

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5197286号  
(P5197286)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1
B 01 J 23/42 (2006.01)	B 01 J 23/42 M
H 01 M 4/88 (2006.01)	H 01 M 4/88 K
B 01 J 37/02 (2006.01)	B 01 J 37/02 301P
B 01 J 37/16 (2006.01)	B 01 J 37/16
B 01 J 37/00 (2006.01)	B 01 J 37/00 Z

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-260101 (P2008-260101)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成20年10月6日 (2008.10.6)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2009-101351 (P2009-101351A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成21年5月14日 (2009.5.14)	(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
審査請求日	平成23年10月3日 (2011.10.3)	審査官	後藤 政博
(31) 優先権主張番号	特願2007-262421 (P2007-262421)		
(32) 優先日	平成19年10月5日 (2007.10.5)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒層の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材に、白金酸化物あるいは白金酸化物と他の金属元素との複合酸化物からなり厚さが1 μm 以下である触媒前駆体からなる第1の層を気相法により形成する工程と、前記第1の層にクラックを形成する工程と、前記クラックが形成された第1の層を還元する工程と、を少なくとも有することを特徴とする触媒層の製造方法。

## 【請求項 2】

前記第1の層にクラックを形成する工程と、前記クラックが形成された第1の層を還元する工程との間に、前記第1の層の表面に触媒前駆体もしくは触媒からなる第2の層を形成する工程を有することを特徴とする請求項1に記載の触媒層の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記第2の層が触媒前駆体からなり、前記第2の層を形成する工程と、前記クラックが形成された第1の層を還元する工程との間に、前記第2の層にクラックを形成する工程を有することを特徴とする請求項2に記載の触媒層の製造方法。

## 【請求項 4】

前記クラックを形成する工程が、クラックが形成される層を冷却またはイオンエッティングしてクラックを形成する工程であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の触媒層の製造方法。

## 【請求項 5】

前記第1の層が樹枝状構造を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載

20

の触媒層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒層の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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 $\mu\text{m}$ 程度と非常に薄く形成することで、物質輸送を向上させ、触媒層が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。  
10 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ワ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、触媒層を薄く形成することは、有効な手段となると考えられる。

【0003】

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。  
20

【0004】

また、一般的に触媒の利用効率を上げるには、触媒層に適度な細孔やクラックがあるほうがよいことが知られている。特許文献2には、触媒スラリーの乾燥条件により、触媒層にクラックを設けると共にクラックを制御する方法が開示されている。

【特許文献1】特開2006-49278号公報

【特許文献2】特開2002-270187号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の方法により作製した触媒層は触媒層形成初期に100nmから200nm程度の非常に緻密な領域が形成される。そのため、転写法により膜電極接合体(MEA)を形成した場合やガス拡散層に触媒層を形成した場合は、ガス拡散層側にこの緻密な領域が配置されるため、ガスの拡散性と水の排水性をより高めることが望ましく、触媒の利用効率をより向上することが好ましかった。  
30

【0006】

また、特許文献2に記載の触媒層に細孔やクラックを形成する方法は、粉末状の触媒をスラリー化し、乾燥する過程でクラックを発生させるという方法である。そのために、特許文献1のような気相の乾式法で作製した触媒層には適応不可であり、特許文献1のような触媒層にクラックを形成する方法は知られていなかった。

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、触媒活性向上と触媒利用率が向上した触媒層の製造方法を提供するものである。  
40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、基材に、白金酸化物あるいは白金酸化物と他の金属元素との複合酸化物からなり厚さが1 $\mu\text{m}$ 以下である触媒前駆体からなる第1の層を気相法により形成する工程と、前記第1の層にクラックを形成する工程と、前記クラックが形成された第1の層を還元する工程と、を少なくとも有することを特徴とする触媒層の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明によれば、触媒活性および触媒利用率が高い触媒層の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

以下、図面を参照して、本発明の触媒層の製造方法の一例として、固体高分子型燃料電池の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。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、特に特定的な記載がない限りは、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。同様に以下に記述する製造方法も唯一のものではない。

10

【0011】

本発明は、

- 1) 基材に、触媒前駆体からなる第1の層を気相法により形成する工程と、
  - 2) 前記第1の層にクラックを形成する工程と、
  - 3) 前記クラックが形成された第1の層を還元する工程と、
- を少なくとも有す触媒層の製造方法である。

【0012】

1) の工程について

1) の工程では、触媒前駆体からなる第1の層を気相法により形成する。第1の層は、気相法で触媒前駆体を形成する際の初期段階の層であり、形成初期の100nm以下もしくは200nm以下の範囲は、触媒前駆体が密に存在する領域（緻密な領域）となる。第1の層を形成する気相法の例としては、反応性蒸着法、反応性スパッタ法などが挙げられる。これらの中でも反応性スパッタ法を用いることが好ましい。反応性スパッタ法を用いることで、樹枝状構造とすることが可能となり、比表面積を大きくすることができる。なお、ここで「樹枝状構造」とは、直径数10nm以下の粒子が集まって構成されるフレーク（薄片）状組織が、分岐点を有して多数集まった構造を指す。一つのフレーク状組織は、その短手方向の長さが5nm以上200nm以下であることが好ましい。なお、ここでいう短手方向の長さとは、一つのフレークの面内における最小の寸法を意味する。

20

【0013】

また、樹枝状構造の空孔率は30%以上90%未満であることが好ましく、より好ましくは55%から75%である。なお、ここで示す空孔率とは[1-(樹枝状構造の触媒の実体積)/(固体高分子電解質膜-触媒担体間の空間体積)]を意味する。

30

【0014】

なお、第1の層が含む触媒前駆体は、後の3)の工程で還元することにより燃料電池の触媒として機能するのに十分な触媒活性を有する触媒となるものである。このような触媒前駆体としては、例えば、白金酸化物あるいは白金酸化物と他の金属元素との複合酸化物が挙げられる。他の金属元素の例としては、コバルト、銅、鉄などの遷移金属元素、ルテニウムやイリジウムなど貴金属元素が挙げられる。また、触媒前駆体には、チタン酸化物、ニオブ酸化物などが含まれていても良い。

