

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5371270号
(P5371270)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 5 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2008-70442 (P2008-70442)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成20年3月18日 (2008. 3. 18)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2009-21211 (P2009-21211A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成21年1月29日 (2009. 1. 29)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成23年3月16日 (2011. 3. 16)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2007-155473 (P2007-155473)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成19年6月12日 (2007. 6. 12)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	吉澤 敦仁
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	孝治 慎之助
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒層の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池用触媒層の製造方法であって、白金酸化物を含むあるいは白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物を含む触媒の前駆体からなる樹枝状構造体をスパッタ法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面にパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質からなる被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にプロトンと電子により電気化学的に還元処理を行う工程と、を有する燃料電池用触媒層の製造方法であって、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にプロトンと電子により電気化学的に還元処理を行う工程が、前記触媒の前駆体の表面を還元する第一段階と、前記触媒の前駆体の内部を還元する第二段階とからなる二段階の還元プロセスからなる工程であることを特徴とする燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 2】

前記被覆層の厚さが、1 nm以上200 nm以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 3】

前記白金酸化物を含むあるいは白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物を含む触媒の前駆体からなる樹枝状構造体をスパッタ法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面にパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質からなる被覆層を設置する工程との間に、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造

体の表面に、S i と、該 S i と結合している－OHまたは該 S i と結合しており加水分解により－OHとなる基と、疎水性基と、を有する S i 化合物を付与する工程を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面にパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質からなる被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にプロトンと電子により電気化学的に還元処理を行う工程との間に、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に、S i と、該 S i と結合している－OHまたは該 S i と結合しており加水分解により－OHとなる基と、疎水性基と、を有する S i 化合物を付与する工程を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

10

【請求項 5】

前記加水分解により－OHとなる基が、－H、－OR（R：炭素数 6 以下のアルキル基）、－Cl のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池の触媒層の製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

燃料電池は、エネルギー変換効率が高いこと、クリーンであること、静かであることなどから、将来のエネルギー生成装置として期待されている。近年では、自動車や家庭用発電機などの用途だけではなく、そのエネルギー密度の高さから携帯電話やノート型パソコン、デジタルカメラなど小型の電気機器に搭載することによって、従来の 2 次電池に比べ長時間駆動できる可能性があり、注目を集めている。しかしながら、車載用、家庭用に関しては、まだまだコストの削減が必要である。その一手段として触媒使用量を減らすことが望まれている。また、小型の電気機器用としての実用化には、システム全体のコンパクト化、発電効率の向上が必須である。

【0003】

30

これまで、触媒を微粒子化し、カーボン粒子などに担持させて 3 次元的に分散させることで、表面積を増大させ、触媒の利用効率を高めるという試みがなされてきた。また、一方では、触媒層を厚さ数 μm 程度と非常に薄く形成することで、物質輸送を良くし、触媒層が固体高分子電解質膜近傍に集中することで、触媒有効面積を増大させる試みもなされてきた。特に、燃料電池を小型電気機器に搭載する場合においては、電池自体も小型化する必要があり、空気はポンプやブローなどを用いずに通気孔から自然拡散によって空気極へ供給される方式（air breathing）が多く採られている。このような場合、空気極での物質輸送が反応の律速となる場合が多く、触媒層を薄くすることは、有効な手段となると考えられる。これに対して、薄膜の形成手段としてはスパッタなどの気相成長法が有効に用いられ、特許文献 1 にはスパッタ法による高比表面積、高活性を有する薄膜触媒層の作製方法が開示されている。

40

【特許文献 1】特開 2006-49278 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献 1 では、スパッタにより樹枝状構造を有する白金酸化物を形成し、それを水素により白金へ還元して触媒に用いるものである。しかしながら、還元時に樹枝状構造が大きく崩れてしまい、表面積が大きく減少し、結果として所望の触媒活性が得られないという問題があった。

【0005】

50

本発明は、以上のような事情に鑑みて構成されたもので、還元後も樹枝状構造を維持し、高比表面積で高活性な燃料電池用の触媒層の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、燃料電池用触媒層の製造方法であって、白金酸化物を含むあるいは白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物を含む触媒の前駆体からなる樹枝状構造体をスパッタ法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面にパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質からなる被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にプロトンと電子により電気化学的に還元処理を行う工程と、を有する燃料電池用触媒層の製造方法であって、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にプロトンと電子により電気化学的に還元処理を行う工程が、前記触媒の前駆体の表面を還元する第一段階と、前記触媒の前駆体の内部を還元する第二段階とからなる二段階の還元プロセスからなる工程であること特徴とする燃料電池用触媒層の製造方法である。

10

【0007】

前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体が、白金酸化物を含む樹枝状構造体あるいは白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物を含む樹枝状構造体であることが好ましい。

前記気相法が、スパッタ法であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

20

本発明によれば、還元後も樹枝状構造を維持し、高比表面積で高活性な燃料電池用触媒層の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第一に係る燃料電池用触媒層の製造方法は、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を気相法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体に還元処理を行う工程と、を有すること特徴とする。

【0020】

30

本発明の第二に係る燃料電池用触媒層の製造方法であって、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を気相法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面にプロトン伝導性を有する電解質からなる被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を固体高分子電解質膜の少なくとも一方の表面に付与して膜電極接合体前駆体を形成する工程と、前記膜電極接合体前駆体を燃料電池セルに組み込む工程と、前記燃料電池セルに通電処理を行う工程と、を有することを特徴とする燃料電池用触媒層の製造方法。

【0021】

前記通電処理を二段階で行うことが好ましい。

前記通電処理が、前記燃料電池セルが有するアノード極に水素を供給して電流をスweepさせることにより行う通電処理であることが好ましい。

40

【0022】

前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を気相法により形成する工程と、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置する工程との間に、前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に、Siと、該Siと結合している-OHまたは該Siと結合しており加水分解により-OHとなる基と、疎水性基と、を有するSi化合物を付与する工程を有することが好ましい。

【0023】

前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置する工程と、前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体に還元処理を行う工程との間に、前

50

記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に、 Si と、該 Si と結合している -OH または該 Si と結合しており前記加水分解により -OH となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程を有することが好ましい。

【0024】

以下、図面を参照して、本発明の燃料電池用触媒層の製造方法について、好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。なお、以下の説明では燃料電池が固体高分子型燃料電池である場合を例にとって説明する。ただし、この実施の形態に記載されている構成部材の材質、寸法、形状、その相対配置等は、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

【0025】

はじめに、単セル構造の固体高分子型燃料電池の構成について説明する。

図1は、単セル構造の固体高分子型燃料電池の断面構成を表す模式図の一例である。

図1において、1は固体高分子電解質膜であり、固体高分子電解質膜1を挟んで一对の触媒層（すなわち、カソード側触媒層2と、アノード側触媒層3）が配置される。そして、カソード側触媒層2およびアノード側触媒層3の外側には各々ガス拡散層4および5が配置され、各々ガス拡散層4および5のさらに外側には酸素供給層6および燃料供給層7が配置される。また、酸素供給層6と燃料供給層7に接して、集電体8、9が各々配置される。

【0026】

なお、本実施形態では、カソード（空気極）側のみ樹枝状構造を有する触媒層が配置された例を用いて説明するが、本発明の触媒層の配置構成はこれに限定されるものではない。例えば、両極ともに本発明の樹枝状構造を有する触媒層を配置する場合、あるいはアノード側のみ本発明の樹枝状構造を有する触媒層を配置する場合をも本発明には含まれており、種々の構成を好ましく選択することができる。

【0027】

固体高分子電解質膜1は、アノード側で生成したプロトン（ H^+ ）をカソード側に伝達するプロトン伝導機能を有する。固体高分子電解質膜1は、一般的に、フッ素系高分子電解質膜と炭化水素系高分子電解質膜に大別することができる。フッ素系高分子電解質膜としては、 Nafion （登録商標、DuPont社製）、 Flemion （登録商標、旭硝子社製）や Aciplex （登録商標、旭化成社製）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からなる高分子膜が挙げられる。

前記プロトン伝導性を有する電解質が、少なくともパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むことが好ましい。

【0028】

一方、炭化水素系高分子電解質膜としては、例えば、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリアリールエーテルスルホン、スルホン化ポリアリールエーテルケトン、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、スルホン化ポリフェニレン、スルホン化ポリフェニレンオキシドなどが挙げられる。

【0029】

いずれにしても本発明において、固体高分子電解質膜としては、フッ素系および炭化水素系のどちらも好ましく用いることができる。また、1種類の電解質を単独で用いても、2種類以上を複数あわせて用いてもよい。また、フッ素系と炭化水素系の共重合体構造や支持膜への細孔フィリング膜などを用いてもよい。

【0030】

ガス拡散層4、5は、ガス拡散、透水、保湿、集電等の機能を有する。すなわち、電極

10

20

30

40

50

反応を効率良く行わせるために燃料ガスや酸化剤ガスを触媒の反応領域へ均一かつ十分に供給すること、過剰な反応生成水を触媒層から効率良く排出すること、固体高分子電解質膜の乾燥を防止すること、さらに電極反応によって生じる電荷をセル外部に効率的に取り出すこと等が求められる部材である。これらの要求を満足させるために、通常、ガス拡散層は、支持層と支持層よりも平均細孔径が小さいマイクロポラス層との二層によって構成されている。支持層は100 nm以上90 μm以下の細孔径分布を有する導電性の炭素基材で構成されることが好ましく、撥水処理が施されたカーボクロス、カーボンペーパー、カーボン不織布等を用いることができる。また、マイクロポラス層は、種々の炭素微粒子と撥水剤とからなり、1 nm以上900 nm以下の細孔径分布を有するように支持層上に形成されることが好ましい。

10

【0031】

酸素供給層6および燃料供給層7は、各々酸化剤ガスおよび燃料ガスをガス拡散層表面に均一かつ十分に供給するとともに、集電する機能を有するものである。このような酸素供給層6もしくは燃料供給層7としては、例えば、金属多孔質体などを用いることができる。このような金属多孔質体としては、発泡金属を用いることが好ましい。発泡金属は、外部に対して開いた（開気孔）連続気孔構造の金属材料からなることが好ましく、10 μm以上1 mm以下の細孔径分布と70 %以上99 %以下の空孔率を有することが好ましい。さらに、前記金属材料が耐腐食性と十分な機械強度を持つ導電性材料であることがより好ましい。

20

【0032】

集電体8および9は、金属やカーボンなどの導電性材料により形成されており、燃料電池反応により生成した電子を外部へ取り出す機能を有する。したがって、集電体8および9は、酸素供給層6および燃料供給層7に接触して配置され、外部へ出力を取り出すための端子を有する。

【0033】

また、カソード側触媒層2およびアノード側触媒層3は、燃料電池反応の反応場としての機能を有する。本発明によって得られる触媒層は、カソード側触媒層2もしくはアノード側触媒層3のいずれに用いても良い。なお、「もしくは」は「および」を含む概念である。したがって、「カソード側触媒層2もしくはアノード側触媒層3のいずれに用いても良い」とは、カソード側触媒層2のみに用いても良く、アノード側触媒層3のみに用いても良く、カソード側触媒層2およびアノード側触媒層3の両方に用いても良いという意味である。

30

【0034】

次に、本発明に係る触媒層の製造方法について説明する。

本発明に係る燃料電池用触媒層の製造方法は、

- (1) 触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を気相法により形成する工程と、
- (2) 触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置する工程と、
- (3) 前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体に還元処理を行う工程と、

を有すること特徴とする燃料電池の触媒層の製造方法である。

40

【0035】

- (1) 触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を気相法により形成する工程について

本発明において、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体とは、還元処理により、燃料電池反応に有効な触媒活性を示す触媒からなる樹枝状構造体となるもののことを指す。このような触媒の前駆体の例としては、白金酸化物や、白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物などが挙げられる。すなわち、触媒前駆体からなる樹枝状構造体としては、白金酸化物からなる樹枝状構造体や、白金酸化物と白金以外の元素との複合酸化物からなる樹枝状構造体などが挙げられる。

【0036】

白金以外の元素の例としては、B、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Fe、

50

Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Auなどが挙げられる。白金とこれらの元素とを複合化させることにより、耐被毒性や耐久性、触媒活性の向上などの効果がある。使用される環境や用途などによって必要性能が異なるため、適宜複合化する元素を選択することができる。

【0037】

なお、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体は、還元処理によって触媒活性を示す触媒からなる樹枝状構造体となるものであれば、触媒の前駆体以外のものを含んでいても良い。ここで、樹枝状構造体とは、長手方向と短手方向を有する棒状の構造体が枝分かれをした構造体のことである。樹枝の分岐した枝または分岐した片の大きさは5 nm以上50 nm以下であることが好ましく、より好ましくは5 nm以上20 nm以下である。また、空孔率は30 %以上90 %未満であることが好ましく、より好ましくは55 %以上75 %以下である。

10

【0038】

また、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の形成には、材料にエネルギーを与え、気化（蒸発）させた材料を基板に堆積させる方法である気相法を用いる。このような気相法の中でも、蒸発させた材料と気体とを反応させながら基板に堆積させる反応性気相法を用いることが好ましい。反応性気相法の例としては、反応性スパッタ法や反応性蒸着法などを用いることができる。

【0039】

なお、前記触媒の前駆体から成る樹枝状構造体の表面に前記被覆層を設置する前に、前記触媒の前駆体から成る樹枝状構造体を120℃以上の温度で熱処理しても良い。触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を120℃以上の温度で熱処理することにより、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体表面に付着した不純物などを除去し、被覆層の設置をより均一に行うことが可能となる。熱処理の雰囲気は、空気中もしくは不活性ガス中であることが好ましい。

20

【0040】

また、還元処理を行う前に（言い換えれば、（1）と（2）の工程の間、もしくは（2）と（3）の工程の間に）、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体、被覆層が設置された触媒の前駆体からなる樹枝状構造体に疎水化処理を行うことが好ましい。なお、疎水化処理は還元処理の前に行っても良いが、還元処理の後（言い換えれば（3）の工程の後）に、被覆層が形成された触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を還元した構造体を疎水化処理しても良い。疎水化処理を行う方法としては、例えば、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体にフッ素樹脂微粒子分散液（ポリフロン（登録商標）、ダイキン工業製）などの疎水性溶液と接触させる方法や、Siと、該Siと結合している-OHまたは該Siと結合しており加水分解により-OHとなる基と、疎水性基と、を有するSi化合物（以下、単にSi化合物と呼ぶ場合がある）を付与する方法が挙げられる。

30

【0041】

Si化合物がSi-OHを有する（言い換えれば、Siに結合している-OHを有する）場合の-OHもしくは加水分解によって形成されたSi-OHの-OHは、-OH同士で起こる脱水縮合反応によって重合される。これにより、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面もしくは被覆層が形成された触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面に、疎水性基と-Si-O-結合（シロキサン結合）を骨格とするシロキサン重合体が形成される。形成されるシロキサン重合体が疎水性基を有することにより、触媒前駆体からなる構造体層は疎水性を有し、耐水性が向上する。ここで、本発明および本明細書における「疎水性」とは、水との接触角が90°以上である場合を示す。なお、以降、疎水性基とシロキサン結合を有するシロキサン重合体を単に疎水剤と呼ぶ場合がある。このような疎水性基の例としては、アルキル基（直鎖状アルキル基やフェニル基など）、フルオロアルキル基などが挙げられる。疎水性基を有するシロキサン重合体の例としては、アルキルシルセスキオキサン、アルキルシロキサン、またはそれらの混合物が、網目状に重合したものなどが挙げられる。

