

(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2015-205233

(P2015-205233A)

(43) 公開日 平成27年11月19日(2015. 11. 19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/44 (2006.01)	B O 1 J 23/44 M	4 G 1 6 9
H O 1 M 4/92 (2006.01)	H O 1 M 4/92	5 H O 1 8
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 K	
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02 H	
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-86244 (P2014-86244)
 (22) 出願日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(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
 (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
 (72) 発明者 安達 誠
 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

最終頁に続く

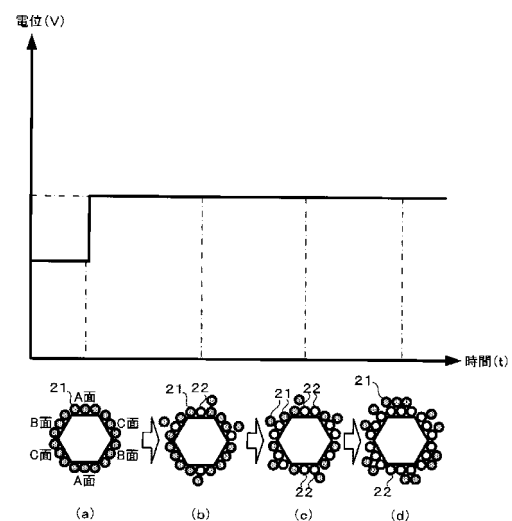
(54) 【発明の名称】 触媒微粒子及びカーボン担持触媒の各製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硫酸イオンが吸着しにくい触媒微粒子及びカーボン担持触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウム含有微粒子が酸性溶液中に分散して構成される第1の分散液と銅含有溶液とを混合することにより第2の分散液を調製し、かつ、当該第2の分散液中で、銅の酸化還元電位よりも貴な電位を前記パラジウム含有微粒子に付与することによって、当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を銅により被覆する銅被覆工程、並びに前記銅被覆工程後に、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第2の分散液と白金含有溶液とを混合することによって、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆している銅と白金とを置換することにより、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を白金で被覆する白金被覆工程、を有することを特徴とする、触媒微粒子の製造方法。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パラジウム含有微粒子、及び当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆する白金含有最外層を備える触媒微粒子の製造方法であって、

パラジウム含有微粒子が酸性溶液中に分散して構成される第 1 の分散液と銅含有溶液とを混合することにより第 2 の分散液を調製し、かつ、当該第 2 の分散液中で、銅の酸化還元電位よりも貴な電位を前記パラジウム含有微粒子に付与することによって、当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を銅により被覆する銅被覆工程、並びに

前記銅被覆工程後に、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第 2 の分散液と白金含有溶液とを混合することによって、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆している銅と白金とを置換することにより、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を白金で被覆する白金被覆工程、
を有することを特徴とする、触媒微粒子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記白金被覆工程において、 $0.37 \sim 0.70 \text{ V (vs. RHE)}$ の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第 2 の分散液と前記白金含有溶液とを混合する、請求項 1 に記載の触媒微粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記請求項 1 又は 2 に記載の触媒微粒子がカーボン担体に担持されたカーボン担持触媒の製造方法であって、

前記銅被覆工程に用いられるパラジウム含有微粒子がカーボン担体に担持されていることを特徴とする、カーボン担持触媒の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸イオンが吸着しにくい触媒微粒子及びカーボン担持触媒の各製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池のアノード及びカソードの電極触媒として、中心粒子及び当該中心粒子を被覆する最外層を備える構造（いわゆるコアシェル構造）を有する触媒微粒子に関する技術が知られている。当該触媒微粒子においては、中心粒子に比較的安価な材料を用いることにより、触媒反応にほとんど関与しない粒子内部のコストを低く抑えることができる。

30

特許文献 1 には、銅アンダーポテンシャル析出法（Cu-Underpotential Deposition method: Cu-UPD）により銅シェル層を形成した後、当該銅シェル層と貴金属原子とを置換するコアシェル触媒の製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2010/0177462 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 には、Cu-UPD によりコア表面に対し銅単原子層を形成した後、濃度 50 mM の K_2PtCl_4 を 50 mM の H_2SO_4 に溶かした溶液を用いて、銅を白金に置換する旨の記載がある。しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献 1 の発明のように白金置換時に何らの電位処理も施さない場合、硫酸イオンにより被毒されやすいコアシェル触媒が得られることが明らかとなった。

50

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、硫酸イオンが吸着しにくい触媒微粒子及びカーボン担持触媒の各製造方法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】

【0005】

本発明の触媒微粒子の製造方法は、パラジウム含有微粒子、及び当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆する白金含有最外層を備える触媒微粒子の製造方法であって、パラジウム含有微粒子が酸性溶液中に分散して構成される第1の分散液と銅含有溶液とを混合することにより第2の分散液を調製し、かつ、当該第2の分散液中で、銅の酸化還元電位よりも貴な電位を前記パラジウム含有微粒子に付与することによって、当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を銅により被覆する銅被覆工程、並びに前記銅被覆工程後に、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第2の分散液と白金含有溶液とを混合することによって、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆している銅と白金とを置換することにより、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を白金で被覆する白金被覆工程、を有することを特徴とする。

10

【0006】

本発明の製造方法における前記白金被覆工程において、 $0.37 \sim 0.70 \text{ V (vs. RHE)}$ の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第2の分散液と前記白金含有溶液とを混合することが好ましい。

【0007】

20

本発明のカーボン担持触媒の製造方法は、上記触媒微粒子がカーボン担体に担持されたカーボン担持触媒の製造方法であって、前記銅被覆工程に用いられるパラジウム含有微粒子がカーボン担体に担持されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、白金被覆工程において一定の電位を付与しながら銅と白金とを置換することにより、白金の析出に伴うパラジウム含有微粒子の電位の上昇を抑え、銅の自然酸化を抑制できるため、銅がパラジウム含有微粒子表面から脱離する前に白金と置換できる結果、従来よりも欠陥の少ない白金含有最外層が形成できる。その結果、触媒微粒子表面に露出するパラジウム含有微粒子の面積が減少し、硫酸イオンが吸着しにくい触媒微粒子を製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の触媒微粒子の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図2】電位付与工程を行う電気化学装置の一例を示した斜視模式図である。

【図3】白金被覆工程におけるパラジウム含有微粒子の電位制御の一実施形態を示したグラフである。

【図4】実施例1、比較例1、及び参考例1の各触媒の 0.05 M 硫酸中における酸素還元電流の経時変化を示すグラフである。

【図5】実施例1、比較例1、及び参考例1について硫酸による失活速度係数を比較した棒グラフである。

40

【図6】パラジウム微粒子に対する銅の被覆状態が電位に依存することを説明した断面模式図である。

【図7】従来の白金被覆工程におけるパラジウム微粒子の自然電位の変化を模擬したグラフである。

【図8】白金置換工程において電位を掃引した場合のパラジウム微粒子の断面模式図を、時間の経過に沿って並べた図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の触媒微粒子の製造方法は、パラジウム含有微粒子、及び当該パラジウム含有微

