

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年9月22日(22.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/115012 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/52 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055780
- (22) 国際出願日: 2011年3月11日(11.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-063605 2010年3月19日(19.03.2010) JP
特願 2010-195345 2010年9月1日(01.09.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社(THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 稲葉 稔 (INABA, Minoru) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 辻 裕明(TSUJI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人みのり特許事務所(MI-NORI Patent Profession Corporation); 〒6040835 京
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PLATINUM CORE-SHELL CATALYST MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL USING CATALYST

(54) 発明の名称: 白金コアシェル触媒の製造方法および当該触媒を用いた燃料電池

(57) Abstract: Disclosed is a method which can produce, through a simple manufacturing process, a large volume of a platinum core-shell catalyst which is suitable for use as a catalyst for oxygen reduction reactions in a fuel cell. The method is characterised in that metal core particles are immersed, in the presence of a reducing agent, in a solution containing bivalent platinum ions or tetravalent platinum ions, and thus platinum is directly deposited onto the metal core particles. It is preferable that the metal core particles are supported on the surface of a carrier, and it is also preferable that the solution is an aqueous solution containing platinum ions at a concentration of 0.1-100mM.

(57) 要約: 燃料電池において酸素還元反応の触媒として用いるのに適した白金コアシェル触媒を、簡単な工程で大量に製造することができる方法を提供する。金コア粒子を、還元剤の不存在下で、二価白金イオンあるいは四価白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記金コア粒子上に白金を直接析出させることを特徴とする。前記金コア粒子は担体の表面に担持されていることが好ましく、前記溶液は、白金イオンを0.1mM~100mMの濃度で含有する水溶液であることが好ましい。



WO 2011/115012 A1

明 細 書

発明の名称：

白金コアシェル触媒の製造方法および当該触媒を用いた燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池において酸素還元反応の触媒として用いるのに適した白金コアシェル触媒を製造する方法、および当該触媒を用いた燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池(PEFC)は、アノード側で水素の酸化反応を、カソード側で酸素の還元反応を起こすことにより、水のみを生成するクリーンエネルギーデバイスとして知られており、PEFCのカソード側の触媒としては、カーボンブラック担体に白金微粒子を高分散担持させた白金担持カーボン触媒(Pt/C触媒)が一般的に用いられている。Pt/C触媒は、触媒活性が高く、電気伝導性が高いという利点を有し、また、貴金属であるため、周辺環境の状態や周辺環境に存在する物質により腐食や被毒を受けにくいという利点を有する。

しかし、白金は価格が高く、また資源量も少ないという問題があり、白金量の低減が求められている。

[0003] この問題を解決するため、異種金属上に白金を原子レベルで被覆してなる白金コアシェル触媒が注目されている。白金コアシェル触媒は、白金原子層(シェル)で被覆された異種金属微粒子(コア金属)が担体(カーボンブラック等)に高分散担持された構成を有する。このような構成とすれば、白金量を少なくしつつ、表面積の増大を図ることができるため、白金の質量当たりの活性を向上させ、白金量の低減を図ることができる。

[0004] 金は貴金属であり、白金と同じく高価ではあるが、白金よりもイオン化傾向が小さく、酸化に対して安定であり、また白金よりもはるかに資源量が多いことから、コア金属の一つとして期待されている。水素や水素化ホウ素ナ

トリウムなどの還元剤を用いて溶液中の白金イオンを還元し、金(コア金属)上に白金を析出させて白金コアシェル触媒(Pt/Au/C触媒)を製造しようとする、厚い白金(シェル)層が金(コア金属)に析出したり、また溶液中に析出してしまったりして、効率的に白金コアシェル触媒を製造することは難しい。そこで、金をコアに用いて効率的に白金コアシェル触媒を製造するために、アンダーポテンシャル析出法(UPD法)が利用されている(非特許文献1)。UPD法を利用した白金コアシェル触媒の製造方法を図1(a)に模式的に示す。UPD法によれば、特定の条件を用いることにより、金表面を銅の単原子層で被覆することができ、その後、これを塩化白金酸イオンが存在する塩酸溶液に浸漬すると、銅と白金が置換するため、白金の単原子層を形成することができる。

上記UPD法を利用した方法では、理論上モノレイヤーで金(コア金属)を被覆することができるが、銅等の置換される金属を必要とすることや、電気化学的な処理を経るため合成方法が複雑であり、大量合成が難しいという問題点があった。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：第16回燃料電池シンポジウム講演要旨集、東京(2009) pp. 92-95. 「固体高分子形燃料電池用高活性・高耐久白金コアシェル触媒の開発」
稲葉稔等

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] したがって、本発明は、還元剤を用いずに、またアンダーポテンシャル析出法を利用した方法よりも工程がシンプルであり、低コストで大量に白金コアシェル触媒を製造できる方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために検討を繰り返す中で、アンダー

ポテンシャル析出法を用いなくとも、金コア粒子を二価白金イオンあるいは四価白金イオンを含む溶液に単に浸漬することにより、金コア粒子上に白金の単原子層(シェル)を精密にかつ容易に形成できることを見出すとともに、この方法で製造された白金コアシェル触媒が、アンダーポテンシャル析出法で製造した白金コアシェル触媒に匹敵する触媒活性を有することを確認し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、還元剤の不存在下で、金コア粒子を二価白金イオンあるいは四価白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記金コア粒子上に白金を直接析出させることを特徴とする、白金コアシェル触媒の製造方法に関する。

[0009] また、前記金コア粒子は、適切な担体(好ましくはカーボンブラックなどの炭素粉末や、スズ酸化物やチタン酸化物など導電性酸化物粉末)の表面に担持されていることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の方法によれば、高活性な白金コアシェル触媒を低コストで大量に製造することができる。この触媒は燃料電池の触媒として用いることができるため、燃料電池のコストの飛躍的低減が可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1](a)はアンダーポテンシャル法を利用した従来の白金コアシェル触媒の製造方法を模式的に説明する図であり、(b)は本発明の白金コアシェル触媒の製造方法を模式的に説明する図である。

[図2](a)は本発明の方法に使用した装置を模式的に示す図であり、(b)は酸素還元活性評価に使用した回転リングディスク電極を模式的に示す図である。

[図3](a)は、実施例1および比較例2(UPD法)で作成したPt/Au/C触媒のサイクリックボルタモグラムを示す図であり、(b)は(a)に示したボルタモグラムのピークを説明する図である。

[図4](a)は実施例1および比較例2(UPD法)で作成したPt/Au/C触媒、および

、白金被覆処理を行わない金担持カーボン担体 (Au/C) のサイクリックボルタモグラムの示す図であり、(b) は (a) に示したボルタモグラムのピークを説明する一部拡大図である。

[図5] 実施例 1 (1.0mM) ・実施例 2 (0.1mM) および比較例 2 (UPD法) で作成した Pt/Au/C 触媒、および金担持カーボン担体 (Au/C) の対流ボルタモグラムの示す図である。

[図6] 調製直後の白金イオン含有溶液の UV スペクトルと、白金コアシェル触媒作製後の白金イオン含有溶液の上澄み液の UV スペクトルを示す図であって、(a) はテトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液、(b) はヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム水溶液についての結果を示す。

[図7] 透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像であって、(a) は実施例 7 で用いた金担持カーボン担体 (Au/C)、(b) は実施例 7 で作成した Pt/Au/C 触媒の画像を示す。

[図8] 粒度分布を示すグラフであって、(a) は実施例 7 で用いた金担持カーボン担体 (Au/C)、(b) は実施例 7 で作成した Pt/Au/C 触媒のグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に用いられる金コア粒子は、粒径 1nm~30nm 程度が好ましい。また、金コア粒子は表面が金からなる粒子であればよく、内部に金や白金以外の金属が含まれていてもかまわない。

また、多数の金コア粒子が表面に担持された金担持担体を用いて本発明の方法を行うことが好ましく、この際、金コア粒子は担体の表面に分散された状態で、かつ金コア粒子と担体を合わせた重量の 1%~70% を占める量で担持されていることが好ましい。金コア粒子を高分散担持するために、担体の比表面積は 10~1000m²/g であることが好ましく、また担体の粒径は 10nm~1mm の範囲が好ましい。このような性質の担体を用いることで、金コア粒子を担体表面に担持させることにより、ナノメートルスケールの金コア粒子を高密度にかつ安定に高分散された状態で保持できる。

