

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-141809

(P2019-141809A)

(43) 公開日 令和1年8月29日(2019.8.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1N	4G169
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/44 M	5H018
HO1M 8/10 (2016.01)	HO1M 8/10 1O1	5H126
HO1M 4/88 (2006.01)	HO1M 4/88 K	
HO1M 4/86 (2006.01)	HO1M 4/86 M	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-30220 (P2018-30220)
 (22) 出願日 平成30年2月22日 (2018. 2. 22)

(出願人による申告) 平成29年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業・普及拡大化基盤技術開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100117226
 弁理士 吉村 俊一
 (72) 発明者 福長 博
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 杉本 渉
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 望月 大
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

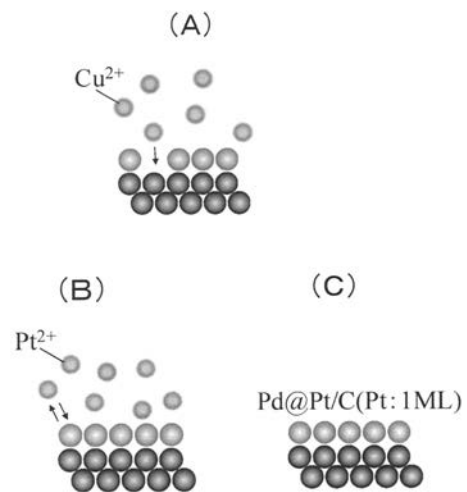
(54) 【発明の名称】 コアシェル構造型触媒層の製造方法

(57) 【要約】

【課題】銅のアンダーポテンシャル析出法を利用して白金をシェル化したコアシェル構造型触媒層の新しい量産可能な製造方法を提供する。

【解決手段】予めコアとなる金属で作製した金属触媒層に対して銅をアンダーポテンシャル析出させる工程と、アンダーポテンシャル析出した銅を白金で置換してシェル化する工程とを有する方法でコアシェル構造型触媒層を製造する。このとき、金属触媒層が、金属が担持されたシート状カーボンであり、その金属触媒層が、パラジウム若しくはルテニウム等の白金族金属、銅、ニッケル、コバルト又はそれらの合金が担持されたシート状カーボンであることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

予めコアとなる金属で作製した金属触媒層に対して銅をアンダーポテンシャル析出させる工程と、アンダーポテンシャル析出した前記銅を白金で置換してシェル化する工程と、を有することを特徴とするコアシェル構造型触媒層の製造方法。

【請求項 2】

前記金属触媒層が、金属が担持されたシート状カーボンである、請求項 1 に記載のコアシェル構造型触媒層の製造方法。

【請求項 3】

前記金属触媒層が、パラジウム若しくはルテニウム等の白金族金属、銅、ニッケル、コバルト又はそれらの合金が担持されたシート状カーボンである、請求項 1 又は 2 に記載のコアシェル構造型触媒層の製造方法。

【請求項 4】

前記置換が、表面制御還元法で 1 回又は 2 回以上行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のコアシェル構造型触媒層の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、コアシェル構造型触媒層の製造方法に関する。さらに詳しくは、銅のアンダーポテンシャル析出法を利用して白金をシェル化したコアシェル構造型触媒層の新しい量産可能な製造方法に関するものであり、例えば固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能である。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境負荷の小さい発電システムとして、固体高分子形燃料電池（PEFC という。）が注目されている。PEFC は低温作動であるため、起動・停止が容易であるが、反応速度が遅いので活性の高い触媒を使用する必要がある。通常、PEFC に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」と表す。）が用いられる。しかし、白金は高価で資源量も少ないため、白金量の低減が求められている。酸素還元活性を高めるために、従来は、Pt を微粒子化することで比表面積を高めていたが、粒径が小さいと表面エネルギーが大きくなるため、凝集や溶解が起こりやすくなり、耐久性が低下するという難点がある。

