

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2012-204221  
(P2012-204221A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012. 10. 22)

|                                      |                |             |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                         | F I            | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 4/86 (2006.01)                | HO 1 M 4/86 M  | 4 G 1 6 9   |
| HO 1 M 8/10 (2006.01)                | HO 1 M 8/10    | 4 K O 1 1   |
| HO 1 M 4/90 (2006.01)                | HO 1 M 4/90 B  | 5 H O 1 8   |
| BO 1 J 23/42 (2006.01)               | BO 1 J 23/42 M | 5 H O 2 6   |
| BO 1 J 23/89 (2006.01)               | BO 1 J 23/89 M |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く |                |             |

|           |                            |          |                        |
|-----------|----------------------------|----------|------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-69148 (P2011-69148) | (71) 出願人 | 000003078              |
| (22) 出願日  | 平成23年3月28日 (2011. 3. 28)   |          | 株式会社東芝                 |
|           |                            |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号         |
|           |                            | (74) 代理人 | 100149803              |
|           |                            |          | 弁理士 藤原 康高              |
|           |                            | (72) 発明者 | 梅 武                    |
|           |                            |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |
|           |                            | (72) 発明者 | 深沢 大志                  |
|           |                            |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |
|           |                            | (72) 発明者 | 赤坂 芳浩                  |
|           |                            |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |
|           |                            | 最終頁に続く   |                        |

(54) 【発明の名称】 層状触媒層、膜電極接合体、および電気化学セル

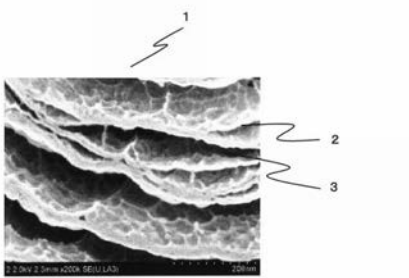
(57) 【要約】

【課題】 触媒材料の利用効率と耐久性を向上させることが可能な層状触媒層、膜電極接合体、および電気化学セルを提供することを目的とする。

【解決手段】

層状触媒層であり、平均厚さが4 nm～30 nmであるシート状単位触媒が積層されてなり、前記シート状単位触媒の間に空隙層を有する層状構造であることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平均厚さが 4 nm～30 nm であるシート状単位触媒が積層されてなり、前記シート状単位触媒の間に空隙層を有する層状構造であることを特徴とする層状触媒層。

## 【請求項 2】

前記シート状単位触媒は、前記シート状単位触媒の厚さ方向に積層された積層構造で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の層状触媒層。

## 【請求項 3】

前記シート状単位触媒を構成する積層構造は、シート状単位触媒のシート厚さ方向に少なくとも 3 層で構成されており、前記積層構造の最外層は少なくとも貴金属を含有しており、前記最外層に挟持された内層とは異なる組成であることを特徴とする請求項 2 記載の層状触媒層。

10

## 【請求項 4】

前記シート状単位触媒を構成する積層構造の最外層の少なくとも一方の層の平均厚さは、0.2 nm～5 nm であることを特徴とする請求項 2 および請求項 3 いずれか 1 項に記載の層状触媒層。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の層状触媒層を具備することを特徴とする膜電極接合体。

## 【請求項 6】

20

請求項 5 記載の膜電極接合体を具備することを特徴とする電気化学セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の実施形態は、層状触媒層、膜電極接合体、および電気化学セルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電気化学セル、例えば、固体高分子型電気化学セルは、燃料電池、水電解などにおいて盛んに研究されている。

## 【0003】

30

これら電気化学セルのうち、例えば、燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤とを電気化学的に反応させることにより発電させるシステムである。その中でも、固体高分子型燃料電池（PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、他の燃料電池と比較して低温で作動可能であり、反応生成物は水であることから環境への負荷が少ないため、家庭用など定置向け電源、さらには自動車用の電源として開発、実用化されている。このような固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜、およびその膜を挟んで 2 つの電極、すなわち、水素が供給される燃料極（アノード）と酸素が供給される空気極（カソード）が配置されたものを基本構成とした膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）を具備している。

## 【0004】

40

そして、この固体高分子型燃料電池に用いられる各電極の触媒層には、触媒層の空孔制御と触媒凝集抑制のために、カーボン担持触媒が一般的に採用されている。

## 【0005】

この触媒層の形成は、スラリー法、さらにはスパッタ法または蒸着法が検討されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2010-033759 号公報

## 【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、触媒材料の利用効率と耐久性を向上させることが可能な層状触媒層、膜電極接合体、および電気化学セルを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施形態の層状触媒層は、平均厚さが4 nm～30 nmであるシート状単位触媒が積層されてなり、前記シート状単位触媒の間に空隙層を有する層状構造であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の実施形態の層状触媒層は、前記シート状単位触媒の厚さ方向に積層された積層構造で構成されていることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の実施形態の膜電極接合体は、本発明の層状触媒層を具備することを特徴とする。

【0011】

また、本発明の実施形態の電気化学セルは、本発明の膜電極接合体を具備することを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施形態の層状触媒層の断面の一部を示すSEM像。

【図2】本発明の実施形態の層状触媒層の断面の一部を示すTEM像。

【図3】従来の粒子状触媒層の断面の一部を示すSEM像。

【図4】本発明の実施形態の層状触媒層の断面の一部を示すSEM像。

【図5】本発明の実施形態の層状触媒層の断面を示すSEM像。

【図6】本発明の実施形態の層状触媒層の製造方法を模式的に示す図。

【図7】本発明の実施形態のMEAを模式的に示す断面図。

【図8】耐久性試験を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を用いて本発明の実施形態を説明する。

【0014】

(第1の実施形態)

電気化学セル、例えば固体高分子型燃料電池(P E F C)を自動車等に応用した場合、起動・停止によって触媒層に用いられるカーボン担持触媒のカーボン担体の腐食が激しく、それによって触媒層、さらには膜電極接合体の劣化が加速してしまう。そのため、触媒層の改善による耐久性、特にサイクル耐久性の大幅向上が求められている。

【0015】

この触媒層の改善のため、スパッタ法または蒸着法によって触媒層、さらにはそれを用いた電極を形成することが検討されており、従来のカーボン担持触媒を用いた触媒層より高い耐久性を得ている。例えば、このスパッタ法での触媒層の形成方法として、ウィスカ基板に白金触媒材料をスパッタしたカーボンレス触媒層を形成することが検討されており、高い耐久性を得ると共に低触媒使用量であるという利点がある。しかし、白金触媒の塊が数十nmになっており、触媒材料の利用効率を向上する必要がある。

【0016】

また、造孔材料を混合した触媒材料を用いて触媒層を形成し、その後、造孔材料を溶解除去することによる触媒層内の空孔形成が検討されている。近年は、触媒材料と造孔材料との混合層と造孔材料層を順次スパッタし、その後、得られた混合層内の造孔材料および造孔材料層を溶解除去することにより、触媒凝集層と空隙層を含む積層構造を形成することで、高い触媒利用効率を得ることが検討されている。しかし、耐久性など、まだ不十分

10

20

30

40

50

であり、更に改善する必要がある。

【0017】

そこで、本発明者らは、電気化学セルのMEAの電極における層状触媒層中の触媒材料の利用効率と耐久性を向上させるべく、鋭意研究した結果、層状触媒層の微細構造を制御することが有効であることを見出し、本発明に至った。

【0018】

本発明の課題を解決するために、本発明の実施形態の層状触媒層では、平均厚さが4 nm～30 nmであるシート状単位触媒が積層されてなり、前記シート状単位触媒の間に空隙層を有する層状構造であることを特徴とする。

【0019】

なお、本発明の実施形態においては、電気化学セルのMEAの電極全体の触媒よりなるシート状単位触媒と空隙層を総称して層状触媒層と称す。

【0020】

本発明の実施形態の層状構造を有する層状触媒層により、電気化学セルのMEAの電極における層状触媒層中の触媒材料の利用効率と耐久性、特にサイクル耐久性を向上させることが可能となる。

【0021】

以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0022】

本発明の実施形態の層状触媒層を図1に示す。

【0023】

図1は、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）により層状触媒層1の断面の一部を示すSEM像であり、シート状単位触媒2とシート状単位触媒2の間に空隙層3を有する積層構造となっている。