40

50

【0042】

Si化合物が、Siと結合しており加水分解により-OHとなる基を有する場合、Siと結合しており加水分解により-OHとなる基は、プロトン伝導性電解質に含まれる酸や、触媒前駆体層の白金酸化物、該白金酸化物に含まれるPtなどを触媒として加水分解されて-OHとなる。

【0043】

ここで、Siと結合しており加水分解により-OHとなる基とは、-H、-OR（R：炭素数6以下のアルキル基）、-Clなどが挙げられる。

疎水性基の例としては、アルキル基、フルオロアルキル基などが挙げられる。なお、ここのアルキル基は、炭素鎖が分岐していても良いし、二重結合を有していても良い。また、前記Si化合物は、モノマーであっても良く、オリゴマーであっても良く、ポリマーであっても良く、上記基を有するシロキサン重合体またはアルキルシランであっても良い。

10

【0044】

このようなSi化合物の具体例としては、2，4，6，8-テトラアルキルシクロテトラシロキサン、1，1，1，3，3，3-ヘキサアルキルジシラザン、モノアルキルシラン、ジアルキルシラン、トリアルキルシラン、ポリアルキルハイドロジェンシロキサン、2，4，6，8-テトラアルキルテトラアルコキシシクロテトラシロキサン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、ポリアルキルアルコキシシロキサン、2，4，6，8-テトラアルキルテトラクロロシクロテトラシロキサン、モノアルキルトリクロロシラン、ジアルキルジクロロシラン、トリアルキルモノクロロシラン、ポリアルキルクロロシロキサン、などが挙げられる。これらの化合物のアルキル基は、H原子の一部または全部をF原子で置換したフルオロアルキル基であっても良い。

20

Si化合物を触媒前駆体層の表面に付与する方法としては、Si化合物の溶液中に触媒前駆体層を浸漬する方法や前記溶液を触媒前駆体層に滴下・刷毛塗り・噴霧法などで塗布する方法、CVDによる方法（特開2006-332041、特表1999-510643、特開2006-164575に記載）など、公知の方法を用いることができる。

【0045】

また、Siと、該Siと結合している-OHまたは該Siと結合しており加水分解により-OHとなる基と、疎水性基と、を有するSi化合物は、Si/Ptモル比が0.1～0.25となる量で付与することが好ましい。

30

【0046】

これは、少なすぎると触媒層空孔内の疎水性が低下して触媒層がフラッディングを起こしやすくなる場合があり、多すぎると触媒反応表面積が小さくなって、触媒利用率が低下してしまう場合があるからである。

【0047】

特開2006-332041に記載のように、Si/Ptモル比を0.1～0.25として、原料ガスに2，4，6，8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを使用し、室温でCVDを行う場合、例えば、白金酸化物からなる触媒前駆体層と原料ガスとの接触時間は3～5分とすることが好ましい。

40

【0048】

（2）触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置する工程について

触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面には被覆層を設置する。

触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面を被覆することで、後の（3）の工程で還元する際に、還元時に生じる構造の乱れを最小限に抑えることが可能となる。すなわち、樹枝状構造体の形状を崩さずに触媒前駆体から触媒への変換を行うことができるようになる。

【0049】

これは、表面に被覆層が設置されていることにより、触媒前駆体からなる樹枝状構造体

50

の強度が向上し、還元反応前後における体積収縮による構造の乱れを抑えることができるためであると考えられる。また、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層が設置されることにより、還元速度を抑えることができるため、急激な体積収縮を抑制し、樹枝状構造を保持する効果もあると考えられる。このようにして得られた樹枝状触媒層は、樹枝状構造を保持するため、高比表面積を有し、高活性な触媒層となる。

【0050】

このような被覆層を構成する材料の例としては、水や有機溶媒により溶解させることのできるポリマー、無機化合物、プロトン伝導性を有する電解質およびこれらの混合物などが挙げられる。それらの中でも、プロトン伝導性を有する電解質であることが好ましい。そのようなプロトン伝導性を有する電解質の例としては、上述の固体高分子電解質膜の例

10

【0051】

被覆層を構成する材料が、プロトン伝導性を有する電解質である場合が好ましい理由は以下である。触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に、還元処理前に、プロトン伝導性を有する電解質を付与し還元した場合、還元後に得られた触媒にプロトン伝導性を有する電解質を付与する場合と比べて、触媒とプロトン伝導性を有する電解質との相互作用をより強固なものにすることができると考えられる。特に、スパッタ法により得られた白金酸化物からなる樹枝状構造体は、その表面が白金に比べて高い親水性を示す。一方、電解質に含まれるプロトン伝導を担う官能基、例えばスルホン酸基も親水性であるために、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面との親和力が非常に強い。樹枝状構造体と電解質の相互作用が強い状態で還元することにより、従来の方法では実現できなかった触媒、特に白金と電解質の相互作用が強い触媒層を作製することが可能となる。このような触媒層は、従来法により得られる触媒層よりも高活性になると考えられる。

20

【0052】

触媒の前駆体からなる樹枝状構造体の表面に形成する被覆層は、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の全表面積の少なくとも50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上の表面積を被覆するように設置されることが望ましい。

【0053】

また、被覆層がプロトン伝導性を有する電解質で構成されていない場合は、還元後に得られる触媒と電解質成分との接触性を向上させるために、還元処理が行われて触媒からなる樹枝状構造体が形成された後に取り除かれても良い。

30

【0054】

被覆層の厚さは、膜厚が1nm以上200nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは1nm以上50nm以下である。被覆層の膜厚が200nmを超えると、被覆後の還元処理において還元剤の拡散が触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面まで届かなくなり、還元しにくくなる場合がある。一方、膜厚が1nm未満である場合、還元剤の拡散速度を抑えることが不可能となって被覆層としての効果が生じない場合がある。

【0055】

被覆層を構成する材料を触媒前駆体からなる樹枝状構造体表面に設置する方法としては、種々の公知技術を用いることができる。例えば、前記材料がプロトン伝導性を有する電解質である場合は、該電解質を各種溶媒に溶解した溶液を塗布し、乾燥させる方法が一般的に用いられ、均一に制御性よく被覆層を設置できる。このような溶媒としては、一般的な水や有機溶媒、もしくはそれらの混合溶媒を用いることができる。なお、溶媒は、被覆層の組成や必要な厚さによって適宜選択することができる。また、電解質溶液の塗布方法は、種々の公知技術を用いることができ、例えば、ディップコーティングやスピンコーティング、スプレーコーティングなどが挙げられる。

40

【0056】

また、被覆層を設置する前に、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を120℃以上の温度で熱処理することが好ましい。触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を120℃以上の温

50

度で熱処理することにより、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体表面に付着した不純物などを除去することができ、より均一に被覆層の設置を行うことが可能となる。この際、熱処理の雰囲気は、空気中もしくは不活性ガス中であることが好ましい。また、熱処理温度の上限は特に限定されるものではないが、500℃以下、好ましくは350℃以下であることが望ましい。これは、500℃より高い温度になると、触媒の前駆体、樹枝状構造体を形成している基材や表面に設置した撥水材料の分解温度を超えてしまうおそれがあるためである。当該熱処理は、触媒の前駆体からなる樹枝状構造体表面の不純物を除去することが目的であるため、120℃以上200℃未満の温度でも十分な効果が得られると考えられる。

【0057】

10

(3) 前記被覆層が設置された前記触媒の前駆体からなる樹枝状構造体に還元処理を行う工程について

還元処理には、種々の公知技術を用いて還元させる方法を用いることができる。それらの中でも、特に、プロトンと電子によって電気化学的に還元する方法、還元剤である水素を含むガスに接触させる還元方法、還元剤を含む溶液に接触させる還元方法が好ましい。

【0058】

以下、各方法について詳細に説明する。

第一の還元方法では、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面に少なくとも被覆層を設置した後、プロトンと電子により電気化学的に還元処理する。

【0059】

20

第一の還元方法では、触媒前駆体からなる樹枝状構造体を、プロトンと電子による電気化学的な方法で還元する方法である。具体的には、以下の方法で作製する。(2)の工程で得られた表面に被覆層が形成された触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を固体高分子電解質膜の少なくとも一方の表面に設置して膜電極接合体前駆体を作製し、図1に示すような燃料電池セルに組み込む。そして、前記膜電極接合体を燃料電池セルに組み込んだ状態で電気化学的な還元を行う。なお、膜電極接合体前駆体とは、通常、膜電極接合体と呼ばれる固体高分子電解質膜を2つの触媒層で挟んだ構造体の少なくとも一方の触媒層が触媒前駆体からなる樹枝状構造体であるものを示す。したがって、固体高分子電解質膜が2つの触媒前駆体からなる樹枝状構造体で挟まれたものであっても良く、一つの触媒層と一つの触媒前駆体からなる樹枝状構造体で構成される層とで挟まれたものであっても良い。また、固体高分子電解質膜の少なくとも一方の表面とは、固体高分子電解質膜が有する2つの対向する主面(面積が最も大きい面)のうちの少なくとも一方のことを示す。

30

【0060】

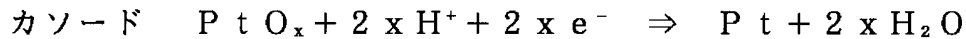
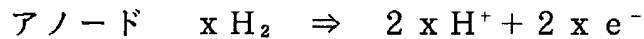
以下、被覆層が形成された触媒の前駆体からなる樹枝状構造体によって得られる触媒層をカソードとして燃料電池セルを組み、還元する例について説明する。

カソードに被覆層が形成された触媒の前駆体からなる樹枝状構造体が配置されるように、前記樹枝状構造体と固体高分子電解質膜からなる膜電極接合体前駆体を配置する。そして、アノードに水素ガスを流し、外部回路により電子をアノードからカソードへと移動させる。すると、アノードで水素が酸化されて生成したプロトンが固体高分子電解質膜を通過してカソードに移動し、電子とプロトンにより下記に示すような反応が進行し、触媒前駆体は還元されて触媒になる(例えば白金酸化物は還元されて白金となる)。すなわち、触媒前駆体からなる樹枝状構造体は、触媒からなる樹枝状構造体へと変換される。

40

【0061】

【化 1】



【0062】

10

この際、還元プロセスは、アノードとカソードを短絡させるなどして速やかにこの反応を進行させてもよいが、前記触媒前駆体の表面を還元する第一段階と前記触媒前駆体の内部を還元する第二段階で還元プロセスを構成することが好ましい。このような場合、第一段階の還元は、触媒前駆体の樹枝状構造体の表面への酸素供給が十分である状態で行われ、第二段階の還元は、触媒前駆体の樹枝状構造体の表面への酸素の供給が不十分である酸素の拡散律速過程で行われることが好ましい。

【0063】

第一の還元過程では、前記触媒前駆体の表面を還元するが、プロトンと電子により還元が進むため、表面のうちプロトンが供給される部位、つまり、前記触媒前駆体と高分子電解質のプロトン導電部位が接触する部分が還元される。この、プロトン導電部位と触媒の接触した部分は二層界面と呼ばれ、触媒反応に寄与できる部分と考えられている。

20

【0064】

第二の還元過程では、前記触媒前駆体への酸素の供給が不十分である状態で進行するが、触媒前駆体への酸素の供給が不十分であるため触媒前駆体内部の酸素が触媒前駆体の表面へと拡散していき、プロトンと電子により還元される。この際、還元反応が進行する部位は前記二層界面であり、前記触媒前駆体内部の酸素は二層界面に拡散し、還元される。その結果、触媒内部の白金と二層界面との有効なパスが形成され、触媒の利用率が向上し、触媒能が向上する。

【0065】

これに対し、アノードとカソードを短絡させるなどして速やかに還元反応を進行させた場合は、アノードからカソードへの水素の透過も同時に進行するため、二層界面以外の部分も還元反応が進行し、反応に寄与できない触媒部が形成されてしまい、十分な触媒能を発揮することができない。

30

なお、樹枝状構造体の表面とは、樹枝状構造体に様々な方向から光を照射した際に光が当たる部分を示し、樹枝状構造体の内部とは樹枝状構造体のうちのいずれの方向から光を照射しても部分を示す。

【0066】

次に、第二の還元方法について説明する。第二の還元方法では、触媒の前駆体からなる樹枝状構造の表面に被覆層を設置した後、該被覆層を有する触媒前駆体からなる樹枝状構造体に、還元剤を含むガスを接触させて還元を行う方法である。

40

【0067】

還元剤を含むガスとしては、水素を含むガス、一酸化炭素、二酸化硫黄、ヨウ化水素のいずれかを含むガスなどを用いることが可能である。これらの中でも還元剤を含むガスとしては水素を含むガスであることが好ましい。還元剤を含むガスとして、水素を含むガスを用いる場合、水素の濃度は限定されず、純水素やH₂やArなどの不活性ガスと水素との混合ガスでも良い。ガスの安全性やハンドリングなどを勘案すると、不活性ガスと水素との混合ガスを好適に用いることができる。

【0068】

次に、第三の還元方法について説明する。第三の還元方法は、触媒の前駆体からなる前記樹枝状構造体の表面に被覆層を設置した後、前記被覆層を設置した触媒の前駆体からな

50

る樹枝状構造体に、還元剤を含む溶液を接触させて還元する方法である。

【0069】

還元剤を含む溶液としては、例えば、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、塩化スズ、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類、メタノールやエタノールなどのアルコール類などを含む溶液を用いることが可能である。粉末状のものは、水や各種有機溶媒などに溶解して用いることができる。また、溶液状のものは、そのまま用いてもよいし、水や各種有機溶媒などで希釈して用いることができる。ただし、前記被覆層を設置した触媒前駆体からなる樹枝状構造に還元剤を含む溶液を接触させて還元する際には、触媒の表面被毒や触媒の劣化などに留意する必要がある。そのため、触媒表面に付着してしまう還元剤や、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどを含む還元剤、塩化物イオンを含む還元剤を用いる場合は、還元後の洗浄工程に適宜工夫が必要となる。したがって、還元剤としては、触媒や電解質への影響が少ないホルムアルデヒドなどを好適に用いることが出来る。

10

【0070】

還元剤を含む溶液を用いて触媒の前駆体からなる樹枝状構造体を還元した場合、その多くは洗浄工程を必要とする。多量の水もしくは有機溶媒にて触媒からなる樹枝状構造体を洗浄することで、還元された触媒表面に付着した還元剤を取り除くことができる。また、還元剤に含まれていたイオンなどにより、被覆層であるプロトン伝導性電解質の導電率低下が起こる場合は、硫酸水溶液などで洗浄するなどの方法により導電率を回復させることができる。

20

【実施例】

【0071】

以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

本実施例は、白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成し、プロトンと電子による電気化学的還元を行うことで、触媒層を形成した例である。

【0072】

(工程1)

まず、カソード用触媒層を作製した。白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成する基材としてガス拡散層（E-T E K社製、LT-1200 W）を用い、反応性スパッタ法により、触媒前駆体である白金酸化物からなる樹枝状構造体を2 μm の厚さで形成した。このときのPt担持量は0.68 mg/cm^2 であった。Pt担持量はXRF（蛍光X線分析；X-ray Fluorescence Analysis）により測定した。反応性スパッタは、全圧4 Pa、酸素流量比（ $Q_{O_2}/(Q_{Ar}+Q_{O_2})$ ）70%、基板温度25℃、投入パワー4.9 W/cm^2 の条件にて行った。特開2006-332041に記載の公知技術に従い、樹枝状構造体表面にSi化合物を付与し、シロキサン重合体（以下、疎水剤と呼ぶ場合がある）を形成した。すなわち、得られた白金酸化物からなる樹枝状構造体を、密閉容器中で、2, 4, 6, 8-テトラメチルテトラシクロシロキサンの蒸気と室温（蒸気圧1.2 kPa）で4分間接触させることによって、樹枝状構造体の表面上に疎水剤を形成した。この際、樹枝状構造体中のSi/Ptモル比は、0.18であった。なお、樹枝状構造体中のSi/Ptモル比はXRF（蛍光X線分析；X-ray Fluorescence Analysis）により測定を行った。その後、疎水剤を含む白金酸化物からなる樹枝状構造体を120℃で1時間熱処理を行った。

