



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106922203 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201580058787.X

(22)申请日 2015.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106922203 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(30)优先权数据
2014-220579 2014.10.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/078617 2015.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/067881 JA 2016.05.06

(73)专利权人 日产自动车株式会社
地址 日本神奈川县
专利权人 日铁化学材料株式会社

(72)发明人 高桥真一 真塩彻也

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 刘晓迪

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 8/1004(2016.01)

(56)对比文件

WO 2014129597 A1, 2014.08.28,

JP 特开2009-123474 A, 2009.06.04,

CN 102257662 A, 2011.11.23,

CN 104094460 A, 2014.10.08,

Xue Liu等.Graphene supported platinum nanoparticles as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell.《International Journal of Hydrogen Energy》.2012,第37卷(第23期),第17984-17991页.

L.M. Malard等.Raman spectroscopy in graphene.《Physics Reports》.2009,第473卷第51-87页.

审查员 井二宝

权利要求书1页 说明书30页 附图3页

(54)发明名称

电极催化剂及其制造方法、电极催化剂层、膜电极接合体及燃料电池

(57)摘要

本发明提供一种燃料电池用电极催化剂,催化剂活性较高,且可维持较高的催化剂活性。燃料电池用电极催化剂由以碳为主要成分的催化剂载体及由上述催化剂载体担载的催化剂金属构成,其中,上述催化剂中,通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带的峰值强度(D'强度)相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的G带的峰值强度(G强度)之比 R' (D'/G强度比)为0.6以下,且吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15以上且0.30以下。

1. 一种燃料电池用电极催化剂,由整体的80~100重量%由碳构成的催化剂载体及担载于所述催化剂载体的催化剂金属构成,其中,

通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带的峰值强度相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的G带的峰值强度之比 R' 为0.6以下,且

吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15以上且0.30以下。

2. 如权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂,其中,

BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂以上。

3. 一种燃料电池用电极催化剂层,其含有权利要求1或2所述的燃料电池用电极催化剂及高分子电解质。

4. 如权利要求3所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,

所述电解质为氟系高分子电解质。

5. 一种燃料电池用电极催化剂的制造方法,制造权利要求1或2所述的燃料电池用电极催化剂,其中,具有如下工序:

由催化剂载体前体担载含铂的催化剂金属而得到催化剂粉末,

利用氧化性处理溶液对所述催化剂粉末进行处理而得到催化剂。

6. 如权利要求5所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其中,

所述催化剂载体前体中,通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带的峰值强度相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的G带的峰值强度之比 R' 为0.6以下。

7. 如权利要求5或6所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其中,

所述催化剂载体前体的BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

8. 一种燃料电池用膜电极接合体,其含有权利要求1或2所述的燃料电池用电极催化剂或权利要求3或4所述的燃料电池用电极催化剂层。

9. 一种燃料电池,其包含权利要求8所述的燃料电池用膜电极接合体。

电极催化剂及其制造方法、电极催化剂层、膜电极接合体及燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用电极催化剂及其制造方法、含有该催化剂的燃料电池用电极催化剂层以及使用该催化剂或催化剂层的燃料电池用膜电极接合体及燃料电池。

背景技术

[0002] 与例如固体氧化物型燃料电池、熔融碳酸盐型燃料电池等其它类型的燃料电池相比,使用质子导电性固体高分子膜的固体高分子型燃料电池(PEFC)在较低温度下工作。因此,固体高分子型燃料电池作为固定用电源、汽车等的移动体用动力源受到期待,也已经开始其实用。

[0003] 这种固体高分子型燃料电池中通常使用以Pt(铂)或Pt合金为代表的昂贵的金属催化剂。另外,作为担载金属催化剂的载体,从拒水性和耐腐蚀性的观点来看,使用有石墨化碳。日本特开2005-26174号公报记载了使用[002]面的平均晶面间距 d_{002} 为 $0.338\sim 0.355\text{nm}$ 、比表面积为 $80\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 、容积密度为 $0.30\sim 0.45\text{g}/\text{ml}$ 的载体。日本特开2005-26174号公报中记载了通过使用该石墨化载体来提高电池的耐久性。