なお、上記金コア粒子の粒径は、XRD 法で測定された平均結晶子径を意味し、担体の粒径は電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒径を意味する。

好ましい金担持担体の一例として、粒径1nm~30nmの金微粒子が、カーボンブラック担体の表面に高分散状態で担持されている金担持担体が挙げられる。このような金担持担体として、従来の白金コアシェル触媒の製造法(UPD法を利用する方法)で使用されている金担持担体と同じものを用いることができる。

[0013] 本発明に用いられる二価白金イオンあるいは四価白金イオンを含む溶液としては、例えば、テトラクロロ白金(II)酸の水溶液、テトラクロロ白金(II)酸カリウムの水溶液、ジアンミンジクロロ白金(II)の水溶液、ジアンミンジニトロ白金(II)の水溶液、テトラアンミン白金(II)塩化物(一水和物)の水溶液、ヘキサクロロ白金(IV)酸の水溶液、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウムの水溶液等が挙げられる。また、これらの白金イオンは、陰イオン錯体、陽イオン錯体、非イオン錯体のいずれの状態でも溶液中に存在していてもよい。

なお、本発明において、金コア粒子を、白金イオンを含む溶液に浸漬するとは、結果的に金コア粒子が白金イオン含有溶液に浸漬された状態になればよいことを意味する。すなわち、白金イオンをすでに含む溶液に金コア粒子を浸漬してもよく、金コア粒子を溶媒に浸漬させた後で白金錯体を加えてもよい。

[0014] 前記溶液に含まれる白金イオンの量は、金コア粒子の量によって適宜調節すればよい。すなわち、金コア粒子の表面を白金単原子層のシェルで覆うことを目的とするため、これに足りる白金イオンが溶液中に含まれていればよい。具体的には、用いる金の表面積当たり、単原子層の白金原子が被覆する量の1倍~1000倍程度の量の白金イオンが含まれるように溶液を調製することが好ましい。なお、溶液の濃度が薄すぎると、被覆に時間がかかるため、白金イオン濃度は0.05mM以上とすることが好ましい。一般的に、白金イオンを0.1mM~100mM含む水溶液を用いればよい。

[0015] 本発明において「還元剤の不存在下」とは、還元剤(水素や水素化ホウ素等)が意図的に溶液に加えられていないことを意味する。すなわち、還元作用を有する物質が溶液中に微量に存在していても、白金イオンが還元されない程

度であれば「還元剤の不存在下」に含まれる。

[0016] 本発明にかかる方法では、金コア粒子上に白金原子を析出させることにより、金コア粒子の表面を白金単原子層で被覆することを目的とするが、金コア粒子の全表面を白金で被覆しなくても、十分な触媒活性が得られる。金コア粒子の表面積の60%以上、特に70%以上を白金原子で被覆することが好ましい。

[0017] 本発明にかかる方法を行う際、溶液の温度は特に限定されず、室温でも反応を進行させることができる。

[0018] 本発明にかかる方法は、例えば以下のようにして実施することができる。まず、金微粒子(金コア粒子)を高分散担持させた担体を用意し、これを水中に加え、超音波処理を10~60分程度行って担体を水中で分散させた後、金コア粒子を被覆するのに十分な量のPt錯体(二価または四価)を添加し、Ar雰囲気等の不活性雰囲気下で1~24時間程度攪拌する。その後、遠心分離と超純水による洗浄を行って、得られた粉末(白金コアシェル触媒)を乾燥する。

このようにして得られた粉末は、担体上の金コア粒子の表面の60~70%以上が、白金単原子層で被覆されており、高い触媒活性を有する。

なお、上述の金コア粒子の白金被覆率は、白金被覆前の金コア粒子(Au)と、白金被覆後の金コア粒子(Pt/Au)についてサイクリックボルタンメトリーを行い、得られたサイクリックボルタモグラムの金酸化物被膜の還元ピークから、以下の式を用いて求めることができる(測定の詳細は、実施例5参照)。

式(1) 被覆率(%) =

$$\{[(\text{Auのピーク面積}) - (\text{Pt/Auのピーク面積})] / (\text{Auのピーク面積})\} \times 100$$

[0019] これまで行われてきたアンダーポテンシャル析出法では、金微粒子を高分散担持させたカーボンブラックを電極に担持させ、この電極を、銅イオンを含む溶液中で電位をかけた状態で保持し、金微粒子上にまず銅の単原子層をアンダーポテンシャル析出させた後、塩化白金酸溶液に浸漬して銅原子を白金原子に置換する必要がある。このため、電極を作成し、電気化学的な処

理を行う必要があり、また、粉末状態の触媒を直接製造することが難しかった。さらに、金コア粒子を直接白金の単原子層で覆うことができず、銅原子を白金原子と置換する必要があった(図1 a 参照)。

これに対し、本発明の方法では、上述したような簡単な設備と工程で、金コア粒子を直接単原子層の白金シェルで被覆することができ(図1 b 参照)、且つ、粉末から製造できるので大量生産が可能である。白金と金では、金のほうがより貴な(イオン化傾向の小さな)金属であるため、当技術分野の常識からは、白金イオンの溶液に金コアを浸しても、金コアが白金原子で被覆されるとは予測できない。そのために、これまでアンダーポテンシャル析出法が使用されてきたのであり、本発明の方法における現象は、白金コアシェル触媒を改良するための研究過程において見いだされた予想外の現象である。

[0020] 以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例

[0021] [実施例1] 白金コアシェル触媒の製造

0.1gの金担持カーボン担体(Au/C、金平均粒径:5nm、カーボン担体:粒径50nm、比表面積800m²/gのケッチェンブラック、金担持密度28.6重量%)を、30分間超純水1リットル中で超音波分散させた後、アルゴンガスで十分に脱気し、1.0mMとなるようにテトラクロロ白金(II)酸カリウム(K₂PtCl₄)を添加した。これにアルゴンガスを流通させながら30°Cで24時間攪拌し、Pt/Au/C懸濁液を得た(図2 a 参照)。この懸濁液を遠心分離と超純水による洗浄(×3回)を行った後、常温で乾燥させてPt/Au/C粉末を製造した。

[0022] 得られたPt/Au/C粉末を、直径6mmのグラッシーカーボンディスクより構成される回転ディスク電極(幾何面積:0.283cm²)上に14.1μg(Au)cm⁻²となるように均一に分散担持した。さらにバインダーとして5% Nafion(登録商標)溶液(Aldrich社製)を膜厚0.1mmとなるようキャストして、乾燥して性能評価用電極を作製した。

[0023] [実施例2] 白金コアシェル触媒の製造

テトラクロロ白金(II)酸カリウム(K_2PtCl_4)の濃度を0.1mMとした以外は、実施例1と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0024] [実施例3] 白金コアシェル触媒の製造

反応温度を60°Cとした以外は、実施例1と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0025] [実施例4] 白金コアシェル触媒の製造

用いる白金源をヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム(K_2PtCl_6)とした以外は、実施例1と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0026] [比較例1]

市販の白金担持カーボン触媒(Pt/C、白金平均粒径：2.8nm、カーボン担体：粒径50nmのケッチェンブラック、白金担持密度：50重量%)を、直径6mmのグラッシーカーボンディスクより構成される回転ディスク電極(幾何面積：0.283cm²)上に14.1μg(Pt)cm⁻²となるように均一に分散担持した。さらにバインダーとして5%Nafion(登録商標)溶液(Aldrich社製)を膜厚0.1μmとなるようキャストして、乾燥して性能評価用電極を作製した。

[0027] [比較例2]

金担持カーボン担体(Au/C、金平均粒径：5nm、カーボン担体：粒径50nm、比表面積800m²/gのケッチェンブラック、金担持密度28.6重量%)を、直径6mmのグラッシーカーボンディスクより構成される回転ディスク電極(幾何面積：0.283cm²)上に14.1μg(Au)cm⁻²となるように均一に分散担持した。この電極をアルゴンガスで脱気した2mM硫酸銅を含む0.5M硫酸水溶液中で、可逆水素電極(RHE)に対して0.3Vで10分間保持することにより、金コア粒子上に銅の単原子

