媒機能の観点からは特に問題は生じないかもしれないが、必要以上のパラジウム含有粒子を担持させても、製造コストの上昇に見合った効果が得られにくくなる。

パラジウム含有粒子を導電性担体に担持する方法としては、従来から用いられている方法を採用することができる。例えば、導電性担体を分散させた導電性担体分散液に、パラジウム含有粒子を混合し、ろ過、洗浄して、エタノール等に再分散した後、真空ポンプ等で乾燥する方法が挙げられる。なお、パラジウム合金粒子を使用する場合には、合金の合成とパラジウム合金粒子の導電性担体への担持が同時に行われてもよい。

[0022] (2) バブリング工程

バブリング工程は、前記分散液に水素ガスをバブリングする工程である。

バブリング工程により、パラジウム含有粒子に含まれるパラジウムに水素を吸蔵させたり、パラジウム含有粒子表面のパラジウム酸化物をパラジウムに還元したりすることができる。

[0023] 分散液に水素ガスをバブリングする方法は、特に限定されず、一般的な方法を採用することができる。例えば、分散液中に、水素ガス導入管を浸漬させ、水素ガス供給源から水素ガスを導入し、バブリングする方法が挙げられる。

バブリングする時間は、特に限定されないが、1時間以上であることが好ましい。

また、水素ガス流入量は、特に限定されないが、 $50 \sim 500 \text{ cm}^3/\text{分}$ であることが好ましい。

バブリング工程は、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

#### [0024] (3) 酸処理工程

酸処理工程は、前記バブリング工程後、前記パラジウム含有粒子を酸処理する工程である。

酸処理により、パラジウム含有粒子担持体中の微小パラジウム含有粒子を溶解させることができる。

酸処理工程においては、通常、パラジウム含有粒子を酸処理した後、パラジウム含有粒子担持体を含む酸溶液をろ過し、得られたパラジウム含有粒子担持体を水で洗浄する。

酸処理後に、パラジウム含有粒子担持体を水で洗浄することにより、バブリング工程でパラジウムに吸蔵させた水素が、溶解したパラジウムを還元し、比較的大きなパラジウム含有粒子上にパラジウムが再析出する、いわゆるオストワルド熟成が起こり、パラジウム含有粒子担持体のパラジウム含有粒子担持率を大きくすることができる。

[0025] 酸処理を行う方法は、特に限定されず、パラジウム含有粒子担持体を酸溶液に浸漬させてもよいし、酸溶液中にパラジウム含有粒子担持体を分散させてもよい。

酸処理を行う際の系内の温度は、特に限定されないが、 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

酸処理に用いる酸としては、硫酸、硝酸、塩酸、亜塩素酸、過塩素酸、シュウ酸、王水、酢酸等が挙げられ、硫酸及び硝酸の少なくともいずれか一方の酸であることが好ましい。

酸の濃度は特に限定されず、 $0.1 \sim 1.0 \text{ M}$ であることが好ましい。

酸処理を行う時間は特に限定されず、パラジウム含有粒子の量、酸の種類、酸の濃度、系内の温度等により適宜設定することができる。

[0026] (4) 煮沸洗浄工程

煮沸洗浄工程は、前記酸処理工程後、前記銅析出工程前に、前記パラジウム含有粒子を水で煮沸洗浄する工程である。

煮沸洗浄を行うことにより、酸処理工程において導電性担体表面及びパラジウム含有粒子表面に付着した酸を除去することができる。

煮沸洗浄する方法は、特に限定されないが、酸処理工程後、パラジウム含有粒子担持体を水中に分散させ、当該分散液を煮沸する方法等が挙げられる。なお、酸処理工程におけるパラジウム含有粒子担持体の水による洗浄の代わりに、煮沸洗浄工程における煮沸洗浄を行ってもよい。

パラジウム含有粒子担持体を水中に分散させる方法は上記(1)準備工程と同様の方法を用いることができる。

煮沸洗浄時間は、特に限定されないが、1時間以上であることが好ましい。

[0027] (5) 銅析出工程

銅析出工程は、前記酸処理工程後、銅イオン含有電解液中において、前記パラジウム含有粒子に銅の酸化還元電位よりも貴な電位を印加することによって、前記パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させる工程である。

[0028] 銅イオン含有電解液としては、パラジウム含有粒子の表面にCu-UPDによって銅を析出させることができる電解液であれば特に限定されない。銅イオン含有電解液は、通常、溶媒に銅塩を所定量溶かしたものから構成されるが、特にこの構成に限定されず、銅イオンの一部又は全部が液中に解離して存在している電解液であればよい。

銅イオン含有電解液に用いられる溶媒としては、水、有機溶媒が挙げられるが、パラジウム含有粒子の表面への銅の析出を妨げないという観点から、水が好ましい。

銅イオン含有電解液に用いられる銅塩としては、具体的には、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、亜塩素酸銅、過塩素酸銅、シュウ酸銅等が挙げられる。

電解液中において、銅イオン濃度は、特に限定されないが、10～100

0 mMであることが好ましい。

銅イオン含有電解液には、上記溶媒及び銅塩の他にも、例えば、酸等を含んでいてもよい。銅イオンを含有する電解液に添加できる酸としては、具体的には、硫酸、硝酸、塩酸、亜塩素酸、過塩素酸、シュウ酸等が挙げられる。なお、銅イオン含有電解液中の対アニオンと、酸中の対アニオンとは、同一であってもよく、異なってもよい。

また、電解液は、予め、不活性ガスをバブリングしておくことが好ましい。パラジウム含有粒子の酸化を抑制し、白金含有シェルによる均一な被覆が可能となるからである。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等を用いることができる。