30

40

【0073】

さらにその後、白金酸化物からなる樹枝状構造体にプロトン伝導性電解質であるNaFion（登録商標）の1wt.%の溶液（和光純薬工業製5%溶液をイソプロパノールで1%に希釈したもの）を面積1 cm^2 当たり16 μl 滴下し、真空中にて溶媒を揮発させた。これにより、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面に被覆層を形成した。

【0074】

50

被覆層を形成した触媒をTEM（透過型電子顕微鏡；Transmission Electron Microscopy）により観察した結果、被覆層の厚さは4 nm程度であった。

【0075】

（工程2）

次に、アノード用触媒層を作製した。工程1において、基材としてPTFEシート（ニトフロン：登録商標、日東電工社製）を使用して白金酸化物からなる樹枝状構造体の膜厚を500 nmにし、疎水剤の付与を省略した以外は同様にしてアノード用触媒層を得た。このときのPt担持量は0.17 mg/cm²であった。

【0076】

（工程3）

（工程1）および（工程2）によって作製したカソード用触媒層およびアノード用触媒層を所定面積に切り出し、固体高分子電解質膜（N112、DuPont社製）の両面に配置して、ホットプレス（8 MPa、150℃、10分間）を行い、アノード用触媒層の基材として用いたPTFEシートを剥離して膜電極接合体を得た。

【0077】

（工程4）

アノード側のガス拡散層としてカーボクロス（LT2500-W、E-TEK社製）、カソード側の酸素供給層として発泡金属（セルメット#5、富山住友電工社製）を配置、さらにその外側にカソード及びアノードの集電体を配置した図1のような単セルを形成した。

【0078】

（工程5）

以上の工程で得られた単セルのアノード側に水素ガスをデッドエンドで充填し、カソード側は発泡金属を通して大気開放とした状態で単セルを5分間短絡させて、カソードに設置した白金酸化物の還元反応を行い、白金酸化物を白金へと変換した。

【0079】

以上の工程によって作製した単セルに関して、膜電極接合体を十分に乾燥させた後に、特性評価を行った。アノード電極側に水素ガスを供給し、カソード電極側を大気開放とし、温度25℃、湿度50%の環境下で特性評価を行った。

【0080】

比較例1として、実施例1の（工程5）における還元反応を、（工程1）の白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成する前に行い、還元反応としてカソード用触媒層を水素ガスに曝露することによって行ったこと以外の工程は全て同様として触媒層を得た。

【0081】

図2に実施例1及び比較例1の方法により還元した触媒層のXRD（X線回折；X-ray diffraction）パターンを示す。どちらも白金のパターンを示したことから、両還元方法ともに白金酸化物を白金に還元していることがわかる。また、実施例1及び比較例1ともに触媒の組成は白金のみで組成は同様であることがわかる。

【0082】

このようにして得られた実施例1及び比較例1の触媒層、及び実施例1の還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM（走査型電子顕微鏡；Scanning Electron Microscope）写真を図3から図5に示す。

【0083】

図3Aおよび図3Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成した後にプロトンと電子を用いて電気化学的に還元することにより得られた触媒層（実施例1の触媒層）のSEM写真である。

【0084】

図4Aおよび図4Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体を水素ガスで還元した後に被覆層を形成した触媒層（比較例1の触媒層）のSEM写真である。

10

20

30

40

50

図5Aおよび図5Bは、実施例1の還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【0085】

比較例1の水素ガスにより還元した触媒層は、還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して大きく構造が崩れているのに対し、実施例1の触媒層は還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と同様に微細な樹枝状構造を維持していることがわかる。

【0086】

これらの触媒層を用いた固体高分子型燃料電池の電池特性を図6に示すI-V曲線により比較する。なお、このI-V曲線は何本かI-V曲線をひき、電解質膜の含水量が一定となり、性能が安定化した時のものである。図6に示す通り、実施例1は低電流域、高電流域ともに特性が向上し、触媒活性が向上したことがわかる。また、サイクリックボルタンメトリーにより有効表面積を比較したところ、比較例1が $19.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例1は $23.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。これらの結果より、白金酸化物からなる樹枝状構造体を、プロトンと電子で電気化学的に白金へと還元することにより、微細な樹枝状構造を維持し高比表面積を有する高活性触媒層を得ることができた。

【0087】

実施例2

実施例2-1

本実施例は実施例1に示したプロトンと電気化学的に還元する例の第2実施例である。具体的には電流スイープにより電気を流し、被覆層を形成した触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面を還元した後に、触媒前駆体の内部に酸素が拡散した状態で還元して触媒層を得た例である。

【0088】

(工程1)～(工程4)は実施例1と同様であるので、(工程5)のみ説明する。

(工程5)

以上の(工程1)～(工程4)で得られた単セルのアノード側に水素をデッドエンドで充填し、カソード側は発泡金属を通して大気開放とした状態で単セルにスイーププレート、 $0.1 \text{ mA}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ の電流スイープにより電気を流し、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の還元反応を行い、白金酸化物を白金へと変換した。

【0089】

以上の工程によって作製した単セルに関して膜電極接合体を十分に乾燥させた後に、特性評価を行った。アノード電極側に水素ガスを、カソード電極側を大気開放とし、温度 25°C 、湿度 50% の環境下で特性評価を行った。

【0090】

図7に実施例2において、スイーププレート $0.1 \text{ mA}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ で還元反応を行った際のI-V曲線を示す。また、白金への還元反応を水素を曝露することにより行った触媒についても同様の条件で行ったI-V曲線も併せて示す。

【0091】

図7に示すように、還元反応のI-Vは通常のI-Vと比べて特異的なプロファイルを示し、 $0 \sim 150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ までの第一のプラトー領域、 $150 \sim 350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の第二のプラトー領域、及び $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以降の酸素供給不足によるものと考えられる電位が不安定となる拡散律速領域を有する。

【0092】

各々の領域において、還元反応が進行しているか否かをXRD構造解析によって調べた。その結果を図8に示す。図8に示すとおり、 $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ まで電気を流した段階では、還元前同様に白金酸化物のXRDパターンを示している。これに対して、触媒前駆体の樹枝状構造体の表面への酸素供給が不足している拡散律速領域である 0.3 V まで電流をスイープしたものは白金のXRDパターンを示している。したがって、拡散律速過程においては白金酸化物から白金への還元反応が進行していることがわかる。

【0093】

次に、還元プロセス及び通常測定 of 各電流密度における内部抵抗 R_s の関係を図 9 に示す。還元プロセスにおいては、白金酸化物から白金への還元が終了した後と比較して、スweep前の抵抗が非常に高くなった。これは、白金酸化物の電気抵抗が白金の抵抗よりも著しく高いことに起因する。還元が終了した白金触媒の R_s は $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を流すことにより、 $334 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 抵抗が減少した。これは電流を流すことによりカソード極で水が生成し、電解質膜が湿潤したために抵抗が下がったものと考えられる。さらに、その後抵抗がほぼ一定であることから、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ により生成する水分でほぼ完全に湿潤したものと考えられる。これに対して触媒前駆体の還元過程においては、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電気を流すことにより、 $1045 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ もの大きな抵抗減少が観測された。還元が終了した白金触媒の結果より、膜の湿潤により減少する抵抗は $330 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度あるため、その差分は白金酸化物が一部白金へと還元されることによるものであると考えられる。さらに電気を流すことにより徐々に抵抗が減少していることから、電気を流すことにより、白金酸化物から白金への還元が進行していることがわかる。しかしながら、前述の結果より、拡散律速過程までは白金酸化物の XRD パターンを示している。これは、拡散律速以前による還元が触媒前駆体の表面であり、ごくわずかな部分であるため、XRD では検出されなかったためであると考えられる。したがって、触媒前駆体は触媒前駆体表面の酸素供給が充分である拡散律速以前では、触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面のみがプロトンと電子により還元される還元反応と燃料電池反応が同時に起こっていると考えられる。酸素の供給が不十分である拡散律速過程においては、触媒前駆体表面の酸素が不足しているため、触媒前駆体の内部の酸素が表面に移動し、還元反応が進行するため、内部まで完全に還元が進行するものと考えられる。

【0094】

上記のように、本実施例の触媒前駆体の表面を還元させた後に内部を拡散律速過程によって還元させた触媒の特性を図 10 の (5) に示す。なお、図 10 において、(1) は実施例 1 に示す燃料電池セルを 5 分間短絡させて還元反応を行った例である。また、また、その他の還元方法として、(2) は、 $0 \sim 25 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、(3) は、 $0 \sim 150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、(4) は、 $0 \sim 350 \text{ mA} / \text{cm}^2$ まで電流をスweepして触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面を還元した後にセルを 5 分間短絡させることにより触媒前駆体からなる樹枝状構造体の内部の還元反応を進行させた触媒について $I-V$ 特性を示す。

【0095】

各々の特性を比較すると、 $(5) > (4) > (3) > (2) > (1)$ となる。この結果より、(3)、(4)、(5) の $150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上電流を流して一段目及び二段目のプラトーが終了させたものの方が、一段目のプラトーの途中である (2) $0 \sim 25 \text{ mA} / \text{cm}^2$ までスweepさせたものや (1) の電流スweepをさせずに短絡させたものより更に特性が高まった。また (3) (4) であることから、表面の還元は $0 \sim 150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の一段目のプラトーで十分に進行していると考えられる。次に、(1)、(2)、(4)、(5) の CV による比表面積を測定した。

(1) : $23.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、(2) : $25.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、(4) : $28.22 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、(5) : $27.51 \text{ m}^2 / \text{g}$

となり、 $(1) \Rightarrow (2) \Rightarrow (4)$ と電流密度が増すほど比表面積が大きくなり、それと同時に特性も向上することがわかった。このことから、酸素供給が充分である状態で電流をスweepさせることにより、触媒前駆体の表面が還元され、良好な 2 相界面を形成するため特性が向上するものと考えられる。また、(4) と (5) の比表面積がほぼ同様であるにも関わらず、触媒特性は $(5) > (4)$ であったことから触媒内部の還元は短絡のような急激なものよりも、拡散律速過程のような穏やか過程の方がより好ましい事がわかる。

【0096】

実施例 2-2

また、実施例 2-2 として、図 11 に示すように、還元反応時のスweepレートを実施例 2-1 の 1000 倍である $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で行った。この結果からも還元反応のスweepレートを遅くすることで特性が向上することがわかる。

【0097】

これらの結果より、酸素供給が充分である状態で電流をスweepすることにより触媒前駆体の表面を還元したのちに、酸素供給不足状態で触媒前駆体の内部を還元することにより特性が向上することがわかる。また、酸素供給不足状態で内部の還元は、カソード、アノード両極を短絡させてもよいが、拡散律速過程のようなより穏やかな工程の方が好ましい。さらに、電流をスweepさせる速度を遅くすることにより、特性が高くなるため、スweepレートは $0.1 \text{ mA} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以下であることがより好ましいことがわかった。

【0098】

実施例 3

10

本実施例は、ガス拡散層表面に反応性スパッタ法により白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成後、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面に高分子電解質からなる被覆層を形成し、水素ガスにより還元することで白金からなる樹枝状構造体で構成される触媒層を作製した例について述べる。

(工程 i)

実施例 1 の (工程 1) と同様にしてカソード用触媒層を得た。

(工程 i i)

工程 i で得られたカソード用触媒層を $2\% \text{ H}_2 / \text{He}$ 雰囲気 0.1 MPa にて30分間の還元処理を行った。還元処理後にXRDにて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

20

(工程 i i i)

実施例 1 の (工程 2) と同様にしてアノード用触媒層を得た。

【0099】

(工程 i i) および (工程 i i i) によって作製したカソード用触媒層およびアノード用触媒層を所定面積に切り出し、固体高分子電解質膜 (N112、DuPont社製) の両面に配置して、ホットプレス (8 MPa 、 150°C 、10分間) を行って膜電極接合体を得た。

【0100】

以上のような工程により作製された膜電極接合体を用いて図1に示した構成の単セルを形成して電気化学的評価を行った。アノード電極側に水素ガスをデッドエンドで充填し、カソード電極側は空気に開放して、温度 25°C 、湿度 50% の環境下にて特性評価を行った。

30

【0101】

比較例 2

実施例 3 の (工程 i i) を (工程 i) の被覆層形成前に行った以外は実施例 3 と同様の条件とした。その後、実施例 3 と同様に、Nafion (登録商標) の $1 \text{ wt.}\%$ の溶液 (和光純薬工業製 5% 溶液をイソプロパノールで 1% に希釈したもの) を面積 1 cm^2 当たり $16 \mu\text{l}$ 滴下し、真空中にて溶媒を揮発させ、ホットプレスを行って得られた膜電極接合体を比較例 2 とした。還元処理後にXRDにて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることが確認できた。

40

【0102】

ガス拡散層表面に形成した白金酸化物からなる樹枝状構造体、実施例 3 および比較例 2 により得られた白金からなる樹枝状構造体の微細構造の形態をSEMにより観察した結果を図12に示す。

【0103】

図12Aは、実施例 3 において、ガス拡散層表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

図12Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体を水素ガスで還元した後に被覆層を形成することで得られた触媒層 (比較例 2) を示すSEM写真である。

【0104】

50

図12Cは、白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成した後に水素還元した触媒層（実施例3）のSEM写真である。

還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して、比較例2の触媒層は微細構造の崩れが認められた。それに対して被覆層を設置して還元を行った実施例3の触媒層は微細構造の崩れが抑制されていることがわかる。

【0105】

実施例3と比較例2の固体高分子型燃料電池の電池特性（I-V特性）を図13に示す。比較例2と比較して実施例3は特性が向上していることがわかる。また、サイクリックボルタンメトリーにより求めた有効表面積は、比較例2は $17.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例3は $19.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、約8%向上した。これは、図12A～Cに示されたように白金酸化物からなる樹枝状構造体を還元する際の微細構造の崩れを被覆層により抑制した結果、反応比表面積が増大したため特性が向上したものと考えられる。

10

【0106】

実施例4

本実施例は、PTFEシート（ニトフロン：登録商標、日東電工社製）表面に反応性スパッタ法により白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成した後、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面に高分子電解質からなる被覆層を形成し、水素ガスにより還元することで触媒層を作製した例について述べる。

【0107】

（工程i）の反応性スパッタを行う基材をガス拡散層からPTFEシートに変更した以外は実施例3と同様に触媒前駆体からなる樹枝状構造体および触媒層を作製し、ホットプレスを行った後にPTFEシートを剥離することで膜電極接合体を得た。

20

【0108】

以上のような工程により作製された膜電極接合体前駆体のカソード側にカーボンクロス（LT-1200 W、E-TEK社製）、アノード側にカーボンクロス（LT-2500 W、E-TEK社製）を配置し、図1に示した構成の単セルを形成して実施例3と同様に電気化学的評価を行った。

【0109】

還元処理後にXRDにて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行い、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

30

【0110】

比較例3

実施例4の（工程ii）を（工程i）の被覆層形成前に行った以外は実施例4と同様の条件とした。その後、Nafion（登録商標）の1wt.%の溶液（和光純薬工業製5%溶液をイソプロパノールで1%に希釈したもの）を面積 1 cm^2 当たり $16 \mu\text{l}$ 滴下し、真空中にて溶媒を揮発させ、ホットプレスを行って膜電極接合体を得た。

【0111】

還元処理後にXRDにて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行い、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