【0015】

第1の層の厚さは、1μm以下であることが好ましい。これは、1μmを越える厚さとなる場合、2)の工程で、内部応力が大きく発生する部分である形成初期の100nm以下もしくは200nm以下の範囲の緻密な領域の第1の層全体における割合が低くなることで、2)の工程でクラックを形成する際に、内部応力が吸収されてクラックが形成されにくくなる場合があるからである。また、1)の工程で気相法により第1の層を形成した後に、続けて、2)の工程において冷却してクラックを形成する場合は、500nm以上の厚さとすることが好ましい。そのような場合に500nm未満の厚さとすると、触媒前駆体層形成時間が短いため、触媒前駆体層の温度が充分に上がりきらず、冷却してもクラックが形成されない場合があるからである。さらに、2)の工程で、エッチングによりクラックを形成する場合、第1の層の厚さは200nm以下であることが好ましい。これは

40

50

、形成初期の100nmもしくは200nm以下の緻密な領域に続いて樹枝状構造を有する触媒前駆体が形成されてしまうと、エッティングを行っても、緻密な領域までエッティングされない場合があるからである。

#### 【0016】

なお、基材としては、後ほど第1の層を高分子電解質膜に転写することを前提に転写用基板を用いても良いし、ガス拡散層を用いても良い。基材としてガス拡散層を用いる場合、第1の層はガス拡散層に直接気相法によって形成する。前者の場合、基材としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）シートなどを用いることが可能である。また、後者の場合、基材としては、後に説明するガス拡散層として用いることが可能である材料を用いることが可能である。

10

#### 【0017】

##### 2)の工程について

2)の工程では、1)で形成した第1の層にクラックを形成する。

なお、本発明および本明細書において、クラックとは幅1μm以上の凹部であり、この場合、幅とは凹部の短手方向の長さである。なお、クラックは前記定義のものであるため、幅1μm以上、長さ5μm以上の凹部である溝や直径1μm以上の凹部である孔がクラックの概念に含まれることは言うまでもない。また、この場合の長さとは、凹部の長手方向の長さを示す。

#### 【0018】

第1の層にクラックを形成方法する方法としては、エッティングや冷却などの方法が挙げられる。なお、クラックを形成する方法としては、エッティングもしくは冷却を単独で用いても良いし、エッティングと冷却を併用することも可能である。エッティング方法としては、例えばArエッティングなどを用いることができる。Arエッティングを行うことで、第1の層に貫通孔を形成することができる。また、冷却を行う場合は、強制的に冷却を行っても良いが、1)の工程で気相法により第1の層を形成することによって高温の状態（例えば70℃）となった第1の層を室温（一般的には25℃）に放置して室温まで冷却する自然冷却などを用いることができる。ここで、冷却する際には40℃以上温度を下げることが好ましい。また、冷却終了温度は常温に設定することが好ましい。したがって、70℃以上の温度から常温（20℃から30℃）に冷却することが好ましい。

20

これにより、第1の層の内部に内部応力が発生し、触媒前駆体の緻密領域にクラックを形成することができる。

30

#### 【0019】

##### 3)の工程について

3)の工程では、2)の工程でクラックが形成された第1の層を還元する。

#### 【0020】

クラックが形成された状態で第1の層を還元することで、還元によって生じる第1の層の体積収縮が起こり、2)の工程で形成されたクラックが成長し、多数のより大きなクラックが形成される。なお、1)の工程で形成する第1の層が1μm以下である場合には、2)の工程でクラックを形成した後、3)の工程の前に触媒もしくは触媒前駆体からなる第2の層をクラックが形成された第1の層の表面に形成することが好ましい。これは、得られる触媒層を燃料電池用触媒層として機能させる場合、触媒層の厚さは2μm程度であることが好ましいものの、前述したように、第1の層の厚さが1μm以上である場合には、2)の工程でクラックが発生しにくい場合があるからである。したがって、第1の層が1μm以下である場合には、2)の工程でクラックを形成した後、触媒もしくは触媒前駆体からなる第2の層を形成することが好ましい。ここで、第2の層が触媒前駆体からなる場合は、3)の工程の前に第2の層を形成することが好ましい。これにより、第1及び第2の層の還元を同時にを行うことができるためである。また、第2の層が触媒である場合は、還元する必要がないため、第2の層の形成は3)の前でも後でもよい。

40

#### 【0021】

また、第2の層は触媒からなる層であっても良く、触媒前駆体からなる層であっても良

50

い。第2の層が触媒前駆体からなる層である場合には、第2の層を構成する触媒前駆体は、3)の工程で第1の層とともに還元される。このような場合、第2の層を構成する触媒前駆体は、第1の層と同様、白金酸化物あるいは白金酸化物と他の金属元素との複合酸化物が挙げられ、それらの中でも樹枝状形状を有する白金酸化物であることが好ましい。なお、第2の層を構成する触媒前駆体と第1の層を構成する触媒前駆体は同じ化合物であることが好ましい。第1の層および第2の層がいずれも樹枝状構造の白金酸化物からなる場合、得られる触媒層は樹枝状形状を有する白金からなることになる。また、第2の層が触媒前駆体からなる層である場合、第2の層を形成する方法としては、第1の層と同様の気相法であっても良く、スプレー塗工などの非接触塗工を用いて塗布してもよい。

## 【0022】

10

また、第2の層が触媒前駆体からなる層である場合、後の3)の工程の前に第2の層に1)の工程と同様の方法によってクラックを形成しても良い。この際、クラックを形成した第2の層の表面にさらに触媒前駆体もしくは触媒からなる第3の層を形成しても良い。

## 【0023】

第2の層が触媒からなる層である場合には、第2の層を構成する触媒は、例えば、白金担持カーボン、白金黒などを用いることができる。このような第2の層の形成方法としては、スプレー塗工などの非接触塗工などが挙げられる。

## 【0024】

第2の層の厚さは、500nm以上1.5μm以下の範囲であることが好ましい。

なお、第1の層もしくは第1の層および第2の層が転写用基板に形成される場合は、3)の工程の前に(第1の層のみである場合には2)の工程と3)の工程の間、第1の層および第2の層が形成される場合には、第2の層が形成される工程と、3)の工程の間)高分子電解質膜に転写することが好ましい。