層をアンダーポテンシャル析出させた。この電極を素早く水洗し、あらかじめアルゴンガスで脱気した5mMテトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液に10分間浸漬することで、銅原子を白金原子に置換して、白金モノレイヤーコアシェル触媒(Pt/Au/C)を得た。さらにバインダーとして5% Nafion(登録商標)溶液(Aldrich社製)を膜厚0.1mmとなるようキャストして、乾燥して性能評価用電極を作製した。

[0028] [実施例5] 触媒の性能評価

実施例1～4および比較例1, 2で得た電極に関して、以下のように電気化学的評価を行い、比較例1, 2で得た電極と比較して酸素還元活性評価を行った。本実施例で使用した回転リングディスク電極の構造を図2(b)に示す。ディスク部分に触媒を担持させ、作用電極を回転させることにより電解液中に一定の対流を発生させて物質移動を制御した。

各々の電極に対して、アルゴンガスで飽和した25°Cの0.1M過塩素酸中で、可逆水素電極(RHE)に対して0.05-1.2Vの電位範囲で50mVs⁻¹の走査速度でサイクリックボルタンメトリーを行った。

図3(a)に実施例1および比較例2(UPD法)で作成したPt/Au/C触媒のサイクリックボルタモグラムを示す。横軸は電位、縦軸は電流値を表す。図3(b)は(a)に示したボルタモグラムのピークを説明する図である。実施例1および比較例2で作成したPt/Au/CはどちらもPt特有の水素吸脱着および白金酸化物被膜の生成・還元ピークを示した。実施例2～4で作成したPt/Au/Cも同様のピークを示した。

得られたボルタモグラムの0.05-0.4Vに現れる水素脱着ピークの面積より、Pt/Au/C触媒(実施例1～4・比較例2)およびPt/C触媒(比較例1)の電気化学的表面積(cm²)を算出した。

[0029] また、実施例1～4および比較例2について、無処理のAu/Cおよび白金修飾後のPt/Au/Cについて、RHEに対して0.05-1.7Vの電位で50mVs⁻¹の走査速度でサイクリックボルタンメトリーを行った。

図4(a)に実施例1、比較例2(UPD法)で作成したPt/Au/C触媒、および、

無処理の金担持カーボン担体 (Au/C) のサイクリックボルタモグラムを示す。横軸は電位、縦軸は電流値を表す。図 4 (b) は (a) に示したボルタモグラムの還元ピーク部分の拡大図である。図 4 から分かるように、Pt による被覆により、Au/C でみられる 1.2 V 付近の Au 酸化物皮膜の還元ピークが減少した。実施例 2 ~ 4 で作成した Pt/Au/C でも同じように、Au 酸化物皮膜の還元ピークの減少が見られた。

1. 2V 付近に現れる金酸化物の還元ピークを用いて白金の被覆率 (%) を下記の式 (1) を用いて算出した。

式 (1) 被覆率 (%) =

$$\left\{ \frac{[(\text{Au/C のピーク面積}) - (\text{Pt/Au/C のピーク面積})]}{(\text{Au/C のピーク面積})} \right\} \times 100$$

[0030] 次に、酸素で飽和した 25°C の 0.1M 過塩素酸中で、回転リングディスク電極を 1600rpm (回転/分) の速度で回転させ、10mVs⁻¹ の走査速度で RHE に対して 0.1V から 1.0V まで流れる酸素還元電流を測定した。図 5 に、実施例 1 (1.0mM) ・実施例 2 (0.1mM) および比較例 2 (UPD 法) で作成した Pt/Au/C 触媒、および金担持カーボン担体 (Au/C) の対流ボルタモグラムを示す。横軸は電位、縦軸は電流値を表す。図 5 に示すように、本発明の方法で製造したコアシェル触媒は、1.0V 付近から酸素還元電流が立ち上がり、UPD 法で作製したコアシェル触媒と同様の酸素還元反応の挙動を示した。また、実施例 3 ~ 4 で作成した Pt/Au/C でも同様の挙動が見られた。

0.9V における電流 I より、0.4V における限界電流値 I_L を用いて、下記の式 (2) に従い 0.9V における活性支配電流 I_k を算出した。

$$\text{式 (2)} \quad I_k = (I \times I_L) / (I_L - I)$$

[0031] 得られた I_k 値を白金の電気化学表面積で除した表面積比活性 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)、および触媒中の白金の質量で除した質量活性 (A mg (Pt)^{-1}) を酸素還元活性の指標として求めた。各触媒中の白金の質量は、触媒粉末を王水 (濃塩酸 3mL と濃硝酸 1mL の混合物) に溶解させ、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP) により分析することで見積もった。実施例 1 ~ 4 および比較例 1、2 の電極について、白

金の電気化学的表面積、被覆率、表面積比活性、質量活性を表1に示す。

[0032] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
	30°C 1.0mM (K ₂ PtCl ₄) Pt/Au/C	30°C 0.1mM (K ₂ PtCl ₄) Pt/Au/C	60°C 1.0mM (K ₂ PtCl ₄) Pt/Au/C	30°C 1.0mM (K ₂ PtCl ₆) Pt/Au/C	Pt/C	UPD法 Pt/Au/C
白金被覆率(%)	73.8	76.3	75.6	65.6	—	94.7
電気化学的表面積(cm ²)	0.776	0.8	1.25	0.8	2.95	1.15
表面積比活性*(μA cm ⁻²)	631	612	579	634	393	489
表面積比活性* (比較例1に対する倍率)	1.6	1.6	1.5	1.6	1	1.2
質量活性*(A mg(Pt) ⁻¹)	1.52	1.46	1.42	1.55	0.296	1.2
質量活性* (比較例1に対する倍率)	5.1	4.9	4.8	5.2	1	4.1

*可逆水素電極(RHE)に対して0.9Vでの値。

[0033] 表1に示した結果より、本発明の方法に従って作製した白金コアシェル触媒(Pt/Au/C：実施例1～4)は、市販の白金担持カーボン触媒(Pt/C：比較例1)と比較して、いずれも高い表面積比活性および質量活性を有していることが分かる。また、従来のUPD法を用いて作製した白金コアシェル触媒(Pt/Au/C-UPD法：比較例2)と比較した場合にも、白金被覆率は低くなるものの、表面積比活性および質量活性は高くなることが確認された。このため、本発明の方法で製造した白金コアシェル触媒は、酸素還元反応において、UPD法で製造した白金コアシェル触媒と比べて遜色のない触媒活性を発揮することが分かった。

[0034] また、実施例1と実施例2の結果から、白金イオンの濃度を変えても、被覆率や触媒活性に大きな変化は見られないことが分かった。したがって、溶液中の白金イオン量については、金コア粒子の表面を白金単原子層で覆うために十分な白金イオンが溶液中に存在していれば、濃度は特に制限されないと考えられる。

[0035] また、実施例1と実施例3の結果から、溶液の温度を高めても、被覆率や触媒活性に大きな変化は見られないことが分かった。したがって、本発明の方法では、温度を操作する必要はなく、室温で実施しても優れた触媒活性を有する白金コアシェル触媒を製造できることが分かった。なお、実施例1、実施例2および実施例4では、製造条件を完全に同じにするために温度を30

°Cに保って実験を行ったが、室温で実施しても高活性の白金コアシェル触媒が製造できることが確認されている。

[0036] また、実施例 1 と実施例 4 の結果から、浸漬時間を同一とした場合、白金錯体の価数を上げると被覆率が減少することが分かった。したがって、2 価の白金イオンより 4 価の白金イオンのほうが白金の析出速度が遅い可能性が考えられる。なお、上述したように、2 価でも 4 価でも、サイクリックボルタモグラムでは白金特有のピークが見られ、同様の酸素還元電流の挙動を示した。