[0004] 但是,使用了日本特开2005-26174号公报所记载的载体的催化剂中,虽然耐久性较高,但电解质和催化剂金属粒子接触,存在反应气体(特别是 O_2)向催化剂金属的输送路径被截断,催化剂活性降低的问题。

发明内容

[0005] 本发明一目的在于,提供一种具有较高的耐久性且气体输送性优异的电极催化剂、电极催化剂层及其制造方法。

[0006] 本发明的另一目的在于,提供一种催化剂活性优异的电极催化剂、电极催化剂层及其制造方法。

[0007] 本发明的又一目的在于,提供一种发电性能优异的膜电极接合体及燃料电池。

[0008] 本发明人等为了解决上述问题而进行了锐意研究。其结果发现,通过使用特定的 D'/G 强度比及水蒸气吸附量相对于氮吸附量之比为特定范围的催化剂,解决上述课题,并完成本发明。

附图说明

[0009] 图1是表示本发明一实施方式的固体高分子型燃料电池的基本结构的概略剖面图,图1中,1表示固体高分子型燃料电池(PEFC),2表示固体高分子电解质膜,3表示催化剂层,3a表示阳极催化剂层,3c表示阴极催化剂层,4a表示阳极气体扩散层,4c表示阴极气体扩散层,5表示隔膜,5a表示阳极隔膜,5c表示阴极隔膜,6a表示阳极气体流路,6c表示阴极气体流路,7表示制冷剂流路,10表示膜电极接合体(MEA);

[0010] 图2是表示本发明一实施方式的催化剂(a)及(c)的形状和结构的概略剖面说明

图,图2中,20表示催化剂,22表示催化剂金属,23表示载体(催化剂载体),24表示细小孔,25表示微小孔;

[0011] 图3是表示本发明一实施方式的催化剂(b)的形状和结构的概略剖面说明图,图3中,20'表示催化剂,22'表示催化剂金属,23'表示载体(催化剂载体),24'表示细小孔;

[0012] 图4是表示实验1中由参考例2及3制造的载体B及C以及由参考例6制造的载体F的覆铂评价结果的图表。

具体实施方式

[0013] 本发明一实施方式提供一种由以碳为主要成分的催化剂载体(本说明书中,也简称为“催化剂载体”或“载体”)及担载于催化剂载体的催化剂金属构成的燃料电池用电极催化剂,催化剂中,通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带的峰值强度(D'强度)相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的G带的峰值强度(G强度)之比 R' (D'/G强度比)为0.6以下,且吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15以上且0.30以下。

[0014] 本发明另一实施方式提供一种含有上述实施方式的燃料电池用电极催化剂及高分子电解质(本说明书中,也简称为“电解质”)的燃料电池用电极催化剂层(本说明书中,也称为“电极催化剂层”或“催化剂层”)。

[0015] 即,本实施方式的催化剂满足下述结构(I)及(II):(I)水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15以上且0.30以下。(II)通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带的峰值强度(D'强度)相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的G带的峰值强度(G强度)之比 R' (D'/G强度比)为0.6以下。

[0016] 此外,本说明书中,将通过拉曼光谱法在 1580cm^{-1} 附近测量的G带也简称为“G带”。本说明书中,将通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的D'带也简称为“D'带”。另外,将G带及D'带的峰值强度分别也称为“G强度”及“D'强度”。另外,将D'强度相对于G强度之比也简称为“ R' 值”或“D'/G强度比”。

[0017] 在此,G带是通过拉曼散射分析在 1580cm^{-1} 附近观测的石墨(碳原子的六方晶格内振动)所引起的峰值。另外,D'带通过拉曼散射分析在 1620cm^{-1} 附近作为G带的肩部而被观察到。该D'带由于石墨结构的紊乱(disorder)、缺陷引起,在石墨的晶体尺寸小的情况或石墨烯片的边缘大量存在的情况下出现。石墨烯分子的边缘(端部)的电子状态与石墨烯分子中央部(六元环)不同,容易成为碳腐蚀的起点。即, R' 值小是指,石墨结构中存在的成为电化学腐蚀的起点的碳(石墨烯)的边缘量少。因此,通过上述(II),能够提高耐久性,能够有效地抑制并防止催化剂活性的降低。

