

(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2018-101460
(P2018-101460A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)		HO 1 M 4/86	B	5HO18
HO 1 M 8/10 (2016.01)		HO 1 M 8/10		5HO26
HO 1 M 4/92 (2006.01)		HO 1 M 4/86	M	5H126
		HO 1 M 4/92		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-85654 (P2015-85654)	(71) 出願人	000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22) 出願日	平成27年4月20日 (2015.4.20)	(74) 代理人	100129632 弁理士 仲 晃一
		(72) 発明者	関 安宏 茨城県坂東市幸神平25-3 エヌ・イーケムキャット株式会社内
		(72) 発明者	樺 卓也 茨城県坂東市幸神平25-3 エヌ・イーケムキャット株式会社内
		(72) 発明者	五十嵐 寛 茨城県坂東市幸神平25-3 エヌ・イーケムキャット株式会社内

最終頁に続く

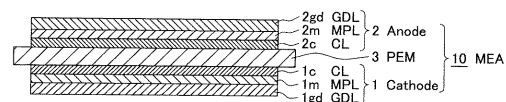
(54) 【発明の名称】 触媒層、ガス拡散電極、膜・触媒層接合体、膜・電極接合体、燃料電池スタック

(57) 【要約】

【課題】 コアシェル触媒を含む優れた性能を有する触媒層の提供

【解決手段】 固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層であって、導電性炭素材料を構成成分として含む担体及びこの担体上に担持されるコアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒と、高分子電解質と、を含んでいる。更にこの触媒層は、担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層であって、
 導電性炭素材料を構成成分として含む担体及び前記担体上に担持されるコアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒と、高分子電解質と、を含んでおり、
 前記担体の質量 C と前記高分子電解質の質量 N との質量比 N/C が 0.5 ~ 1.2 である、
 触媒層。

【請求項 2】

前記コアシェル触媒の粉末 X 線回折 (XRD) により測定される結晶子サイズの平均値が 3 ~ 16.0 nm である、
 請求項 1 に記載の触媒層。

【請求項 3】

前記コアシェル触媒の前記触媒粒子が、前記担体上に形成されるコア部と、前記コア部の表面の少なくとも一部を覆うように形成されるシェル部と、を有しており、
 前記コア部には Pd 単体が含まれており、前記シェル部には Pt 単体が含まれており、
 前記コアシェル触媒の Pt 担持率が 0.6 ~ 33.0 wt% であり、
 前記コアシェル触媒の Pd 担持率が 4.7 ~ 47.0 wt% であり、
 前記コアシェル触媒の Pt と Pd とを合わせた貴金属の担持率が 5.6 ~ 66.5 wt% である、
 請求項 1 又は 2 に記載の触媒層。

【請求項 4】

前記コアシェル触媒の前記コア部が Pd 単体からなり、前記シェル部が Pt 単体からなる、
 請求項 1 ~ 3 のうちのいずれか 1 項に記載の触媒層。

【請求項 5】

固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極であって、
 ガス拡散層と、
 前記ガス拡散層上に配置される触媒層と、
 を有しており、

前記触媒層が請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項に記載の触媒層である、
 ガス拡散電極。

【請求項 6】

固体高分子形燃料電池に備えられる膜・触媒層接合体 (CCM) であって、
 固体高分子電解質膜と、
 前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面上に配置される触媒層と、
 を有しており、
 前記触媒層が請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項に記載の触媒層である、
 膜・触媒層接合体 (CCM)。

【請求項 7】

固体高分子形燃料電池に備えられる膜・電極接合体 (MEA) であって、
 固体高分子電解質膜と、
 前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面上に配置されるガス拡散電極と、
 を有しており、
 前記ガス拡散電極が請求項 5 に記載のガス拡散電極である、
 膜・電極接合体 (MEA)。

【請求項 8】

請求項 7 記載の膜・電極接合体 (MEA) が含まれている、燃料電池スタック。

【請求項 9】

固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層を形成するための触媒層形成

10

20

30

40

50

用組成物であって、

導電性炭素材料を構成成分として含む担体及び前記担体上に担持されるコアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒と、高分子電解質と、を含んでおり、

前記担体の質量Cと前記高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5～1.2である、

触媒層形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層に関する。

また本発明は、上記触媒層が搭載された、ガス拡散電極、膜・触媒層接合体、膜・電極接合体、及び、燃料電池スタック、並びに、触媒層形成用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell：以下、必要に応じて「PEFC」という)は、燃料電池自動車、家庭用コジェネレーションシステムの電源としての研究開発が行われている。

【0003】

PEFCのガス拡散電極に使用される触媒には、白金(Pt)等の白金族元素の貴金属粒子からなる貴金属触媒が用いられている。

例えば、典型的な従来の触媒としては、導電性カーボン粉末上にPt微粒子を担持させた触媒粒子の粉体である「Pt担持カーボン触媒」(以下、必要に応じて「Pt/C触媒」という)が知られている。

例えば、Pt/C触媒としては、N.E.CHEM-CAT社製のPt担持率50wt%のPt/C触媒、商品名：「NE-F50」が知られている。

PEFCの製造コストの中でPt等の貴金属触媒が占めるコストの割合は大きく、PEFCの低コスト化、PEFCの普及に向けた課題になっている。

この課題を解決するために、PEFCの触媒層のPt削減化のための開発が進められている。例えば、非特許文献1にはこれまでの開発の概要が記載されている。

【0004】

これらの研究開発の中で、白金の使用量を低減するため、従来、非白金元素からなるコア部とPtからなるシェル部から形成されるコアシェル構造を有する触媒粒子(以下、必要に応じて「コアシェル触媒粒子」という)の粉体(以下、必要に応じて「コアシェル触媒」という)が検討されており、多数の報告がなされている。

例えば、特許文献1には、パラジウム(Pd)又はPd合金(コア部に相当)がPt原子の原子的薄層(シェル部に相当)によって被覆された構成を有する粒子複合材(コアシェル触媒粒子に相当)が開示されている。更に、この特許文献1には、実施例としてコア部がPd粒子で、シェル部がPtからなる層の構成を有するコアシェル触媒粒子が記載されている。

【0005】

なお、本件特許出願人は、上記文献公知発明が記載された刊行物として、以下の刊行物を提示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/31722号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

PEFCの普及に向けてコアシェル触媒を採用する場合、これを用いて製造される触媒層、並びに、当該触媒層を搭載した、ガス拡散電極(GDE)、膜・触媒層膜接合体(Catalyst Coated Membrane、以下、必要に応じて「CCM」という)、膜・電極接合体(Membrane Electrode Assembly、以下、必要に応じて「MEA」という)をコアシェル触媒に適した構成とすることが重要である。

しかしながら、コアシェル触媒を含む優れた性能を有する触媒層の構成については未だ改善の余地があった。

【0008】

本発明は、かかる技術的事項に鑑みてなされたものであって、コアシェル触媒を含む優れた性能を有する触媒層を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記触媒層を搭載した、ガス拡散電極、膜・触媒層膜接合体、膜・電極接合体、及び、燃料電池スタックを提供することを目的とする。

更に、本発明は、上述の本発明の電極用触媒をより容易に製造することのできるコアシェル触媒を含む触媒層形成用組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、コアシェル触媒と、高分子電解質とを含む構成の触媒層について検討した結果、これら2成分が特定の配合比で含まれる構成とすることが触媒活性の向上に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

より具体的には、本発明は、以下の技術的事項から構成される。

【0010】

すなわち、本発明は、

(N1) 固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層であって、

導電性炭素材料を構成成分として含む担体及び前記担体上に担持されるコアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒と、高分子電解質と、を含んでおり、