[0029] パラジウム含有粒子は、粉末状態で電解液に添加することによって電解液に浸漬、分散させてもよいし、予め、溶媒に分散させてパラジウム含有粒子分散液を調製し、該パラジウム含有粒子分散液を電解液に添加することによって電解液に浸漬、分散させてもよい。

パラジウム含有粒子分散液に用いられる溶媒は、上述の銅イオン含有電解液に用いられる溶媒と同様のものを用いることができる。

また、導電性基材上や作用極上にパラジウム含有粒子を固定し、導電性基材や作用極のパラジウム含有粒子固定面を、電解液に浸漬してもよい。パラジウム含有粒子を固定する方法としては、例えば、電解質樹脂（例えばナフィオン（登録商標）等）と、水やアルコール等の溶媒とを用いて、パラジウム含有粒子ペーストを調製し、導電性基材や作用極の表面に塗布する方法が挙げられる。

[0030] パラジウム含有粒子に電位を印加する方法は、特に限定されず、一般的な方法を採用することができる。例えば、銅イオン含有電解液中に、作用極、対極及び参照極を浸漬させ、作用極に電位を印加する方法が挙げられる。

作用極としては、例えば、チタン、白金メッシュ、白金板、金板等の金属材料、グラッシーカーボン、カーボン板等の導電性炭素材料等の導電性が担保できる材料を用いることができる。なお、反応容器を上記導電性材料で形

成し、作用極としても機能させることもできる。金属材料の反応容器を作用極として用いる場合、反応容器の内壁には、腐食を抑制する観点から、RuO<sub>2</sub>をコーティングすることが好ましい。炭素材料の反応容器を作用極として用いる場合は、コーティング無しでそのまま使用することが可能である。

対極としては、例えば、白金メッシュに白金黒をめっきしたもの及び導電性炭素繊維等を用いることができる。

参照極としては、可逆水素電極 (reversible hydrogen electrode; RHE)、銀-塩化銀電極及び銀-塩化銀-塩化カリウム電極等を用いることができる。

電位制御装置としては、ポテンシostat及びポテンシオガルバナstat等を用いることができる。

[0031] 印加する電位は、パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させることができる電位、すなわち、銅の酸化還元電位よりも貴な電位であれば、特に限定されないが、例えば、0.35～0.7 V (vs. RHE) の範囲内であることが好ましく、0.37 V (vs. RHE) であることが特に好ましい。

電位を印加する時間は、特に限定されないが、60分以上行うことが好ましく、反応電流が定常となり、ゼロに近づくまで行なうことがより好ましい。

[0032] 銅析出工程は、パラジウム含有粒子の表面の酸化防止や銅の酸化防止の観点から、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で行なうのが好ましい。

また、銅析出工程において、銅イオン含有電解液は、必要に応じて適宜攪拌することが好ましい。例えば、作用極を兼ねる反応容器を用い、該反応容器内の電解液にパラジウム含有粒子を浸漬、分散させた場合、電解液を攪拌することで、各パラジウム含有粒子を作用極である反応容器の表面に接触させ、各パラジウム含有粒子に均一に電位を印加させることができる。この場合、攪拌は、銅析出工程中、連続的に行ってもよいし、断続的に行ってもよい。

[0033] (6) 置換工程

置換工程は、前記銅析出工程後、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅を白金に置換することによって前記シェルを形成する工程である。

置換工程において、パラジウム含有粒子の表面に析出した銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、イオン化傾向の違いにより、銅と白金とを置換することができる。

[0034] 本発明におけるシェルには、白金及び白金合金が含まれる。

白金合金としては、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル及び金からなる群より選ばれる金属材料との合金等が挙げられ、白金合金を構成する白金以外の金属は1種でも2種以上でもよい。

白金合金は、合金全体の質量を100質量%としたときの白金の含有割合が90質量%以上であることが好ましい。白金の含有割合が90質量%未満であるとする、十分な触媒活性及び耐久性が得られないからである。

白金イオン含有溶液に用いられる白金塩は、例えば、 $K_2PtCl_4$ 、 $K_2PtCl_6$ 等を用いることができ、また、 $([PtCl_4][Pt(NH_3)_4])$ 等のアンモニア錯体を用いることもできる。

白金イオン含有溶液中において白金イオン濃度は特に限定されないが、0.01～100mMであることが好ましい。

白金イオン含有溶液に用いることができる溶媒は、上述した銅イオン含有電解液に用いられる溶媒と同様とすることができる。また、白金イオン含有溶液には、上記溶媒及び白金塩の他にも、例えば、酸等を含んでいてもよい。酸としては、具体的には、硫酸、硝酸、塩酸、亜塩素酸、過塩素酸、シュウ酸等が挙げられる。

白金イオン含有溶液は、事前に十分に攪拌し、パラジウム含有粒子の表面の酸化防止や、銅の酸化防止の観点から、当該溶液中には予め窒素をバブリングさせることが好ましい。

置換時間（白金イオン含有溶液とパラジウム含有粒子との接触時間）は、

特に限定されないが、10分以上確保することが好ましく、白金イオン含有溶液を加えていくと、反応溶液の電位が上昇していくため、そのモニター電位が変化しなくなるまで置換させることがより好ましい。

なお、銅析出工程と置換工程とを、同じ反応容器内で行う場合には、銅析出工程後、電位制御を停止し、銅析出工程において使用した銅イオン含有電解液に、白金イオン含有溶液を添加することで、銅が析出したパラジウム含有粒子を白金イオン含有溶液に接触させてもよい。