50

粒子の少なくとも一部を被覆する白金含有最外層を備える触媒微粒子の製造方法であって、パラジウム含有微粒子が酸性溶液中に分散して構成される第1の分散液と銅含有溶液とを混合することにより第2の分散液を調製し、かつ、当該第2の分散液中で、銅の酸化還元電位よりも貴な電位を前記パラジウム含有微粒子に付与することによって、当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を銅により被覆する銅被覆工程、並びに前記銅被覆工程後に、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲内の一定の電位を前記パラジウム含有微粒子に付与しながら、前記第2の分散液と白金含有溶液とを混合することによって、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆している銅と白金とを置換することにより、前記パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を白金で被覆する白金被覆工程、を有することを特徴とする。

10

【0011】

触媒活性を有するシェルがコアに薄く被覆してなるコアシェル触媒は、触媒反応の観点から有利な構造を有している。その結果、例えば、白金シェルを備えるコアシェル触媒の場合には、白金質量あたりの酸素還元活性が従来の白金触媒と比較して約3.5倍高くなることが知られている。コアシェル触媒の酸素還元活性は、回転ディスク電極法(RDE法)により定量的に確認できる。

しかし、コアシェル触媒を燃料電池セルに用いた場合、コアシェル触媒の白金質量あたりの酸素還元活性は白金触媒の2倍程度に留まってしまっており、実用化の観点からは、当初期待されていた発電性能向上の効果が得られなかった。

【0012】

本発明者らは、コアシェル触媒において実用的な発電性能向上の効果が得られていない理由の1つとして、燃料電池環境下における従来のコアシェル触媒の活性低下速度が、白金触媒よりも早いことに着目した。

20

RDE法による酸素還元活性の測定においては、電位を掃引したときの発電量を計測し、触媒の初期の酸素還元活性が算出される。これに対し、燃料電池の発電評価においては、任意の電位における定常状態の発電性能を測定するため、定常状態における触媒の酸素還元活性が算出される。コアシェル触媒と白金触媒とでは活性の経時的な低下速度が異なるため、測定初期の活性の差(すなわち、RDE法により測定した酸素還元活性)と、定常状態における活性(すなわち、燃料電池の発電評価により測定した酸素還元活性)との間にずれが生じていた。

30

【0013】

燃料電池内における触媒の経時的な活性低下(すなわち、酸素還元反応速度の低下)は、主に以下の2つの要因により引き起こされる。

(1) 反応場である白金表面の酸化

(2) 反応場である白金表面に対する、燃料電池の電極触媒層内に共存するアイオノマ由来のスルホン酸の吸着

【0014】

上記(1)につき、本発明者らは、コアシェル触媒及び白金触媒について以下の条件下でRDE法による測定を行い、酸素還元電流の経時変化を調べた。

電解液: 0.10M HClO_4 aq.

RDEの回転速度: 1,600 rpm

電流値: 0.9V(vs. RHE)での電流値を規格化した。

40

ここで、電解液に過塩素酸を使用した理由は、過塩素酸イオン(ClO_4^-)は金属に吸着しにくい性質を有するため、金属に対するアニオン吸着の影響を無視でき、白金表面の酸化状態のみを観察するためである。

RDE法による測定の結果、コアシェル触媒と白金触媒とでは、酸素還元電流の経時変化に差は見られなかった。したがって、コアシェル触媒と白金触媒とでは、白金表面の酸化による酸素還元反応速度の低下に差はないといえる。

【0015】

一方、上記(2)につき、本発明者らは、コアシェル触媒及び白金触媒について以下の

50

条件下でRDE法により測定し、酸素還元電流の経時変化を調べた。

電解液：0.05M $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ aq.}$

RDEの回転速度：1,600rpm

電流値：0.9V (vs. RHE)での電流値を規格化した。

測定結果を図4に示す。図4から明らかなように、比較例1（従来のコアシェル触媒）は、参考例1（白金触媒）と比較して、酸素還元電流が早く低減する。したがって、コアシェル触媒は、白金触媒と比較して酸素還元反応速度の低下が大きいといえる。

【0016】

このように、コアシェル触媒が白金触媒よりも酸素還元反応速度の低下が大きい理由は、コアに通常使用されるパラジウムが、白金よりもスルホン酸（ $\text{R-SO}_3\text{H}$ ）をよく吸着するためであると推測される。コアシェル触媒のシェルに欠陥があり、コアであるパラジウムが露出している場合、スルホン酸吸着が促進され、その結果、酸素還元反応速度が著しく低下してしまうことが予想される（参考文献：Jingxin, Z. et al., Abstract #1301, 224th ECS Meeting, 2013 The Electrochemical Society; B. Alvarez. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 3269-3276）。

本発明者らは、このように従来のコアシェル触媒が白金触媒よりも実用性に劣るという実状に鑑み、コアシェル触媒の製造方法を詳細に見直したところ、Cu-UPD後の白金被覆工程に問題があることを見出した。

【0017】

上述したように、従来よりコアシェル触媒のシェル形成にはCu-UPDが用いられてきた。しかし、従来は、Cu-UPDに続く白金置換工程において、何らの電位制御も実施しない場合がほとんどであった。

図6は、パラジウム微粒子に対する銅の被覆状態が電位に依存することを説明した断面模式図である。図6の最も上に位置するパラジウム微粒子に示すように、図6に示す各パラジウム微粒子は、結晶面としてA面、B面、及びC面を有するものとする。A面、B面、及びC面は、互いに銅の吸着に対する化学的特性が異なるものとする。すなわち、これら3つの結晶面の中で、A面は銅が最も析出しやすくかつ最も脱離しにくい結晶面であるとし、B面は銅が2番目に析出しやすくかつ2番目に脱離しにくい結晶面であるとし、C面は銅が最も析出しにくくかつ最も脱離しやすい結晶面であるとする。

図6には、4つのパラジウム微粒子に銅21が被覆しているか、又は全く銅21が被覆していない様子が示されており、これらのパラジウム微粒子に付与される電位は互いに異なる。すなわち、図6の最も上に位置するパラジウム微粒子にはこれらの中で最も高い電位が付与され、上から2番目のパラジウム微粒子には2番目に高い電位が付与されている。また、図6の下から2番目のパラジウム微粒子には2番目に低い電位が付与され、最も下に位置するパラジウム微粒子にはこれらの中で最も低い電位が付与されている。

図6から分かるように、最も高い電位が付与されたパラジウム微粒子には、銅は析出していない。一方、2番目に高い電位が付与されたパラジウム微粒子においては、A面のみに銅21が析出している。また、2番目に低い電位が付与されたパラジウム微粒子においては、A面及びB面に銅21が析出している。さらに、最も低い電位が付与されたパラジウム微粒子においては、全ての結晶面に銅21が析出している。

このように、Cu-UPDにおいては、銅がパラジウム微粒子表面の析出しやすい結晶面から順次析出し、かつその析出状態はパラジウム微粒子に付与された電位によって変わる。したがって、欠陥の少ないシェルを形成するためには、Cu-UPDのみならず、後の白金被覆工程においても、電位を制御することが必要となる。