[0018] 此外,G带、D'带及后述的D带、以及它们的峰值强度在该领域中被广泛知晓。例如,可参照R.Vidano and D.B Fischbach,J.Am.Ceram.Soc.61(1978)13-17、以及G.Katagiri,H.Ishida and A.Ishitani,Carbon 26(1988)565-571。

[0019] 另一方面,以提高耐久性为目的,将碳进行石墨化而使 R' 值变小时,催化剂载体具有疏水的性质。因此,特别是在使用了主链上具有氟系高分子电解质等疏水性结构的高分子电解质的情况下,容易在担载了催化剂金属的载体上吸附高分子电解质。与氧等气体相比,电解质容易吸附在催化剂金属表面,因此,在使用了这种载体的情况下,电解质包覆催化剂表面或空穴的开口部(入口)的比例变高。其结果,催化剂层内的气体输送性降低,导致

催化剂活性的降低及发电性能的降低。为了得到充分的发电性能,需要大量使用铂那样昂贵的金属,这导致燃料电池的高成本化。

[0020] 而本实施方式的催化剂满足上述(I)。氮吸附量是表示催化剂比表面积指标,水蒸气吸附量是表示催化剂的亲水性性质的比表面积指标。因此,可以说,水蒸气吸附量相对于氮吸附量之比越高,催化剂的亲水性越高。通过控制催化剂的亲水性,可抑制催化剂金属和电解质的接触,因此认为,不部分地经由电解质,而直接供给反应气体(特别是 O_2),可提高气体输送性。本发明人等发现,即使在催化剂金属不与电解质接触的情况下,利用水形成三相界面,由此,可有效地利用催化剂。因此,通过利用电解质部分地包覆催化剂(仅使电解质部分地与催化剂金属接触),即使不通过电解质也良好的站点增多,故而可提高气体输送性。由此,可快速且更高效地输送反应气体(特别是 O_2)直到催化剂金属,催化剂可发挥较高的催化剂活性,即可促进催化剂反应。另外,上述效果即使在高负荷条件下也可有效地发挥。因此,具有本实施方式的催化剂或催化剂层的膜电极接合体及燃料电池呈现较高的电流电压(iV)特性(抑制较高的电流密度下的电压降低),发电性能优异。

[0021] 此外,上述机制为推定,本发明不被上述推定限定。

[0022] 另外,本实施方式的催化剂优选满足下述结构(III);(III) BET比表面积为 $900m^2/g$ 催化剂以上。

[0023] 根据上述(III),由于催化剂具有充分的比表面积,因此,双电层电容较大。因此,根据该催化剂,催化剂的分散性提高,可增加电化学反应面积,即可提高发电性能。另一方面,在BET比表面积为 $900m^2/g$ 以上的情况下,催化剂载体具有大量的空穴,特别是具有大量后述的细小孔,因此,通过高分子电解质堵塞空穴入口,向空穴内的气体输送性降低。在空穴内搭载有催化剂金属,故而当向空穴内的气体输送性降低时,催化剂活性降低。另一方面,根据本实施方式,根据上述(I),高分子电解质向催化剂的包覆率较低,因此,可抑制高分子电解质堵塞空穴入口,可有效地向空穴内输送气体。

[0024] 根据上述实施方式,即使不通过电解质,通过将反应气体可到达的催化剂金属的量调节成恰当的范围,确保气体的输送路径,因此,电极催化剂层可提高气体输送性,催化剂活性优异。另外,根据本实施方式,催化剂的 R' 值较低,因此,电极催化剂层的耐久性较高,可维持较高的催化剂活性。

[0025] 因此,本实施方式的燃料电池用催化剂及使用了该催化剂的燃料电池用催化剂层的气体输送性提高,可发挥较高的催化剂活性,且可维持其活性。另外,具有该催化剂或催化剂层的膜电极接合体及燃料电池的发电性能及耐久性优异。因此,本发明另一实施方式提供一种含有上述燃料电池用电极催化剂或燃料电池用电极催化剂层的燃料电池用膜电极接合体,又一实施方式提供一种含有该燃料电池用膜电极接合体的燃料电池。