前記担体の質量Cと前記高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2である、触媒層を提供する。

質量比N/Cが0.5未満であると十分な触媒活性が得られなくなる。また、質量比N/Cが1.2を超えると十分な触媒活性が得られない。

【0011】

ここで、「コアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒」とは、担体上に形成される触媒粒子を有する構成を有する触媒(粉体)であって、かつ、この触媒粒子が、担体上に形成されるコア部と、このコア部の表面の少なくとも一部を覆うように形成されるシェル部と、を有する構成を有する触媒を示す。より詳しい構成については、図2~図5を用いて後述する。

なお、本発明の触媒層は、PEFCのアノードの触媒層として用いることができ、カソードの触媒層としても用いることができる。

【0012】

また、本発明の触媒層においては、(N2) コアシェル触媒の粉末X線回折(XRD)により測定される結晶子サイズの平均値が3~16.0nmであることが好ましい。

コアシェル触媒の触媒粒子の結晶子サイズの平均値が3nm未満であると、担体上にコア部となる粒子を形成することが極めて困難になり、ひいては担体上に触媒粒子を形成することが極めて困難になる。

また、コアシェル触媒の触媒粒子の結晶子サイズの平均値が16.0nmを超えると、担体上にコア部となる粒子を高分散状態で形成することが極めて困難になり、十分な触媒活性を得ることが極めて困難になる。

なお、本発明においては、触媒粒子のPtからなるシェル部がPt原子層で1層~2層となる場合、XRDによってPt(111)面のピークがみえないので、コア部のPd(111)面のピークから算出した平均値を触媒粒子の結晶子サイズの平均値としている。

【0013】

また、本発明の触媒層においては、

前記コアシェル触媒の前記触媒粒子が、前記担体上に形成されるコア部と、前記コア部の表面の少なくとも一部を覆うように形成されるシェル部と、を有しており、

前記コア部にはPd単体が含まれており、前記シェル部にはPt単体が含まれており、

前記コアシェル触媒のPt担持率が0.6~33.0wt%であり、

前記コアシェル触媒のPd担持率が4.7~47.0wt%であり、

前記コアシェル触媒のPtとPdとを合わせた貴金属の担持率が5.6~66.5Wt%であることが好ましい。

【0014】

Pt担持率の0.6wt%未満であると、十分な触媒活性が得られなくなる傾向が大きくなる。また、シェル部の平均厚さが過度に薄くなり、コア部の表面がシェル部により十分に被覆されずコア部の構成材料の溶出が発生しコアシェル構造の維持が困難になる傾向が大きくなる。

更に、Pt担持率が33.0wt%を超えると、担体上に、コアシェル構造を有する触媒粒子を高分散状態で形成することが極めて困難になる傾向が大きくなる。また、この場合、シェル部の平均厚さが過度に厚くなり、コア部のいわゆる下地効果(リガンド効果)を発揮することが困難となり、従来のPt/C触媒を超える触媒活性を得ることが困難となる傾向が大きくなる。

【0015】

また、Pd担持率が4.7wt%未満であると、担体上に形成されるコア部となる粒子が少なくなり、コア部上に形成されるシェル部も少なくなるため十分な触媒活性が得られなくなる傾向が大きくなる。

Pd担持率が47.0wt%を超えると、担体上に、コア部となる粒子を高分散状態で担持することが極めて困難になる。その結果、コアシェル構造を有する触媒粒子を高分散状態で形成することが極めて困難になる傾向が大きくなる。

【0016】

更に、触媒粒子のPtとPdとを合わせた貴金属の担持率が5.6Wt%未満であると、十分な触媒活性が得られなくなる傾向が大きくなる。

PtとPdとを合わせた貴金属の担持率が66.5Wt%を超えると、コアシェル構造を有する触媒粒子を高分散状態で形成することが極めて困難になる傾向が大きくなる。

なお、Pt担持率及びPd担持率は電極用触媒用いたICP発光分析により測定される値を採用する。

【0017】

また、本明細書において、電極用触媒の構成を説明する際に、必要に応じて、「担体上に担持される触媒粒子の構成(主な構成材料)/導電性を有する担体の構成(主な構成材料)」と表記する。より詳しくは、「シェル部の構成/コア部の構成/担体の構成」と表記する。

例えば、電極用触媒の構成が、「Ptからなるシェル部、Pdからなるコア部、導電性カーボンからなる担体」を有する構成の場合、「Pt/Pd/C」と表記する。

【0018】

更に、本発明の触媒層においては、優れた触媒活性をより確実に得る観点から、(N4)コアシェル触媒の前記コア部がPd単体からなり、前記シェル部がPt単体からなる、ことが好ましい。なお、この場合、触媒粒子が優れた触媒活性を発揮しうる範囲で、コア部にはPd酸化物が含まれていてもよく、シェル部にはPt酸化物が含まれていてもよい。

【0019】

さらに、本発明は、

(N5)固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極であって、ガス拡散層と、

10

20

30

40

50

前記ガス拡散層上に配置される触媒層と、
を有しており、

前記触媒層が上述の(N1)~(N4)のうちのいずれか1項に記載の触媒層である、
ガス拡散電極を提供する。

【0020】

本発明のガス拡散電極は、本発明の触媒層を含んで構成されている。そのため、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた触媒活性(分極特性)を有する構成とすることが容易となる。

なお、本発明のガス拡散電極は、アノードとして用いることができ、カソードとしても用いることができる。

【0021】

さらに、本発明は、
(N6)固体高分子形燃料電池に備えられる膜・触媒層接合体(CCM)であって、
固体高分子電解質膜と、
前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面上に配置される触媒層と、
を有しており、

前記触媒層が上述の(N1)~(N4)のうちのいずれか1項に記載の触媒層である、
膜・触媒層接合体(CCM)を提供する。

本発明の膜・触媒層接合体(CCM)は、本発明の触媒層をアノード用及び/又はカソード用として含んでいるため、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた触媒活性(電池特性)を有する構成とすることが容易となる。

【0022】

さらに、本発明は、
(N7)固体高分子形燃料電池に備えられる膜・電極接合体(MEA)であって、
固体高分子電解質膜と、
前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面上に配置されるガス拡散電極と、
を有しており、

前記ガス拡散電極が上述の(N5)に記載のガス拡散電極である、
膜・電極接合体(MEA)を提供する。

本発明の膜・電極接合体(MEA)は、本発明の触媒層及び本発明のガス拡散電極を含んでいるため、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた電池特性を有する構成とすることが容易となる。

【0023】

また、本発明は、
(N8)上述の(N7)に記載の膜・電極接合体(MEA)が含まれていることを特徴とする燃料電池スタックを提供する。

本発明の燃料電池スタックによれば、本発明の触媒層及び本発明の膜・電極接合体(MEA)を含んでいるため、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた電池特性を有する構成とすることが容易となる。

【0024】

更に、本発明は、
(N9)固体高分子形燃料電池に備えられるガス拡散電極の触媒層を形成するための触媒層形成用組成物であって、

導電性炭素材料を構成成分として含む担体及び前記担体上に担持されるコアシェル構造を有する触媒粒子を含むコアシェル触媒と、高分子電解質と、を含んでおり、

前記担体の質量Cと前記高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2である、
触媒層形成用組成物を提供する。

本発明のガス拡散電極形成用組成物は、コアシェル触媒の触媒粒子の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2となっている。そのため、本発明

10

20

30

40

50

のガス拡散電極形成用組成物によれば、上述の本発明の触媒層を容易かつ確実に製造することができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、コアシェル触媒を含む優れた性能を有する触媒層を提供することができる。

また、本発明によれば、かかる触媒層を含む、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた触媒活性を有するGDL、CCM、MEA、及び、燃料電池スタックが提供される。

