

(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2017-170404

(P2017-170404A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/89 (2006.01)</b>	BO1J 23/89 M	4G169
<b>BO1J 37/04 (2006.01)</b>	BO1J 37/04 1O2	5H018
<b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>	BO1J 37/02 1O1D	5H026
<b>HO1M 4/88 (2006.01)</b>	HO1M 4/88 K	5H126
<b>HO1M 4/90 (2006.01)</b>	HO1M 4/90 M	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-62145 (P2016-62145)  
 (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016.3.25)

(71) 出願人 000003997  
 日産自動車株式会社  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
 (74) 代理人 110000671  
 八田国際特許業務法人  
 (72) 発明者 古谷 佳久  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内  
 (72) 発明者 在原 一樹  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内  
 (72) 発明者 大間 敦史  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒粒子の製造方法および電極触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活性を向上できる電極触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を導電性担体に担持して、触媒前駆粒子を製造し；前記触媒前駆粒子を、40 未満の温度の酸溶液で処理することを有する、電極触媒の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を製造し；  
前記合金粒子を、40 未満の温度の酸溶液で処理することを有する、触媒粒子の製造方法。

## 【請求項 2】

前記合金粒子を、1 時間を超えて 24 時間未満の間、酸溶液で処理する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記合金粒子の白金に対する非白金金属原子の割合（原子比）が、1.0 以下である、請求項 1 または 2 に記載の方法。 10

## 【請求項 4】

前記合金粒子の平均粒子径が 7 nm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記酸溶液の酸濃度が 0.1 モル/L 以上 7 モル/L 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記酸溶液の酸が硝酸である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記非白金金属原子が遷移金属原子である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

## 【請求項 8】

前記遷移金属原子が、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）および銅（Cu）からなる群より選択される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記合金粒子を酸溶液で処理した後、洗浄して酸を除去する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を導電性担体に担持して、触媒前駆粒子を製造し； 30

前記触媒前駆粒子を、40 未満の温度の酸溶液で処理することを有する、電極触媒の製造方法。

## 【請求項 11】

前記触媒前駆粒子を、1 時間を超えて 24 時間未満の間、酸溶液で処理する、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記触媒前駆粒子の非白金金属原子に対する白金の割合（原子比）が、1.0 以下である、請求項 10 または 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記合金粒子の平均粒子径が 7 nm 以下である、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

## 【請求項 14】

前記酸溶液の酸濃度が 0.1 モル/L 以上 7 モル/L 以下である、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記酸溶液の酸が硝酸である、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記非白金金属原子が遷移金属原子である、請求項 10 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。 50

## 【請求項 17】

前記遷移金属原子が、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe) および銅 (Cu) からなる群より選択される、請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

前記触媒前駆粒子を酸溶液で処理した後、洗浄して酸を除去する、請求項 10 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、触媒粒子の製造方法および電極触媒の製造方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、エネルギー・環境問題を背景とした社会的要求や動向と呼応して、常温でも作動して高出力密度が得られる燃料電池が電気自動車用電源、定置型電源として注目されている。燃料電池は、電極反応による生成物が原理的に水であり、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムである。特に、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、比較的低温で作動することから、電気自動車用電源として期待されている。固体高分子形燃料電池の構成は、一般的には、電解質膜 - 電極接合体 (MEA) を、セパレータで挟持した構造となっている。電解質膜 - 電極接合体は、高分子電解質膜が一对の電極触媒層およびガス拡散性の電極 (ガス拡散層; GDL) により挟持されてなるものである。

20

## 【0003】

上記したような電解質膜 - 電極接合体を有する固体高分子形燃料電池では、固体高分子電解質膜を挟持する両電極 (カソードおよびアノード) において、その極性に依りて以下に記す反応式で示される電極反応を進行させ、電気エネルギーを得ている。まず、アノード (負極) 側に供給された燃料ガスに含まれる水素は、触媒成分により酸化され、プロトンおよび電子となる ( $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ ; 反応 1)。次に、生成したプロトンは、電極触媒層に含まれる固体高分子電解質、さらに電極触媒層と接触している固体高分子電解質膜を通り、カソード (正極) 側電極触媒層に達する。また、アノード側電極触媒層で生成した電子は、電極触媒層を構成している導電性担体、さらに電極触媒層の固体高分子電解質膜と異なる側に接触しているガス拡散層、セパレータおよび外部回路を通してカソード側電極触媒層に達する。そして、カソード側電極触媒層に達したプロトンおよび電子はカソード側に供給されている酸化剤ガスに含まれる酸素と反応し水を生成する ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ; 反応 2)。燃料電池では、上述した電気化学的反応を通して、電気を外部に取り出すことが可能となる。

30

## 【0004】

ここで、発電性能を向上させるためには、電極触媒層の電極触媒 (触媒粒子) の活性および耐久性 (耐久試験後の活性) の向上が重要な鍵となる。従来、活性および耐久性向上の観点から、白金を電極触媒の触媒成分として使用する必要があった。しかしながら、白金は、非常に高価であり、資源的にも稀少な金属であるため、活性や耐久性は維持しつつ、触媒粒子に占める白金含有量を低減した白金合金系触媒の開発が求められている。

40

## 【0005】

例えば、特許文献 1 では、Pt-Co-Mn 合金粒子を炭素担体に担持した後、酸化性溶液に接触させて、粒子表面の Co 及び Mn を溶出させることにより触媒を製造する方法が報告されている。特許文献 1 には、上記にて得られた触媒は、初期活性および耐久性に優れる、と記載される。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2014 - 7050 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 246160 号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の触媒は、依然として活性および耐久性が十分であるとはいえない。

## 【0008】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、活性を向上できる触媒粒子および電極触媒の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

本発明の他の目的は、耐久性を向上できる触媒粒子および電極触媒の製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、非白金金属の溶出時の酸処理温度を適切に調節することによって、上記課題を解決できることを見出した。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、粒子内部には非白金金属原子が存在しかつ表層部には白金が優先的に存在する。このため、本発明の方法によって製造される触媒粒子および電極触媒は、活性（特に質量比活性）を向上できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る固体高分子形燃料電池の基本構成を示す概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本発明の第一の態様によると、触媒粒子の製造方法は、下記工程(1)および(2)を有する：

白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を製造し(工程(1))；さらに前記合金粒子を、40未満の温度の酸溶液で処理する(工程(2))。本発明の方法により製造される触媒粒子は、優れた活性(特に質量比活性)を発揮できる。また、本発明の方法に製造される触媒粒子は、この活性(特に質量比活性)を長期間維持できる(耐久性に優れる)。

## 【0014】

本発明の第二の態様によると、電極触媒の製造方法は、下記工程(1')および(2')を有する：

白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を導電性担体に担持して、触媒前駆粒子を製造し(工程(1'))；さらに前記触媒前駆粒子を、40未満の温度の酸溶液で処理する(工程(2'))。本発明の方法により製造される電極触媒は、優れた活性(特に質量比活性)を発揮できる。また、本発明の方法に製造される電極触媒は、この活性(特に質量比活性)を長期間維持できる(耐久性に優れる)。

## 【0015】

従来は、表面に存在する非白金金属成分を除去するため、高温で酸処理が行われていた。例えば、特許文献1では、Pt-Co-Mn3元系触媒粒子から非白金金属成分であるコバルト及びマンガン溶出するために、触媒を40~90の酸化性溶液で1~10時間処理することが記載される(段落「0031」)。また、特許文献1の実施例では、80の硫酸水溶液で2時間触媒を処理している(段落「0044」)。しかしながら、このようにして得られた触媒は、活性および耐久性に劣る(下記比較例2参照)。

10

20

30

40

50

## 【0016】

近年、特に家庭用や移動体駆動用の電源などより高性能が求められる燃料電池用途では、発電効率の目標に上限はなく、さらなる発電効率（発電性能）の向上が求められている。上記を考慮して、本発明者らは、より高性能の電池を得るべく鋭意検討を行った。その結果、40 未満の比較的低い温度の酸溶液で触媒粒子を処理することによって、活性および耐久性を向上できることを見出した。上記効果を奏する詳細なメカニズムは依然として不明であるが、以下のように考えられる。なお、以下のメカニズムは推測であり、本発明の技術的範囲を制限するものではない。非白金金属の活性化エネルギーは、通常、白金に比して高い。例えば、コバルト（Co）の溶出速度の活性化エネルギーは60～70 kJ/mol であるのに対して、白金（Pt）の表面拡散の活性化エネルギーは30 kJ/mol 程度である。このため、白金原子と非白金金属との合金粒子では、非白金金属は高温で白金に比して速く溶出する。特許文献1によるように、高温（80 ）の酸溶液（酸化性溶液）で処理すると、非白金金属成分は表面（シェル部分）に存在する部分のみならず内部（コア部）に存在する部分も除去されてしまい、触媒粒子に存在する非白金金属量が少なくなる。このような非白金金属量の過剰な溶出が触媒活性の低下を引き起こす。また、40 以上の温度では非白金金属成分の溶出速度が白金の表面拡散速度より大きい。このため、白金によるスキン層（シェル部）が形成される前に白金原子間に存在する非白金金属が溶出して、スキン層および触媒粒子コア中に空孔を形成する。ゆえに、得られる触媒粒子は多孔質な構造となり、均質で密なスキン層（シェル）が形成できない。このため、触媒が、酸性条件下、例えば、強酸性の電解質（例えば、PEFC）に接触し、燃料電池を運転した際に、多孔質な部分から非白金金属が溶出して、耐久性の低下を引き起こす。これに対して、本発明の方法は、白金原子と非白金金属との合金粒子を40 未満の低温の酸溶液で処理することを特徴とする。低温で酸処理（非白金金属の溶出）を行うため、非白金金属はゆるやかに溶出し、白金の表面拡散が非白金金属の溶出に対して優先的に進行する。このため、非白金金属成分が表層部からは溶出するが内部から溶出する前に白金によるスキン層（シェル）が均一にかつ密に形成される。ゆえに、得られる触媒粒子は、内部（コア部）には十分量の非白金金属原子が存在するため、高い活性を発揮できる（活性を向上できる）。また、触媒粒子は、白金の表面拡散により均一にかつ密な白金のスキン層（シェル）を有するため、優れた耐久性を有する（耐久性を向上できる）。なお、上記効果は、酸溶液による処理（浸漬）時間が1時間を超えて24時間未満である場合に、より有効に達成できる。