20

## 【0025】

次に本発明によって得られる触媒層を用いて作製する燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、固体高分子型燃料電池の単セル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、2および3は各々固体高分子電解質膜1に接触して配置されている一対の触媒層(2はカソード(空気極)側触媒層、3はアノード(燃料極)側触媒層)、4はカソード側触媒層2に接触して配置されているカソード側ガス拡散層、5はアノード側触媒層3に接触して配置されているアノード側ガス拡散層である。そして、6はカソード側ガス拡散層4に接触して配置されているカソード側集電体であり、7はアノード側ガス拡散層5に接触して配置されているアノード側集電体である。また、8は、固体高分子電解質膜1、カソード側触媒層2、アノード側触媒層3によって形成される膜電極接合体8である。

30

## 【0026】

なお、以下の説明においては、本発明の製造方法によって製造される触媒層をカソード側の触媒層(図1における2)として配置した燃料電池を例に挙げて説明するが、本発明の触媒層は燃料電池用触媒層に限られるものではない。また、燃料電池用触媒層の配置構成としてもこれに限定されるものではない。例えば、両極(図1におけるカソード側触媒層2およびアノード側触媒層3)とも本発明によって製造される触媒層を配置する構成であっても良く、アノード側触媒層3のみ本発明によって製造される触媒層を配置する構成であっても良い。なお、いずれの場合であっても、クラックが形成される第1の層の緻密領域がガス拡散層側となるよう配置する。

40

## 【0027】

以下、燃料電池を構成する各部分について説明する。

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<sup>+</sup>)をカソード側に伝達する機能を有する。また、プロトンが固体高分子電解質膜1中をカソード側に向かって移動する場合には水分子を媒体として移動するので、固体高分子電解質膜1は水分子を保有する機能も有する。

50

## 【0028】

このような固体高分子電解質膜1としては、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜を用いることができる。固体高分子電解質膜1の例としては、テフロン(登録商標)骨格にスルホン酸基を末端につけた側鎖が結合した構造のパーカルオロスルホン酸ポリマーや、親水性ブロックと疎水性ブロックからなるブロックポリマーなどを好適に使用することができる。

## 【0029】

パーカルオロスルホン酸ポリマーとしては、例えばナフィオン(登録商標)などが挙げられる。

アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5は、ガス拡散、透水、保湿、集電等の機能を担う燃料電池構成部材である。すなわち、電極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充分に供給すること、過剰な反応生成水を触媒層から効率良く排出すること、電解質膜の乾燥防止すること、さらに電極反応によって生じる電荷をセル外部に有効に取り出せること等が求められる部材である。

10

## 【0030】

アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5は、これらの機能を満足するように、複数のサブレイヤーで構成されていることが好ましい。複数のサブレイヤーで構成する場合は、アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5が有するサブレイヤーのうち膜電極接合体8と接触するサブレイヤーがその他のサブレイヤーと比較して孔の平均径が小さいことが好ましい。具体的には、ガス拡散層を2つのサブレイヤーで構成する場合、図2に示したように、アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5のうちの膜電極接合体8と接触するサブレイヤー9の孔の平均径を、アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5を構成するその他のサブレイヤー10の平均径よりも小さくすることが好ましい。

20

## 【0031】

なお、以降は、アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5が有するサブレイヤーのうち膜電極接合体8と接触するサブレイヤーがその他のサブレイヤーと比較して孔の平均径が小さい場合、膜電極接合体8と接触するサブレイヤーをマイクロポーラスレイヤー(MPL)と呼ぶ場合がある。

30

## 【0032】

MPLとしては、10nmから500nmの細孔径分布を有することが好ましい。また、MPLは、PTFEをバインダーとして用いた炭素微粒子からなる層とすることができる。炭素微粒子の例としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック、気相成長によって形成される纖維状カーボン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。なお、MPLは撥水処理が行われていても良い。

## 【0033】

また、その他のサブレイヤーとしては、500nmから100μmの細孔径分布を有する導電性の炭素基材を用いること好ましく、より具体的には、撥水処理が施されたカーボンクロス、カーボンペーパー、カーボン不織布等を用いることが好ましい。

40

## 【0034】

アノード側ガス拡散層4およびカソード側ガス拡散層5を構成するサブレイヤーの内、MPL以外の部分には、カーボンクロスやカーボンペーパー、多孔質金属などを用いることができ、これらを積層して、MPLと合わせて3層構造のガス拡散層として使用しても差し支えない。ただし、金属材料を用いる場合には、耐酸化性など耐腐食性と、十分な機械強度と、を有する導電性材料を用いることが好ましい。具体的にはSUS316L、ニッケルクロム合金、チタンなどが好ましい。ニッケルクロム合金の多孔質金属としては、例えば富山住友電工社製のセルメット(登録商標)などを用いることができる。

## 【0035】

なお、MPL以外の部分に用いるサブレイヤーとして、多孔質金属を用いる場合、多孔質金属は、50μmから1mmの細孔径分布と70%から99%の空孔率を有する連続気

50

孔構造であることが好ましい。

【実施例】

【0036】

以下の実施例では、触媒層を製造する方法および前記触媒層を製造する方法によって形成された触媒層を用いた燃料電池セルの一例について詳細に説明する。

実施例 1

本実施例は、触媒前駆体からなりかつ  $1 \mu\text{m}$  の厚さを有する第 1 の層および触媒前駆体からなり  $1 \mu\text{m}$  の厚さを有する第 2 の層を形成した場合の例である。

【0037】

(工程 1)

10

転写用基材として膜厚  $50 \mu\text{m}$  の PTFE シート（日東電工製）を用い、転写用基材に反応性スパッタ法により樹枝状構造を有する白金酸化物を  $1 \mu\text{m}$  の厚さで形成し、触媒前駆体であるからなる第 1 の層として、 $1 \mu\text{m}$  の樹枝状構造を有する白金酸化物からなる層を得た。反応性スパッタは、全圧  $5 \text{ Pa}$ 、酸素流量比 ( $Q_{O_2} / (Q_{Ar} + Q_{O_2})$ )  $90\%$ 、RF (radio frequency) 投入パワーは、 $5.4 \text{ W/cm}^2$  の条件下で行った。なお、スパッタ時の基板温度は、 $70^\circ\text{C}$  であることを温度計により確認した。

【0038】

(工程 2)

20

上記工程により得られた触媒前駆体からなる第 1 の層を自然冷却により室温まで冷却した。その後、前記スパッタ条件で、第 1 の層の表面に  $1 \mu\text{m}$  の厚さで白金酸化物をスパッタし、触媒前駆体からなる第 2 の層を形成した。