[0037] [実施例 6] 上澄み液の UV スペクトルの測定

実施例 1 と同じ手順に基づいて、金担持カーボン担体を、テトラクロロ白金(II)酸カリウム(K_2PtCl_4)の水溶液中で 24 時間攪拌した後、放置し、上澄み液を採取し、UV スペクトルを測定した。この UV スペクトルを、調製直後のテトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液(金担持カーボン担体なし)の UV スペクトルと比較した。

また、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム(K_2PtCl_6)水溶液についても同じ実験を行った。測定結果を図 6 に示す。(a) はテトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液、(b) はヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム水溶液の UV スペクトルである。

図に示すように、215 nm 付近にみられる Pt-Cl の電荷移動遷移に起因するピークおよび、300 nm 付近の 0 価 Pt に起因するピークは、触媒作製の有無にかかわらずほぼ同一であった。したがって、溶液中の白金錯体の一部が選択的に金コア粒子上で還元されて白金コアシェル触媒をなし、残りの白金錯体は還元されずにそのまま上澄み液に残っていると考えられる。

[0038] これに対し、還元剤の存在下で金コア粒子を白金含有溶液に浸漬した場合、白金は、金コア粒子上だけでなく溶液中でも析出した。また、還元剤の存在下で作製した Pt/Au/C 触媒の TEM 画像を観察したところ、白金イオンが高濃度になるにつれ、粒子が巨大化することが分かった。これは、金コア粒子が単層ではなく、何層にも重なった白金原子層で覆われたためと考えられる。

[0039] [白金の析出状態の考察]

本発明の方法において、もし白金が、金担持カーボン担体のカーボン上に析出したとすると、反応に寄与しない白金が増加するため、質量活性が小さくなり、また、実施例 1～4 の対流ボルタモグラムの挙動が、比較例 2 (UPD 法でモノレイヤー被覆した白金コアシェル触媒) の対流ボルタモグラムと一致しないはずである。しかし、本実施例により製造した触媒は、UPD 法により製造した触媒と、質量活性及び対流ボルタモグラムの挙動が一致するため、UPD 法で製造した触媒と同様に、金コア粒子が白金単原子層で被覆されている触媒が製造されたと考えられる。

また、サイクリックボルタモグラムで観察されたように、本発明の方法によって製造された触媒は、無処理の金担持担体 (Au/C) と比較して、金酸化物被膜の還元ピークが減少しており、さらに水素吸脱着ピークおよび白金酸化物皮膜の生成および還元ピークが観察される。金酸化物被膜還元ピーク減少は、白金により金表面が被覆されたことに基づき、水素吸脱着ピークおよび白金酸化物皮膜の生成および還元ピークは、金表面上に析出した白金に基づくと考えられるため、サイクリックボルタモグラムからも金が白金で被覆されたことが分かる。さらに、白金イオンの濃度を減らして実験を行ったところ、白金イオンの濃度の減少、すなわち、白金量の減少に伴って、水素吸脱着ピークおよび白金酸化物皮膜の生成および還元ピークが減少し、それに伴って金酸化物被膜の還元ピークが増加することが観察された。このことから、金表面上に白金が析出したことが分かる。

これらのことから、本発明にかかる方法で製造される触媒は、UPD 法で製造した触媒と同様、金粒子が白金で被覆されたコアシェル構造を有すると考えられる。

[0040] なお、触媒作製の過程で遠心分離と超純水による洗浄を行わず、Pt/Au/C 触媒が沈むまで放置した後、上澄み液を除去し、乾燥して Pt/Au/C 触媒を作製した場合、サイクリックボルタモグラムにおいて、水素吸脱着ピークおよび白金酸化皮膜形成還元ピークに変化が見られた。これは、白金イオン含有溶液

を洗浄除去しなかったため、生成した触媒上に白金錯体が残し、電位サイクルによって白金錯体が還元されて白金が析出したため、白金がモノレイヤーではなく、何層かに重なって析出したと考えられる。白金系触媒の質量活性向上のためには白金を単原子で析出することが望ましい。したがって、白金イオン含有溶液中で白金コアシェル触媒を製造した後は、遠心分離と洗浄などの方法により、未反応の白金錯体を触媒から除去した後、触媒を乾燥することが好ましいことが分かった。なお、白金錯体の除去には必ずしも遠心分離を用いる必要はなく、通常のろ過と洗浄を十分に繰り返すことによっても可能である。

[0041] [実施例 7] 白金コアシェル触媒の製造

実施例 1 で用いたものとは製造ロットの異なる金担持カーボン担体 (Au/C、金平均粒径：5nm、カーボン担体：粒径50nm、比表面積800m²/gのケッチェンブラック、金担持密度：29.5重量%) を用いて、実施例 1 と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例 1 と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0042] [実施例 8] 透過型電子顕微鏡観察および粒度分布、平均粒径の算出

実施例 7 で用いたAu/C担体および実施例 7 で得られたPt/Au/C粉末を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察し、得られたTEM画像中の500個の貴金属微粒子の直径を測定し、粒度分布を得た。また、粒度分布より貴金属微粒子の平均粒径を算出した。

得られたTEM画像を図 7 に示す。(a) はAu/C担体の画像を、(b) はPt/Au/C粉末の画像を示す。Au/C担体およびPt/Au/C粉末上の貴金属微粒子はいずれもカーボン担体上に分散良く担持されていることがわかる。TEM画像から得た貴金属微粒子の粒度分布を図 8 に示す。(a) はAu/C担体上の、(b) はPt/Au/C粉末上の貴金属微粒子の粒度分布を示す。白金原子被覆後は、貴金属微粒子の粒径分布は全体的に大粒径側にシフトしているが分布状態には大きな変化がなく、特に小粒径の粒子が増加している現象も見られないため、白金がカー

ボン上に析出することなく、金微粒子上に析出することにより全体的に粒径が大きくなったことがわかる。粒径分布より算出した平均粒径はAu/C担体上の金粒子が4.4nmであり、またPt/Au/C粉末上の貴金属粒子は5.1nmであった。この平均粒径の差0.7nmは白金の原子直径0.27nmの2倍に相当する0.54nmに近く、金コア粒子上に白金が単原子層で析出していることを示す。

[0043] [実施例 9] 白金コアシェル触媒の製造

反応時間を1時間とした以外は、実施例7と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0044] [実施例 10] 白金コアシェル触媒の製造

反応時間を3時間とした以外は、実施例7と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0045] [実施例 11] 白金コアシェル触媒の製造

反応時間を6時間とした以外は、実施例7と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0046] [実施例 12] 白金コアシェル触媒の製造

反応時間を48時間とした以外は、実施例7と同様の方法でPt/Au/C粉末を製造した。

得られたPt/Au/C粉末を、実施例1と同様の方法で回転ディスク電極に均一に分散担持して、性能評価用電極を作製した。

[0047] [実施例 13] 白金の被覆率の測定

実施例7および9～12で得た電極に関して、実施例5に記載したものと同様の方法で白金の被覆率(%)を求めた。

[0048] [実施例 1 4] 白金、金含有量および白金／金原子比の測定

実施例 7 および 9 ～ 1 2 で得た Pt/Au/C 粉末を少量とり、王水 (塩酸と硝酸を体積比 3 : 1 で混合した液体) に溶解させた後、誘導結合高周波プラズマ発光 (ICP) 分析法を用いて溶液中の白金と金の濃度を求めた。得られた結果より Pt/Au/C 粉末の貴金属中の白金および金の含有量 (重量%) および白金／金 (原子比) を算出した。

[0049] [比較例 3] 単原子層モデル粒子

粒径 4. 4nm の球状の金コア粒子上に単原子層の Pt 層 (厚さ : 0. 27nm、白金原子直径に相当) が析出したと仮定し、金の密度 (19. 3g/cm³) および白金の密度 (21. 5g/cm³) を用いて、白金単原子層で覆われた金微粒子の白金および金の含有量 (重量%) および白金／金原子比の理論値を求めた。

[0050] 実施例 7、9 ～ 1 2 で得られた電極を使用して求めた白金の被覆率、ならびに実施例 7、9 ～ 1 2 で得られた Pt/Au/C 触媒および比較例 3 で得られた白金単原子層モデル粒子の白金および金の含有量、白金／金原子比を表 2 に示す。