10

20

30

## 【0017】

したがって、本発明の方法によって製造される触媒粒子および電極触媒は、活性（特に質量比活性）を向上できる。また、本発明の方法によって製造される触媒粒子および電極触媒は、耐久性を向上できる。加えて、本発明の方法によって製造される電極触媒では、合金粒子は凝集せずに担体上に単分散できる。このため、本発明に係る触媒粒子および電極触媒は、家庭用や移動体駆動用の電源などより高性能が求められる燃料電池用途により好適に適用できる。すなわち、本発明の方法によって製造される電極触媒を触媒層に有する膜電極接合体および燃料電池は、発電性能および耐久性に優れる。

40

## 【0018】

以下、本発明の電極触媒の製造方法の一実施形態を詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態のみには制限されない。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、XおよびYを含み、「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25 ）/相対湿度40～50%RHの条件で行う。

## 【0019】

[触媒粒子/電極触媒の製造方法]

本発明の触媒粒子の製造方法は、下記工程：

- (1) 白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を製造し（工程（1））；さらに
  - (2) 前記合金粒子を、40 未満の温度の酸溶液で処理する（工程（2））、
- ことを有する。

50

## 【0020】

また、本発明の電極触媒の製造方法は、下記工程：

- (1') 白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を導電性担体に担持して、触媒前駆粒子を製造し(工程(1'))；さらに  
(2') 前記触媒前駆粒子を、40 未満の温度の酸溶液で処理する(工程(2'))、  
ことを有する。

## 【0021】

なお、上記触媒粒子の製造方法および電極触媒の製造方法は、それぞれ、白金原子と非白金金属原子との触媒粒子を製造する方法、および当該触媒粒子を導電性担体に担持した電極触媒を製造する方法である。このため、上記工程(2)および(2')は、酸処理を行う対象が合金粒子(工程(2))および合金粒子が導電性担体に担持してなる触媒前駆粒子(工程(2'))である以外は同様の操作である。このため、以下では、工程(1)および工程(1')を説明した後、工程(2)及び(2')を一括して説明する。また、以下では、「酸溶液による処理」を単に「酸処理」とも称する。また、酸処理を行う対象が合金粒子(工程(2))および当該合金粒子が導電性担体に担持してなる触媒前駆粒子(工程(2'))を、一括して、「触媒前駆粒子等」とも称する。

10

## 【0022】

(工程(1))

本工程では、白金原子と非白金金属原子との合金からなる粒子(合金粒子)を製造する。

20

## 【0023】

ここで、合金粒子の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を同様にしてまたは適宜修飾して適用できる。具体的には、機械的方法、化学的方法およびアトマイズ法などが使用できる。このうち、機械的方法としては、例えば、物理的な応力により白金原子と非白金金属原子との合金塊を粉碎して合金粒子を得る方法、白金粉末及び非白金金属粉末の混合物にボールミルなどにより機械的エネルギーを与え、粉末同士の圧着・粉碎を繰り返して合金粒子を製造するメカニカルアロイイング法などがある。化学的方法としては、例えば、電気分解等の化学反応により合金粒子を製造する方法などがある。アトマイズ法としては、例えば気体や液体等の高圧噴霧媒体の運動エネルギーやディスクの高速回転による遠心力によって熔融金属を飛散させ、液滴を凝固させて合金粒子を製造する方法などがある。なお、合金粒子の製造条件は、特に制限されず、下記に詳述されるような所望の組成、大きさ(平均粒子径)などに応じて適宜選択できる。

30

## 【0024】

合金粒子を構成する非白金金属(非白金金属原子)は、特に制限されないが、触媒活性などの観点から、遷移金属原子であることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態によると、非白金金属原子が遷移金属原子である。ここで、遷移金属原子とは、第3族元素から第12族元素を指し、遷移金属原子の種類もまた、特に制限されない。触媒活性などの観点から、遷移金属原子は、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)およびジルコニウム(Zr)からなる群より選択されることが好ましい。より好ましくは、遷移金属原子は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)および銅(Cu)からなる群より選択される。中でも、コバルト(Co)であることが好ましい。上記遷移金属原子は、白金(Pt)と金属間化合物を形成しやすいため、白金の使用量を低減しつつも、触媒活性、特に質量比活性(単位質量当たりの活性)や耐久性(耐久試験後の活性)をより向上できる。また、上記遷移金属原子と白金との合金は、より高い面積比活性(単位面積当たりの活性)を達成できる。なお、上記遷移金属原子は、単独で白金と合金化されても、あるいは2種以上が白金と合金化されても、いずれでもよい。

40

## 【0025】

白金と非白金金属との合金粒子の組成は、特に制限されない。触媒活性(特に質量比活性)の向上効果、コストの低減などの観点から、合金粒子の白金に対する非白金金属原子

50

の割合（原子比）が、1.0以下であることが好ましく、1.0～0.3であることがより好ましく、0.6～0.4であることが特に好ましい。このような組成であれば、次の工程（2）後に得られる触媒粒子は、より好適な組成を有するよう制御されて、質量比活性及び耐久性をより向上できる。なお、合金粒子ならびに下記に記載の触媒前駆粒子および触媒粒子の組成（粒子中の各金属原子の含有量）は、誘導結合プラズマ発光分析（ICP atomic emission spectrometry）や誘導結合プラズマ質量分析（ICP mass spectrometry）、蛍光X線分析（XRF）等の、従来公知の方法によって決定できる。本明細書では、合金粒子ならびに下記に記載の触媒前駆粒子および触媒粒子の組成（粒子中の各金属原子の含有量）は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）によって測定された値を採用する。

10

## 【0026】

合金粒子の大きさは、特に制限されない。例えば、合金粒子の平均粒子径は、好ましくは7nm以下、より好ましくは2～7nm、特に好ましくは3～5nmである。このような粒子径であれば、下記工程（2）後の触媒粒子の組成をより適切に制御できる。また、下記工程（2）後の触媒粒子を導電性担体上に高分散できる。ゆえに、得られる触媒粒子の質量比活性及び耐久性をより向上できる。なお、合金粒子ならびに下記に記載の触媒前駆粒子および触媒粒子の平均粒子径（nm）は、以下のようにして測定される値である。まず、n個の粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、各粒子の投影面積よりその面積が真円であった場合の粒子径（等価円直径）を逆算して、各粒子の粒子径（d（nm））を測定する。このようにして得られた粒子の粒子径（d（nm））を用いて、下記式（A）によって、粒子の平均粒子径（nm）を算出する。なお、粒子の測定数（n）は、特に制限されないが、統計学的に有意差のない数であることが好ましく、少なくとも300個である。

20

## 【0027】

## 【数1】

式(A):

$$\text{粒子の平均粒子径(nm)} = \frac{\sum d}{n}$$

## 【0028】

(工程(1'))

本工程では、白金原子と非白金金属原子との合金からなる粒子（合金粒子）を導電性担体に担持して、触媒前駆粒子を製造する。

30

## 【0029】

ここで、白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子を導電性担体に担持する方法は、特に制限されない。例えば、白金前駆体由来の白金イオン及び非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを順次導電性担体上に担持してもよい（工程(a-1)）。または、白金前駆体および非白金金属前駆体を含む混合液を調製し、この混合液に還元剤を添加し、白金前駆体由来の白金イオン及び非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを同時に導電性担体上で還元、担持してもよい（工程(a-2)）。このうち、上記工程(a-2)は、国際公開第2015/020079号の[触媒粒子/触媒（電極触媒）の製造方法]の（工程(1)）および（工程(2)）ならびに必要であれば（工程(3)）に記載されるのと同様の方法が採用できる。

40

## 【0030】

以下、上記工程(a-1)について説明する。

## 【0031】

ここで、白金前駆体由来の白金イオン及び非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを順次導電性担体上に担持させる方法は特に制限されない。好ましい形態では、下記の方法がある。すなわち、白金前駆体を溶媒に添加して、白金前駆体含有液を調製する。この白金前駆体含有液に導電性担体および還元剤を添加し、白金前駆体由来の白金イオンを導電

50

性担体上で還元、担持して、白金担持前駆粒子を含む液を得る。この白金担持前駆粒子を含む液に、非白金金属前駆体および還元剤を添加して、非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを導電性担体上で還元、担持して、触媒前駆粒子を含む液を得る。この触媒前駆粒子を加熱して合金化処理して、触媒前駆粒子を製造する。

【0032】

以下、上記方法を詳述する。なお、本発明は、下記方法に限定されない。

【0033】

まず、白金前駆体を溶媒に添加して、白金前駆体含有液を調製する。ここで、白金前駆体としては、特に制限されないが、白金塩および白金錯体を使用できる。より具体的には、塩化白金酸（典型的にはその六水和物； $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ）、ジニトロジアンミン白金等の硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、アミン、テトラアンミン白金およびヘキサアンミン白金等のアンミン塩、炭酸塩、重炭酸塩、塩化白金等のハロゲン化物、亜硝酸塩、シュウ酸などの無機塩類、ギ酸塩などのカルボン酸塩ならびに水酸化物、アルコキサイドなどを使用することができる。なお、上記白金前駆体は、1種を単独で使用してもあるいは2種以上の混合物として使用されてもよい。