更に、本発明によれば、本発明の触媒層を容易かつ確実に製造できる触媒層形成用組成物が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明のMEAの好適な一形態を示す模式断面図である。

【図2】図1に示したMEAのカソード触媒層及びアノード触媒層のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図3】図1に示したMEAのカソード触媒層及びアノード触媒層のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の別の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図4】図1に示したMEAのカソード触媒層及びアノード触媒層のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の更に別の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図5】図1に示したMEAのカソード触媒層及びアノード触媒層のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の更に別の好適な一形態を示す模式断面図である。

20

【図6】本発明のMEAの別の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図7】本発明のCCMの好適な一形態を示す模式断面図である。

【図8】本発明のCCMの別の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図9】本発明のGDEの好適な一形態を示す模式断面図である。

【図10】本発明のGDEの別の好適な一形態を示す模式断面図である。

【図11】本発明の燃料電池スタックの好適な一実施形態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

30

<膜・電極接合体(MEA)>

図1は、本発明のMEAの好適な一形態を示す模式断面図である。

図1に示すMEA10は、互いに対向した状態で配置された平板状の2つのガス拡散電極(カソード1及びアノード2)と、カソード1とアノード2との間に配置された高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane、以下、必要に応じて「PEM」という)3とを備えた構成を有している。

このMEA10の場合、カソード1及びアノード2のうちのすくなくとも一方に後述するコアシェル触媒が含有された構成を有している。

MEA10は、カソード1、アノード2、及び、PEM3を図1に示すように積層させた後、圧着することにより製造することができる。

40

【0028】

<ガス拡散電極(GDE)>

ガス拡散電極であるカソード1は、ガス拡散層1gdと、ガス拡散層1gdのPEM3側の面に形成された触媒層1cと、を備えた構成を有している。更に、カソード1はガス拡散層1gdと触媒層1cとの間に配置された撥水層(Micro Porous Layer、以下、必要に応じて「MPL」という)1mを有している。

ガス拡散電極であるアノード2もカソード1と同様に、ガス拡散層2gdと、ガス拡散層2gdのPEM3側の面に形成された触媒層2cと、ガス拡散層2gdと触媒層2cとの間に配置されたMPL2mを備えた構成を有している。

【0029】

50

(触媒層 (CL))

カソード 1 において、触媒層 1 c は、ガス拡散層 1 g d から送られる空気 (酸素ガス) と、アノード 2 から PEM 3 中を移動してくる水素イオンとから水が生成する反応が進行する層である。

また、アノード 2 において、触媒層 2 c は、ガス拡散層 2 g d から送られる水素ガスから水素イオンと電子を生成する反応が進行する層である。

カソード 1 の触媒層 1 c 及びアノード 2 の触媒層 2 c のうちの少なくとも一方にはコアシェル触媒が含まれている。

【0030】

(コアシェル触媒)

以下、図 2 ~ 図 5 を用いて、コアシェル触媒について説明する。

図 2 は、図 1 に示した MEA 10 のカソード触媒層 1 c 及びアノード触媒層 2 c のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の好適な一形態 20 を示す模式断面図である。

図 2 に示すように、コアシェル触媒 20 は、担体 22 と、担体 22 上に担持された、いわゆる「コアシェル構造」を有する触媒粒子 23 とを含んでいる。

更に、触媒粒子 23 は、コア部 24 と、コア部 24 の表面の少なくとも一部を被覆するように形成されたシェル部 26 とを有している。

すなわち、電極用触媒 1 は、担体 22 に担持された触媒粒子 23 を有しており、この触媒粒子 23 は、コア部 24 を核 (コア) とし、シェル部 5 がシェルとなってコア部 24 の表面の少なくとも一部を被覆している構造 (コアシェル構造) を有している。

【0031】

また、コア部の構成元素 (化学組成) と、シェル部の構成元素 (化学組成) は異なる構成となっている。

コアシェル触媒 20 の構成は、触媒粒子 23 のコア部 24 の表面の少なくとも一部の上にシェル部 26 が形成されていればよく、特に限定されるものではない。

例えば、優れた触媒活性と耐久性とをより確実に得る観点からは、図 2 に示すように、コアシェル触媒 20 は、シェル部 26 によってコア部 24 の表面の略全域が被覆された状態であることが好ましい。

【0032】

図 3 は、図 1 に示した MEA 10 のカソード触媒層 1 c 及びアノード触媒層 2 c のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の別の好適な一形態 20 A を示す模式断面図である。

図 3 に示したコアシェル触媒 20 A は、コア部 24 と、コア部 24 の表面の一部を被覆するシェル部 26 とから構成される触媒粒子 23 a とを有している。

このように、本発明の効果をえられる範囲において、コアシェル触媒 20 A は、シェル部 26 によってコア部 23 の表面の一部が被覆され、コア部 23 の表面の一部 (コア部露出面 24 s) が露出した状態であってもよい。

すなわち、本発明の効果をえられる範囲において、コアシェル触媒 20 A は、コア部 24 の表面の少なくとも一部にシェル部 24 が形成されていればよい。

【0033】

図 4 は、図 1 に示した MEA 10 のカソード触媒層 1 c 及びアノード触媒層 2 c のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の更に別の好適な一形態 20 B を示す模式断面図である。

図 4 に示したコアシェル触媒 20 B は、コア部 24 と、コア部 24 の表面の略全域を被覆するシェル部 26 b とを有する触媒粒子 23 b と、を有している。

更に、シェル部 26 b は、コア部 24 の表面の略全域を被覆する第 1 シェル部 25 と、第 1 シェル部 25 の外表面の略全域を被覆する第 2 シェル部 27 とを有する構成を有する。

なお、コア部 24 の構成元素 (化学組成) と、第 1 シェル部 25 の構成元素 (化学組成) と、第 2 シェル部 27 の構成元素 (化学組成) とは、それぞれ異なる構成となっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

また、コアシェル触媒 2 0 B におけるシェル部 2 6 b は、第 1 シェル部 2 5、第 2 シェル部 2 7 に加えて、さらに別のシェル部が第 2 シェル部 2 7 の内側に配置された構成を有していてもよい。

本発明の効果をより確実に得る観点からは、図 4 に示すように、コアシェル触媒 2 0 B は、シェル部 2 6 b によってコア部 2 4 の表面の略全域が被覆された状態であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

図 5 は、図 1 に示した M E A 1 0 のカソード触媒層及びアノード触媒層のうちの少なくとも一方に含まれるコアシェル触媒の更に別の好適な一形態 2 0 C を示す模式断面図である。

図 5 に示したコアシェル触媒 2 0 C は、コア部 2 4 と、コア部 2 4 の表面の一部を被覆するシェル部 2 6 c を有する触媒粒子 2 3 c を有している。

更に、図 5 に示したシェル部 2 6 c は、第 1 シェル部 2 5 と、第 2 シェル部 2 7 とを備えた二層構造を有している。

図 5 に示した触媒粒子 2 3 c を構成するシェル部 2 6 c においては、第 2 シェル部 2 7 よって被覆されていない第 1 シェル部 2 5 が存在する。第 2 シェル部 2 7 よって被覆されていない第 1 シェル部 2 5 の外表面の一部が第 1 シェル部露出面 2 5 s となる。

ここで、触媒粒子 2 3 c のシェル部 2 6 c について、第 1 シェル部 2 5 の略全域が第 2 シェル部 2 7 によって被覆された状態であることが好ましい。ただし、本発明の効果を得られる範囲において、シェル部 2 6 c の第 1 シェル部 2 5 の表面が部分的に露出した状態（例えば、図 5 に示された第 1 シェル部 2 5 の表面の一部 2 5 s が露出した状態）であってもよい。

