



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106920970 B

(45)授权公告日 2020.04.03

(21)申请号 201610968794.X

(22)申请日 2016.10.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920970 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(30)优先权数据

2015-252162 2015.12.24 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

专利权人 株式会社 科特拉

(72)发明人 水谷宣明 石桥一伸 山本宪司

片冈干裕 堀彰宏 牧野裕辉

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘航 李照明

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/96(2006.01)

(56)对比文件

JP 2008041498 A, 2008.02.21,

CN 1617765 A, 2005.05.18,

CN 101401237 A, 2009.04.01,

WO 2014175101 A1, 2014.10.30,

审查员 余志敏

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

燃料电池用电极催化剂

(57)摘要

本发明提供一种燃料电池用电极催化剂,特别是在其应用于阳极的情况下能抑制过电压的产生且实质地防止燃料电池的性能降低。本发明涉及一种燃料电池用阳极电极催化剂,其包含:碳载体,其具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $1.1\sim 8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔;和催化剂粒子,其担载于该碳载体上,粒径为3.1nm以下且担载密度为15~40质量%。

1. 一种燃料电池用阳极电极催化剂, 包含:

实心的碳载体, 其具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $1.1 \sim 8.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔; 和

催化剂粒子, 其担载于该实心的碳载体上, 粒径为3.1nm以下且担载密度为15~20质量%,

该实心的碳载体的外周部所担载的催化剂粒子相对于该实心的碳载体的外周部所担载的催化剂粒子与该实心的碳载体的内部所担载的催化剂粒子的合计量的比例为0.85以上。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池用阳极电极催化剂, 催化剂粒子包含铂。

3. 根据权利要求1或2所述的燃料电池用阳极电极催化剂, 所述1个以上的细孔的细孔容量为 $2.2 \sim 8.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的范围。

4. 根据权利要求1或2所述的燃料电池用阳极电极催化剂, 催化剂粒子的粒径为1.5~3.1nm的范围。

5. 根据权利要求3所述的燃料电池用阳极电极催化剂, 催化剂粒子的粒径为1.5~3.1nm的范围。

6. 一种燃料电池, 具备权利要求1~5的任一项所述的燃料电池用阳极电极催化剂。

## 燃料电池用电极催化剂

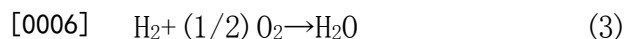
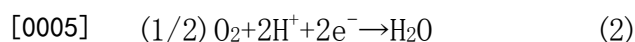
### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用电极催化剂,特别是涉及适合用于阳极的燃料电池用电极催化剂。

### 背景技术

[0002] 燃料电池使氢和氧发生电化学反应而获得电。伴随着燃料电池的发电而产生的生成物在原理上只为水。因此,几乎不会对地球环境造成负担,作为清洁的发电系统受到关注。

[0003] 燃料电池通过向阳极(燃料电极)侧供给包含氢气的燃料气体,向阴极(空气电极)侧供给包含氧气的氧化气体,从而得到电动势。在此,在阳极侧进行下述式(1)所示的氧化反应,在阴极侧进行下述式(2)所示的还原反应,作为整体进行式(3)所示的反应,从而对外部电路提供电动势。



[0007] 燃料电池根据电解质的种类而被分为固体高分子型(PEFC)、磷酸型(PAFC)、熔融碳酸盐型(MCFC)和固体氧化物型(SOFC)等。其中,在PEFC和PAFC中,一般使用下述电极催化剂,所述电极催化剂具有碳载体等导电性的载体、和被该导电性的载体担载的铂或铂合金等的具有催化活性的催化剂金属的粒子(以下也记载为“催化剂粒子”)。

[0008] 电极催化剂中所使用的碳载体,通常为了提高催化剂粒子的担载密度而具有高的比表面积。作为具有高的比表面积的碳载体,可举出具有如细孔那样的多个空隙部的碳载体。

[0009] 例如,专利文献1记载了一种燃料电池用担载催化剂,该催化剂具备直径为10nm以下的细孔的容积在 $0.03 \sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的范围内的碳载体、和担载于所述碳载体上的催化剂粒子,并且单位比表面积的酸性官能团量为 $0.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。该文献记载了:优选催化剂粒子的平均粒径在 $3.0 \sim 7.0 \text{ nm}$ 的范围内。

[0010] 专利文献2记载了一种催化剂的制造方法,其中,使载体担载催化剂金属,所述载体的孔隙的孔隙分布的模半径(mode radius)为1nm以上且低于5nm,并且所述孔隙的孔隙容积为 $0.3 \text{ cc}/\text{g}$ 以上,该制造方法包括:将所述催化剂金属的构成成分浸渗到所述载体内部的孔隙中的工序;和在所述浸渗工序之后进行热处理的工序。

[0011] 专利文献3记载了一种增加炭黑的表面积的方法,该方法包括下述步骤:在对生成具有比第1氮吸附BET比表面积大的第2氮吸附BET比表面积的炭黑生成物有效的条件下,在流化床中使具有该第1氮吸附BET比表面积的炭黑起始材料与氧化剂接触。