【0034】

上記白金前駆体含有液の調製に使用される溶媒は、特に制限されず、使用される白金前駆体の種類によって適宜選択される。なお、上記白金前駆体含有液の形態は特に制限されず、溶液、分散液および懸濁液を包含する。均一に混合できるという観点から、白金前駆体含有液は溶液の形態であることが好ましい。具体的には、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の有機溶媒、酸、アルカリなどが挙げられる。これらのうち、白金前駆体を十分に溶解する（白金を効率よくイオン化する）という観点から、水が好ましく、純水または超純水を用いることが特に好ましい。上記溶媒は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0035】

白金前駆体含有液における白金前駆体の濃度は、特に制限されないが、金属換算で0.1～50重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～45重量%である。

【0036】

次に、上記白金前駆体含有液に導電性担体および還元剤を添加し、白金前駆体由来の白金イオンを導電性担体上で還元、担持して、白金担持前駆粒子を製造する。ここで、導電性担体および還元剤の白金前駆体含有液への添加順序は特に制限されないが、白金粒子の導電性担体上への分散のしやすさなどを考慮すると、導電性担体をまず白金前駆体含有液に添加した後、還元剤を添加することが好ましい。

【0037】

導電性担体は、合金粒子（触媒粒子）を担持するための担体、および触媒粒子と他の部材との間での電子の授受に關与する電子伝導パスとして機能する。導電性担体としては、触媒粒子を所望の分散状態で担持させるための比表面積を有し、集電体として十分な電子導電性を有しているものであればよく、主成分がカーボンであるのが好ましい。なお、「主成分がカーボンである」とは、主成分として炭素原子を含むことをいい、炭素原子のみからなる、実質的に炭素原子からなる、の双方を含む概念である。場合によっては、燃料電池の特性を向上させるために、炭素原子以外の元素が含まれていてもよい。なお、実質的に炭素原子からなるとは、2～3重量%程度以下の不純物の混入が許容されることを意味する。

【0038】

導電性担体としては、具体的には、アセチレンブラック、チャンネルブラック、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック（例えば、バルカン）、ランプブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック；ブラックパール；黒鉛化アセチレンブラック；黒鉛化チャンネルブラック；黒鉛化オイルファーネスブラック；黒鉛化ガスファーネスブラック；黒鉛化ランプブラック；黒鉛化サーマルブラック；黒鉛化ケッチェンブラック；黒鉛化ブラックパール；カーボンナノチューブ；カ

10

20

30

40

50

ーボンナノファイバー；カーボンナノホーン；カーボンフィブリル；活性炭；コークス；天然黒鉛；人造黒鉛などを挙げることができる。また、導電性担体として、ナノサイズの帯状グラフェンが3次元状に規則的に連結した構造を有するゼオライト鑄型炭素（ZTC）も挙げることができる。

#### 【0039】

導電性担体のBET比表面積は、触媒粒子を高分散担持させるのに十分な比表面積であればよいが、好ましくは $10 \sim 5000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 担体、より好ましくは $50 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 担体とするのがよい。このようなBET比表面積であれば、導電性担体に十分な触媒粒子を担持（高分散）して、十分な発電性能を達成できる。なお、担体の「BET比表面積（ $\text{m}^2 / \text{g}$ 担体）」は、窒素吸着法により測定される。

10

#### 【0040】

また、導電性担体の大きさは、特に限定されないが、担持の容易さ、触媒利用率、電極触媒層の厚みを適切な範囲で制御するなどの観点からは、平均粒子径が $5 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度とするのがよい。なお、「担体の平均粒子径」は、X線回折（XRD）における担体粒子の回折ピークの半値幅より求められる結晶子径や、透過型電子顕微鏡（TEM）により調べられる担体の粒子径の平均値として測定されうる。本明細書では、「担体の平均粒子径」は、統計上有意な数（例えば、少なくとも200個、好ましくは少なくとも300個）のサンプルについて透過型電子顕微鏡像より調べられる担体粒子の粒子径の平均値である。ここで、「粒子径」とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味するものとする。

20

#### 【0041】

導電性担体の白金前駆体含有液への添加量は、特に制限されないが、白金の担持濃度（担持量）が、担体の全量に対して、 $2 \sim 70$ 重量%となるような調節することが好ましい。担持濃度をこのような範囲にすることで、触媒粒子同士の凝集が抑制され、また、電極触媒層の厚さの増加を抑制できるため好ましい。より好ましくは $5 \sim 60$ 重量%、さらにより好ましくは $10 \sim 50$ 重量%以下である。なお、触媒成分の担持量は、誘導結合プラズマ発光分析（ICP atomic emission spectrometry）や誘導結合プラズマ質量分析（ICP mass spectrometry）、蛍光X線分析（XRF）等の、従来公知の方法によって調べることができる。

#### 【0042】

導電性担体を添加した後、攪拌してもよい。これにより、白金前駆体および導電性担体を均一に混合するため、白金粒子を導電性担体上に均一分散可能である。なお、導電性担体は、導電性担体のみを添加してもよいし、懸濁液の形態で添加してもよい。ここで、攪拌条件は、特に均一に混合できる条件であれば特に制限されない。例えば、スターラーやホモジナイザなどの適当な攪拌機を用いる、あるいは、超音波分散装置など超音波を印加することによって、均一分散混合できる。また、攪拌温度は、好ましくは $0 \sim 50$ 、より好ましくは $5 \sim 40$  である。また、攪拌時間としては分散が十分に行われるように適宜設定すればよく、通常、 $1 \sim 60$ 分であり、好ましくは $5 \sim 40$ 分である。

30

#### 【0043】

また、還元剤としては、特に制限されず、従来と同様の還元剤が使用できる。例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、ギ酸、ギ酸ナトリウムやギ酸カリウムなどのギ酸塩、ホルムアルデヒド、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸三ナトリウムなどのクエン酸塩、水素化ホウ素ナトリウム（ $\text{NaBH}_4$ ）およびヒドラジン（ $\text{N}_2\text{H}_4$ ）などが使用できる。これらは水和物の形態になっていてもよい。また、2種類以上を混合して使用してもよい。

40

#### 【0044】

還元剤の添加形態は特に制限されず、そのまま白金前駆体含有液に添加されても、または予め溶媒に溶解した還元剤溶液の形態で、白金前駆体含有液に添加されてもよい。溶液の形態であると、容易に均一に混合できるため、好ましい。ここで、溶媒としては、還元剤を溶解できるものであれば特に制限されず、還元剤の種類によって適宜選択される。具

50

体的には、上記白金前駆体含有液の調製に使用される溶媒と同様の溶媒が使用できる。ただし、還元剤溶液に使用される溶媒と、混合液の調製に使用される溶媒とは同じである必要はないが、均一な混合性など考慮すると、同じであることが好ましい。

【0045】

還元剤の添加量としては、白金イオンを還元させるのに十分な量であれば特に制限されない。具体的には、還元剤の添加量は、白金イオン 1モル（金属換算）に対して、好ましくは5～90モルである。このような量であれば、白金イオンを十分還元できる。なお、2種以上の還元剤を用いる場合には、これらの合計の添加量が上記範囲であることが好ましい。

【0046】

還元剤を添加した後、攪拌してもよい。これにより、白金前駆体および還元剤を均一に混合するため、均一な還元反応が可能になる。ここで、攪拌条件は、特に均一に混合できる条件であれば特に制限されない。例えば、スターラーやホモジナイザなどの適当な攪拌機を用いる、あるいは、超音波分散装置など超音波を印加することによって、均一に分散混合できる。また、攪拌温度は、好ましくは0～50、より好ましくは5～40である。また、攪拌時間としては分散が十分に行われるように適宜設定すればよく、通常、1～60分であり、好ましくは5～40分である。

【0047】

白金前駆体含有液に導電性担体および還元剤を添加した後、白金前駆体由来の白金イオンを導電性担体上で還元、担持して、白金担持前駆粒子を含む液を得る。

【0048】

白金前駆体の還元反応条件は、白金前駆体由来の白金イオンを十分導電性担体上に還元、担持できる条件であれば特に制限されない。例えば、還元反応温度は、白金前駆体含有液、導電性担体および還元剤の混合物の沸点付近（混合物の沸点±10、より好ましくは混合物の沸点±5）であることが好ましい。なお、上記混合物の沸点は、混合物中に含まれる溶媒の沸点であり、溶媒が2種以上含まれる場合にはこれらの溶媒混合物の沸点である。または、還元反応温度は、好ましくは40～150、より好ましくは50～100である。また、還元反応時間は、白金前駆体および還元剤を均一に混合できる時間であれば特に制限されないが、好ましくは0.5～24時間、より好ましくは1～8時間である。このような条件であれば、白金を導電性担体により高分散・担持できる。

【0049】

上記還元反応により、白金前駆体由来の白金イオンが導電性担体上に還元、担持され、白金担持前駆粒子を含む液（白金担持前駆粒子含有液）が得られる。ここで、必要であれば、白金担持前駆粒子を上記白金担持前駆粒子含有液から単離してもよい。ここで、単離方法は、特に制限されず、白金担持前駆粒子を濾過、乾燥すればよい。なお、必要であれば、白金担持前駆粒子を濾過した後に、洗浄（例えば、水洗）を行ってもよい。また、上記濾過ならびに必要であれば洗浄工程は、繰り返し行ってもよい。また、濾過または洗浄後、白金担持前駆粒子を乾燥してもよい。ここで、白金担持前駆粒子の乾燥は、空気中に行ってもよく、また減圧下で行ってもよい。また、乾燥温度は特に限定されないが、例えば、10～100、好ましくは室温（25）～80程度の範囲で行うことができる。また、乾燥時間もまた、特に限定されないが、例えば、1～60時間、好ましくは5～50時間程度の範囲で行うことができる。

【0050】

次に、上記白金担持前駆粒子を含む液に、非白金金属前駆体および還元剤を添加して、非白金金属前駆体含有液を調製する。ここで、白金担持前駆粒子を含む液は、白金担持前駆粒子を含むものであればよく、上記還元反応後の液（白金担持前駆粒子含有液）であってもよい。または、上記したように、この白金担持前駆粒子含有液から白金担持前駆粒子を単離した後、白金担持前駆粒子を別途溶媒に分散することによって調製した白金担持前駆粒子を含む液を使用してもよい。後者の場合に使用できる溶媒は、特に制限されないが、使用される非白金金属前駆体が溶解できるものが好ましい。このため、好ましい溶媒は