【0024】

シート状単位触媒2は、その平均厚さが4 nm～30 nmである。

【0025】

触媒反応は主に触媒層の表面で行われているため、触媒層の触媒の利用効率は触媒の比表面積に比例することが一般的に知られている。本発明の実施形態によるシート状単位触媒2は、従来から知られている粒子状触媒（例えば、粒子径が2 nm～5 nmのナノ触媒粒子）に比べ比表面積が小さいが、同じ触媒組成であっても粒子状触媒より高い質量活性を有する。その理由はまだ完全に解明されていないが、触媒活性が触媒層の表面構造に強く依存するため、シート状単位触媒2が従来の触媒層とは異なる表面構造を持っており、その表面に存在する高活性を持つ活性サイトの割合が従来の触媒層より多いと考えられる。本発明の実施形態においては、これらシート状単位触媒2の形成とそのシート状単位触媒2の平均厚さの適切化と、シート状単位触媒2の間の空隙層3を有する積層構造化によって触媒材料の高利用効率と高耐久性を両立させたと考えられる。

【0026】

また、例えば、固体高分子型電気化学セルの電極においては、触媒層中の触媒の利用効率は反応物—触媒—プロトン伝導体で形成される三相界面の密度に強く依存するため、三相界面ができるだけ多くなるよう触媒層を多孔質とすることが好ましい。本発明の実施形態の層状触媒層は、層状触媒層の空隙層3により反応物、生成物などの物質移動がスムーズになり、シート状単位触媒2表面での電極反応が効率よく生じる。

【0027】

このシート状単位触媒2の表面構造はシート状単位触媒2の厚さに依存するため、シート状単位触媒2の活性と耐久性もその厚さに影響される。そのため、本発明の実施形態においては、シート状単位触媒2の平均厚さを4 nm～30 nmとした。シート状単位触媒2の平均厚さがあまり薄いと、層状触媒層1として高耐久性、特にサイクル耐久性を得ることができず、表面活性サイトの安定性は不十分である。一方、その平均厚さがあまり厚いと、層状触媒層1の触媒の利用効率が低くなり、十分な特性を得るためには触媒量を増

10

20

30

40

50

加させる必要があり、層状触媒層 1 全体のコスト増を招いてしまう。そのため、シート状単位触媒 2 の平均厚さを 4 nm～30 nm とした。その平均厚さは、好ましくは 4 nm～10 nm であり、さらに好ましくは 4 nm～8 nm である。

#### 【0028】

なお、本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 は、断面観察において、アスペクト比（長さ／厚さ）が 2 以上であるものを、シート状単位触媒と定義する。

#### 【0029】

本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 がシート状であることは図 1 に示すような SEM 像によって容易に確認することができる。SEM は、透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）に比べ試料の奥行きの特徴を把握しやすいため、触媒単位層がシート状であることを確認するには好ましい手段である。

10

#### 【0030】

なお、本発明の実施形態におけるシート状単位触媒 2 は、従来の粒子状触媒層と構成上区別するため、シート状であると共に、その断面におけるシートの長さが 10 nm 以上であり、シートのアスペクト比（長さ／厚さ）が 2 以上である単位触媒層をシート状単位触媒と定義する。

#### 【0031】

前記シート状単位触媒 2 の断面におけるシートの長さおよび厚さは、TEM により確認することができる。図 2 は、本発明の実施形態の TEM による層状触媒層 1 の断面の一部を拡大して示す TEM 像であり、シート状単位触媒 2 とシート状単位触媒 2 の間に空隙層 3 を有する積層構造となっている。

20

#### 【0032】

本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 の間の空隙層 3 の平均厚さは 7 nm～500 nm であることが好ましい。空隙層 3 の平均厚さがあまり薄いと、層状触媒層 1 の空隙率が低くなり、燃料供給および電極反応による生成物の排出が不十分である。一方、その平均厚さがあまり厚いと、空隙層 3 の導入による特性向上効果が少なく、また製造プロセスのコスト上昇を招く可能性が高いほか、造孔工程におけるシート状単位触媒 2 が流出する場合がある。そのため、空隙層 3 の平均厚さは 7 nm～500 nm が好ましいとした。その平均厚さは、好ましくは 7 nm～400 nm であり、さらに好ましくは 7 nm～250 nm である。

30

#### 【0033】

本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 の層状触媒層 1 全体に占める割合は、その断面を基準として 60 % 以上であることが好ましい。シート状単位触媒 2 の割合があまり小さいと、本発明の実施形態の構成を採用することによる特性向上効果が少ないと考えられるためである。

#### 【0034】

本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 の表面には、触媒よりなる高さ 10 nm 以下の突起が形成されても良い。この突起は、シート状単位触媒 2 の表面構造、高活性サイトの高割合と関係する可能性がある。

#### 【0035】

また、本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 は、実質的に空孔を含まない二次元的に連続したものであることが好ましい。これは、実質的に空孔を含まないことにより、触媒の高利用効率と優れた耐久性、特にサイクル耐久性を両立することができるためである。なお、本発明のシート状触媒 2 に空孔が殆ど存在しないことが好ましいが、一定量以下の空孔の存在を許容する。空孔の存在量は、シート状単位触媒 2 の厚さ方向の一方の面から他方の面に直径 1 nm 以上の連続した空孔がシート状単位触媒 2 の長さ 20 nm 辺り 3 個以内（0 個含む）であることが望ましい。このような、シート状単位触媒 2 の空孔の含有量は、前述の TEM による断面観察によって測定することができる。

40

#### 【0036】

参考に従来の粒子状触媒層の SEM により一部を拡大して示す SEM 像を図 3 示す。粒

50

子状触媒層 4 を構成する粒子単位触媒 5 は触媒粒子の凝集体であり、その粒子単位触媒 5 内の空孔の含有量が多く、本発明の実施形態のシート状単位触媒 2 とはその構造が異なっていることが理解できる。図 3 の 6 は空隙層である。

#### 【0037】

以下に、本発明の各構成の確認および測定方法について説明する。

#### 【0038】

まず層状触媒層 1 を切断する。例えば層状触媒層 1 が矩形の場合には、その短辺の中心を長辺に平行に切断し、その切断面の中央の位置を観察および測定箇所とする。

#### 【0039】

測定箇所の断面を SEM によって 20 万倍の断面観察を行い層状触媒層 1 がシート状単位触媒 2 と空隙層 3 によって構成された積層構造であることを確認する。

10

#### 【0040】

次に、TEM によって 160 万倍の倍率で層状触媒層 1 内の上部、中部、下部においてそれぞれ 3 箇所の断面（合計 9 視野）の TEM 像を観察し、各視野に含まれたシート状単位触媒 2 の長さ、厚さをそれぞれ測定し、触媒のアスペクト比（長さ／厚さ）を求め、シート状であることを確認する。なお、厚さは、視野内のシート状単位触媒 2 の中央、両端部からそれぞれ 25% 内側の位置の 3 箇所を測定した平均値とする。

#### 【0041】

シート状単位触媒 2 の空孔の含有量については、試料の TEM による TEM 像のコントラストからシート状単位触媒 2 を構成する触媒と空孔を区別できるため、各視野におけるシート状単位触媒 2 の厚さ方向の一方の面から他方の面に直径 1 nm 以上の連続した空孔の数を計測し、9 視野の平均値を用いる。

20

#### 【0042】

シート状単位触媒 2 の層状触媒層 1 全体に占める割合は、各視野に含まれたシート状単位触媒 2 と全層状触媒層 1 の合計面積をそれぞれ計測し、層状触媒層 1 全体の面積に対するシート状単位触媒 2 の合計面積（シート状単位触媒 2 の合計面積／層状触媒層 1 全体の面積）を算出する。本発明実施形態においては、得られた 9 視野の値の平均値を用いる。

#### 【0043】

空隙層 3 の厚さは、前述のシート状単位触媒の厚さと同様の測定方法により測定することが可能である。

30

#### 【0044】

シート状単位触媒 2 を構成する触媒材料は、従来より既知の触媒材料を使用することが可能である。具体的には、触媒活性、導電性、安定性が良い物が望ましく、例えば、貴金属系触媒が挙げられる。貴金属系触媒とは、Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Pd および Au などの貴金属元素を少なくとも 1 種以上用いた触媒のことである。これら貴金属系触媒は、他の元素の合金または複合酸化物として用いることが望ましい。なお、触媒材料は、貴金属系触媒に限定するものではなく、酸化物系触媒や窒化物系触媒、カーバイド系触媒など各種触媒材料を使用することができる。