#### [0035] (7) 乾燥工程

乾燥工程は、置換工程後、得られたコアシェル触媒を洗浄し、乾燥させる工程である。

コアシェル触媒の洗浄は、得られたコアシェル触媒のコアシェル構造を損なうことなく、不純物を除去できる方法であれば特に限定されない。当該洗浄の例としては、水、過塩素酸、希硫酸、希硝酸等を用いて吸引濾過をする方法が挙げられる。

コアシェル触媒の乾燥は、溶媒等を除去できる方法であれば特に限定されず、例えば、不活性ガス雰囲気下、50～100℃の温度を6～12時間保持させる方法等が挙げられる。

コアシェル触媒は必要に応じて粉砕してもよい。粉砕方法は、固形物を粉砕できる方法であれば特に限定されない。当該粉砕の例としては、不活性ガス雰囲気下、或いは大気下における乳鉢等を用いた粉砕や、ボールミル、ターボミル、ジェットミル等のメカニカルミリングが挙げられる。

### 実施例

#### [0036] (実施例1)

まず、標準偏差1.4 nm、平均粒径2.6 nm、電気化学表面積68 m<sup>2</sup>/g-Pdであるパラジウム粒子がカーボン粒子に担持されたパラジウム担持カーボン(Pd/C)(Pd担持率29.8質量%)を用意した。

TEM観察によりPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布を求めた結果を図2に示す。

図2は、横軸に粒径（nm）、縦軸に粒子割合（%）をとったグラフである。

#### [電気化学表面積]

パラジウムの電気化学表面積（ECSA）は、Pd/Cについてサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を実施して算出した。

Pd/Cを30mg採取し、Pd/Cを、5%ナフィオン（登録商標）分散液131.25 $\mu$ L、超純水30mL、及びイソプロパノール7.5mLの混合溶液に分散し、触媒インクを作製した。当該触媒インクをグラッシーカーボン電極（RDE）に塗布、乾燥し、CV測定を実施した。

CV測定条件を下記に示す。

- ・電解液：0.1M 過塩素酸水溶液（事前にArガスでバブリングし、Ar飽和させたもの）
- ・雰囲気：Ar雰囲気下
- ・掃引速度：50mV/秒
- ・電位掃引範囲：0.05～1.2V（vs. RHE）

得られたサイクリックボルタモグラムから水素脱着ピークの電荷量（C）を積算した。

また、グラッシーカーボン電極に塗布した触媒インクの濃度と塗布量からパラジウムの質量（g）を算出した。

水素脱着ピークの電荷量（C）をパラジウムの単位活性表面積当たりの電荷量（C/m<sup>2</sup>）とパラジウムの質量（g）で割った値から、パラジウムの電気化学表面積（m<sup>2</sup>/g-Pd）を算出した。

#### [0037] [準備工程]

Pd/C 1gを、反応容器に入れ、さらに超純水を1.0L加え、超音波ホモジナイザーでPd/Cを分散させた。

#### [バブリング工程]

反応容器を密閉し、Pd/Cを分散させた分散液にH<sub>2</sub>ガスを流量100cm<sup>3</sup>/分で1時間バブリングした。その後分散液をろ過し、ろ過物を回収した。

。

[酸処理工程]

バブリング工程後、ろ過物を 1 m o l / L 硝酸中に投入し、超音波ホモジナイザーにより分散させ、硝酸分散液を調製した。なお、硝酸分散媒中の固形分濃度は 1 g / L となるように調製した。硝酸分散液を、5 0 ° C で、3 0 分間攪拌した。その後、硝酸分散液を超純水でろ過し、ろ過物を回収した。

[煮沸洗浄工程]

酸処理工程後、ろ過物を超純水 1 . 0 L 中に投入して超音波ホモジナイザーにより分散させ、分散液を 1 時間煮沸した。

煮沸洗浄後、分散液をろ過し、得られた P d / C 中のパラジウム粒子の標準偏差、平均粒径、電気化学表面積、P d / C の P d 担持率を測定した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 には、準備工程前の P d / C 中のパラジウム粒子の標準偏差、平均粒径、電気化学表面積、及び、P d / C の P d 担持率も併せて示した。

表 1 に示すように、実施例 1 における煮沸洗浄後の P d / C 中のパラジウム粒子は、標準偏差 1 . 4 n m 、平均粒径 4 . 1 n m 、電気化学表面積 5 5 m <sup>2</sup> / g - P d であり、P d / C の P d 担持率は 2 9 . 2 質量%であった。

また、煮沸洗浄後の P d / C 中のパラジウム粒子の粒径分布を T E M 観察により求めた。結果を図 2 に示す。

[0038] [銅析出工程]

その後、得られた P d / C を反応容器に入れ、さらに 0 . 0 5 M 硫酸水溶液を 1 . 0 L 加え、P d / C を懸濁させた。

続いて、上記反応容器に、作用極（カーボン板）、対極（白金メッシュ）、参照極（銀－塩化銀）を硫酸水溶液に浸るように設置した。

反応容器内の硫酸を窒素でバブリングしながら、硫酸銅 5 水和物を反応溶液に加え、銅イオン濃度が 5 0 m M になるように調整した。

そして、ポテンショスタットを作用極、対極及び参照極に接続し、作用極の電位を 0 . 3 7 V ( v s . R H E ) に固定し、パラジウム粒子表面に銅を

析出させた。時々、攪拌子（スターラー）で反応容器内を攪拌した。電位の印加は、反応電流が定常となり、ゼロに近づくまで行なった。

[0039] [置換工程]