PTFEシート上に形成した白金酸化物からなる樹枝状構造体、実施例4および比較例3により得られた白金からなる樹枝状構造体の微細構造の形態をSEMにより観察した結果を図14に示す。

40

【0112】

図14Aは、実施例4において、PTFEシート表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

図14Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体を水素ガスで還元した後に被覆層を形成することで得られた触媒層（比較例3）のSEM写真である。

【0113】

図14Cは、実施例4の白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成した後に水素ガスで還元して得られた触媒層のSEM写真である。

50

これらの結果では、実施例 3 と比較例 2 の結果とほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して比較例 3 で形成した触媒層は、微細構造の崩れが認められた。それに対して被覆層を設置して還元を行った実施例 4 の触媒層は微細構造の崩れが抑制されていることがわかる。

【0114】

実施例 4 と比較例 3 の固体高分子型燃料電池の電池特性（ $I-V$ 特性）を図 15 に示す。比較例 3 と比較して実施例 4 は特性が向上していることがわかる。また、サイクリックボルタンメトリーにより求めた有効表面積は、比較例 3 は $22.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例 4 は $22.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、約 4 % 向上した。これは、図 14 に示されたように白金酸化物からなる樹枝状構造体から白金からなる樹枝状構造体へと還元される際の微細構造の崩れを被覆層により抑制した結果、反応比表面積が増大したため特性が向上したものと考えられる。

10

【0115】

実施例 5

本実施例は、PTFE シート（ニトフロン：登録商標、日東電工社製）表面に反応性スパッタ法により白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成した後、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面に高分子電解質からなる被覆層を形成し、ホルムアルデヒド溶液により還元することで触媒層を作製した例について述べる。

【0116】

実施例 4 における（工程 i i）の還元をホルムアルデヒド溶液で行った以外は実施例 4 と同様の条件で触媒層を形成した。

20

還元処理は以下のように行った。

【0117】

純水にホルムアルデヒド（和光純薬工業社製）を加え、10 vol. %ホルムアルデヒド水溶液を作製し、被覆層を設置した白金酸化物からなる樹枝状構造体を前記 10 vol. %ホルムアルデヒド水溶液中に室温にて 60 分間、含浸させることで還元処理を行った。還元処理後に XRD にて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。十分に洗浄後、実施例 4 と同様にホットプレスを行って膜電極接合体を得た。

30

【0118】

比較例 4

実施例 5 における（工程 i i）を（工程 i）の被覆層形成前に行った以外は実施例 5 と同様の条件とした。具体的には、（工程 i i）における還元を 10 vol. %ホルムアルデヒド水溶液にて 30 分間の還元処理を行い、十分に洗浄後、NaFion（登録商標）の 1 wt. % の溶液（和光純薬工業製 5 % 溶液をイソプロパノールで 1 % に希釈したもの）を面積 1 cm^2 当たり $16 \mu\text{l}$ 滴下し、真空中にて溶媒を揮発させ、ホットプレスを行って膜電極接合体を得た。

【0119】

還元処理後に XRD にて触媒層に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

40

PTFE シート表面に形成した白金酸化物からなる樹枝状構造体、実施例 5 および比較例 4 により得られた白金からなる樹枝状構造体の形態を SEM により観察した結果を図 16 に示す。

【0120】

図 16 A は、実施例 5 において、PTFE シート表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体の SEM 写真である。

図 16 B は、白金酸化物からなる樹枝状構造体をホルムアルデヒド溶液により還元した後被覆層を形成することで得られた触媒層（比較例 4）を示す SEM 写真である。

【0121】

図 16 C は、白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成した後にホルムアルデヒ

50

ド溶液により還元することで得られた触媒層（実施例5）のSEM写真である。

これらの結果では、実施例3と比較例2の結果とほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して比較例4の触媒層は微細構造の崩れが認められた。それに対して被覆層を設置して還元を行った実施例5の触媒層は微細構造の崩れが抑制されていることがわかる。

【0122】

実施例5と比較例4の触媒層を用いた固体高分子型燃料電池の電池特性（I-V特性）を図17に示す。比較例4と比較して実施例5は特性が向上していることがわかる。また、サイクリックボルタメトリーにより求めた有効表面積は、比較例4は $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例5は $19.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、約10%向上した。これは、図17に示されたように、白金酸化物からなる樹枝状構造体から白金からなる樹枝状構造体に還元される際の微細構造の崩れを被覆層により抑制した結果、反応比表面積が増大したため特性が向上したものと考えられる。

10

【0123】

実施例6

本実施例は、ガス拡散層表面に反応性スパッタ法により白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成後、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面にSi化合物を付与し、更に高分子電解質からなる被覆層を形成し、プロトンと電子による電気化学的還元を行うことで触媒層を形成した例である。

20

【0124】

（工程ア）

実施例1の（工程1）と同様にしてカソード用触媒層を得た。

（工程イ）

次に、高分子電解質膜への転写層としてのPTFEシート（ニトフロン：登録商標、日東電工社製）上に、ドクターブレードを用いて白金黒粒子からなる触媒層を形成した。ここで使用する触媒スラリーは、白金黒（HiSPEC 1000、Johnson Matthey社製）、Nafion（登録商標）、PTFE、IPA（イソプロピルアルコール）、水の混練物である。このときのPt担持量は $5.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0125】

（工程ウ）

30

（工程ア）および（工程イ）によって作製した白金酸化物からなる樹枝状構造体と、前記白金黒粒子からなる触媒層とで、固体高分子電解質膜（N112、DuPont社製）の両面に配置して、ホットプレス（ 8 MPa 、 150°C 、 10 min ）を行い、PETEシートを剥離することにより、膜電極接合体を得た。

【0126】

（工程エ）

（工程ア）で得られた白金酸化物からなる樹枝状構造体をカソード側、（工程イ）で得られた白金担持カーボンからなる触媒層をアノード側として、アノード側のガス拡散層としてカーボンクロス（LT2500-W、ETEK社製）、カソード側の酸素供給層として発泡金属（セルメット#5、富山住友電工社製）を配置し、さらにその外側にカソード及びアノードの集電体を配置した図1のような単セルを形成した。

40

【0127】

（工程オ）

以上の工程で得られた単セルのアノード側に水素を流し、カソード側は発泡金属を通して大気開放とした状態で電流を $5 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ でスweepすることにより、カソードに設置した白金酸化物の還元反応を行い、白金酸化物を白金へと変換した。

【0128】

以上の工程によって作製した単セルに関して、膜電極接合体を十分に乾燥させた後に、特性評価を行った。アノード電極側に水素ガスを供給し、カソード電極側を大気開放とし、温度 25°C 、湿度50%の環境下で特性評価を行った。

50

【0129】

比較例5

実施例6の（工程オ）の還元を2% H₂ / He雰囲気0.1 MPaにて30分間の還元処理により行い、さらに前記還元を、（工程ア）の疎水剤形成後、被覆層形成前に行い得られた膜電極接合体を用いて単セルを作製した。

【0130】

図18に実施例6及び比較例5の方法により得られた触媒層のXRDパターンを示す。どちらも白金のパターンを示したことから、いずれの方法でも白金酸化物は白金に還元されていることがわかる。また、実施例6及び比較例5ともに触媒の組成は白金のみであり、組成は同様であることがわかる。

10

【0131】

次に実施例6の（工程オ）で示した還元反応時の電流と電圧の関係をI-V曲線として図19に示す。比較として、同条件で同工程を行った比較例5のI-V曲線も示す。

比較例5は発電開始初期にあたる低電流領域では生成水により高分子電解質膜の抵抗が下がったことに起因するセル電圧の上昇が見られるものの、一般的な燃料電池反応のI-V曲線を示した。つまりカソード側では一般的な燃料電池反応

【0132】

【化2】

20



【0133】

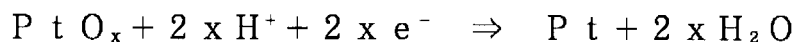
が進行している。

これに対して、実施例6のI-V曲線は比較例1と大きく異なり、0.3V程度でプラトー電位が観測された。この電位で白金酸化物の白金へのプロトンと電子による電気化学的な還元反応

【0134】

【化3】

30



【0135】

が進行しているものと考えられる。

このようにして得られた実施例6及び比較例5の触媒層、及び還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM（走査型電子顕微鏡；Scanning Electron Microscope）写真を図20から図22に示す。

40

【0136】

図20Aおよび図20Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体に被覆層を形成した後にプロトンと電子を用いて電気化学的に還元することにより得られた触媒層（実施例6）のSEM写真である。

【0137】

図21Aおよび図21Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体を水素ガスで還元し、還元した後に被覆層を形成した触媒層（比較例5）のSEM写真である。

図22Aおよび図22Bは、実施例6においてガス拡散層表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【0138】

50

これらの図により、還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して比較例 5 の触媒層は微細構造の崩れが認められた。それに対して、被覆層を設置して還元を行った実施例 6 の触媒層は微細構造の崩れが抑制されていることがわかる。

【0139】

これらの触媒を用いた固体高分子型燃料電池の電池特性（I-V特性）を図 23 に示す。なお、この I-V 曲線は何本か I-V 曲線をひき、電解質膜の含水量が一定となり、性能が安定化した時のものである。図 23 に示す通り、実施例 6 は低電流域、高電流域ともに特性が向上し、触媒活性が向上したことがわかる。また、サイクリックボルタンメトリーにより有効表面積を比較したところ、比較例 5 が $24.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例 6 は $26.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。これらの結果より、白金酸化物からなる樹枝状構造体を、プロトンと電子で電気化学的に白金へと還元することにより、微細な樹枝状構造を維持し高比表面積を有する高活性触媒層を得ることができたことがわかった。

【0140】

実施例 7～11

本実施例は、実施例 6 の（工程オ）に示す還元時の条件として、スweepプレートを変えた場合の実施例である。具体的には、スweepプレートを $1 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、及びセル電圧を 0 V にして 20 分間電流を流した場合の例である。なお、上記スweepプレートとした以外は、（工程ア）～（工程オ）と同様の工程を用いた。

【0141】

表 1 は、実施例 6～9 によって得られる触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した表である。表 1 に各々の実施例の各電流密度におけるセル電圧を示す。

【0142】

【表 1】

	電気化学還元条件	各電流密度におけるセル電圧				
		100 mA/cm^2	200 mA/cm^2	300 mA/cm^2	400 mA/cm^2	500 mA/cm^2
実施例 7	$1 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$	0.817V	0.766V	0.723V	0.681V	0.630V
実施例 6	$5 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$	0.810V	0.759V	0.716V	0.670V	0.614V
実施例 8	$15 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$	0.802V	0.753V	0.709V	0.664V	0.606V
実施例 9	0V ショート 20min	0.800V	0.749V	0.706V	0.661V	0.606V

【0143】

各電流密度でのセル電圧を比較すると、電気化学的な還元時のスweepプレートの順列通りになり、還元時のスweepプレートが触媒活性に影響を及ぼすことが示された。この結果より、還元時のスweepプレートを遅くすることにより、より高活性な触媒層が得られることがわかった。

【0144】

次に、（工程ア）における熱処理（ 120°C 、1 時間）の温度を変えて触媒層を形成し

た際の固体高分子型燃料電池の電池特性をI-V曲線として図24に示す。図24は、実施例7と、実施例7のうち（工程ア）の熱処理温度のみを90℃とした実施例10、180℃とした実施例11を触媒層として用いた固体高分子型燃料電池の電池特性（I-V特性）を示している。図24に示す通り、実施例7および実施例11の燃料電池セルは、実施例10のセルよりも更に性能が良いため、（工程ア）における熱処理温度は120℃以上であることが好ましいことがわかった。

【0145】

以上のように、固体高分子型燃料電池の触媒層として本実施例に係わる触媒層を用いることにより、触媒活性ひいては触媒利用率が大幅に向上し、優れた電池特性を有する燃料電池が得られた。

10

【0146】

実施例12

実施例4において、（工程I）のSi化合物の付与を（工程III）のPTFEシート剥離工程後に実施したこと以外は、すべて同様にして膜電極接合体を得た。還元処理後にXRDにて触媒層に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

【0147】

得られた膜電極接合体の両面にカーボクロス（LT1200-W、E-TEK社製）を配置し、図1に示した構成の単セルを形成して実施例6と同様に電気化学的評価を行った。

20

【0148】

実施例12と比較例3の電池特性（I-V特性）を図25に示す。比較例3と比較して実施例12は特性が向上していることがわかる。また、サイクリックボルタンメトリーにより求めた有効表面積は、比較例7は $17.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、実施例12は $18.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、約2.8%向上した。これは、白金酸化物からなる樹枝状構造体から白金からなる樹枝状構造体へ還元される際の微細構造の崩れを被覆層により抑制した結果、反応比表面積が増大したため特性が向上したものと考えられる。

【0149】

またカソード側触媒層中に含まれる疎水剤としてのメチルシロキサン量を計る為、Si/Ptモル比をXRF（蛍光X線分析）によって測定したところ、実施例12が0.67 30 だったのに対し、比較例3では0.18であった。すなわち実施例12のMEAは比較例3のMEAに比較して高活性で且つ多くの疎水剤を有していた。

【0150】

実施例12は多くの疎水剤を有しているにも関わらず、有効表面積は実施例7とほぼ同等であった。

【0151】

実施例13

本実施例は、ガス拡散層表面に反応性スパッタ法により白金酸化物からなる樹枝状構造体を形成後、白金酸化物からなる樹枝状構造体表面に、化学式（1）に示す構造式の炭化水素系高分子電解質からなる被覆層を形成し、水素ガスにより還元することで白金からなる樹枝状構造体で構成される触媒層を作製した例について述べる。

40

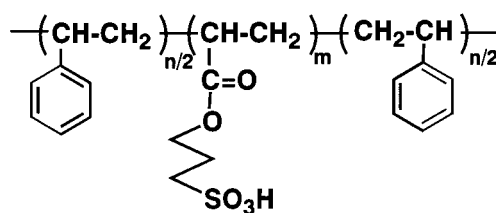
【0152】

実施例3の（工程i）において被覆層をフッ素系高分子電解質から化学式（1）に示す炭化水素系高分子電解質へ変更した以外は実施例3と同様にして、白金酸化物からなる樹枝状構造体および触媒層を作製し、ホットプレスを行うことで膜電極接合体を得た。

【0153】

【化 4】

化学式 (1)



10

【0154】

(n = 250、m = 80)

以上のような工程により作製された膜電極接合体前駆体の両面にカーボクロス (LT1200-W、E-T E K社製) を配置し、図1に示した構成の単セルを形成して実施例3と同様に電気化学的評価を行った。

【0155】

還元処理後にXRDにて触媒層に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

20

【0156】

比較例6

比較例2における白金酸化物からなる樹枝状構造体にプロトン伝導性電解質であるNafion (登録商標) の1wt. %の溶液 (和光純薬工業製5%溶液をイソプロパノールで1%に希釈したもの) を面積1cm²当たり16μl滴下する代わりに実施例13と同じ化学式(1)に示す構造式の炭化水素系高分子電解質の1wt. %溶液 (THFおよびメタノールの混合溶液) を面積1cm²当たり16μl滴下した以外は比較例2と同様の条件で膜電極接合体を得た。

【0157】

還元処理後にXRDにて触媒層中に含まれる結晶相の確認を行ったところ、白金酸化物から白金へ完全に還元されていることを確認した。

30

実施例13および比較例6により得られた白金からなる樹枝状構造体の微細構造の形態をSEMにより観察した結果を図27に示す。

【0158】

図26Aは、白金酸化物からなる樹枝状構造体に化学式(1)に示す構造式の炭化水素系高分子電解質からなる被覆層を形成した後に水素還元することで得られた触媒層 (実施例13) のSEM写真である。