10

20

30

40

50

、使用される非白金金属前駆体の種類によって適宜選択されうる。具体的には、上記白金前駆体含有液で例示したのと同様の溶媒を使用できる。これらのうち、非白金金属前駆体を十分に溶解する（非白金金属を効率よくイオン化する）という観点から、水が好ましく、純水または超純水を用いることが特に好ましい。上記溶媒は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。なお、白金担持前駆粒子含有液及び白金前駆体含有液の調製に使用される溶媒は、それぞれ、同じであってもまたは異なってもよい。

#### 【0051】

また、非白金金属前駆体および還元剤の白金担持前駆粒子を含む液への添加順序は特に制限されないが、非白金金属粒子の導電性担体上への分散のしやすさおよび白金との合金化しやすさなどを考慮すると、非白金金属前駆体をまず白金担持前駆粒子含有液に添加した後、還元剤を添加することが好ましい。

10

#### 【0052】

非白金金属前駆体としては、特に制限されないが、非白金金属塩および非白金金属錯体を使用できる。より具体的には、非白金金属の、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、アミン、炭酸塩、重炭酸塩、臭化物および塩化物などのハロゲン化物、亜硝酸塩、シュウ酸などの無機塩類、ギ酸塩などのカルボン酸塩ならびに水酸化物、アルコキサイド、酸化物などを用いることができる。つまり、非白金金属が、純水などの溶媒中で金属イオンになれる化合物が好ましく挙げられる。これらのうち、非白金金属の塩としては、ハロゲン化物（特に塩化物）、硫酸塩、硝酸塩がより好ましい。なお、上記非白金金属前駆体は、1種を単独で使用してもあるいは2種以上の混合物として使用されてもよい。また、非白金金属前駆体は、水和物の形態であってもよい。

20

#### 【0053】

非白金金属（非白金金属原子）は、特に制限されないが、触媒活性などの観点から、遷移金属原子であることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態によると、非白金金属原子が遷移金属原子である。ここで、遷移金属原子とは、第3族元素から第12族元素を指し、遷移金属原子の種類もまた、特に制限されない。触媒活性などの観点から、遷移金属原子は、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）およびジルコニウム（Zr）からなる群より選択されることが好ましい。より好ましくは、遷移金属原子は、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）および銅（Cu）からなる群より選択される。中でも、コバルト（Co）であることが好ましい。上記遷移金属原子は、白金（Pt）と金属間化合物を形成しやすいため、白金の使用量を低減しつつも、触媒活性、特に質量比活性（単位質量当たりの活性）や耐久性（耐久試験後の活性）をより向上できる。また、上記遷移金属原子と白金との合金は、より高い面積比活性（単位面積当たりの活性）を達成できる。なお、上記遷移金属原子は、単独で白金と合金化されても、あるいは2種以上が白金と合金化されても、いずれでもよい。

30

#### 【0054】

非白金金属前駆体含有液における非白金金属前駆体の濃度は、特に制限されないが、金属換算で0.01～10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。または、非白金金属前駆体の濃度は、白金前駆体と非白金金属前駆体との混合比（白金前駆体：非白金金属前駆体の混合比（モル比））が下記に示される触媒（合金）粒子の組成になるような濃度であることが好ましい。このような量であれば、触媒粒子の白金原子と非白金金属原子の割合を適切に制御して、得られる電極触媒の活性（質量比活性）および耐久性をさらに向上できる。なお、最終的に調製される担体上に担持される合金（触媒）粒子の担持濃度は、白金前駆体および非白金金属前駆体の量によって調整される。しかしながら、熱処理前まで同様に調製したとしても、熱処理条件が異なる場合には担持濃度が若干異なる場合がある。

40

#### 【0055】

また、還元剤としては、特に制限されず、上記白金前駆体の還元反応の際に例示したの

50

と同様の還元剤を上記と同様の形態で使用できる。

【0056】

還元剤の添加量としては、非白金金属イオンを還元させるのに十分な量であれば特に制限されない。具体的には、還元剤の添加量は、非白金金属イオン 1モル（金属換算）に対して、好ましくは1モル超50モル以下であり、2～20モルである。このような量であれば、非白金金属イオンを十分還元できる。なお、2種以上の還元剤を用いる場合には、これらの合計の添加量が上記範囲であることが好ましい。

【0057】

白金担持前駆粒子を含む液に非白金金属前駆体および還元剤を添加した後、非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを導電性担体上で還元、担持して、触媒前駆粒子を含む液を得る。

10

【0058】

非白金金属前駆体の還元反応条件は、非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンを十分導電性担体上に還元、担持できる条件であれば特に制限されない。例えば、還元反応温度は、好ましくは10～60、より好ましくは15～40である。また、還元反応時間は、非白金金属前駆体および還元剤を均一に混合できる時間であれば特に制限されないが、好ましくは0.1～12時間、より好ましくは0.5～4時間である。このような条件であれば、非白金金属を導電性担体により高分散・担持できる。また、未還元の白金前駆体や非白金金属前駆体を還元剤でさらに還元できるため、白金及び非白金金属を導電性担体により効率的に高分散・担持できる。なお、上記還元反応は、攪拌しながら行ってもよい。これにより、非白金金属前駆体および還元剤を均一に混合するため、均一な還元反応が可能になる。ここで、攪拌条件は、特に均一に混合できる条件であれば特に制限されない。例えば、スターラーやホモジナイザなどの適当な攪拌機を用いる、あるいは、超音波分散装置など超音波を印加することによって、均一に分散混合できる。

20

【0059】

上記還元反応により、非白金金属前駆体由来の非白金金属イオンが導電性担体上に還元、担持して、触媒前駆粒子（白金/非白金金属担持前駆粒子）を含む液（触媒前駆粒子含有液）が得られる。ここで、必要であれば、触媒前駆粒子を上記触媒前駆粒子含有液から単離してもよい。ここで、単離方法は、特に制限されず、触媒前駆粒子を濾過、乾燥すればよい。なお、必要であれば、触媒前駆粒子を濾過した後に、洗浄（例えば、水洗）を行ってもよい。また、上記濾過ならびに必要であれば洗浄工程は、繰り返し行ってもよい。また、濾過または洗浄後、触媒前駆粒子を乾燥してもよい。ここで、触媒前駆粒子の乾燥は、空気中で行ってもよく、また減圧下で行ってもよい。また、乾燥温度は特に限定されないが、例えば、10～100、好ましくは室温（25）～80程度の範囲で行うことができる。また、乾燥時間もまた、特に限定されないが、例えば、1～60時間、好ましくは5～50時間程度の範囲で行うことができる。

30

【0060】

上記によって得られた触媒前駆粒子を加熱して合金化処理する。これにより、触媒前駆粒子が製造得られる。

【0061】

ここで、加熱（合金化）条件は、白金および非白金金属が十分合金化できる条件であれば特に制限されず、白金や非白金金属の担持量、非白金金属の種類などによって適宜選択すればよい。具体的には、加熱（合金化）温度は、好ましくは200～1500、より好ましくは500～1200である。また、加熱（合金化）時間は、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは1～4時間である。

40

【0062】

また、加熱（合金化）は、いずれの雰囲気中に行ってもよいが、白金や非白金金属への還元をより進行させるために、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。非酸化性雰囲気下としては、不活性ガス雰囲気または還元性ガス雰囲気が挙げられる。ここで、不活性ガスは、特に制限されないが、ヘリウム（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、ク

50

リプトン (Kr)、キセノン (Xe)、及び窒素 (N<sub>2</sub>) などが使用できる。上記不活性ガスは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合ガスの形態で使用されてもよい。また、還元性ガス雰囲気は、還元性ガスが含まれていれば特に制限されず、還元性ガス単独、または還元性ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気のいずれであってもよい。ここで、還元性ガスは、特に制限されないが、水素 (H<sub>2</sub>) ガス、一酸化炭素 (CO) ガスが好ましい。また、不活性ガスに含有される還元性ガスの濃度も、特に制限されないが、不活性ガス中の還元性ガスの含有量が、好ましくは10~100体積%、より好ましくは50~100体積%である。このような濃度であれば、合金 (白金及び非白金金属) の酸化を十分抑制・防止できる。上記のうち、熱処理は、還元性ガス雰囲気で行われることが好ましい。このような条件であれば、触媒前駆粒子は担体上で凝集することなく、質量比活性を向上できる。

10

**【0063】**

また、上記では、含浸法により、触媒前駆粒子を導電性担体に担持したが、上記方法に限定されない。上記方法に加えて、例えば、液相還元担持法、蒸発乾固法、コロイド吸着法、噴霧熱分解法、逆ミセル (マイクロエマルジョン法) などの公知の方法が使用できる。

**【0064】**

このようにして触媒前駆粒子が得られる。触媒前駆粒子は、白金原子と非白金金属原子からなる合金粒子が導電性担体に担持してなる。ここで、触媒前駆粒子の組成は、特に制限されない。触媒活性 (特に質量比活性) の向上効果、コストの低減などの観点から、触媒前駆粒子の非白金金属原子に対する白金の割合 (原子比) (白金/非白金金属のモル比) は、1.0以下であることが好ましく、0.8~0.1モルであることがより好ましく、0.7~0.3モルであることが特に好ましい。このような組成であれば、次の工程 (2') 後に得られる電極触媒は、より好適な組成を有するよう制御されて、質量比活性及び耐久性をより向上できる。

20

**【0065】**

また、合金粒子の大きさは特に制限されない。例えば、合金粒子の平均粒子径は、好ましくは7nm以下、より好ましくは2~7nm、特に好ましくは3~5nmである。このような粒子径であれば、下記工程 (2') 後の電極触媒における触媒粒子の組成をより適切に制御できる。ゆえに、得られる電極触媒の質量比活性及び耐久性をより向上できる。