[0051] [表 2]

	実施例 7	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3
反応時間 (時間)	24	1	3	6	48	—
白金被覆率 (%)	90.8	72.4	82.8	90.5	89.3	100
白金含有量 (wt%)	27.6	26.2	26.9	28.6	29.8	28.9
金含有量 (wt%)	72.4	73.8	73.1	71.4	70.2	71.1
白金／金原子比 (%)	38.1	35.5	36.8	40.1	42.5	40.6

[0052] 表 2 に示した結果より、白金被覆率および白金含有量は 6 時間までは反応時間と共に増加するが、それ以降反応をつづけても白金被覆率および白金含有量は増加せず、一定となる。また、白金／金の原子比で比較しても同様に反応 6 時間までは増加傾向にあるが、それ以降はほぼ 40% 程度で一定となる。この 40% という値は、比較例 3 で求めた、白金単原子層で被覆された粒径 4. 4nm の金コア粒子に対して得られた理論的な白金／金原子比 (40. 6%) に極めて近

い値であることがわかる。すなわち本発明の方法に従って白金コアシェル触媒を作製すると、白金被覆量を反応時間で制御することが可能であり、かつ白金原子層が単原子層を越えて金コア粒子を被覆しないことが分かる。

[0053] 以上の実施例から、本発明の方法によれば、UPD法を用いる方法に比べて、非常に簡単な工程で高活性の白金コアシェル触媒を製造することができること、また、還元剤を使用する方法と比べて、効率的に白金コアシェル触媒を製造することができ、白金量の低減化に資することが実証された。

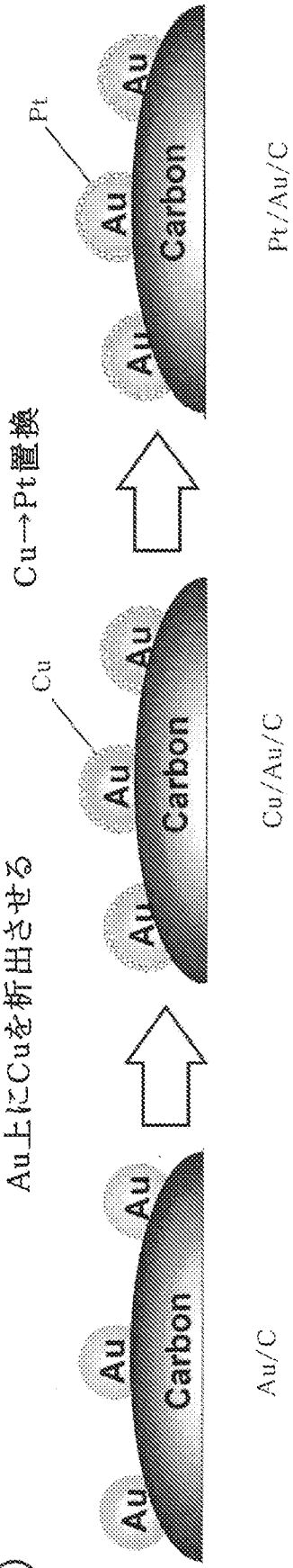
請求の範囲

- [請求項1] 還元剤の不存在下で、金コア粒子を二価白金イオンあるいは四価白金イオンを含む溶液に浸漬することにより、前記金コア粒子上に白金を直接析出させることを特徴とする、白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記析出した白金により、前記金コア粒子上に白金単原子層が形成され、金コア粒子表面の60%以上が当該層で被覆されることを特徴とする、白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記金コア粒子が担体の表面に担持されていることを特徴とする、請求項1または2に記載の白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記金コア粒子が粒径1nm~30nmの金微粒子であり、前記担体がカーボンブラックであることを特徴とする、請求項3に記載の白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項5] 前記溶液が、前記白金イオンを0.1mM~100mM含む水溶液であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項6] a) 金コア粒子を担持させた担体を水中に添加し、超音波分散させる工程、
b) 前記水中に、二価あるいは四価の白金錯体を添加し、不活性雰囲気下で攪拌する工程
を含むことを特徴とする、請求項3~5のいずれか1項に記載の白金コアシェル触媒の製造方法。
- [請求項7] 請求項1~6のいずれか1項に記載の方法によって製造された白金コアシェル触媒を酸素還元反応の触媒として利用する燃料電池。

[図1]

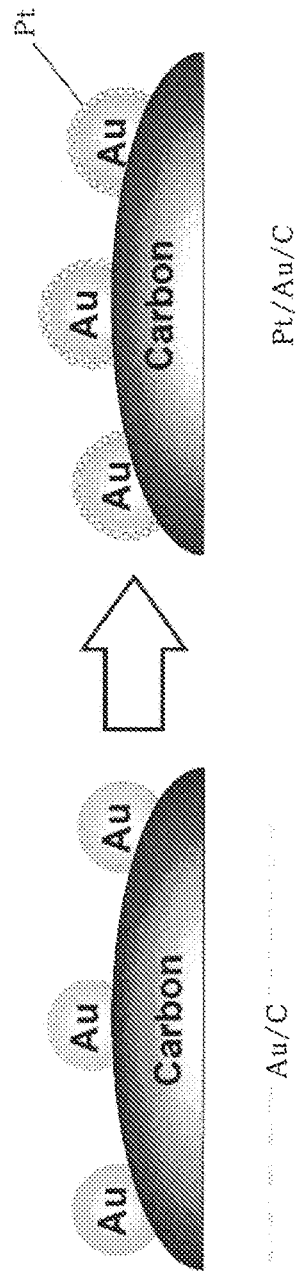
UPD法

(a) Au上にCuを析出させる



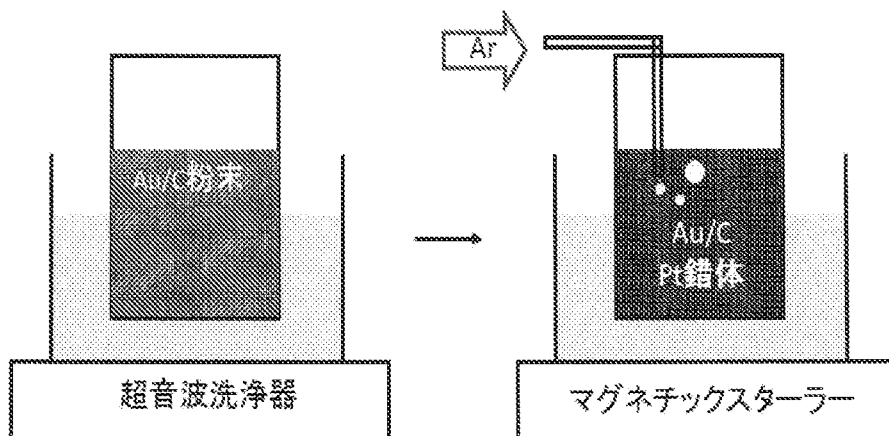
(b)

Au上にPtを直接析出

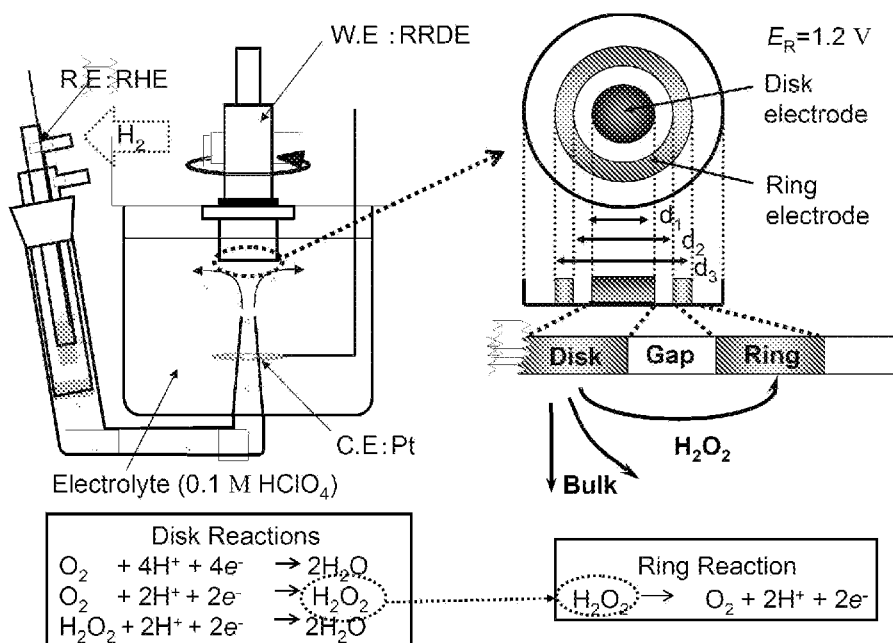


[図2]