【 0 0 3 6 】

また、本発明の効果を得られる範囲において、コアシェル触媒は、担体上に、「シェル部によってコア部の表面の略全域が被覆された状態のコア部及びシェル部の複合体」と、「シェル部によってコア部の表面の一部が被覆された状態のコア部及びシェル部の複合体」とが混在した状態であってもよい。

例えば、図 4 及び図 5 に示したコアシェル触媒 2 0 B 及び 2 0 C が混在した状態であってもよい。更に、本発明のコアシェル触媒は、本発明の効果を得られる範囲において、図 2 ~ 図 5 に示したコアシェル触媒 2 0、2 0 A、2 0 B、及び、2 0 C のうちの少なくとも 2 種が混在した状態であってもよい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の効果を得られる範囲において、図 2 ~ 図 5 に示したコアシェル触媒 2 0、2 0 A、2 0 B、及び、2 0 C には、担体 2 2 上に、図 2 ~ 図 5 に示した触媒粒子 2 3、2 3 a、2 3 b、2 3 c のうちの少なくとも 1 種に加えて、「コア部がシェル部によって被覆されていないコア部のみからなる粒子」が担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

更に、本発明の効果を得られる範囲において、図 2 ~ 図 5 に示したコアシェル触媒 2 0、2 0 A、2 0 B、及び、2 0 C には、担体 2 2 上に、図 2 ~ 図 5 に示した触媒粒子 2 3、2 3 a、2 3 b、2 3 c のうちの少なくとも 1 種に加えて、「シェル部の構成元素のみからなる粒子」がコア部に接触しない状態で担体に担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

【 0 0 3 8 】

また、本発明の効果を得られる範囲において、図 2 ~ 図 5 に示したコアシェル触媒 2 0、2 0 A、2 0 B、及び、2 0 C には、担体 2 2 上に、図 2 ~ 図 5 に示した触媒粒子 2 3、2 3 a、2 3 b、2 3 c のうちの少なくとも 1 種に加えて、「シェル部に被覆されていないコア部のみの粒子」と、「シェル部の構成元素のみからなる粒子」とが、それぞれ独立に担体 2 2 に担持された状態が含まれていてもよい（図示せず）。

また、図 2 ~ 図 5 に示したコアシェル触媒 2 0、2 0 A、2 0 B、及び、2 0 C は、本

発明の効果をより確実に得る観点から以下の条件を満たしていることが好ましい。

すなわち、先に述べたように、図2～図5に示したコアシェル触媒20、20A、20B、及び、20Cは、粉末X線回折(XRD)により測定される結晶子サイズの平均値が好ましくは3～16.0nmとされている。

【0039】

図2及び図3に示したコアシェル触媒20及び20Aにおいて、コア部24はPd単体が含まれていることが好ましい。また、本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、コア部4は、Pd単体を主成分(50wt%以上)として構成されていることが好ましく、Pd単体から構成されていることがより好ましい。

図2及び図3に示したコアシェル触媒20及び20Aにおいて、シェル部26及び26aはPt単体が含まれていることが好ましい。また、本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、シェル部26及び26aは、Pt単体を主成分(50wt%以上)として構成されていることが好ましく、Pt単体から構成されていることがより好ましい。

10

【0040】

図4及び図5に示したコアシェル触媒20B及び20Cにおいて、第1シェル部25はPd単体が含まれていることが好ましい。また、本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、第1シェル部25は、Pd単体を主成分(50wt%以上)として構成されていることが好ましく、Pd単体から構成されていることがより好ましい。

図4及び図5に示したコアシェル触媒20B及び20Cにおいて、第2シェル部27はPt単体が含まれていることが好ましい。また、本発明の効果をより確実に得る観点、製造容易性などの観点から、第2シェル部27は、Pt単体を主成分(50wt%以上)として構成されていることが好ましく、Pt単体から構成されていることがより好ましい。

20

【0041】

また、先に述べたように、図2～図5に示したコアシェル触媒20、20A、20B、及び、20Cは、Pt担持率が好ましくは0.6～33.0wt%とされており、Pd担持率が好ましくは4.7～47.0wt%とされている。

更に、先に述べたように、図2～図5に示したコアシェル触媒20、20A、20B、及び、20Cは、PtとPdとを合わせた貴金属の担持率が好ましくは5.6～66.5wt%とされている。

30

図2～図5に示したコアシェル触媒20、20A、20B、及び、20Cの図2～図5に示した触媒粒子23、23a、23b、23cは、優れた触媒活性を発揮するため、各々の最も外側にあるシェル部26、26a、第2シェル部27の厚さはコア部24のいわゆる下地効果(リガンド効果)を発揮できる水準の十分に薄い厚さを有している。

【0042】

すなわち、図2～図5に示したコアシェル触媒20、20A、20B、及び、20Cのシェル部(シェル部26、26a、第2シェル部27)の平均厚さは、0.2～1.0nmであり、好ましくは0.2～0.9nm、より好ましくは0.2～0.7nm、更に好ましくは0.2～0.5nmである。

例えば、シェル部(シェル部26、26a、第2シェル部27)がPtからなる層の場合、上記の平均厚さの範囲であればPt原子層で4層以下の厚さ、好ましくは3層以下、より好ましくは2層以下の厚さとできる。その理由は、Ptの金属結合半径は0.139nmであため、Pt原子1層の平均厚さは0.21nm～0.23nm程度となるからである。または、Pt単体の格子定数(K)を $K=0.39231\text{nm}$ とした場合、白金の面間隔(d_{111})は $0.2265\text{nm}(=K/\sqrt{3})$ となるからである。

40

【0043】

シェル部(シェル部26、26a、第2シェル部27)の平均厚さが0.2nm未満となると、コア部24の表面がシェル部(シェル部26、26a、第2シェル部27)により十分に被覆されずコア部24の構成材料の溶出が発生しコアシェル構造の維持が困難になる。そのため、コアシェル触媒としての十分な触媒活性が得られなくなる傾向が大きくな

50

る。また、耐久性、信頼性も不十分となる傾向が大きくなる。

また、シェル部（シェル部 26、26a、第2シェル部 27）の平均厚さが 1.0 nm を超えると、PEFC の低コスト化（低白金化）に寄与できなくなる傾向が大きくなる。また、この場合、コア部 24 のいわゆる下地効果（リガンド効果）を発揮することが困難となる傾向が大きくなり、従来の Pt / C 触媒を超える触媒活性を得ることが困難となる傾向が大きくなる。

【0044】

更に、シェル部（シェル部 26、26a、第2シェル部 27）の平均厚さは、例えば、触媒粒子の平均粒子径とコア部の平均粒子径とをそれぞれ SEM 像（Scanning Electron Microscopy image）又は TEM 像（Transmission Electron Microscopy image）を評価することにより求めることができる。すなわち、触媒粒子（23、23a、23b、23c）の平均粒子径とコア部 24 の平均粒子径との差により求めることができる。

また、シェル部（シェル部 26、26a、第2シェル部 27）の平均厚さは、例えば、触媒粒子の粒径方向に TEM - EDX（Transmission Electron Microscopy Energy Dispersive X ray Spectroscopy：透過型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析法）、又は、TEM - EDX（Transmission Electron Microscopy Energy Dispersive X ray Spectroscopy：透過型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析法）によるライン分析によって、触媒粒子（23、23a、23b、23c）の平均粒子径とコア部 24 の平均粒子径を求めることにより得ることもできる。

【0045】

担体 22 は、コア部 24 とシェル部 26（又はシェル部 26a、26b、26c）とからなる複合体を担持することができ、かつ表面積が比較的大きいものであれば特に制限されない。