[0012] 在先技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2012-129059号公报

[0015] 专利文献2:国际公开第2014/175101号

[0016] 专利文献3:日本特开2015-71784号公报

## 发明内容

[0017] 具有高比表面积碳载体的燃料电池,对得到以高担载密度担载有催化剂粒子的燃料电池用电极催化剂是有用的。但是,现有技术的燃料电池用电极催化剂存在性能提高的余地。

[0018] 例如,关于专利文献1所记载的燃料电池用担载催化剂,催化剂粒子优选平均粒径为3.0~7.0nm的范围。但是,当电极催化剂包含具有这样的平均粒径的催化剂粒子时,由于催化剂粒子的比表面积小,因此如果将该电极催化剂应用于燃料电池的阳极,则有H<sub>2</sub>扩散阻力增大的可能性。该情况下,有在阳极上产生过电压、燃料电池的性能降低的可能性。

[0019] 另外,当电极催化剂包含具有细孔的高比表面积碳载体时,存在比表面积大的粒径微细的催化剂粒子担载于细孔的内部的可能性。如果将这样的电极催化剂应用于燃料电池的阳极,则有H<sub>2</sub>扩散路径变长、H<sub>2</sub>扩散阻力增大的可能性。该情况下,有在阳极上产生过电压、燃料电池的性能降低的可能性。

[0020] 因此,本发明的目的是提供一种燃料电池用电极催化剂,特别是其在应用于阳极的情况下抑制过电压的产生且实质性地防止燃料电池的性能降低。

[0021] 本发明人对用于解决上述课题的手段进行了各种研究。本发明人发现,下述燃料电池用电极催化剂在应用于阳极的情况下H<sub>2</sub>扩散阻力减少,阳极过电压降低,由此能够实质性地防止燃料电池的性能降低,所述燃料电池用电极催化剂是使碳载体担载具有规定范围的粒径的催化剂粒子而形成的,所述碳载体中的细孔径为规定范围的细孔的细孔容量在规定的范围内。本发明人基于上述见解完成了本发明。

[0022] 即,本发明的主旨如下。

[0023] (1) 一种燃料电池用阳极电极催化剂,包含:

[0024] 碳载体,其具有细孔径为10nm以下且细孔容量为1.1~8.4cm<sup>3</sup>/g的1个以上的细孔;和

[0025] 催化剂粒子,其担载于该碳载体上,粒径为3.1nm以下且担载密度为15~40质量%。

[0026] (2) 根据所述(1)记载的燃料电池用阳极电极催化剂,催化剂粒子包含铂。

[0027] (3) 根据所述(1)或(2)记载的燃料电池用阳极电极催化剂,所述1个以上的细孔的细孔容量为2.2~8.4cm<sup>3</sup>/g的范围。

[0028] (4) 根据所述(1)~(3)的任一项记载的燃料电池用阳极电极催化剂,催化剂粒子的粒径为1.5~3.1nm的范围。

[0029] (5) 根据所述(1)~(4)的任一项记载的燃料电池用阳极电极催化剂,催化剂粒子的担载密度为15~30质量%。

[0030] (6) 一种燃料电池,具备上述(1)~(5)的任一项记载的燃料电池用阳极电极催化剂。

[0031] 根据本发明,能够提供一种燃料电池用电极催化剂,特别是在其应用于阳极的情况下抑制过电压的产生且实质性地防止燃料电池的性能降低。

## 附图说明

[0032] 图1是表示比较例和实施例的燃料电池用电极催化剂的表面形状的示意图。

[0033] 图2是表示实施例和比较例的电极催化剂中的碳载体的细孔径为10nm以下的细孔的细孔容量与将该电极催化剂用于阳极的MEA的H<sub>2</sub>扩散阻力的关系的图。白色菱形:比较例1~5的值;黑色方形:实施例1~12的值。

[0034] 图3是表示实施例和比较例的电极催化剂中的碳载体的细孔径为10nm以下的细孔的细孔容量与将该电极催化剂用于阳极的MEA的阳极过电压的关系的图。白色菱形:比较例1~5的值;黑色方形:实施例1~12的值。

## 具体实施方式

[0035] 下面,对本发明的优选的实施方式进行详细说明。

[0036] <1. 燃料电池用电极催化剂>

[0037] 本发明涉及燃料电池用电极催化剂。本发明的燃料电池用电极催化剂需要包含碳载体和担载于该碳载体上的催化剂金属。

[0038] 以往,在燃料电池用电极催化剂中,以通过高分散且高担载密度地担载催化剂粒子来提高活性为目的,使用了具有高比表面积 of 碳载体。作为具有高比表面积 of 碳载体,可举出具有多个细孔的碳载体。当电极催化剂包含具有多个细孔的高比表面积 of 碳载体时,存在比表面积大的粒径微细的催化剂粒子担载于细孔的内部的可能性。如果将这样的电极催化剂应用于燃料电池的阳极,则有H<sub>2</sub>扩散路径变长、H<sub>2</sub>扩散阻力增大的可能性。该情况下,有在阳极上产生过电压、燃料电池的性能降低的可能性。