(a)

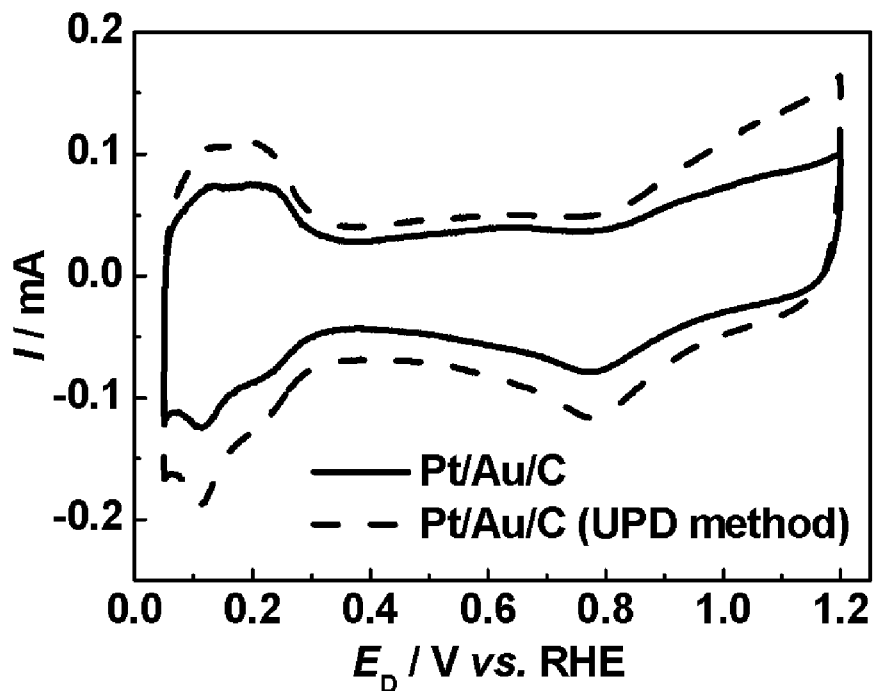


(b)

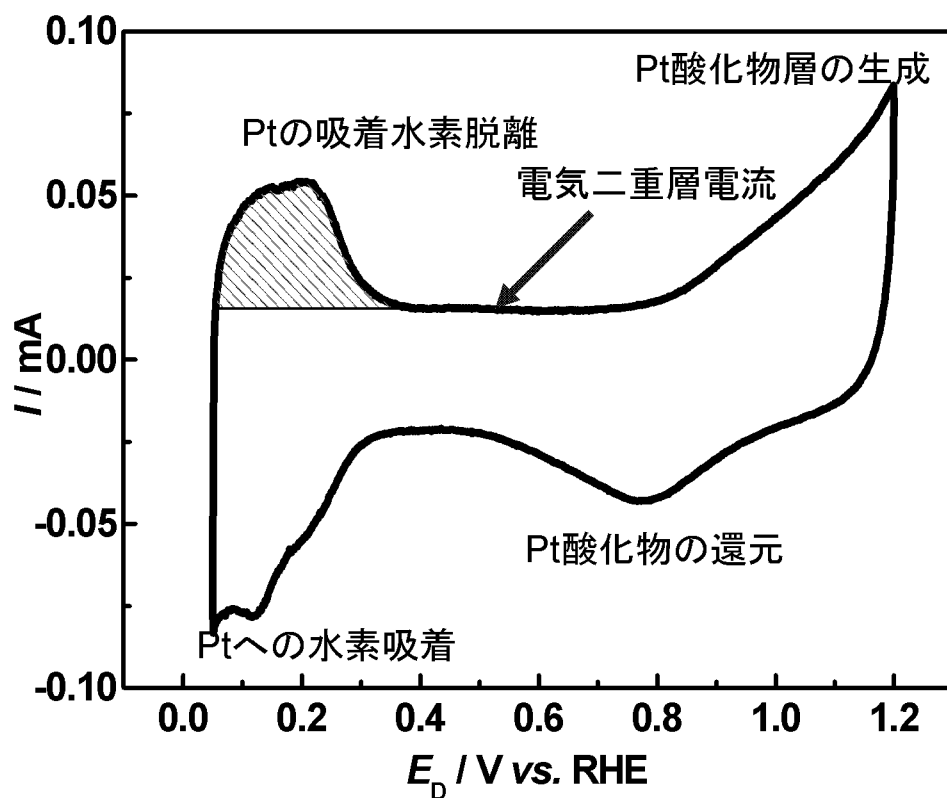


[図3]

(a)

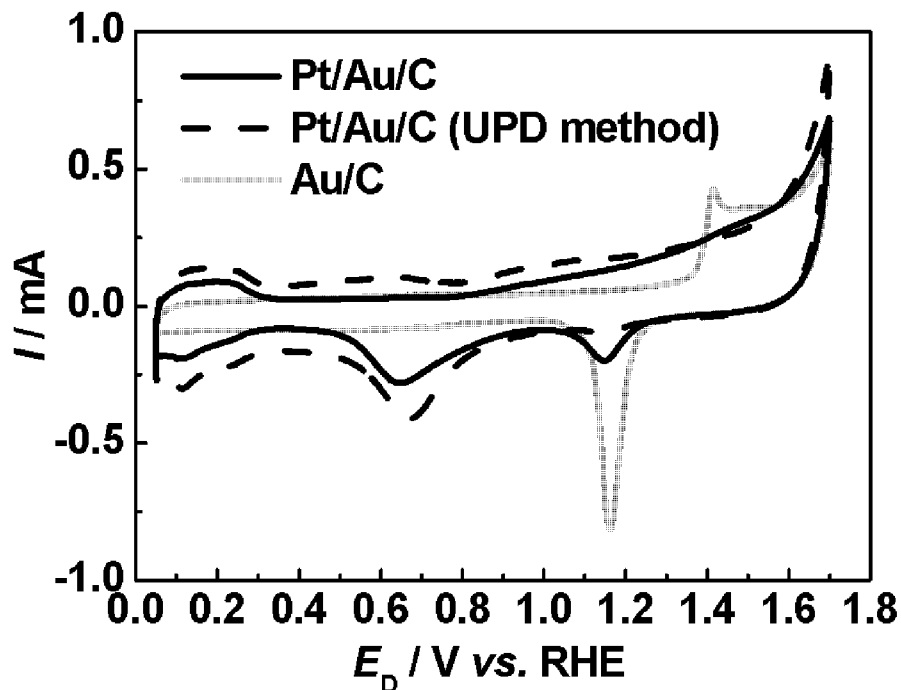


(b)