さらに、担体 22 は、コアシェル触媒 20（又は、20A、20B、及び、20C）を含んだガス拡散電極形成用組成物中で良好な分散性を有し、優れた導電性を有するものであることが好ましい。

【0046】

担体 22 は、グラッシーカーボン（GC）、ファインカーボン、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭、活性炭の粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素系材料や酸化物等のガラス系あるいはセラミックス系材料などから適宜採択することができる。

これらの中で、コア部 24 との吸着性及び担体 22 が有する BET 比表面積の観点から、炭素系材料が好ましい。

更に、炭素系材料としては、導電性カーボンが好ましく、特に、導電性カーボンとしては、導電性カーボンブラックが好ましい。

導電性カーボンブラックとしては、商品名「ケッチェンブラック EC300」、「ケッチェンブラック EC600」、「カーボン EPC」等（ライオン化学株式会社製）を例示することができる。

【0047】

コアシェル触媒 20、20A、20B、及び、20C の製造方法としては、特に限定されず公知の方法で製造することができる。例えば、Pd 単体を含むコア粒子が導電性炭素材料を構成成分として含む担体上に担持された Pd / C 粒子（粉体）を形成する「コア部形成工程」と、コア部形成工程を経て得られる前記 Pd / C 粒子（粉体）の前記コア粒子の表面の少なくとも一部を覆うように、Pt 単体を含むシェル部を形成する「シェル部形成工程」とを含む構成を有する製造方法が挙げられる。

コアシェル触媒 20 及び 20A は、触媒粒子 23、23a を構成する、コア部 24、シェル部 26、26a を担体 22 に順次担持させることより製造することができる。

例えば、担体 22 に触媒成分を含有する溶液を接触させ、担体 2 に触媒成分を含浸させる含浸法、触媒成分を含有する溶液に還元剤を投入して行う液相還元法、アンダーポテンシャル析出（UPD）法等の電気化学的析出法、化学還元法、吸着水素による還元析出法

10

20

30

40

50

、合金触媒の表面浸出法、置換めつき法、スパッタリング法、真空蒸着法等を採用した製造方法を例示することができる。

【 0 0 4 8 】

触媒層 1 c、触媒層 2 c に含有される高分子電解質は、水素イオン伝導性を有していれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。例えば、高分子電解質は、公知のスルホン酸基、カルボン酸基を有するパーフルオロカーボン樹脂を例示することができる。容易に入手可能な水素イオン伝導性を有する高分子電解質としては、ナフィオン（登録商標、デュボン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）を好ましく例示することができる。

そして、図 1 に示したカソード 1 の触媒層 1 c 及びアノード 2 の触媒層 2 c のうちの少なくとも一方は、担体 2 2 の質量 C と高分子電解質の質量 N との質量比 N / C が $0.5 \sim 1.2$ とされており、より好ましくは質量比 N / C が $0.7 \sim 1.0$ とされている。

【 0 0 4 9 】

（ガス拡散層（GDL））

図 1 に示すカソード 1 に備えられるガス拡散層 1 g d は、触媒層 1 c へ酸化剤ガス（例えば、酸素ガス、空気）を供給するために設けられている層である。また、ガス拡散層 1 g d は、触媒層 1 c を支持する役割を有している。

また、アノード 2 に備えられるガス拡散層 2 g d は、触媒層 2 c へ還元剤ガス（例えば、水素ガス）を供給するために設けられている層である。また、ガス拡散層 2 g d は、触媒層 2 c を支持する役割を有している。

【 0 0 5 0 】

図 1 に示すガス拡散層（1 c、2 c）は、水素ガス又は空気（酸素ガス）を良好に通過させて触媒層に到達させる機能・構造を有している。このため、ガス拡散層は撥水性を有していることが好ましい。例えば、ガス拡散層は、ポリエチレンテレフタレート（PTFE）等の撥水成分を有している。

【 0 0 5 1 】

ガス拡散層（1 c、2 c）に用いることができる部材は、特に制限されるものではなく、公知の部材を使用することができる。例えば、カーボンペーパー、カーボンペーパーを主原料とし、その任意成分としてカーボン粉末、イオン交換水、バインダーとしてポリエチレンテレフタレートディスパーションからなる副原料をカーボンペーパーに塗布したものが好ましく挙げられる。

【 0 0 5 2 】

（撥水層（MPL））

図 1 に示すように、カソード 1 には、ガス拡散層 1 g d と触媒層 1 c との間に撥水層（MPL）1 m が配置されている。撥水層 1 m は電子電導性、撥水性、ガス拡散性を有し、触媒層 1 g d への酸化剤ガスの拡散と触媒層 1 g d で発生する反応生成水の排出とを促進するために設けられているものである。撥水層 1 m の構成は特に限定されず公知の構成を採用することができる。

【 0 0 5 3 】

（高分子電解質膜（PEM））

図 1 に示す高分子電解質膜（PEM）3 は、水素イオン伝導性を有していれば特に限定されず、従来から P E F C に使用されている公知のものを採用することができる。例えば、先に述べた触媒層 1 c、触媒層 2 c に含有される高分子電解質として例示されたものを構成成分として含む膜であってもよい。

【 0 0 5 4 】

< M E A の変形態様 >

以上、本発明の M E A（及び、本発明の触媒層、本発明のガス拡散電極）の好適な実施形態について説明したが、本発明の M E A は図 1 に示した M E A 1 0 の構成に限定されない。

例えば、本発明の M E A は、図 6 に示す M E A 1 1 の構成を有していてもよい。

図6は本発明のMEAの別の好適な一形態を示す模式断面図である。図6に示したMEA11は高分子電解質膜(PEM)3の片面のみに、図1に示したMEA10におけるカソード1と同様の構成を有するガス拡散電極(GDE)1Aを配置した構成を有する。ただし、ガス拡散電極(GDE)1Aの触媒層1cは本発明の触媒層の構成を有している。すなわち、GDE1Aの触媒層1cはコアシェル触媒の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2、より好ましくは0.7~1.0とされている。

【0055】

<膜・電極接合体(CCM)>

次に、本発明の膜・電極接合体(CCM)の好適な実施形態について説明する。

図7は本発明のCCMの好適な一形態を示す模式断面図である。図7に示すCCM12は、カソード触媒層1cと、アノード触媒層2cとの間に高分子電解質膜(PEM)3が配置された構成を有している。そして、カソード触媒層1c及びアノード触媒層2cのうちの少なくとも一方は、本発明の触媒層の構成を有する。すなわち、カソード触媒層1c及びアノード触媒層2cのうちの少なくとも一方は、コアシェル触媒の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2、より好ましくは0.7~1.0とされている。

10

【0056】

<膜・電極接合体(CCM)の変形態様>

以上、本発明のCCMの好適な実施形態について説明したが、本発明のCCMは図7に示したCCM12の構成に限定されない。

20

例えば、本発明のCCMは、図8に示すCCM13の構成を有していてもよい。

図8は本発明のCCMの別の好適な一形態を示す模式断面図である。図8に示したCCM13は高分子電解質膜(PEM)3の片面のみに、図7に示したCCM12におけるカソード1と同様の構成を有する触媒層1cを配置した構成を有する。ただし、ガス拡散電極(GDE)1Aの触媒層1cは本発明の触媒層の構成を有している。すなわち、CCM13の触媒層1cはコアシェル触媒の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2、より好ましくは0.7~1.0とされている。