#### 【0045】

水素酸化反応または水素発生反应用触媒の場合には、例えば、触媒材料として Pt が使用される。改質水素ガス（CO を含む）またはアルコール（メタノール、エタノールなど）の酸化反应用触媒の場合には、例えば、触媒材料として  $Pt_y Ru_z T_{1-y-z}$ （ $y$  は  $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、 $z$  は  $0 \leq z \leq 0.8$  であり、元素 T は W, Hf, Si, Mo, Ta, Ti, Zr, Ni, Co, Nb, V, Sn, Al および Cr よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素）が使用される。酸素還元反应用触媒の場合には、例えば、触媒材料として  $Pt_u M_{1-u}$ （ $u$  は  $0 \leq u \leq 0.9$  であり、元素 M は Co, Ni, Fe, Mn, Ta, W, Hf, Si, Mo, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Al および Sn よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素）が使用される。酸素発生反应用触媒の場合には、例えば、触媒材料として Ir、Ru、Rh、Os らの酸化物またはそれら酸化物と Ta、Sn らの酸化物との混合酸化物が使用される。

40

50

## 【0046】

本発明のシート状単位触媒2は、アモルファス触媒、結晶触媒の集合体でも良い。

## 【0047】

なお、本発明の層状触媒層1は、後述の製造方法でも説明するように、例えば、多孔質基板の上に直接作製することもあり、粒子状触媒が形成される場合があるため、本発明の実施形態の層状触媒層1内部には一定量以下の粒子状触媒の存在を許容する。この場合、粒子状触媒の存在量は、層状触媒層1に対し、40%未満であることが好ましい。これは、粒子状触媒があまり多いと、本発明の効果が少なくなるためである。好ましい粒子状触媒の存在量は35%以下であり、さらに好ましくは30%以下である。この粒子状触媒の存在量は、前述のシート状単位触媒の存在量の測定と同様に測定することが可能である。

10

## 【0048】

本発明の実施形態の触媒層は、シート状単位触媒2の厚さ方向に積層された積層構造であることが好ましい。この積層構造でシート状単位触媒2を形成することにより、触媒の更なる高活性と利用効率向上を可能にすることができる。これは、シート状単位触媒2を構成する各層間の相互作用によってシート状単位触媒2の表面構造、表面電子状態を改善することができるためと思われる。

## 【0049】

本発明の実施形態では、シート状単位触媒2のシート厚さ方向に少なくとも3層で構成されており、前記積層構造の最外層は少なくとも貴金属を含有してなり、前記最外層に挟持された内層とは異なる組成を持つようなサンドイッチ構造が好ましい。特に、表面層を構成する元素は、高安定性のPt, Irなどの少なくとも1種以上を用いることが好ましい。また、内部層を構成する元素はW, Ta, Zr, Cr, Nb, Ni, Co, Cr, PdおよびAuなどから選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。表面層と内部層とのこのような組み合わせによって、触媒特性が向上させるほか、貴金属使用量の低下による触媒全体のコスト減にも繋がる。

20

## 【0050】

シート状単位触媒2が積層構造の場合には、シート状単位触媒2の最外層の少なくとも一方の層の平均厚さが0.2nm~5nm厚さであることが望ましい。これは、最外層の平均厚さがあまり薄いと耐久性等の特性が不安定な場合があり、その平均厚さがあまり大きいと利用効率向上の効果が少ないためである。好ましい最外層の平均厚さは、0.2nmから4nmである。

30

## 【0051】

この最外層の平均厚さは、シート状単位触媒2の厚さの測定と同様に、まず層状触媒層1を切断する。例えば層状触媒層1が矩形の場合には、その短辺の中心を長辺に平行に切断し、その切断面の中央の位置を観察および測定箇所とする。

## 【0052】

次に、TEMによって160万倍の倍率でシート状単位触媒2のTEM像を観察し、元素マッピングから最外層の厚さを測定する。なお、厚さは、視野内のシート状単位触媒2の中央、両端部からそれぞれ25%内側の位置の3箇所を測定した平均値とする。

## 【0053】

40

層状触媒層1は、十分な触媒量を確保するため、シート状単位触媒2は、その間に空隙層3を有した状態で3から500層積層されていることが好ましい。これは、シート状単位触媒2を3層以上とすることにより、本発明の特徴である触媒の高利用効率、高耐久性および十分なローディング量の付与を両立できる。なお、シート状単位触媒2の層数が多いと製造時のコスト含め触媒層のコストの増加を招く恐れがあるほか、燃料供給および電極反応による生成物の排出が不十分となる場合があるため500層以下が好ましいとした。好ましいシート状単位触媒2の層数は、300層以下であり、さらに好ましくは200層以下である。

## 【0054】

さらに、本発明の実施形態においては、シート状単位触媒の間、すなわち空隙層に酸化

50

物、窒化物などの粒子を存在させることもできる。この粒子の存在は、シート状単位触媒同士の凝集や触媒の成長を抑制し触媒の利用効率と耐久性を向上させることができるほか、触媒層の層状構造の維持、燃料拡散などの物質移動の促進、更にプロトン伝導性の促進など、各種効果を得ることができる。

#### 【0055】

これら、酸化物、窒化物などのセラミック粒子は、平均直径が50nm以下であることが好ましい。50nmを超えると触媒層の抵抗が大きくなり、十分なセル特性が得られない場合が多い。なお、異なる酸化物が存在する場合は酸化物の間に特殊な界面構造が形成し、プロトン伝導性を促進する固体酸性を持つ可能性が高く、プロトン伝導パスを形成し、電極触媒反応を促進し、高い触媒材料の利用効率と耐久性を得ることができる。プロトン伝導性は十分ではない場合は、固体酸性を導入しやすいZr、Ti、Ru、Si、Al、Sn、Hf、Ge、Ga、In、Ce、Nb、W、Mo、Cr、BおよびVから選択される少なくとも一種の元素を含有することが望ましい。

#### 【0056】

図4はSEMにより触媒層7の一部を拡大して示すSEM像であり、シート状単位触媒2とシート状単位触媒2の間に空隙層3を有すると共に、セラミック粒子8を含む積層構造となっている。

#### 【0057】

次に、本発明の実施形態の層状触媒層の製造方法について図面を用いて説明する。

#### 【0058】

図5は、本発明の実施形態の触媒層の製造方法を模式的に示す図である。

#### 【0059】

＊第1の工程：シート状単位触媒の形成工程

まず、図5(a)に示すように、まず、基板11上に触媒材料よりなるターゲットを用いスパッタする、あるいは蒸着などの成膜手段によりシート状単位触媒12を形成する。

#### 【0060】

基板1は、本発明の実施形態の触媒が、電気化学セルに用いられる場合には、多孔質基板を用いることが好ましい。例えば、基板11を燃料電池あるいは電解セルなどの拡散層として用いる場合には、導電性基板あるいはプロトン伝導性基板を用いることが好ましく、特に導電性多孔質基板が好ましい。導電性多孔質基板には、通気性あるいは通液性を有する材料から形成された基板を使用することができる。例えば、カーボクロス、カーボンペーパーなどのカーボン材料の多孔質ペーパーや多孔質クロスを使用することができる。また、基板11を酸素発生電極として用いる場合には、Tiメッシュなど耐腐食性あるいは耐久性に優れたものを使用することができる。基板11は、これらに限定されるものではなく、導電性と安定性に優れた担体であれば限定されるものでなく、例えば導電性を持つセラミックス多孔質基板なども使用することができる。

#### 【0061】

本第1の工程では、図5(b)に示すようにシート状単位触媒12を厚さ方向に厚さ方向に積層された積層構造(12a/12b/12a)でとする場合には、12aの層と12bの層を異なる組成の触媒材料よりなるターゲットを用い触媒材料をスパッタするか、あるいは蒸着などの成膜手段により形成する。具体的には、第1の組成の触媒材料のターゲットを用いスパッタするかあるいは蒸着することで層12aを形成し、次に層12a上に、第2の組成の触媒材料のターゲットを用いスパッタする、あるいは蒸着することで層12bを形成し、さらに、層12b上に、第1の組成の触媒材料のターゲットを用いスパッタするかあるいは蒸着することで層12aを形成することで、層12aの間に層12bが挟持された積層構造を得る。