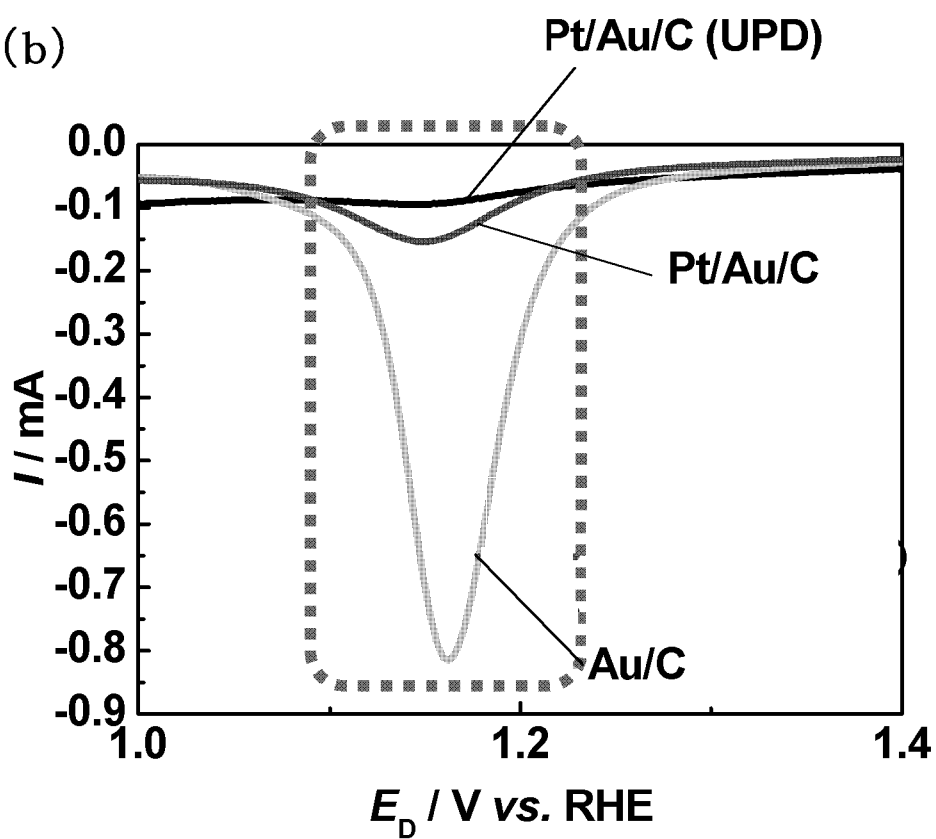


[圖4]

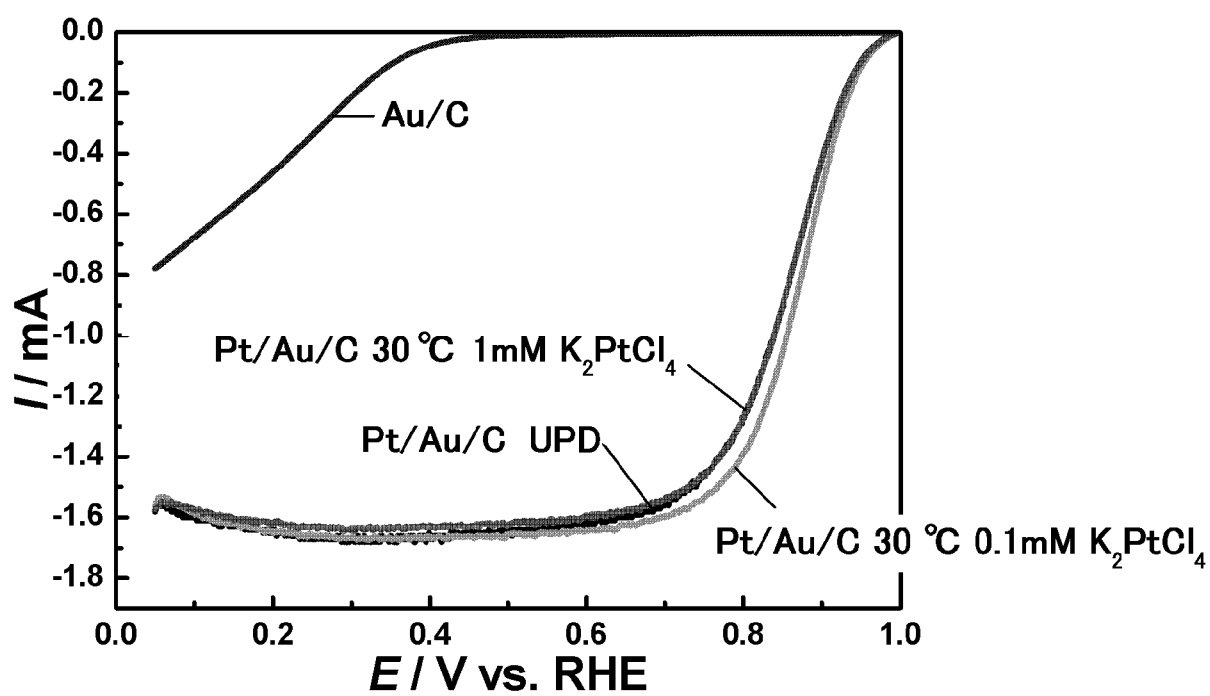
(a)



(b)

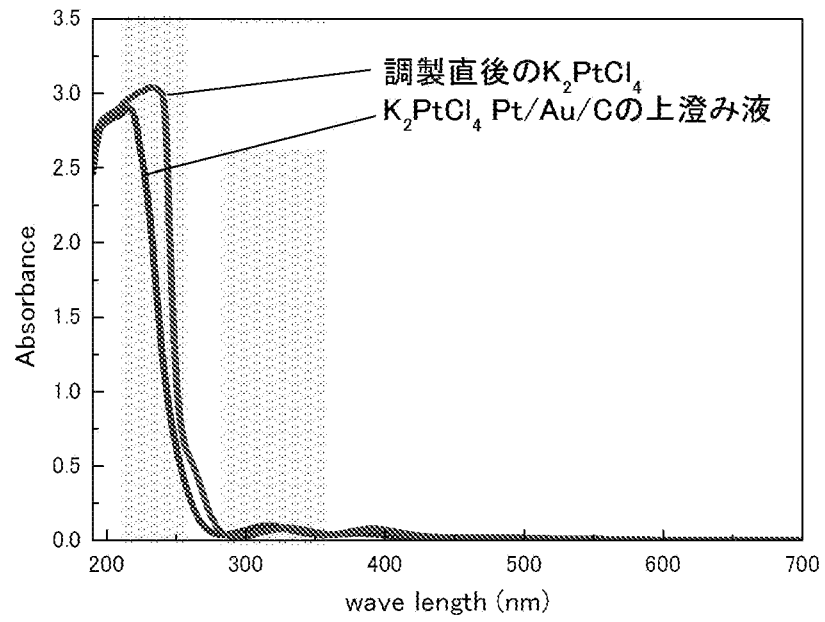


[圖5]

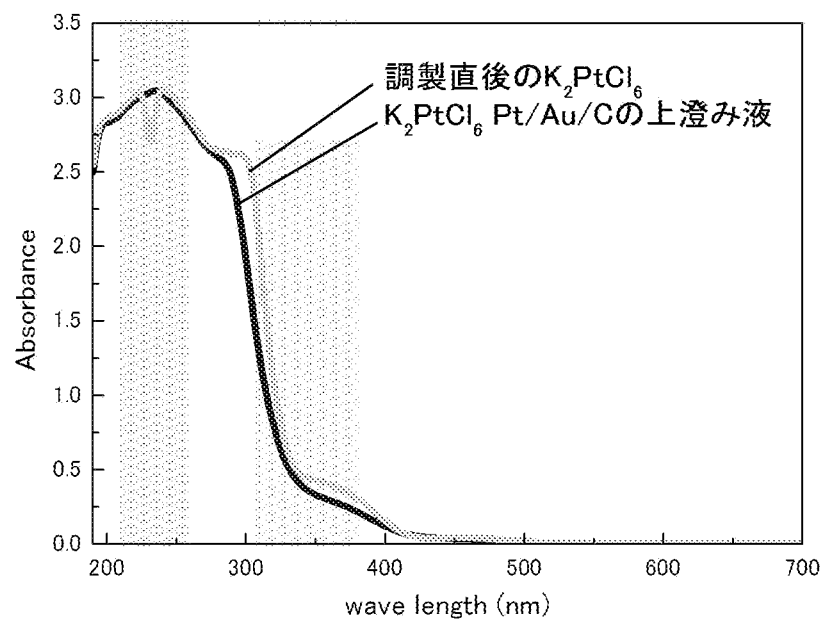


[図6]

(a)