[0039] 另外,在燃料电池用电极催化剂中,已知在催化剂粒子的平均粒径过度小的情况下,该催化剂粒子的耐久性容易变低。考虑到这样的问题,在现有技术的燃料电池用电极催化剂中,使用了平均粒径为一定值以上的催化剂粒子。例如,专利文献1中记载的燃料电池用担载催化剂,催化剂粒子优选具有3.0~7.0nm的范围的平均粒径。但是,已判明在将包含具有这样的范围 of 平均粒径 of 催化剂粒子的燃料电池用电极催化剂应用于燃料电池的阳极的情况下,有在该燃料电池中,催化剂粒子的电化学表面积(ECSA)变小、H<sub>2</sub>扩散阻力增大的可能性。另外,已判明在该燃料电池中,由于H<sub>2</sub>扩散电阻增大而有在阳极上产生过电压、燃料电池的性能降低的可能性。

[0040] 本发明人发现,通过使细孔径为规定范围的细孔的细孔容量在规定范围内的碳载体担载具有规定的范围 of 粒径 of 催化剂粒子而得到的燃料电池用电极催化剂,应用于燃料电池的阳极的情况下,H<sub>2</sub>扩散阻力减少,阳极过电压降低。通过使用具备这样的特征 of 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂,能够实质地防止燃料电池的性能降低。

[0041] 再者,本发明的燃料电池用阳极电极催化剂的H<sub>2</sub>扩散阻力和阳极过电压,例如可以通过下述方法来评价:制作作为阳极具备该燃料电池用阳极电极催化剂的燃料电池的膜电极复合体(膜电极组件:MEA),使用该MEA实施在该技术领域 of 通常使用的H<sub>2</sub>扩散阻力和阳极过电压的评价试验。

[0042] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的碳载体,需要具有细孔径为10nm以下且细孔容量为1.1~8.4cm<sup>3</sup>/g的1个以上的细孔。在本发明中,碳载体中存在的1个以上的细孔的细孔径意指该细孔的平均细孔径。另外,在本发明中,碳载体中存在的1个以上的细

孔的细孔容量意指该1个以上的细孔的细孔容量的合计值。所述细孔径优选为1~10nm的范围,更优选为1~3nm的范围。所述细孔容量优选为 $2.2\sim 8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围,更优选为 $2.2\sim 6.9\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围,进一步优选为 $2.2\sim 3.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围。如以下说明的那样,本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子的粒径为3.1nm以下。在此,对于本发明的燃料电池用阳极电极催化剂,当碳载体中存在的1个以上的细孔的细孔容量超过所述上限值的情况下,催化剂粒子被担载于该细孔的内部的可能性变高。如果将这样的燃料电池用阳极电极催化剂应用于燃料电池的阳极,则有 $\text{H}_2$ 扩散路径变长、 $\text{H}_2$ 扩散阻力增大、阳极过电压增大的可能性。因此,在碳载体中存在的1个以上的细孔的细孔容量为所述范围的情况下,通过将本发明的燃料电池用阳极电极催化剂应用于燃料电池的阳极,能够避免 $\text{H}_2$ 扩散阻力的增加,能够抑制阳极过电压,能够实质地防止燃料电池的性能降低。

[0043] 碳载体中存在的1个以上的细孔的细孔径和细孔容量,例如可以基于采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 等方法得到的细孔分布曲线来确定。最高分布曲线例如可以通过以下步骤得到。在77.4K(氮的沸点)的氮气中,一边逐渐地提高氮气的压力P(mmHg),一边在各压力P下测定碳载体的氮气吸附量( $\text{ml/g}$ )。接着,将压力P(mmHg)除以氮气的饱和蒸气压 $P_0$ (mmHg)而得到的值作为相对压力 $P/P_0$ ,将相对于各相对压力 $P/P_0$ 的氮气吸附量绘制曲线图,由此得到吸附等温线。然后,根据该吸附等温线,按照BJH法求出碳载体的细孔分布。这样就能够得到细孔分布曲线。再者,关于BJH法例如可以参照J. Am. Chem. Soc., 1951年,第73卷,p.373~380等的公知文献。

[0044] 具有上面所说明的细孔径和细孔容量的碳载体,通常具有细孔的数量非常少的实心的结构。在本发明中,“具有实心结构的碳载体”或“实心碳载体”意指在碳载体的内部如细孔那样的空隙部少的碳载体。在本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中,通过碳载体具有实心的结构,能够使碳载体中存在的1个以上的细孔的内部以外的部分所担载的催化剂粒子的比例增大。由此,在将本发明的燃料电池用阳极电极催化剂应用于燃料电池的阳极的情况下,能够避免 $\text{H}_2$ 扩散阻力的增加,能够抑制阳极过电压,能够实质地防止燃料电池的性能降低。

[0045] 再者,碳载体具有实心的结构,这例如可以通过下述方法来确定:对本发明的燃料电池用阳极电极催化剂的透射型电子显微镜(TEM)像一边改变角度一边连续地测定,根据所得到的TEM图像算出碳载体的外周部所担载的催化剂粒子相对于碳载体的外周部所担载的催化剂粒子与碳载体的内部所担载的催化剂粒子的合计量的比例。在所述方法中,例如可以将算出的比例为0.85以上的情况确定为碳载体具有实心的结构。