【0003】

こうした課題に対し、異種金属の微粒子に数原子層の Pt を被覆させた Pt コアシェル触媒は、白金量を減らしながら高い活性を示すため注目されている。Pt コアシェル触媒として、例えば特許文献 1 には、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、簡単な工程で大量に製造することができる方法が提案されている。この技術は、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るということの特徴とするものであって、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というものである。また、特許文献 2 には、燃料電池の単セルの高性能化を達成可能なコアシェル触媒、及び、該コアシェル触媒の製造方法が提案されている。この技術は、パラジウムを含むコアと、白金を含み且つ前記コアを被覆するシェルと、を備えるコアシェル触媒であって、個数基準の粒径頻度分布において、平均粒径が 4.70 nm 以下であり、且つ、標準偏差が 2.00 nm 以下であり、且つ、粒径が 5.00 nm 以下の頻度が 55% 以上であるというものである。

【先行技術文献】**【特許文献】**

10

20

30

40

50

【0004】

【特許文献1】特開2011-212666号公報

【特許文献2】WO2015/029602A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、一般的なCu-UPDによるコアシェル触媒の作製方法では、1度に数十μgの触媒しか作製することができず、量産化が課題となっている。

【0006】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、銅のアンダーポテンシャル析出法を利用して白金をシェル化したコアシェル構造型触媒層の新しい量産可能な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法は、予めコアとなる金属で作製した金属触媒層に対して銅をアンダーポテンシャル析出させる工程と、アンダーポテンシャル析出した前記銅を白金で置換してシェル化する工程と、を有することを特徴とする。

【0008】

この発明によれば、アンダーポテンシャル析出法で金属触媒層上に析出させた銅を白金に置換させることができるので、既に市販されているパラジウム(Pd)担持カーボン触媒からなる触媒層に適用すれば、例えばPdコア/白金シェル型触媒層をRoll-to-rollのような量産手段での製造が期待できる。

【0009】

本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法において、前記金属触媒層が、金属が担持されたシート状カーボンであることが好ましい。

【0010】

本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法において、前記金属触媒層が、パラジウム若しくはルテニウム等の白金族金属、銅、ニッケル、コバルト又はそれらの合金が担持されたシート状カーボンであることが好ましい。

【0011】

本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法において、前記置換が、表面制御還元法で1回又は2回以上行われることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、銅のアンダーポテンシャル析出法を利用して白金をシェル化したコアシェル構造型触媒層の新しい量産可能な製造方法を提供することができる。特に、固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能である。さらには、この発明をもとに、Pd担持カーボン触媒からなる触媒層に適用すれば、例えばPdコア/白金シェル型触媒層をRoll-to-rollのような量産手段での製造が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係るCu-UPD法によるコアシェル構造型触媒層の製造方法を説明する模式図である。

【図2】コアシェル化前後のCV形状の例である。

【図3】コアシェル構造型触媒層の断面観察結果である。

【図4】コアシェル構造型触媒層の構成成分の断面ライン分析結果である。

【図5】コアシェル構造型ではない触媒層とコアシェル構造型触媒層とでMEAを構成した後の発電性能の測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

20

30

40

50

以下、本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法について詳しく説明する。なお、本発明の範囲は、以下の実施形態及び実施例等の記載内容のみに限定されない。

【0015】

[コアシェル構造型触媒層の製造方法]

本発明に係るコアシェル構造型触媒層の製造方法は、図1に示すように、予めコアとなる金属で作製した金属触媒層に対して銅をアンダーポテンシャル析出させる工程と、アンダーポテンシャル析出した銅を白金で置換してシェル化する工程とを有する。この製造方法は、アンダーポテンシャル析出法で金属触媒層上に析出させた銅を白金に置換させることができるので、容易且つ大量に生産可能なプロセスであり、例えば、Pd担持カーボン触媒からなる触媒層に適用すれば、例えばPdコア/白金シェル型触媒層をRoll-to-rollのような量産手段での製造が期待できる。