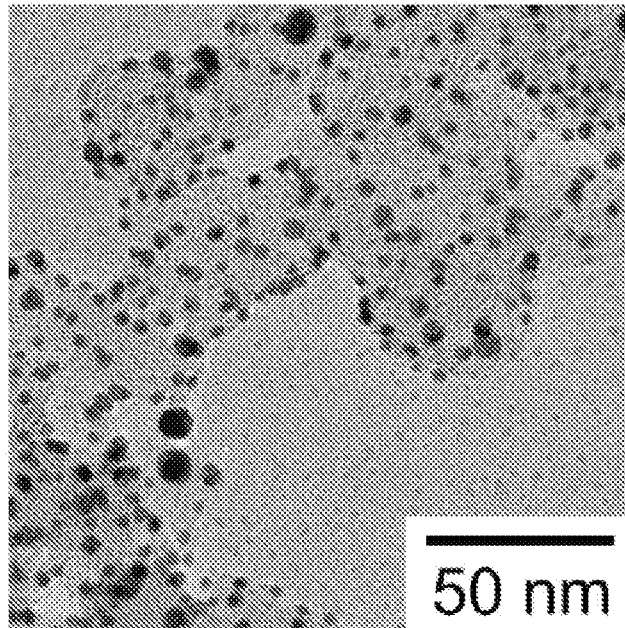


(b)

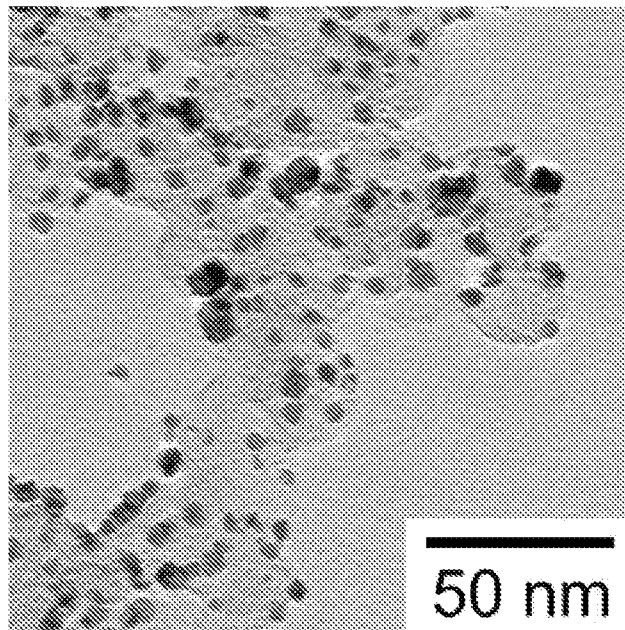


[図7]

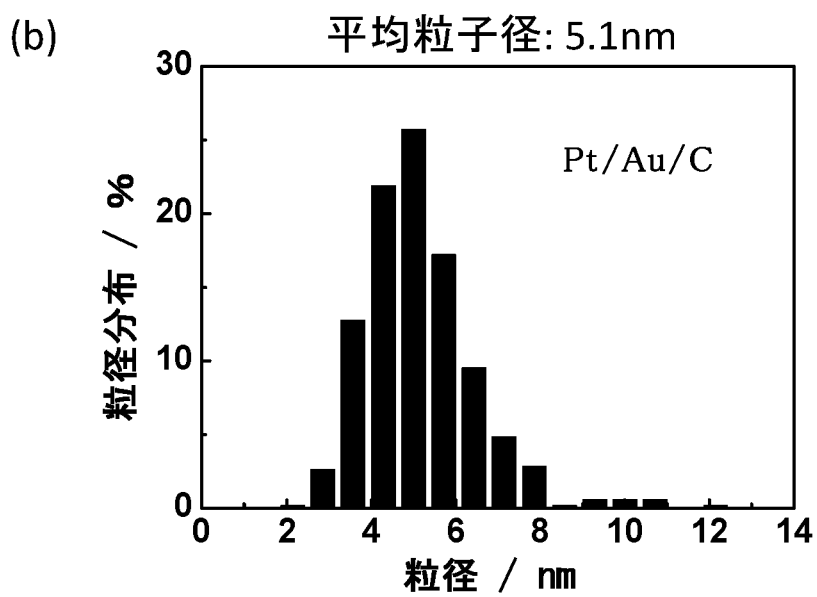
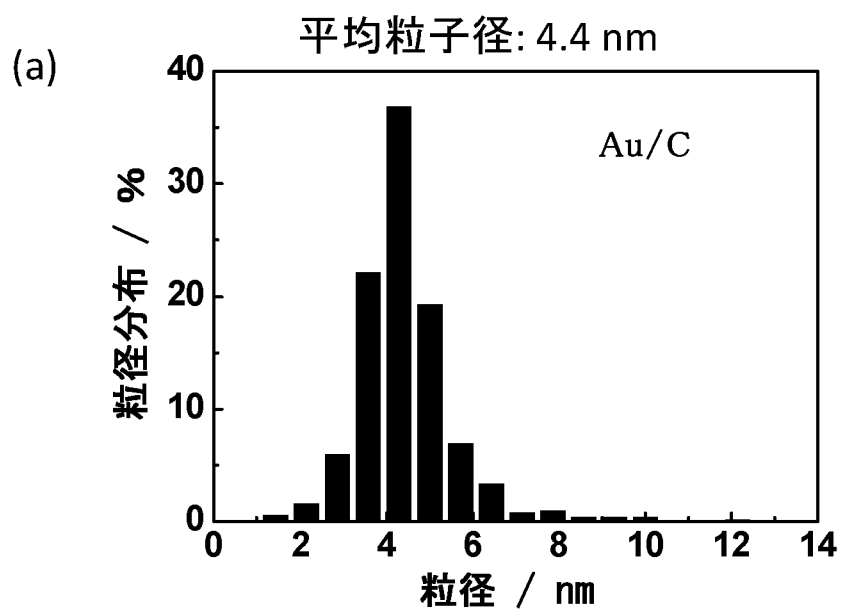
(a)



(b)



[图8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/52 (2006.01) *i*, *H01M4/88* (2006.01) *i*, *H01M4/92* (2006.01) *i*, *H01M8/10* (2006.01) *n*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/52, *H01M4/88*, *H01M4/92*, *H01M8/10*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-501344 A (Umicore AG.& Co. KG.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraph [0001]; example 2 & JP 2010-501345 A & WO 2008/025750 A1 & WO 2008/025751 A1 & US 2010/0086832 A & US 2010/0092841 A & CA 2661488 A & CA 2661489 A & KR 10-2009-0045412 A & KR 10-2009-0049613 A & CN 101516550 A & CN 101522345 A	7 1-6
X A	JP 2009-054339 A (Toyota Motor Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraph [0001]; examples 1 to 4 (Family: none)	7 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055780

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Minoru INABA et al., "Development of Innovative Technologies for Reduction in Pt Usage: Oxygen Reduction Activity and Durability of Pt Core-Shell Catalysts for PEFCs", Dai 16 Kai Fuel Cell Symposium Yokoshu, 12 May 2007 (12.05.2007), pages 92 to 95	1-7
P,X P,A	JP 2010-092725 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraph [0001]; example 1 (Family: none)	7 1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/52(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/52, H01M4/88, H01M4/92, H01M8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-501344 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2010.01.21 特許請求の範囲、【0001】、実施例 2 & JP 2010-501345 A & WO 2008/025750 A1 & WO 2008/025751 A1 & US 2010/0086832 A & US 2010/0092841 A & CA 2661488 A & CA 2661489 A & KR 10-2009-0045412 A & KR 10-2009-0049613 A & CN 101516550 A & CN 101522345 A	7 1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.05.2011	国際調査報告の発送日 07.06.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 壺内 信吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3773

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-054339 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.03.12	7
A	特許請求の範囲、【0001】、実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-6
A	稲葉稔他, 低白金化技術: 固体高分子形燃料電池用高活性・高耐久白金コアシェル触媒の開発, 第 16 回燃料電池シンポジウム予稿集, 2007.05.12, 第 92 頁-第 95 頁	1-7
P, X	JP 2010-092725 A (日立マクセル株式会社) 2010.04.22, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 1 (ファミリーなし)	7
P, A		1-6