[0046] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子,需要粒径为3.1nm以下。在本发明中,催化剂粒子的粒径意指该催化剂粒子的平均粒径。催化剂粒子的粒径优选为1.5~3.1nm的范围,更优选为1.5~2.5nm的范围。在催化剂粒子的粒径超过上述上限值的情况下,在具备包含该催化剂粒子的燃料电池用阳极电极催化剂的燃料电池中,有催化剂粒子的ECSA变小、 $\text{H}_2$ 扩散阻力增大、阳极过电压增大的可能性。因此,在催化剂粒子的粒径为上述上限值以下的情况下,通过将本发明的燃料电池用阳极电极催化剂应用于燃料电池的阳极,能够避免 $\text{H}_2$ 扩散阻力的增加,能够抑制阳极过电压,能够实质地防止燃料电池的性能降低。另外,在催化剂粒子的粒径为上述下限值以上的情况下,能够得到催化剂粒子的耐久性高的燃料电池用阳极电极催化剂。

[0047] 一般地,在燃料电池用电极催化剂的制造中,越提高催化剂粒子担载后的烧成温度,燃料电池用电极催化剂中所含的催化剂粒子的粒径就越大。用于得到具有所述范围的粒径的催化剂粒子的具体条件,可以通过考虑上述的主要因素,预先进行预实验取得与烧成处理条件的相关关系,并应用该相关关系来确定。能够采用这样的手段来得到具有所述范围的粒径的催化剂粒子。

[0048] 催化剂粒子的粒径,例如可以采用以下的方法来确定。使用X射线衍射(XRD)装置测定本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子的XRD。在所得到的XRD中,对与催化剂粒子中所含的催化剂金属晶体的(220)面对应的峰图谱拟合出正态分布曲线。计算拟合出的正态分布曲线的半值宽,基于所得到的半值宽,采用公知的方法(JIS H7805等)算出包含催化剂金属的催化剂粒子的粒径。采用上述方法得到的催化剂粒子的粒径,相当于该催化剂粒子的(220)面的微晶粒径。催化剂粒子的(220)面的微晶粒径与(111)面之类的其它的晶面的微晶粒径之间具有一定的相关关系。因此,催化剂粒子的粒径也可以基于(111)面之类的其它晶面的微晶粒径算出。

[0049] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子,需要担载密度为15~40质量%。在本发明中,催化剂粒子的担载密度意指催化剂粒子的质量相对于电极催化剂的总质量的百分率。催化剂粒子的担载密度优选为15~30质量%的范围,更优选为15~20质量%的范围。在催化剂粒子的担载密度为所述范围的情况下,通过将本发明的燃料电池用阳极电极催化剂应用于燃料电池的阳极,能够避免 $H_2$ 扩散阻力的增加,能够抑制阳极过电压,能够实质地防止燃料电池的性能降低。

[0050] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子,优选包含铂(Pt)和铂合金中的任一方作为催化剂金属,更优选包含Pt。所述铂合金通常由Pt和一种以上的其他的金属构成。在该情况下,作为形成铂合金的一种以上的其他的金属,可举出钴(Co)、金(Au)、钯(Pd)、镍(Ni)、锰(Mn)、铱(Ir)、铁(Fe)、铜(Cu)、钛(Ti)、钽(Ta)、铌(Nb)、钇(Y)、以及钆(Gd)、镧(La)和铈(Ce)等镧系元素。所述一种以上的其他的金属优选为Co、Au、Pd、Ni、Mn、Cu、Ti、Ta或Nb,更优选为Co。优选催化剂金属为Pt或 $Pt_3Co$ 。在本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子包含上述的催化剂金属的情况下,能够得到具备高的活性和高的耐久性的电极催化剂。

[0051] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂中所含的催化剂粒子的组成和担载量,例如可以通过下述方法来确定:使用王水,使催化剂粒子中所含的催化剂金属从电极催化剂中溶解出后,使用感应耦合等离子体(ICP)发射光谱分析装置将该溶液中的催化剂金属离子定量。

[0052] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂能够应用于燃料电池的阳极。因此,本发明还涉及具备本发明的燃料电池用阳极电极催化剂的燃料电池。本发明的燃料电池中,作为阳极具备本发明的燃料电池用阳极电极催化剂,该燃料电池还具备阴极和离子导体。本发明的燃料电池中所使用的阴极和离子导体,可以从该技术领域中通常使用的材料中适当选择。通过将本发明的燃料电池用阳极电极催化剂应用于阳极,能够避免 $H_2$ 扩散阻力的增加,能够抑制阳极过电压,能够实质地防止燃料电池的性能降低。因此,通过将本发明的燃料电池应用于汽车等的用途,即使长期使用也能够实质地防止性能降低,能够发挥稳定的高的性能。

[0053] <2:燃料电池用电极催化剂的制造方法>

[0054] 本发明的燃料电池用阳极电极催化剂,例如可以采用下述方法制造,所述方法包括:碳载体准备工序,该工序准备具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $1.1\sim 8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳载体;催化剂金属盐担载工序,该工序使在碳载体准备工序中准备好的碳载体与含有催化剂金属的盐的催化剂金属材料反应,从而使该碳载体担载催化剂金属材料;和催化剂粒子形成工序,该工序对通过催化剂金属盐担载工序得到的担载了催化剂金属材料的碳载体进行加热处理,来形成催化剂粒子。