10

【0016】

以下、コアシェル構造型触媒層の製造方法の構成要素について説明する。

【0017】

(アンダーポテンシャル析出工程)

アンダーポテンシャル析出工程は、図1(A)に示すように、金属触媒層に対して銅をアンダーポテンシャル析出(Cu-UPDと表す。)させる工程である。

【0018】

金属触媒層は、予めコアとなる金属で作製した触媒層であって、金属が担持したシート状カーボンである。シート状カーボンは、シート状になっている炭素材料のことであり、例えばカーボンペーパー等を挙げることができる。金属触媒層は、こうしたシート状カーボンに、後述する銅のアンダーポテンシャル析出が容易な金属が担持されたものであればよい。

20

【0019】

コアを構成する金属としては、シェルを形成する触媒金属とは異なる金属種であれば特に限定されない。そうした金属の例としては、例えば、Pd、Ru等の白金族金属や、Cu、Ni、Co又はそれらの合金等を挙げることができる。後述の実施例では、パラジウムをカーボンペーパーに担持させた金属触媒層を用いている。なお、層状構造を有するRuO₂を剥離することで容易に得られるルテニウムナノシートを適用してもよい。これら金属のサイズ(粒径等)は特に限定されず、固体高分子形燃料電池を構成するMEA(膜/電極接合体。Membrane Electrode Assemblyの略)として利用可能な寸法であればよい。

30

【0020】

シート状カーボンに金属を担持させる方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。また、市場にある金属担持カーボン等を入手して適用してもよい。

【0021】

アンダーポテンシャル析出法(Cu-UPD)は、図1(A)に示すように、シート状カーボンに担持した金属を銅イオンが含有する溶液に浸漬し、UPDの電位に一定時間保持することにより、コアとなる金属上に銅の単原子層を還元析出させる方法である。こうして析出した銅は、図1(B)(C)及び後述のように、白金イオン含有溶液に接触(浸漬)することにより、イオン化傾向の違いにより、 $Cu + Pt^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Pt$ の反応で銅と白金が置換し、コアシェル構造型触媒層が形成される。なお、従来のコアシェル触媒は、ハーフセルの評価に用いられるグラッシーカーボン電極上で作製され、MEAを作るために十分な量を作製できない。しかし、本発明の方法では、シート状カーボン上に作製した金属に直接Cu-UPDを行うので、そのままMEAの作製過程に移ることができ、実用的な方法として期待できる。

40

【0022】

(シェル化工程)

シェル化工程は、図1(B)(C)に示すように、アンダーポテンシャル析出した銅を白金で置換してシェル化する工程である。銅と白金の置換については、既に説明したとお

50

りであり、 $Cu + Pt^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Pt$ の反応で銅と白金が置換し、コアシェル構造型触媒層が形成される。

【0023】

置換は、表面制御還元法により、1回又は2回以上行うことができる。特に金属の表面被覆性の観点からは、2回以上の置換を行うことが好ましい。なお、表面制御還元法は、上記したCu-UPD法での白金置換を繰り返す方法であり、この方法により、白金の単原子層を積層することができる。その結果、必要に応じて白金の原子層の厚さを厚くすることができる。特に2回以上繰り返すことにより、金属の表面全体を白金の原子層が覆うことができるので、例えば触媒として利用した場合、白金の原子層がない低活性な部分を極力低減できるという利点がある。なお、使用する白金錯体溶液は特に限定されず、各種のものを採用できる。

10

【0024】

白金は、金属の表面の全部又は一部に設けられている。特に、その表面の全部に設けられていることが好ましい。なお、「全部に設けられている」とは、白金の原子層が金属の表面を全て覆っているという意味である。白金の原子層が金属の表面の全部に設けられている場合には、例えば触媒として利用した場合、白金の原子層がない低活性な部分を極力低減できるという利点がある。

