

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4560623号
(P4560623)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int. Cl.	F I		
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/46	3 O 1 M	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	M	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/86	Z	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 4/88	K	
	HO 1 M 8/10		

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-34200 (P2005-34200)	(73) 特許権者	304023994
(22) 出願日	平成17年2月10日(2005.2.10)		国立大学法人山梨大学
(65) 公開番号	特開2006-220538 (P2006-220538A)		山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(43) 公開日	平成18年8月24日(2006.8.24)	(72) 発明者	渡辺 政廣
審査請求日	平成20年2月5日(2008.2.5)		山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内
		(72) 発明者	内田 裕之
			山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立 大学法人山梨大学内
		審査官	黒田 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒の活性評価方法およびこれに用いる試験電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分散触媒分散液を導電性の基材表面に塗布、乾燥して触媒層を形成し、該触媒層の表面にイオノマー溶液を塗布、乾燥し作成した試験電極を用いてボルタモグラム法により、前記高分散触媒の活性を評価する電極触媒の活性評価方法であり、前記触媒層は、触媒粒子又はその一次凝集体がほぼ単層に配列されたものであることを特徴とする電極触媒の活性評価方法。

【請求項2】

前記分散液の分散媒は、水よりも表面張力の小さい親水性有機溶媒又はその水溶液であることを特徴とする請求項1に記載の電極触媒の活性評価方法。

【請求項3】

前記塗布された分散液を該分散液中の分散媒の飽和蒸気圧下で乾燥することを特徴とする請求項2に記載の電極触媒の活性評価方法。

【請求項4】

前記分散液の基材表面の塗布量は、 $45 \sim 57 \mu\text{L} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の活性評価方法。

【請求項5】

前記イオノマー溶液は、親水性有機溶媒又はその水溶液であって水より表面張力の小さいものに溶解したものであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の電極触媒の活性評価方法。

【請求項 6】

前記イオノマー溶液の乾燥を該溶液中の溶媒の飽和蒸気圧下で行うことを特徴とする請求項 5 に記載の活性評価方法。

【請求項 7】

導電性の基材表面に高分散触媒層が形成され、該触媒層の表面がイオノマーで被覆された電極触媒の活性評価用試験電極であって、

前記触媒層は、触媒粒子又はその一次凝集体がほぼ単層に配列されて形成されたものであることを特徴とする触媒の活性評価用試験電極。

【請求項 8】

前記高分散触媒層は、高分散触媒が親水性有機溶媒又はその水溶液であって水より表面張力の小さい液に分散された分散液を塗布・乾燥して形成されたものであることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒の活性評価用試験電極。

【請求項 9】

前記高分散触媒層は、前記分散液を基材表面に $4.5 \sim 5.7 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 塗布して形成されたものであることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の触媒の活性評価用試験電極。

【請求項 10】

前記高分散触媒層は、前記塗布された分散液中の分散媒の飽和蒸気圧下で乾燥して形成されたものであることを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれかに記載の活性評価用試験電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池等に用いられる触媒の活性の評価方法とこれに用いる試験電極に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、例えば電気自動車、定置コジェネレーションシステム、携帯機器用の電源として研究開発が進められている。PEFC の心臓部は、水素イオン (H^+) 導電性の高分子電解質膜を 2 枚のガス拡散電極で挟んだ膜電極接合体 (MEA) である。ガス拡散電極には触媒層が設けられ、燃料極 (アノード触媒層) で水素の酸化 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)、空気極 (カソード触媒層) で酸素の還元 ($2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) がおこる。また、触媒層への水素イオンの供給のために、電極触媒粒子はイオノマー (有機溶剤に可溶性水素イオン導電性高分子材料) で被覆されている。

【0003】

電極触媒としては、カーボンブラック等の導電体微粒子からなる担体に、白金を主体とする活性金属を担持させたもの (以下「Pt/CB 触媒」という) が用いられている。この触媒の性能は、活性金属の分散度に依存し、活性金属担持量が同一であればその表面積が大きいほど触媒性能が高くなる。白金は高価であるから、その使用量を低減するためにも、触媒粒子の微粒子化および高分散担持が求められている。

【0004】

また、この触媒においては、白金担持量 (触媒中の白金の重量比) をどのように設定するかも問題となる。本発明者らが市販の Pt/CB 触媒での白金の平均粒子径を測定した結果では、白金担持量が 19.2%、63.2% のものについて、それぞれ 2.7 nm、2.4 nm であり、白金担持量を増加させても白金の粒径すなわち比表面積 (単位重量当りの表面積) はほとんど変化しない。もし白金触媒単位量当りの触媒活性が同じで、電極中の触媒利用率が同じであれば、白金担持量が高いほど Pt/CB 触媒量を減らせることになる。すなわち、63.2% の Pt/CB 触媒を用いれば、電極触媒層の厚みを 19.2% の触媒を用いた場合の約 1/3 に減少させることができる。これにより、反応物質と生成水の拡散性の向上が期待できる。しかし、従来 Pt/CB 触媒の真の活性を正確に評

10

20

30

40

50

価する方法が無かったため、どのような担持量の触媒が有効なのかという設計指針が得られていない。

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】 T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, R. J. Behm: J. Electroanal. Chem. 508(2001), 41

【非特許文献 2】 U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm: J. Electroanal. Chem. 495(2001), 134

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

従来から Pt / C B 触媒の活性を評価するために、触媒への反応物（水素イオン、酸素ガスや水素ガス）の供給速度を正確に制御できる回転電極法が多用されている。この方法では、反応ガス（酸素や水素）を溶解させた酸性電解液（例えば 0.1 モル / リットルの過塩素酸水溶液）中で、試験電極を高速回転（500 ~ 3000 回転 / 分）させながら、電位と電流の関係を記録する。回転数を変えて測定し、回転数を無限大に外挿することにより、物質移動の影響を排除して、触媒活性に由来する電流値（触媒活性支配電流）を求めることができる。

【 0 0 0 7 】

回転電極の基板としては、これらの電極反応に不活性で安定なグラッシーカーボン円盤や金円盤が用いられる。グラッシーカーボンの円盤基板へ Pt / C B 触媒を担持させる従来の方法は、上記非特許文献 1, 2 で初めて公表されたことから、「Schmidt 法」と呼ばれている。以下に文献 2 の方法について説明する。1 g / L の濃度となるように電極触媒（19.2 wt % Pt / C B）を蒸留水に加え、超音波照射によって分散液を得る。その 20 μL を直径 6 mm のよく研磨したグラッシーカーボン円盤基板に滴下する。基板単位面積当りの滴下量は 71 μL / cm² となり、そのうち Pt および C B の重量はそれぞれ 14.1、56.5 μg / cm² となる。アルゴンガスを流しながらこれを乾燥する。最後に、イオノマー溶液として、5 wt % ナフィオンアルコール溶液を蒸留水で 1 / 100 に希釈したものを、0.1 μm の厚さになるように滴下して、乾燥する。