30

**【0066】**

(工程 (2) / (2'))

本工程では、触媒前駆粒子等を40未満の温度の酸溶液で処理 (例えば、酸溶液中に浸漬) して、触媒前駆粒子等表面から非白金金属を溶出させて、触媒粒子または触媒粒子が導電性担体に担持してなる電極触媒を製造する。すなわち、触媒粒子の製造方法では、上記工程 (1) で得られた合金粒子を、40未満の温度の酸溶液で処理して、コアシェル構造の触媒粒子を製造する。また、電極触媒の製造方法では、上記工程 (1') で得られた触媒前駆粒子を、40未満の温度の酸溶液で処理して、コアシェル構造の触媒粒子が導電性担体に担持してなる電極触媒を製造する。

40

**【0067】**

当該工程では酸処理を低温で行うため、非白金金属が触媒前駆粒子等表面からゆるやかに溶出する。また、低温での酸処理により、白金の表面拡散が非白金金属の溶出に対して優先的に起こる。このため、非白金金属成分が表層部からは溶出するが内部から溶出する前に白金によるスキン層 (シェル) が均一にかつ密に形成される。ゆえに、得られる触媒粒子は内部 (コア部) には十分量の非白金金属原子が存在するため、活性 (特に質量比活性) を向上できる。また、触媒粒子は白金の表面拡散により均一でかつ密な白金のスキン層 (シェル) を有するため、耐久性を向上できる。

**【0068】**

本工程において、酸溶液を構成する酸は、非白金金属を溶出できるものであれば特に制限されず、非白金金属原子の種類に応じて適宜選択される。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、

50

リン酸、亜リン酸、酢酸、炭酸、シュウ酸、ホウ酸、弗酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素、塩素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、クロム酸、過塩素酸などが挙げられる。これらのうち、硫酸、硝酸、塩酸、過塩素酸が好ましく、硫酸、硝酸、塩酸がより好ましく、硝酸が特に好ましい。すなわち、好ましい形態によると、酸溶液の酸は硝酸である。このような酸で処理すると、非白金金属を低温でも選択的にかつより効率よく溶出できる。また、ハロゲン化物イオン等の不純物の吸着を抑制・防止できる。上記酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

#### 【0069】

また、酸溶液を調製するために使用される溶媒もまた、特に制限されず、使用される酸の種類に応じて適宜選択される。例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の低級アルコールが使用できる。これらのうち、酸の溶解しやすさ、非白金金属の溶出しやすさなどの観点から、水が好ましく、純水または超純水を用いることが特に好ましい。上記溶媒は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

10

#### 【0070】

ここで、酸溶液の酸濃度は、特に制限されない。酸溶液の酸濃度は、好ましくは0.1モル/L以上7モル/L以下、より好ましくは0.5モル/L以上5モル/L以下、特に好ましくは1モル/Lを超えて3モル/L以下である。このような濃度であれば、余剰な非白金金属を低温でも選択的にかつより効率よく溶出できる。ゆえに、得られる触媒粒子および電極触媒は、活性（特に質量比活性）および耐久性をさらに向上できる。

20

#### 【0071】

上記したように調製された酸溶液で、触媒前駆粒子等を処理（酸処理）する。ここで、酸溶液による触媒前駆粒子等の処理方法は、触媒前駆粒子等が効率よく酸溶液と接触する限り特に制限されない。例えば、スプレー塗布、浸漬（ディッピングコート）、フローコート、アプリークート法などが挙げられる。このうち、操作性、触媒前駆粒子等と酸溶液との接触のしやすさ（非白金金属の溶出しやすさ）などを考慮すると、浸漬（ディッピングコート）が好ましく、浸漬（ディッピングコート）が特に好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態に係る触媒粒子の製造方法では、上記工程（1）で得られた合金粒子を、40未満の温度の酸溶液中に浸漬して、コアシェル構造の触媒粒子を製造する。また、本発明の好ましい形態に係る電極触媒の製造方法では、上記工程（1'）で得られた触媒前駆粒子を、40未満の温度の酸溶液中に浸漬して、コアシェル構造の触媒粒子が導電性担体に担持してなる電極触媒を製造する。

30

#### 【0072】

上記したように調製された酸溶液で触媒前駆粒子等を酸処理する。ここで、酸溶液の温度は、40未満の温度である。酸溶液の温度が40以上であると、非白金金属成分が触媒前駆粒子等表面からのみならず内部からも過剰に溶出して、触媒活性が低下する。また、非白金金属成分の溶出速度が白金の表面拡散速度より大きいため、白金によるスキン層が形成される前に白金原子間に存在する非白金金属が溶出して、スキン層中に空孔を形成してしまう。ゆえに得られる触媒粒子は多孔質な構造となるため、特に酸性条件下では非白金金属が溶出して、耐久性の低下を引き起こす（下記比較例1～2参照）。好ましくは、酸溶液の温度は、35以下、より好ましくは30以下である。なお、酸溶液の温度の下限は特に制限されない。操作性、触媒前駆粒子等と酸溶液との接触のしやすさ（非白金金属の溶出しやすさ）などを考慮すると、酸溶液の温度は、通常、5以上、好ましくは10以上である。すなわち、本発明の好ましい形態では、酸溶液の温度は、5以上35以下である。また、本発明のより好ましい形態では、酸溶液の温度は、10以上30以下である。このような条件であれば、非白金金属の溶出をさらに抑え、白金を非白金金属の溶出に対してさらに優先的に表面拡散させ、非白金金属成分の溶出および白金によるスキン層形成がよりバランスよく進行する。ゆえに、触媒粒子の内部にはより十分量の非白金金属原子が存在しかつ表面には白金によるより密なスキン層が形成するため、触媒粒子および電極触媒は、活性（特に質量比活性）および耐久性をさらに有効に向上

40

50

できる。なお、酸溶液の温度が上記範囲であれば、酸処理の雰囲気は必ずしも上記温度である必要はなく、酸処理自体は室温で行ってもよい。この場合には、温浴、ジャケット等により、酸溶液を所定の温度に維持することが好ましい。

#### 【0073】

他の酸処理条件は、触媒前駆粒子等の表面から非白金金属成分を溶出させつつ、内部から溶出する前に白金によるスキン層（シェル）が形成できる限り特に制限されない。例えば、触媒前駆粒子等の酸処理時間（例えば、酸溶液への浸漬時間）は、1時間を超えて24時間未満である。すなわち、本発明の好ましい形態では、合金粒子を、1時間を超えて24時間未満の間、酸溶液で処理する。また、本発明の好ましい形態では、触媒前駆粒子を、1時間を超えて24時間未満の間、酸溶液で処理する。より好ましくは、触媒前駆粒子等の酸処理時間（例えば、酸溶液への浸漬時間）は、1.5～20時間、特に好ましくは2～15時間である。このような条件であれば、非白金金属をより適切に溶出させ、白金を非白金金属の溶出に対してさらに優先的に表面拡散させて、非白金金属成分の溶出および白金によるスキン層形成がよりバランスよく進行する。ゆえに、触媒粒子は内部にはより十分量の非白金金属原子が存在しかつ表面には白金によるより密なスキン層が形成するため、触媒粒子および電極触媒は、活性（特に質量比活性）および耐久性をさらに有効に向上できる。

#### 【0074】

上記酸処理後に、必要であれば、触媒前駆粒子等を単離し、洗浄することが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態によると、合金粒子を酸溶液で処理した後、洗浄して前記酸を除去する。本発明のより好ましい形態によると、合金粒子を酸溶液中に浸漬した後、洗浄して前記酸を除去する。また、本発明の好ましい形態によると、触媒前駆粒子を酸溶液で処理した後、洗浄して前記酸を除去する。本発明のより好ましい形態によると、触媒前駆粒子を酸溶液中に浸漬した後、洗浄して前記酸を除去する。このような操作を行うことによって、触媒前駆粒子等がさらに酸処理されることを防止し、酸処理を所定条件により正確に制御できる。ここで、単離方法は、特に制限されず、触媒前駆粒子を濾過すればよい。また、洗浄液は、特に制限されないが、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の低級アルコールが使用できる。これらのうち、酸をより効率的に除去できるという観点から、水が好ましく、純水または超純水を用いることが特に好ましい。上記溶媒は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。なお、上記濾過および洗浄工程は、繰り返し行ってもよい。また、濾過または洗浄後、触媒前駆粒子等を乾燥してもよい。ここで、触媒前駆粒子等の乾燥は、空気中に行ってもよく、また減圧下で行ってもよい。また、乾燥温度は特に限定されないが、例えば、10～100、好ましくは室温（25）～80程度の範囲で行うことができる。また、乾燥時間もまた、特に限定されないが、例えば、5～60時間、好ましくは10～50時間程度の範囲で行うことができる。

#### 【0075】

上記酸処理により、触媒前駆粒子等表面から非白金金属が溶出して、内部には十分量の非白金金属が白金と共に存在し、かつ表層部には白金が実質的に存在する触媒粒子が得られる。触媒粒子の組成は、特に制限されない。触媒粒子の組成として、触媒粒子の非白金金属原子に対する白金の割合（原子比）（白金/非白金金属のモル比）は、1.0を超えて1.2～3.0モルであることがより好ましく、1.5～2.5モルであることがさらに好ましく、1.7～2.2モルであることが特に好ましい。このような組成の触媒粒子は、より高い質量比活性及び耐久性を発揮できる。ゆえに、上記方法によって製造される電極触媒は、より高い活性（特に質量比活性）及び耐久性を発揮できる。電極触媒は、導電性担体上に白金と非白金金属との触媒粒子が担持されてなる。本発明は、本発明の方法によって製造された電極触媒に加えて、本発明の方法によって製造された触媒粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒双方を包含する。