電位制御を止め、反応容器内の溶液を攪拌子で攪拌しながら、 $K_2PtCl_4$ の硫酸溶液をゆっくり投入した。投入後、反応容器内の自然電位がプラトーになるまで（すなわち、自然電位の変動が無くなるまで）攪拌し続け、パラジウム粒子表面の銅を白金に置換した。なお、 $K_2PtCl_4$ の硫酸溶液は、白金イオン濃度が2 mMとなるように $K_2PtCl_4$ を0.05 M硫酸溶液500 mLに溶解させて調製した。また、 $K_2PtCl_4$ の硫酸溶液は、反応容器に投入する前に予め窒素バブリングしておいた。

[0040] [乾燥工程]

置換工程後、反応容器内の溶液をろ過し、粉末を回収した。回収した粉末を、常温純水4 Lを10回に分けて加え、その都度ろ過し、洗浄した。

その後、12時間、60℃で乾燥し、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、コアシェル触媒を得た。

[0041] (比較例1)

準備工程、バブリング工程、酸処理工程、煮沸洗浄工程を行わず、実施例1で原料として用意したPd/Cと同じPd/Cを準備し、当該Pd/Cを銅析出工程前に、不活性ガス雰囲気下、500℃、1時間焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてコアシェル触媒を製造した。比較例1における焼成後、銅析出工程前のPd/C中のパラジウム粒子の平均粒径、粒径分布の標準偏差、電気化学表面積、Pd/CのPd担持率を測定した。結果を表1に示す。

表1に示すように、比較例1における焼成後、銅析出工程前のPd/CのPd担持率は29.4質量%であり、Pd/C中のパラジウム粒子は、平均粒径が4.2 nm、粒径分布の標準偏差が1.8 nm、電気化学表面積が52 m<sup>2</sup>/g-Pdであった。

[0042] (比較例2)

準備工程、バブリング工程、煮沸洗浄工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてコアシェル触媒を製造した。

比較例 2 における酸処理工程後、銅析出工程前の Pd/C 中のパラジウム粒子の平均粒径、粒径分布の標準偏差、電気化学表面積、Pd/C の Pd 担持率を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 に示すように、比較例 2 における酸処理工程後、銅析出工程前の Pd/C の Pd 担持率は 25.4 質量%であり、Pd/C 中のパラジウム粒子は、平均粒径が 3.1 nm、粒径分布の標準偏差が 1.6 nm、電気化学表面積が 58 m<sup>2</sup>/g-Pd であった。

[0043] (比較例 3)

準備工程、バブリング工程、酸処理工程、煮沸洗浄工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてコアシェル触媒を製造した。

[0044] (比較例 4)

平均粒径 1.4 nm、標準偏差 0.4 nm であるパラジウム粒子がカーボン粒子に担持された Pd/C (Pd 担持率 29.8 質量%) を用意し、準備工程、バブリング工程、酸処理工程、煮沸洗浄工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてコアシェル触媒を製造した。

比較例 4 の Pd/C 中のパラジウム粒子の粒径分布を TEM 観察により求めた結果を図 3 に示す。図 3 は、横軸に粒径 (nm)、縦軸に粒子割合 (%) をとったグラフである。

図 3 に示すように、比較例 4 の原料である Pd/C 中のパラジウム粒子は、全て粒径が 3.0 nm 未満であることがわかる。

[0045] [表 1]

| Pd/C        | Pd 担持率 | Pd 平均粒径 | Pd 標準偏差 | ECSA                 |
|-------------|--------|---------|---------|----------------------|
|             | 質量%    | nm      | nm      | m <sup>2</sup> /g-Pd |
| 実施例 1 準備工程前 | 29.8   | 2.6     | 1.4     | 68                   |
| 実施例 1 煮沸洗浄後 | 29.2   | 4.1     | 1.4     | 55                   |
| 比較例 1       | 29.4   | 4.2     | 1.8     | 52                   |
| 比較例 2       | 25.4   | 3.1     | 1.6     | 58                   |

[0046] 表1に示すように、実施例1の準備工程前のPd/Cと、焼成処理を行った比較例1のPd/Cと、を比較すると、比較例1では、Pd/CのPd担持率は0.4質量% (= 29.8 - 29.4) しか減らさずに、Pd/C中のパラジウム粒子の平均粒径を1.6 nm (= 4.2 - 2.6) 大きくすることができ、それに伴いPd/C中のパラジウム粒子の電気化学表面積が16 m<sup>2</sup>/g - Pd (= 68 - 52) 減少している。しかし、Pd/C中のパラジウム粒子の粒径分布の標準偏差は0.4 nm (= 1.8 - 1.4) 大きくなってしまったことがわかる。

また、実施例1の準備工程前のPd/Cと、酸処理のみ行った比較例2のPd/Cと、を比較すると、比較例2では、Pd/C中のパラジウム粒子の平均粒径を0.5 nm (= 3.1 - 2.6) 大きくすることができ、それに伴いPd/C中のパラジウム粒子の電気化学表面積が10 m<sup>2</sup>/g - Pd (= 68 - 58) 減少している。しかし、Pd/C中のパラジウム粒子の粒径分布の標準偏差は0.2 nm (= 1.6 - 1.4) 大きくなってしまい、Pd/CのPd担持率は、4.4質量% (= 29.8 - 25.4) も下がってしまったことがわかる。

一方、実施例1の準備工程前のPd/Cと、実施例1の煮沸洗浄工程後のPd/Cと、を比較すると、実施例1の煮沸洗浄工程後では、Pd/CのPd担持率を0.6質量% (= 29.8 - 29.2) しか減らさずに、Pd/C中のパラジウム粒子の平均粒径を1.5 nm (= 4.1 - 2.6) 大きくすることができ、それに伴いPd/C中のパラジウム粒子の電気化学表面積が13 m<sup>2</sup>/g - Pd (= 68 - 55) 減少し、さらに、Pd/C中のパラジウム粒子の粒径分布の標準偏差を維持することができたことがわかる。