#### 【0062】

＊第2の工程：空隙層形成層の形成工程

本発明の実施形態の層状触媒層を構成する空隙層を得るために、図5(a)で示すように第1の工程で形成されたシート状単位触媒12上に空隙層形成層13を形成する。



## 【0063】

具体的には、空隙層形成材料よりなるターゲットをスパッタする、あるいは蒸着することによって空隙層形成層13を形成する。

## 【0064】

空隙層形成層13を構成する空隙層形成材料は、後述の空隙層形成工程において、酸洗浄、アルカリ洗浄などで空隙層形成材料を溶解除去できるものであれば、その材料及び組成は限定されるものではない。例えば、金属または金属酸化物が挙げられる。その中でも、短時間で形成、除去できるなど、プロセス上の作業容易性、コストなどを考えると、金属が好ましく、その中でもはMn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, AlおよびCuから選択される少なくとも1種の金属が好ましい。

10

## 【0065】

また、本発明の実施形態においては、シート状単位触媒の間、すなわち空隙層に酸化物、窒化物などの粒子を存在させることもできる。この場合には、空隙層形成材料にW, Taなどの高融点金属材料を用いることで、後述の空隙層形成工程後にこれら金属の酸化物が粒子状態として存在することができる。また、異なる粒子が存在する場合には、プロトン伝導性を促進する固体酸性を持つ可能性が高いため、異なる酸化物、窒化物が形成するよう、同時スパッタまたは順次スパッタによって形成することも可能である。このスパッタまたは蒸着法における雰囲気酸素を導入することによって、酸化物の構造、安定性を調整することが可能である。この場合は雰囲気酸素分圧を20%未満にすることが好ましい。

20

## 【0066】

＊第3の工程：積層構造の形成工程

第1の工程であるシート状単位触媒形成の工程および第2の工程である空隙層形成層の工程を複数回繰り返すことで図5(a)に示すようにシート状単位触媒12と空隙層形成層13との積層構造とする。これら積層数は、層状触媒層として十分な触媒量を確保するため、シート状単位触媒12は、その間に空隙層形成層13を有した状態で3層から500層積層されていることが好ましい。

なお、第1工程を空隙層の形成工程とし、第2工程をシート状単位触媒の形成工程とするような組み合わせでも良い。

## 【0067】

本発明の実施形態においては、シート状単位触媒、空隙層形成層の形成時に、スパッタあるいは蒸着における組成を調整することによって、各々の層にまたがって組成勾配を得ることも可能である。この組成勾配を有する構造とすることにより、後述の空隙層形成後に、空隙率勾配または異なる機能を持つ多孔質触媒層を製造できる。具体的には、例えば、PEFCのカソードの電解質膜側にシート状酸素還元触媒を、基板材料側にシート状酸素発生触媒を積層し、車載用燃料電池の瞬間高電圧による耐久性などへの悪影響を抑制できる。

30

## 【0068】

＊第4の工程：空隙層形成工程

第3の工程により得られた図5(a)に示すようなシート状単位触媒12と空隙層形成層13との積層構造を有する積層体の空隙層形成層13の空隙層形成材料に対し空隙層形成処理を行い、図5(c)に示したように、シート状単位触媒12と、そのシート状単位触媒12の間に空隙層14を有する層状構造である層状触媒層10を得る。なお、酸化物、窒化物などの粒子を空隙層14に存在させる場合には、酸化物、窒化物などの粒子が存在する。

40

## 【0069】

空隙層形成処理は、具体的には酸洗浄により、空隙層形成材料の溶解除去が容易であり好ましい、これは限定されるものではなく、十分な空隙構造を得ることができれば、他の工程を採用しても良い。例えば、アルカリ溶液を用いた洗浄による空隙層形成、または電解法による空隙層形成でも良い。

50

## 【0070】

酸洗浄による空隙層形成を行なう場合には、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、またはこれらの混合液を用い、第3の工程により得られた積層体を5分～50時間程度浸漬し、空隙層形成材料を溶解除去することで空隙層を形成することができる。このとき、50～100℃程度に加熱して酸処理を行っても良い。また、場合によっては、空隙層形成材料の溶解を促進するためにバイアス電圧を加えたり、熱処理などの後処理を加えても良い。

## 【0071】

また、空隙層形成工程による触媒の流出を抑制するため、基板11にシート状単位触媒12を固定するような手段を付与しても良い。例えば、Nafion（デュポン社、商品名）などポリマー溶液に空隙層形成前の積層体を含浸させ、乾燥させてから空隙層形成処理を行う。

10

## 【0072】

また、空隙層形成後の積層体については、積層体のプロトン伝導または積層体と他部材との密着性を促進するために、スプレーまたは含浸法によってNafion（デュポン社、商品名）などポリマー溶液を付与しても良い。

## 【0073】

なお、空隙層形成材料の一部は空隙層形成工程後に一部残存してもよい。これら残存金属は安定な酸化物を形成することができ、シート状単位触媒の成長抑制、積層構造の維持、プロトン伝導の促進などに寄与できると思われる。

## 【0074】

本発明の実施形態の層状触媒層は、上記の製造方法によって得ることができるが、本発明の実施形態を得ることができるものであれば、上記製造方法に工程を追加、あるいは他の製造方法を採用しても良い。

20

## 【0075】

例えば、シート状単位触媒の厚さ方向に積層された積層構造で構成されたシート状単位触媒については、以下の製造方法によってシート状単位触媒の最外層をより均一に形成することができ、より高い利用効率と耐久性を可能にする。

## 【0076】

以下、シート状単位触媒の最外層触媒金属に貴金属（例えば、Pt, Ru, Ir）を用いる場合の作成方法を説明する。

30

## 【0077】

まず、上記第1の工程と同様の製法によりシート状単位触媒の前駆体を形成する。前記前駆体は造孔処理工程において化学的に安定であり、シートを形成できれば特に限定されるものではないがPd, Au, Ta, Zr, Cr, Nb, W, Ni, Co, Cuなどを含む材料を用いることができる。この前駆体を形成する工程以外は、上記第1の工程と同様の工程によりシート状単位触媒の前駆体と空隙層を有する層状構造を得る。

## 【0078】

次に、貴金属より標準酸化還元電位が低い金属元素（以下「金属A」という）のカチオン（例えば $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ など）を含有する溶液に浸漬し、電気化学的なアンダーポテンシャル析出（UPD: Under potential deposition）によってシート状単位触媒の前駆体の表面に金属Aを析出させる。その後、貴金属のカチオン（例えば $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ など）を含有する溶液に浸漬し、貴金属によってシート状単位触媒の前駆体の表面の金属Aを置換させ、シート状単位触媒の前駆体の表面に貴金属原子層を形成し、シート状単位触媒前駆体と貴金属が積層された積層構造を有するシート状単位触媒を形成する。上記工程を繰り返し行うことによってシート状単位触媒の前駆体の表面に厚い貴金属表面層を形成することができる。前記製造方法におけるシート状単位触媒の前駆体の表面層の平均厚さは既述のシート状単位触媒の最外層の厚さを有すればよいが、あまり厚く形成すると製造コストが上昇し、また触媒利用率向上の効果が少ないため、その平均厚さは2nm以下であることが望ましい。

40

## 【0079】

50

また、シート状単位触媒の前駆体または空隙層形成層に、貴金属より標準酸化還元電位が低い金属を含有する場合は、この積層体を貴金属イオン（例えば  $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$  など）を含有する酸性溶液に浸漬するだけで、シート状単位触媒の前駆体の表面に貴金属原子層を形成し、シート状単位触媒の前駆体と貴金属が積層された積層構造を有するサンドイッチ型のシート状単位触媒を形成することも可能である。