【0039】

(工程 3)

得られた第 1 の層および第 2 の層からなる触媒前駆体層を  $120^\circ\text{C}$  で  $1 \text{ h}$  热処理を行った後、PTFE と Nafion の混合懸濁溶液を含浸させることによって、触媒前駆体表面に有效地に電解質チャネルを形成するとともに適切な撥水処理を行った。

【0040】

(工程 4)

30

高分子電解質膜への転写層としての PTFE シート上に、ドクターブレードを用いて白金担持カーボン触媒を形成した。ここで使用した触媒スラリーは、白金担持カーボン (Johnson Matthey 製、HiSPEC 4000)、Nafion、PTFE、IPA、水の混練物であった。このときの Pt 担持量は  $0.35 \text{ mg/cm}^2$  であった。

【0041】

(工程 5)

(工程 1) から (工程 3) によって作製した第一の層にクラックを形成した酸化白金からなる触媒の前駆体層と (工程 4) により作製した白金担持カーボンと Nafion の混合物からなる触媒層で固体高分子電解質膜 (DuPont 製 Nafion 112) を挟み、 $4 \text{ MPa}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ min}$  なるプレス条件でホットプレスを行った。

PTFE シートを剥離することにより、一対の触媒層を高分子電解質膜に転写して、電解質膜と一対の触媒層前駆体の層及び触媒層を接合した。

40

【0042】

(工程 6)

(工程 1) から (工程 3) により得られた触媒前駆体層を酸化白金から白金へと還元することにより、高分子電解質膜と一対の触媒層からなるMEA (膜電極接合体) を形成した。

【0043】

(工程 7)

工程 1 から 3 で得られた樹枝状構造の触媒層をカソード側触媒層 2、工程 4 で得られた白金担持カーボン触媒層をアノード側触媒層 3 とし、アノード側のガス拡散層 5 としてカ

50

一ボンクロス (E - T E K 製、LT 2500 - W) 、カソード側のガス拡散層 4 として、カーボンクロス (E - T E K 製、LT 1200 - W) 11 と発泡金属 12 (富山住友電工製、セルメット 5) を積層させたものを配置し、さらにその外側にカソード側集電体 7 及びアノード側集電体 6 を配置して図 3 のような燃料電池セルを形成した。

【0044】

以上の工程によって作製した燃料電池セルに関して特性評価を行った。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 、湿度 50 % の環境下で特性評価を行った。

【0045】

比較例 1 として、2  $\mu$ m の第 1 の層を形成し、自然冷却で室温まで戻すことで触媒前駆体層を形成した。第 2 の層を形成せず、2  $\mu$ m の第 1 の層を形成した以外の作製プロセスは実施例 1 と同様とした。

【0046】

図 4 に実施例 1 の 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却後に 1  $\mu$ m の第 2 の層をスパッタした触媒前駆体層、図 5 に比較例 1 の 2  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却した触媒前駆体層、図 6 に実施例 1 において 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却した段階の触媒前駆体層の SEM (scanning electron microscope) 像を示す。これらの SEM 像は、PTFE シート (日東電工製) から固体高分子電解質膜 (DuPont 製、Nafion 112) に転写した後のもので、ガス拡散層側、すなわち触媒前駆体層を形成する際の初期段階に形成される緻密領域を観察したものである。また、還元処理を行う前の触媒前駆体は酸化白金である。

【0047】

比較例 1 の図 5 に示す 2  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却した触媒前駆体層の緻密領域にはクラックは観測されなかった。すなわち、2  $\mu$ m の第 1 の層に対して自然冷却はクラックを形成する工程とはならなかった。一方、図 4 に示す実施例の 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却後に 1  $\mu$ m の第 2 の層をスパッタした触媒前駆体層の緻密領域にはクラックが観測された。また、図 6 に示す 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタした触媒前駆体層の緻密領域にも図 4 と同様にクラックが観測された。

【0048】

次に図 4 から図 6 に示す触媒前駆体層を還元、発電させた後の SEM 像をそれぞれ図 7 から図 9 に示す。図 8 に示すように、比較例 1 の触媒層は、クラックが形成されていなかった触媒前駆体層の緻密領域が還元されることで触媒層の緻密領域にわずかなクラックのみが形成された。一方、図 7 に示す実施例 1 の 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却後に 1  $\mu$ m の第 2 の層をスパッタした触媒前駆体層を還元した触媒層は、クラックが成長し、多数のクラックが形成されていた。また、図 9 に示す実施例 1 において 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却した段階の触媒前駆体層を還元した触媒層も、同様に、クラックが成長し、多数のクラックが形成されていた。

【0049】

このような多数のクラックは、還元、発電といった大きな体積変化を伴う反応により、還元前に形成されていた触媒前駆体層のクラックを起点にして形成されたものであると考えられる。

【0050】

これらの結果より、実施例 1 の 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却後に 1  $\mu$ m の第 2 の層をスパッタした触媒前駆体層を還元することで得られた触媒層および 1  $\mu$ m の第 1 の層をスパッタして自然冷却した段階の触媒前駆体層を還元した触媒層はともに緻密領域に多数のクラックを有することが確認された。

【0051】

このようにして作製された触媒層の特性を比較した I - V 曲線を図 10 に示す。図 10 に示す通り、実施例 1 により作製した触媒層は比較例 1 により作製した触媒層に比べて高い特性を示し、400 mA / cm<sup>2</sup> において約 20 mV の特性向上を示した。この結果よ

10

20

30

40

50

り、触媒前駆体層の段階で第1の層にクラックを形成した後に還元することで、触媒活性が高く、触媒利用効率が高い触媒層が得られることがわかった。

#### 【0052】

##### 実施例2

本実施例は、第1の層にエッティングによってクラックを形成した後に、第2の層を形成し、第2の層を冷却によってクラックを形成した後に第3の層を形成する方法を用いた例である。

#### 【0053】

##### (工程i)

白金酸化物を膜厚50μmのPTFEシート(日東電工製)に厚さ300nmに成膜し、第1のサブレイヤーを形成した。ここで反応性スパッタは、全圧5Pa、酸素流量比( $Q_{O_2} / (Q_{Ar} + Q_{O_2})$ )90%、RF投入パワーは、5.4W/cm<sup>2</sup>の条件にて行った。