[0047] また、図2に示すように、実施例1の準備工程前のPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布と、実施例1の煮沸洗浄工程後のPd/C中のパラジウム粒子の粒径分布を比較すると、実施例1の準備工程前は、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子の割合は67%であったのに対し、実施例1の煮沸洗浄工程後は、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子の割合は19

%に減少していることがわかった。

したがって、表1及び図2から、バブリング工程後に酸処理工程を行うことによって、Pd/CのPd担持率を低下させることなく、Pd/C中のパラジウム粒子の粒径分布の標準偏差を大きくすることなく、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子を低減することができたことがわかる。

[0048] [Pd溶出試験]

実施例1、比較例3及び比較例4のコアシェル触媒について、パラジウムの溶解性を調査した。

まず、実施例1、比較例3及び比較例4で得られたコアシェル触媒をそれぞれ50 mg準備し、それぞれのコアシェル触媒を0.1 M硫酸水溶液300 mL中に投入し、80℃、1時間、攪拌懸濁させた。その後、懸濁液をろ過し、ろ液について誘導結合プラズマ質量分析(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy; ICP-MS)により硫酸に溶出したパラジウム元素を定量し、硫酸に懸濁することによるパラジウムの溶出量を算出した。溶出量は、硫酸に懸濁させたパラジウム全量に対する1時間当たりの溶出質量(質量%/hr)として表した。結果を図4に示す。図4は、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子の割合と、パラジウム溶出率との関係を示した図である。

図4に示すように、実施例1のコアシェル触媒のパラジウム溶出量は、3.2質量%/hrであり、比較例3のコアシェル触媒のパラジウム溶出量は、5.7質量%/hrであり、比較例4のコアシェル触媒のパラジウム溶出量は、9.4質量%/hrであった。

したがって、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子の割合が多い順(比較例4>比較例3>実施例1)にパラジウムの溶出量が多いことがわかり、粒径が3.0 nm未満の微小パラジウム粒子を事前に低減することによってパラジウムの溶出量を低減することができることがわかった。

[0049] [質量活性評価]

実施例1、比較例3で得られたコアシェル触媒をそれぞれ30 mg採取し

、それぞれのコアシェル触媒を、5%ナフィオン（登録商標）分散液131.25  $\mu$ L、超純水30 mL、及びイソプロパノール7.5 mLの混合溶液に分散し、触媒インクを作製した。当該触媒インクを回転ディスク電極（RDE）のグラッシーカーボン電極上に塗布し、自然乾燥させた。

そして、それぞれのコアシェル触媒について酸素還元反応（ORR）測定を行った。

ORR測定条件を下記に示す。

・電解液：0.1 M 過塩素酸水溶液（事前に酸素ガスでバブリングし酸素飽和したもの）

・雰囲気：大気雰囲気下

・掃引速度：50 mV/秒（慣らし操作無し）

・電位掃引範囲：1.05 ~ 0.1 V（vs. RHE）

・回転数：1600 rpm

ORR測定により得られた酸素還元波からそれぞれのコアシェル触媒における白金の単位質量当たりの触媒活性（MA）を測定した。

なお、コアシェル触媒における白金の単位質量当たりの触媒活性（A/g-Pt）は、ORR測定により得られた酸素還元波において、2サイクル目の0.9 V（vs. RHE）の電流値を酸素還元電流（ $I_{0.9}$ ）、0.35 V（vs. RHE）の電流値を拡散限界電流（ $I_{lim}$ ）とし、次式（1）から活性化支配電流（ $I_k$ ）を求め、グラッシーカーボン電極上に塗布したコアシェル触媒に含まれる白金量（g）で $I_k$ （A）を除して算出した。

[式（1）]

$$I_k = (I_{lim} \times I_{0.9}) / (I_{lim} - I_{0.9})$$

上記式（1）において各符号の意味は次の通りである。

$I_k$ ：活性化支配電流（A）

$I_{lim}$ ：拡散限界電流（A）

$I_{0.9}$ ：酸素還元電流（A）

白金の単位質量当たりの触媒活性は、実施例1が760 A/g-Pt、比

較例 3 が  $667 \text{ A/g-Pt}$  であった。

[0050] [RDE 性能評価]

RDE で測定した質量活性から、電圧  $0.88 \text{ V}$  の時の実施例 1 及び比較例 3 の電流密度を、実施例 1 及び比較例 3 と同等の質量活性を有する白金担持カーボン ( $\text{Pt/C}$ ) を燃料電池の触媒層に用いたときに、燃料電池の発電により得られる電圧  $0.88 \text{ V}$  の時の電流密度から推定した。

電圧  $0.88 \text{ V}$  の時の電流密度の推定値は、実施例 1 が  $28.5 \text{ mA/cm}^2$ 、比較例 3 が  $25.0 \text{ mA/cm}^2$  であった。

[0051] [MEA 性能評価]

実施例 1、比較例 3 で得られたコアシェル触媒をそれぞれ採取し、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂（商品名：Nafion、DuPont 社製）と、エタノール、水を攪拌混合し、触媒インクを調製した。

パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜の両面に上記触媒インクをスプレー塗布した。

そして、該触媒インクを乾燥させ、触媒層を形成し、膜触媒層接合体を得た。

得られた膜触媒層接合体を、ガス拡散層用カーボンペーパーで挟持し、熱圧着して、膜電極接合体を得た。さらに、膜電極接合体を、2 枚のセパレータ（カーボン製）で挟持し、燃料電池を作製した。