#### 【0076】

ここで、触媒粒子は、白金原子と非白金金属原子との合金で形成された粒子である。「

合金」とは、一般に金属元素に1種以上の金属元素または非金属元素を加えたものであって、金属的性質をもっているものの総称である。本発明に係る合金粒子（触媒粒子）は、その合金の組織には、成分元素が別個の結晶となるいわば混合物である共晶合金、成分元素が完全に溶け合い固溶体となっているもの、成分元素が金属間化合物または金属と非金属との化合物を形成しているものなどがある。本発明では、触媒粒子は、いずれの形態であってもよいが、少なくとも白金原子および非白金原子が金属間化合物を形成しているものを含む。

#### 【0077】

上述したように、本発明の方法によって製造される触媒粒子および電極触媒は、高い活性（特に質量比活性）および耐久性に優れる。また、本発明の方法によって製造される電極触媒では、触媒粒子は所定の割合以上で凝集せずに担体上に単分散する。このため、本発明に係る電極触媒は、家庭用や移動体駆動用の電源などより高性能が求められる燃料電池用途により好適に適用できる。すなわち、本発明の方法によって製造された触媒粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒または本発明の方法によって製造される電極触媒を触媒層に有する膜電極接合体および燃料電池は、発電性能に優れる。

10

#### 【0078】

すなわち、本発明は、本発明の方法によって製造された触媒粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒または本発明の方法によって製造される電極触媒を含む触媒層を備える膜電極接合体（MEA）および燃料電池をも提供する。以下では、「本発明の方法によって製造された触媒粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒」および「本発明の方法によって製造される電極触媒」を、一括して、「本発明に係る電極触媒」とも称する。また、本明細書では、「電極触媒」および「触媒」を同義で使用する。

20

#### 【0079】

以下では、本発明に係る電極触媒を含む触媒層を備える電解質膜 - 電極接合体（MEA）および燃料電池の一実施形態を説明する。

#### 【0080】

##### [ 電解質膜 - 電極接合体（MEA） ]

本発明に係る電極触媒は、電解質膜 - 電極接合体（MEA）に好適に使用できる。すなわち、本発明は、本発明に係る電極触媒を含む電解質膜 - 電極接合体（MEA）、特に燃料電池用電解質膜 - 電極接合体（MEA）をも提供する。本発明の電解質膜 - 電極接合体（MEA）は、高い発電性能（特に質量比活性）および耐久性を発揮できる。

30

#### 【0081】

本発明の電解質膜 - 電極接合体（MEA）は、従来の電極触媒に代えて、本発明に係る電極触媒（触媒）を用いる以外は、同様の構成を適用できる。以下に、本発明のMEAの好ましい形態を説明するが、本発明は下記形態に限定されない。

#### 【0082】

MEAは、電解質膜、上記電解質膜の両面に順次形成されるアノード触媒層およびアノードガス拡散層ならびにカソード触媒層およびカソードガス拡散層から構成される。そしてこの電解質膜 - 電極接合体において、前記カソード触媒層およびアノード触媒層の少なくとも一方に本発明の電極触媒が使用される。

40

#### 【0083】

##### （電解質膜）

電解質膜は、例えば、固体高分子電解質膜から構成される。この固体高分子電解質膜は、例えば、燃料電池（PEFC等）の運転時にアノード触媒層で生成したプロトンを通膜厚方向に沿ってカソード触媒層へと選択的に透過させる機能を有する。また、固体高分子電解質膜は、アノード側に供給される燃料ガスとカソード側に供給される酸化剤ガスを混合させないための隔壁としての機能をも有する。

#### 【0084】

固体高分子電解質膜を構成する電解質材料としては特に限定されず従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、以下の触媒層にて高分子電解質として説明したフッ素系高分子

50

電解質や炭化水素系高分子電解質を同様にして用いることができる。この際、触媒層に用いた高分子電解質と必ずしも同じものを用いる必要はない。

【0085】

電解質膜の厚さは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定すればよく、特に制限されない。電解質膜の厚さは、通常は5～300 $\mu\text{m}$ 程度である。電解質膜の厚さがかような範囲内の値であると、製膜時の強度や使用時の耐久性および使用時の出力特性のバランスが適切に制御されうる。

【0086】

(触媒層)

触媒層は、実際に電池反応が進行する層である。具体的には、アノード触媒層では水素の酸化反応が進行し、カソード触媒層では酸素の還元反応が進行する。ここで、本発明に係る電極触媒は、カソード触媒層またはアノード触媒層のいずれに存在していてもよい。酸素還元活性の向上の必要性を考慮すると、少なくともカソード触媒層に本発明に係る電極触媒が使用されることが好ましい。ただし、上記形態に係る触媒層は、アノード触媒層として用いてもよいし、カソード触媒層およびアノード触媒層双方として用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

10

【0087】

少なくとも一方の触媒層は、本発明に係る電極触媒および電解質を含む。なお、一方の触媒層のみが本発明に係る電極触媒を含む場合に、他方の触媒層は従来と同様の触媒が使用できる。また、電解質は、特に制限されないが、イオン伝導性の高分子電解質であることが好ましい。上記高分子電解質は、燃料極側の触媒活物質周辺で発生したプロトンを伝達する役割を果たすことから、プロトン伝導性高分子とも呼ばれる。

20

【0088】

当該高分子電解質は、特に限定されず従来公知の知見が適宜参照されうる。高分子電解質は、構成材料であるイオン交換樹脂の種類によって、フッ素系高分子電解質と炭化水素系高分子電解質とに大別される。

【0089】

フッ素系高分子電解質を構成するイオン交換樹脂としては、例えば、ナフィオン(登録商標、デュポン社製)、アシプレックス(登録商標、旭化成株式会社製)、フレミオン(登録商標、旭硝子株式会社製)等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-g-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド-パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーなどが挙げられる。耐熱性、化学的安定性、耐久性、機械強度に優れるという観点からは、これらのフッ素系高分子電解質が好ましく用いられ、特に好ましくはパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系高分子電解質が用いられる。

30

【0090】

炭化水素系電解質として、具体的には、スルホン化ポリエーテルスルホン(S-PES)、スルホン化ポリアリーテルケトン、スルホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、ホスホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(S-PEEK)、スルホン化ポリフェニレン(S-PPP)などが挙げられる。原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いといった製造上の観点からは、これらの炭化水素系高分子電解質が好ましく用いられる。なお、上述したイオン交換樹脂は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられてもよい。

40

【0091】

プロトンの伝達を担う高分子電解質においては、プロトンの伝導度が重要となる。ここで、高分子電解質のEWが大きすぎる場合には触媒層全体でのイオン伝導性が低下する。したがって、本形態の触媒層は、EWの小さい高分子電解質を含むことが好ましい。具体

50

的には、本形態の触媒層は、好ましくはEWが1500g/eq.以下の高分子電解質を含み、より好ましくは1200g/eq.以下の高分子電解質を含み、特に好ましくは1000g/eq.以下の高分子電解質を含む。一方、EWが小さすぎる場合には、親水性が高すぎて、水の円滑な移動が困難となる。かような観点から、高分子電解質のEWは600以上であることが好ましい。なお、EW(Equivalent Weight)は、プロトン伝導性を有する交換基の当量重量を表している。当量重量は、イオン交換基1当量あたりのイオン交換膜の乾燥重量であり、「g/eq.」の単位で表される。

#### 【0092】

また、触媒層は、EWが異なる2種類以上の高分子電解質を発電面内に含み、この際、高分子電解質のうち最もEWが低い高分子電解質が流路内ガスの相対湿度が90%以下の領域に用いることが好ましい。このような材料配置を採用することにより、電流密度領域によらず、抵抗値が小さくなって、電池性能の向上を図ることができる。流路内ガスの相対湿度が90%以下の領域に用いる高分子電解質、すなわちEWが最も低い高分子電解質のEWとしては、900g/eq.以下であることが望ましい。これにより、上述の効果がより確実、顕著なものとなる。

10

#### 【0093】

さらに、EWが最も低い高分子電解質を冷却水の入口と出口の平均温度よりも高い領域に用いることが望ましい。これによって、電流密度領域によらず、抵抗値が小さくなって、電池性能のさらなる向上を図ることができる。

#### 【0094】

さらには、燃料電池システムの抵抗値を小さくとする観点から、EWが最も低い高分子電解質は、流路長に対して燃料ガスおよび酸化剤ガスの少なくとも一方のガス供給口から3/5以内の範囲の領域に用いることが望ましい。

20

#### 【0095】

触媒層には、必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレン、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などの撥水剤、界面活性剤などの分散剤、グリセリン、エチレングリコール(EG)、ポリビニルアルコール(PVA)、プロピレングリコール(PG)などの増粘剤、造孔剤等の添加剤が含まれていても構わない。

#### 【0096】

触媒層の膜厚(乾燥膜厚)は、好ましくは0.05~30μm、より好ましくは1~20μm、さらに好ましくは2~15μmである。なお、上記は、カソード触媒層およびアノード触媒層双方に適用される。しかしながら、カソード触媒層およびアノード触媒層は、同じであってもあるいは異なってもよい。

30

#### 【0097】

(ガス拡散層)

ガス拡散層(アノードガス拡散層、カソードガス拡散層)は、セパレータのガス流路を介して供給されたガス(燃料ガスまたは酸化剤ガス)の触媒層への拡散を促進する機能、および電子伝導パスとしての機能を有する。

#### 【0098】

ガス拡散層の基材を構成する材料は特に限定されず、従来公知の知見が適宜参照される。例えば、炭素製の織物、紙状抄紙体、フェルト、不織布といった導電性および多孔質性を有するシート状材料が挙げられる。基材の厚さは、得られるガス拡散層の特性を考慮して適宜決定すればよいが、30~500μm程度とすればよい。基材の厚さがかような範囲内の値であれば、機械的強度とガスおよび水などの拡散性とのバランスが適切に制御される。