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記のような従来の試験電極の調製方法について種々検討を行ったが、この方法では、Pt / C B 触媒の凝集が起こり、触媒が一様に分散された試験電極を得るのが難しいことが知れた。とくに円盤周辺部の凝集が著しい。このように凝集が起こる理由は、触媒とナフィオンの溶媒として水を用いており、水の表面張力が大きすぎることで、基板単位面積当りの触媒分散液滴下量が多すぎることで、触媒分散液中の触媒濃度が高すぎることで等にあると考えられる。

このように触媒が凝集した試験電極では、凝集体内部の触媒表面はほとんど有効に利用されないから、真の触媒活性の正確な評価は困難である。

【 0 0 0 9 】

また、従来の試験電極の調製方法では、触媒粒子の凝集の問題のみならず、触媒層の厚みが過大になるという問題もある。市販のカーボンブラックの粒径は 5 ~ 10 nm 程度であり、分散媒中で完全に分散させても、乾燥過程で 5 ~ 20 個程度の粒子が凝集し、径 30 nm 程度の一次凝集体が形成される。触媒活性を正確に評価するためには、試験電極上で Pt / C B 触媒の一次凝集体が積み重なることなく、ほぼ一層に隙間なく配列した触媒層を形成することが極めて重要である。

上記の非特許文献 2 の方法では、仮りに Pt / C B 触媒が均一に分散したとしても、触媒層の厚みは 0.28 μm 程度になり、一次凝集体の径から考えると、約 10 層に相当する厚さとなる。触媒層の表面と下部では反応物質の供給に差が生じるから、かかる積層された触媒層では触媒の利用効率が不均一になり、真の触媒活性の正確な評価が困難である。

【 0 0 1 0 】

触媒活性を評価する他の方法の例として、「チャンネルフロー二重電極法」と呼ばれる

10

20

30

40

50

方法がある。この方法は、溝型の電解液流路の底面に、流れに直角な方向に延びる帯状の電極触媒層を2列設け、上流側電極を作用極、下流側電極を検出極として、作用極で生成した反応中間体を検出極で検出して、触媒活性を評価するものである。電極表面に電解液を層流状態で流して物質移動速度を制御可能にし、物質移動に律速される部分を補正することにより、活性支配電流を簡便に評価できる。

【0011】

この方法は、測定系を密閉し易く加圧や加温状態での測定が容易なこと、静止電極で測定するため電極材料の制約が少ないこと等の特徴があり、酸素還元反応、水素酸化反応、耐CO被毒特性、メタノール酸化反応、腐食反応等における触媒の評価に広く用いることができる。しかし、この方法においても、真の触媒活性を正確に評価するためには、触媒粒子の凝集が無く、一次凝集体が多層に積層していない試験電極を用いる必要があることに変わりはない。

10

そこで本発明は、活性金属を導電性微粒子に担持させた触媒粒子からなる触媒層を試験電極の表面に形成して、この触媒粒子の活性を評価する触媒活性の評価方法において、触媒粒子の凝集が無く、触媒粒子が一様に分散されかつその一次凝集体が多層に積層していない試験電極を調製する手段を提供し、これにより触媒活性のより正確な評価を可能にすることを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するための本発明は、触媒粒子の分散液を、導電性の基材表面に塗布、乾燥して触媒層を形成し、該触媒層の表面にイオノマー溶液を塗布、乾燥し作成した試験電極を用いてポルタモグラム法により、前記触媒粒子の活性を評価する電極触媒の活性評価方法であり、

20

前記触媒層は、触媒粒子又はその一次凝集体がほぼ単層に配列されたものであることを特徴とする電極触媒の活性評価方法である。

【0013】

ここで、「ほぼ単層に」とは、粒子又はその一次凝集体の基板への全投影面積が100%を超えない程度をいう。多層に積層されていれば、上記の全投影面積は当然100%を超える。このような「粒子又はその一次凝集体がほぼ単層に配列された」触媒層を形成すれば触媒の利用効率が一樣になり、触媒活性の正確な評価が可能になる。

30

【0014】

上記の活性評価方法においては、前記分散液の分散媒として、親水性有機溶媒又はその水溶液であって水より表面張力の小さいものを用いることが好ましい。また、基板に塗布された分散液の乾燥を、該分散液中の分散媒の飽和蒸気圧下で行うことが好ましい。

さらに、前記分散液の基材表面単位面積当りの塗布量は45～57 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ の範囲内とすることが好ましい。

【0015】

触媒分散液の分散媒として親水性有機溶媒を用い、その濃度を変えて表面張力を制御することにより、後述するように、触媒粒子のマクロな偏在と径の大きい凝集体（二次凝集体）の生成を防止することができる。また、この分散液の塗布量を上記の範囲内に調節することにより、触媒粒子又はその一次凝集体が多層に積層せず、ほぼ単層に隙間無く配列した触媒層を得ることができる。

40

さらに、この触媒層の乾燥中に有機溶媒が先に蒸発すると、分散液の表面張力が変化して触媒粒子が凝集し易くなる。上記のように、この乾燥を分散媒の飽和蒸気圧下で行うことにより、乾燥中の触媒粒子の凝集を防止することができる。

【0016】

また、上記の活性評価方法においては、前記イオノマーの被覆に際して、該イオノマーを親水性有機溶媒又はその水溶液であって水より表面張力の小さいものに溶解したイオノマー溶液を用いることが好ましい。また、塗布されたイオノマー溶液の乾燥を、該溶液中の溶媒の飽和蒸気圧下で行うことが好ましい。さらに、この溶液の単位面積当りの塗布量

50

を所定の範囲内に調節することが好ましい。

【0017】

後述するように、イオノマー層の厚みが、所定の値例えば $0.1\mu\text{m}$ を超えると、イオノマー層内の物質移動の影響により、触媒活性の正確な評価が困難になる。このように膜厚が小さくかつ厚みの一様なイオノマー層を形成するためには、上述のような方法でイオノマー溶液を塗布し、その乾燥を行うことがきわめて重要である。

【0018】

さらに本発明は、上記の電極触媒の活性評価方法に用いる試験電極を含むものである。本発明の試験電極は、

導電性の基材表面に触媒粒子を分散させた触媒層が形成され、該触媒層の表面がイオノマーで被覆された電極触媒の活性評価用試験電極であって、前記触媒層は、触媒粒子又はその一次凝集体がほぼ単層に配列されて形成されたものであることを特徴とする触媒の活性評価用試験電極である。

【0019】

上記試験電極の触媒層は、前記触媒粒子が親水性有機溶媒又はその水溶液であって水より表面張力の小さい液に分散された分散液を基材表面に塗付して形成されたものであることが好ましい。また、前記分散液の基材表面単位面積当りの塗布量を $45\sim 57\mu\text{L}/\text{cm}^2$ の範囲内として形成されたものであることが好ましい。さらに、該触媒層は、塗付された分散液中の分散媒の飽和蒸気圧下で乾燥して形成されたものであることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明により、粒状触媒の分散液を基板上に塗布、乾燥して触媒層を形成した試験電極を用いて、触媒活性を評価する試験方法において、触媒活性評価の精度と信頼度を従来より大幅に高めることが可能となった。

本発明は、燃料電池用の白金担持炭素粒子触媒のみならず、粒状触媒の触媒層が形成された試験電極を用いて触媒活性の評価を行う評価試験の、ほとんど全ての場合に適用することができ、その試験方法も回転電極法に限らず、チャンネルフロー二重電極法その他のほとんど全ての試験方法に適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