得られた燃料電池を、下記条件にて発電させた。

- ・アノードガス：相対湿度（RH） $100\%$ （バブラ露点  $80^\circ\text{C}$ ）の水素ガス

- ・カソードガス：相対湿度（RH） $100\%$ （バブラ露点  $80^\circ\text{C}$ ）の空気

- ・セル温度（冷却水温度）： $80^\circ\text{C}$

発電により電流密度－電圧曲線を得た。電圧  $0.88 \text{ V}$  の時の電流密度は、実施例 1 が  $24.2 \text{ mA/cm}^2$ 、比較例 3 が  $15.8 \text{ mA/cm}^2$  であった。

## [0052] [RDE性能とMEA性能との比較]

RDEで測定した質量活性から算出した電流密度の推定値（活性予想値）を、コアシェル触媒の粉末状態における電極性能（RDE性能）とし、燃料電池の発電により得られた電流密度－電圧曲線から算出した実測値を、コアシェル触媒の膜電極接合体形成後の電極性能（MEA性能）とし、コアシェル触媒のRDE性能とMEA性能との比較を行った。結果を図5に示す。図5において、濃い灰色の棒グラフは、RDE活性予想値を示し、薄い灰色の棒グラフは、MEA実測値を示す。

図5に示すように、事前に粒径が3.0nm未満の微小パラジウム粒子を低減していない比較例3では、MEA性能は、RDE性能より約37%（ $= (25.0 - 15.8) / 25.0 \times 100$ ）劣ることがわかった。

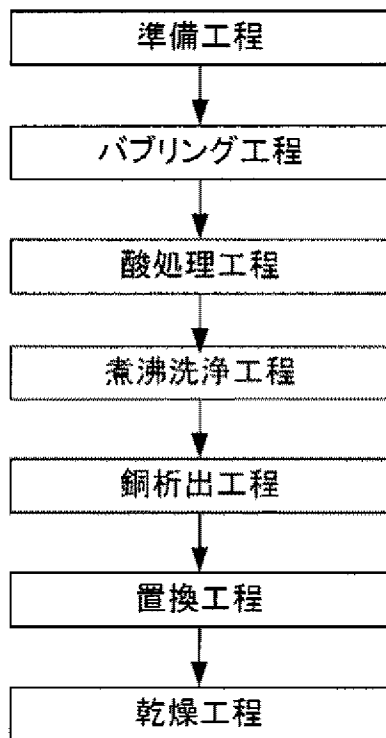
一方、事前に粒径が3.0nm未満の微小パラジウム粒子を低減した実施例1では、MEA性能は、RDE性能より約15%（ $= (28.5 - 24.2) / 28.5 \times 100$ ）劣ることがわかった。

したがって、実施例1は、比較例3よりもRDE性能とMEA性能との差が小さく、且つ、比較例3よりもMEA性能が向上していることがわかった。また、RDE性能とMEA性能の差が小さくなっていることは、すなわち、MEA性能評価中に、溶解するパラジウムが減少し、パラジウムの溶解による影響が小さくなっているといえる。

