

(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2013-239331

(P2013-239331A)

(43) 公開日 平成25年11月28日(2013.11.28)

(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 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5HO26
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2012-111402 (P2012-111402)
 (22) 出願日 平成24年5月15日 (2012.5.15)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 500477447
 ユーティーシー パワー コーポレイション
 アメリカ合衆国, コネチカット, サウス
 ウィンザー, ガーヴァナース ハイウェイ
 195
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝

最終頁に続く

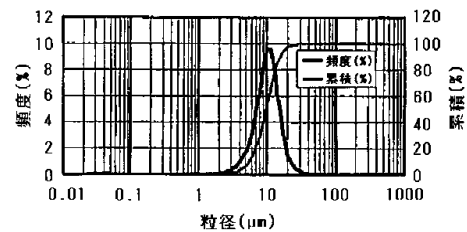
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒の製造方法、及び当該製造方法により製造される燃料電池用触媒を含む燃料電池

(57) 【要約】

【課題】優れた耐久性を有する燃料電池用触媒の製造方法、及び当該製造方法により製造される燃料電池用触媒を含む燃料電池を提供する。

【解決手段】パラジウムを含む中心粒子、及び白金を含み当該中心粒子を被覆する最外層を備える触媒微粒子、並びに、当該触媒微粒子が担持されたカーボン担体を備える燃料電池用触媒の製造方法であって、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程、及び、前記微細化工程後、前記パラジウム含有粒子に、白金を含む前記最外層を被覆する工程を有することを特徴とする、燃料電池用触媒の製造方法。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

パラジウムを含む中心粒子、及び白金を含み当該中心粒子を被覆する最外層を備える触媒微粒子、並びに、当該触媒微粒子が担持されたカーボン担体を備える燃料電池用触媒の製造方法であって、

パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程、

パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程、及び、

前記微細化工程後、前記パラジウム含有粒子に、白金を含む前記最外層を被覆する工程を有することを特徴とする、燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記準備工程における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が $20 \mu\text{m}$ を超える、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒度分布の標準偏差が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の 90% 径 x_{90} が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の個数平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の面積平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 9】

前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒径分布が略正規分布である、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 10】

前記微細化工程は、ホモジナイザー、ビーズミル、シェアミキサー、ロールミル、及びボトルオンロールミルからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの攪拌手段により、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程である、請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 11】

前記最外層被覆工程は、少なくとも、

前記パラジウム含有粒子に単原子層を被覆する工程、及び、

前記単原子層を、白金を含む前記最外層に置換する工程を有する、請求項 1 乃至 10 の

10

20

30

40

50

いずれか一項に記載の燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項 1 2】

高分子電解質膜の一面側に少なくともアノード触媒層を備えるアノード電極を備え、他面側に少なくともカソード触媒層を備えるカソード電極を備える膜・電極接合体を備える単セルを備える燃料電池であって、

前記請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の製造方法により製造される燃料電池用触媒を、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層の少なくともいずれか一方に含むことを特徴とする、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、優れた耐久性を有する燃料電池用触媒の製造方法、及び当該製造方法により製造される燃料電池用触媒を含む燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、燃料及び酸化剤を電気的に接続された 2 つの電極にそれぞれ供給し、電気化学的に燃料を酸化させることで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。火力発電とは異なり、燃料電池はカルノーサイクルの制約を受けないため、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。

20

【0003】

従来、燃料電池のアノード及びカソードの電極触媒として、担持白金及び白金合金材料が採用されてきた。しかし、今日の電極触媒に必要とされる量の白金は、燃料電池の大量生産を商業的に実現するには依然として高価である。したがって、白金をより安価な金属と組み合わせることにより、燃料電池カソード及びアノードに含まれる白金の量を低減させる研究がなされてきた。

【0004】

白金とより安価な金属との組み合わせの研究の 1 つとして、白金の単原子層を金粒子上に堆積させる研究がある。このような研究を応用した技術として、特許文献 1 には、還元剤の不存在下で、金粒子を二価白金イオン又は四価白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記金粒子上に白金を直接析出させることを特徴とする、白金コアシェル触媒の製造方法が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011-212666 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

引用文献 1 の明細書の段落 [0022] には、カーボン担体に担持された白金コアシェル触媒 (Pt/Au/C) を、回転ディスク電極上に均一に分散させて担持する旨が記載されている。しかし、本発明者らが検討した結果、コア・シェル構造を有する触媒微粒子を電極作製に用いる場合において、当該触媒微粒子に強い力を加えて分散処理を行った際、当該触媒微粒子のコア・シェル構造が損なわれるおそれがあることが明らかとなった。

40

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、優れた耐久性を有する燃料電池用触媒の製造方法、及び当該製造方法により製造される燃料電池用触媒を含む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】

【0007】

本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、パラジウムを含む中心粒子、及び白金を含み当

50

該中心粒子を被覆する最外層を備える触媒微粒子、並びに、当該触媒微粒子が担持されたカーボン担体を備える燃料電池用触媒の製造方法であって、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程、及び、前記微細化工程後、前記パラジウム含有粒子に、白金を含む前記最外層を被覆する工程を有することを特徴とする。

【0008】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0009】

本発明においては、前記準備工程における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が $20 \mu\text{m}$ を超えていてもよい。

10

【0010】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0011】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒度分布の標準偏差が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0012】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の90%径 x_{90} が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

20

【0013】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の個数平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0014】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の面積平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0015】

本発明においては、前記微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒径分布が略正規分布であることが好ましい。

30

【0016】

本発明においては、前記微細化工程は、ホモジナイザー、ビーズミル、シェアミキサー、ロールミル、及びボトルオンロールミルからなる群より選ばれた少なくとも1つの攪拌手段により、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程であってもよい。

【0017】

本発明においては、前記最外層被覆工程は、少なくとも、前記パラジウム含有粒子に単原子層を被覆する工程、及び、前記単原子層を、白金を含む前記最外層に置換する工程を有することが好ましい。

【0018】

本発明の燃料電池は、高分子電解質膜の一面側に少なくともアノード触媒層を備えるアノード電極を備え、他面側に少なくともカソード触媒層を備えるカソード電極を備える膜・電極接合体を備える単セルを備える燃料電池であって、上記製造方法により製造される燃料電池用触媒を、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層の少なくともいずれか一方に含むことを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、燃料電池用触媒の原料となる、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を予め微細化することにより、当該燃料電池用触媒を燃料電池の電極製造に用いる際に、従来と比較してより穏やかな分散条件で当該燃料電池用触媒を分散させても、電

50

極中に当該燃料電池用触媒を良好に分散させることができ、その結果、パラジウム含有粒子が最外層により被覆された構造、いわゆるコア・シェル構造の破壊を抑制し、優れた耐久性を有する燃料電池用触媒を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に用いられる燃料電池の単セルの一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。

【図2】製造例1のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。

【図3】実施例2に使用された燃料電池用触媒の粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。 10

【図4】実施例1における銅電解めっき電荷量及び比較例1における銅電解めっき電荷量を比較した棒グラフである。

【図5】実施例1における銅電解めっき電流のグラフ及び比較例1における銅電解めっき電流のグラフを重ねて示したグラフである。

【図6】参考例1～参考例3のパラジウム担持カーボンについて、パラジウム溶出量を示した棒グラフである。

【図7】本発明に用いられるカーボン担体の一例を示した斜視模式図である。

【図8】カーボン担体に担持されたパラジウム含有粒子に最外層を被覆する装置の例を示した斜視模式図である。 20

【図9】製造例2のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。

【図10】製造例3のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。

【図11】比較例3に使用された燃料電池用触媒の粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。

【図12】市販のカーボン担体の一例を示した斜視模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

1. 燃料電池用触媒の製造方法 30

本発明の燃料電池用触媒の製造方法は、パラジウムを含む中心粒子、及び白金を含み当該中心粒子を被覆する最外層を備える触媒微粒子、並びに、当該触媒微粒子が担持されたカーボン担体を備える燃料電池用触媒の製造方法であって、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程、及び、前記微細化工程後、前記パラジウム含有粒子に、白金を含む前記最外層を被覆する工程を有することを特徴とする。

【0022】

燃料電池用触媒を用いて燃料電池の電極触媒層を形成する場合、まず燃料電池用触媒を所定の溶媒中に分散させてインクを調製し、次に当該インクを固体電解質膜等の燃料電池部材に塗布し、且つ乾燥させて電極触媒層を形成するのが一般的である。燃料電池の発電効率を向上させる観点から、燃料電池の電極触媒層中には、燃料電池用触媒、供給される燃料ガス又は酸化剤ガス、及び電解質が接する三相界面を無数に形成させることが重要である。そのため、電極触媒層を形成する際には、燃料電池用触媒を溶媒中に十分分散させ、良好な分散状態とした上で、固体電解質膜等の表面に塗布することが必要となる。したがって、溶媒中における燃料電池用触媒の良好な分散状態を得るためには、インクを調製する際に、比較的厳しい条件の分散方法を採用しなければならなかった。 40

【0023】

しかし、比較的厳しい条件により燃料電池用触媒を溶媒中に分散させた場合、例えば、分散時間を比較的長くした場合や、比較的強いせん断力を加えて燃料電池用触媒を溶媒中に分散させた場合には、触媒微粒子のコア・シェル構造が破壊されるおそれがある。本発 50