[0055] [2-1:碳载体准备工序]

[0056] 在碳载体准备工序中使用的碳载体的材料,只要是该技术领域中通常使用的碳就不特别限定。优选的碳载体的材料为乙炔黑。通过使用各种碳载体的材料,能够得到具有上述特征的碳载体。

[0057] 在本工序中所使用的碳载体的材料具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $1.1\sim 8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的情况下,能够将该材料以原样的状态用于以下的工序。或者,在本工序中所使用的碳载体的材料不具有上述特征的情况下,优选对该材料进行热处理。该情况下,热处理的条件可以基于所使用的碳载体的材料中的初期的细孔径和细孔容量来适当设定。例如,热处理的温度优选为 $200\sim 2500^\circ\text{C}$ 的范围,更优选为 $400\sim 2000^\circ\text{C}$ 的范围。通过在上述条件下处理碳载体的材料,能够得到具有前面所说明的特征的碳载体。

[0058] [2-2:催化剂金属盐担载工序]

[0059] 在催化剂金属盐担载工序中使用的催化剂金属材料中所含有的催化剂金属的盐,例如在催化剂金属为铂的情况下,优选为六羟基合硝酸铂、二硝基二氨合硝酸铂(II)或六羟基合铂氨配合物。另外,在催化剂金属为铂合金的情况下,本工序中使用的催化剂金属材料中所含有的、用于形成铂合金的其他的金属的盐,优选为该其他的金属与硝酸或乙酸形成的盐,更优选为硝酸钴、硝酸镍、硝酸锰、乙酸钴、乙酸镍或乙酸锰。

[0060] 本工序可以通过利用如胶体法或析出沉淀法等那样的在该技术领域中通常使用的反应来实施。

[0061] [2-3:催化剂粒子形成工序]

[0062] 在催化剂粒子形成工序中,通过对担载了催化剂金属材料的碳载体进行加热处理而将催化剂金属的盐还原,形成被担载于碳载体上的催化剂粒子。加热处理的温度优选为 $40\sim 90^\circ\text{C}$ 的范围。加热处理的时间优选为1~5小时的范围。所述加热处理优选在乙醇、肼、甲醇、丙醇、硼氢化钠或异丙醇之类的还原剂的存在下实施。通过在上述条件下对担载了催化剂金属材料的碳载体进行加热处理,能够将催化剂金属的盐还原,从而形成包含催化剂金属的催化剂粒子。

[0063] 本工序也可以根据期望而进一步包括烧成工序,所述烧成工序对具有通过加热处理而形成的催化剂粒子的电极催化剂进行烧成。在烧成工序中,对具有催化剂粒子的电极催化剂进行烧成的温度优选为 $80\sim 900^\circ\text{C}$ 的范围。烧成处理的时间优选为1~5小时的范围。通过实施烧成处理,能够使催化剂粒子的粒径成为前面所说明的范围。

[0064] 实施例

[0065] 以下,利用实施例更具体地说明本发明。但本发明的技术范围并不被这些实施例限定。

[0066] <I:电极催化剂的制备>

[0067] [I-1:比较例1]

[0068] 将具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $10.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳5.0g添加到1.2L水中使其分散。向该分散液滴加含有1.3g铂的六羟基合硝酸铂溶液,充分与碳搅拌。接着,向该分散液添加约100mL的0.1N氨水,将pH值调整为约10,形成氢氧化物并使其在碳上析出。使用乙醇在50℃下将析出物还原。反应后将分散液过滤。将所得到的粉末在100℃下真空干燥10小时。将干燥后的粉末在惰性气氛下、在500℃烧成1小时以使得铂的粒径成为2.0nm,得到了电极催化剂的粉末。

[0069] [I-2:比较例2]

[0070] 对于比较例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $14.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,除此以外采用与比较例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0071] [I-3:比较例3]

[0072] 对于比较例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,将烧成处理的条件变更为800℃、5小时,并且,将烧成处理后的铂的粒径变更为4.2nm,除此以外采用与比较例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0073] [I-4:比较例4]

[0074] 对于比较例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,将使用的六羟基合硝酸铂溶液变更为包含0.6g铂的六羟基合硝酸铂溶液,除此以外采用与比较例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0075] [I-5:比较例5]

[0076] 对于比较例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,将使用的六羟基合硝酸铂溶液变更为包含5.0g铂的六羟基合硝酸铂溶液,并且,省略了干燥后的粉末的烧成处理,除此以外采用与比较例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0077] [I-6:实施例1]

[0078] 将具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳5.0g添加到1.2L水中使其分散。向该分散液滴加含有1.3g铂的六羟基合硝酸铂溶液,充分与碳搅拌。接着,向该分散液添加约100mL的0.1N氨水,将pH值调整为约10,形成氢氧化物并使其在碳上析出。使用乙醇在90℃下将析出物还原。反应后将分散液过滤。将所得到的粉末在100℃下真空干燥10小时。将干燥后的粉末在惰性气氛下、在300℃烧成1小时以使得铂的粒径成为2.0nm,得到了电极催化剂的粉末。