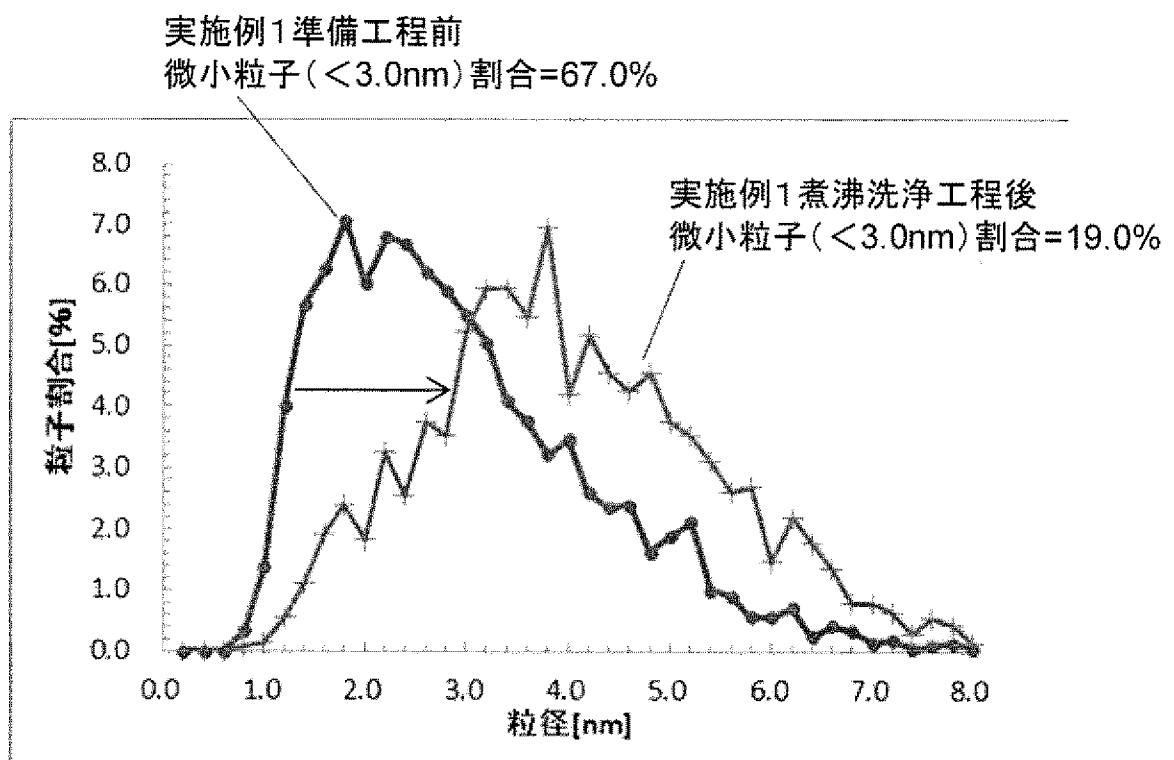
## 請求の範囲

- [請求項1]     パラジウムを含むコアと、白金を含み且つ前記コアを被覆するシェルと、を備えるコアシェル触媒の製造方法であって、  
        パラジウム含有粒子を導電性担体に担持してなるパラジウム含有粒子担持体を水中に分散させた分散液を準備する工程と、  
        前記分散液に水素ガスをバブリングするバブリング工程と、  
        前記バブリング工程後、前記パラジウム含有粒子を酸処理する酸処理工程と、  
        前記酸処理工程後、銅イオン含有電解液中において、前記パラジウム含有粒子に銅の酸化還元電位よりも貴な電位を印加することによって、前記パラジウム含有粒子の表面に銅を析出させる銅析出工程と、  
        前記銅析出工程後、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅に、白金イオン含有溶液を接触させることによって、前記パラジウム含有粒子の表面に析出した前記銅を白金に置換することによって前記シェルを形成する置換工程と、を有することを特徴とするコアシェル触媒の製造方法。
- [請求項2]     前記酸処理工程後、前記銅析出工程前に、前記パラジウム含有粒子を水で煮沸洗浄する煮沸洗浄工程をさらに有する、請求項1に記載のコアシェル触媒の製造方法。
- [請求項3]     前記酸が、硫酸、及び、硝酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のコアシェル触媒の製造方法。
- [請求項4]     前記導電性担体は、炭素材料及び金属材料の少なくとも一方の材料を含む、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のコアシェル触媒の製造方法。

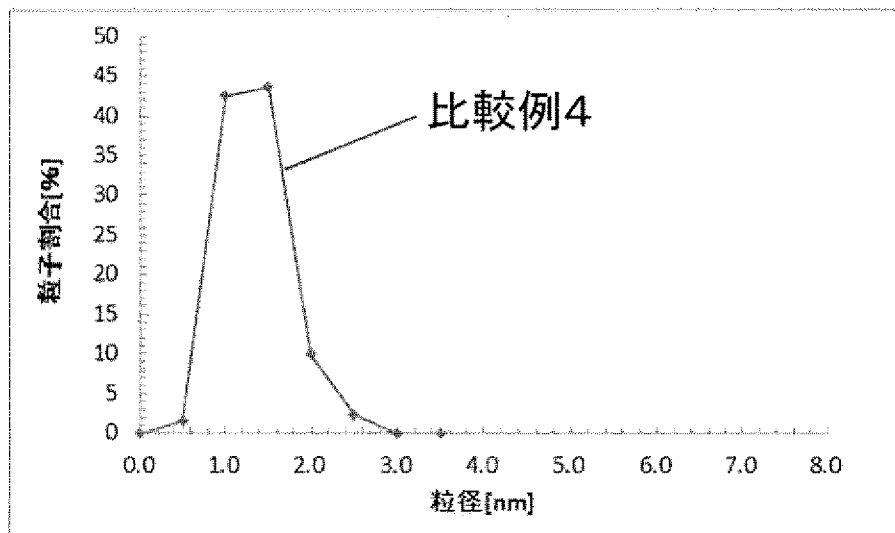
[図1]



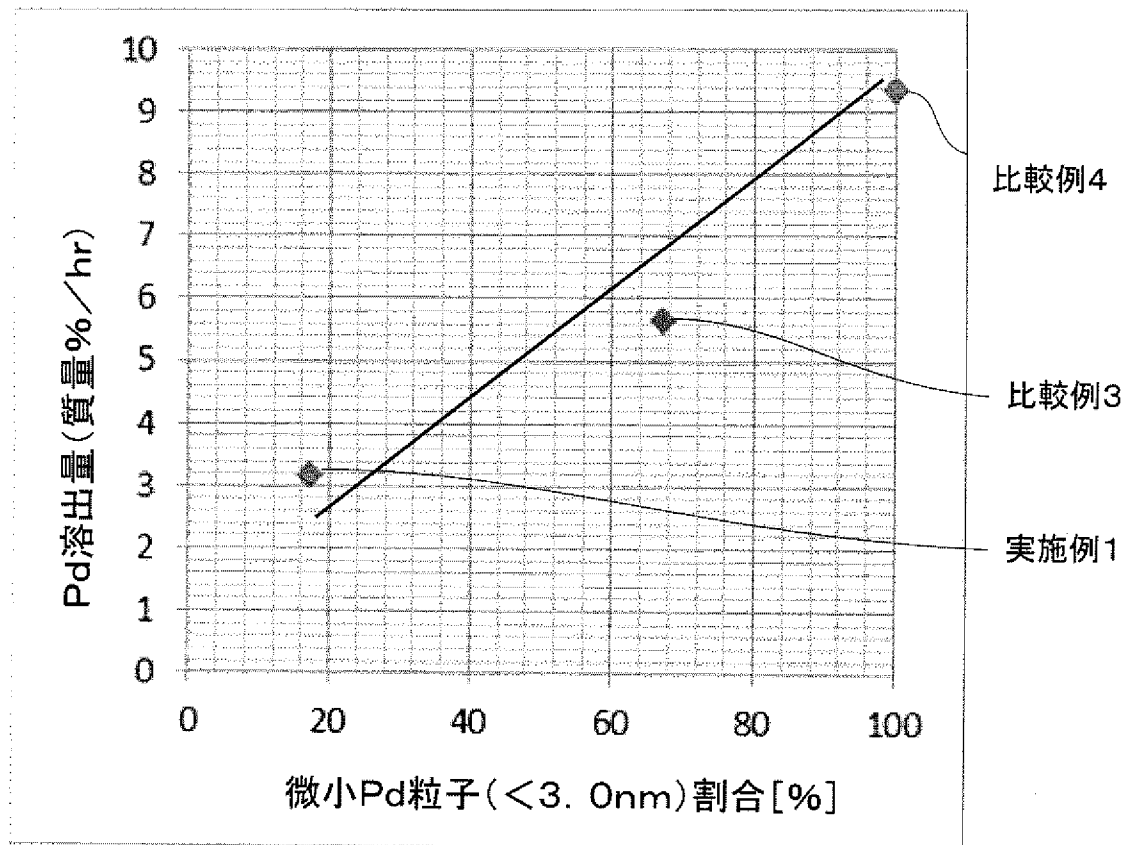
[図2]