#### 【0080】

本発明の実施形態の層状触媒層は、多孔質基板の上に形成される場合は、層状触媒層はユニットとして形成されることが多い。図6は典型的なユニット15として形成された層状触媒層10の断面のSEM像である。多孔質基板11状に本発明の実施形態の層状触媒層10が形成されている。ユニット15のサイズは基板構造、触媒組成などに強く依存する。例えば、電気化学セルとして燃料電池セルに応用する場合は、層状触媒層の内部に存在するシート状単位触媒への燃料供給、触媒反応により生成された二酸化炭素などの生成物排出が、高電流密度におけるセル特性に重要であるため、それら燃料供給、生成物排出の物質移動をスムーズに行うため、層状触媒層としての全体のサイズは2000nm以下であることが望ましい。好ましい層状触媒層の厚さは500nm以下であり、さらに好ましくは100nmであることがもっと望ましい。多孔質基板を適宜選択することによって層状触媒層のユニットサイズを調整できる。例えば、平均直径が50nm以下の繊維状カーボンを用いた多孔質基板ではユニットサイズが100nm以下の層状触媒層を製造しやすくなる。

10

#### 【0081】

（第2の実施形態）

次に、本発明に係わる第2の実施形態の膜電極接合体（MEA）について説明する。

20

#### 【0082】

図7は、前記第1の実施形態の層状触媒層を具備するMEAを模式的に示す断面図である。

#### 【0083】

例えば、電気化学セルとしての燃料電池に使用されるMEA20は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜22、およびその高分子電解質膜22を挟んで2つの電極、すなわち、水素が供給される燃料極（アノード）21と酸素が供給される空気極（カソード）23が配置されたものを基本構成としたMEA20を具備する。アノード21は、拡散層と、その上に積層されたアノード触媒層とで構成され、カソード23は、拡散層と、その上に積層されたカソード触媒層とで構成される。アノード21とカソード23は、高分子電解質膜22を介して、アノード触媒層とカソード触媒層とが対向するように積層される。そして、前記アノード触媒層または前記カソード触媒層の少なくともいずれか一方に、本発明の第1の実施形態の層状触媒層を具備する。

30

#### 【0084】

本発明の第1の実施形態で層状触媒層を形成するための基板は、各触媒層の拡散層として用いることができる。前記基板には、撥水性をより高めて、発電によって生成する水が層状触媒層の内部から排出されずに水詰まりを起こし、いわゆるフラッディング現象などを防ぐことを目的として、撥水剤を含んでいるのが好ましい。前記撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料などが挙げられる。これら撥水剤は、本発明の第1の実施形態の層状触媒層を形成後に基板に導入される。

40

#### 【0085】

MEAの高分子電解質膜22に含まれるプロトン伝導性物質は、プロトンを伝達できる材料であれば特に制限されることなく使用することができる。プロトン伝導性物質としては、例えば、ナフィオン（デュポン社製、商品名）、フレミオン（旭化成社製、商品名）、アシブレック（旭硝子社製、商品名）などのスルホン酸基を持つフッ素樹脂や、タングステン酸やリンタングステン酸などの無機物などが挙げられるが、これらに限定されるも

50

のではない。前記高分子電解質膜 22 の厚さは、得られる M E A 20 の特性を考慮して適宜決定すれば良いが、好ましくは  $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$  のものが使用される。製膜時の強度や M E A 20 作動時の耐久性の観点から  $5 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、M E A 作動時の出力特性の観点から  $300 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

#### 【0086】

高分子電解質膜 22 とアノード 21 およびカソード 23 との接合は、加熱、加圧できる装置を用いて実施される。一般的にはホットプレス機により行われる。その際のプレス温度は電極、電解質膜に結着剤として使用する高分子電解質のガラス転移温度以上であれば良く、一般には  $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  である。プレス圧は使用する電極の硬さに依存するが、通常、 $5 \text{ kg/cm}^2 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$  である。

10

#### 【0087】

(第3の実施形態)

次に、本発明に係わる第3の実施形態の電気化学セルについて説明する。

#### 【0088】

本発明の第3の実施形態は、第2の実施形態の M E A を具備する電気化学セルである。

#### 【0089】

例えば、電気化学セルの一例として、燃料電池は、第2の実施形態の M E A と、アノードに燃料を供給する手段と、カソードに酸化剤を供給する手段とを含む。膜電極複合体に加えて、燃料電池流路板を備え、さらにこの膜電極複合体と燃料電池流路板との間に多孔質燃料拡散層を備えていても良い。具体的には、燃料である水素等をアノードへ供給するための燃料供給溝付きのアノードホルダーと、空気(酸素)等の酸化剤を供給する供給機構から空気(酸素)をカソードへ供給するための酸化剤ガス供給溝付きのカソードホルダーとの内部に M E A を組み込んで単電池を構成して発電を行う。使用する M E A の数は1つでもよいが、複数でもよい。複数使用することにより、より高い起電力を得ることができる。例えば、カソードホルダーおよびアノードホルダーを介して M E A を複数積層して直列に繋いだスタック構造あるいは平面配置構造を形成してもよい。燃料電池の形状などは、特に限定されず、所望する電圧などの電池特性が得られるように適宜決定すればよい。

20

#### 【0090】

この燃料電池に使用される燃料としては、水素、改質ガスのほか、メタノール、エタノール、蟻酸、あるいはこれらから選ばれる1種類以上を含む水溶液等を使用することができる。

30

#### 【0091】

上記第3の実施形態の一例として燃料電池の例を説明したが、電気化学セルとしては、電解セルなどほかの電気化学セルにも適用できる。例えば、上記燃料電池のアノードを酸素発生触媒電極に入れ替えた構成であれば電気化学セルは電解セルになる。また、本発明に係る層状触媒層は M E M S (Micro Electro Mechanical Systems) 型電気化学セルにおいても有効である。

#### 【0092】

以下に、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明する。

40

#### 【0093】

(実施例1～13)

##### \*第1の工程

表面に厚さが  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の炭素層を持つカーボンペーパー(東レ社製、商品名: T o r a y 060)を基板とし、シート状単位触媒を表1に示す触媒材料組成(原子%)および厚さを構成するよう触媒材料ターゲットを用い、スパッタリングにて形成した。シート状単位触媒の厚さ方向に積層された積層構造のシート状単位触媒の場合は、各層を構成するそれぞれのターゲットを用い、表1に示す元素構成、厚さの層をスパッタリングにて形成した。

50

## 【0094】

表1において、シート状単位触媒が、厚さ方向に積層された積層構造の場合は、シート状単位触媒の厚さは、第1層／第2層／第3層と表示している。

## 【0095】

＊第2の工程

第1の工程で得られたシート状単位触媒層上に、空隙層形成層を表1に示す空隙層形成材料および厚さを構成するよう空隙層形成材料ターゲットを用い、スパッタリングにより形成した。

## 【0096】

＊第3の工程

層状触媒層全体のPtなどの貴金属の合計のローディング量が $0.10\text{ mg/cm}^2$ になるように、第1の工程および第2の工程を繰り返し、積層体を作製した。なお、 $0.1\text{ mg/cm}^2$ のPtローディング量は約 $50\text{ nm}$ のPt平均厚さに相当する。

## 【0097】

＊第4の工程

第3の工程で得られた積層体を $80^\circ\text{C}$ の $10\text{ 重量}\%$ 硫酸水溶液に2時間浸漬する酸処理を行い、その後、純水によって洗浄し、乾燥させ、本発明の実施形態の層状触媒層を基板上に得た。

## 【0098】

ここで、実施例9および実施例11においては、空隙層形成材料にWを含んでいるため、空隙層形成後、Wを含む酸化物として空隙層に形成される。

## 【0099】

(実施例14～16)

上記実施例1～13の第1の工程と同様の製法により、シート状単位触媒の前駆体を形成する。前駆体の材料は、実施例13はPd、実施例14はTaNiおよび実施例15はNbWである。

## 【0100】

この前駆体を形成する工程以外は、上記実施例1～13の工程と同様の工程によりシート状単位触媒の前駆体と空隙層を有する層状構造を得た。

## 【0101】

次に、窒素雰囲気において、 $100\text{ mM}$ の $\text{CuSO}_4$ と $0.1\text{ M}$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ を含む水溶液に浸漬し、 $0.34\text{ V}$ 以下の電位（参照電極：標準水素電極）に保持し、電気化学的なアンダーポテンシャル析出によってシート状単位触媒の前駆体の表面にCuを析出させた。その後、純水によって洗浄した後、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ と $50\text{ mM}$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ の水溶液に浸漬し、PtによってCuを置換した。この工程を数回繰り返した後、純水によって洗浄し、乾燥させることにより、本発明の実施形態の層状触媒層を基板上に得た。