図1は、本発明の方法で用いられる試験電極の断面構造を示す模式図である。この試験電極は、基材1の表面に触媒粒子の一次凝集体2が配列した触媒層3が形成され、さらにその表面をイオノマー層4で被覆してなるものである。回転電極法の場合、基材1にはグラッシカーボンが用いられることが多い。固体高分子形燃料電池の触媒粒子としては、一般にはカーボンブラックの微粒子に白金を担持させたものが用いられる。この触媒粒子は、通常は $5\sim 20$ 個程度の粒子が凝集して、一次凝集体2が形成されている。この一次凝集体2は、これ以上触媒粒子を分散させることのできない最小の粒径単位ということができる。

【0022】

本発明の方法は、上記の触媒層3において、一次凝集体2がほぼ単層に配列していることを特徴とする。ここで、「ほぼ単層に」とは、一次凝集体2の基板1への投影面積率（基板面積に対する比率）の総和が、例えば 100% を超えない程度をいう。また、この触媒層3は、触媒粒子の一次凝集体2が基板1の表面にほとんど隙間無く配列していることが好ましい。「ほとんど隙間無く」とは、上記の投影面積率の総和が、例えば $30\sim 60\%$ を下らない程度をいう（球の正方配列の投影面積率は 78.5% ）。すなわち、一次凝集体2が多層に積層していれば、「ほぼ単層」に要件が満たされず、一次凝集体2が凝集して二次凝集体を形成していれば、「ほとんど隙間無く」の要件が満たされないから、触媒粒子の一次凝集体2が「ほぼ単層にかつほとんど隙間無く配列した」触媒層3を形成することができれば、触媒活性を正確に評価するための理想的な条件を実現し得ることになる。

【 0 0 2 3 】

本発明の方法においては、イオノマー層 4 の厚み及びその均一性も重要である。イオノマー層 4 は、触媒層 3 の保護膜として形成されるものであり、水素イオンの透過性を有する高分子材料が用いられる。使用されるイオノマーを例示すると、ナフィオン、フレミオン、アシプレックスなどのポリ・パーフルオロスルホン酸、スルホン酸やホスホン酸を付した炭化水素系高分子（ポリイミド、ポリエーテル、ポリアリレンエーテルスルホン酸、ポリフェニレン、ポリホスファゼン、ポリベンズイミダゾールなど）、酸化ケイ素やポリタングステン酸等の無機材料と有機高分子の無機 - 有機ハイブリッド電解質があげられる。

後記の実施例で示すように、イオノマー層 4 の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ を超えると、触媒活性面への反応物質の供給が妨げられて、活性支配電流の値が下がってることが知見されており、イオノマー層 4 の厚みを所定の値以下にすること、またその厚みをほぼ均一にすることも、触媒活性を正確に評価するために、きわめて重要である。

【 0 0 2 4 】

図 2 は、本発明における試験電極の製造工程の例を示すフロー図である。試験電極の製造工程は、基材 1 の表面に触媒層 3 を作成する工程（S - 1）～（S - 3）と、さらにその上をイオノマー層 4 で被覆する工程（S - 4）～（S - 5）に大別されるが、通常は初めに基材表面のクリーニング工程（S - 0）と、終わりに仕上乾燥工程（S - 6）がおかれる。以下、グラッシーカーボン（「GC」と略記する）の基材表面に Pt / CB の触媒層を形成し、その上をナフィオンで被覆する場合の各工程について、やや詳しく説明する。

【 0 0 2 5 】

まず、（S - 0）において、GC の基材表面を研磨して鏡面に仕上た後、洗浄液を用いて洗浄する。研磨方法や洗浄液の種類、洗浄条件等をとくに限定する必要はないが、例えば半導体チップの研磨・洗浄方法に準ずればよい。

触媒分散液の調製工程（S - 1）においては、Pt / CB 触媒粒子を親水性溶媒又はその水溶液中に分散させる。親水性溶媒は、水と混ざり合って表面張力が水より小さいものであればよいが、代表的なものとして、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールやアセトンなどがあげられる。とくに 20 付近の室温で乾燥させるときに、適切な乾燥速度に制御できるエタノールもしくはエタノールの水溶液が好ましい。後記の実施例で示すように、Pt / CB 触媒粒子の凝集は、溶媒であるエタノール水溶液中のエタノール濃度に顕著に依存するので、適正なエタノール濃度を選択することがきわめて重要である。

なお、Pt / CB 触媒粒子は市販のものを使用すればよく、白金担持量の異なる各種のものを入手することができる。また、粒子の分散促進手段を用いることが好ましく、通常は超音波照射により、必要な程度まで粒子が分散された分散液を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

基材表面への触媒分散液への塗布（S - 2）は、一般には水平に静置した基材表面に、所定量の分散液を滴下し、液の自重で拡散して被覆される方法によればよい。この滴下工程は、触媒層 3 の厚みを決定するものだから、分散液中の触媒濃度と、基材単位面積当りの分散液の滴下量を適正に制御することが必要である。まず、分散液中の触媒濃度は、白金担持量が 19.2 wt % の場合には、 $0.12 \sim 0.16 \text{ g/L}$ の濃度に調製する。

【 0 0 2 7 】

また、基材単位面積当りの分散液中の滴下量は、上記濃度の場合 $38 \sim 63 \mu\text{L/cm}^2$ とし、より好ましくは $45 \sim 57 \mu\text{L/cm}^2$ とする。滴下量が $38 \mu\text{L/cm}^2$ 以下では、GC 基板表面全体を液で覆うことができず、 $63 \mu\text{L/cm}^2$ 以上では、GC 基板から触媒分散液が溢れるので上記の滴下量の範囲が適切である。好ましくは、滴下量を $51 \mu\text{L/cm}^2$ 程度にすることにより、基材単位面積当りの白金とカーボンブラックの重量は、それぞれ $1.37, 5.76 \mu\text{g/cm}^2$ となり、触媒粒子が均一に分散した場合の触媒層 3 の厚みは $0.028 \mu\text{m}$ (28 nm) となる。これは、触媒粒子の一次凝集

10

20

30

40

50

体2の径とほぼ同じであり、一次凝集体2がほぼ一層に隙間無く配列した触媒層を形成するのに好適な条件となる。

【0028】

次に、触媒層3の乾燥工程(S-3)においては、乾燥速度の制御のため、とくに分散液中の有機溶媒の蒸発速度を遅らせるために、この有機溶媒の飽和蒸気圧下で乾燥を行う。例えば、エタノールの20℃での蒸気圧は0.058atmであるから、密閉容器内で乾燥を行い、容器内に20℃のエタノールの蒸発源を置いておけば、容易に雰囲気はこの蒸気圧に維持することができる。この条件で、乾燥速度を2~4 $\mu\text{L}/\text{cm}^2\text{h}$ に制御することができ、乾燥中の触媒粒子の二次凝集を防ぐ上で好適な乾燥条件を確保することができる。

10

【0029】

上記の(S-1)~(S-3)の工程で、後記実施例に示すように、GC基材表面に、触媒粒子の一次凝集体2がほぼ一層に隙間無く配列した触媒層3を形成することができるが、これを試験電極として用いるためには、その表面をイオノマー層4で被覆することが必要である。