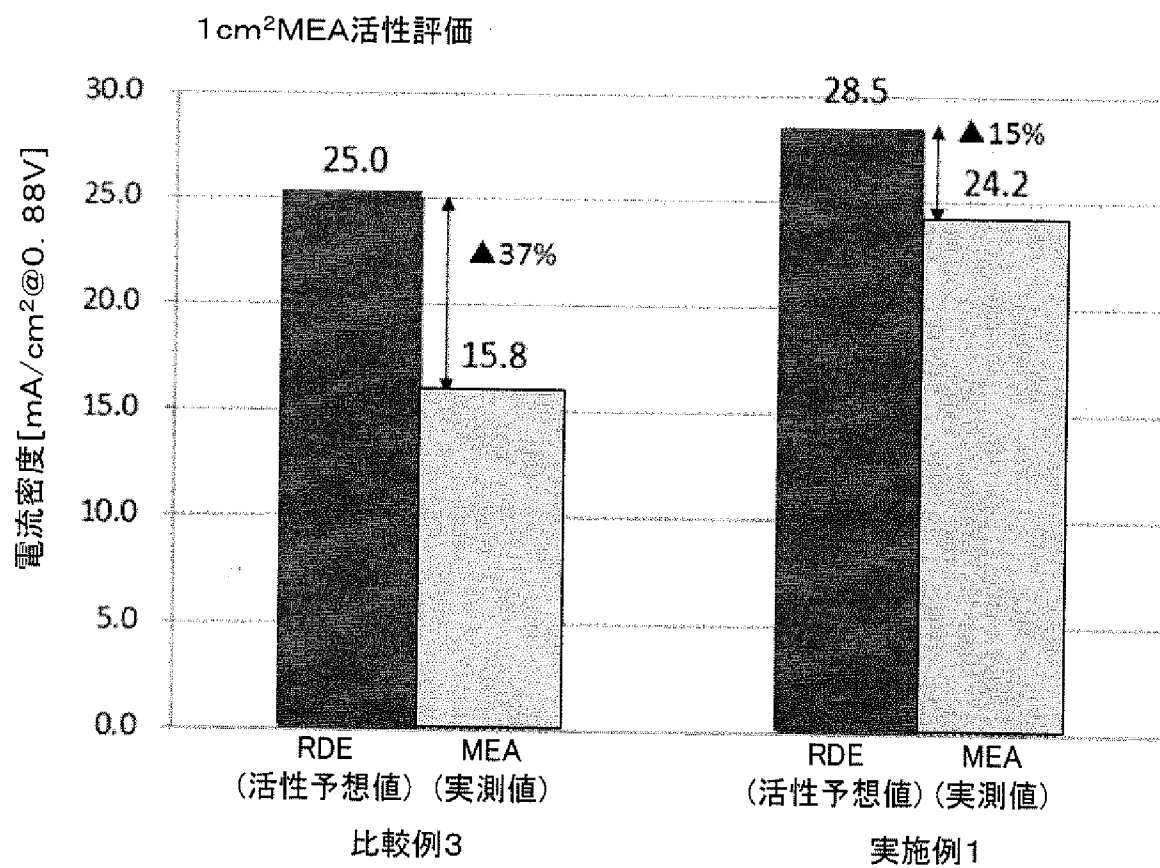
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060604

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/02(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)n, H01M4/88(2006.01)n, H01M4/92(2006.01)n, H01M8/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J37/02, B01J23/44, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/92, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2010-214330 A (Toyota Motor Corp.),<br>30 September 2010 (30.09.2010),<br>paragraphs [0046] to [0050]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| P, X      | JP 2015-47536 A (Toyota Motor Corp.),<br>16 March 2015 (16.03.2015),<br>paragraphs [0028] to [0041]<br>(Family: none)      | 1, 3, 4               |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 June 2015 (15.06.15)

Date of mailing of the international search report  
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J37/02(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)n, H01M4/88(2006.01)n,  
H01M4/92(2006.01)n, H01M8/10(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J37/02, B01J23/44, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/92, H01M8/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                    | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2010-214330 A（トヨタ自動車株式会社）2010.09.30, 段落<br>[0046]-[0050]（ファミリーなし） | 1-4            |
| P, X            | JP 2015-47536 A（トヨタ自動車株式会社）2015.03.16, 段落<br>[0028]-[0041]（ファミリーなし）  | 1, 3, 4        |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 5

## 国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

田中 則充

4 G

9 7 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6