[0026] 以下,适当参照附图详细说明本发明的催化剂、催化剂层以及使用了该催化剂的膜电极接合体(MEA)及燃料电池的一实施方式。但是,本发明不仅限于以下的实施方式。此外,各附图为了方便说明而夸张地表现,有时各附图中的各构成要素的尺寸比率与实际不同。另外,参照附图说明本发明的实施方式时,在附图的说明中对同一要素标注同一标记,并省略重复的说明。

[0027] 另外,本说明书中,表示范围的“X~Y”是指“X以上且Y以下”。另外,在没有特别说明的情况下,操作和物性等的测定在室温(20~25℃)/相对湿度40~50%的条件下进行测

定。

[0028] [燃料电池]

[0029] 燃料电池具有膜电极接合体 (MEA)、和由阳极侧隔膜和阴极侧隔膜构成的一对隔膜,所述阳极侧隔膜具有燃料气体流通的燃料气体流路,所述阴极侧隔膜具有氧化剂气体流通的氧化剂气体流路。本方式的燃料电池的耐久性优异、且能发挥高发电性能。

[0030] 图1是表示本发明一实施方式的固体高分子型燃料电池 (PEFC) 1的基本结构的概略图。PEFC1首先具有固体高分子电解质膜2和夹持该固体高分子电解质膜2的一对催化剂层 (阳极催化剂层3a和阴极催化剂层3c)。然后,固体高分子电解质膜2与催化剂层 (3a、3c) 的层叠体进一步被一对气体扩散层 (GDL) (阳极气体扩散层4a和阴极气体扩散层4c) 夹持。如此,固体高分子电解质膜2、一对催化剂层 (3a、3c) 和一对气体扩散层 (4a、4c) 以层叠状态构成膜电极接合体 (MEA) 10。

[0031] 在PEFC1中,MEA10还被一对隔膜 (阳极隔膜5a和阴极隔膜5c) 夹持。图1中,隔膜 (5a、5c) 以位于图示的MEA10的两端的方式进行图示。但是,多个MEA层叠而成的燃料电池堆中,隔膜通常也作为用于邻接的PEFC (未图示) 的隔膜来使用。换言之,燃料电池堆中,通过将MEA夹着隔膜依次层叠,从而构成堆栈。此外,实际的燃料电池堆中,在隔膜 (5a、5c) 和固体高分子电解质膜2之间、在PEFC1和与其相邻的其它PEFC之间配置气封部,但图1中省略这些记载。

[0032] 隔膜 (5a、5c) 例如通过对厚度0.5mm以下的薄板实施冲压处理使其成形为图1所示那样的凹凸状形状而得到。隔膜 (5a、5c) 的自MEA侧观察到的凸部与MEA10接触。由此,确保与MEA10的电连接。另外,隔膜 (5a、5c) 的自MEA侧观察到的凹部 (因隔膜所具有的凹凸状形状而产生的隔膜与MEA之间的空间) 作为用于在PEFC1的运行时使气体流通的气体流路而起作用。具体而言,在阳极隔膜5a的气体流路6a中流通燃料气体 (例如,氢气等),在阴极隔膜5c的气体流路6c中流通氧化剂气体 (例如,空气等)。

[0033] 另一方面,隔膜 (5a、5c) 的自与MEA侧相反的一侧观察到的凹部作为用于在PEFC1的运行时使用用于冷却PEFC的制冷剂 (例如,水) 流通的制冷剂流路7。进而,隔膜中通常设置有歧管 (未图示)。该歧管作为用于在构成堆栈时连接各电池单元的连接构件而发挥功能。通过采用这种构成,能够确保燃料电池堆的机械强度。

[0034] 此外,在图1所示的实施方式中,隔膜 (5a、5c) 成形为凹凸状形状。但是,隔膜不仅限于这种凹凸状的方式,只要能够发挥气体流路和制冷剂流路的功能,则也可以为平板状、局部凹凸状等任意的方式。