まず、イオノマーを適当な親水性有機溶媒又はその水溶液中に溶解して、イオノマー溶液を作成する。親水性溶媒は、前記と同じくメタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールやアセトンを用いることができ、とくにエタノールが好適である。

このイオノマー溶液中のイオノマーの濃度は、比較的低いことが好ましく、例えば0.05wt%程度とする(例えば市販の5wt%ナフィオンアルコール溶液をエタノールで1/100に希釈する)ことが好ましい。

20

【0030】

このイオノマー溶液を触媒層3の上に塗布する工程(S-4)は、先と同じく所定量のイオノマー溶液を滴下し、液の自重で拡散して被覆される方法によればよい。すでに述べたように、イオノマー層4の厚みは0.1 μm 以下とすることが好ましいから、イオノマー層厚に関する下記のような関係式を用いて、滴下するイオノマー溶液の量Vを算定すればよい。

$$L = (V \times d_I \times C_N) / (d_N \times A \times 100) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、L：イオノマー層厚(cm)

V：滴下するイオノマー溶液の体積(cm^3)

30

d_I ：イオノマー溶液の密度(g/cm^3)

C_N ：溶液中のイオノマーの濃度(wt%)

d_N ：イオノマーの乾燥後の密度(g/cm^3)

A：GC基板の面積(cm^2)

【0031】

イオノマー溶液の乾燥工程(S-5)は、(S-3)の工程と同じく、乾燥速度の制御のため、とくに分散液中の有機溶媒の蒸発速度を遅らせるために、この有機溶媒の飽和蒸気圧下で乾燥を行う。例えば有機溶媒がエタノールで20℃で乾燥を行うのであれば、雰囲気のエタノール蒸気圧を0.058atmとして乾燥を行えばよい。これにより、イオノマー層4の厚みが不均一になったり、乾燥中に変形したりするのを防止することができる。

40

上記のようにして、試験電極を製造した後、さらにこれを仕上乾燥すればよい(S-6)。仕上乾燥の条件は、とくに限定を要しないが、例えば空气中120℃で1時間程度乾燥すればよい。

【実施例】

【0032】

(実施例1)

本発明の方法により、回転電極法用の試験電極を作成し、電極表面の触媒粒子の凝集状態の観察とボルタメントリーによる活性支配電流の測定を行った。

まず、GC円盤基板(直径10mm、面積0.785 cm^2)を以下の方法で研磨・洗

50

浄した。基板表面を $1\ \mu\text{m}$ のアルミナペーストで30分、 $0.3\ \mu\text{m}$ で10分、最後に $0.05\ \mu\text{m}$ で10分研磨して鏡面仕上げした。次にこの基板を熱水で超音波洗浄し、続いて99.5 vol %エタノールで脱脂した。さらに、純水で超音波洗浄を行い、GC円盤表面が鏡面になっていることを、光学顕微鏡(VH-Z250, KEYENCE Co. Ltd.)あるいはレーザー顕微鏡(VK9510, KEYENCE Co. Ltd.)で確認した。

【0033】

Pt/CB触媒粒子としては、白金担持量19.2, 29.3, 46.3, 63.2 wt %のもの(田中貴金属工業製)を用いた。触媒分散液の分散媒としては、エタノール水溶液を用いた。後述するように、エタノール水溶液中のエタノール濃度の適正条件について検討した結果、白金担持量19.2 wt %及び29.3 wt %の触媒では、エタノール濃度35 vol %、白金担持量46.2 wt %及び63.2 wt %では、エタノール濃度40 vol %が最適なことが知れた。

【0034】

触媒層の形成方法の一例を以下に示す。まず、触媒分散液の調製は、84.3 mgの46.2 wt % Pt/CB粉末を、40 vol %エタノール水溶液40 mL中に入れ、超音波ホモジナイザー(US-300T、日本精機製作所製)を用いて10分間分散させた。この触媒分散液 $40\ \mu\text{L}$ を鏡面仕上げしたGC上に滴下し、自重で拡散させて分散液のフィルム(単位面積当たり約 $51\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$)を形成した。このGC円盤をエタノールを入れたシャーレ中、20℃で乾燥させた。シャーレはわずかの隙間を空けて蓋をし、シャーレ内が20℃のエタノール飽和蒸気圧($0.058\ \text{atm}$)に保たれるようにして、約24時間かけて溶媒を蒸発させた。

【0035】

次に、乾燥した触媒層にイオノマーを被覆し、乾燥後のイオノマー層厚さが $0.05\ \mu\text{m}$ になるようにした。イオノマー溶液は、市販の5 wt %ナフィオンアルコール溶液をエタノールで1/100に希釈したものを用いた(ナフィオン濃度0.05 wt %)。このナフィオン溶液 $18\ \mu\text{L}$ (単位面積当たり $23\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$)を触媒層の上に滴下した。前記(1)式において、 $V = 18\ \mu\text{L}$, $d_T = 0.874\ \text{g}/\text{cm}^3$, $C_N = 0.05\ \text{wt}\%$, $d_N = 2\ \text{g}/\text{cm}^3$, $A = 0.785\ \text{cm}^2$ として、イオノマー層厚 L を計算すると $0.05\ \mu\text{m}$ となる。

その後、上記と同様に20℃のエタノール飽和蒸気圧下で、溶媒を約12時間かけて蒸発させた。仕上げ乾燥のために、最後に120℃で約1時間熱処理を行った。

【0036】

図3に、従来の触媒担持法(非特許文献2の方法)と、上述した本発明の方法(新型担持法)におけるGC基板上的Pt/CB触媒(白金担持量19.2 wt %)の分散状態の比較を示す。なお、本実施例における触媒粒子の分散状態の観察は、レーザー顕微鏡(VK9510, KEYENCE Co. Ltd.)を用いて行った。図3(a)の従来の担持法では、円形GC基板の周辺にPt/CB触媒が集まって、暗黒色を呈しているのに対して、図3(b)の新型担持法では、Pt/CB触媒がGC基板全体にほぼ一様に分散しており、かつ拡大写真に見られるように、ミクロな分散状態も良好である。

図4に、白金担持量の異なるPt/CB触媒粒子について、上記と同じ方法で調製した試験電極のレーザー顕微鏡写真の例を示す。白金担持量が29.3、46.2、63.2 wt %のいずれの場合も、図3(b)の19.2 wt %の場合と同様に、触媒粒子の分散状態が良好なことが確かめられた。なお、触媒分散液の溶媒として用いたエタノール水溶液中のエタノール濃度は、前記の最適条件のものである。

【0037】

図5に、触媒分散液に用いたエタノール水溶液中のエタノール濃度を変えて作成した試験電極のレーザー顕微鏡写真の例を示す。エタノール濃度以外の電極作成条件はいずれも同じである。この写真に見られるように、エタノール濃度が20 vol %と70 vol %の場合には、明らかに円形GC基板の周辺にPt/CB触媒が集まって、暗黒色を呈して