[0079] [I-7:实施例2]

[0080] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $6.9\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0081] [I-8:实施例3]

[0082] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,省略了干燥后的粉末的烧成处理,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0083] [I-9:实施例4]

[0084] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0085] [I-10:实施例5]

[0086] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,将烧成处理的条件变更为 $500^\circ\text{C}$ 、1小时,并且,将烧成处理后的铂的粒径变更为2.5nm,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0087] [I-11:实施例6]

[0088] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,将烧成处理的条件变更为 $700^\circ\text{C}$ 、1小时,并且,将烧成处理后的铂的粒径变更为3.1nm,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0089] [I-12:实施例7]

[0090] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,将使用的六羟基合硝酸铂溶液变更为包含0.9g铂的六羟基合硝酸铂溶液,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0091] [I-13:实施例8]

[0092] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,将使用的六羟基合硝酸铂溶液变更为包含2.2g铂的六羟基合硝酸铂溶液,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0093] [I-14:实施例9]

[0094] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,将使用的六羟基合硝酸铂溶液变更为包含3.4g铂的六羟基合硝酸铂溶液,并且,省略了干燥后的粉末的烧成处理,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0095] [I-15:实施例10]

[0096] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $3.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0097] [I-16:实施例11]

[0098] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,省略了干燥后的粉末的烧成处理,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0099] [I-17:实施例12]

[0100] 对于实施例1,将使用的碳变更为具有细孔径为10nm以下且细孔容量为 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的1个以上的细孔的碳,并且,省略了干燥后的粉末的烧成处理,除此以外采用与实施例1同样的步骤得到了电极催化剂的粉末。

[0101] <II:电极催化剂的评价方法>

[0102] [II-1:催化剂金属的担载密度测定]

[0103] 使用王水,使作为催化剂金属的Pt从规定量的实施例和比较例的电极催化剂中溶解出。使用ICP发射光谱分析装置(5100ICP-OES;Agilent Technologies制),将所得到的溶液中的Pt离子定量。根据所述溶液的体积和溶液中的Pt定量值、以及Pt投入量和碳投入量,

确定了电极催化剂所搭载的Pt的搭载密度(相对于电极催化剂的总质量的质量百分率)。

[0104] [II-2:催化剂粒子的粒径测定]

[0105] 使用XRD装置(RINT2500;RIGAKU制),测定了实施例和比较例的电极催化剂中所含的催化剂粒子的XRD。测定条件如下。靶:Cu;输出:40kV、40mA。在所得到的实施例和比较例的电极催化剂的XRD中,对与Pt的(220)面对应的 $2\theta=68^\circ$ 附近的峰图谱拟合出正态分布曲线。计算了拟合出的正态分布曲线的半值宽。基于所得到的半值宽,采用公知的方法(JIS H7805)算出了包含Pt的催化剂金属的粒径。

[0106] [II-3:电极催化剂的MEA评价]

[0107] 将1g电极催化剂悬浮于水中。向该悬浮液添加了作为离聚物的Nafion(ナフィオン)(注册商标)(274704;杜邦公司制)和乙醇。将所得到的悬浮液搅拌一夜后,使用超声波均化器进行分散处理,由此调制出墨溶液。墨溶液中的各成分,添加使得成为水:乙醇:离聚物:电极催化剂=10:2:1:1的质量比。将所述墨溶液涂布于特氟隆(テフロン)片的表面,制作了阳极。采用热压法将阴极与该阳极接合,来制作了MEA。作为阴极使用了搭载有作为电极催化剂的Pt的デンカブラック(デンカ制)载体,作为离聚物使用了Nafion(注册商标)(274704;杜邦公司制)。阳极中Pt的单位面积重量设为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ ,阴极中Pt的单位面积重量设为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将所得到的MEA的单元(cell)温度设定为 $60^\circ\text{C}$ 。向MEA的阴极和阳极电极流通了加湿成露点为 $55^\circ\text{C}$ 的1%浓度的氢气( $\text{H}_2$ )。由进行电压的扫描(扫掠)时的阳极侧的极限电流值测定了 $\text{H}_2$ 扩散阻力。然后,使 $\text{H}_2$ 浓度增加至100%来进行了电压的扫描。从在电流值为 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ 的时刻检测出的过电压减去阴极侧的 $\text{H}_2$ 发生过电压和直流阻抗过电压而算出了阳极过电压。

[0108] <III:电极催化剂的评价结果>

[0109] [III-1:电极催化剂的制备条件和物性值]

[0110] 将实施例和比较例的电极催化剂的制备条件的概要以及该电极催化剂的性能值示于表1。另外,将实施例和比较例的电极催化剂中的碳载体的细孔径为10nm以下的细孔的细孔容量与将该电极催化剂用于阳极的MEA的 $\text{H}_2$ 扩散阻力的关系示于图2,将细孔容量与将该电极催化剂用于阳极的MEA的阳极过电压的关系示于图3。图中,白色菱形表示比较例1~5的值,黑色方形表示实施例1~12的值。