【0159】

図26Bは、白金酸化物からなる樹枝状構造体を水素ガスで還元した後に化学式(1)に示す構造式の炭化水素系高分子電解質からなる被覆層を形成して得られた触媒層 (比較例6) を示すSEM写真である。

40

【0160】

これらの結果は、実施例3および比較例2とほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体と比較して比較例6で形成した触媒層は微細構造の変化が認められた。それに対して被覆層を設置して還元を行った実施例13の触媒層は微細構造の変化が抑制されていることがわかる。

【0161】

実施例13と比較例6の電池特性 (I-V特性) を図27に示す。比較例6と比較して実施例13は特性が向上していることがわかる。フッ素系高分子電解質からなる被覆層 (

50

実施例 3) と同様に炭化水素系高分子電解質からなる被覆層を用いても、白金酸化物からなる樹枝状構造体の還元処理を被覆層形成後に行うことで性能の向上が認められた。

【0162】

本発明によれば、気相法により作製した触媒前駆体からなる樹枝状構造体の表面に被覆層を設置した後に、プロトンと電子による電気化学的に還元、もしくは、還元性気体を含むガス、もしくは還元剤を含む溶液と接触させて還元させることにより、樹枝状構造を崩すことなく触媒に還元することができる。それにより高比表面積を有する高活性な燃料電池用触媒が実現できる。

【産業上の利用可能性】

【0163】

本発明は、高比表面積、高活性を有する薄膜触媒層を作製することができる。また、前記触媒層を有する固体高分子型燃料電池は、携帯電話やノート型パソコン、デジタルカメラなど小型の電気機器用の燃料電池として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】本発明の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の単セルの断面構成の一例を表す模式図である。

【図2】実施例1及び比較例1の触媒層の構造解析を行ったXRDパターンを示す図である。

【図3A】実施例1の触媒層のSEM写真である。

【図3B】実施例1の触媒層のSEM写真である。

【図4A】比較例1の触媒層のSEM写真である。

【図4B】比較例1の触媒層のSEM写真である。

【図5A】実施例1における還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【図5B】実施例1における還元前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【図6】実施例1および比較例1の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示したI-V曲線を示す図である。

【図7】実施例2の電流スイープにより白金酸化物からなる樹枝状構造体の白金酸化物を白金へと還元した際のI-V曲線を示す図である。

【図8】実施例2電流スイープにより白金酸化物からなる樹枝状構造体の白金酸化物を白金へと還元する過程で、所定の電流値まで還元した際の触媒前駆体のXRDパターンである。

【図9】実施例2の電流スイープによる白金酸化物からなる樹枝状構造体の白金酸化物を白金へと還元する過程の内部抵抗 R_s を示す図である。

【図10】実施例2の電流スイープにより白金酸化物からなる樹枝状構造体の白金酸化物を白金へと還元することにより得られた触媒層の特性および実施例1の触媒層の特性を示すI-V曲線を示す図である。

【図11】スイープレートを変化させた実施例2-1および実施例2-2の触媒層の特性を示したI-V曲線を示す図である。

【図12A】実施例3において、ガス拡散層表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【図12B】比較例2の触媒層のSEM写真である。

【図12C】実施例3の触媒層のSEM写真である。

【図13】実施例3および比較例2の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示したI-V曲線を示す図である。

【図14A】実施例4において、PTFEシート表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体のSEM写真である。

【図14B】比較例3の触媒層のSEM写真である。

10

20

30

40

50

【図 1 4 C】実施例 4 の触媒層の S E M 写真である。

【図 1 5】実施例 4 および比較例 3 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。

【図 1 6 A】実施例 5 において、P T F E シート表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体の S E M 写真である。

【図 1 6 B】比較例 4 の触媒層の S E M 写真である。

【図 1 6 C】実施例 5 の触媒層の S E M 写真である。

【図 1 7】実施例 5 および比較例 4 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。

【図 1 8】実施例 6 および比較例 5 の触媒の構造解析を行った X R D パターンを示す図である。 10

【図 1 9】実施例 6 と比較例 5 の触媒層における還元反応時の I - V 曲線を示す図である。

【図 2 0 A】実施例 6 の触媒層の S E M 写真である。

【図 2 0 B】実施例 6 の触媒層の S E M 写真である。

【図 2 1 A】比較例 5 の触媒層の S E M 写真である。

【図 2 1 B】比較例 5 の触媒層の S E M 写真である。

【図 2 2 A】実施例 6 において、ガス拡散層表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体の S E M 写真である。

【図 2 2 B】実施例 6 において、ガス拡散層表面に形成され、還元される前の白金酸化物からなる樹枝状構造体の S E M 写真である。 20

【図 2 3】実施例 6 および比較例 5 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。

【図 2 4】実施例 7、実施例 1 0、実施例 1 1 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。

【図 2 5】実施例 1 2 および比較例 3 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。

【図 2 6 A】実施例 1 3 の触媒層の S E M 写真である。

【図 2 6 B】比較例 6 の触媒層の S E M 写真である。

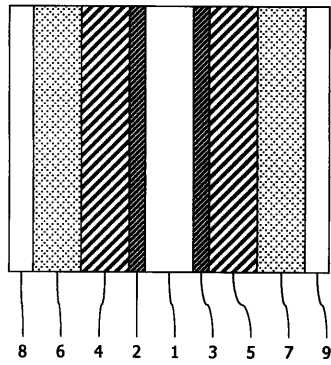
【図 2 7】実施例 1 3 および比較例 6 の触媒層を用いて作製した固体高分子型燃料電池の電池特性を示した I - V 曲線を示す図である。 30

【符号の説明】

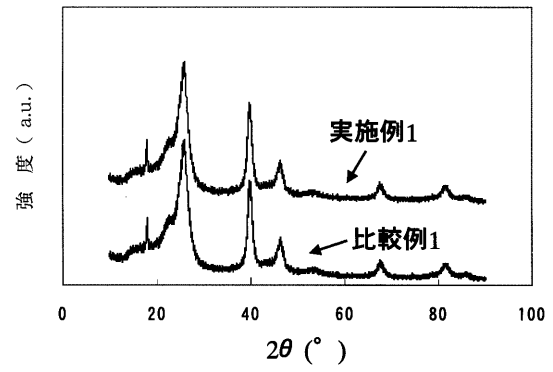
【0 1 6 5】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2 カソード側触媒層
- 3 アノード側触媒層
- 4 カソード側ガス拡散層
- 5 アノード側ガス拡散層
- 6 酸素供給層
- 7 燃料供給層
- 8 カソード側集電体
- 9 アノード側集電体