[0035] 如上所述的本发明的具有MEA的燃料电池发挥优异的发电性能和耐久性。在此,作为燃料电池的种类,没有特别限定,在上述说明中以高分子电解质型燃料电池为例进行了说明,但除此之外还可列举出碱型燃料电池、直接甲醇型燃料电池、微型燃料电池等。其中,从小型且能够进行高密度、高功率化的方面来看,可优选列举出高分子电解质型燃料电池 (PEFC)。此外,所述燃料电池除了作为搭载空间受限的车辆等的移动体用电源之外,作为固定用电源等是有用的。其中,特别优选用作在较长时间的运行停止后要求高输出电压的汽车等移动体用电源。

[0036] 运行燃料电池时所使用的燃料没有特别限定。例如,可以使用氢气、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、仲丁醇、叔丁醇、二甲醚、乙醚、乙二醇、二乙二醇等。其中,在能够进

行高功率化的方面,优选使用氢气、甲醇。

[0037] 另外,燃料电池的应用用途没有特别限定,但优选应用于车辆。本发明的电解质膜-电极接合体的发电性能和耐久性优异,能够实现小型化。因此,本发明的燃料电池从车载性的方面来看,在将该燃料电池应用于车辆的情况下,特别有利。因此,本发明提供具有本发明的燃料电池的车辆。

[0038] 以下,针对构成本方式的燃料电池的构件进行简单说明,但本发明的保护范围不仅限于下述方式。

[0039] [电极催化剂层(催化剂层)]

[0040] 本实施方式的催化剂层也可以是阴极催化剂层或阳极催化剂层的任一层,但优选为阴极催化剂层。如上述是由于,本实施方式的催化剂层中,即使催化剂和电解质不接触,通过形成与水的三相界面,也可有效地利用催化剂,但在阴极催化剂层形成水。

[0041] 在此,催化剂层必须含有将催化剂金属担载于催化剂载体而成的催化剂及电解质。

[0042] (催化剂)

[0043] 催化剂中,(II) D' 强度相对于 G 强度之比 R' (D'/G 强度比) 为 0.6 以下。

[0044] 根据上述 (II), 可充分减少在催化剂载体的石墨结构中存在的成为电化学腐蚀的起点的碳(石墨烯)的边缘量。因此,可提高耐久性,并可有效地抑制并防止担载催化剂金属时的催化剂活性的降低。当考虑到耐久性的进一步提高时,催化剂的 R' 值 (D'/G 强度比) 优选为 0~0.6, 更优选为 0~0.51。

[0045] 除上述之外,催化剂优选 (II') D 强度相对于 G 强度之比 R (D/G 强度比) 为 1.7 以上。此外,本说明书中,将通过拉曼光谱法在 1360cm^{-1} 附近测量的 D 带也简称为“ D 带”。另外,将 D 带的峰值强度也简称为“ D 强度”。另外,将 D 强度相对于 G 强度之比也简称为“ R 值”或“ D/G 强度比”。在此, D 带通过拉曼散射分析在 1360cm^{-1} 附近观测到,引起石墨结构的紊乱(disorder)或缺陷,且在石墨烯分子的取向性较高的情况或石墨化度(石墨化度)较高的情况下出现。即, R 值较大是指,碳粉末(载体)的石墨化度(石墨化度)较低。因此,通过将 R 值设为 1.7 以上,碳粉末每单位表面积的双电层电容更大,可进一步有效地提高催化剂活性。当考虑双电层电容(催化剂活性)的进一步提高时,催化剂的 R 值 (D/G 强度比) 优选超过 1.75 且 2.5 以下,更优选为 1.8~2.4。