【0057】

<ガス拡散電極(GDE)>

次に、本発明のガス拡散電極(GDE)の好適な実施形態について説明する。

30

図9は、本発明のGDEの好適な一形態を示す模式断面図である。図9に示すガス拡散電極(GDE)1Bは、図1に示したMEA10に搭載されたカソード1と同様の構成を有する。ただし、ガス拡散電極(GDE)1Bの触媒層1cは本発明の触媒層の構成を有している。すなわち、ガス拡散電極(GDE)1Bの触媒層1cはコアシェル触媒の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2、より好ましくは0.7~1.0とされている。

【0058】

<ガス拡散電極(GDE)の変形態様>

以上、本発明のGDEの好適な実施形態について説明したが、本発明のGDEは図9に示したGDE1Bの構成に限定されない。

40

例えば、本発明のGDEは、図10に示すGDE1Cの構成を有していてもよい。

図10は本発明のGDEの別の好適な一形態を示す模式断面図である。図10に示したGDE1Cは、図9に示したGDE1Bと比較して触媒層1cとガス拡散層1gdとの間に撥水層(MPL)が配置されていない構成となってくる。

【0059】

<触媒層形成用組成物>

次に、本発明の触媒層形成用組成物の好適な実施形態について説明する。

本実施形態の触媒層形成用組成物は、コアシェル触媒と、高分子電解質と、主成分を含んでおり、コアシェル触媒の担体の質量Cと高分子電解質の質量Nとの質量比N/Cが0.5~1.2、より好ましくは0.7~1.0とされている。

50

ここで、高分子電解質を含む液の組成は特に限定されない。例えば、高分子電解質を含む液には、先に述べた水素イオン伝導性を有する高分子電解質と水とアルコールとが含有されていてもよい。

【0060】

触媒層形成用組成物に含まれるコアシェル触媒、高分子電解質、その他の成分（水、アルコールなど）の組成比は、得られる触媒層内におけるコアシェル触媒の分散状態が良好となり、当該触媒層を含むMEAの発電性能を向上させることができるように適宜設定される。

触媒層形成用組成物は、コアシェル触媒、高分子電解質を含む液を混合し、攪拌することにより調製することができる。塗工性を調整する観点からグリセリンなどの多価アルコール及び/又は水を含有させてもよい。コアシェル触媒、高分子電解質を含む液を混合する場合、ボールミル、超音波分散機等の粉碎混合機を使用してもよい。

図1に示したカソード1の触媒層1c及びアノード2の触媒層2cのうちの少なくとも一方は、本発明の触媒層形成用組成物の好適な実施形態を用いて形成することができる。

【0061】

（ガス拡散電極の製造方法）

次に、本発明のガス拡散電極の製造方法の一例について説明する。ガス拡散電極は本発明の触媒層を含むように形成されていればよく、その製造方法は公知の方法を採用することができる。本発明の触媒層形成用組成物を用いればより確実に製造することができる。

例えば、触媒層形成用組成物をガス拡散層（又はガス拡散層上に撥水層を形成した積層体の当該撥水層）上に塗布し、乾燥させることにより製造してもよい。

【0062】

<燃料電池スタック>

図11は本発明の燃料電池スタックの好適な一実施形態を示す模式図である。

図11に示された燃料電池スタック30は、図1に示したMEA10を一単位セルとし、この一単位セルを複数積み重ねた構成を有している。また、燃料電池スタック30は、セパレータ4とセパレータ5との間にMEA10が配置された構成を有している。セパレータ4とセパレータ5とはそれぞれガス流路が形成されている。

【実施例】

【0063】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0064】

（I）MEAのカソードの触媒層に使用する電極触媒の準備

（1）実施例1～4、比較例1～2のMEAのカソードに使用するコアシェル触媒の製造
[Pd/C上にPtからなるシェル部を形成した「Pt/Pd/C」粉末]

下記の「Pd/C」粉末の粒子のPd上にPtからなるシェル部が形成された「Pt/Pd/C」粉末{Pt担持率24.3wt%（ICP分析結果）、商品名「NE-F10224-BC」、N.E.CHEMCAT社製}をコアシェル触媒（以下、「コアシェル触媒A」という）として用意した。

このPt/Pd/C粉末は、下記のPd/C粉末を用い、一般的なCu-UPD法により、Pd/CのPdからなるコア粒子の表面にCuからなる被膜を形成し、その後、塩化白金酸カリウムを用いて、CuとPtとのガルバニ置換反応進行させることにより調製した。

[コア粒子担持カーボン「Pd/C」粉末]

Pdからなるコア粒子がカーボンブラック粉末上に担持されたPd/C粉末{Pd担持率30wt%、商品名「NE-F00230-C」、N.E.CHEMCAT社製}を用意した。

このPd/C粉末は、市販のカーボンブラック粉末（比表面積750～800m²/g）と、テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウムと、水との混合液を調製し、これに

10

20

30

40

50

還元剤を添加して得られる液中でパラジウムイオンを還元処理することにより調製したものである。

【 0 0 6 5 】

< 担持率の測定 (I C P 分析) >

このコアシェル触媒 A について、P t 担持率 (w t %) と、P d 担持率 (w t %) を以下の方法で測定した。

コアシェル触媒 A を王水に浸し、金属を溶解させた。次に、王水から不溶成分のカーボンを除去した。次に、カーボンを除いた王水を I C P 分析した。

I C P 分析の結果、このコアシェル触媒については、P t 担持率が 2 4 . 3 (w t %) と、P d 担持率が 2 1 . 1 w t % であった。

10

【 0 0 6 6 】

< 結晶子サイズの平均値の測定 (X R D 分析) >

このコアシェル触媒 A について、粉末 X 線回折 (X R D) により測定される結晶子サイズの平均値 (コア部の P d (1 1 1) 面のピークから算出した平均値) を測定した。その結果、このコアシェル触媒 A の結晶子サイズの平均値は、4 . 9 n m であった。

【 0 0 6 7 】

< 電極用触媒の表面観察・構造観察 >

このコアシェル触媒 A について、S T E M - H A A D F 像、E D S e l e m e n t a l m a p p i n g 像を確認した。その結果、P d からなるコア部の粒子の表面の少なくとも一部に、P t からなるシェル部の層が形成されたコアシェル構造を有する触媒粒子が導電性カーボン担体に担持されている構成を有していることが確認できた。

20

【 0 0 6 8 】

(2) 比較例 3 の M E A のカソードに使用する P t / C 触媒の準備

P t / C 触媒として、N . E . C H E M C A T 社製の P t 担持率 5 0 w t % の P t / C 触媒 (商品名 : 「 N E - F 5 0 」) を用意した。この触媒は、上述のコアシェル触媒と同一の担体を原料とするものである。

この P t / C 触媒について、上述のコアシェル触媒と X R D 分析を実施した。その結果、結晶子サイズをの平均値は、3 . 1 n m であった。

【 0 0 6 9 】

(3) 比較例 4 ~ 5 の M E A のカソードに使用する P t / C 触媒の準備

30

P t / C 触媒として、N . E . C H E M C A T 社製の P t 担持率 5 0 w t % の P t / C 触媒 (商品名 : 「 S A 5 0 B K 」) を用意した。

この P t / C 触媒について、上述のコアシェル触媒と X R D 分析を実施した。その結果、結晶子サイズをの平均値は、2 . 6 n m であった。

【 0 0 7 0 】

(I I) 実施例 1 ~ 4 、 比較例 1 ~ 5 の M E A のアノードに使用する P / C 触媒の準備

P t / C 触媒として、N . E . C H E M C A T 社製の P t 担持率 5 0 w t % の P t / C 触媒 (商品名 : 「 S A 5 0 B K 」) を用意した。