## 【0102】

(実施例17)

上記実施例1～13の第1の工程と同様の製法により、シート状単位触媒の前駆体を形成する。前駆体の材料は、TaWである。

## 【0103】

次に、前駆体を形成す工程以外は、上記実施例1～12の工程と同様の工程によりシート状単位触媒の前駆体と空隙層を有する層状構造を得た。

## 【0104】

次に、窒素雰囲気において、 $10\text{ mM}$ の $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ と $0.1\text{ M}$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ を含む水溶液に浸漬し、純水によって洗浄した後、乾燥させることにより、本発明の実施形態の層状触媒層を基板上に得た。

## 【0105】

(比較例1)

比較例1は基板にウィスカー基板（有機顔料ピグメントレッド149、平均直径が $50$

10

20

30

40

50

nm)を用い、基板上に、触媒材料としてPtよりなるターゲットを用いてスパッタによって単層の触媒層をローディング量が $0.10\text{ mg/cm}^2$ になるように形成した。

【0106】

(比較例2, 3)

表1に示す触媒材料および空隙層形成材料を用い、実施例1～実施例12と同様の工程により表1に示す単位触媒層の厚さを有する触媒層を基板上に得た。

【0107】

＊触媒層の評価

SEMおよびTEMにより、実施例1～17および比較例2, 3の触媒層の形態を確認した。その結果、実施例1～16および比較例3はシート状単位触媒と空隙層との層状構造であった。比較例2は、触媒粒子の凝集体よりなる層と空隙層との層状構造であった。なお、実施例9および実施例11については酸化物粒子が観察され、それら酸化物粒子の平均直径は50nm以下であることを確認した。

【0108】

得られた結果を、表1に示す。

【0109】

上記実施例1～17および比較例1～3の触媒層を、電気化学セルとしての燃料電池のアノード電極に用いて電極評価を行った。

【0110】

この電極評価を行うための標準電極の製造方法は以下の通りである。

【0111】

(比較例4：Pt標準電極)

まず、Pt触媒2gを秤量した。このPt触媒、純水5g、20%ナフィオン（デュポン社製、商品名）溶液5gおよび2-エトキシエタノール20gとを良く攪拌し、分散した後、スラリーを作製した。得られたスラリーを、撥水処理したカーボンペーパー（350 $\mu\text{m}$ 、東レ社製）にコントロールコートで塗布し、乾燥させ、Pt触媒のローディング密度が $0.1\text{ mg/cm}^2$ のPt標準電極を作製した。

【0112】

なお、Pt標準電極についてSEMおよびTEMによる観察を行ったが、いずれも本発明の実施形態の層状触媒層は確認できなかった。

【0113】

＊MEAの作製

実施例1～17および比較例1～4の触媒層を有する基板から電極面積が約 $10\text{ cm}^2$ になるよう、 $3.2 \times 3.2\text{ cm}$ の正方形に切り取り、カソード電極として用いる。これらのカソード電極は、前述のPt標準電極をアノード電極として用い、高分子電解質膜としてナフィオン112（デュポン社製、商品名）を挟んで、 $125^\circ\text{C}$ 、10分、 $30\text{ kg/cm}^2$ の圧力で熱圧着して、それぞれMEAを作製した。

【0114】

＊燃料電池の作製

上記、MEAと流路板とを用いて高分子電解質型燃料電池の単セルを作製した。

【0115】

＊電圧および耐久性の評価

セル電圧は、得られた単セルに、アノード電極に燃料として水素を流量 $20\text{ ml/分}$ で供給すると共に、カソード電極に空気を流量 $100\text{ ml/分}$ で供給し、セルを $65^\circ\text{C}$ に維持した状態で $2\text{ A/cm}^2$ 電流密度を放電させ、50時間後のセル電圧(V)を測定した。その結果を表1に示す。

【0116】

耐久性は、図8に示すように開始と停止を模擬した耐久性試験を行った。具体的には、アノード電極に水素を流量 $40\text{ ml/分}$ で供給すると共に、カソード電極に窒素を流量 $40\text{ ml/分}$ で供給し、セルを $70^\circ\text{C}$ に維持した状態で1)セル電圧を $0.6\text{ V}$ で20秒維

10

20

30

40

50

持した後、2)セル電圧を0.9Vで20秒維持する電位サイクルを繰り返し、5000サイクル後のセル電圧を測定し、50時間後のセル電圧と比較し、低下率が10%以内のものは耐久性◎、10～25%のものは耐久性○、25%以上のものは耐久性△として表1示した。

【表1】

|       | 単位触媒                   |            |      | 空隙層<br>(空隙層形成層) |            | 酸化物<br>直径<br>(nm) | 電圧<br>(V) | 耐久性 |
|-------|------------------------|------------|------|-----------------|------------|-------------------|-----------|-----|
|       | 構成・組成                  | 厚さ<br>(nm) | 形態   | 構成・組成           | 厚さ<br>(nm) |                   |           |     |
| 実施例1  | Pt                     | 4          | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.86      | ○   |
| 実施例2  | Pt                     | 6          | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.86      | ○   |
| 実施例3  | Pt                     | 12.5       | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.85      | ◎   |
| 実施例4  | Pt                     | 25         | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.85      | ◎   |
| 実施例5  | Pt                     | 4          | シート  | Al              | 500        | —                 | 0.855     | ○   |
| 実施例6  | Pt                     | 4          | シート  | Al              | 150        | —                 | 0.86      | ○   |
| 実施例7  | Pt <sub>3</sub> NiTa   | 10         | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.86      | ○   |
| 実施例8  | Pt/Pd/Pt               | 0.5/3/0.5  | シート  | Al              | 40         | —                 | 0.88      | ○   |
| 実施例9  | Pt/Au/Pt               | 0.2/4/0.2  | シート  | FeW             | 40         | 10                | 0.88      | ◎   |
| 実施例10 | PtCo/Pd/PtCo           | 1/3/1      | シート  | Fe              | 40         | —                 | 0.87      | ○   |
| 実施例11 | Pt/PdAu/Pt             | 5/3/5      | シート  | FeWTa           | 7          | 10                | 0.87      | ◎   |
| 実施例12 | Pt <sub>3</sub> NiSnTa | 4          | シート  | Fe              | 40         | —                 | 0.87      | ○   |
| 実施例13 | PtTaNi/Au/PtTaNi       | 0.2/4/0.2  | シート  | Fe              | 80         | —                 | 0.87      | ○   |
| 実施例14 | Pt/Pd/Pt               | 0.5/3/0.5  | シート  | Fe              | 40         | —                 | 0.89      | ○   |
| 実施例15 | Pt/TaNi/Pt             | 0.5/4/0.5  | シート  | Fe              | 80         | —                 | 0.88      | ○   |
| 実施例16 | Pt/NbW/Pt              | 1/4/1      | シート  | Cu              | 70         | —                 | 0.88      | ○   |
| 実施例17 | Pt/TaW/Pt              | 0.5/6/0.5  | シート  | Cu              | 60         | —                 | 0.88      | ○   |
| 比較例1  | Pt                     | 50         | 1層のみ | —               | —          | —                 | 0.81      | ○   |
| 比較例2  | PtMn <sub>3</sub>      | 4          | 凝集粒子 | Fe              | 40         | —                 | 0.85      | △   |
| 比較例3  | Pt                     | 3          | シート  | Fe              | 40         | —                 | 0.86      | △   |
| 比較例4  | Pt 標準電極                | —          | —    | —               | —          | —                 | 0.48      | △   |

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 17 と比較例 4 とを比較すると、本発明の実施形態は電圧が高く、耐久性が良く、燃料電池として用いた場合の特性が高い。この結果より、シート状単位触媒と空隙層を有する層状構造の層状触媒層を用いることによって燃料電池の特性、特にサイクル耐久性の向上が得られた。さらに、シート状単位触媒を積層構造とすることにより特性の更なる向上が得られた。また、酸化物粒子が存在することによって耐久性の更なる向上が得られた。

#### 【0118】

(実施例 18, 19)