【0018】

図7は、従来の白金被覆工程におけるパラジウム微粒子の自然電位の変化を模擬したグラフである。図7は、縦軸に自然電位（V）を、横軸に時間（t）を、それぞれ有する。また、横軸の下には、時間の経過に伴うパラジウム微粒子の断面模式図が添えられている

。なお、これら断面模式図において、同じ模様の丸は同じ元素を示すものとする。

図7の左端に示す断面模式図は、Cu-U P D後かつ白金被覆工程開始直前のパラジウム微粒子(a)を示しており、全ての結晶面が銅21により被覆されている。

図7の左から2番目の断面模式図は白金被覆工程が始まって間もないパラジウム微粒子(b)を示す。従来の製造方法においては、電位は特に制御されていないため、白金を加えるにつれてパラジウムの電位が増加する。これは、パラジウム微粒子に付与される自然電位が、銅の酸化還元電位から白金の酸化還元電位へ緩やかに上昇することを示している。白金22は、パラジウム微粒子(b)表面に析出している銅21とランダムに置換する。その一方で、自然電位の上昇に伴い、銅21が脱離しやすいC面においては、銅21は徐々に自然酸化される。また、パラジウムは導電性を有する金属であるため、白金が仮にA面に接近した場合、パラジウム微粒子(b)が電氣的に導通し、電子がC面からA面へ移動する結果、A面の銅21ではなくC面の銅21が外れるといったことも起こり得る。

図7の左から3番目の断面模式図は白金被覆工程中盤のパラジウム微粒子(c)を示す。白金22は銅21とランダムに置換するのに対し、電位の上昇に伴い銅21はC面から優先してパラジウム微粒子(c)から脱離するため、C面上の銅21は全て消費され、C面上には白金22と欠陥部が残る。また、自然電位の上昇に伴い、銅21が2番目に脱離しにくいB面においても、銅21の自然酸化が始まっている。

図7の右端の断面模式図は白金被覆工程終盤のパラジウム微粒子(d)を示す。白金が順次析出する過程でパラジウム微粒子(d)の電位がさらに上昇する結果、B面上の銅21は全て脱離し、B面上には白金22と欠陥部が残る。

このように、従来の製造方法においては電位制御を行わない結果、銅が自然酸化してパラジウム微粒子表面から脱離してしまうため、シェルに欠陥を有するコアシェル触媒が製造される。

【0019】

一方、白金置換工程において一定の範囲内で電位を繰り返し掃引する従来技術も知られている。

図8は、白金置換工程において電位を掃引した場合のパラジウム微粒子の断面模式図を、時間の経過に沿って並べた図である。これら断面模式図において、同じ模様の丸は同じ元素を示すものとする。また、模式図間の矢印は時間の経過を表す。

図8の左端に示す断面模式図は、Cu-U P D終了後かつ白金被覆工程開始直前のパラジウム微粒子(a)を示しており、全ての結晶面が銅21により被覆されている。

図8に示す箱(b)は、白金被覆工程開始直後のパラジウム微粒子の集合を示す。白金被覆工程開始直後には一定の範囲内で電位が掃引され、図6に示したように、付与される電位によって銅21の被覆状態が異なる。特にC面においては銅が析出しにくく脱離しやすいため、いったんC面から銅が外れてしまうと、再びC面に銅が析出する可能性は低い。

図8に示す箱(c)は、白金被覆工程中盤のパラジウム微粒子の集合を示す。電位は常に変化しているため、その時々によってパラジウム微粒子表面の銅21の被覆状態が異なる。一方、白金22は、パラジウム微粒子表面に析出している銅21とランダムに置換する。また、白金被覆工程において、白金は一定の速度で滴下され続けるのが通常である。白金が電解液中に加えられた際に、低い電位のためパラジウム微粒子が銅で覆われている場合もあれば、高い電位のためパラジウム微粒子から銅がほとんど脱離している場合もある。このように、パラジウム微粒子表面における銅の析出状態が経時的に変化していく中で白金が滴下され続けるため、銅21と白金22との置換は均質には生じない。また、銅21と白金22の置換は、パラジウム微粒子に付与される電位に従い銅21がパラジウム微粒子表面に留まっているタイミングと、当該銅21に白金が接近したタイミングが重なる場合に起こるため、パラジウム微粒子表面で白金22は均等に析出しにくい。また上述したように、A面、B面、C面の順に銅がパラジウム微粒子表面に留まりやすくなるため、白金の析出もA面に多く偏る。

図8に示す箱(d)は、白金被覆工程終盤のパラジウム微粒子の集合を示す。箱(d)

に示すように、パラジウム微粒子表面への白金22の析出は、パラジウム微粒子ごとにばらつきが生じ、かつ、パラジウム微粒子を個別に観察しても、A面には優先的に白金22が析出するものの、B面には欠陥が多くみられ、C面には白金はまばらにしか析出しない。

このように、白金被覆工程時に電位を掃引する態様においては、銅と白金とを1対1で置換できるとする、Cu-UPDを応用したシェル形成の利点を活かすことができない。

【0020】

本発明者らは、図6～図8に示した電位に関する上記考察と、パラジウム含有微粒子表面に露出しているパラジウムを減らすことにより触媒へのスルホン酸（硫酸を含む）の吸着を防止できることを踏まえ、白金含有最外層の欠陥を減らす工夫につき鋭意検討を重ねた。その努力の結果、本発明者らは、白金被覆工程においてパラジウム含有微粒子に対して一定電位を付与することにより、銅が脱離しやすいパラジウム含有微粒子表面においても銅が自然酸化されることなく、銅と白金との置換が保証されるため、従来よりも欠陥の少ない白金含有最外層を形成することができる結果、得られる触媒微粒子に対する硫酸イオンの吸着が抑えられ、硫酸を含むスルホン酸存在下における触媒活性の低下が抑制されることを見出し、本発明を完成させた。

【0021】

図1は、本発明の触媒微粒子の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図1に示す触媒微粒子の製造方法は、（1）電位付与工程、（2）銅被覆工程、（3）白金被覆工程、（4）洗浄工程、（5）酸処理工程、（6）乾燥工程を有する。

本発明の触媒微粒子の製造方法は、（2）銅被覆工程、及び（3）白金被覆工程を有し、必要に応じ、銅被覆工程の前に（1）電位付与工程を有し、白金被覆工程の後に（4）洗浄工程、（5）酸処理工程、及び（6）乾燥工程等を有する。

以下、各工程について、順に説明する。

【0022】

（1）電位付与工程

電位付与工程は、銅被覆工程の前に、パラジウム含有微粒子の表面から不純物であるパラジウム酸化物を除去する工程である。電位処理により、パラジウム含有微粒子に対し、均一に白金含有最外層を被覆することができる。