10

20

30

40

50

いる。また、エタノール濃度が30 vol %の場合には、基板周辺への触媒粒子の集積はないが、触媒の凝集粒子の粒径がかなり大きく、エタノール濃度35 vol %の場合とミクロな分散状態に顕著な差がある。このように、エタノール濃度の適正範囲は幅が狭いので、最適条件の選択には細心の注意が必要である。

【0038】

次に、触媒層の調製条件を一定にし、ナフィオン被膜の膜厚を変えて作成した試験電極について、酸素還元対流ボルタモグラムを作成した結果の例を図6に示す。白金担持量が29.3 wt %のPt/CB触媒を用い、触媒層およびナフィオン被膜の作成条件は上記と同様にしたが、ナフィオンの膜厚を0.05~0.8 μmの範囲で5段階に変えて試験電極を作成した。測定に使用した電解液は、25℃の空気飽和0.1 mol/L HClO₄水溶液である。図に見られるように、ナフィオン膜厚を薄くすれば一定電位での電流値(触媒の活性に対応)が向上している。

10

【0039】

また、同じ試験電極で、回転電極の回転数を変えて測定を行い、回転数無限大の電流密度の外挿値(触媒活性電流密度) J_{∞} に対するナフィオン膜厚の影響を調査した結果を図7に示す。図に見られるように、ナフィオン膜厚 L が0.1 μm以下 ($L^{-1} > 10 \mu\text{m}^{-1}$) で J_{∞} の値がほぼ一定になっているが、 L が0.1 μmを超えるとこの値が小さくなっている。すなわち、 L が0.1 μm以上では膜内の拡散の影響が入るため、真の活性が評価できないことが分かる。

図8に、白金担持量以外の試験電極調製条件を一定にして、白金量と酸素還元活性電流との関係を調査した結果の例を示す。図に見られるように、白金量と活性電流値の間には良好な比例関係が認められる。これは、触媒が一様に分散して、その活性又は利用効率にムラがないことの証明である。

20

【0040】

(実施例2)

本発明の方法により、チャンネルフロー二重電極法(CFDE)用の試験電極を作成し、ボルタメントリーによる活性支配電流の測定を行った。白金担持量が50 wt %と29.3 wt %のPt/CB触媒を0.11 g/L秤量して、エタノール10 mL中に分散させた。これに市販のナフィオン溶液500 μLを加え、超音波ホモジナイザで20分間分散させ、触媒分散液とした。

30

この分散液をアルミナ研磨したCFDEの金作用極(面積1 mm × 4 mm)に2 μL (50 μL/cm²)滴下し、エタノール飽和蒸気圧下で約24時間で乾燥させた。その後、仕上げ乾燥として120℃で1時間熱処理した。

【0041】

作用極として上記のように調製したPt/CB触媒層、白金板及びナフィオン被覆した白金板を用いて測定したCFDEの対流ボルタモグラムの例を図9に示す。Pt/CBを担持した金電極においても、板状Pt電極とほぼ同じ拡散限界電流が得られている。すなわち、触媒粒子が単層に隙間なく配列していることがわかる。

また、2重電極表面を流れる電解液の流速を変えて測定し、流速を無限大に外挿して活性支配電流を求めるとともに、電解液中の容存酸素濃度と実作用面積を補正して反応速度定数を求めた。電解液の温度を変えてこの測定を行った結果から得られた、酸素還元反応速度定数のアレニウスプロットを図10に示す。図に見られるように、ナフィオン被覆した50 wt % Pt/CB触媒層、白金板及びナフィオン被覆した白金板の反応速度定数は、各電位で一致している。板でも高分散触媒でも比活性が同じという実験結果は、本発明の電極活性の評価方法が適切なことを示す一つの事例といえるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明で用いられる試験電極の断面構造の例を示す模式図である。