明における触媒微粒子は、パラジウム含有粒子の表面が、1～2原子層程度の極薄い最外層により覆われる構造を有することが好ましい。燃料電池用触媒の溶媒への分散手段として、通常、ホモジナイザーやビーズミル等が用いられるが、分散時に触媒微粒子に加えられるせん断力により、最外層が破壊され、パラジウム含有粒子が触媒微粒子表面に現れるおそれがある。最外層が破壊された燃料電池用触媒は、燃料電池運転中に、表面に現れたパラジウムが溶け出す結果、燃料電池用触媒の耐久性が低下するおそれがある。また、溶出したパラジウムイオンが白金等の触媒成分を侵す結果、燃料電池の性能低下を引き起こすおそれがある。したがって、コア-シェル構造を有する触媒微粒子を用いて電極触媒層用のインクを調製する場合、燃料電池用触媒を溶媒中に分散させる条件には、自ずから制限があった。

10

【0024】

一方、燃料電池用触媒を溶媒中に分散させる条件が穏やかすぎる場合、例えば、分散時間を比較的短くした場合や、比較的弱いせん断力を加えて燃料電池用触媒を溶媒中に分散させた場合には、そもそも燃料電池用触媒が溶媒中に十分に分散されない。その結果、形成される電極触媒層において、燃料電池用触媒同士が互いに凝集してしまい、十分な触媒性能が発揮されないおそれがあった。特に、カーボン担体として凝集しやすいカーボンを用いた場合には、この傾向が顕著であった。

【0025】

本発明者らは、パラジウム含有粒子及び最外層を備える触媒微粒子の製造工程において、パラジウム含有粒子に最外層を被覆する前に、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体について微細化処理を行い、カーボン担体を予めほぐすことにより、電極触媒層を形成する際に、燃料電池用触媒を溶媒中に比較的穏やかな条件で分散させたとしても、燃料電池用触媒の溶媒中への良好な分散状態が得られることを見出し、本発明を完成させた。このように、燃料電池用触媒を溶媒中に比較的穏やかな条件で分散させることにより、分散時に加えられるせん断力による触媒微粒子の破壊を未然に防止できる。

20

【0026】

本発明は、(1)パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程、(2)パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程、及び、(3)パラジウム含有粒子に白金を含む最外層を被覆する工程を有する。本発明は、必ずしも上記3工程のみに限定されることはなく、上記3工程以外にも、例えば、後述するような前処理工程、ろ過工程、洗浄工程、乾燥工程、及び粉碎工程等を有していてもよい。

30

以下、上記工程(1)～(3)及びその他の工程について、順に説明する。

【0027】**1-1. パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を準備する工程**

燃料電池用触媒の原料となる、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体は、カーボン担体上に、パラジウムを含む金属粒子が担持されているものであれば、特に限定されない。本発明に用いられる、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体は、予め調製されたものであってもよいし、市販のものであってもよい。

【0028】

本発明に用いられるパラジウム含有粒子は、後述する最外層に用いられる材料と格子不整合を生じない金属材料を含むことが好ましい。また、コストを抑える観点から、パラジウム含有粒子は、後述する最外層に用いられる材料よりも安価な金属材料を含むことが好ましい。さらに、パラジウム含有粒子は、電氣的導通がとれる金属材料を含むことが好ましい。

40

この様な観点から、本発明に用いられるパラジウム含有粒子は、パラジウム粒子、又は、イリジウム、ロジウム若しくは金等の金属とパラジウムとの合金粒子であることが好ましい。パラジウム合金粒子を用いる場合には、当該パラジウム合金粒子にはパラジウムの他に金属が1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

【0029】

パラジウム含有粒子の平均粒径は、後述する触媒微粒子の平均粒径以下であれば、特に

50

限定されない。なお、パラジウム含有粒子1つ当たりのコストに対する表面積の割合が高いという観点から、パラジウム含有粒子の平均粒径は、好ましくは30nm以下、より好ましくは5~10nmである。

なお、本発明に用いられるパラジウム含有粒子及び触媒微粒子の平均粒径は、常法により算出される。パラジウム含有粒子及び触媒微粒子の平均粒径の算出方法の例は以下の通りである。まず、400,000~1,000,000倍のTEM画像において、ある1つの粒子について、当該粒子を球状と見なした際の粒径を算出する。このようなTEM観察による粒径の算出を、同じ種類の200~300個の粒子について行い、これらの粒子の平均を平均粒径とする。

【0030】

本発明に用いられるカーボン担体としては、燃料電池の電極に通常用いられているものであれば特に限定されず、例えば、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株式会社製）、パルカン（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が挙げられる。

【0031】

図7は、本発明に用いられるカーボン担体の一例を示した斜視模式図である。なお、本発明に用いられるカーボン担体は、図7に示されるものに必ずしも限定されない。

図7に示すように、カーボン担体200は、略球状のカーボン粒子21が複数個、数珠状に繋がった構造を有する。一般的に、各カーボン粒子21の粒径 r に対し、カーボン粒子21のつながりの最小単位の大きさ l はストラクチャーと呼ばれる。本発明に用いられるカーボン担体のストラクチャー l は、通常、0.01~1.0 μm である。

【0032】

図12は、市販のカーボン担体の一例を示した斜視模式図である。市販のカーボン担体は、通常、図12のカーボン凝集体400のような構造を有する。図12中のカーボン粒子41は、図7中のカーボン粒子21に対応する。すなわち、図7中のカーボン粒子21のつながりの最小単位同士が絡み合ったものが、図12のカーボン凝集体400となる。カーボン凝集体の直径 L は小さいものでも0.1 μm 程度であり、大きなものでは数百 μm 程度である。市販のカーボン担体には、このような幅広いオーダーのカーボン凝集体が混在している。

このような市販のカーボン担体に、そのままパラジウム含有粒子を担持させた後、パラジウム含有粒子に最外層を被覆させた場合、得られる凝集体の体積基準の累積分布の中心径 x_{50} は100 μm を超える。このような市販のカーボン担体を用いた場合、所定の平均粒径及び粒度分布の燃料電池用触媒を得るためには、比較的厳しい条件下での微細化が必要である。しかし、そのような厳しい条件下での微細化により、触媒微粒子の構造が破壊されるという問題があった。

本発明においては、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン凝集体について、後述するような、分散対象を含む容器内に直接振動子を入れて分散させる直接ホモジナイザー法、分散対象を含む容器の外から振動を与えて分散させる間接ホモジナイザー法、及び超音波ホモジナイザー等の微細化手段を用いて、絡み合ったカーボン凝集体をほぐすことにより、直径 L を、カーボン担体のストラクチャー l に近づける。本発明において、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒径とは、絡み合った凝集体がほぐされた後の直径を指し、好適には凝集体が完全にほぐされた後に現れるカーボン担体のストラクチャー l を指す。なお、パラジウム含有粒子の粒径は上述したように数十nm以下と小さいため、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒径を検討するに当たり、パラジウム含有粒子の粒径を考慮する必要はない。

図7に示すような略球状のカーボン粒子21同士は、炭素-炭素共有結合により結合しているため、本発明において行われる微細化により、ストラクチャーの形状が壊れる可能性は小さい。すなわち、本発明における微細化は、あくまでも絡み合ったカーボン凝集体

10

20

30

40

50

をほぐす処理にすぎない。

【0033】

カーボン担体へのパラジウム含有粒子の担持方法には、従来から用いられている方法を採用することができる。パラジウム合金粒子を用いる場合には、パラジウム合金の調製とパラジウム合金粒子のカーボン担体への担持が同時に行われてもよい。

なお、本工程においては、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が、 $20\mu\text{m}$ を超えていてもよい。後述する微細化工程において、当該中位径 x_{50} を $20\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0034】

1 - 2 . パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化する工程

10

本工程は、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化して、適度に分散させる工程である。このように、最外層を被覆する前のパラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を微細化することにより、目的とする燃料電池用触媒を用いて膜・電極接合体を製造する際に、当該燃料電池用触媒の溶媒等への分散性を向上させることができる。また、膜・電極接合体を製造する際に、燃料電池用触媒を厳しい条件下で微細化する必要が無い場合、触媒微粒子のコア・シェル構造の破壊を防ぐことができ、その結果、当該燃料電池用触媒の耐久性を従来よりも向上させることができる。

【0035】

本工程に用いられる微細化手段は、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を効率よく微細化できる方法であれば特に限定されない。本工程に用いられる微細化手段は、微細化後に得られるパラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} 、体積基準の累積分布の90%径 x_{90} 、体積平均粒径、粒度分布の標準偏差、個数平均粒径、及び面積平均粒径からなる群より選ばれる少なくとも1つの物性値が、後述する数値範囲内の値となる方法であることが好ましい。

20

本工程に用いられる微細化手段は、例えば、ホモジナイザー、ビーズミル、シェアミキサー、ロールミル、及びボトルオンロールミル等の攪拌手段が挙げられる。これらの攪拌手段は、1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

本工程においては、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を冷凍乾燥（フリーズドライ）させた後に、上記攪拌手段により微細化してもよい。

【0036】

30

パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の微細化には、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、水及び有機溶媒が使用できる。パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の微細化には、水のみを用いてもよいし、有機溶媒のみを用いてもよいし、水及び有機溶媒を混ぜて用いてもよい。なお、水及び有機溶媒を混ぜて用いる場合には、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体と水を混ぜた後、当該混合物に有機溶媒をさらに加えることが好ましい。