電位付与工程は、例えば、パラジウム含有微粒子を含む酸性溶液中において、パラジウム含有微粒子に所定の電位を印加することにより行うことができる。

【0023】

本発明におけるパラジウム含有微粒子とは、パラジウム微粒子及びパラジウム合金微粒子の総称である。

後述するように、パラジウム含有微粒子を被覆す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（ORR：Oxygen Reduction Reaction）活性に優れている。また、白金の格子定数は3.92Åであるのに対し、パラジウムの格子定数は3.89Åであり、パラジウムの格子定数は白金の格子定数の±5%の範囲内の値であることから、白金-パラジウム間で格子不整合が生じず、白金によるパラジウムの被覆が十分に行われる。

本発明におけるパラジウム含有微粒子は、コストを抑える観点から、白金含有最外層に用いられる後述の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、パラジウム含有微粒子は、電気的導通がとれる金属材料を含むことが好ましい。

以上の観点から、本発明におけるパラジウム含有微粒子は、パラジウム微粒子、又は、コバルト、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。

【0024】

パラジウム含有微粒子の平均粒径は、後述する触媒微粒子の平均粒径以下であれば、特に限定されない。なお、パラジウム含有微粒子1つ当たりのコストに対する表面積の割合

10

20

30

40

50

が高いという観点から、パラジウム含有微粒子の平均粒径は、好ましくは30nm以下、より好ましくは5～10nmである。

なお、本発明におけるパラジウム含有微粒子、触媒微粒子、及びカーボン担持触媒の平均粒径は、常法により算出される。パラジウム含有微粒子、触媒微粒子、及びカーボン担持触媒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200～500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。

【0025】

触媒微粒子がカーボン担体に担持されたカーボン担持触媒を製造する場合には、本工程において、カーボン担体に担持されたパラジウム含有微粒子を用いることが好ましい。カーボン担体の使用により、カーボン担持触媒を燃料電池の電極触媒層に用いた際、当該電極触媒層に導電性を付与できる。

カーボン担体として使用できる炭素材料の具体例としては、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株式会社製）、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）、OSAB（商品名：電気化学工業製）等の炭素粒子や、炭素繊維等の導電性炭素材料等が挙げられる。

【0026】

電位付与工程に使用できる酸性溶液としては、当該酸性溶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や不純物をパラジウム含有微粒子表面から除去できる溶液であれば、特に限定されない。

電位付与工程に使用できる酸性溶液としては、具体的には、後述する銅含有溶液に使用できる酸性溶液と同様の酸性溶液が使用できる。

なお、電位付与工程と、後述する銅被覆工程とを、同じ反応容器内で行う場合には、電位付与工程に使用した電解液に、銅含有溶液を加えてもよい。例えば、電位付与工程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、銅被覆工程を行ってもよい。

酸性溶液中の酸素を可能な限り除去し、酸化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、酸性溶液中には、窒素をバブリングさせることが好ましい。

【0027】

パラジウム含有微粒子が酸性溶液中に分散して構成される第1の分散液は、予め調製したものを用いてもよいし、市販のものを用いてもよい。第1の分散液を調製する場合の調製方法には、公知の方法を用いることができる。

【0028】

電位付与工程における反応系内の温度は、特に限定されないが、電位付与工程と、銅被覆工程及び白金被覆工程とを、同じ反応容器内で行う場合には、白金被覆工程における反応系内の温度を速やかに-3℃以上10℃以下にする観点から、-3℃以上10℃以下に維持することが好ましい。なお、本発明において反応系内とは、反応に用いられる領域（例えば、反応容器、装置等）内及び当該領域内に収容されている気体、液体、固体を含む概念である。

パラジウム含有微粒子に電位を付与する方法、及び電位制御装置は、後述する銅被覆工程で行われる方法、及び装置と同様とすることができる。

【0029】

第1の分散液中でパラジウム含有微粒子に電位を付与する方法は、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、第1の分散液中に、作用極、対極及び参照極を浸漬させ、作用極に電位を付与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_2 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 (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、ポテンショスタット及びポテンショガルバノスタット等を用いることができる。

【0030】

図2は、電位付与工程を行う電気化学装置の一例を示した斜視模式図である。

図2に示す電気化学装置100は、反応容器1、参照極4、対極5、対極用コンパートメント6及び攪拌子7を備える。

反応容器1は、グラファイト製であり、作用極としても機能する。反応容器1内には、パラジウム粒子がカーボン担体に担持されたパラジウム担持カーボン2（以下、Pd/Cと称する場合がある）を含む酸性溶液3が収容されている。反応容器1に収容されたPd/C2を含む酸性溶液3は、攪拌子7での攪拌が可能となっている。

参照極4、対極5は、酸性溶液3に十分に浸かるように配置されている。作用極でもある反応容器1、参照極4及び対極5がポテンショスタット/ガルバノスタットと電気的に接続され、作用極の電位が制御できるようになっている。対極5は、酸性溶液3中のPd/C2が対極5に接触するのを防ぐため、ガラス製の対極用コンパートメント6内に収容された状態で酸性溶液3に浸漬されている。対極用コンパートメント6は、底部が多孔性のガラスフリットにより形成されており、対極5と酸性溶液3との接触性が確保されている。

まず、攪拌子7で酸性溶液3を攪拌し、Pd/C2を分散させながら、反応容器外部に設置された窒素供給源（図示せず）から窒素を一定時間、酸性溶液3にバブリングさせ、酸性溶液3中に窒素を飽和させた状態とする。

その後、反応容器外部に設置された水素供給源（図示せず）から水素を一定時間、酸性溶液3にバブリングさせ、酸性溶液3中に水素を飽和させた状態とする。

そして、再度、窒素供給源から窒素を一定時間、酸性溶液3にバブリングさせ、酸性溶液3中に窒素を飽和させた状態とする。

その後、ポテンショスタット/ガルバノスタットにより、作用極である反応容器1の電位を掃引することで、反応容器1の表面と接触したPd/C2に所定の電位を付与し、パラジウム粒子の表面の酸化物を除去する。電位付与工程の具体的な条件の一例を以下に示す。

- ・電解液：0.05 mol/L H_2SO_4 aq（不活性ガスをバブリングさせる）
- ・雰囲気：不活性ガス雰囲気下
- ・掃引速度：50 mV/sec
- ・電位掃引範囲：-0.05 V ~ 1.2 V (vs. RHE)
- ・参照極：可逆水素電極 (RHE)

【0031】

（2）銅被覆工程

銅被覆工程は、上記第1の分散液と銅含有溶液とを混合することにより第2の分散液を調製し、かつ、当該第2の分散液中で、銅の酸化還元電位よりも貴な電位を前記パラジウム含有微粒子に付与することによって、当該パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を銅により被覆する工程である。

【0032】

銅含有溶液は、パラジウム含有微粒子の表面にCu-UPDによって銅を析出させることができる溶液であれば特に限定されない。銅含有溶液中においては、銅はイオンとして存在していてもよいし、銅錯体等の銅化合物として存在していてもよい。銅含有溶液は、