【0025】

白金の原子層は、単原子層として設けられていてもよいし、表面制御還元法によって単原子層が積み重なった形態（単原子層積層体）で設けられていてもよい。白金の原子層が単原子層として設けられている場合はもちろん、単原子層が積み重なって設けられている場合においても、白金の原子層は薄い層として設けられている。

20

【0026】

（コアシェル構造型触媒層）

本発明に係る方法で製造されたコアシェル構造型触媒層は、固体高分子形燃料電池の電極触媒として好ましく用いることができる。固体高分子形燃料電池の電極触媒として用いた場合、その触媒活性のさらなる向上と、高い生産性に基づく低コスト化が実現可能であり、大いに期待できる。

【0027】

特に、カソード触媒として用いた場合においては、酸素還元活性をより高めることができるとともに、触媒性能の低下を抑制することができる。また、アノード触媒として用いた場合においては、一酸化炭素被毒耐性（CO被毒耐性）及び耐久性をより高めることができる。

30

【0028】

以上説明したように、本発明の製造方法では、触媒層を効果的にコアシェル化することができる。こうしたことから、本発明で提案するコアシェル構造型触媒層の製造方法は、Roll-to-rollのようなMEAの連続生産を可能にできると考えられ、実用的な方法と期待される。

【実施例】

【0029】

実験例により本発明をさらに具体的に説明する。

40

【0030】

[実験1]

（触媒層の作製）

Pd/C（30.7質量% - Pd，粒径5nm，石福金属興業株式会社）と高速液体クロマトグラフ用蒸留水、1-プロパノールを混合し、氷浴中で超音波を15分間かけて分散させた。さらに、5質量% Nafion（登録商標）溶液を加え、氷浴中で超音波を15分間かけて分散させた。次に、自転公転ミキサーを用いて2分間混練し、触媒インクとした。作製した触媒インクをマイクロポラスレイヤー（MPL）付きカーボンペーパー上にドロップ法により塗布し、60℃で乾燥させた。

50

【0031】

(Cu-UPDによるPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層の作製)

真空引きを30分間行った0.5M H₂SO₄電解液中に触媒層を浸け、真空引きを60分間行った。N₂ガスで脱気したグローブボックス中で触媒層を0.5M H₂SO₄に浸漬し、サイクリックボルタンメトリー(CV)により-0.15~0.7V vs. Ag/AgClの範囲で10回行い、電極のクリーニングを行った。次に、触媒層を50mM CuSO₄+0.5M H₂SO₄中に移動し、電位を0.1V vs. Ag/AgClに30分間保持し、UPDによりCuをPd上に析出させた。次に、触媒層を5mM K₂PtCl₄+0.5M H₂SO₄中に20分間浸漬し、CuとPtを置換した。触媒層を電解液から取り出し、超純水で洗浄した。Cuの析出からPtの置換までの操作を表面制御還元法(SLRR: Surface Limited Redox Replacement)と呼ぶ。

10

【0032】

(MEAの作製)

作製したPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層と白金担持カーボンペーパーでNafion(登録商標)膜を挟み、0.7MPa、130℃、3分間の条件で熱圧着を行い、MEAを作製した。

【0033】

(発電)

作製したMEAの電池性能を評価するために、I-V測定を行った。セル温度は80℃とし、アノードには相対湿度100%の水素を200ccmで供給し、カソードには相対湿度100%の空気を950ccmで供給した。

20

【0034】

(ICP測定)

Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層を90℃に加熱した王水16mL中に90分間浸け、PdとPtを溶解した。次に、ろ過を行い、25mLメスフラスコ中に超純水で希釈した。作製した分散液を用いて高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法により、PdとPtの濃度をそれぞれ測定した。

【0035】

[結果]

(SLRRによるPtシェル被覆量の調査)