微細化に使用できる有機溶媒としては、例えば、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコール類；ナフィオン（登録商標、D u p o n t 社製）等の電解質溶液；等が使用できる。

【0037】

40

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} が $1\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましい。当該中位径 x_{50} が $1\mu\text{m}$ 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該中位径 x_{50} が $20\mu\text{m}$ を超える場合には、後述する製造例3に示すように、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} は、その下限がより好適には $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好適には $5\mu\text{m}$ 以上であり、その上限がより好適には $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好適には $12\mu\text{m}$ 以下である。

50

【0038】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の90%径 x_{90} が10~30 μm であることが好ましい。当該90%径 x_{90} が10 μm 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該90%径 x_{90} が30 μm を超える場合には、後述する製造例3に示すように、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の90%径 x_{90} は、その下限がより好適には12 μm 以上、さらに好適には15 μm 以上であり、その上限がより好適には25 μm 以下、さらに好適には20 μm 以下である。

10

【0039】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積平均粒径が1~20 μm であることが好ましい。当該体積平均粒径が1 μm 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該体積平均粒径が20 μm を超える場合には、後述する製造例3に示すように、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積平均粒径は、その下限がより好適には3 μm 以上、さらに好適には5 μm 以上であり、その上限がより好適には15 μm 以下、さらに好適には12 μm 以下である。

20

【0040】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒度分布の標準偏差が1~5 μm であることが好ましい。当該標準偏差が1 μm 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該標準偏差が5 μm を超える場合には、後述する製造例3に示すように、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒度分布の標準偏差は、その下限がより好適には1.5 μm 以上、さらに好適には2 μm 以上であり、その上限がより好適には4.5 μm 以下、さらに好適には4 μm 以下である。

30

【0041】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の個数平均粒径が1~10 μm であることが好ましい。当該個数平均粒径が1 μm 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該個数平均粒径が10 μm を超える場合には、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の個数平均粒径は、その下限がより好適には2 μm 以上、さらに好適には3 μm 以上であり、その上限がより好適には8 μm 以下、さらに好適には7 μm 以下である。

40

【0042】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の面積平均粒径が1~10 μm であることが好ましい。当該面積平均粒径が1 μm 未満である場合には、微細化しすぎた結果、後述する製造例2に示すように、最外層の被覆に支障が生じるおそれがある。一方、当該面積平均粒径が10 μm を超える場合には、後述する製造例3に示すように、得られる燃料電池用触媒を比較的穏やかな条件下で溶媒中に分散させ電極触媒層用のインクを調製する際、良好な粒度分布が得られないおそれがある。

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の面積平均粒径

50

は、その下限がより好適には3 μm 以上、さらに好適には5 μm 以上であり、その上限がより好適には9.5 μm 以下、さらに好適には9 μm 以下である。

【0043】

微細化工程後における、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の粒径分布が略正規分布であることが好ましい。このような粒度分布を有する、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体は、最外層被覆後においても所定の範囲内の粒度分布を有することが予想される。

【0044】

本工程の典型例について説明する。なお、本工程は、必ずしも以下の典型例のみに限定されるものではない。また、以下の典型例においては、パラジウム粒子が担持されたカーボン担体（以下、Pd/Cと称する場合がある。）が使用される。

まず、原料となるPd/Cを所定量用意する。次に、当該Pd/Cに水やアルコール等の溶媒を適宜加える。続いて、Pd/Cを微細化し、溶媒中に分散させる。微細化手段としては、上述した直接ホモジナイザー法等の攪拌方法を用いる。なお、微細化手段によりPd/Cを含む分散液の温度が過剰に上昇しないように注意する。当該分散液の温度が上昇すると、Pd/Cが凝集してしまい、微細化の効果が十分に得られなくなるおそれがあるからである。当該分散液の温度を上昇させないように微細化する方法としては、例えば、ホモジナイザー等の攪拌手段を間欠運転する方法や、冷却水により当該分散液を冷却しながら微細化する方法等が挙げられる。

【0045】

微細化後に、粒度分布測定装置を用いて、パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の体積基準の累積分布の中位径 x_{50} 、体積基準の累積分布の90%径 x_{90} 、体積平均粒径、粒度分布の標準偏差、個数平均粒径、及び面積平均粒径等を測定してもよい。これらの物性値の内少なくともいずれか1つが上述した範囲内にある場合に、次の最外層被覆工程に進むこととしてもよい。なお、使用する粒度分布測定装置としては、例えば、マイクロトラックMT3000（商品名；日機装株式会社製）等が挙げられる。当該中位径 x_{50} 等の物性値は、例えば、動的光散乱法（Dynamic light scattering）等を応用した測定装置によっても測定できる。

【0046】

1-3. パラジウム含有粒子に白金を含む最外層を被覆する工程

本工程は、上記微細化工程後に、上述したパラジウム含有粒子に、白金を含む最外層を被覆する工程である。パラジウム含有粒子に最外層を被覆する工程は、1段階の反応を経て行われてもよいし、多段階の反応を経て行われてもよい。

以下、2段階の反応を経て中心粒子に最外層が被覆される例について主に説明する。

【0047】

2段階の反応を経る被覆工程としては、少なくとも、パラジウム含有粒子に単原子層を被覆する工程、及び、当該単原子層を、白金を含む最外層に置換する工程を有する例が挙げられる。

【0048】

本例の具体的態様としては、アンダーポテンシャル析出法により予めパラジウム含有粒子表面に単原子層を形成した後、当該単原子層を最外層に置換する方法が挙げられる。アンダーポテンシャル析出法としては、銅アンダーポテンシャル析出法（Cu under potential deposition method；以下、Cu-UPDと称する場合がある）を用いることが好ましい。Cu-UPDは、パラジウム含有粒子に銅を被覆する際に、各パラジウム含有粒子への銅析出量を均一にすることができる。

最外層に白金層を使用する場合には、パラジウムの格子定数と白金の格子定数が互いに近いことから、Cu-UPD法によって、白金の被覆率が高く耐久性に優れた燃料電池用触媒を製造できる。

【0049】

以下、最外層に白金層を使用する場合のCu-UPD法的具体例について説明する。

図 8 は、カーボン担体に担持されたパラジウム含有粒子（以下、試料と称する場合がある。）に最外層を被覆する装置の例を示した斜視模式図である。図 8 中の二重波線は図の省略を示す。

装置 300 は、反応容器 31 を備え、さらに好適にはマグネチックスターラー 32 を備える。反応容器 31 は導電性材料を含む容器であり、それ自体が作用極の役割を果たす容器である。反応容器 31 は、好適にはマグネチックスターラー 32 の上に設置される。反応容器 31 内には、所定の濃度の銅イオン溶液（図 8 中の 33）が加えられている。銅イオン溶液には、硫酸や硝酸等の酸を適宜加えてもよい。銅イオン溶液中には、窒素等の不活性ガスを予めバブリングさせることが好ましい。また、銅イオン濃度が 1 ~ 100 mM となるように、銅イオン溶液を調製するのが好ましい。反応容器 31 の外部から、電位制御装置（図示せず）が接続され、当該電位制御装置により反応容器の電位が制御される。

反応容器 31 内には、コンパートメント 35、及び参照極 36 が設けられている。コンパートメント 35 内には、さらに対極 34 が設けられている。コンパートメント 35 は、試料が対極 34 に付着するのを防ぐ役割を果たす。

【0050】

まず、図 8 に示される反応容器 31 中に、上述した微細化工程により十分に分散された試料 37、及び好適にはスターラーチップ 38 を加える。

次に、電位制御装置により反応容器の電位を所定の電位に保持し、銅被覆反応が定常反応となり、反応電流が 0 に近づくまで、銅単原子層をパラジウム含有粒子表面に電解めっきする。電位保持中は、マグネチックスターラー 32 により銅イオン溶液を適宜攪拌する。銅イオン溶液を攪拌することにより、銅イオン溶液中に試料を適宜散らして、反応容器 31 の底部、すなわち電極上に試料を不規則に降り積もらせることができ、その結果、試料中のパラジウム含有粒子の全表面に満遍なく銅を電着させることができる。電位を保持する時間は、試料の量にもよるが、10 分間 ~ 20 時間程度である。

【0051】

本発明においては、パラジウム含有粒子に単原子層を被覆する前に、予めパラジウム含有粒子の前処理を行ってもよい。上述した微細化工程においては、直接ホモジナイザー法等の攪拌方法により、パラジウム含有粒子表面に凹凸が生じる場合がある。また、微細化中に、パラジウム含有粒子の表面が酸化され、パラジウム酸化物等の不純物が形成される場合がある。本発明においてパラジウム含有粒子の前処理とは、電解液中においてパラジウム含有粒子に電位を付与することにより、パラジウム含有粒子の表面の凹凸を平坦にし、且つ、パラジウム酸化物等の不純物を取り除く処理のことを指す。微細化工程においてパラジウム含有粒子表面に傷がついたり、パラジウム含有粒子表面が酸化されたりした場合であっても、電位サイクル中において、パラジウム含有粒子表面の原子が溶解及び再析出を繰り返すことにより、表面エネルギーの安定な平坦な表面となり、パラジウム含有粒子表面の凹凸が修復されると共に、パラジウム含有粒子表面の不純物が除去されると考えられる。パラジウム含有粒子の表面から不純物を除くことにより、パラジウム含有粒子に対する最外層の被覆率をより向上させることができる。前処理の具体的な方法は、電解液中において、パラジウム含有粒子にパラジウムの標準電極電位未満の電位を付与することにより行う。