10

20

30

40

50

通常、溶媒に銅塩を所定量溶かしたもののから構成されるが、特にこの構成に限定されず、銅又はそのイオンの一部又は全部が液中に解離して存在している溶液であればよい。

銅含有溶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、パラジウム含有微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。

銅含有溶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。

銅含有溶液中において、銅濃度は、特に限定されないが、 $10 \sim 1000 \text{ mM}$ であることが好ましい。

銅含有溶液には、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。銅含有溶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、銅含有溶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、銅含有溶液は、予め、不活性ガスをバブリングしておくことが好ましい。パラジウム含有微粒子の酸化を抑制し、白金含有最外層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。

【0033】

第2の分散液中でパラジウム含有微粒子に電位を付与する方法は、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、図2に示した電気化学装置100の反応容器1に、攪拌子7により酸性溶液3を攪拌しながら銅含有溶液を加えて第2の分散液を調製した後、反応容器1に電位を付与することにより、反応容器1の表面と接触したPd/C2のパラジウム粒子の表面に銅を析出させる方法が挙げられる。

【0034】

付与する電位は、パラジウム含有微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、 $0.35 \sim 0.7 \text{ V (vs. RHE)}$ の範囲内であることが好ましく、 0.4 V (vs. RHE) であることが特に好ましい。

電位を付与する時間は、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うことがより好ましい。

電位の付与は、上記電位範囲を含む範囲において電位を掃引することによって行ってもよい。掃引する電位範囲としては、具体的には、 $0.3 \sim 0.8 \text{ V (vs. RHE)}$ であることが好ましい。

電位掃引のサイクル数は、特に限定されないが、 $1 \sim 10,000$ サイクルであることが好ましい。また、電位の掃引速度は、例えば、 $0.01 \sim 100 \text{ mV/秒}$ である。

【0035】

銅被覆工程は、パラジウム含有微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うのが好ましい。

また、銅被覆工程において、第2の分散液は、必要に応じて適宜攪拌することが好ましい。例えば、上記図2に示す装置のように、作用極を兼ねる反応容器を用い、該反応容器内の第2の分散液中にパラジウム含有微粒子が分散している場合、第2の分散液を攪拌することで、各パラジウム含有微粒子を作用極である反応容器の表面に接触させ、各パラジウム含有微粒子に均一に電位を付与させることができる。この場合、攪拌は、銅被覆工程中、連続的に行ってもよいし、断続的に行ってもよい。

銅被覆工程における、反応系内の温度は、特に限定されないが、銅被覆工程と後述する白金被覆工程とを、同じ反応容器内で行う場合には、白金被覆工程における反応系内の温度を速やかに -3°C 以上 10°C 以下にする観点から、 -3°C 以上 10°C 以下に維持することが好ましい。

【0036】

(3) 白金被覆工程

白金被覆工程は、上記銅被覆工程後に、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲内の一定の電位をパラジウム含有微粒子に付与しながら

、第2の分散液と白金含有溶液とを混合することによって、パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を被覆している銅と白金とを置換することにより、パラジウム含有微粒子の少なくとも一部を白金で被覆する工程である。

【0037】

本発明においては、白金被覆工程時に一定の電位を付与することが主な特徴の1つである。図7において示したように、従来のコアシェル触媒の製造方法においては、白金置換時に自然電位が上昇するため、銅が自然酸化する結果、欠陥の無いシェル形成が困難であるという課題があった。しかし、本発明においては、白金被覆工程時に電位を付与することにより、白金と置換されるまで銅をパラジウム含有微粒子表面に強制的に留めることができ、銅と白金との置換を助け、白金の析出を促す効果が得られる。言い換えると、電位を制御することによって、銅の電気めっき及び銅と白金との置換めっきを並行して行うことにより、パラジウム含有微粒子上に銅単原子層を逐次的に形成しつつ、白金への置換反応を促進させることができる。

本工程において付与する電位は、銅の酸化還元電位よりも貴な電位かつ白金の酸化還元電位よりも卑な電位の範囲の一定の電位である。ここでいう銅の酸化還元電位とは、本発明のようにUPD法を利用する場合には一定の幅を持つ。具体的には0.4～0.75V (vs. RHE) である。また、白金の酸化還元電位とは、0.98～1.12V (vs. RHE) である。

本工程において付与する電位は、銅の酸化還元電位に近ければ近いほど好ましく、具体的には0.37～0.70V (vs. RHE) の範囲内の一定の電位であることが好ましく、0.37～0.50V (vs. RHE) の範囲内の一定の電位であることがより好ましい。

【0038】

図3は、白金被覆工程におけるパラジウム含有微粒子の電位制御の一実施形態を示したグラフである。図3は、縦軸に電位(V)を、横軸に時間(t)を、それぞれ有する。また、横軸の下には、時間の経過に伴うパラジウム含有微粒子の断面模式図が添えられている。なお、これら断面模式図において、六角形はパラジウム含有微粒子を示し、かつ同じ模様の丸は同じ元素を示すものとする。また、本願発明は、図3に示す実施形態に必ずしも限定されるものではない。

図3の左端に示す断面模式図は、Cu-UPD後かつ白金被覆工程開始直前のパラジウム含有微粒子(a)を示しており、全ての結晶面が銅21により被覆されている。

図3の左から2番目の断面模式図は白金被覆工程が始まって間もないパラジウム含有微粒子(b)を示す。本発明の製造方法においては、電位が一定となるように制御されているため、白金を加えてもパラジウムの電位は増加しない。上述した図7の場合とは異なり、銅21が脱離しやすいC面であっても、銅21は自然酸化されることがない。

図3の左から3番目の断面模式図は白金被覆工程中盤のパラジウム含有微粒子(c)を示す。白金22は銅21とランダムに置換し、白金22の一部には銅21が析出する。上述した図7の場合とは異なり、B面においても銅21は自然酸化されることがない。

図3の右端の断面模式図は白金被覆工程終盤のパラジウム含有微粒子(d)を示す。白金が順次析出する過程でもパラジウム含有微粒子(d)に付与される電位は一定であるため、欠陥を有しない白金含有最外層が形成される。なお、白金22上に析出した銅21は、大気曝露時に自然酸化することにより、パラジウム含有微粒子から脱離する。

【0039】

このように、白金被覆工程において電位制御を実施する結果、銅が自然酸化してパラジウム含有微粒子表面から脱離することが無いため、欠陥を持たない白金含有最外層を備える触媒微粒子が製造される。

また、このように欠陥を持たない白金含有最外層を備える触媒微粒子においては、コアとなるパラジウム含有微粒子が表面に露出することがない。スルホン酸(硫酸含む)を吸着しやすいパラジウムが露出しない結果、触媒微粒子に対して硫酸イオンが吸着しにくくなるため、燃料電池環境下においても触媒微粒子の酸素還元反応速度の低減が抑えられ、

10

20

30

40

50

触媒微粒子が望みの活性を発揮することができる。

【0040】

白金被覆工程において、反応系内の温度は、 -3°C 以上 10°C 以下に維持されていることが好ましく、パラジウム含有微粒子の表面に対し均一にシェルを形成させる観点から、 3°C 以上 9°C 以下、特に 5°C 以上 8°C 以下に維持されていることがより好ましい。 -3°C 未満であると、溶液が凍結して反応が進行しなくなる恐れがあり、 10°C を超えると十分な白金質量活性が得られなくなる恐れがあるからである。