[0046] 此外,本说明书中, R' 值如下求出,利用显微拉曼光谱仪测量催化剂(或后述的催化剂载体前体)的拉曼光谱,算出称为 D' 带的 1620cm^{-1} 附近的峰值强度 (D' 强度) 和称为 G 带的 1580cm^{-1} 附近的峰值强度 (G 强度) 的相对强度比、即峰值面积比 (D' 强度/ G 强度)。同样, R 值如下求出:利用显微拉曼光谱仪测量催化剂(或后述的催化剂载体前体)的拉曼光谱,算出称为 D 带的 1360cm^{-1} 附近的峰值强度 (D 强度) 和称为 G 带的 1580cm^{-1} 附近的峰值强度 (G 强度) 的相对强度比,即峰值面积比 (D 强度/ G 强度)。该峰值面积采用通过下述所示的拉曼分光测定求得。

[0047] (拉曼分光测定法)

[0048] 关于拉曼光谱,使用显微激光拉曼 SENTERRA (Bruker Optics K.K. 制造) 作为测定装置,在室温 (25°C) 下以曝光 30 秒 $\times$ 累计 4 次、在以下的条件下进行测定。此外, G 带、 D' 带和 D 带的峰值可以通过基于高斯分布的峰值拟合来确定。

[0049] [化1]

[0050] <测定条件>

[0051] 激发波长:Nd;YAG的SHG、532nm

[0052] 激光输出:3mW

[0053] 光斑大小:~1 μ m

[0054] 检测器:CCD

[0055] 催化剂中,吸附等温线中的相对压 (P/P_0) 为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比(以下,也称为水蒸气吸附量/氮吸附量)为0.15以上且0.30以下。水蒸气吸附量/氮吸附量优选为0.18以上且0.25以下。通过将水蒸气吸附量/氮吸附量设为0.15以上,催化剂变得亲水,不易引起与高分子电解质的疏水性部分的吸附。另外,通过将水蒸气吸附量/氮吸附量设为0.30以下,可抑制高分子电解质的亲水基引起的吸附。即,通过将水蒸气吸附量/氮吸附量设为0.15以上且0.30以下,即使 R' 值为0.6以下,催化剂的亲水和疏水平衡也恰当,电解质部分地包覆催化剂金属(仅使电解质部分地与催化剂金属接触)。由此,即使不通过电解质,良好的站点也变多,故而可提高气体输送性。

[0056] 在此,就水蒸气吸附量/氮吸附量的限定而言,根据在粒子表面单层吸附气体(氮、水蒸气)的状态,将氮吸附置换成粒子的总表面积,将水蒸气吸附置换成亲水性表面积而进行限定。若 $P/P_0 > 0.5$,则开始气体分子的多层吸附,故而将气体吸附量设为表面积指标是不恰当的,且在比 P/P_0 为比0.5小很多的区域中,在全部粒子表面上不会吸附气体分子。因此,限定 $P/P_0 = 0.5$ 时的水蒸气吸附量/氮吸附量。

[0057] 氮吸附量是通过下述表1记载的条件测定的吸附等温线中,相对压 (P/P_0) 为0.5的氮吸附量 (cm^3/g)。

[0058] 氮吸附等温线如下测定,精确称量催化剂粉末约0.02~0.04g并注入试样管之后,以下述表1的前处理温度、小时预备干燥,制成测定用样品,在下述测定条件下进行测定。秤量使用岛津制作所株式会社制造电子天平(AW220)。

[0059] [表1]

[0060]	测定装置	日本BEL制造BELSORP18PLUS-HT
	吸附剂	N_2
	死容积测定气体	He
	测定温度	77K(液体氮温度)
	饱和蒸气压 P_0	大气压
	恒温槽、配管温度	35℃
	测定模式	等温下的吸附过程及装卸过程
	测定相对压 P/P_0	约0~1
	平衡设定时间	1相对压,180s(到达平衡压后180s)
	前处理温度、小时	90℃×约5小时减压脱气
	试样量	约0.02~0.04g

[0061] 另外,水蒸气吸附量是根据下述表2记载的条件测定的吸附等温线中,相对压 (P/P_0) 为0.5时的水蒸气吸附量 (cm^3/g)。

[0062] 水蒸气吸附等温线如下测定,精确称量催化剂粉末0.0461g且注入试样管之后,以

下述表2的前处理温度、小时预备干燥,制成测定用样品,在下述测定条件下进行测定。称量使用岛津制作所株式会社制造电子天平(AW220)。

[0063] [表2]