【0052】

前処理に使用できる電解液としては、当該電解液中において適宜電位を掃引することにより酸化パラジウム等の不純物を溶出することができる電解液であれば、特に限定されない。

電解液の具体例としては、酸が挙げられる。前処理に使用できる酸としては、具体的には、上述した銅イオン溶液に添加できる酸と同様の酸が使用できる。

なお、前処理と、上述した Cu - UPD とを、同じ反応容器内で行う場合には、前処理に使用した電解液に、銅イオン溶液を加えて Cu - UPD に供してもよい。例えば、前処理の電解液として硫酸を使用した場合には、使用後の硫酸に硫酸銅水溶液を加えて、Cu - UPD を行ってもよい。

10

20

30

40

50

電解液中の酸素を可能な限り除去し、不純物除去を速やかに進行させることができるという点から、電解液中には、窒素をバブリングさせることが好ましい。

不純物除去を速やかに進行させるという観点から、一定の電位の間隔において、電位を複数回往復させて掃引することが好ましい。掃引する電位の間隔は、 $0.1 \sim 0.8 \text{ V (vs RHE)}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 0.6 \text{ V (vs RHE)}$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 0.4 \text{ V (vs RHE)}$ であることがさらに好ましい。

【0053】

前処理の例は以下の通りである。前処理には、上述した反応容器31が使用できる。

上述した微細化工程により十分に分散された試料37、及び好適にはスターラーチップ38を図8の反応容器31に加える。試料37に適宜電位サイクルをかけることにより、試料中のパラジウム含有粒子表面をクリーニングし、パラジウム含有粒子表面の酸化物を除去する。

【0054】

パラジウム含有粒子に単原子層を被覆した後、単原子層を最外層に置換する。以下、最外層として白金層を形成する場合について説明する。

まず、 K_2PtCl_4 等の白金化合物を、硫酸等の酸に適宜溶かして、白金イオン溶液を調製する。白金イオン溶液には、窒素等の不活性ガスを予めバブリングさせることが好ましい。

次に、反応容器31内の銅イオン溶液をマグネチックスターラー32により攪拌しながら、調製した白金イオン溶液を反応容器31に徐々に投入する。この操作により、パラジウム粒子表面の銅単原子層を白金単原子層に置換することができる。なお、置換めっき時間は、試料の量にもよるが、10分間～10時間程度である。

パラジウム含有粒子の前処理から、パラジウム含有粒子表面に白金単原子層を形成するまでの工程は、反応容器内の溶液を常に窒素でバブリングさせながら行うことが好ましい。

【0055】

本工程において形成される最外層を構成する材料は、触媒活性が高いことが好ましい。ここでいう触媒活性とは、燃料電池用触媒としての活性のことを指す。

本発明に用いられる最外層は白金を含む。白金は、触媒活性、特に酸素還元反応活性に優れている。また、白金の格子定数は 3.92 であるのに対し、パラジウムの格子定数は 3.89 であり、パラジウムの格子定数は白金の格子定数の $\pm 5\%$ の範囲内の値である。したがって、中心粒子にパラジウム又はパラジウム合金を、最外層に白金をそれぞれ用いることにより、中心粒子と最外層の間で格子不整合が生じず、白金による中心粒子の被覆が十分に行われる。

なお、最外層には、白金以外に、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、又は金が含まれていてもよい。最外層に白金合金を用いる場合には、当該白金合金には白金の他に金属が1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

【0056】

パラジウム含有粒子の溶出をより抑制できるという観点から、パラジウム含有粒子に対する最外層の被覆率が、 $0.8 \sim 1$ であることが好ましい。パラジウム含有粒子に対する最外層の被覆率が 0.8 未満である場合、電気化学反応において中心粒子が溶出し、その結果、触媒微粒子が劣化するおそれがある。

【0057】

なお、ここでいう「パラジウム含有粒子に対する最外層の被覆率」とは、パラジウム含有粒子の全表面積を1とした時の、最外層により被覆されているパラジウム含有粒子の面積の割合のことである。当該被覆率を算出する方法の一例を以下説明する。まず、誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS)等により、触媒微粒子中の白金含有量(A)を測定する。一方で、透過型電子顕微鏡(TEM)等により、触媒微粒子の平均粒径を測定する。測定した平均粒径から、その粒径の粒子が表面に有する原子の数を推定し

10

20

30

40

50

、粒子表面の1原子層が白金に置き換わった場合の白金含有量(B)を推定する。白金含有量(A)を白金含有量(B)で除した値が、「パラジウム含有粒子に対する最外層の被覆率」となる。

【0058】

本工程において形成される最外層は、単原子層であることが好ましい。このような触媒微粒子は、2原子層以上の最外層を有する触媒微粒子と比較して、最外層における触媒性能が極めて高いという利点、及び、最外層の被覆量が少ないため材料コストが低いという利点がある。

なお、触媒微粒子の平均粒径は、その下限が好適には4 μ m以上、より好適には5 μ m以上であり、その上限が好適には40 μ m以下、より好適には10 μ m以下である。

【0059】

銅原子層を最外層に置換した後は、触媒微粒子のろ過、洗浄、及び乾燥等が行われてもよい。

触媒微粒子のろ過及び洗浄は、製造された触媒微粒子の被覆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。当該ろ過及び洗浄の例としては、水、過塩素酸、希硫酸、希硝酸等を用いて吸引ろ過する方法が挙げられる。

触媒微粒子の乾燥は、溶媒等を除去できる方法であれば特に限定されない。当該乾燥の例としては、室温下の真空乾燥を0.5~2時間行った後、不活性ガス雰囲気下、60~80の温度条件で1~4時間乾燥させるという方法が挙げられる。

【0060】

2. 燃料電池

本発明の燃料電池は、高分子電解質膜の一面側に少なくともアノード触媒層を備えるアノード電極を備え、他面側に少なくともカソード触媒層を備えるカソード電極を備える膜・電極接合体を備える単セルを備える燃料電池であって、上記製造方法により製造される燃料電池用触媒を、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層の少なくともいずれか一方に含むことを特徴とする。

【0061】

図1は、本発明に係る燃料電池の単セルの一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。膜・電極接合体8は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜(以下、単に電解質膜ということがある)1、並びに、当該電解質膜1を挟む一対のカソード電極6及びアノード電極7を備える。単セル100は、膜・電極接合体8、並びに、当該膜・電極接合体8を電極の外側から挟む一対のセパレータ9及び10を備える。セパレータと電極との境界にはガス流路11及び12が確保されている。通常は電極として、電解質膜側から順に触媒層及びガス拡散層の積層体が用いられる。すなわち、カソード電極6はカソード触媒層2及びガス拡散層4の積層体を備え、アノード電極7はアノード触媒層3及びガス拡散層5の積層体を備える。本発明に係る燃料電池用触媒は、アノード触媒層及びカソード触媒層の少なくともいずれか一方に用いられる。

【0062】

高分子電解質膜とは、燃料電池において用いられる高分子電解質膜であり、ナフィオン(商品名)に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のようなフッ素系高分子電解質を含むフッ素系高分子電解質膜の他、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリパラフェニレン等のエンジニアリングプラスチックや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の汎用プラスチック等の炭化水素系高分子にスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ボロン酸基等のプロトン酸基(プロトン伝導性基)を導入した炭化水素系高分子電解質を含む炭化水素系高分子電解質膜等が挙げられる。

【0063】

電極は、触媒層及びガス拡散層を備える。

アノード触媒層及びカソード触媒層はいずれも、触媒、導電性材料及び高分子電解質を含有する触媒インクを用いて形成することができる。高分子電解質としては、上述した高

10

20

30

40

50

分子電解質膜同様の材料を用いることができる。触媒としては、本発明に係る燃料電池用触媒が用いられる。

本発明に係る燃料電池用触媒は、アノード触媒層のみに用いられてもよく、カソード触媒層のみに用いられてもよく、アノード触媒層及びカソード触媒層の両方に用いられてもよい。本発明に係る燃料電池用触媒をアノード触媒層のみに用いる場合には、カソード触媒層には他の触媒が用いられる。また、本発明に係る燃料電池用触媒をカソード触媒層のみに用いる場合には、アノード触媒層には他の触媒が用いられる。

他の触媒としては、通常、触媒成分を導電性粒子に担持させたものが用いられる。触媒成分としては、アノード電極に供給される燃料の酸化反応又はカソード電極に供給される酸化剤の還元反応に対して触媒活性を有しているものであれば、特に限定されず、固体高分子型燃料電池に一般的に用いられているものを使用することができる。例えば、白金、又はルテニウム、鉄、ニッケル、マンガン、コバルト、銅等の金属と白金との合金等を用いることができる。触媒担体である導電性粒子としては、カーボンブラック等の炭素粒子や炭素繊維のような導電性炭素材料、金属粒子や金属繊維等の金属材料も用いることができる。導電性材料は、触媒層に導電性を付与する役割も担っている。