【図2】本発明における試験電極の製造工程の例を示すフロー図である。

【図3】従来の触媒担持法と本発明法で作成した試験電極における触媒の分散状態の比較

50

例を示すレーザー顕微鏡写真である。

【図4】Pt/CB触媒粒子の白金担持量を変えて作成した試験電極触媒層のレーザー顕微鏡写真の例を示す図である。

【図5】触媒分散液中のエタノール濃度を変えて作成した試験電極触媒層のレーザー顕微鏡写真の例を示す図である。

【図6】本実施例における酸素還元対流ボルタモグラムに対するナフィオン膜厚の影響を示す図である。

【図7】本実施例における触媒活性電流密度に対するナフィオン膜厚の影響を示す図である。

【図8】本実施例における白金担持量と酸素還元活性電流との関係を示す図である。

10

【図9】チャンネルフロー二重電極法で測定した対流ボルタモグラムの例を示す図である。

【図10】チャンネルフロー二重電極法で測定した酸素還元反応速度定数のアレニウスプロットの例を示す図である。

【符号の説明】

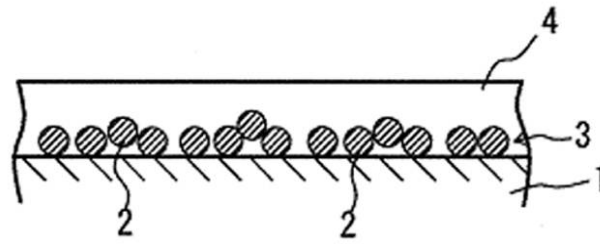
【0043】

- 1 基材
- 2 触媒粒子の一次凝集体
- 3 触媒層
- 4 イオノマー層

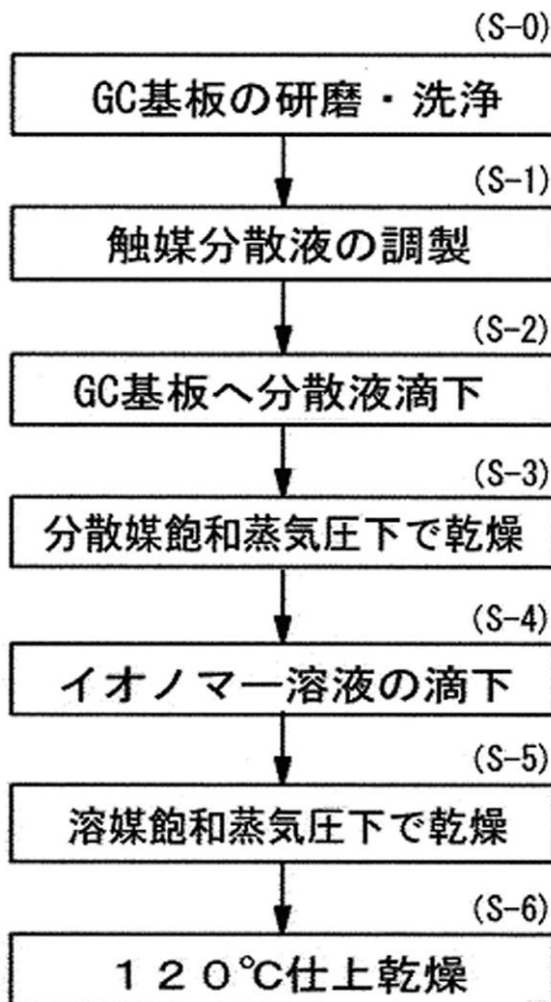
20

30

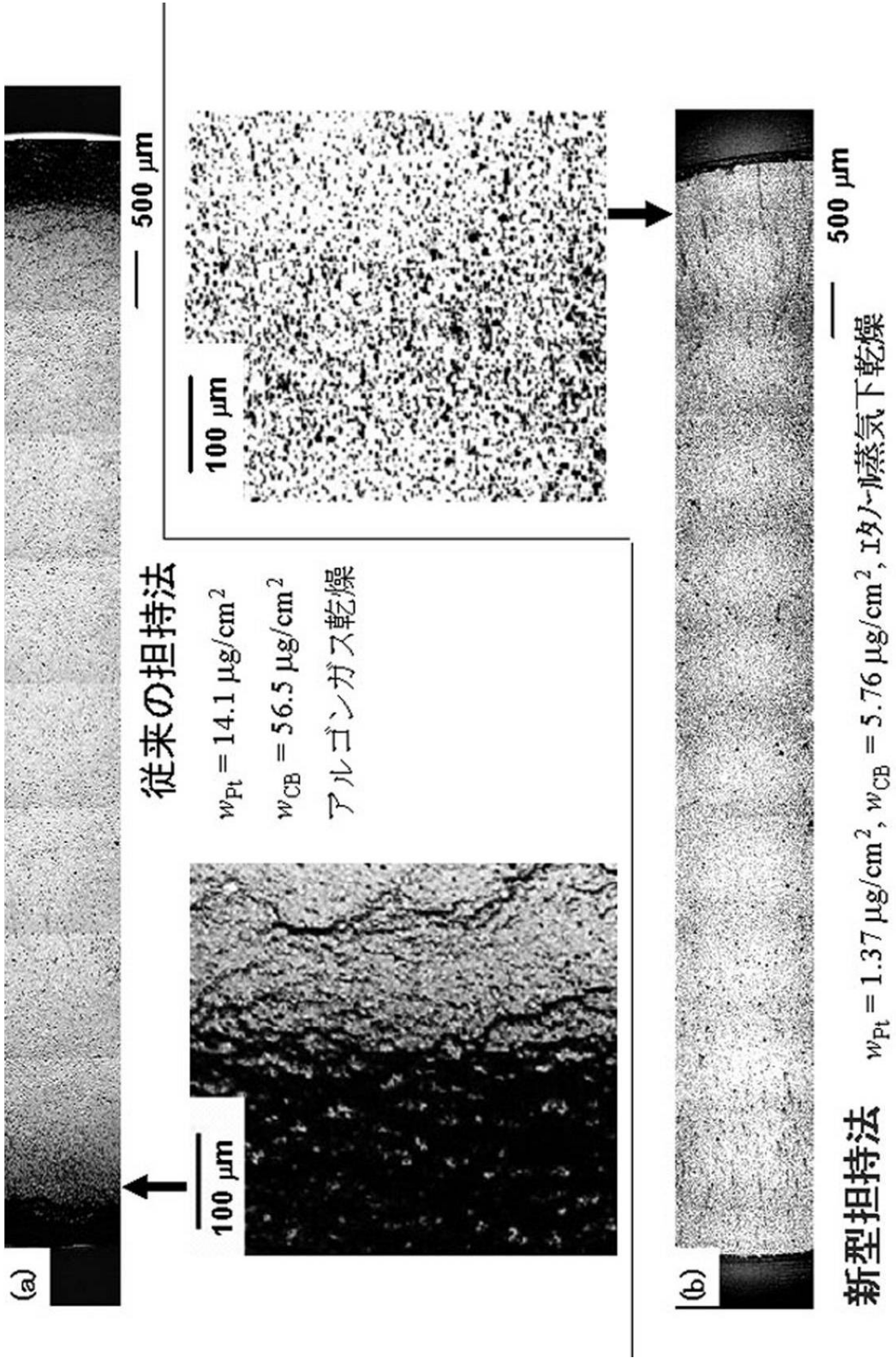
【図1】



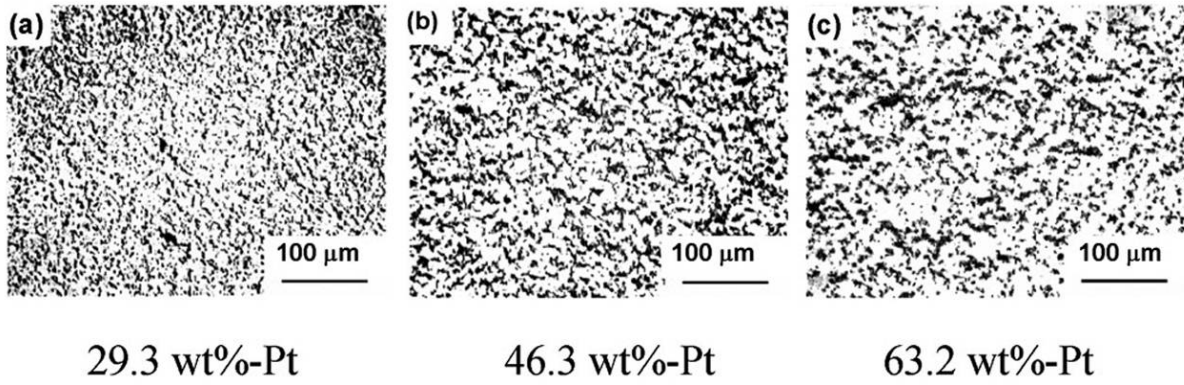
【図2】



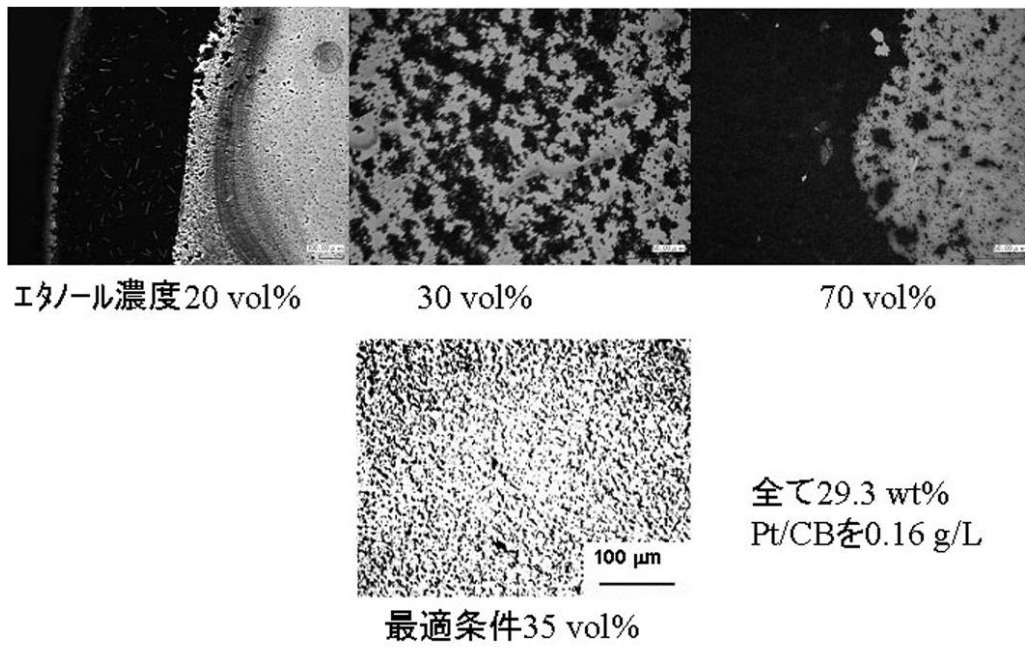
【 図 3 】



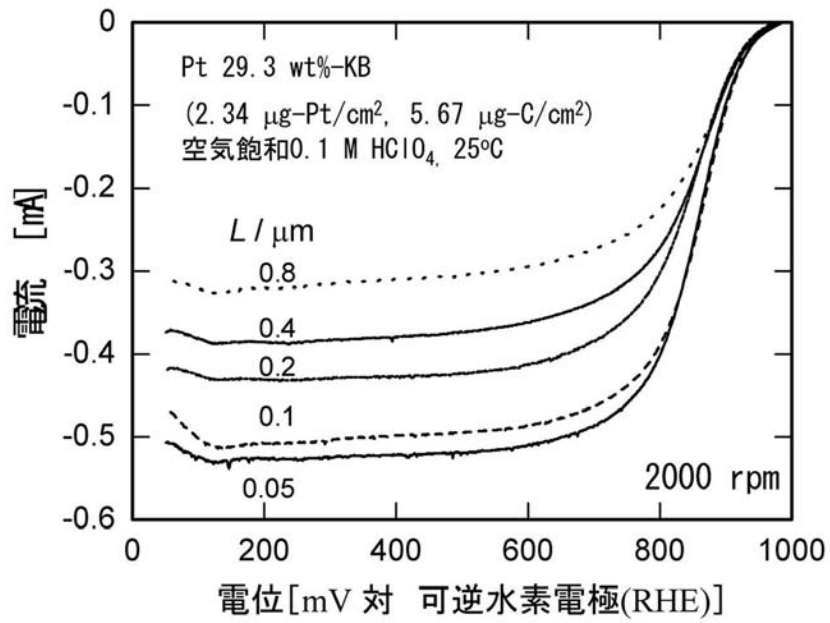
【 図 4 】



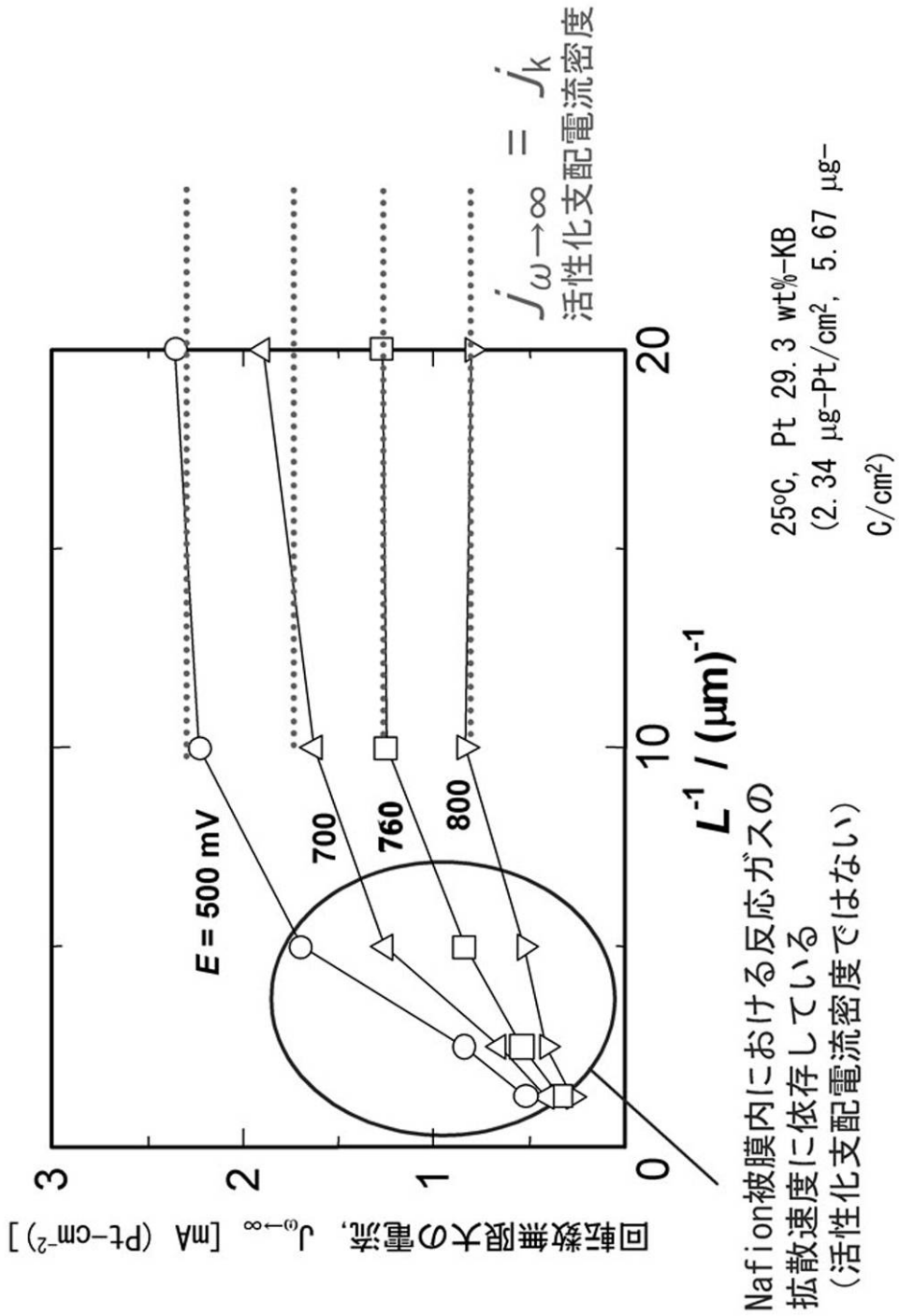