反応系内の温度を維持する方法としては、特に限定されず、循環冷却装置（チラー）、冷却管等を用いる方法が挙げられる。

白金含有溶液は、少なくとも白金イオン及び反応抑制剤を含有するものであれば特に限定されない。白金含有溶液中においては、白金はイオンとして存在していてもよいし、白金錯体等の白金化合物として存在していてもよい。

反応抑制剤は、銅と白金との置換反応を抑制することができるものであれば、特に限定されない。反応抑制剤としては、白金、パラジウム含有微粒子表面に析出した銅、パラジウム含有微粒子表面に露出したパラジウム等と溶液中において錯体を形成する錯体形成剤等が挙げられる。

錯体形成剤としては、クエン酸、クエン酸のナトリウム塩、クエン酸のカリウム塩、エチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAと称する場合がある）、EDTAのナトリウム塩、及びEDTAのカリウム塩等が挙げられ、クエン酸が好ましい。上記錯体形成剤は、1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの錯体形成剤は、溶液中において白金、銅と錯体を形成するため、銅と白金との置換反応を抑制し、その結果、パラジウム含有微粒子の表面に対し均一に白金含有シェルを被覆することができる。

白金含有溶液中における反応抑制剤の濃度は特に限定されないが、白金イオン濃度の $1\sim 10$ 倍であることが好ましい。

白金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、 $([\text{PtCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4])$ 等のアンモニア錯体を用いることもできる。

白金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、 $0.01\sim 100\text{ mM}$ であることが好ましい。

白金含有溶液に用いることができる溶媒は、上述した銅含有溶液に用いられる溶媒と同様とすることができる。

また、白金含有溶液には、上記溶媒、反応抑制剤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、上述した銅含有溶液に用いられる酸と同様とすることができる。

白金含有溶液は、白金のみを含んでいてもよいし、白金以外にイリジウム、ルテニウム、ロジウム、又は金を含んでいてもよい。白金含有溶液に白金以外の金属も用いる場合には、当該白金含有溶液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。

白金含有溶液は、反応系内の温度を -3°C 以上 10°C 以下に維持する観点から、事前に -3°C 以上 10°C 以下に調整しておくことが好ましく、また、十分に攪拌し、パラジウム含有微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（白金含有溶液とパラジウム含有微粒子との接触時間）は、特に限定されないが、10分以上行うことが好ましい。

【0041】

パラジウム含有微粒子の表面に析出した銅に白金含有溶液を接触させる方法は特に限定されない。銅被覆工程と白金被覆工程とを、同じ反応容器内で行う場合には、銅被覆工程に使用した銅含有溶液に、白金含有溶液を加えてもよい。例えば、図2に示した電気化学装置100を用いる場合には、銅被覆工程後に、反応容器1の電位を $0.37\sim 0.70\text{ V (vs. RHE)}$ の範囲内の一定の電位に制御しつつ、攪拌子7で酸性溶液3を攪拌し

10

20

30

40

50

ながら、反応容器 1 に白金含有溶液を徐々に添加することで、銅が析出したパラジウム含有微粒子を白金含有溶液に接触させてもよい。

【0042】

本工程により形成される白金含有最外層は、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、特に酸素還元反応（ORR）活性のことを指す。

【0043】

（４）洗浄工程

洗浄工程は、白金被覆工程後、銅が白金に置換されたパラジウム含有微粒子を水により洗浄する工程である。洗浄工程は、担体表面に物理吸着している反応抑制剤を溶出する観点から、酸処理工程前に行うことが好ましい。

洗浄工程においては、水として冷水を用いてもよいし、温水を用いてもよい。また、冷水と温水を組み合わせ洗浄に用いてもよい。具体的には、パラジウム含有微粒子を 30℃未満の冷水により洗浄した後に、温水により洗浄してもよい。

温水は、担体表面に物理吸着している反応抑制剤を溶出する観点から、その温度が 30℃以上 100℃以下であることが好ましい。

洗浄工程は、パラジウム含有微粒子を水中、好ましくは温水中に分散させて洗浄する工程であることが好ましい。パラジウム含有微粒子を水中に分散させる方法は特に限定されず、例えば、超音波による分散法や、ボールミルにより粉碎した後に水中に加える方法、ナノマイザー等のせん断力を用いた装置により分散する方法等が挙げられる。これらの中でも、パラジウム含有微粒子の構造を比較的傷つけにくいという観点から、超音波による分散法を用いることが好ましい。

洗浄工程は、洗浄に使用された水（以下、洗浄水と称する場合がある）の伝導度が、 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで、繰り返すことが好ましい。洗浄水の伝導度が高い場合には、担体表面に物理吸着している反応抑制剤の量が未だ多いものと判定できるからである。洗浄水とは、具体的には、容器中に水 1 L 当たりパラジウム含有微粒子 10 g を加えて分散させた後に得られる上澄み液を指す。

【0044】

（５）酸処理工程

酸処理工程は、白金被覆工程後、銅が白金に置換されたパラジウム含有微粒子に、酸性溶液を接触させる工程である。酸処理により、露出したパラジウム含有微粒子を選択的に溶出し、パラジウム含有微粒子が小さくなることにより白金含有最外層の欠陥部位が修復され、触媒微粒子の白金質量活性を向上させることができる。

酸性溶液としては、例えば、硝酸、硫酸、過塩素酸、塩酸、次亜塩素酸等が挙げられ、この中でも強酸性であることから硝酸が好ましい。

酸性溶液の濃度は、例えば、酸性溶液として硝酸を用いる場合には、硝酸の濃度は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2\text{mol/L}$ 、特に $1.0 \times 10^{-3} \sim 1\text{mol/L}$ 、さらに $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}\text{mol/L}$ であることが好ましい。

また、酸性溶液として硫酸を用いる場合には、硫酸の濃度は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2\text{mol/L}$ 、特に $1.0 \times 10^{-3} \sim 1\text{mol/L}$ 、さらに $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}\text{mol/L}$ であることが好ましい。

酸性溶液の温度は、白金含有最外層の欠陥部位の補修を効果的に且つ効率良く実施することから、40℃以上、特に 50℃以上であることが好ましく、また、パラジウム含有微粒子の凝集等を防止する観点から、90℃以下、特に 80℃以下であることが好ましい。

また、パラジウム含有微粒子を酸性溶液に接触させる時間は、酸性溶液の種類、濃度、温度等に応じて、適宜調節することができ、例えば 30 分間～2 時間程度でよい。

パラジウム含有微粒子を酸性溶液に接触させる方法は特に限定されない。十分に酸処理が進行するという観点から、パラジウム含有微粒子を酸性溶液中に浸漬させる方法が好ましい。浸漬の際、酸性溶液は、超音波ホモジナイザー、マグネチックスターラー、攪拌羽