【0064】

触媒層の形成方法は特に限定されず、例えば、触媒インクをガス拡散シートの表面に塗布、乾燥することによって、ガス拡散シート表面に触媒層を形成してもよいし、或いは、高分子電解質膜表面に触媒インクを塗布、乾燥することによって、高分子電解質膜表面に触媒層を形成してもよい。或いは、転写用基材表面に触媒インクを塗布、乾燥することによって、転写シートを作製し、該転写シートを、高分子電解質膜又はガス拡散シートと熱圧着等により接合した後、転写シートの基材フィルムを剥離する方法で、高分子電解質膜表面上に触媒層を形成するか、ガス拡散シート表面に触媒層を形成してもよい。

【0065】

触媒インクは上記のような触媒及び電極用電解質等を、溶媒に分散させて得られる。触媒インクの溶媒は、適宜選択すればよく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の有機溶媒、又はこれら有機溶媒の混合物やこれら有機溶媒と水との混合物を用いることができる。触媒インクには、触媒及び電解質以外にも、必要に応じて結着剤や撥水性樹脂等のその他の成分を含有させてもよい。

【0066】

触媒インクの分散方法は、上述したパラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の微細化条件よりも穏やかな条件で行うことが好ましい。上述したように、従来は、触媒インク中の燃料電池用触媒が所定の粒度分布となるように、比較的厳しい条件で触媒インクの分散が行われていた。その結果、触媒微粒子のコア-シェル構造が破壊されるという欠点があった。一方、触媒微粒子のコア-シェル構造が維持されるように比較的穏やかな分散条件で触媒インクの分散を行った場合、触媒インク中の燃料電池用触媒が所望の粒度分布とならなかった。しかし、本発明においては、原料であるパラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体を予め微細化させ、粒径及び粒度分布を調整しているため、比較的穏やかな分散条件で触媒インクを分散させても、触媒インク中の燃料電池用触媒の良好な粒度分布が得られる。また、触媒微粒子のコア-シェル構造を破壊することなく、触媒インクを調製することができる。

パラジウム含有粒子が担持されたカーボン担体の微細化条件よりも穏やかな条件とは、例えば、上述した微細化に用いられる攪拌手段や攪拌方法よりも弱い攪拌手段で触媒インクの分散を行うこと、上述した微細化よりも短い時間で触媒インクの分散を行うこと、及び上述した微細化よりも弱いせん断力で触媒インクの分散を行うこと等が挙げられる。上述した微細化に用いられる攪拌方法よりも弱い攪拌方法で触媒インクの分散を行うとは、例えば、上述した微細化において直接ホモジナイザー法が用いられた場合に、触媒インクの分散において間接ホモジナイザー法を用いること等が挙げられる。

【0067】

分散後の触媒インク中の燃料電池用触媒の90%以上が、10 μm 以下の粒径を有することが好ましい。10 μm 以上の粒径を有する燃料電池用触媒が10%を超えると、触媒インク中の凝集した燃料電池用触媒の割合が高すぎるため、燃料電池用触媒自体の活性から想定される電極反応の効率を達成できなくなるおそれがある。

分散後の触媒インク中の燃料電池用触媒の90%以上が、5 μm 以下の粒径を有することがより好ましく、1 μm 以下の粒径を有することがさらに好ましい。また、分散を経て得られる触媒インク中の燃料電池用触媒の粒径は、全て0.1~1 μm の範囲内であることが特に好ましい。

なお、ここでいう「分散後の触媒インク中の燃料電池用触媒の90%以上が、10 μm 以下の粒径を有する」とは、分散後の触媒インク中の燃料電池用触媒について粒度分布を測定し、縦軸に頻度(%)、横軸に粒径(μm)を有する粒度分布グラフを作成した場合、当該粒度分布を示す面積の90%以上が10 μm 以下の領域に存在することを意味する。

【0068】

触媒インクの塗布方法、乾燥方法等は適宜選択することができる。例えば、塗布方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法等が挙げられる。また、乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥、加熱乾燥、減圧加熱乾燥等が挙げられる。減圧乾燥、加熱乾燥における具体的な条件に制限はなく、適宜設定すればよい。また、触媒層の膜厚は、特に限定されないが、1~50 μm 程度とすればよい。

【0069】

ガス拡散層を形成するガス拡散シートとしては、触媒層に効率良く燃料を供給することができるガス拡散性、導電性、及びガス拡散層を構成する材料として要求される強度を有するもの、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等の炭素質多孔質体や、チタン、アルミニウム及びその合金、ニッケル、ニッケル-クロム合金、銅及びその合金、銀、亜鉛合金、鉛合金、ニオブ、タンタル、鉄、ステンレス、金、白金等の金属から構成される金属メッシュ又は金属多孔質体等の導電性多孔質体からなるものが挙げられる。導電性多孔質体の厚さは、50~500 μm 程度であることが好ましい。

【0070】

ガス拡散シートは、上記導電性多孔質体の単層からなるものであってもよいが、触媒層に面する側に撥水層を設けることもできる。撥水層は、通常、炭素粒子や炭素繊維等の導電性粉粒体、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の撥水性樹脂等を含む多孔質構造を有するものである。撥水層は、必ずしも必要なものではないが、触媒層及び高分子電解質膜内の液水量を適度に保持しつつ、ガス拡散層の排水性を高めることができる上に、触媒層とガス拡散層間の電氣的接触を改善できるという利点がある。

上記方法によって触媒層を形成した高分子電解質膜及びガス拡散シートは、適宜、重ね合わせて熱圧着等し、互いに接合することで、膜・電極接合体が得られる。

【0071】

作製された膜・電極接合体は、好ましくは、反応ガス流路を有するセパレータで挟持され、単セルを形成する。セパレータとしては、導電性及びガスシール性を有し、集電体及びガスシール体として機能しうるもの、例えば、炭素繊維を高濃度に含有し、樹脂との複合材からなるカーボンセパレータや、金属材料を用いた金属セパレータ等を用いることができる。金属セパレータとしては、耐腐食性に優れた金属材料からなるものや、表面をカーボンや耐腐食性に優れた金属材料等で被覆し、耐腐食性を高めるコーティングが施されたもの等が挙げられる。このようなセパレータを、適切に圧縮成形又は切削加工等することによって、上述した反応ガス流路を形成することができる。

【実施例】

【0072】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0073】

1. パラジウム粒子が担持されたカーボン担体の微細化

[製造例1]

まず、パラジウム粒子が担持されたカーボン担体（以下、Pd/Cと称する場合がある。）を0.55g量り取り容器に加えた。次に、当該容器に超純水を20mL加え、Pd/Cを十分湿らせた。さらに、当該容器にエタノールを15mL加え、Pd/C混合液を調製した。

次に、最大出力200W（出力50%）のホモジナイザーを用い、直接ホモジナイザー法によりPd/C混合液を45分間攪拌することによって、Pd/Cを微細化し、且つ、Pd/C混合液中にPd/Cを分散させた（微細化工程）。このとき、Pd/C混合液の温度が過剰に上昇しないように、ホモジナイザーを間欠運転した。すなわち、ホモジナイザーの作動時間2秒間につき、停止時間を2秒間とし、ホモジナイザーの作動及び停止を交互に繰り返して、作動時間の合計が45分間となるまでPd/C混合液を攪拌し続けた。また、容器全体を約6の冷却水で冷やしながらかき混ぜを行った。

ホモジナイザーにより分散させたPd/C分散液をろ過し、微細化したPd/Cを取り出した。その後、常温（15～30）の純水を約2L、微細化したPd/Cに対し5回に分けて加え、その都度ろ過及び洗浄して、製造例1のパラジウム担持カーボンを調製した。

【0074】

[製造例2]

Pd/Cを0.5g量り取り容器に加えた。次に、当該容器に超純水を150mL加え、Pd/Cを十分湿らせた。さらに分散度を上げるために、電解質溶液（デュボン社製、DE2020CS）を0.55mL加え、Pd/C混合液を調製した。

次に、最大出力600W（出力50%）のホモジナイザーを用い、直接ホモジナイザー法によりPd/C混合液を15分間攪拌することによって、Pd/Cを微細化し、且つ、Pd/C混合液中にPd/Cを分散させた（微細化工程）。このとき、Pd/C混合液の温度が過剰に上昇しないように、ホモジナイザーを間欠運転した。すなわち、ホモジナイザーの作動時間2秒間につき、停止時間を2秒間とし、ホモジナイザーの作動及び停止を交互に繰り返して、作動時間の合計が15分間となるまでPd/C混合液を攪拌し続けた。また、容器全体を約6の冷却水で冷やしながらかき混ぜを行った。

ホモジナイザーにより分散させたPd/C分散液をろ過し、微細化したPd/Cを取り出した。その後、常温（15～30）の純水を約2L、微細化したPd/Cに対し5回に分けて加え、その都度ろ過及び洗浄して、製造例2のパラジウム担持カーボンを調製した。

【0075】

2. 燃料電池用触媒の製造

[実施例1]

2-1. パラジウム担持カーボンの前処理

まず、上記製造例1のパラジウム担持カーボンの前処理を行った。パラジウム担持カーボンの前処理は、図8に示す装置で行った。

反応容器31は、直径15cmのチタン製円筒状容器で、表面に腐食に強いRuO₂をコーティングした容器であり、当該反応容器31自体が作用極の役割を果たす。反応容器31はマグネチックスターラー32の上に設置された。また、反応容器31内には、0.05M硫酸（図8中の33）を0.55L加えた。反応容器内の硫酸には、予め窒素をバブリングさせた。反応容器31の外部から、電位制御装置としてポテンショスタット等（図示せず）を接続し、反応容器の電位を制御した。