[0064]	测定装置	日本BEL制造BELSORP18PLUS-HT
	吸附剂	H ₂ O (分子量:18)
	死容积测定气体	He
	测定温度	80℃
	饱和水蒸气压P ₀	47.416kPa (at80℃)
	恒温槽、配管温度	100℃
	测定模式	等温下的吸附过程及装卸过程
	测定相对压P/P ₀	约0~1
	平衡设定时间	1相对压,500s (到达平衡压后500s)
	前处理温度、小时	90℃×约5小时减压脱气
	试样量	0.0461g

[0065] 催化剂优选在催化剂的粒子的表面或空穴的表面具有酸性基团,且每单位载体重量的酸性基团的量为0.7mmol/g载体以上。该酸性基团只要是电离可释放质子的官能团,就没有特别限制,优选含有选自羟基、内酯基及羧基的组的至少1种。在载体含有碳的情况下,酸性基团优选含有羟基、内酯基或羧基,在载体含有金属氧化物的情况下,酸性基团优选含有羟基。这种酸性基团为亲水性基,即使在使用了R'值为0.6以下的催化剂的情况下,也可使催化剂表面有助于亲水性,可使电解质向催化剂金属的吸附恰当。

[0066] 该酸性基团的量优选超过0.75mmol/g载体,更优选为1.2mmol/g载体以上,进一步优选为1.8mmol/g载体以上。此外,酸性基团的量的上限值没有特别限制,但从碳耐久性的观点来看,优选为3.0mmol/g载体以下,更优选为2.5mmol/g载体以下。

[0067] 该酸性基团的量可通过使用了碱性化合物的滴定法进行测定,具体而言,可通过以下方法进行测定。

[0068] (酸性基团量的测定)

[0069] 首先,将具有2.5g的酸性基团的催化剂粉末用1L的温纯水清洗、干燥。干燥后,计量具有酸性基团的催化剂所含有的碳量为0.25g,与55ml的水混合并搅拌10分钟,之后,进行两分钟的超声波分散。接着,使该催化剂分散液向由氮气净化了的手套箱移动,并氮气起泡10分钟。而且,将0.1M的碱水溶液过量地投入到催化剂分散液,对该碱性溶液用0.1M的盐酸进行中和滴定,根据中和点对官能基图量进行定量。在此,碱水溶液使用NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃这三种,对各自进行中和滴定作业。这是由于使用的对每个盐基中和的官能基团的种类不同,在NaOH的情况下,与内酯基、羧基、羟基进行中和反应,在Na₂CO₃的情况下,与羧基、内酯基进行中和反应,在NaHCO₃的情况下,与羧基进行中和反应。而且,通过在这些滴定中投入的三种盐基种类和量以及消耗的盐酸量的结果,计算出酸性基团的量。此外,在中和点的确认中,使用pH计,在NaOH的情况下,pH7.0为中和点,在Na₂CO₃的情况下,pH8.5为中和点,在NaHCO₃的情况下,pH4.5为中和点。由此,求出附加到催化剂的羧基、内酯基及羟基的总量。

[0070] (催化剂金属担载后的)催化剂中,(III) BET比表面积优选为900m²/g催化剂以上。

更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂以上,进一步优选为 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂,特别优选为 $1100\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂。如果是上述那样的比表面积,则催化剂具有充分的比表面积,因此,可实现较大的双电层电容。

[0071] 另外,如果是上述那样的比表面积,则可充分确保进行下述说明的细小孔及微小孔,因此,确保对于进行气体输送来说足够的微小孔(更低的气体输送阻力),且利用细小孔可容纳(担载)较多的催化剂金属。另外,可将催化剂层中的电解质和催化剂金属进行物理分离(可更有效地抑制、防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,微小孔作为气体的输送路径发挥作用,利用水更显著地形成三相界面,可进一步提高催化剂活性。