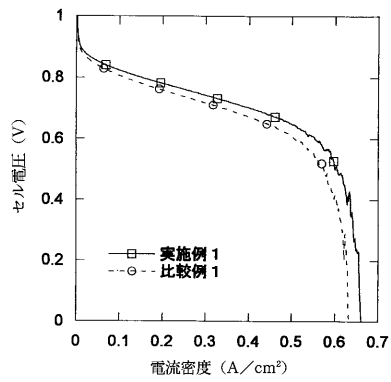
【図 1】



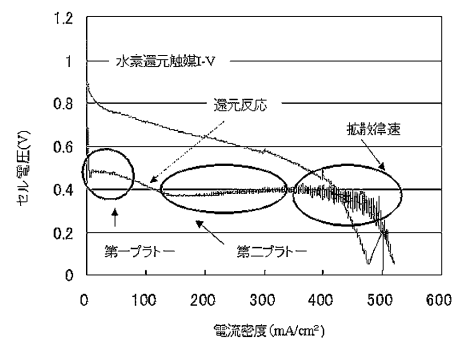
【図 2】



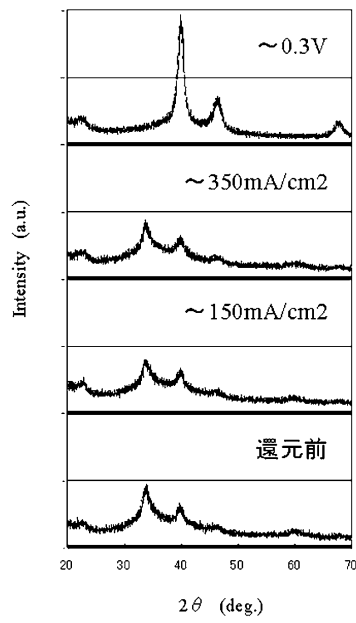
【図 6】



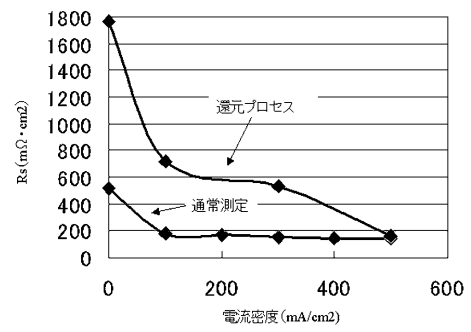
【図 7】



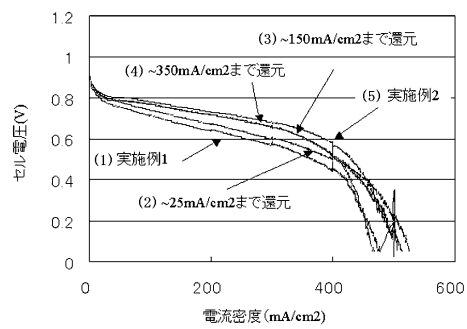
【図 8】



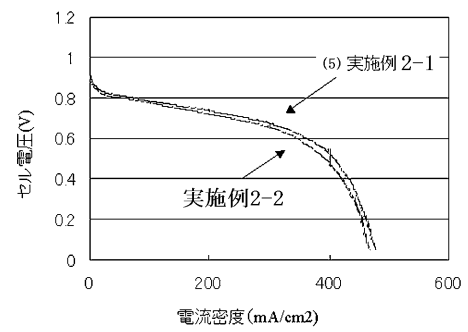
【図 9】



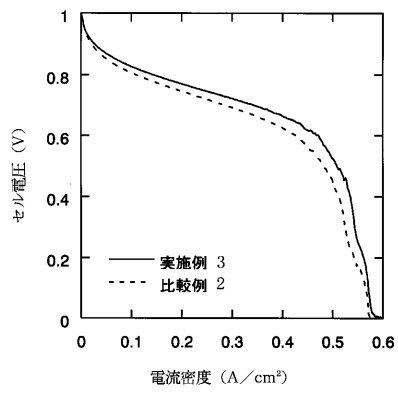
【図 10】



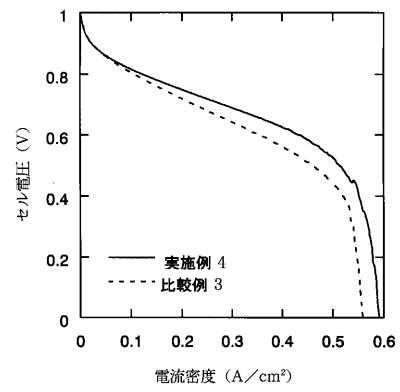
【図 11】



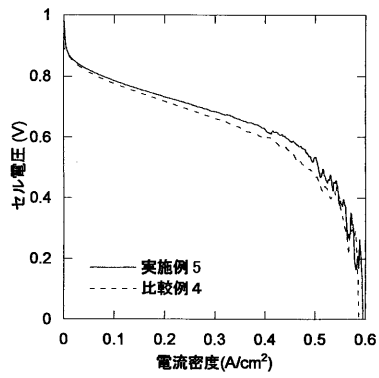
【図 13】



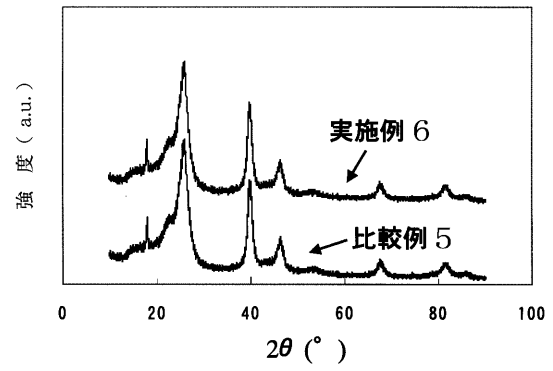
【図 15】



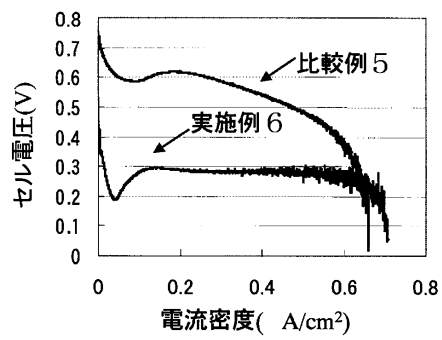
【図 17】



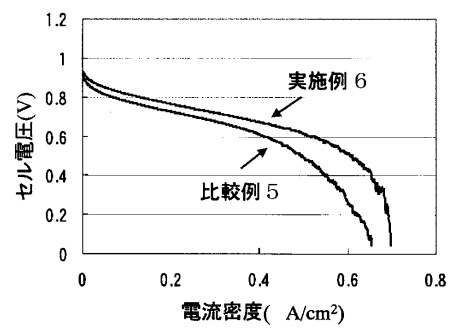
【図 18】



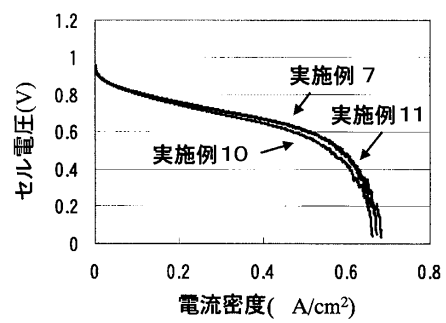
【図 19】



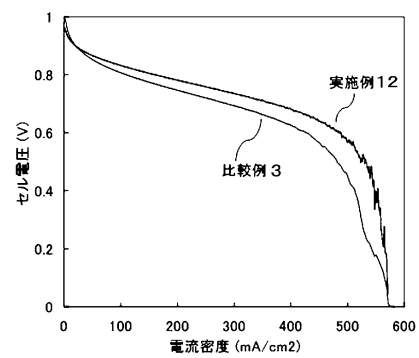
【図 23】