白金メッシュに白金黒をめっきした対極34を、底にフリットガラス（粉末ガラス）が付着したコンパートメント35内に入れて、ポリスチレンフロート（図示せず）により反応容器31内に設置した。コンパートメント35は、対極34にパラジウム担持カーボン粉末が付着するのを防ぐ役割を果たす。

10

20

30

40

50

銀・塩化銀電極 (Cypress Systems社製、リークフリー Ag / AgCl / KCl (3M) 電極) 36 を参照極として使用した。Ag / AgCl / KCl を用いて測定された電位は、予め測定した Ag / AgCl / KCl 電極と可逆水素電極との電位差に基づき、RHE 基準に換算した。

【0076】

製造例 1 のパラジウム担持カーボン 37、及びスターラーチップ 38 を図 8 の反応容器 31 に加えた。適宜電位サイクルをかけてパラジウム表面をクリーニングし、パラジウム粒子表面の酸化物を除去した。

【0077】

2 - 2 . 銅単原子層の形成

硫酸銅 (II) (CuSO₄) 水溶液を図 8 の反応容器 31 に加えた。硫酸銅 (II) 水溶液の量は、添加後の反応容器 31 内の溶液中の銅イオン濃度が 50 mM となるように調整した。

0.4 V (vs RHE) に電位を保持し、銅被覆反応が定常となり反応電流が 0 に近づくまで、銅単原子層をパラジウム粒子表面に電解めっきした。電位保持中は、マグネチックスターラー 32 により溶液を適宜攪拌した。図 8 に示す装置においては、反応容器 31 自体が作用極の役割を果たす。したがって、パラジウム担持カーボンの粉が反応容器 31 の底に付着することにより、パラジウム担持カーボンに電気が導通する。マグネチックスターラー 32 による攪拌は、パラジウム担持カーボンの粉を硫酸銅 (II) 水溶液中に適宜散らして、反応容器 31 の底部、すなわち、Ti / RuO₂ 電極上にパラジウム担持カーボンを不規則に降り積もらせる結果、パラジウム担持カーボン中の全てのパラジウム粒子表面に銅を電着させるために行った。

銅単原子層の形成時に、銅電解めっき電荷量及び銅電解めっき電流も測定した。測定結果については後述する。

【0078】

2 - 3 . 白金単原子層の形成

K₂PtCl₄ を 0.05 M 硫酸に溶かし、白金イオン溶液を調製した。白金イオン溶液には、予め窒素バブリングさせた。

反応容器 31 内の溶液をマグネチックスターラー 32 により攪拌しながら、調製した白金イオン溶液を反応容器 31 に徐々に投入した。この操作により、パラジウム粒子表面の銅単原子層を白金単原子層に置換した。パラジウム担持カーボンの前処理から白金単原子層の形成までの工程は、反応容器 31 内の反応溶液を窒素でバブリングさせながら行った。

【0079】

2 - 4 . 燃料電池用触媒の洗浄、粉碎、及び分散

反応溶液をろ過することにより、パラジウム粒子表面に白金単原子層が被覆されてなる触媒微粒子、及び当該触媒微粒子が担持されたカーボン担体を備える燃料電池用触媒を得た。その後、常温 (15 ~ 30) の純水を約 4 L、燃料電池用触媒に対し 10 回に分けて加え、その都度ろ過し、洗浄した。

洗浄後の燃料電池用触媒を、60 の温度条件下、12 時間乾燥させた。乾燥後の燃料電池用触媒を、メノウ乳鉢と乳棒により適宜粉碎し、実施例 1 の燃料電池用触媒を製造した。

【0080】

[比較例 1]

実施例 1 において、上記製造例 1 のパラジウム担持カーボンの代わりに、上記製造例 2 のパラジウム担持カーボンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にパラジウム担持カーボンの前処理、パラジウム粒子への銅単原子層の形成及び白金置換めっき、並びに、得られた燃料電池用触媒の洗浄及び粉碎を行って、比較例 1 の燃料電池用触媒を製造した。

【0081】

[比較例 2]

10

20

30

40

50

実施例 1 において、上記製造例 1 のパラジウム担持カーボンの代わりに、予め微細化処理を施していないパラジウム担持カーボン（以下、製造例 3 のパラジウム担持カーボンと称する場合がある。）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にパラジウム担持カーボンの前処理、パラジウム粒子への銅単原子層の形成及び白金置換めっき、並びに、得られた燃料電池用触媒の洗浄及び粉碎を行って、比較例 2 の燃料電池用触媒を製造した。

【0082】

3. 膜・電極接合体の製造

[実施例 2]

実施例 1 の燃料電池用触媒を、0.4 g 量り取り容器に加えた。次に、当該容器に超純水を 15 g 加え、燃料電池用触媒を十分湿らせた。さらに、当該容器にエタノールを 12.75 g、ナフィオン（登録商標）溶液（Dupont 社製 DE2020CS）を 0.9 g 加え、燃料電池用触媒混合液を調製した。

次に、燃料電池用触媒混合液を直接ホモジナイザー法で 5 分間攪拌することによって、燃料電池用触媒を微細化し、且つ、燃料電池用触媒混合液中に燃料電池用触媒を分散させた。このとき、液温が過剰に上昇しないように、ホモジナイザーを間欠運転した。すなわち、ホモジナイザーの作動時間 2 秒間につき、停止時間を 2 秒間とし、ホモジナイザーの作動及び停止を交互に繰り返して、作動時間の合計が 5 分間となるまで攪拌し続けた。また、容器全体を約 6 の冷却水で冷やしながらか攪拌を行った。

直接ホモジナイザー法により分散させた燃料電池用触媒分散液を、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）膜）の両面にスプレー塗布し、実施例 2 の膜・電極接合体を製造した。

【0083】

[比較例 3]

実施例 2 において、上記実施例 1 の燃料電池用触媒の代わりに、上記比較例 2 の燃料電池用触媒を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に、燃料電池用触媒分散液を調製し、スプレー塗布を行って、比較例 3 の燃料電池用触媒を製造した。

【0084】

4. 銅電解めっき電荷量及び銅電解めっき電流の測定

実施例 1 及び比較例 1 において、銅単原子層の形成時に、銅電解めっき電荷量及び銅電解めっき電流を測定した。銅電解めっき電荷量は、上述した銅単原子層の形成時に得られたサイクリックボルタモグラム（以下、CV と称する場合がある。）より算出した。また、銅電解めっき電流は、ポテンシオスタット（北斗電工製、型番：HZ-5000）を用い、上述したように 0.4 V (vs RHE) に電位を保持しながら電流値を測定した。

【0085】

図 4 は、実施例 1 における銅電解めっき電荷量及び比較例 1 における銅電解めっき電荷量を比較した棒グラフである。なお、図 4 の縦軸は、実施例 1 における銅電解めっき電荷量を 100% としたときの割合を示す。

図 4 から分かるように、実施例 1 における銅電解めっき電荷量を 100% としたとき、比較例 1 における銅電解めっき電荷量は 65% である。したがって、微細化の条件がより厳しい比較例 1 は、適切な条件下で微細化を行った実施例 1 と比較して、銅電解めっき電荷量が減少することが分かる。

【0086】

図 5 は、実施例 1 における銅電解めっき電流のグラフ及び比較例 1 における銅電解めっき電流のグラフを重ねて示したグラフである。なお、図 5 のグラフは、横軸に銅電解めっき時間（秒）をとり、縦軸に銅電解めっき電流（A）をとったグラフである。また、銅電解めっき開始から約 1,800 秒後、約 3,600 秒後、及び約 5,400 秒後に、銅イオン溶液の攪拌を行った。

図 5 から分かるように、実施例 1 のグラフは、比較的緩やかな曲線である。一方、比較例 1 のグラフは、実施例 1 のグラフと比較して、電流値の絶対値が小さい部分が多い。また、比較例 1 のグラフは縦軸方向に細かい振動を示す。したがって、微細化の条件がより

10

20

30

40

50

厳しい比較例 1 については、電流値が細かく振動し、パラジウム担持カーボンへの電気の導通不良を示すノイズが見られた。

図 4 及び図 5 に示される結果より、微細化の条件がより厳しい場合には、電解めっきにより被覆される銅の量が極めて少なくなり、且つ、電解めっきが安定して行われないことが分かる。図 8 に示す装置においては、反応容器 3 1 自体が作用極の役割を果たし、パラジウム担持カーボンの粉が反応容器 3 1 の底に付着することにより、パラジウム担持カーボンに電気が導通する。図 4 及び図 5 に示される結果からは、パラジウム担持カーボンが細かすぎる場合は、パブリング等による銅イオン溶液の揺らぎ等によって、パラジウム担持カーボンが銅イオン溶液中に浮遊してしまうため、パラジウム粒子への銅単原子層の被覆に長い時間が必要となると考えられる。

10

【 0 0 8 7 】

5 . 粒度分布測定

製造例 1 ~ 製造例 3 のパラジウム担持カーボン、実施例 2 における燃料電池用触媒分散液中の燃料電池用触媒、及び比較例 3 における燃料電池用触媒分散液中の燃料電池用触媒について、粒度分布計により粒度分布を測定した。粒度分布計としては、粒度分布測定装置（日機装株式会社製、製品名：マイクロトラック MT 3 0 0 0 ）を用いた。