##### \* 第 1 の工程

Ti メッシュを基板とし、シート状単位触媒を表 2 に示す触媒材料組成（原子％）および厚さを構成するよう触媒材料ターゲットを用い、10%酸素を含むアルゴンガスの雰囲気ですパッタリングにより形成した。シート状単位触媒の厚さ方向に積層された積層構造のシート状単位触媒の場合は、各層を構成するそれぞれのターゲットを用い、表 2 に示す元素構成、厚さの層をスパッタリングにて形成した。

#### 【0119】

##### \* 第 2 の工程

第 1 の工程で得られたシート単位触媒層上に、空隙層形成層を表 2 に示す空隙層形成材料および厚さを構成するよう空隙層形成材料ターゲットを用い、スパッタリングにより形成した。

#### 【0120】

##### \* 第 3 の工程

層状触媒層全体の Ir などの貴金属の合計のローディング量が  $0.45 \text{ mg/cm}^2$  になるように、第 1 の工程および第 2 の工程を繰り返し、積層体を作製した。

#### 【0121】

##### \* 第 4 の工程

第 3 の工程で得られた積層体を  $80^\circ\text{C}$  の 10 重量%硫酸水溶液に 2 時間浸漬する酸処理を行い、その後、純水によって洗浄し、乾燥させ、本発明の実施形態の層状触媒層を基板上に得た。

#### 【0122】

(比較例 5)

表 2 に示す触媒材料および空隙層形成材料を用い、実施例 18 および実施例 18 と同様の工程により表 2 に示す単位触媒層の厚さを有する触媒層を基板上に得た。

#### 【0123】

(比較例 6)

Ti メッシュを基板とし、Ti メッシュ上に含浸熱処理法によって Ir のローディング量が  $0.45 \text{ mg/cm}^2$  になるように Ir を担持させた。

#### 【0124】

##### \* 触媒層の評価

SEM および TEM により、実施例 18, 19 および比較例 5 の触媒層の形態を確認した。その結果、実施例 18, 19 はシート状単位触媒と空隙層との層状構造であった。比較例 5 は、触媒粒子の凝集体よりなる層と空隙層との層状構造であった。

#### 【0125】

得られた結果を、表 2 に示す。

#### 【0126】

##### \* MEA の作製

実施例 18, 19 および比較例 5, 6 の触媒層を有する基板から電極面積が約  $10 \text{ cm}^2$  になるよう、 $3.2 \times 3.2 \text{ cm}$  の正方形に切り取りアノード電極として用いる。これらのアノード電極は、比較例 4 の Pt 標準電極をカソード電極として用い、高分子電解質膜としてナフィオン 112（デュボン社製、商品名）を挟んで、 $125^\circ\text{C}$ 、10 分、10

10

20

30

40

50



$\text{kg/cm}^2$  の圧力で熱圧着して、それぞれMEAを作製した。

【0127】

＊電解セルの作製

上記MEAと流路板とを用いて固体高分子質型電解セルの単セルを作製した。

【0128】

＊電解セル電圧特性電流および耐久性の評価

セル電圧は、電解セルを30℃に維持した状態で、アノードとカソード側にそれぞれ水を供給し、外部電圧を用いて10Aの電流において水を電解させ、10時間後のセル電圧(V)を測定した。その結果を表2に示す。

【0129】

耐久性は、上記電解を継続し、5000時間後のセル電流を測定し、10時間後のセル電流と比較し、低下率が15%以内のものは耐久性◎、15～30%のものは耐久性○、30%以上のものは耐久性△として表2に示した。

【表 2】

|        | 単位触媒                                  |            |      | 空隙層<br>(空隙層形成層) |            | 酸化物<br>直径<br>(nm) | 電圧<br>(V) | 耐久性 |
|--------|---------------------------------------|------------|------|-----------------|------------|-------------------|-----------|-----|
|        | 構成・組成                                 | 厚さ<br>(nm) | 形態   | 構成・組成           | 厚さ<br>(nm) |                   |           |     |
| 実施例 18 | IrO <sub>2</sub>                      | 4          | シート  | Al              | 40         | —                 | 1.5       | ◎   |
| 実施例 19 | IrO <sub>2</sub> /Au/IrO <sub>2</sub> | 5/5/5      | シート  | Al              | 40         | —                 | 1.45      | ○   |
| 比較例 5  | IrMn                                  | 4          | 凝集粒子 | Fe              | 40         | —                 | 1.5       | △   |
| 比較例 6  | IrO <sub>2</sub>                      | —          | —    | —               | —          | —                 | 1.6       | △   |

表 2 に示すように、実施例 18, 19 と比較例 5、6 と比較すると、本発明の実施形態は低いセル電圧でも同様な電解電流が流れ、耐久性が良く、電解セルとして用いた場合の特性が高い。シート状単位触媒と空隙層を有する層状構造の層状触媒層を用いることによって電解セルの特性、特に耐久性の向上が得られた。さらに、シート状単位触媒を積層構造とすることにより特性の更なる向上が得られた。

【0131】

なお、本実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。本実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。本実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

10

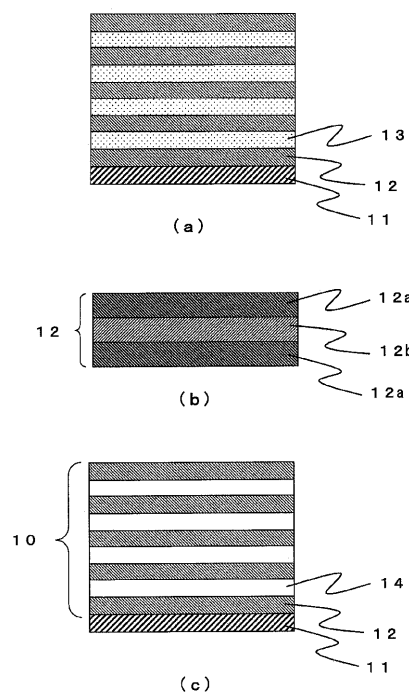
【符号の説明】

【0132】

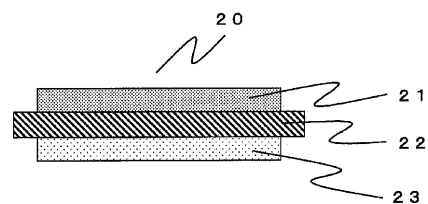
- 1, 7, 10 層状触媒層
- 2 シート状単位触媒
- 3, 14 空隙層
- 4 粒子状触媒層
- 5 粒子単位触媒
- 6 空隙層
- 8 セラミック粒子
- 11 基板
- 12a, 12b 層
- 13 空隙層形成層
- 20 MEA
- 21 燃料極 (アノード)
- 22 高分子電解質膜
- 23 空気極 (カソード)