10

20

30

40

50

つきモーター等を用いて、分散及び攪拌することが好ましい。

【0045】

(6) 乾燥工程

乾燥工程は、白金被覆工程後、得られたカーボン担持触媒を乾燥させる工程である。

カーボン担持触媒の乾燥は、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時間保持する方法等が挙げられる。

カーボン担持触媒は必要に応じて粉碎してもよい。粉碎方法は、固形物を粉碎できる方法であれば特に限定されない。当該粉碎の例としては、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碎や、ボールミル、ターボミル等のメカニカルミリングが挙げられる。

10

【0046】

本発明により得られる触媒微粒子は、燃料電池用であることが好ましい。酸素還元活性に優れるという観点から、本発明により得られる触媒微粒子は、燃料電池用電極に使用されることがより好ましく、燃料電池用カソード電極に使用されることがさらに好ましい。

【0047】

本発明により得られる触媒微粒子においては、パラジウム含有微粒子の溶出をより抑制できるという観点から、パラジウム含有微粒子に対する白金含有最外層の被覆率は、通常0.5～2、好ましくは0.8～1である。パラジウム含有微粒子に対する白金含有最外層の被覆率が0.5未満である場合、電気化学反応においてパラジウム含有微粒子が溶出し、その結果、触媒微粒子が劣化するおそれがある。

20

【0048】

なお、ここでいう「パラジウム含有微粒子に対する白金含有最外層の被覆率」とは、パラジウム含有微粒子の全表面積を1とした時の、白金含有最外層により被覆されているパラジウム含有微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、触媒微粒子中の最外層金属含有量(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、粒子表面の1原子層が白金含有最外層に含まれる金属に置き換わった場合の最外層金属含有量(B)を推定する。最外層金属含有量(A)を最外層金属含有量(B)で除した値が、「パラジウム含有微粒子に対する白金含有最外層の被覆率」となる。

30

【0049】

パラジウム含有微粒子を被覆する白金含有最外層は、単原子層であることが好ましい。このような構造を有する触媒微粒子は、2原子層以上の白金含有最外層を有する触媒微粒子と比較して、白金含有最外層における触媒性能が極めて高いという利点、及び、白金含有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2.5nm以上、より好適には3nm以上であり、その上限が好適には40nm以下、より好適には10nm以下である。

40

【実施例】

【0050】

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。

【0051】

1. カーボン担持触媒の製造

1-1. 電位付与工程

[実施例1]

30wt%Pd担持カーボン粉末(以下、Pd/Cと称する場合がある。)5gを、図2に示す電気化学装置100の反応容器1(グラファイト製)内に投入し、0.05Mの

50

硫酸水溶液 1.0 L をさらに加え、第 1 の分散液を調製した。図 2 に示すように、反応容器 1 中の参照極 4 及び対極 6 は、いずれも第 1 の分散液中に十分に浸かるように設置した。

電気化学装置 100 をグローブボックス内に移し、第 1 の分散液中を不活性ガス (N_2 ガス) により流速 50 cc/min で 30 分間バブリングすることによって酸素を脱気した。

続いて、図 2 に示すように、反応容器 1 (作用極)、参照極 4 及び対極 6 を、いずれもポテンショスタットに接続し、電気化学装置 100 の作用極 (反応容器 1) に対し電位範囲 $0.05 \sim 1.20 \text{ V (vs. RHE)}$ を 800 サイクル 、掃引速度 100 mV/s 、かつ三角波の波形で電位を付与し、パラジウム微粒子表面とカーボン担体表面を十分クリーニングした。

10

【0052】

1-2. 銅被覆工程 (Cu-UPD)

引き続き図 2 に示す電気化学装置 100 を使用し、反応容器 1 中の第 1 の分散液を窒素でバブリングしながら、硫酸銅 5 水和物 30 g を 0.05 M 硫酸 100 mL に溶解させた銅含有溶液を反応容器 1 に加えて第 2 の分散液を調製した。作用極 (反応容器 1) の電位を 0.40 V (vs. RHE) に固定することにより、第 2 の分散液中で当該電位をパラジウム含有微粒子に付与し、銅をパラジウム微粒子上に析出させた。

【0053】

1-3. 白金被覆工程

20

0.40 V (vs. RHE) に電位を保持したまま、反応容器 1 内に K_2PtCl_4 2.4 g とクエン酸 1 水和物 9 g を 0.05 M 硫酸 200 mL に溶解させた白金含有溶液を、約 80 分かけて加え、得られた懸濁液を 3 時間攪拌し、銅を白金に置換した。このとき、懸濁液の温度を 10°C 以下に冷却した。

【0054】

1-4. 後処理

懸濁液を濾過し、カーボン担持触媒を回収、洗浄、及び乾燥した後、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎することにより、実施例 1 のカーボン担持触媒を製造した。

【0055】

[比較例 1]

30

白金被覆工程において電位の制御を止めたこと以外は、実施例 1 と同様に、比較例 1 のカーボン担持触媒を製造した。

【0056】

2. カーボン担持触媒の触媒活性評価

実施例 1 及び比較例 1 のカーボン担持触媒、並びに白金担持カーボン (以下、参考例 1 の触媒と称する場合がある。) について、回転電極ディスク法 (RDE 法) により、各触媒の 0.05 M 硫酸中における酸素還元電流の経時変化を調べた。測定条件及び評価方法の詳細は以下の通りである。

電解液: $0.05 \text{ M } H_2SO_4 \text{ aq.}$

RDE の回転速度: $1,600 \text{ rpm}$

40

電流値: 0.9 V (vs. RHE) での電流値を規格化した。

【0057】

図 4 は、実施例 1、比較例 1、及び参考例 1 の各触媒の 0.05 M 硫酸中における酸素還元電流の経時変化を示すグラフである。図 4 は、最大電流値により規格化した後の電流値を縦軸に、時間の対数 ($\log(t)$) を横軸に、それぞれとったグラフである。また、図 5 は、実施例 1、比較例 1、及び参考例 1 について硫酸による失活速度係数を比較した棒グラフである。ここで、失活速度係数とは、図 4 に示すグラフにおける $4 \sim 10$ 秒の間の傾きをいう。図 4 において、電流値 i 、時間 t 、及び失活速度係数 a の関係は、下記式 (1) に示す通りである。

$$i = a \log(t) + c \quad \text{式 (1)}$$

50

(上記式(1)中、 c は切片である。)

【0058】

図4から分かる通り、酸素還元電流が低下する速度は、比較例1が最も早く、実施例1が2番目に早く、参考例1が最も遅い。また、図5から分かる通り、比較例1の失活速度係数は -0.141 であるのに対し、実施例1の失活速度係数は -0.115 である。参考例1の失活速度係数が -0.093 であるから、参考例1の失活速度係数を1とした場合、比較例1の失活速度係数が 1.52 となるのに対し、実施例1の失活速度係数は 1.24 である。