【 0 0 8 8 】

下記表 1 は、製造例 1 ~ 製造例 3 のパラジウム担持カーボンについて、体積平均粒径（Mean Volume Diameter；以下、MV と称する場合がある。）、個数平均粒径（Mean Number Diameter；以下、MN と称する場合がある。）、面積平均粒径（Mean Area Diameter；以下、MA と称する場合がある。）、比表面積（Calculated Specific Surfaces Area；以下、CS と称する場合がある。）、標準偏差（Standard Deviation；以下、SD と称する場合がある。）、体積基準の累積分布の中位径（以下、 x_{50} と称する場合がある。）、及び体積基準の累積分布の 90% 径（以下、 x_{90} と称する場合がある。）をそれぞれまとめた表である。また、下記表 2 は、実施例 2 及び比較例 3 における燃料電池用触媒分散液中の燃料電池用触媒について、MV、MN、MA、CS、SD、 x_{50} 、及び x_{90} をそれぞれまとめた表である。

20

【 0 0 8 9 】

【表 1】

30

	製造例 1	製造例 2	製造例 3
MV(μm)	10.323	0.642	35.468
MN(μm)	5.527	0.229	5.010
MA(μm)	8.669	0.409	16.732
CS	0.692	14.689	0.359
SD(μm)	3.733	0.358	25.752
x_{50} (μm)	9.777	0.506	29.720
x_{90} (μm)	15.490	1.452	70.140

【 0 0 9 0 】

40

【表 2】

	実施例2	比較例3
パラジウム担持カーボンの種類	製造例1	製造例3
MV(μm)	1.586	7.190
MN(μm)	0.121	0.220
MA(μm)	0.242	0.591
CS	24.762	10.161
SD(μm)	0.493	5.829
x_{50} (μm)	0.367	0.730
x_{90} (μm)	2.105	27.700

10

【0091】

図10は、製造例3のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。図10は、横軸に粒径の対数($\log_{10}(\mu\text{m})$)を、左の縦軸に頻度(%)を、右の縦軸に累積指数(%)を、それぞれとったグラフである。図10中、太線のグラフは粒度分布のグラフを、細線のグラフは累積曲線を、それぞれ表す。

表1より、製造例3のパラジウム担持カーボンは、MVが35.468 μm 、MNが5.010 μm 、MAが16.732 μm 、CSが0.359、SDが25.752 μm である。したがって、製造例3のパラジウム担持カーボンについては、MNが1~10 μm の範囲内である。一方、製造例3のパラジウム担持カーボンについては、MVが20 μm を超える値であり、且つ、MAが10 μm を超える値であり、且つ、SDが5 μm を超える値である。

表1より、製造例3のパラジウム担持カーボンは、 x_{50} が29.720 μm 、 x_{90} が70.140 μm である。したがって、製造例3のパラジウム担持カーボンについては、 x_{50} が20 μm を超える値であり、且つ、 x_{90} が30 μm を超える値である。

図10より、製造例3のパラジウム担持カーボンにおいては、粒径が10~100 μm の粒子が大部分を占めることが分かる。

【0092】

図11は、比較例3に使用された燃料電池用触媒の粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。図11は、横軸に粒径の対数($\log_{10}(\mu\text{m})$)を、左の縦軸に頻度(%)を、右の縦軸に累積指数(%)を、それぞれとったグラフである。図11中、太線のグラフは粒度分布のグラフを、細線のグラフは累積曲線を、それぞれ表す。

表2より、比較例3に使用された燃料電池用触媒は、MVが7.190 μm 、MNが0.220 μm 、MAが0.591 μm 、CSが10.161、SDが5.829 μm である。また、表2より、比較例3に使用された燃料電池用触媒は、 x_{50} が0.730 μm 、 x_{90} が27.700 μm である。

図11より、比較例3に使用された燃料電池用触媒においては、粒径が10 μm 以上の粒子が残っていることが分かる。この結果から、MVが20 μm を超える値であり、且つ、MAが10 μm を超える値であり、且つ、SDが5 μm を超える値であり、且つ、 x_{50} が20 μm を超える値であり、且つ、 x_{90} が30 μm を超える値であるパラジウム担持カーボンを原料とする燃料電池用触媒については、従来よりも弱い分散方法で微細化させた場合、良好な粒度分布が得られないことが分かる。

【0093】

図2は、製造例1のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。図2は、横軸に粒径の対数($\log_{10}(\mu\text{m})$)を、左の縦軸に頻度(%)を、右の縦軸に累積指数(%)を、それぞれとったグラフである。図2中、太線のグラフは粒度分布のグラフを、細線のグラフは累積曲線を、それぞれ表す。

表1より、製造例1のパラジウム担持カーボンは、MVが10.323 μm 、MNが5

50

・527 μm 、MAが8.669 μm 、CSが0.692、SDが3.733 μm である。したがって、製造例1のパラジウム担持カーボンについては、MVが1～20 μm の範囲内であり、且つ、MNが1～10 μm の範囲内であり、且つ、MAが1～10 μm の範囲内であり、且つ、SDが1～5 μm の範囲内である。

表1より、製造例1のパラジウム担持カーボンは、 x_{50} が9.777 μm 、 x_{90} が15.490 μm である。したがって、製造例1のパラジウム担持カーボンについては、 x_{50} が1～20 μm の範囲内であり、且つ、 x_{90} が10～30 μm の範囲内である。

図2より、製造例1のパラジウム担持カーボンは、粒度分布がほぼ正規分布であり、且つ、粒度分布の頂点が約10 μm であることが分かる。

【0094】

図3は、実施例2に使用された燃料電池用触媒の粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。図3は、横軸に粒径の対数($\log_{10}(\mu\text{m})$)を、左の縦軸に頻度(%)を、右の縦軸に累積指数(%)を、それぞれとったグラフである。図3中、太線のグラフは粒度分布を、細線のグラフは累積曲線を、それぞれ表す。

表2より、実施例2に使用された燃料電池用触媒は、MVが1.586 μm 、MNが0.121 μm 、MAが0.242 μm 、CSが24.762、SDが0.493 μm である。また、表2より、実施例2に使用された燃料電池用触媒は、 x_{50} が0.367 μm 、 x_{90} が2.105 μm である。

図3より、実施例2に使用された燃料電池用触媒においては、粒径が10 μm 以上の粒子はほとんど残っていない。この結果から、MVが1～20 μm の範囲内であり、且つ、MNが1～10 μm の範囲内であり、且つ、MAが1～10 μm の範囲内であり、且つ、SDが1～5 μm の範囲内であり、さらに、 x_{50} が1～20 μm の範囲内であり、且つ、 x_{90} が10～30 μm の範囲内であるパラジウム担持カーボンを原料とする燃料電池用触媒については、従来よりも弱い分散方法で微細化させた場合でも、粒子の構造を維持したまま、良好な粒度分布が得られることが分かる。

【0095】

図9は、製造例2のパラジウム担持カーボンの粒度分布のグラフ及び累積曲線を重ねて示したグラフである。図9は、横軸に粒径の対数($\log_{10}(\mu\text{m})$)を、左の縦軸に頻度(%)を、右の縦軸に累積指数(%)を、それぞれとったグラフである。図9中、太線のグラフは粒度分布のグラフを、細線のグラフは累積曲線を、それぞれ表す。

表1より、製造例2のパラジウム担持カーボンは、MVが0.642 μm 、MNが0.229 μm 、MAが0.409 μm 、CSが14.689、SDが0.358 μm である。したがって、製造例2のパラジウム担持カーボンについては、MVが1 μm 未満であり、且つ、MNが1 μm 未満であり、且つ、MAが1 μm 未満であり、且つ、SDが1 μm 未満である。

表1より、製造例2のパラジウム担持カーボンは、 x_{50} が0.506 μm 、 x_{90} が1.452 μm である。したがって、製造例2のパラジウム担持カーボンについては、 x_{50} が1 μm 未満であり、且つ、 x_{90} が10 μm 未満である。

図9より、製造例2のパラジウム担持カーボンは、粒径が0.1～1 μm の粒子が大部分を占めることが分かる。

しかし、上述したように、製造例2については、銅電解めっき時において、パラジウム担持カーボンと電極との間に電気の導通不良が生じることが分かる。

【0096】

6. パラジウム溶出耐久試験

6-1. 燃料電池用触媒の調製

[参考例1]

実施例1において、上記製造例1のパラジウム担持カーボンの代わりに、製造例3のパラジウム担持カーボンを用いたこと以外は、実施例1と同様にパラジウム担持カーボンの前処理、パラジウム粒子への銅単原子層の形成及び白金置換めっき、並びに、得られた燃料電池用触媒の洗浄及び粉碎を行った。

10

20

30

40

50

次に、粉碎後の燃料電池用触媒を 0.05 g 量り取り容器に加えた。その後、当該容器に超純水を 30 mL 加え、燃料電池用触媒混合液を調製した。

続いて、燃料電池用触媒混合液を直接ホモジナイザー法で 4 分間攪拌することによって、燃料電池用触媒を微細化し、且つ、燃料電池用触媒混合液中に燃料電池用触媒を分散させ、参考例 1 の燃料電池用触媒を得た。