SLRR(表面制御還元法)の回数により、Pd粒子表面をPtがどれだけ被覆されたか調べるために、作製したPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層を溶解し、ICP測定を行った。1SLRR(1回)と2SLRR(2回)でPdとPtの担持量を求めた。2SLRRのPt担持量は1.533ppmであり、1SLRRのPt担持量(0.797ppm)の2倍となっていた。また、2SLRRのPd担持量は4.061ppmで、1SLRRのPd担持量は4.250ppmであり、2SLRRでのPdとPtの原子濃度比Pt/Pdは0.206となった。一般的に、Pd粒子を用いたコアシェル触媒では、結晶面の違いによって被覆しやすさが異なり、1回のSLRRでは完全にPd表面がPtで覆われない。粒径5nmのPdに対して、Ptが1ML被覆した時のPt/Pdは0.12と報告されており、本実験においても1回目のSLRRではPtシェルの被覆が不十分であり、2回SLRRを行ったことでPdが完全にPtで被覆されたことがわかった。

30

40

【0036】

(電気化学測定によるコアシェル化の評価)

Pd粒子に対してPtシェルが被覆しているか調べるために、N₂雰囲気下でCV測定を行った。図2(A)はPd粒子触媒層についての測定結果であり、図2(B)はPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)についての測定結果である。図2(A)のPd粒子触媒層で見られた0.25V vs. RHE付近でのピークは、Pd特有の水素吸脱着に由来するものであるが、図2(B)のPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)ではそのピークがなくなり、0.05~0.3V vs. RHEの範囲におけ

50

る水素吸脱着のピークがPt由来の一般的な形状になったことがわかる。したがって、Pd粒子表面がPtで覆われ、コアシェル化されていると考えられる。

【0037】

(触媒層の断面観察によるコアシェル化の評価)

触媒層全体でコアシェル化ができていないか調べるために、Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)についての観察結果を図3に示す。図3(A)は触媒層の断面をFE-SEMによって観察したものであり、図3(B)(C)は元素マッピングを行ったものである。また、図4(A)の矢印の範囲でライン分析を行った結果を図4(B)に示す。図4(B)より、Ptの分布が触媒層の最下部まで存在していることがわかる。したがって、触媒層の表面だけでなく全体でコアシェル化ができていないと考えられる。

10

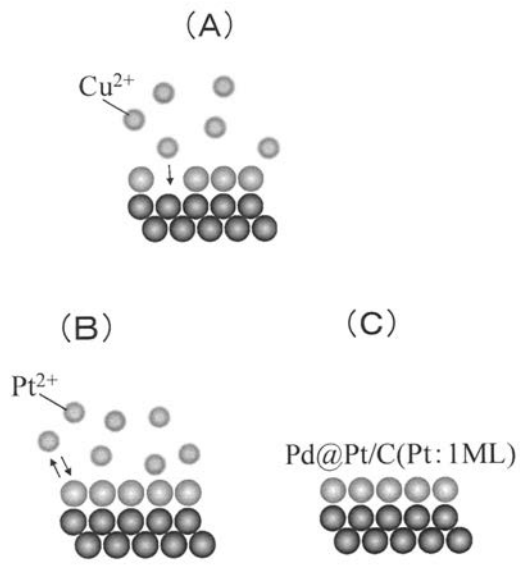
【0038】

(Pt粒子触媒層とPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層とをそれぞれ用いたMEAの発電性能の比較)