40

#### 【0099】

ガス拡散層は、撥水性をより高めてフラッド現象などを防止することを目的として、撥水剤を含むことが好ましい。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

50

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 ( F E P ) などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

また、撥水性をより向上させるために、ガス拡散層は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層 ( マイクロポーラス層 ; M P L 、 図示せず ) を基材の触媒層側に有するものであってもよい。

【 0 1 0 1 】

カーボン粒子層に含まれるカーボン粒子は特に限定されず、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛などの従来公知の材料が適宜採用されうる。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましく用いられうる。カーボン粒子の平均粒径は、10 ~ 100 nm 程度とするのがよい。これにより、毛細管力による高い排水性が得られるとともに、触媒層との接触性も向上させることが可能となる。

【 0 1 0 2 】

カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられうる。

【 0 1 0 3 】

カーボン粒子層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、撥水性および電子伝導性のバランスを考慮して、重量比で 90 : 10 ~ 40 : 60 ( カーボン粒子 : 撥水剤 ) 程度とするのがよい。なお、カーボン粒子層の厚さについても特に制限はなく、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すればよい。

【 0 1 0 4 】

( 電解質膜 - 電極接合体の製造方法 )

電解質膜 - 電極接合体の作製方法としては、特に制限されず、従来公知の方法を使用できる。例えば、電解質膜に触媒層をホットプレスで転写または塗布し、これを乾燥したものに、ガス拡散層を接合する方法や、ガス拡散層の微多孔質層側 ( 微多孔質層を含まない場合には、基材層の片面に触媒層を予め塗布して乾燥することによりガス拡散電極 ( G D E ) を 2 枚作製し、固体高分子電解質膜の両面にこのガス拡散電極をホットプレスで接合する方法を使用することができる。ホットプレス等の塗布、接合条件は、固体高分子電解質膜や触媒層内の高分子電解質の種類 ( パ - フルオロスルホン酸系や炭化水素系 ) によって適宜調整すればよい。

【 0 1 0 5 】

[ 燃料電池 ]

上述した電解質膜 - 電極接合体 ( M E A ) は、燃料電池に好適に使用できる。すなわち、本発明は、本発明の電解質膜 - 電極接合体 ( M E A ) を用いてなる燃料電池をも提供する。本発明の燃料電池は、高い発電性能 ( 特に質量比活性 ) および耐久性を発揮できる。

【 0 1 0 6 】

ここで、燃料電池は、膜電極接合体 ( 電解質膜 - 電極接合体、 M E A ) と、燃料ガスが流れる燃料ガス流路を有するアノード側セパレータと酸化剤ガスが流れる酸化剤ガス流路を有するカソード側セパレータとからなる一対のセパレータとを有する。本発明の燃料電池は、耐久性に優れ、かつ高い発電性能を発揮できる。

【 0 1 0 7 】

以下、適宜図面を参照しながら、本発明に係る電極触媒を使用した触媒層を有する膜電極接合体 ( M E A ) および燃料電池の一実施形態を詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態のみには制限されない。なお、各図面は説明の便宜上誇張されて表現されており、各図面における各構成要素の寸法比率が実際とは異なる場合がある。また、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明した場合は、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

10

20

30

40

50

## 【0108】

図1は、本発明の一実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）1の基本構成を示す概略図である。PEFC1は、まず、固体高分子電解質膜2と、これを挟持する一对の触媒層（アノード触媒層3aおよびカソード触媒層3c）とを有する。そして、固体高分子電解質膜2と触媒層（3a、3c）との積層体はさらに、一对のガス拡散層（GDL）（アノードガス拡散層4aおよびカソードガス拡散層4c）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一对の触媒層（3a、3c）および一对のガス拡散層（4a、4c）は、積層された状態で電解質膜-電極接合体（MEA）10を構成する。

## 【0109】

PEFC1において、MEA10はさらに、一对のセパレータ（アノードセパレータ5aおよびカソードセパレータ5c）により挟持されている。図1において、セパレータ（5a、5c）は、図示したMEA10の両端に位置するように図示されている。ただし、複数のMEAが積層されてなる燃料電池スタックでは、セパレータは、隣接するPEFC（図示せず）のためのセパレータとしても用いられるのが一般的である。換言すれば、燃料電池スタックにおいてMEAは、セパレータを介して順次積層されることにより、スタックを構成することとなる。なお、実際の燃料電池スタックにおいては、セパレータ（5a、5c）と固体高分子電解質膜2との間や、PEFC1とこれと隣接する他のPEFCとの間にガスシール部が配置されるが、図1ではこれらの記載を省略する。

## 【0110】

セパレータ（5a、5c）は、例えば、厚さ0.5mm以下の薄板にプレス処理を施すことで図1に示すような凹凸状の形状に成形することにより得られる。セパレータ（5a、5c）のMEA側から見た凸部はMEA10と接触している。これにより、MEA10との電氣的な接続が確保される。また、セパレータ（5a、5c）のMEA側から見た凹部（セパレータの有する凹凸状の形状に起因して生じるセパレータとMEAとの間の空間）は、PEFC1の運転時にガスを流通させるためのガス流路として機能する。具体的には、アノードセパレータ5aのガス流路6aには燃料ガス（例えば、水素など）を流通させ、カソードセパレータ5cのガス流路6cには酸化剤ガス（例えば、空気など）を流通させる。

## 【0111】

一方、セパレータ（5a、5c）のMEA側とは反対の側から見た凹部は、PEFC1の運転時にPEFCを冷却するための冷媒（例えば、水）を流通させるための冷媒流路7とされる。さらに、セパレータには通常、マニホールド（図示せず）が設けられる。このマニホールドは、スタックを構成した際に各セルを連結するための連結手段として機能する。かような構成とすることで、燃料電池スタックの機械的強度が確保されうる。

## 【0112】

なお、図1に示す実施形態においては、セパレータ（5a、5c）は凹凸状の形状に成形されている。ただし、セパレータは、かような凹凸状の形態のみに限定されるわけではなく、ガス流路および冷媒流路の機能を発揮できる限り、平板状、一部凹凸状などの任意の形態であってもよい。

## 【0113】

（セパレータ）

セパレータは、固体高分子形燃料電池などの燃料電池の単セルを複数個直列に接続して燃料電池スタックを構成する際に、各セルを電氣的に直列に接続する機能を有する。また、セパレータは、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却剤を互に分離する隔壁としての機能も有する。これらの流路を確保するため、上述したように、セパレータのそれぞれにはガス流路および冷却流路が設けられていることが好ましい。セパレータを構成する材料としては、緻密カーボングラファイト、炭素板などのカーボンや、ステンレスなどの金属など、従来公知の材料が適宜制限なく採用できる。セパレータの厚さやサイズ、設けられる各流路の形状やサイズなどは特に限定されず、得られる燃料電池の所望の出力特性などを考慮して適宜決定できる。

10

20

30

40

50

## 【0114】

燃料電池の製造方法は、特に制限されることなく、燃料電池の分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。

## 【0115】

さらに、燃料電池が所望する電圧を発揮できるように、セパレータを介して電解質膜 - 電極接合体を複数積層して直列に繋いだ構造の燃料電池スタックを形成してもよい。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。

## 【0116】

上述したPEFCや電解質膜 - 電極接合体は、発電性能および耐久性に優れた触媒層を用いている。したがって、当該PEFCや電解質膜 - 電極接合体は発電性能および耐久性に優れる。

10

## 【0117】

本実施形態のPEFCやこれを用いた燃料電池スタックは、例えば、車両に駆動用電源として搭載されうる。

## 【0118】

上記のような燃料電池は、優れた発電性能を発揮する。ここで、燃料電池の種類としては、特に限定されず、上記した説明中では固体高分子形燃料電池を例に挙げて説明したが、この他にも、アルカリ型燃料電池、ダイレクトメタノール型燃料電池、マイクロ燃料電池などが挙げられる。なかでも小型かつ高密度・高出力化が可能であるから、固体高分子形燃料電池（PEFC）が好ましく挙げられる。また、前記燃料電池は、搭載スペースが限定される車両などの移動体用電源の他、定置用電源などとして有用である。なかでも、比較的長時間の運転停止後に高い出力電圧が要求される自動車などの移動体用電源として用いられることが特に好ましい。

20

## 【0119】

燃料電池を運転する際に用いられる燃料は特に限定されない。例えば、水素、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが用いられうる。なかでも、高出力化が可能である点で、水素やメタノールが好ましく用いられる。

30

## 【0120】

また、燃料電池の適用用途は特に限定されるものではないが、車両に適用することが好ましい。本発明の電解質膜 - 電極接合体は、発電性能および耐久性に優れ、小型化が実現可能である。このため、本発明の燃料電池は、車載性の点から、車両に該燃料電池を適用した場合、特に有利である。

## 【実施例】

## 【0121】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）で行われた。また、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「重量%」および「重量部」を意味する。

40

## 【0122】

調製例A：触媒前駆粒子Aの製造

白金濃度0.8重量%のジニトロジアミン白金硝酸水溶液1000g（白金含有量：8g）に、カーボン担体を19g浸漬させ、室温（25℃）で40分間、攪拌後、還元剤として100%メタノールを100ml添加した。なお、カーボン担体として、ケッチェンブラック（登録商標）KetjenBlack EC300J（平均粒子径：40nm、BET比表面積：800m<sup>2</sup>/g担体、ライオン株式会社製）を使用した。この溶液を沸点（約95℃）で7時間、攪拌、混合し、白金をカーボン担体に担持させた。そして、濾過、乾燥することにより白金粒子担持担体を得た。

50

## 【0123】

上記で得られた白金粒子担持担体 20 g を 2 L の水に分散させ、コバルト前駆体（硫酸コバルト、コバルト含有量 4.8 g（白金 1 モルに対して 2 モル相当））を投入した。これに、別途調製した還元剤溶液（水素化ホウ素ナトリウム 10 g を純水 1 L に溶解）を全量投入し、室温（25℃）で 1 時間、スターラーで攪拌・混合し、還元析出させた。そして、析出物を濾過、乾燥した後、100 体積% 水素ガス雰囲気中で、900℃、1 時間の合金化処理を行うことで、触媒前駆粒子 A を製造した。