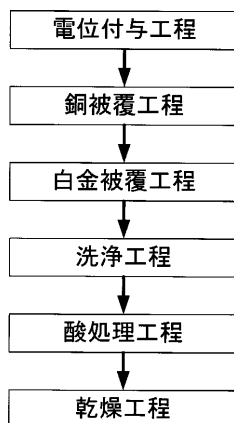
したがって、参考例1の失活速度係数を1とした場合、実施例1は比較例1よりも失活速度係数が 18% も減少している。このように、白金被覆工程において電位が一定となるように電位制御を行うことにより、触媒微粒子表面にパラジウムが露出することがなく、その結果、硫酸イオンによる触媒の失活が起こりにくくなったことが実証された。

【符号の説明】

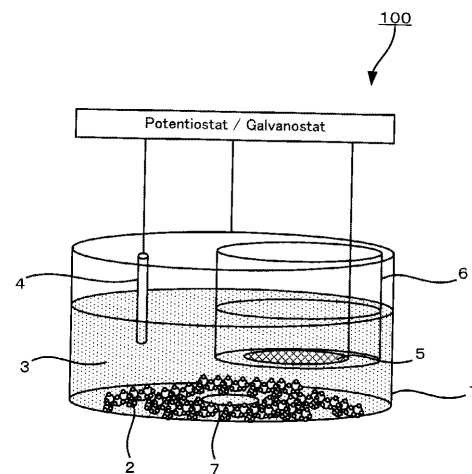
【0059】

- 1 反応容器
- 2 カーボン担持パラジウム (Pd/C)
- 3 酸性溶液
- 4 参照極
- 5 対極
- 6 対極用コンパートメント
- 7 攪拌子 (スターラーバー)
- 21 銅原子又は銅イオン
- 22 白金原子
- 100 電気化学装置

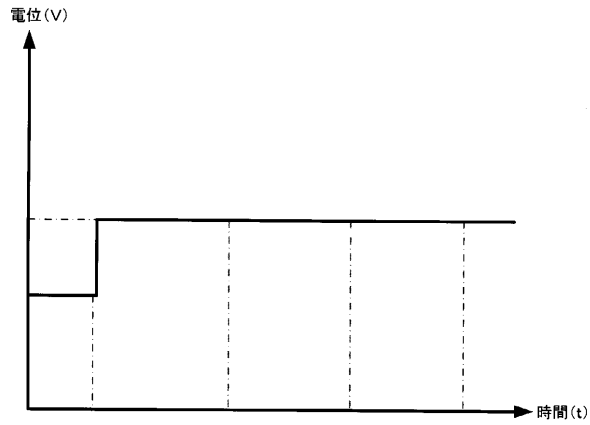
【図1】



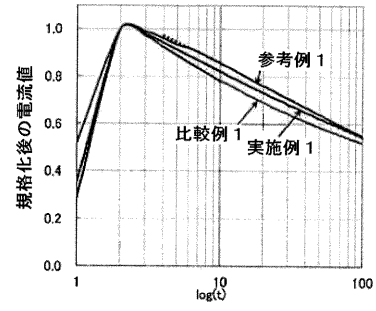
【図2】



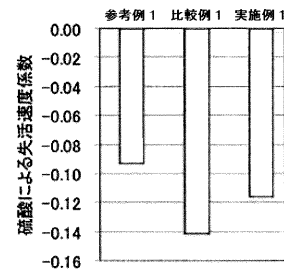
【図 3】



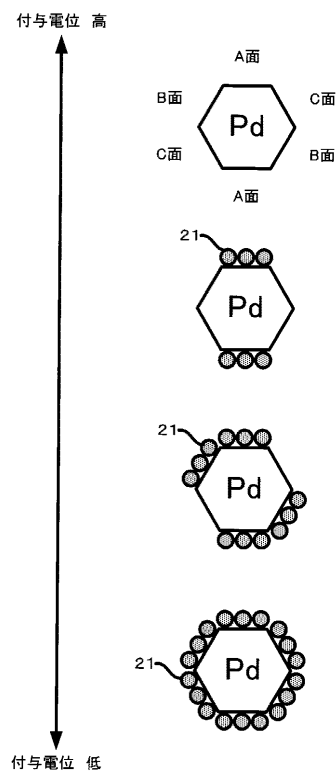
【図 4】



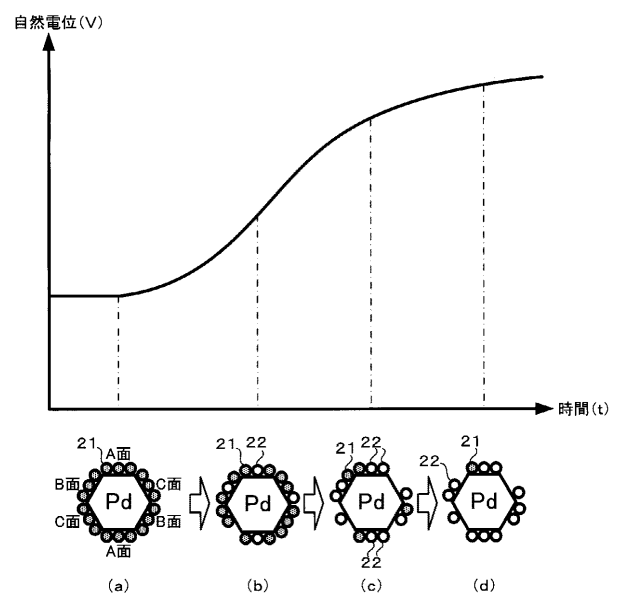
【図 5】



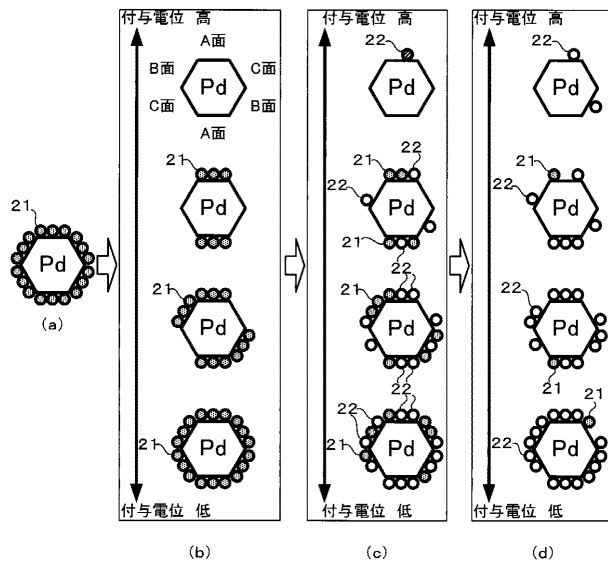
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 0 1 J 37/02 (2006.01) B 0 1 J 37/02 3 0 1 N

(72)発明者 金子 桂一

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) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BA42C BC31C BC72A BC72B BC75A
BC75B CC31 DA05 EB19 EE01 FA01 FB04 FB21 FB27 FB57
FB58 FC04 FC10
5H018 AS01 BB07 BB12 BB17 EE02 EE03 EE05 HH06