この P t / C 触媒について、上述のコアシェル触媒と X R D 分析を実施した。その結果、結晶子サイズをの平均値は、2 . 6 n m であった。

40

【 0 0 7 1 】

< 実施例 1 >

以下の手順で、図 1 に示した M E A 1 0 と同様の構成を有する M E A を作成した。

(1) カソードの作成

カソードの G D L

G D L として、カーボンペーパー (東レ株式会社製 商品名 「 T G P - H - 6 0 」) を準備した。

カソードの M P L 形成用インク

テフロン (登録商標) 製ボールを入れたテフロン (登録商標) 製のボールミル容器に、カーボン粉末 (電気化学工業株式会社製 商品名 「 デンカブラック 」) 1 . 5 g と、イオ

50

ン交換水 1.1 g と、界面活性剤（ダウ・ケミカル社製 商品名「トライトン」（35 wt % 水溶液））6.0 g とを入れて混合した。

次に、ボールミル容器に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ディスパージョン（三井・デュボン フロロケミカル社製 商品名「31-JR」）1.75 g を入れて混合した。これにより、カソードのMPL形成用インクを作成した。

カソードのMPL

GDLの片面にカソードのMPL形成用インクをバーコーダーを使用して塗布し塗工膜を形成した。その後、塗工膜を乾燥器中で十分に乾燥させ、更に加熱圧着処理を行い、GDL上にMPLが形成された積層体を作成した。

カソードの触媒層形成用インク

テフロン（登録商標）製ボールを入れたテフロン（登録商標）製のボールミル容器に、上述のコアシエル触媒Aと、イオン交換水と、10 wt % ナフィオン水分散液（デュボン社製 商品名「DE1021CS」）と、グリセリンと、を入れて混合し、カソードの触媒層形成用インクを作成した。なお、このインクについて、N/C = 0.5 とした。また、コアシエル触媒A中のカーボン：イオン交換水：グリセリン = 1 : 10 : 0.8（質量比）とした。

カソードの触媒層（CL）

上述のGDL上にMPLにMPLが形成された積層体のMPLの表面に上述のカソードの触媒層形成用インクをバーコート法にて塗布し、塗布膜を形成した。この塗布膜を室温にて30分乾燥させた後、60℃にて1.0時間乾燥することにより、触媒層とした。このようにして、ガス拡散電極であるカソードを作成した。なお、カソードの触媒層のPt担持量は表1に示す数値となるようにした。

【0072】

(2) アノードの作成

アノードのGDL

GDLとして、カソードと同一のカーボンペーパーを用意した。

アノードのMPL形成用インク

テフロン（登録商標）製ボールを入れたテフロン（登録商標）製のボールミル容器に、カーボン粉末（電気化学工業株式会社製 商品名「デンカブラック」）1.5 g と、イオン交換水 1.0 g と、界面活性剤（ダウ・ケミカル社製 商品名「トライトン」（35 wt % 水溶液））6.0 g とを入れて混合した。

次に、ボールミル容器に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ディスパージョン（三井・デュボン フロロケミカル社製 商品名「31-JR」）2.5 g を入れて混合した。これにより、アノード用のMPL形成用インクを作成した。

アノードのMPL

GDLの片面にアノードのMPL形成用インクをバーコーダーを使用して塗布し塗工膜を形成した。その後、塗工膜を乾燥器中で十分に乾燥させ、更に加熱圧着処理を行い、GDL上にMPLが形成された積層体を作成した。

アノードの触媒層形成用インク

テフロン（登録商標）製ボールを入れたテフロン（登録商標）製のボールミル容器に、SA50BK（Pt担持率50 wt %）と、イオン交換水と、5 wt % ナフィオンアルコール分散液（SIGMA-ALDRICH社製 商品名「Nafion 5 wt.% dispersion」、製品番号「274704」）と、グリセリンと、を入れて混合しアノードの触媒層形成用インクを作成した。なお、このインクについて、N/C = 1.2 とした。また、SA50BK中のカーボン：イオン交換水：グリセリン = 1 : 6 : 4（質量比）とした。

アノードの触媒層（CL）

上述のGDL上にMPLにMPLが形成された積層体のMPLの表面に上述のアノードの触媒層形成用インクをバーコート法にて塗布し、塗布膜を形成した。この塗布膜を室温にて30分乾燥させた後、60℃にて1.0時間乾燥することにより、触媒層とした。こ

10

20

30

40

50

のようにして、ガス拡散電極であるアノードを作成した。なお、アノードの触媒層のPt担持量は 0.3 mg/cm^2 とした。

【0073】

(3) MEAの作成

高分子電解質膜(デュポン社製 商品名「ナフィオンNR212」)を準備した。カソードとアノードとの間にこの高分子電解質膜を配置した積層体を作成し、ホットプレス機により加熱圧着させ、MEAを作成した。なお、加熱圧着の条件は、 140°C 、5KNにて5分間、さらに 140°C 、25KNにて3分間プレスした。

【0074】

<実施例2> ~ <実施例4>、<比較例1> ~ <比較例2>

カソードの触媒層について、Pt担持量と、N/Cとが表1に示す数値となるようにカソードの触媒層形成インクの組成と、当該インクの塗工条件を調節したこと以外は、実施例1と同様の条件・手順にて各々のMEAを作成した。

【0075】

<比較例3>

カソードの触媒層について以下の条件を変更したこと以外は、実施例1と同様の条件・手順にて各々のMEAを作成した。

すなわち、カソードの触媒層形成用インクの作成において、

- ・コアシェル触媒Aの代わりに、先に述べたP/C触媒(商品名:「NE-F50」)を使用した。

- ・10wt%ナフィオン水分散液の代わりに5wt%ナフィオンアルコール分散液(デュポン社製 商品名「DE520CS」; 1プロパノール48wt%含有)を使用した。

- ・Pt担持量と、N/Cとが表1に示す数値となるようにカソードの触媒層形成インクの組成と、当該インクの塗工条件を調節した。

- ・P/C触媒(商品名:「NE-F50」)中のカーボン:イオン交換水:グリセリン = 1:10:1(質量比)とした。

【0076】

<比較例4> ~ <比較例5>

カソードの触媒層について以下の条件を変更したこと以外は、比較例3と同様の条件・手順にて各々のMEAを作成した。

すなわち、カソードの触媒層形成用インクの作成において、

- ・コアシェル触媒Aの代わりに、先に述べたP/C触媒(商品名:「SA50BK」)を使用した。

- ・Pt担持量と、N/Cとが表1に示す数値となるようにカソードの触媒層形成インクの組成と、当該インクの塗工条件を調節した。

【0077】

<電池性能評価>

実施例1~4及び比較例1~5のMEAの電池性能を以下の電池性能評価方法で実施した。

実施例1~4及び比較例1~5で製造したMEAを燃料電池単セル評価装置(チノー社製)に設置した。次に、以下の条件でMEA内での発電反応を進行させた。

すなわち、単セル(MEA)温度を 80°C とした。アノードには飽和水蒸気にて加湿した 1.0 atm の純水素を利用率が70%となるように流量を調節して供給した。また、カソードには 80°C の飽和水蒸気にて加湿した 1.0 atm の純酸素を50%となるように流量を調節して供給した。

単セル(MEA)の評価は、燃料電池単セル評価装置付属の電子負荷装置により電流を制御して行い、電流値を $0 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$ まで走査して得られる電流-電圧曲線をデータとして取得した。

上記電流-電圧曲線のデータからX軸(電流密度)を対数目盛としてプロットしたグラフを作成し(図示せず)、電圧 850 mV での電流密度値(電極の単位面積当たりの電流

10

20

30

40

50

値)を得た。

このようにして得られた電流密度値をカソードの単位面積当たりの白金重量で除することにより、カソードに含有される白金についての単位重量当たり活性(Mass.Act.)として算出し、カソードに含有される触媒の酸素還元能の指標とした。その結果を表1に示す。なお、表1には、実施例1で得られたMass.Act.を基準(1.0)とした相対値(相対比)として他の実施例及び比較例で得られたMass.Act.を比較した結果を示す。