## 【0124】

このようにして得られた触媒前駆粒子 A における触媒金属前駆粒子（Pt-Co 合金粒子）の担持濃度（担持量）は、担体に対して、43.4 重量%（Pt：28.7 重量%、Co：14.7 重量%）であった。ゆえに、触媒前駆粒子 A における触媒金属前駆粒子（Pt-Co 合金粒子）の組成（Pt/Co 比（モル比））は、0.6 である。なお、担持濃度および組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）により測定した。以下、同様である。また、触媒前駆粒子 A（Pt-Co 合金粒子）の平均粒子径は、約 4 nm であった。

10

## 【0125】

## 実施例 1：電極触媒 A の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

## 【0126】

この触媒前駆粒子 A を、10% に調整した 3 M 硝酸水溶液に 2 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60℃ で 24 時間乾燥させて、電極触媒 A を製造した。

20

## 【0127】

このようにして得られた電極触媒 A における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt/Co 比（モル比））は、1.9 であった。なお、合金粒子（触媒金属粒子）の組成は、ICP 分析により測定した。以下、同様である。

## 【0128】

## 実施例 2：電極触媒 B の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

## 【0129】

この触媒前駆粒子 A を、28% に調整した 3 M 硝酸水溶液に 2 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60℃ で 24 時間乾燥させて、電極触媒 B を製造した。

30

## 【0130】

このようにして得られた電極触媒 B における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt/Co 比（モル比））は、1.7 であった。

## 【0131】

## 実施例 3：電極触媒 C の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

## 【0132】

この触媒前駆粒子 A を、35% に調整した 3 M 硝酸水溶液に 2 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60℃ で 24 時間乾燥させて、電極触媒 C を製造した。

40

## 【0133】

このようにして得られた電極触媒 C における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt/Co 比（モル比））は、2.0 であった。

## 【0134】

## 実施例 4：電極触媒 D の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

## 【0135】

50

この触媒前駆粒子 A を、28 に調整した 3 M 硝酸水溶液に 6 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60 で 24 時間乾燥させて、電極触媒 D を製造した。

【0136】

このようにして得られた電極触媒 D における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt / Co 比（モル比））は、1.8 であった。

【0137】

実施例 5：電極触媒 E の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

【0138】

この触媒前駆粒子 A を、28 に調整した 3 M 硝酸水溶液に 15 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60 で 24 時間乾燥させて、電極触媒 E を製造した。

【0139】

このようにして得られた電極触媒 E における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt / Co 比（モル比））は、2.2 であった。

【0140】

実施例 6：電極触媒 F の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

【0141】

この触媒前駆粒子 A を、28 に調整した 3 M 硝酸水溶液に 24 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60 で 24 時間乾燥させて、電極触媒 F を製造した。

【0142】

このようにして得られた電極触媒 F における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt / Co 比（モル比））は、2.3 であった。

【0143】

比較例 1：比較電極触媒 G の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

【0144】

この触媒前駆粒子 A を、42 に調整した 3 M 硝酸水溶液に 2 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60 で 24 時間乾燥させて、比較電極触媒 G を製造した。

【0145】

このようにして得られた比較電極触媒 G における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt / Co 比（モル比））は、2.3 であった。

【0146】

比較例 2：比較電極触媒 H の製造

上記調製例 A と同様にして、触媒前駆粒子 A を製造した。

【0147】

この触媒前駆粒子 A を、80 に調整した 3 M 硝酸水溶液に 2 時間浸漬して、触媒含有溶液を得た。所定時間浸漬後、この触媒含有溶液をろ過した後、純水で洗浄した。洗浄後の触媒を大気中で 60 で 24 時間乾燥させて、比較電極触媒 H を製造した。

【0148】

このようにして得られた比較電極触媒 H における合金粒子（触媒金属粒子）の組成を測定したところ、全体の組成（Pt / Co 比（モル比））は、3.0 であった。

【0149】

（触媒の性能評価）

上記にて得られた電極触媒 A ~ F および比較電極触媒 G ~ H について、下記方法にしたがって、耐久試験前後の質量比活性（ $\mu\text{A} / \text{g Pt}$ ）を測定した。結果を下記表 1 に示

10

20

30

40

50

す。

【0150】

< 耐久試験 >

各実施例の電極触媒および各比較例の比較電極触媒について、次の試験を行った。N<sub>2</sub>ガスで飽和した60の0.1M過塩素酸中において、可逆水素電極(RHE)に対して電極電位を0.6Vに3秒間保持した後、瞬時に1.0Vに電位を上げ、1.0Vを3秒間保持した後、0.6Vに瞬時に戻すというサイクルを1万サイクル繰り返した。なお、電圧をかけるために、耐久試験を行う際も、下記のように、回転ディスク電極に担持させている。

【0151】

< 比表面積の測定 >

実施例および比較例の電極触媒(比較電極触媒)を、それぞれ、直径5mmのグラッシ-カーボンディスクにより構成される回転ディスク電極(RDE、幾何面積:0.19cm<sup>2</sup>)上に白金の単位面積当たりの担持量が34μg/cm<sup>2</sup>となるように、Nafion(登録商標)(Nafionの塗布量=10μg/cm<sup>2</sup>)と共に、均一に分散担持し、性能評価用RDE電極を作製した。

【0152】

各実施例及び比較例の性能評価用RDE電極に対して、電気化学計測装置を用い、N<sub>2</sub>ガスで飽和した25の0.1M過塩素酸中において、可逆水素電極(RHE)に対して0.05~1.2Vの電位範囲で、50mVs<sup>-1</sup>の走査速度でサイクリックボルタメトリーを行った。得られたボルタモグラムの0.05~0.4Vに現れる水素吸着ピークの面積より、各電極触媒の電気化学的表面积(cm<sup>2</sup>)を算出した。これをRDE電極上の白金担持量で除した値を比表面積(m<sup>2</sup>/g Pt)とした。

【0153】

< 質量比活性の測定 >

各実施例及び比較例の性能評価用RDE電極に対して、電気化学計測装置を用い、酸素で飽和した25の0.1M過塩素酸中で、0.2Vから1.2Vまで速度10mV/sで電位走査を行った。さらに、電位走査により得られた電流から、物質移動(酸素拡散)の影響をKoutecky-Levich式を用いて補正した上で、0.9Vでの電流値を抽出した。そして、得られた電流値を上記単位面積当たりの白金担持量から算出した全白金担持量(6.5μg)で除した値を質量比活性(μA/g Pt)とした。Koutecky-Levich式を用いた方法は、例えば、Electrochemistry Vol. 79, No. 2, p. 116-121 (2011) (対流ボルタモグラム(1)酸素還元(RRDE))の「4 Pt/C触媒上での酸素還元反応の解析」に記載されている。

【0154】

10

20

30

【表 1】

	酸溶液 温度 (°C)	酸溶液 浸漬時間 (時間)	Pt/Co 比 (モル比)	質量比活性 ( $\mu\text{A/g Pt}$ )	
				耐久試験前 (BOT)	耐久試験後 (EOT)
実施例 1	10	2	1.9	1320	750
実施例 2	28	2	1.7	1280	630
実施例 3	35	2	2.0	1060	760
実施例 4	28	6	1.8	1530	820
実施例 5	28	15	2.2	1370	750
実施例 6	28	24	2.3	950	570
比較例 1	42	2	2.3	890	540
比較例 2	80	2	3.0	710	430

10

20

30

## 【0155】

上記表 1 の結果から、実施例 1 ~ 6 の電極触媒 A ~ F は、本発明で規定される温度条件から外れる酸溶液で処理することによって製造される比較電極触媒 G、H に比して、耐久試験前後双方の質量比活性を有意に向上できることがわかる。また、実施例 2、4 および 5 の電極触媒 B、D 及び E と実施例 6 の電極触媒 F との比較から、酸溶液に浸漬する時間を 24 時間未満とすることによって、耐久試験前後の質量比活性を向上できることが示唆される。

40

## 【符号の説明】

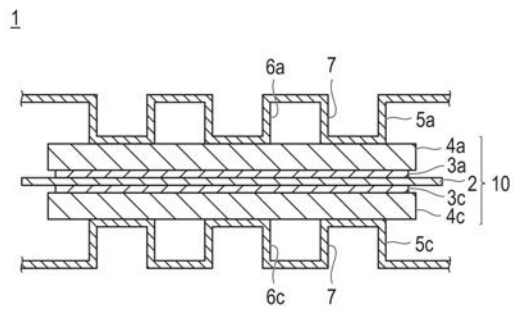
## 【0156】

- 1 ... 固体高分子形燃料電池 (PEFC)、
- 2 ... 固体高分子電解質膜、
- 3 ... 触媒層、

50

- 3 a ... アノード触媒層、
- 3 c ... カソード触媒層、
- 4 a ... アノードガス拡散層、
- 4 c ... カソードガス拡散層、
- 5 a ... アノードセパレータ、
- 5 c ... カソードセパレータ、
- 6 a ... アノードガス流路、
- 6 c ... カソードガス流路、
- 7 ... 冷媒流路、
- 1 0 ... 電解質膜 - 電極接合体 ( M E A ) 。

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 8/10 (2016.01) B 0 1 J 37/02 1 0 1 E  
H 0 1 M 8/10

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA08B BA42C BB02A BB02B BB12C BC31A BC66A  
BC67A BC67B BC68A BC75A BC75B CC32 EA08 EB18X EB18Y EC01Y  
EC04Y EC27 FA01 FA02 FA05 FA08 FB05 FB14 FB44 FB45  
FC04 FC07 FC08  
5H018 AA06 BB13 BB17 EE02 EE03 EE10 EE11 HH01 HH05 HH08  
HH10  
5H026 AA06  
5H126 BB06