20

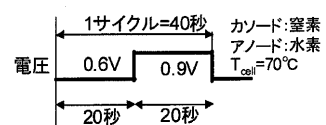
【図 5】



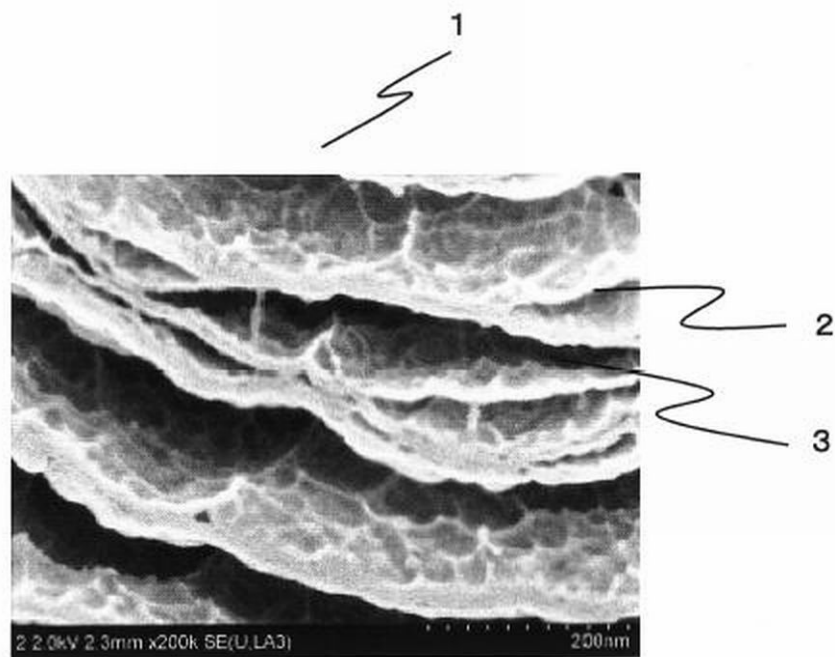
【図 7】



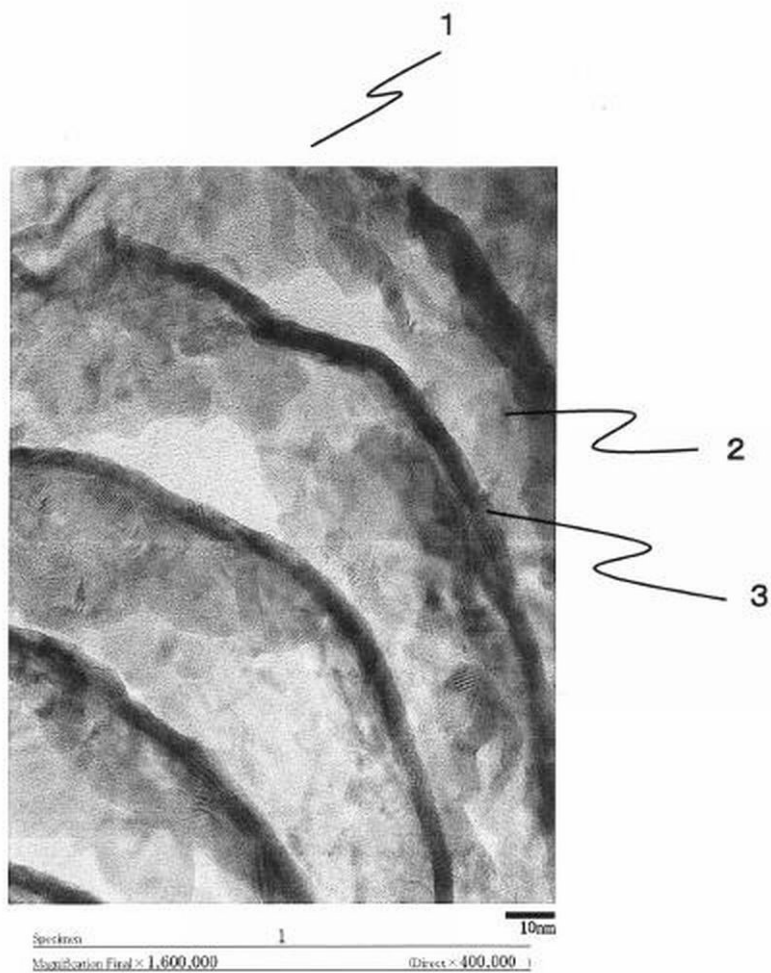
【図 8】



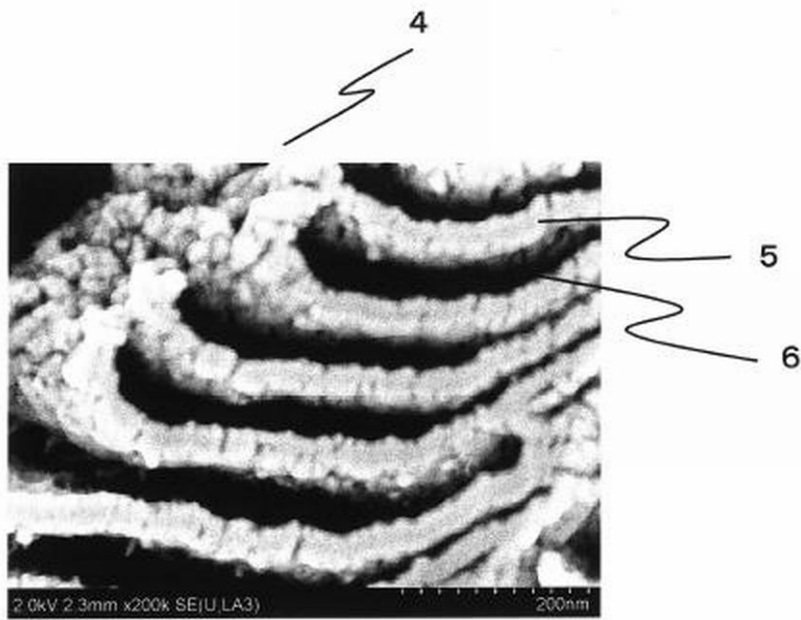
【図 1】



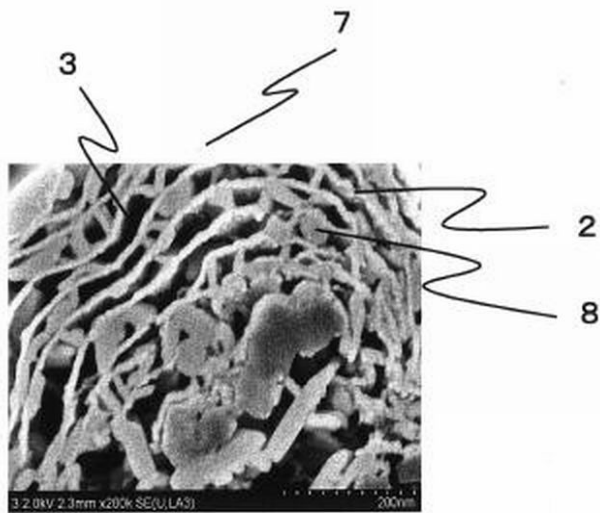
【図 2】



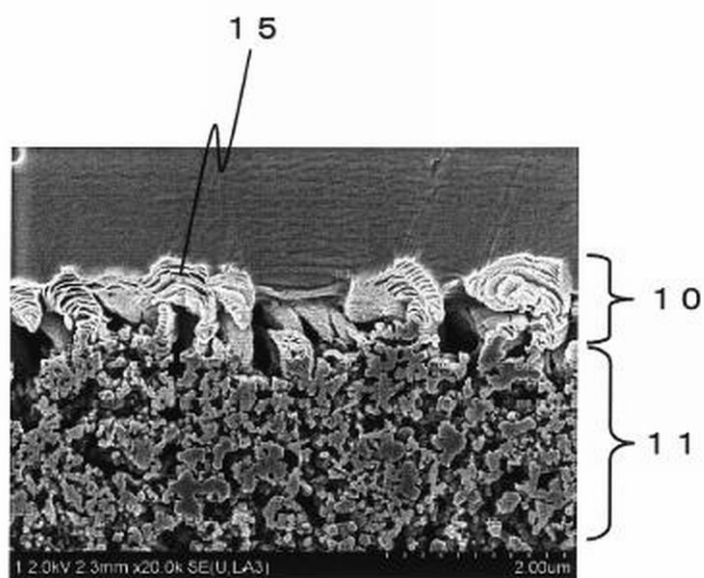
【図 3】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl.                    | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>B 0 1 J 23/44 (2006.01)</b> | B 0 1 J 23/44 | M           |
| <b>B 0 1 J 37/02 (2006.01)</b> | B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 P     |
| <b>B 0 1 J 35/02 (2006.01)</b> | B 0 1 J 35/02 | 3 1 1 B     |
| <b>B 8 2 Y 40/00 (2011.01)</b> | B 8 2 Y 40/00 |             |
| <b>B 8 2 Y 30/00 (2011.01)</b> | B 8 2 Y 30/00 |             |
| <b>C 2 5 B 11/08 (2006.01)</b> | C 2 5 B 11/08 |             |
|                                | C 2 5 B 11/08 | A           |

Fターム(参考) 4G169 AA08 AA12 BA08B BA17 BB02A BB02B BB04B BB10B BC31B BC50B  
 BC55B BC56B BC60B BC68B BC69A BC69B BC72B BC75A CC32 EA07  
 EA09 EA11 EA13 EB15Y EC27 EE01 EE06 EE08 FA03 FA04  
 FA05 FB02 FB21 FB49 FC07 FC08  
 4K011 AA31 AA32 BA07 CA04 DA01  
 5H018 AA06 CC06 DD10 EE02 EE03 EE04 HH03  
 5H026 AA06