#### 【0054】

##### (工程ii)

その後、第1の層のエッティング工程として、真空チャンバー内をAr雰囲気(0.67Pa)に置換し、RFを基板に2.8mW/cm<sup>2</sup>のパワーで投入し、7分間エッティングを行った。

#### 【0055】

##### (工程iii)

さらに、その後に、第2の層として白金酸化物層(工程1)と同条件で1μmの厚さで成膜し、樹枝状構造を有する第1の層を得た。

#### 【0056】

##### (工程iv)

上記工程により得られた触媒前駆体からなる第1の層を自然冷却により室温まで冷却した。その後、前記スパッタ条件で、第1の層の表面に1μmの厚さで白金酸化物をスパッタし、触媒前駆体からなる第2の層を形成し、触媒前駆体層を形成した。

#### 【0057】

##### (工程v)

得られた第1の層および第2の層からなる触媒前駆体層を120℃で1h熱処理を行った後、PTFEとNafionの混合懸濁溶液を含浸させることによって、触媒前駆体表面に有効に電解質チャネルを形成するとともに適切な撥水処理を行った。

#### 【0058】

##### (工程vi)

高分子電解質膜への転写層としてのPTFEシート上に、ドクターブレードを用いて白金担持カーボン触媒を形成した。ここで使用した触媒スラリーは、白金担持カーボン(Jhonson Matthey製、HiSPEC4000)、Nafion、PTFE、IPA、水の混練物であった。このときのPt担持量は0.35mg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0059】

##### (工程vii)

(工程i)から(工程v)によって作製した第一の層にクラックを形成した酸化白金からなる触媒の前駆体層と(工程vi)により作製した白金担持カーボンとNafionの混合物からなる触媒層で固体高分子電解質膜(Dupont製Nafion112)を挟み、4MPa、150℃、1minなるプレス条件でホットプレスを行った。

PTFEシートを剥離することにより、一対の触媒層を高分子電解質膜に転写して、電解質膜と一対の触媒層前駆体層及び触媒層を接合した。

#### 【0060】

##### (工程viii)

(工程i)から(工程vii)により得られた触媒前駆体層を酸化白金から白金へと還元することにより、高分子電解質膜と一対の触媒層からなるMEAを形成した。

10

20

30

40

50

## 【0061】

(工程 i x)

工程 i から i i i で得られた第 1 の層を還元した触媒層をカソード側触媒層 2、工程 i v で得られた白金担持カーボン触媒層をアノード側触媒層 3 とし、アノード側のガス拡散層 5 としてカーボンクロス (E - T E K 製、LT 2500 - W)、カソード側のガス拡散層 4 としてカーボンクロス 11 (E - T E K 製、LT 1200 - W) および発泡金属 12 からなるもの (富山住友電工製、セルメット 5) を配置し、さらにその外側にカソード集電体 6 及びアノードの集電体 7 を配置した図 3 のような構造の燃料電池セルを形成した。

## 【0062】

10

以上の工程によって作製した単セルに関して特性評価を行った。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 、湿度 50 % の環境下で特性評価を行った。

## 【0063】

図 11 に実施例 1, 2 及び比較例 1 により得られた触媒層の I - V 曲線を示す。実施例 2 で得られた触媒層の特性は実施例 1 同様、比較例 1 よりも高い特性が得られたが、実施例 1 と比べるとほぼ同様の特性となった。

## 【0064】

20

次に、400 mA / cm<sup>2</sup> で定電流測定を行った結果を図 12 に示す。図 12 に示すように、実施例 1 と 2 では、最大電圧はほぼ同様であった。これは図 11 の I - V 曲線がほぼ同様であった結果と合致する。しかしながら、実施例 1 が駆動時間とともに電圧が大きく低下していくのに対して、実施例 2 は電圧の低下量が少なく、駆動 30 分後には 30 mV の性能差を示した。これはエッティングにより緻密層に微細孔をあけることにより、排水性が向上し、駆動安定性が向上したものと考えられる。この結果より、エッティングと冷却を併用することにより、より触媒層の利用率の向上と駆動安定性の両立を図ることが可能となる。

## 【0065】

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。

## 【産業上の利用可能性】

30

## 【0066】

本発明の触媒層の製造方法により得られる触媒層は、触媒活性向上と触媒利用率が向上した燃料電池用触媒層などに利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0067】

【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セルの一例の断面構成を表す模式図である。

【図 2】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セルの一例の断面構成を表す模式図である。

【図 3】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セルの一例の断面構成を表す模式図である。

40

【図 4】実施例 1 において、1 μm の厚さにスパッタ後、冷却し、再度 1 μm の厚さにスパッタして形成した、触媒層前駆体の緻密層の SEM 像である。

【図 5】比較例 1 において、2 μm の厚さに連続でスパッタして形成した、触媒層前駆体の緻密層の SEM 像である。

【図 6】実施例 1 において、1 μm の厚さにスパッタして形成した、触媒層前駆体の緻密層の SEM 像である。

【図 7】実施例 1 において、1 μm の厚さにスパッタ後、冷却、再度 1 μm の厚さにスパッタして形成し、還元処理を施した後の触媒層の緻密層の SEM 像である。

【図 8】比較例 1 において、2 μm の厚さに連続でスパッタして形成し、還元処理を施し

50

た後の触媒層の緻密層の S E M 像である。

【図 9】実施例 1 において、 $1 \mu\text{m}$  の厚さにスパッタして形成し、還元処理を施した後の触媒層の緻密層の S E M 像である。

【図 10】実施例 1 および比較例 1 の燃料電池セルの特性を比較する I - V 曲線を示す図である。

【図 11】実施例 1、実施例 2 および比較例 1 の燃料電池セルの特性を比較する I - V 曲線を示す図である。

【図 12】実施例 1、実施例 2 および比較例 1 の燃料電池セルの特性を比較する定電流  $400 \text{ mA} / \text{cm}^2$  駆動の電圧を示す図である。