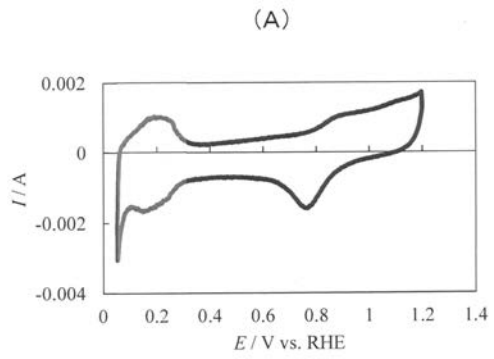
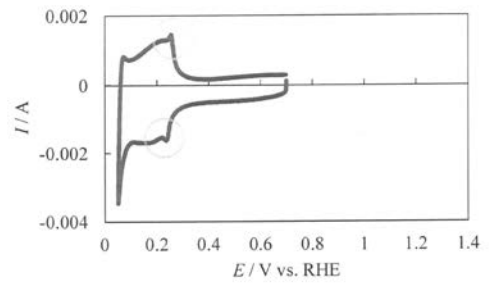
Pt粒子触媒層(TEC10E50E)を用いた従来のMEAと、Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)触媒層とを用いたMEAの発電性能を比較するために、I-V測定を行った。その結果を図5に示す。Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)触媒層を用いたMEAの方が最大電流密度が小さく、性能が低かった。Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)のPt担持量は、図3に示した別のPdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)触媒層のICP結果と同じ比率でPdにPtが担持されたと仮定して0.043mgと推定した。一方、Pt/Cを用いたMEAのPt担持量は0.3mg/cm²である。I-V測定の結果より読み取った端子間電圧900mVにおける電流密度とそれから求めた質量活性については、Pt粒子触媒層(TEC10E50E)では電流密度60.1mA/cm²、質量活性202A/gであり、Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)触媒層では電流密度14.5mA/cm²、質量活性337A/gであった。Pdコア粒子/Ptシェル構造型触媒層(2SLRR)の質量活性はTEC10E50Eの1.5倍となった。

20

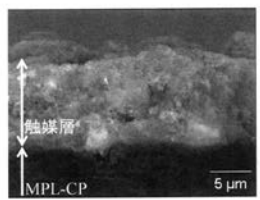
【 図 1 】



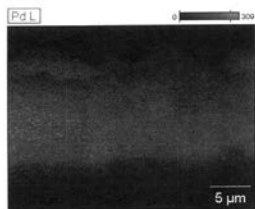
【 図 2 】



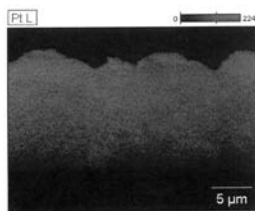
【 図 3 】



(A)

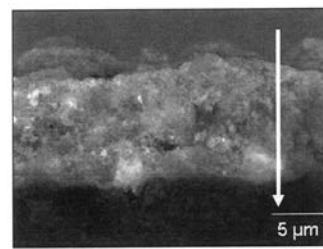


(B)

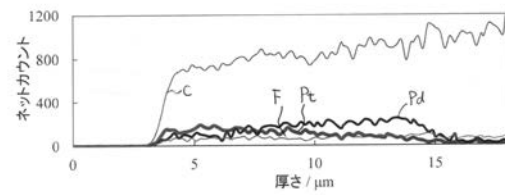


(C)

【 図 4 】

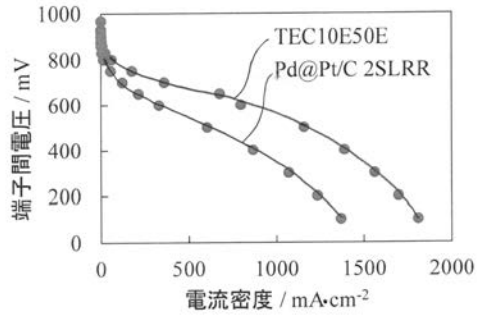


(A)



(B)

【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/92 (2006.01)	H 0 1 M 4/92	
	H 0 1 M 4/86	B

(72)発明者 滝本 大裕

長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 AA11 BA08A BA08B BB02A BB02B BC31C BC72A
BC72B BC75A BC75B CC32 DA05 EA07 EA11 EC27 EC28 FA02
FB21 FC04
5H018 AA06 BB05 BB06 BB08 BB12 BB13 BB17 DD06 DD10 EE03
EE05 EE18
5H126 BB06