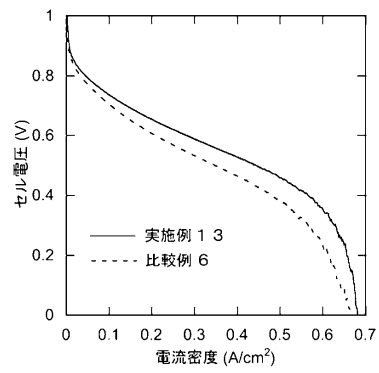
【図 24】



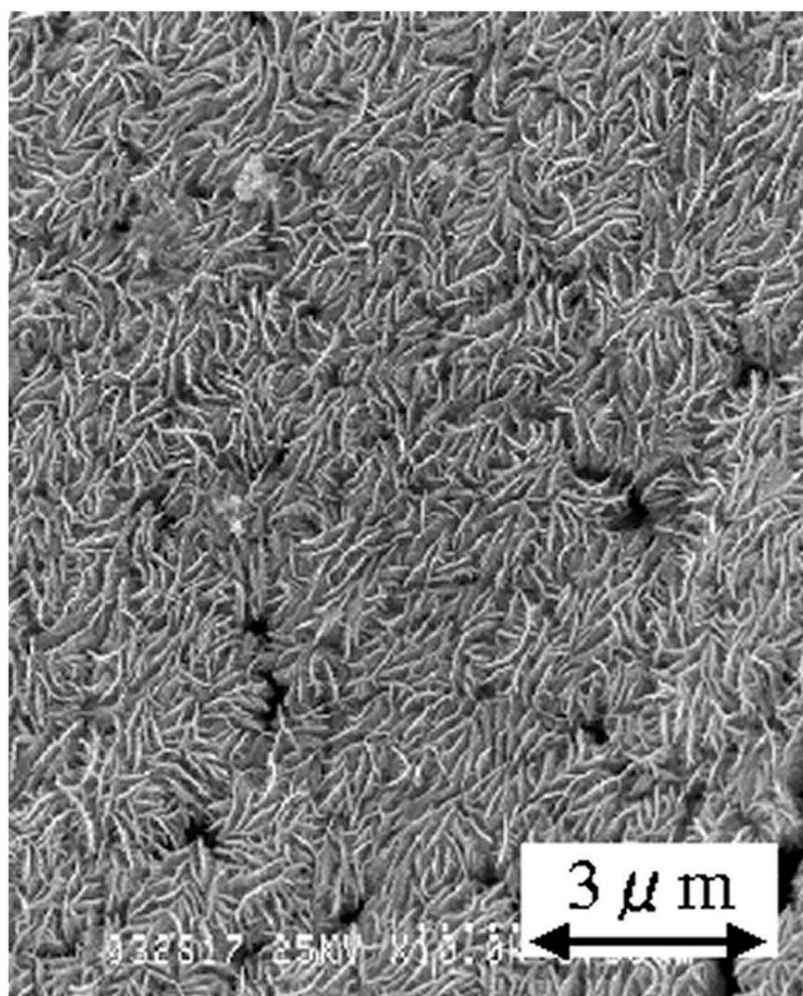
【図 25】



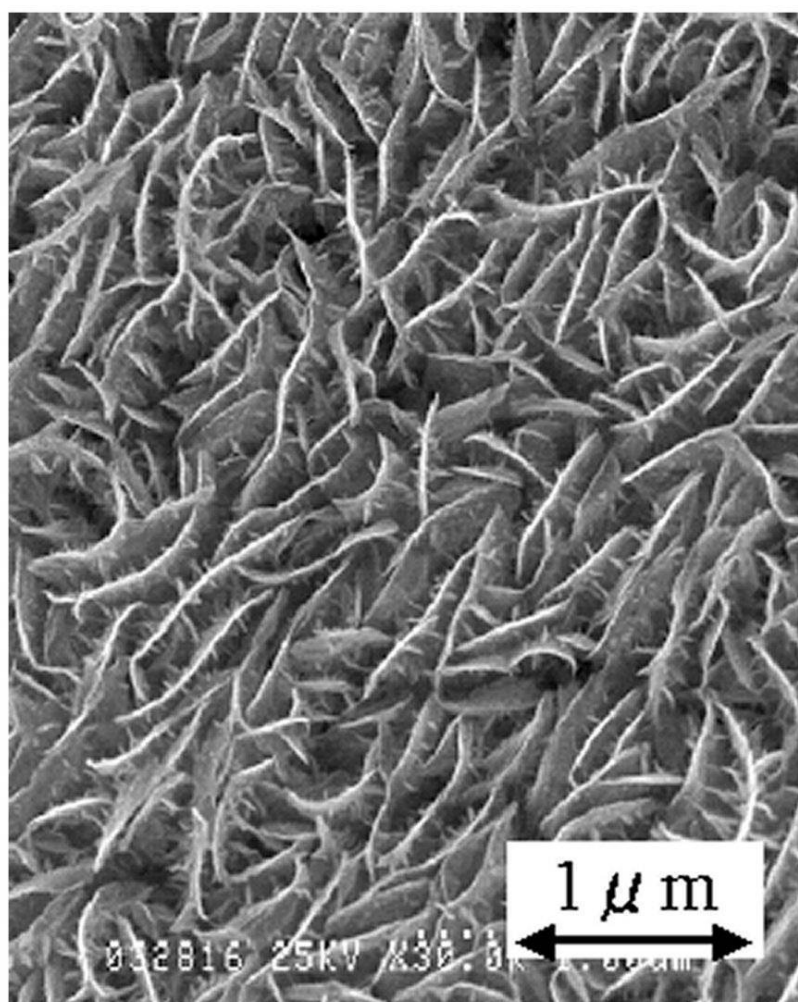
【図 27】



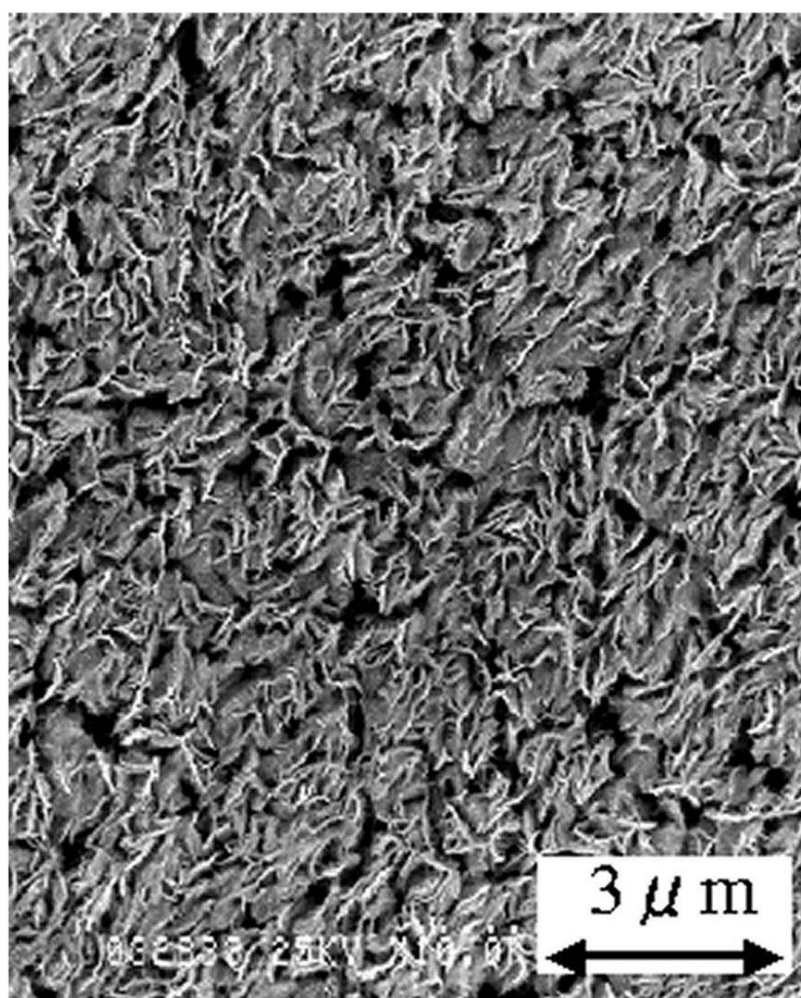
【図 3 A】



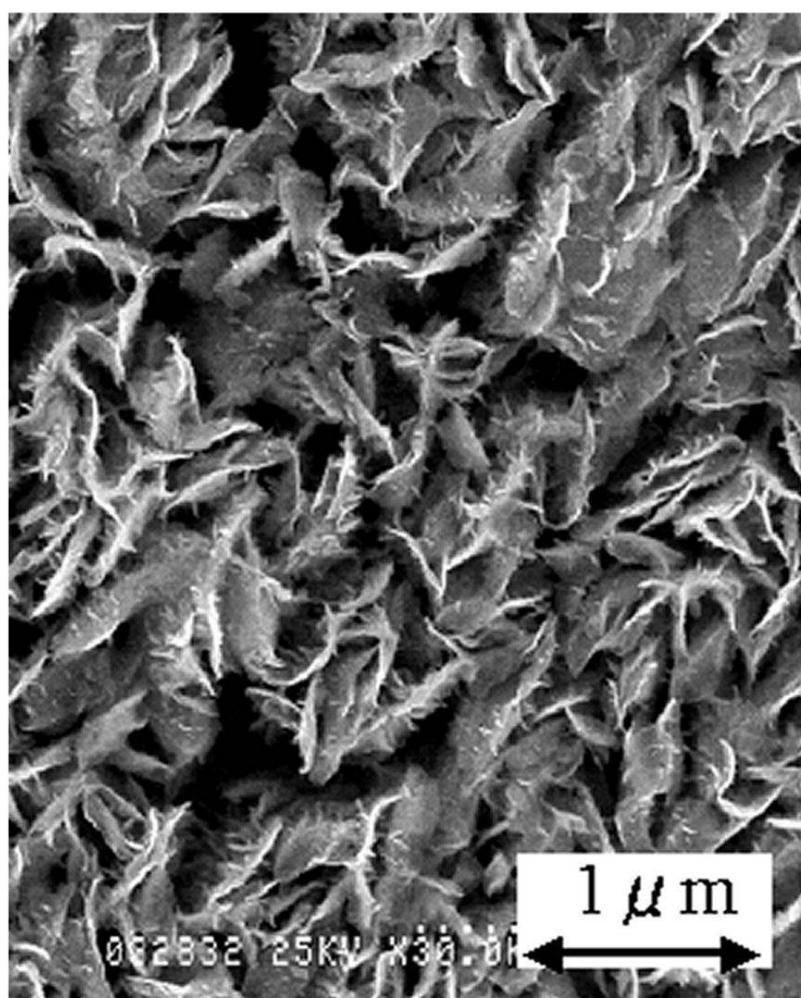
【図 3 B】



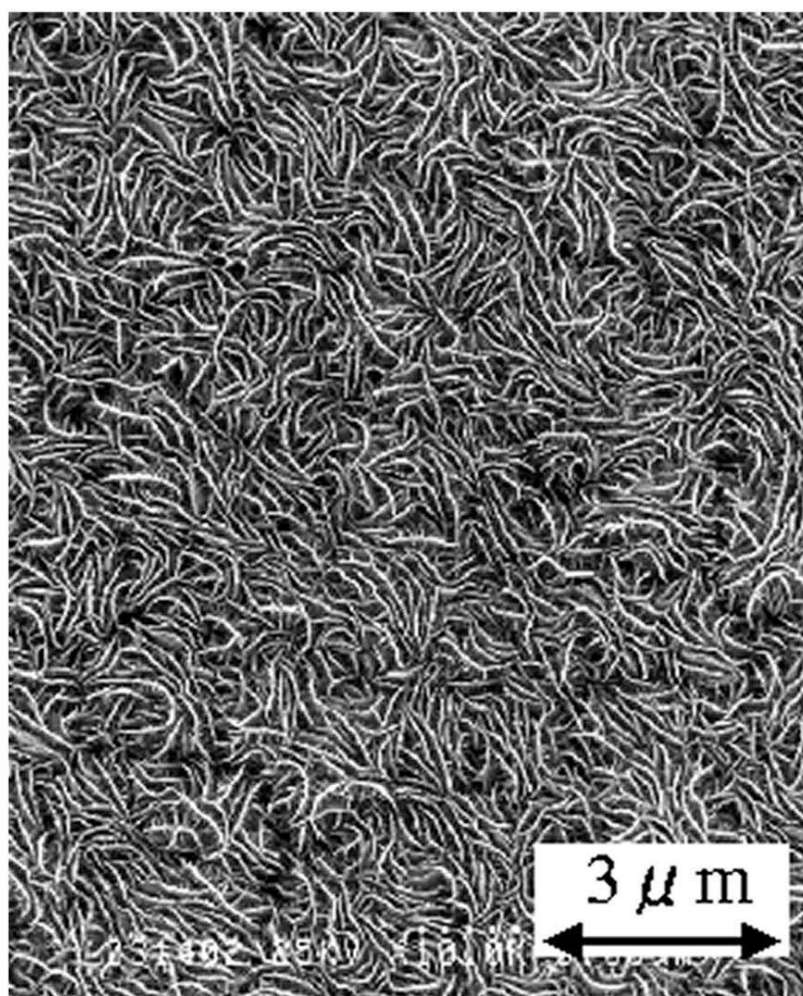
【図 4 A】



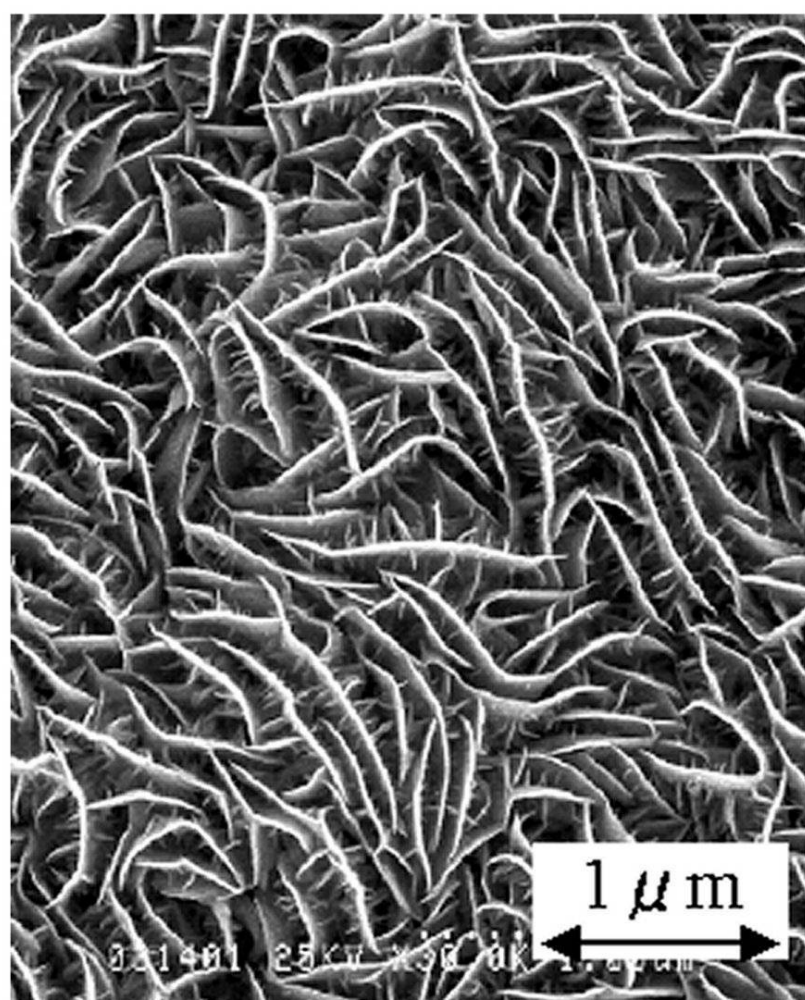
【図 4 B】



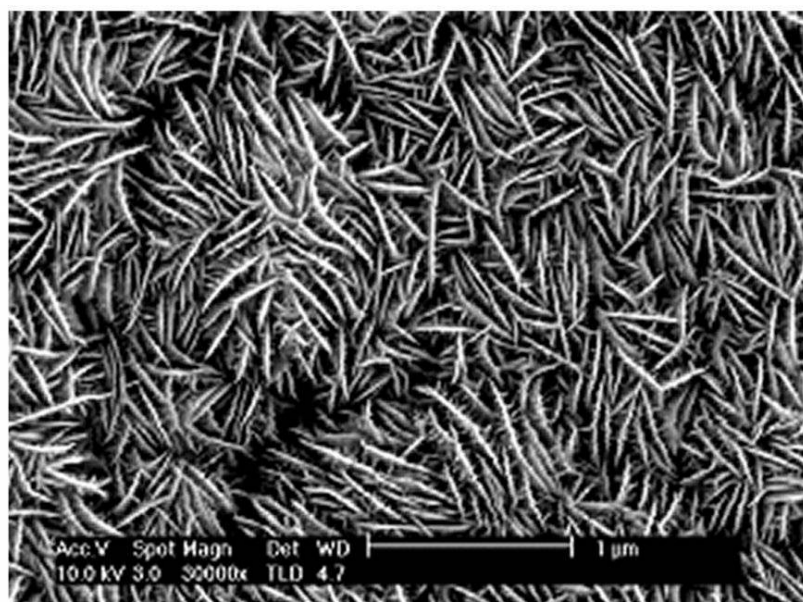
【図 5 A】



【図 5 B】



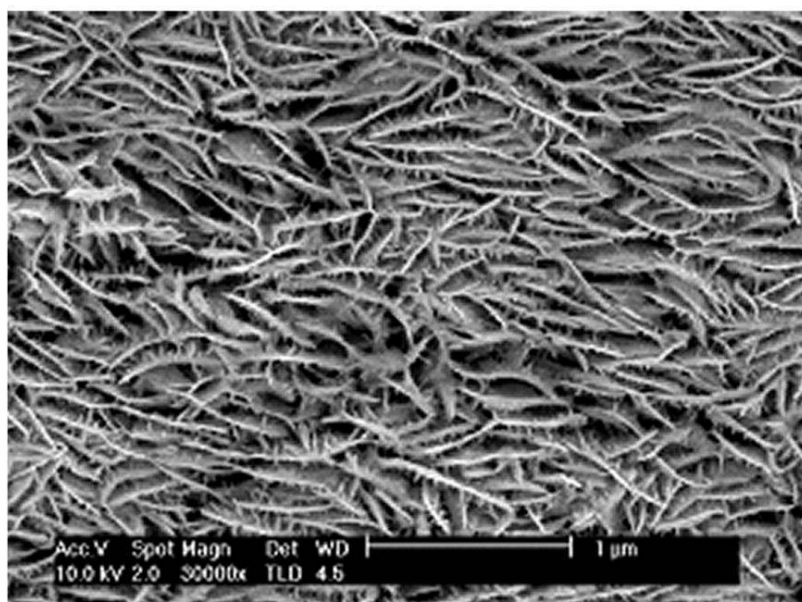
【図 1 2 A】



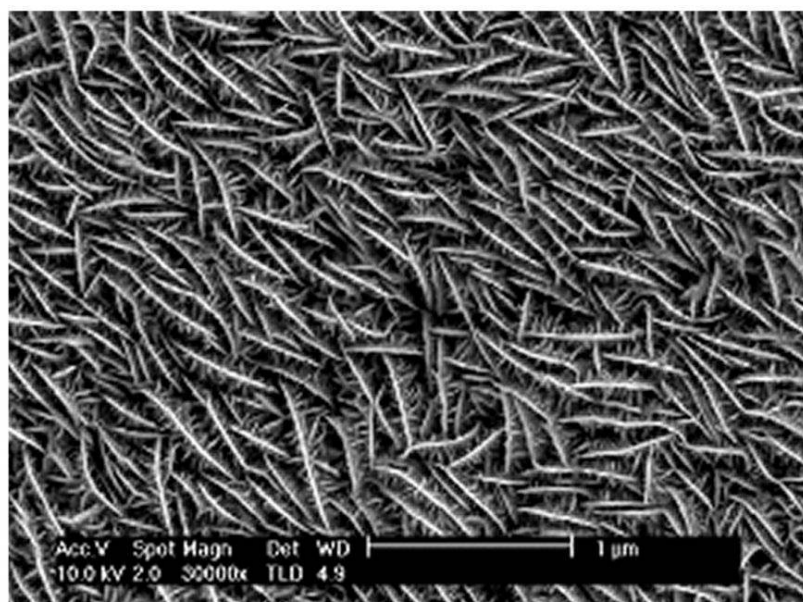
【図 1 2 B】



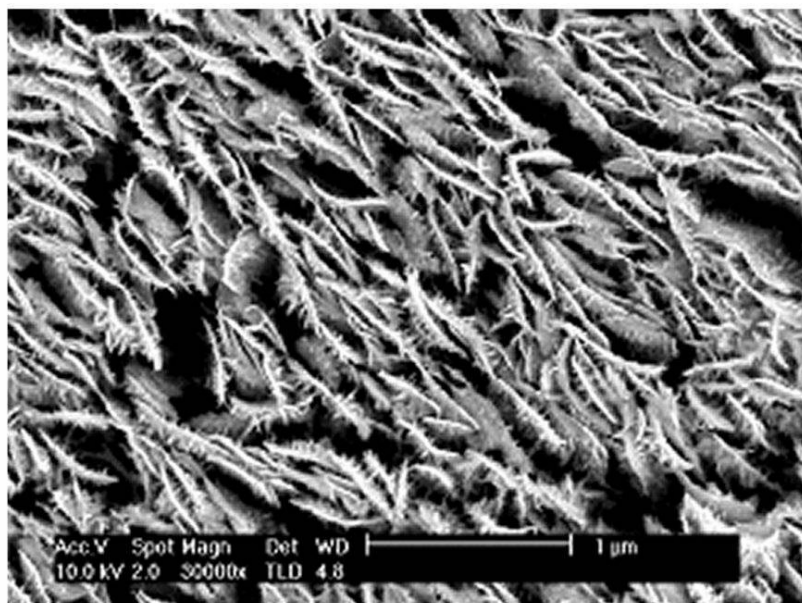
【図 1 2 C】



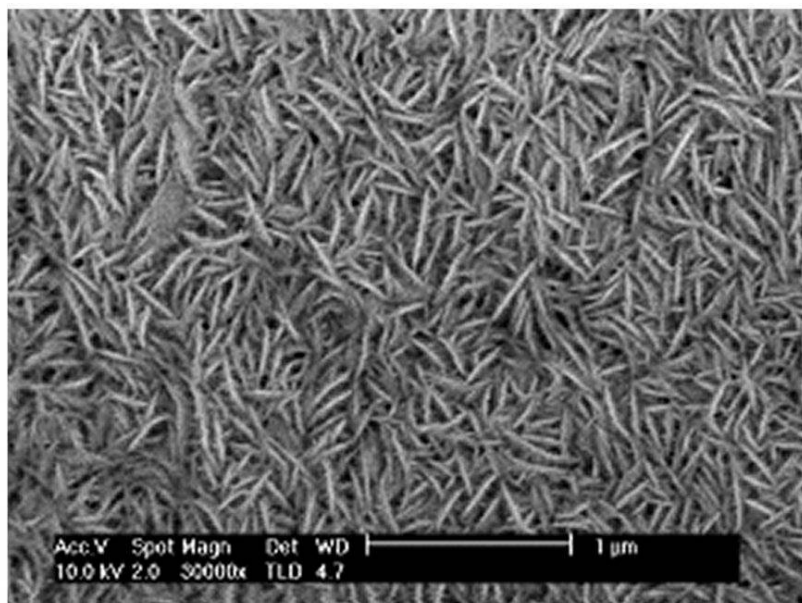
【図 1 4 A】



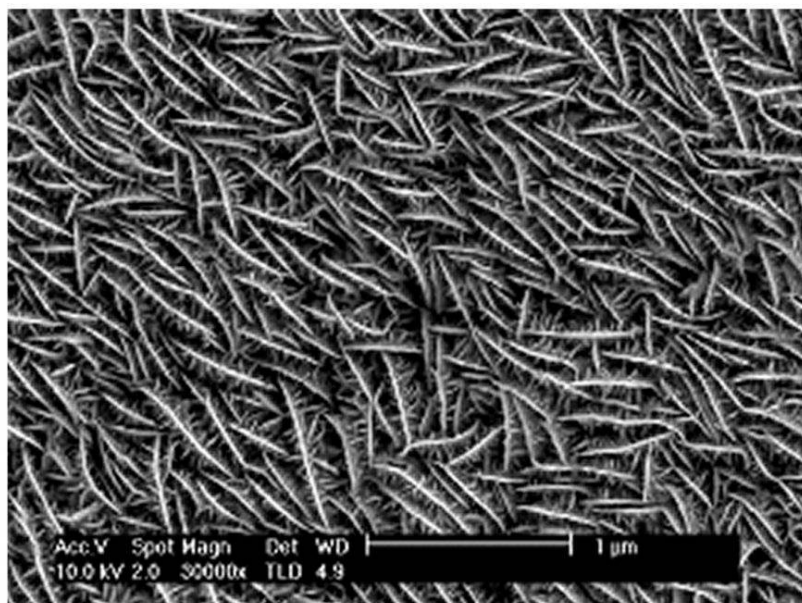
【図 1 4 B】



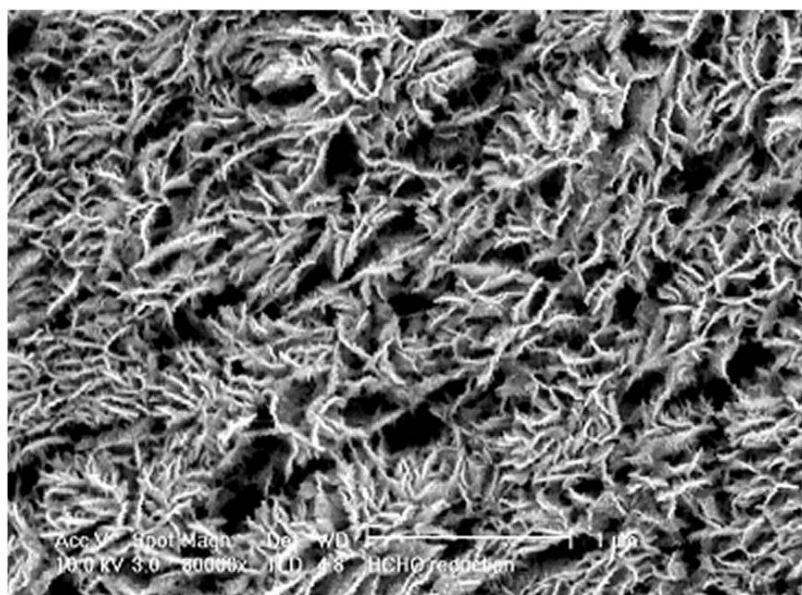
【図 1 4 C】