[0111] 表1

[0112]

|             | 碳载体                                | 催化剂粒子            |               | MEA                        |                                    |
|-------------|------------------------------------|------------------|---------------|----------------------------|------------------------------------|
| 实施例/<br>比较例 | 细孔容量<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Pt 担载密度<br>(质量%) | Pt 粒径<br>(nm) | $\text{H}_2$ 扩散阻力<br>(s/m) | 阳极过电压<br>@2.0A/ $\text{cm}^2$ (mV) |
| 比较例 1       | 10.1                               | 20               | 2.0           | 63                         | 12.5                               |
| 比较例 2       | 14.8                               | 20               | 2.0           | 84                         | 23.8                               |
| 比较例 3       | 2.5                                | 20               | 4.2           | 62                         | 12.2                               |
| 比较例 4       | 2.5                                | 10               | 2.0           | 38                         | 13.0                               |
| 比较例 5       | 2.5                                | 50               | 3.1           | 62                         | 12.1                               |
| 实施例 1       | 8.4                                | 20               | 2.0           | 48                         | 8.2                                |
| 实施例 2       | 6.9                                | 20               | 2.0           | 36                         | 3.0                                |
| 实施例 3       | 2.5                                | 20               | 1.5           | 28                         | 7.7                                |
| 实施例 4       | 2.5                                | 20               | 2.0           | 35                         | 8.3                                |
| 实施例 5       | 2.5                                | 20               | 2.5           | 42                         | 9.5                                |
| 实施例 6       | 2.5                                | 20               | 3.1           | 49                         | 10.5                               |
| 实施例 7       | 2.5                                | 15               | 2.0           | 32                         | 10.3                               |
| 实施例 8       | 2.5                                | 30               | 2.0           | 41                         | 9.4                                |
| 实施例 9       | 2.5                                | 40               | 2.1           | 46                         | 10.1                               |
| 实施例 10      | 3.5                                | 20               | 2.0           | 28                         | 0.8                                |
| 实施例 11      | 2.2                                | 20               | 2.0           | 32                         | 3.8                                |
| 实施例 12      | 1.1                                | 20               | 2.0           | 41                         | 2.7                                |

[0113] 如表1所示,比较例1和比较例2的电极催化剂,碳载体中的细孔径为10nm以下的细孔的细孔容量大。因此,对阳极电极催化剂的活性很重要的粒径微小的催化剂粒子被担载于碳载体的细孔内的可能性高(图1)。其结果,可以认为 $\text{H}_2$ 扩散路径变长, $\text{H}_2$ 扩散阻力增大,阳极过电压增大(图2和图3)。与此相对,实施例1~12、特别是实施例3~12的电极催化剂,碳载体中的细孔径为10nm以下的细孔的细孔容量小。这样的碳载体具有细孔本身少的实心结构。因此,对阳极电极催化剂的活性很重要的粒径微小的催化剂粒子被担载于碳载体的表面的可能性高(图1)。其结果,可以认为 $\text{H}_2$ 扩散路径变短, $\text{H}_2$ 扩散阻力减少,阳极过电压降低(图2和图3)。