【符号の説明】

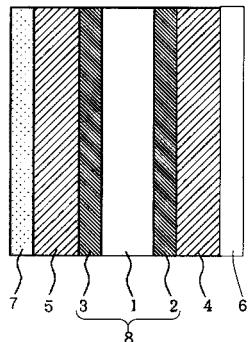
10

【0068】

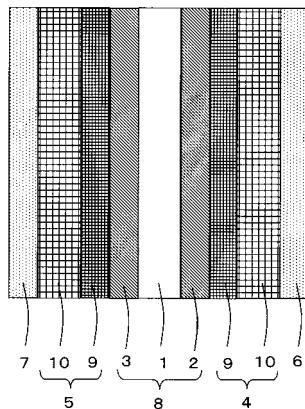
- 1 固体高分子電解質膜
- 2 カソード側触媒層
- 3 アノード側触媒層
- 4 カソード側ガス拡散層
- 5 アノード側ガス拡散層
- 6 カソード側集電体
- 7 アノード側集電体
- 8 膜電極接合体 (MEA)
- 9 ガス拡散層を形成するサブレイヤー
- 10 ガス拡散層を形成するサブレイヤー
- 11 カーボンクロス
- 12 発泡金属

20

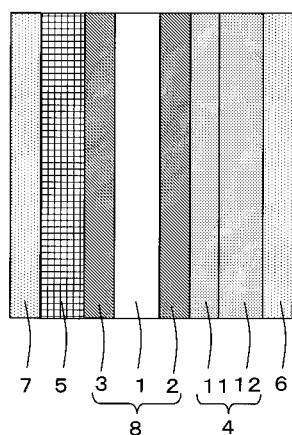
【図 1】



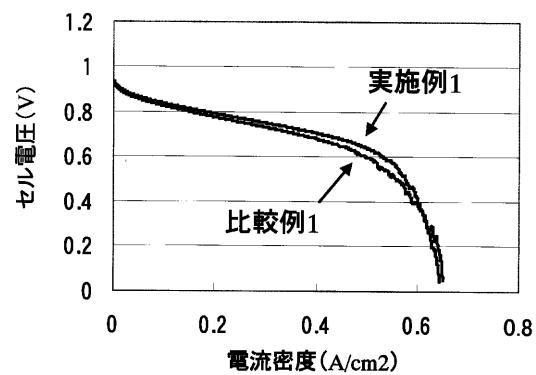
【図 2】



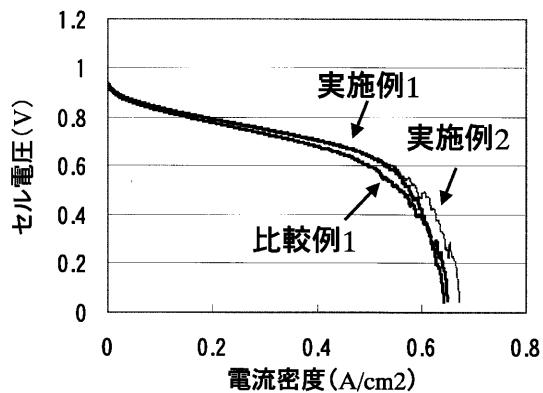