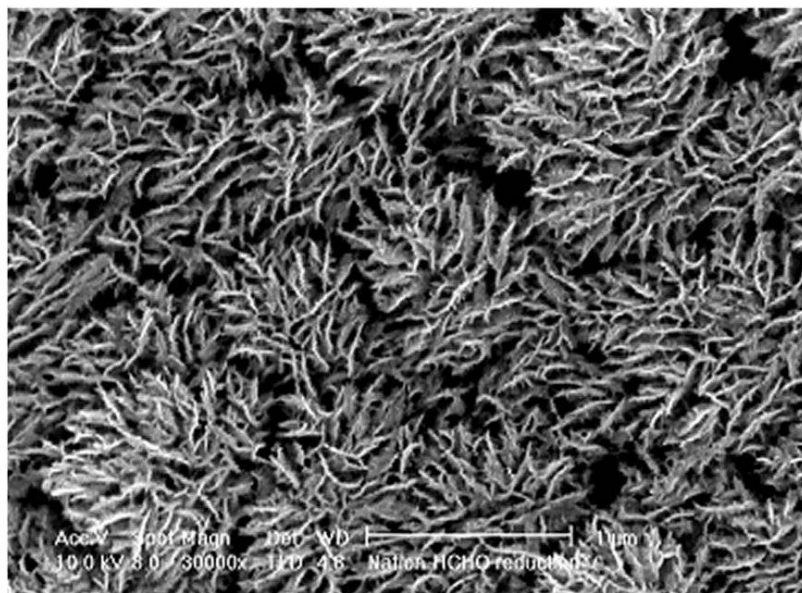
【図 16 A】



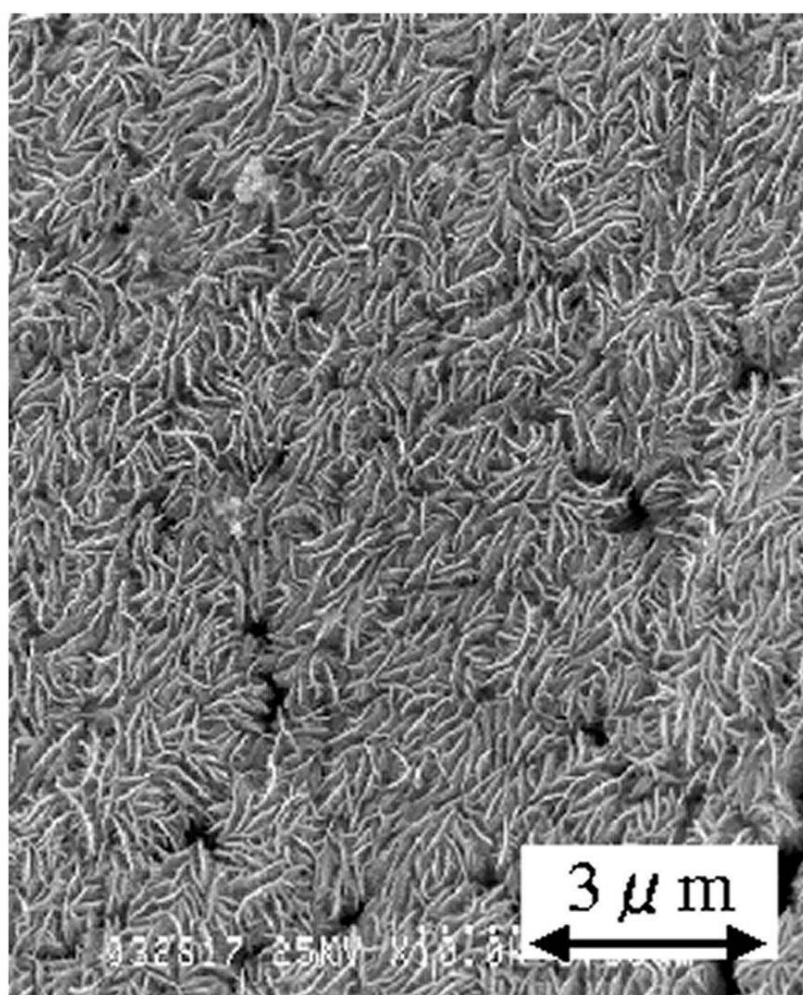
【図 16 B】



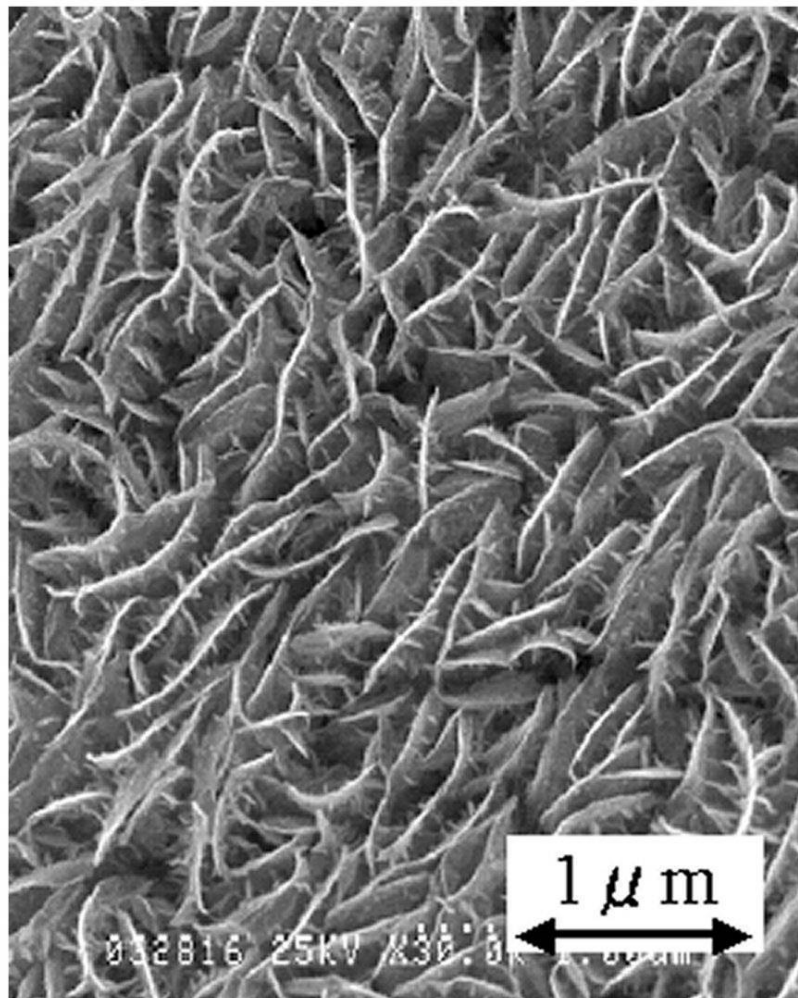
【図 16 C】



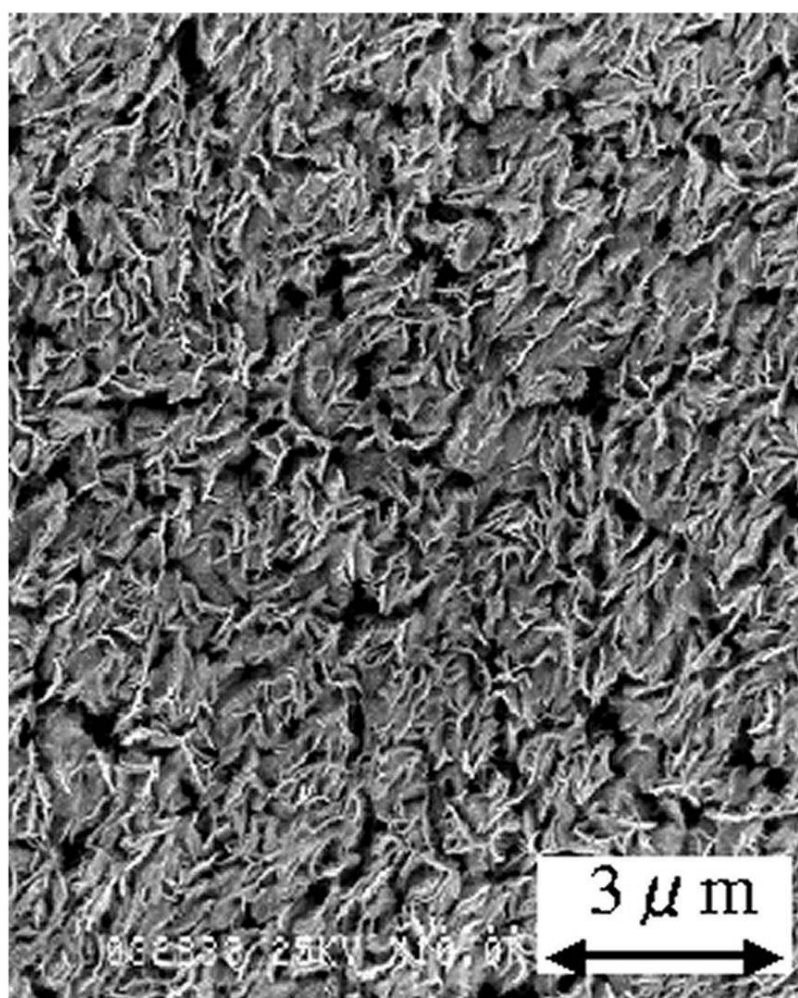
【図 20 A】



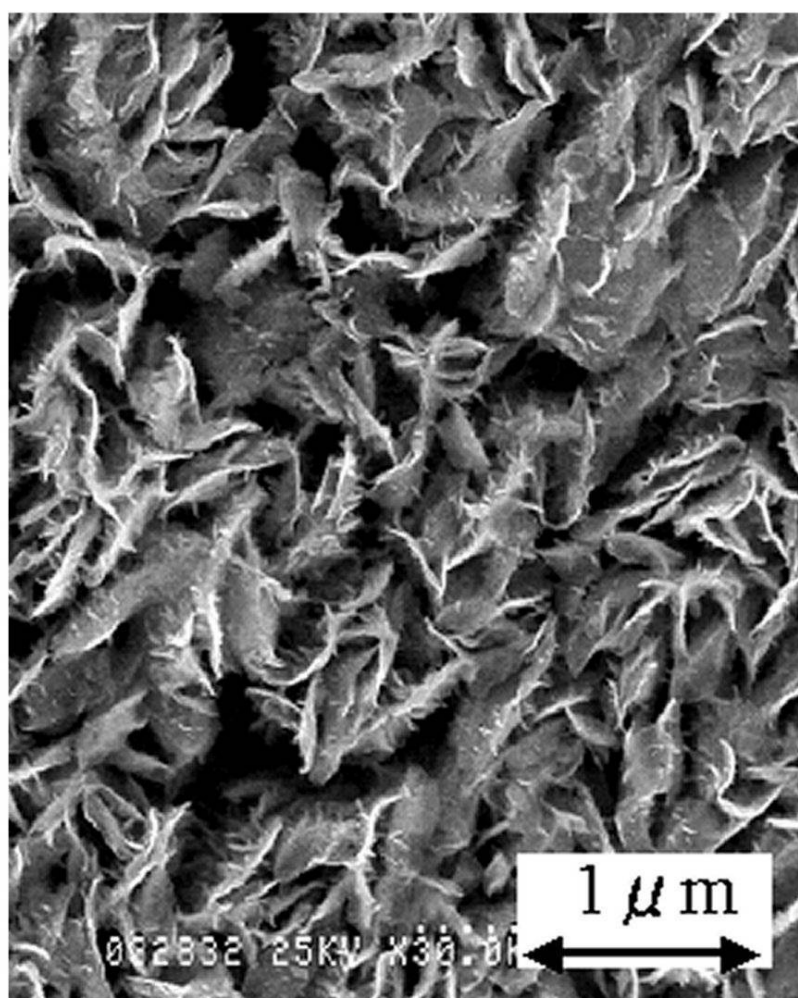
【図 20 B】



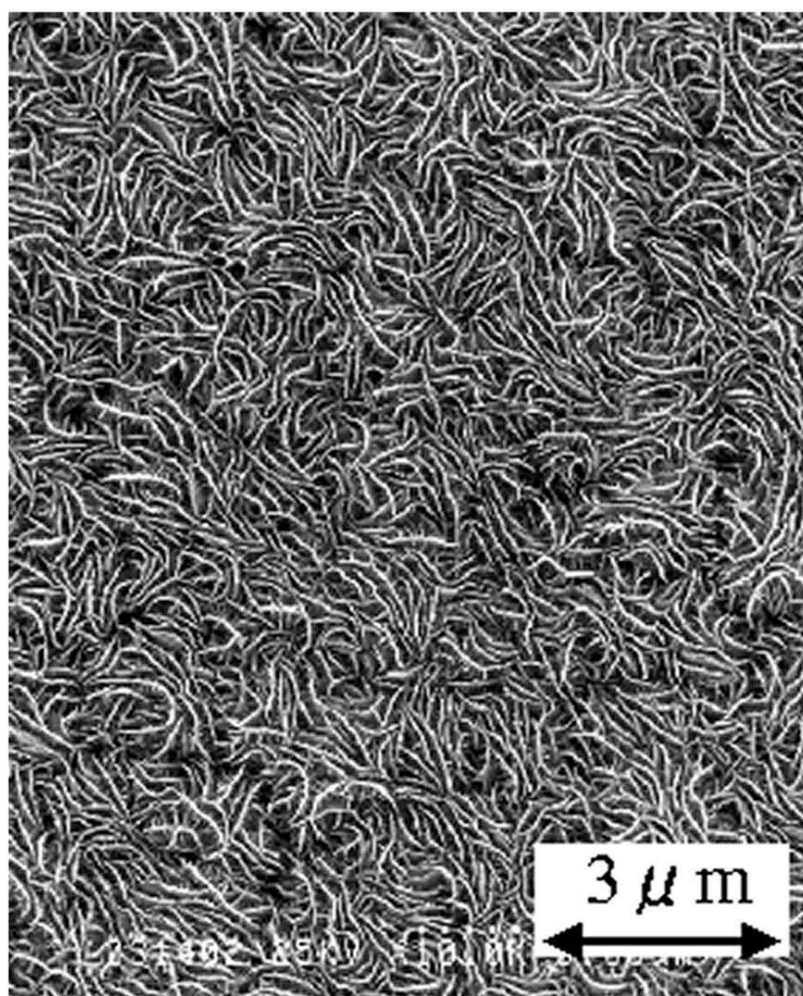
【図 2 1 A】



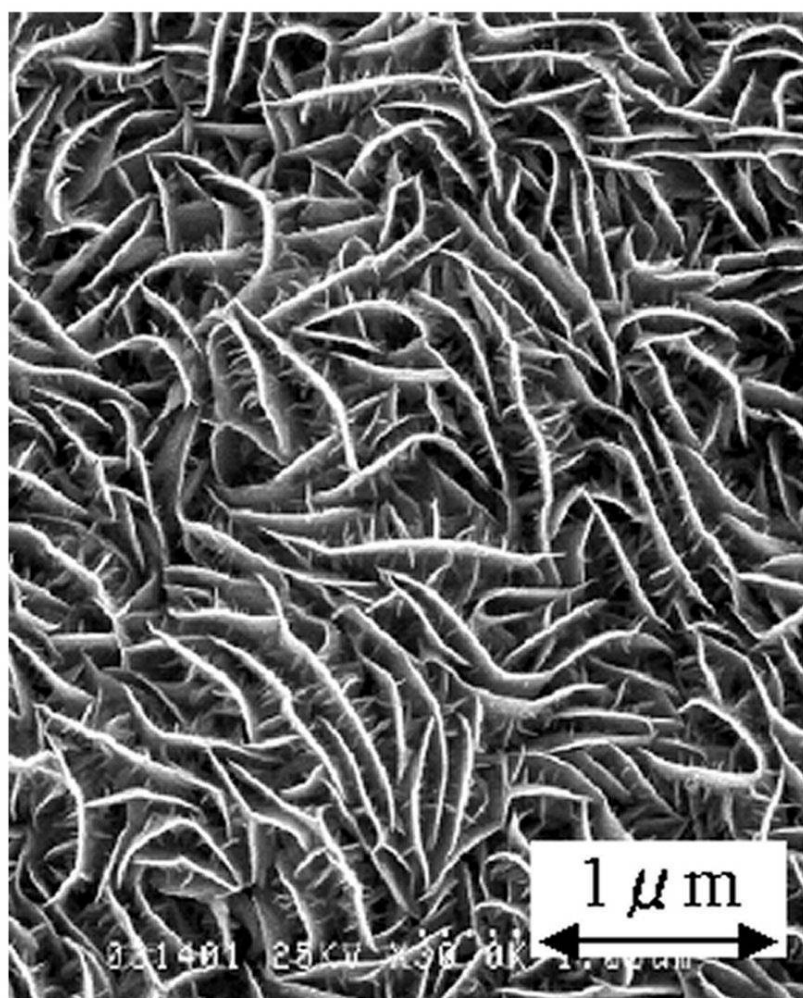
【図 2 1 B】



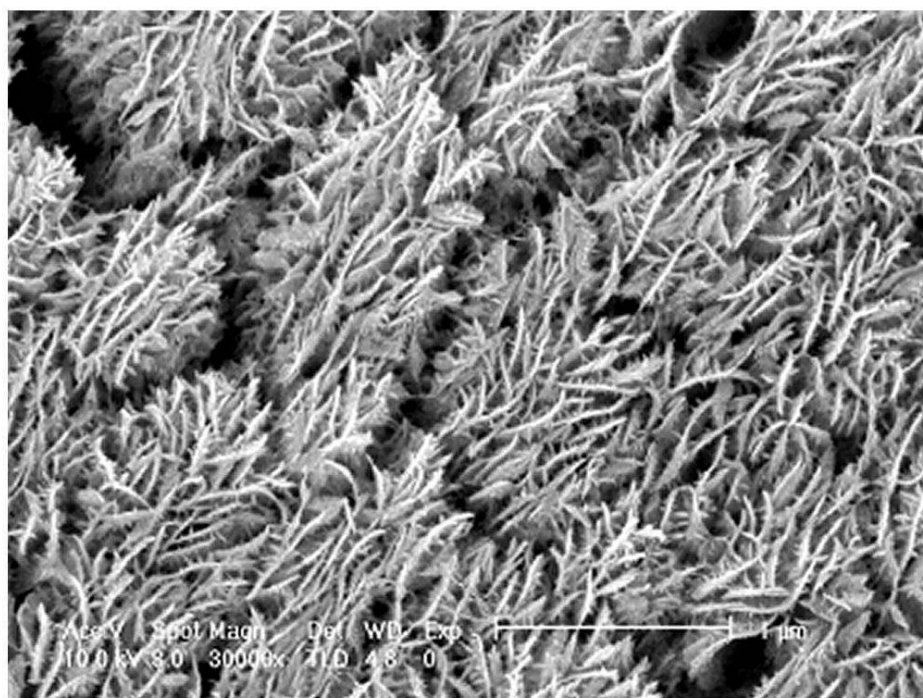
【図 2 2 A】



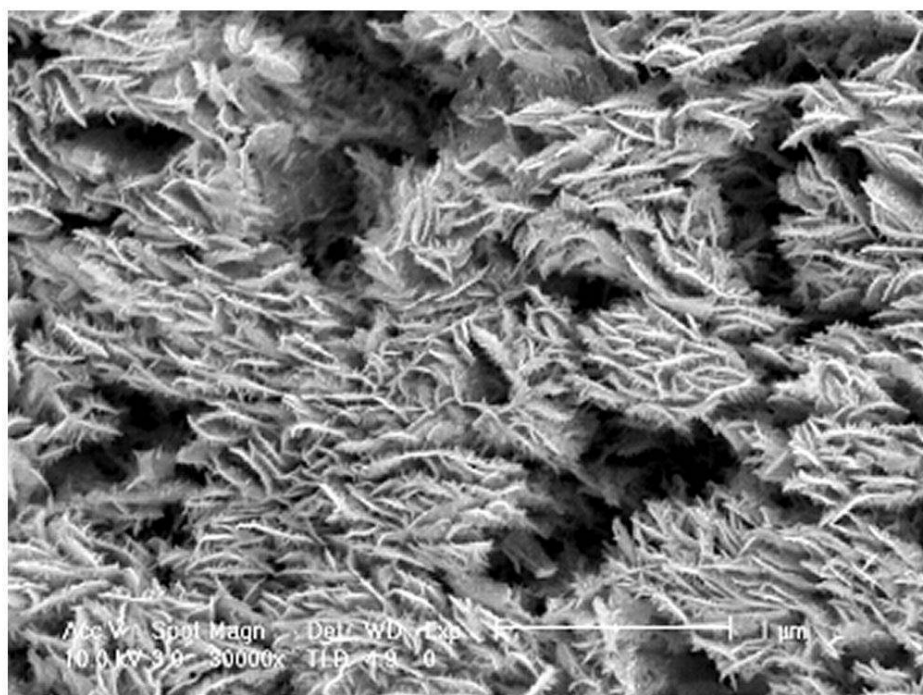
【図 2 2 B】



【図 26 A】



【図 26 B】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 和弘
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 山内 達人

(56)参考文献 特開2006-049278 (JP, A)
特開2006-332041 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86-4/96