【0097】

[参考例 2]

実施例 1 において、上記製造例 1 のパラジウム担持カーボンの代わりに、製造例 3 のパラジウム担持カーボンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にパラジウム担持カーボンの前処理、パラジウム粒子への銅単原子層の形成及び白金置換めっき、並びに、得られた燃料電池用触媒の洗浄及び粉碎を行った。

次に、粉碎後の燃料電池用触媒を 0.05 g 量り取り容器に加えた。その後、当該容器に超純水を 30 mL 加え、燃料電池用触媒混合液を調製した。

続いて、燃料電池用触媒混合液を直接ホモジナイザー法で 30 分間攪拌することによって、燃料電池用触媒を微細化し、且つ、燃料電池用触媒混合液中に燃料電池用触媒を分散させた。

続いて、直接ホモジナイザー法による攪拌後の燃料電池用触媒混合液を、間接ホモジナイザー法で 5 時間攪拌することによって、燃料電池用触媒を微細化し、且つ、燃料電池用触媒混合液中に燃料電池用触媒を分散させた。

上記直接ホモジナイザー法及び間接ホモジナイザー法による分散を経て、参考例 2 の燃料電池用触媒を得た。

【0098】

[参考例 3]

実施例 1 において、上記製造例 1 のパラジウム担持カーボンの代わりに、製造例 3 のパラジウム担持カーボンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にパラジウム担持カーボンの前処理、パラジウム粒子への銅単原子層の形成及び白金置換めっき、並びに、得られた燃料電池用触媒の洗浄及び粉碎を行い、参考例 3 の燃料電池用触媒を得た。すなわち、参考例 3 においては、白金被覆後の分散を行わなかった。

【0099】

6-2. 燃料電池用触媒の調製

参考例 1 ~ 参考例 3 の燃料電池用触媒について、パラジウム溶出耐久試験を行った。

まず、各燃料電池用触媒を、80 の 0.1 mol/L 硫酸に浸漬させた。1 時間後、硫酸をろ過し、濾液について、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た。

図 6 は、参考例 1 ~ 参考例 3 の燃料電池用触媒について、パラジウム溶出量を示した棒グラフである。なお、図 6 のグラフは、縦軸にパラジウム溶出量 (質量%) をとったグラフである。図 6 より、参考例 1 の燃料電池用触媒におけるパラジウム溶出量は 5.65 質量% である。また、参考例 2 の燃料電池用触媒におけるパラジウム溶出量は 7.67 質量% である。また、参考例 3 の燃料電池用触媒におけるパラジウム溶出量は 5.70 質量% である。

したがって、より厳しい条件下で微細化を行った参考例 2 は、より穏やかな条件下で微細化を行った参考例 1、及び、微細化処理を行わなかった参考例 3 と比較して、パラジウム溶出量が 1.3 倍程度高いことが分かる。また、より穏やかな条件下で微細化を行った参考例 1、及び、微細化処理を行わなかった参考例 3 は、パラジウム溶出量が同程度であることも分かる。

【0100】

参考例 1 と、参考例 2 及び参考例 3 とを比較すると、コア-シェル構造を有する一般的な燃料電池用触媒は、比較的厳しい条件下で微細化処理を行うことにより、パラジウムが溶出してしまい、燃料電池用触媒の耐久性が低下することが分かる。一方、参考例 1 と参

10

20

30

40

50

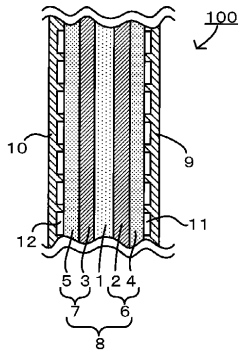
考例 3 とを比較すると、コア - シェル構造を有する一般的な燃料電池用触媒は、比較的穏やかな条件による微細化処理を行っても、微細化処理を行わない場合と比較して、触媒の耐久性は低下しないことも明らかとなった。

【符号の説明】

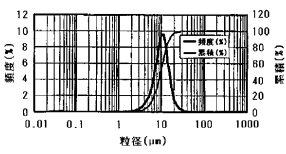
【 0 1 0 1 】

1	高分子電解質膜	
2	カソード触媒層	
3	アノード触媒層	
4, 5	ガス拡散層	
6	カソード電極	10
7	アノード電極	
8	膜・電極接合体	
9, 10	セパレータ	
11, 12	ガス流路	
21	カーボン粒子	
31	反応容器	
32	マグネチックスターラー	
33	反応溶液	
34	対極	
35	コンパートメント	20
36	参照極	
37	カーボン担体に担持されたパラジウム含有粒子	
38	スターラーチップ	
100	単セル	
200	カーボン担体	
300	カーボン担体に担持されたパラジウム含有粒子に最外層を被覆する装置	
400	カーボン凝集体	
r	カーボン粒子の粒径	
l	カーボン担体のストラクチャー	
L	カーボン凝集体の直径	30

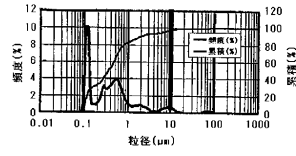
【 図 1 】



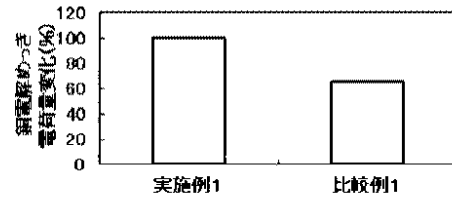
【 図 2 】



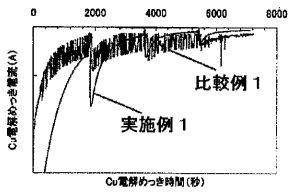
【 図 3 】



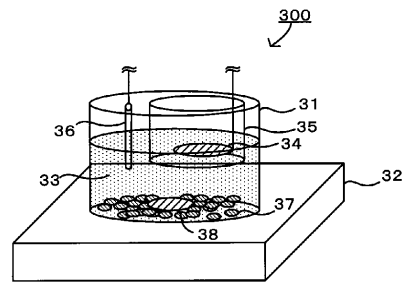
【 図 4 】



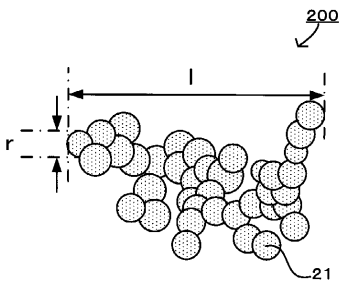
【 図 5 】



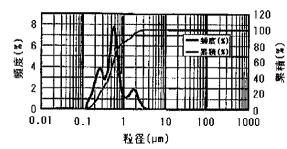
【 図 8 】



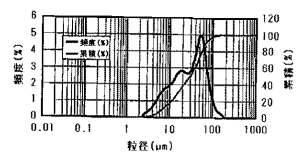
【 図 7 】



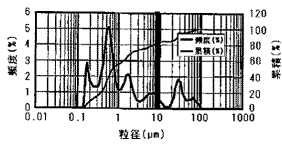
【 図 9 】



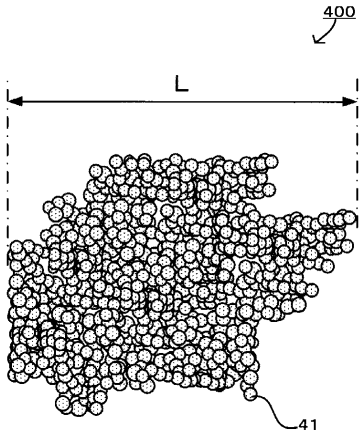
【 図 10 】



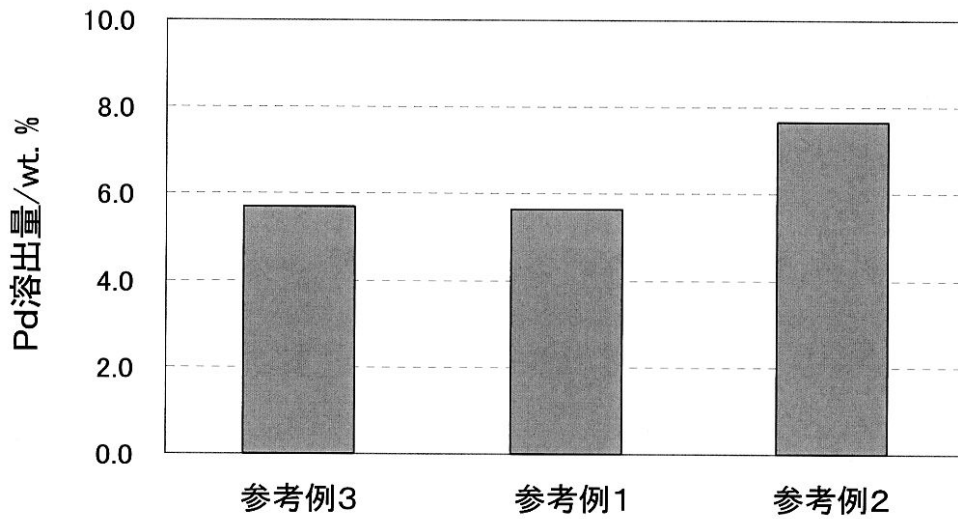
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 紘子
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 竹広 直樹
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB07 BB11 EE03 EE08 HH01
5H026 AA06