【 図 5 】



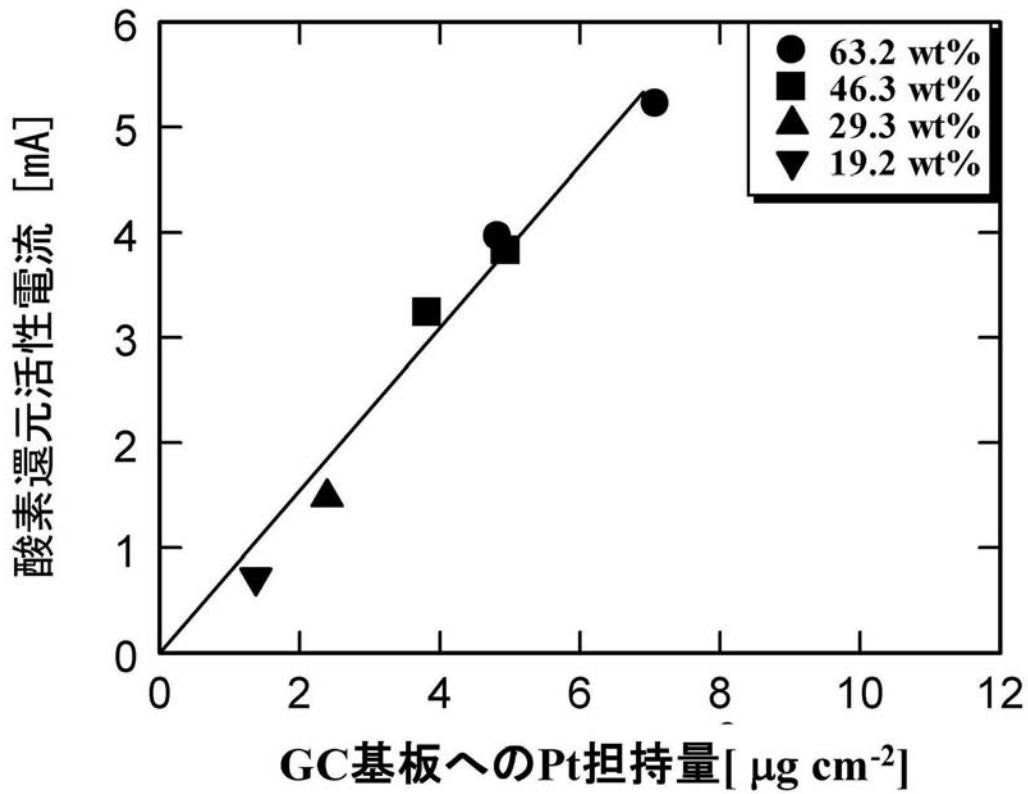
【 図 6 】



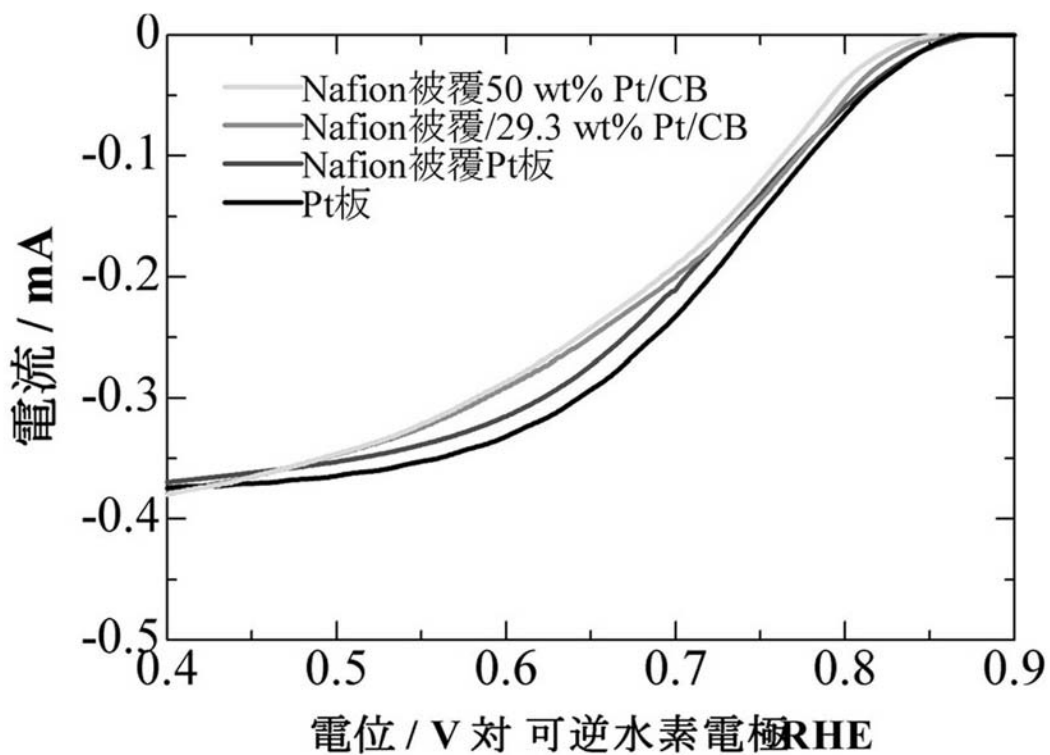
【 図 7 】



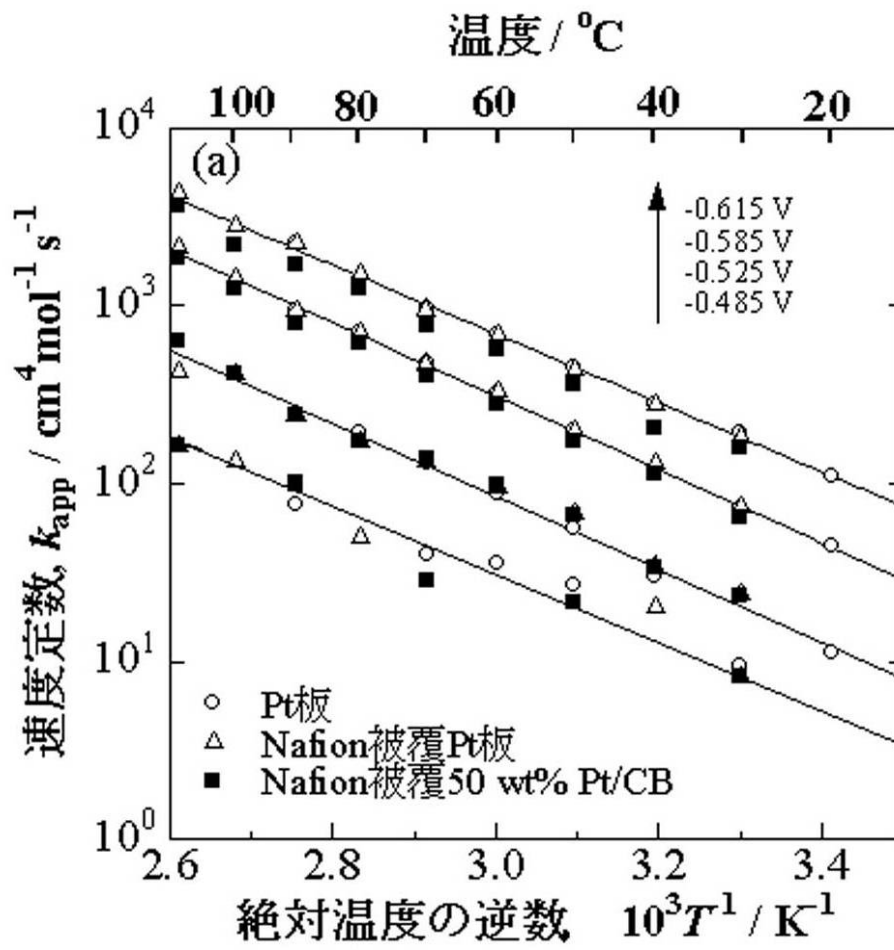
【 図 8 】



【 図 9 】



【図10】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-157857(JP,A)
特開2003-149203(JP,A)
国際公開第2004/040679(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/26 - 27/49
H01M 4/86 - 4/98
H01M 8/00 - 8/24
JSTPlus(JDreamII)