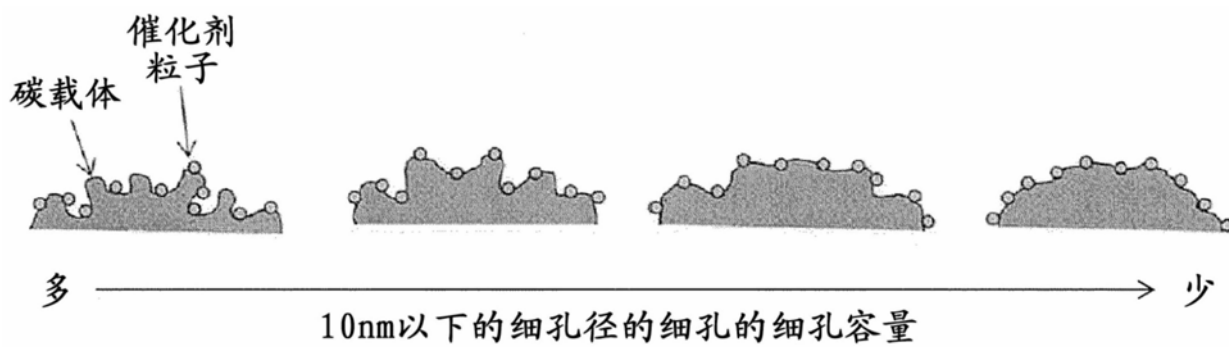


图1

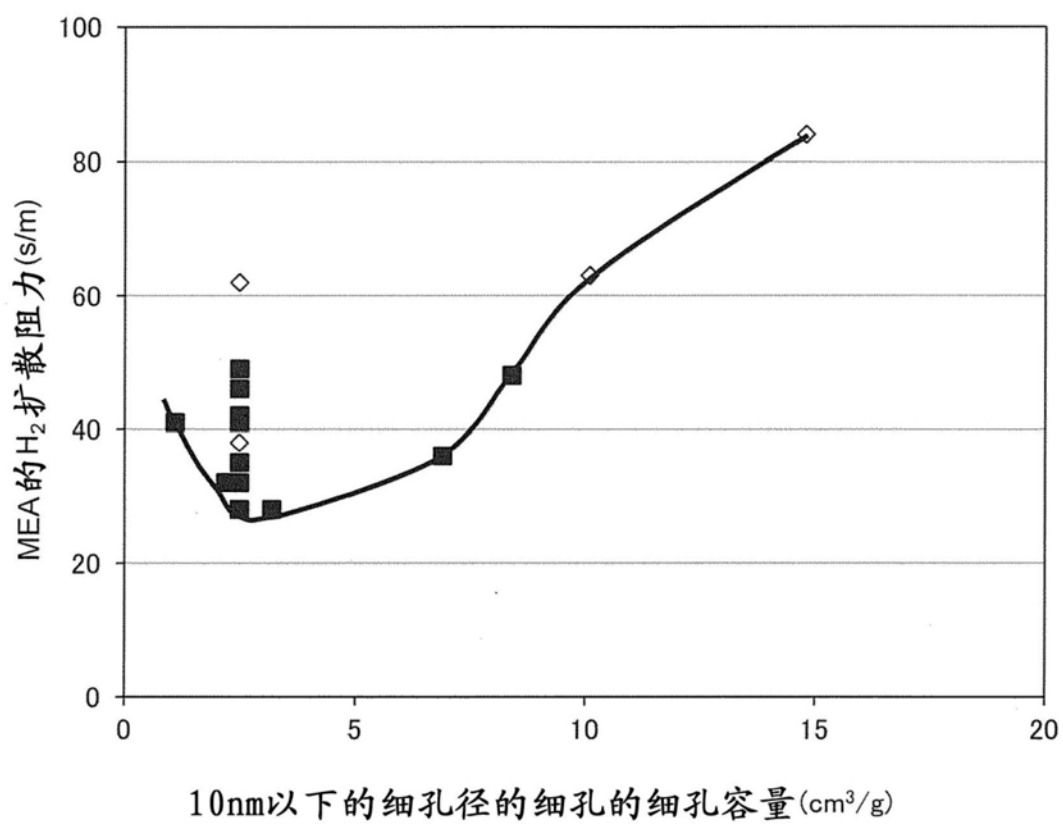


图2

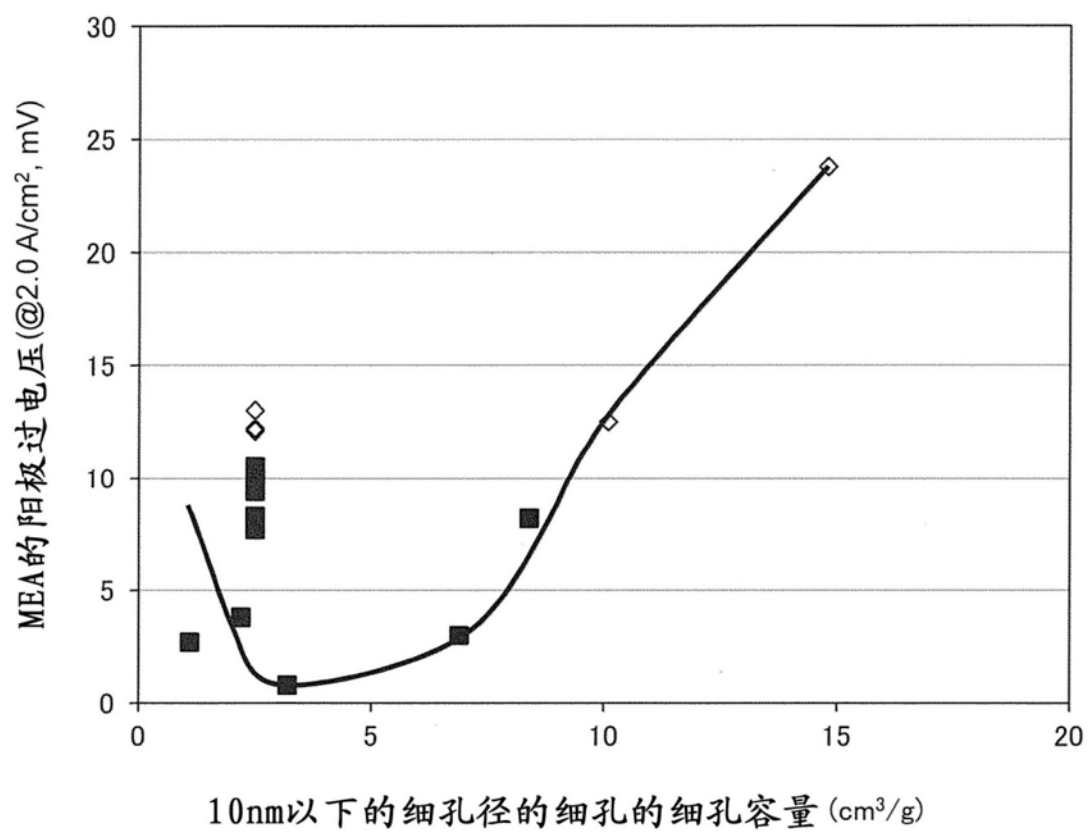


图3