【図3】



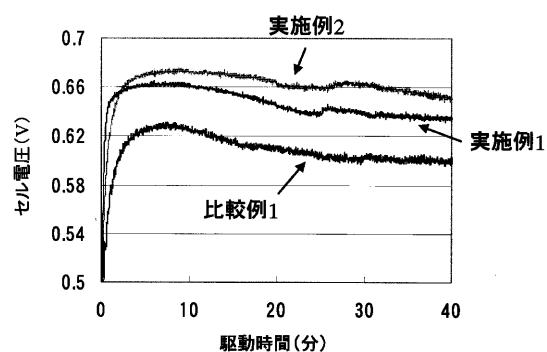
【図10】



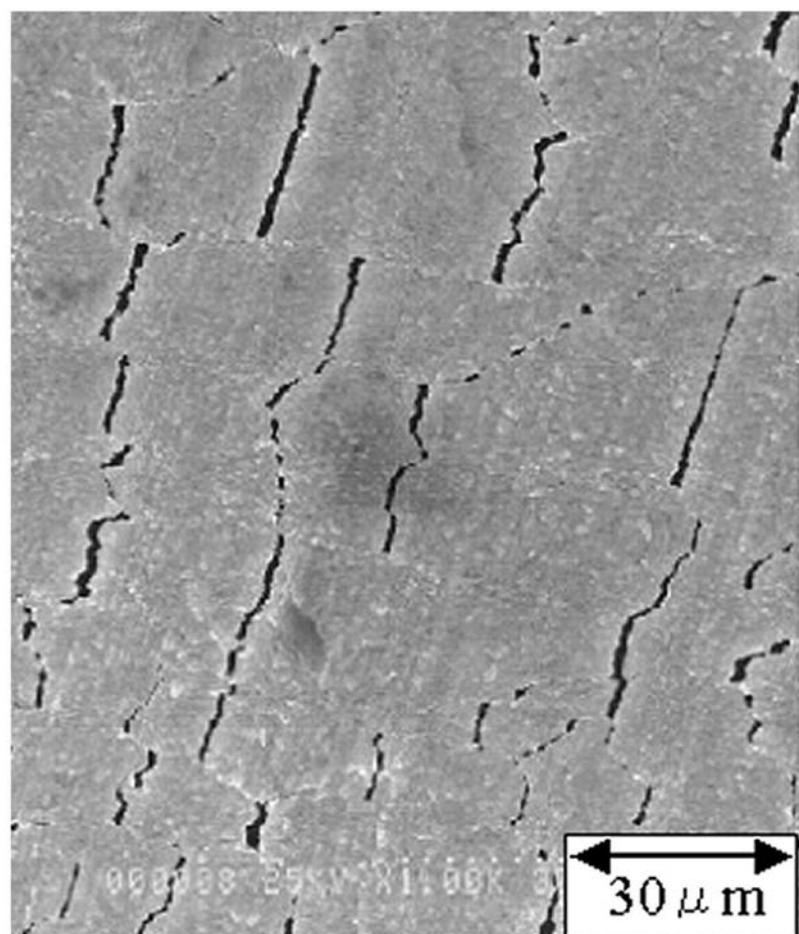
【図11】



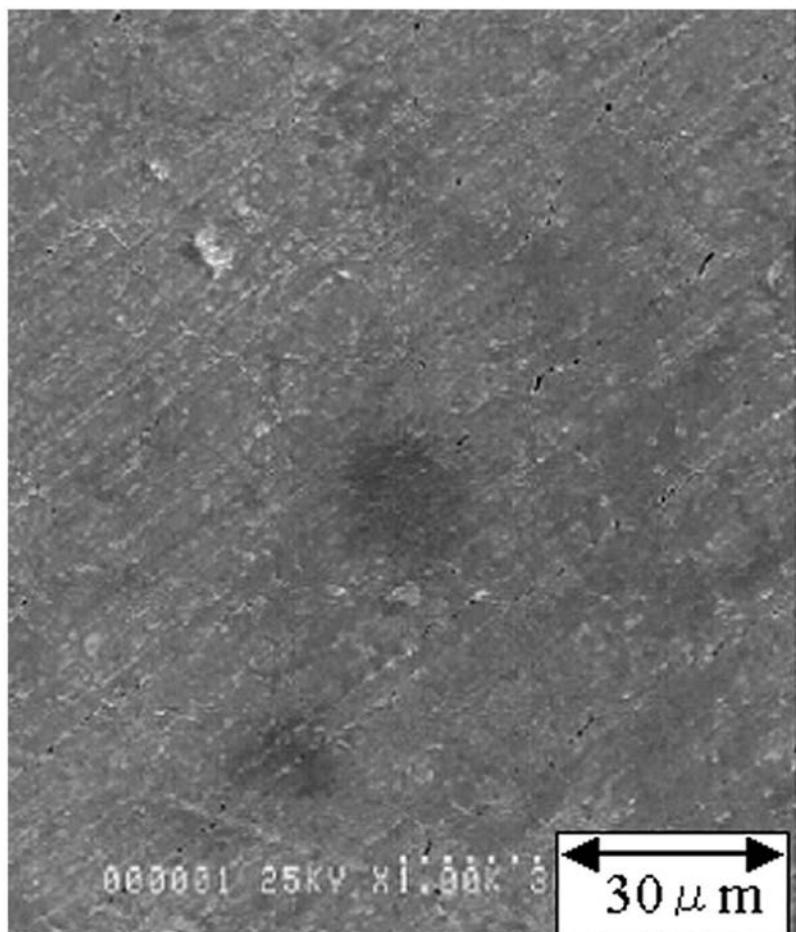
【図12】



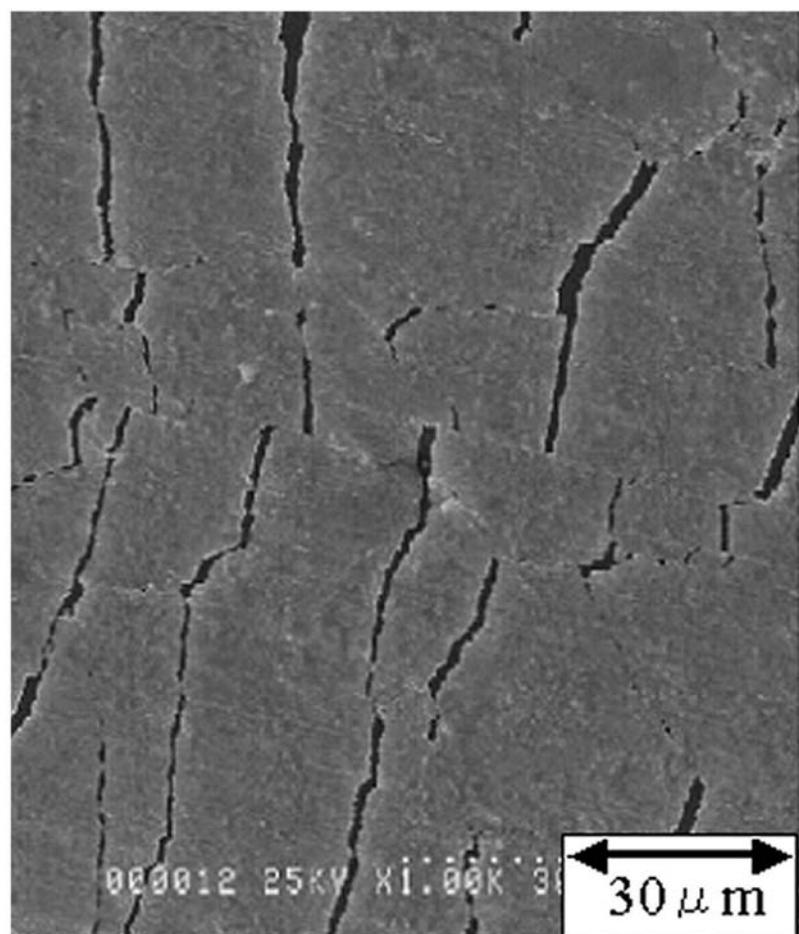
【図4】



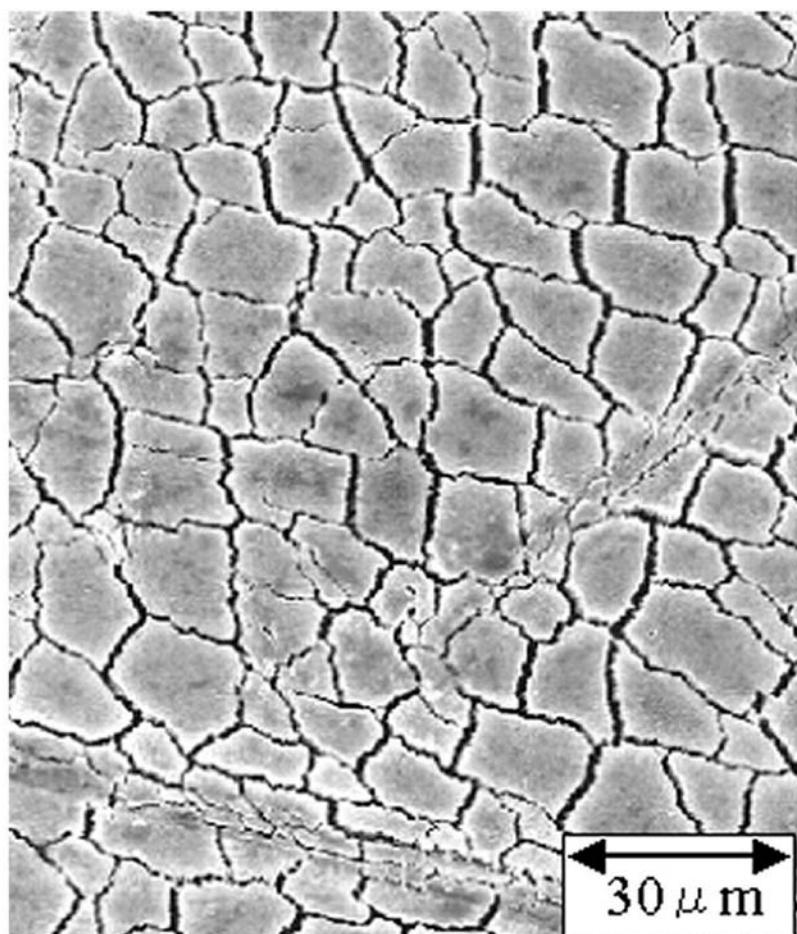
【図5】



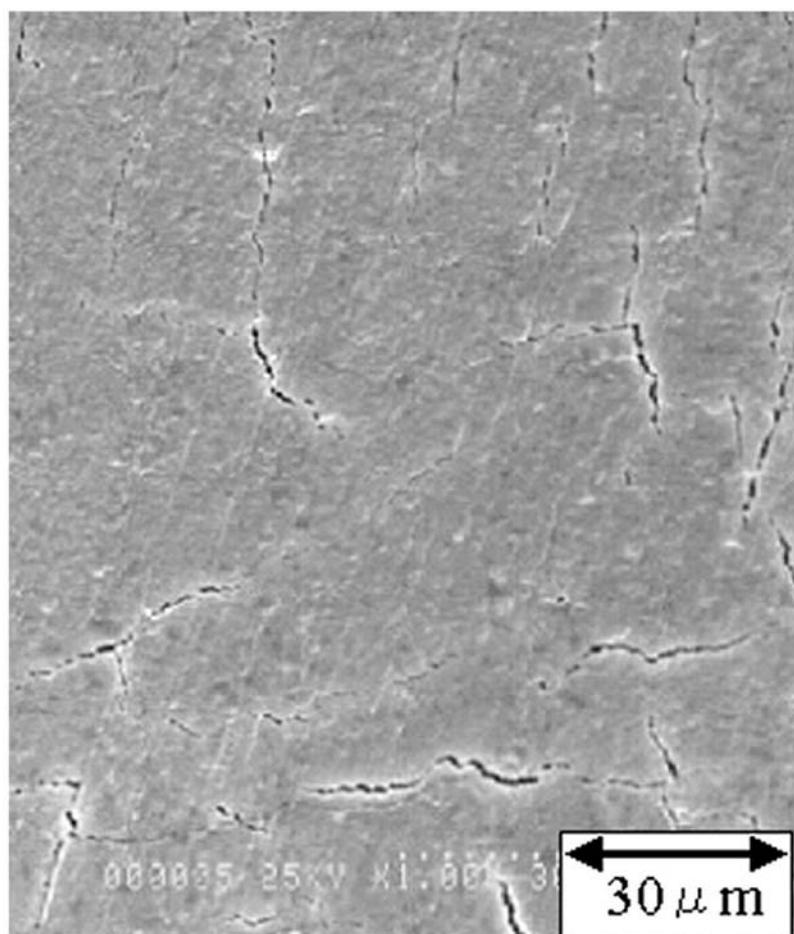
【図6】



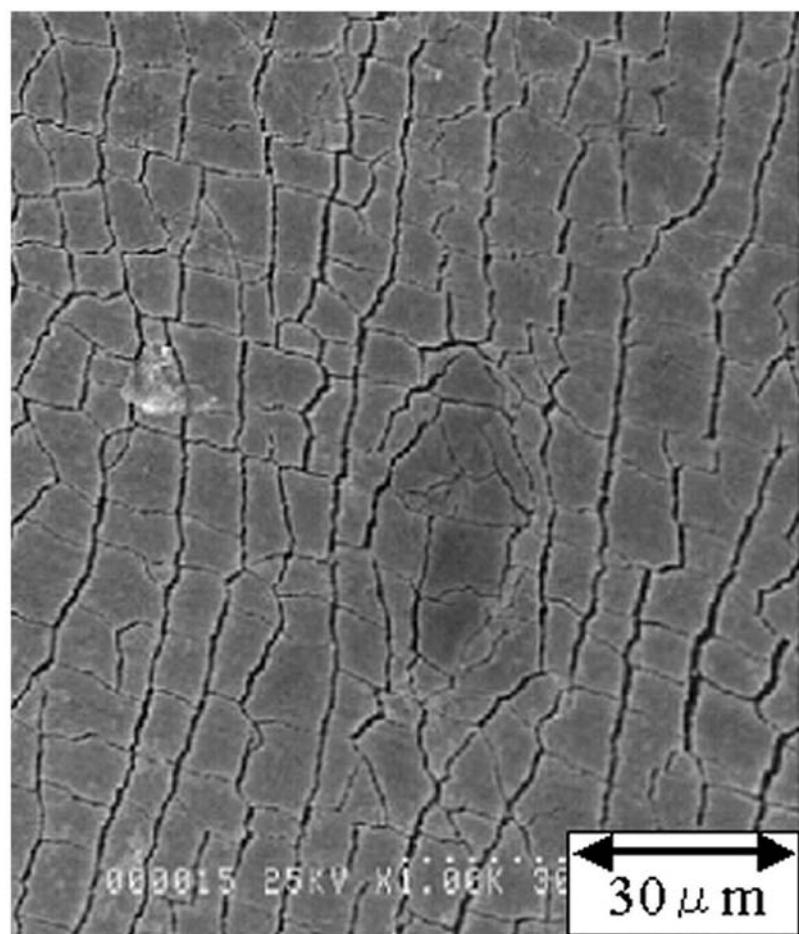
【図7】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
H 01M 8/10 (2006.01)	H 01M 4/88	C
H 01M 4/86 (2006.01)	H 01M 8/10	
	H 01M 4/86	M

(56)参考文献 特開2006-049278 (JP, A)  
特開2002-270187 (JP, A)  
国際公開第2004/053196 (WO, A1)  
特開2009-170394 (JP, A)  
特開2005-026225 (JP, A)  
特開2007-123196 (JP, A)  
特開2007-194197 (JP, A)  
特開2007-044675 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01J 21/00 - 38 / 74  
H 01M 4/86 - 4 / 98  
H 01M 8/00 - 8/02, 8/08 - 8/24  
C 23C 14/00