【0078】

【表1】

	触媒構成	カソード Pt担持量 mg/cm ²	カソード N/C	カソード Mass.Act.@850mv 相対値
実施例1	Pt/Pd/C	0.11	0.5	1.0
実施例2	Pt/Pd/C	0.12	0.7	1.0
実施例3	Pt/Pd/C	0.08	1	1.2
実施例4	Pt/Pd/C	0.11	1.2	0.9
比較例1	Pt/Pd/C	0.10	0.3	0.7
比較例2	Pt/Pd/C	0.11	1.5	0.6
比較例3	Pt/C	0.08	0.5	0.5
比較例4	Pt/C	0.08	0.5	0.5
比較例5	Pt/C	0.14	0.5	0.5

【0079】

表1に示した結果から、実施例1～実施例4のMEAは、比較例1～5のMEAと比較し、高いPt質量活性を有していることが明らかとなった。

以上の結果から、本実施例のMEA(触媒層、GDE、CCM)は、優れた触媒活性を有し、PEFCの低コスト化にも寄与できることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の触媒層は、コアシェル触媒を含み優れた触媒活性を発揮する。また、本発明の触媒層を含むGDL、CCM、MEA、及び、燃料電池スタックは、PEFCの低コスト化に寄与できる優れた電池特性を発揮する。

従って、本発明は、燃料電池、燃料電池自動車、携帯モバイル等の電機機器産業のみならず、エネファーム、コジェネレーションシステム等に適用することができ、エネルギー産業、環境技術関連の発達に寄与する。

【符号の説明】

【0081】

- 1・・・カソード、
- 1A、1B、1C・・・ガス拡散電極(GDE)
- 1c・・・触媒層(CL)、
- 1m・・・撥水層(MPL)、
- 1gd・・・ガス拡散層(GDL)、
- 2・・・アノード、
- 2c・・・触媒層(CL)、
- 2m・・・撥水層(MPL)、
- 2gd・・・ガス拡散層(GDL)、
- 3・・・高分子電解質膜(PEM)、
- 4、5・・・セパレータ
- 10、11・・・膜・電極接合体(MEA)、
- 12、13・・・膜・触媒層接合体(CCM)

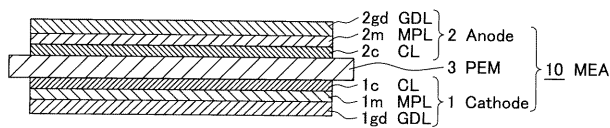
30

40

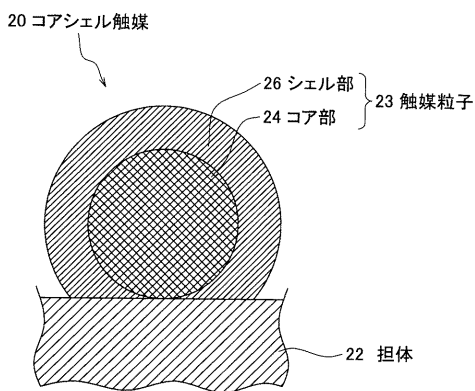
50

- 20、20A、20B、20C・・・コアシェル触媒、
- 22・・・担体、
- 23、23a、23b、23c・・・触媒粒子、
- 24・・・コア部、
- 24s・・・コア部露出面、
- 25・・・第1シェル部、
- 25s・・・第1シェル部露出面、
- 26、26a、26b、26c・・・シェル部、
- 27・・・第2シェル部、
- 30・・・燃料電池スタック、

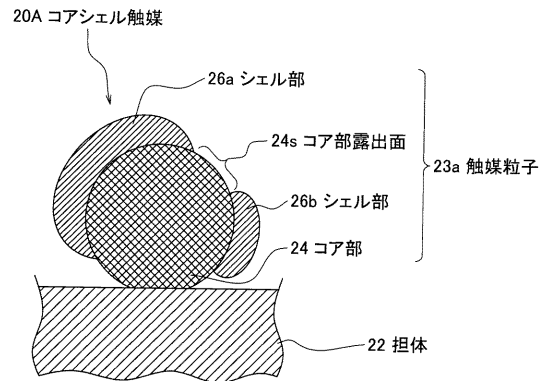
【図1】



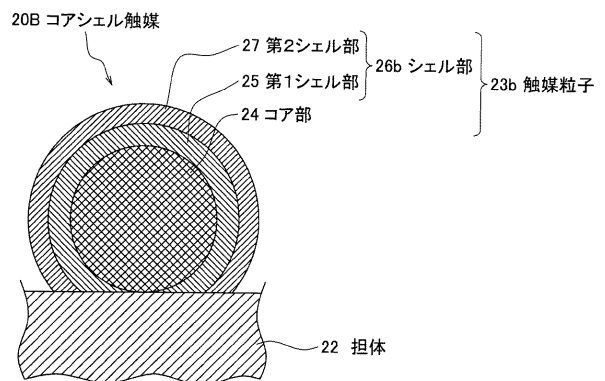
【図2】



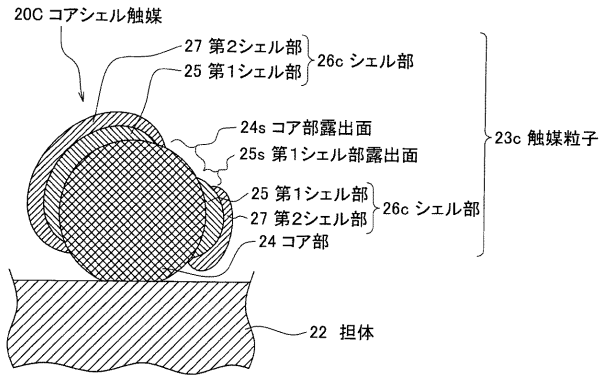
【図3】



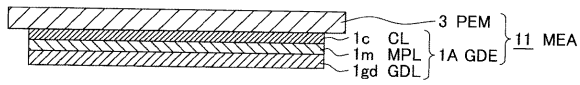
【図4】



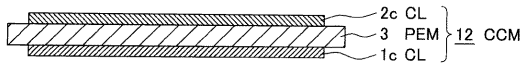
【図5】



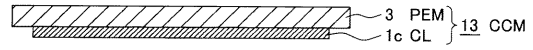
【図6】



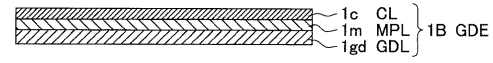
【図7】



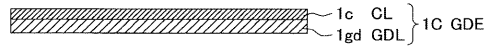
【図8】



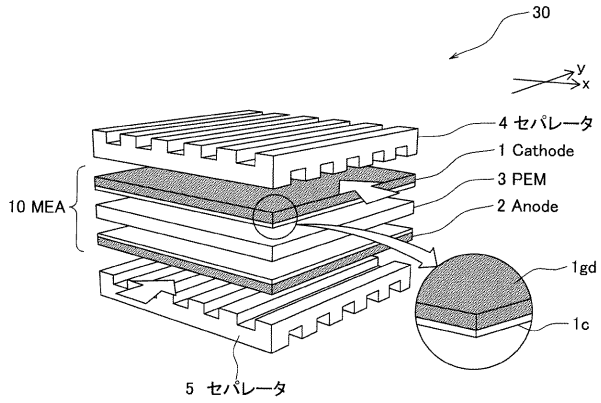
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB07 DD10 EE03 HH01 HH05
5H026 AA06 CC03 CC04 CC05
5H126 BB06 EE03 EE04 EE05