[0072] 本实施方式中,由于电解质部分地包覆催化剂,故而抑制电解质堵塞担载有催化剂金属的细小孔的入口,可向催化剂金属有效地输送气体。

[0073] 此外,本说明书中,“BET比表面积(m^2/g 催化剂载体)”通过氮吸附法来测量。详细而言,准确称量样品(碳粉末,催化剂粉末)约 $0.04\sim 0.07\text{g}$ 并注入试管内。用真空干燥器将该试管预干燥 $90^\circ\text{C}\times$ 数小时,制成测量用样品。称量中使用株式会社岛津制作所制造的电子天平(AW220)。此外,在涂片的情况下,使用该涂片的总重量减去相同面积的特氟隆(注册商标)(基材)重量所得的涂层的净重量约 $0.03\sim 0.04\text{g}$ 作为试样重量。接着,在下述测量条件下,测量BET比表面积。通过在吸附、脱附等温线的吸附侧,根据相对压(P/P_0)约 $0.00\sim 0.45$ 的范围,制作BET曲线,并根据其斜率和切片算出BET比表面积。

[0074] [化2]

[0075] <测量条件>

[0076] 测量装置:日本BEL株式会社制高精度全自动气体吸附装置BELSORP36吸附气体:
 N_2

[0077] 死容积测量气体:He

[0078] 吸附温度:77K(液氮温度)

[0079] 测量前处理: 90°C 真空干燥数小时(在清除了He以后,放置在测量载物台上)

[0080] 测量模式:等温的吸附过程及脱附过程

[0081] 测量相对压(P/P_0):约 $0\sim 0.99$

[0082] 平衡设定时间:每1相对压为180sec

[0083] 催化剂优选满足下述(a)~(c)的至少一项:

[0084] (a) 催化剂具有半径小于1nm的空穴及半径为1nm以上的空穴,且所述半径小于1nm的空穴的空穴容积为 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 载体以上,且催化剂金属担载于所述半径为1nm以上的空穴的内部;

[0085] (b) 催化剂具有半径为1nm以上且小于5nm的空穴,该空穴的空穴容积为 $0.8\text{cc}/\text{g}$ 载体以上,且催化剂金属的比表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 载体以下;

[0086] (c) 催化剂具有半径小于1nm的空穴及半径为1nm以上的空穴,所述半径小于1nm的空穴的空穴分布的模半径为 0.3nm 以上且小于1nm,且催化剂金属担载于所述半径1nm以上的空穴的内部。

[0087] 此外,本说明书中,将满足上述(a)的催化剂也称为“催化剂(a)”,将满足上述(b)的催化剂也称为“催化剂(b)”,将满足上述(c)的催化剂也称为“催化剂(c)”。

[0088] 代替上述或除了上述之外,催化剂优选满足下述(d):

[0089] (d) 催化剂的半径为1nm以上的空穴的空穴分布的模半径为1nm以上且小于5nm,催化剂金属担载于半径为1nm以上的空穴的内部,所述模半径为催化剂金属的平均粒半径以下,且所述半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积为0.4cc/g载体以上。此外,本说明书中,将满足上述(d)的催化剂也称为“催化剂(d)”。

[0090] 以下,详细叙述上述优选方式的催化剂(a)~(d)。

[0091] (催化剂(a)及(c))

[0092] 催化剂(a)由催化剂载体及担载于所述催化剂载体的催化剂金属构成,满足下述结构(a-1)~(a-3):(a-1)所述催化剂具有半径小于1nm的空穴(一次空穴)及半径为1nm以上的空穴(一次空穴);(a-2)所述半径小于1nm的空穴的空穴容积为0.3cc/g载体以上;及(a-3)所述催化剂金属担载于所述半径为1nm以上的空穴的内部。

[0093] 另外,催化剂(c)由催化剂载体及担载于所述催化剂载体的催化剂金属构成,且满足下述结构(a-1)、(c-1)及(a-3):(a-1)所述催化剂具有半径小于1nm的空穴及半径为1nm以上的空穴;(c-1)所述半径小于1nm的空穴的空穴分布的模半径为0.3nm以上且小于1nm;及(a-3)所述催化剂金属担载于所述半径1nm以上的空穴的内部。

[0094] 此外,本说明书中,将半径小于1nm的空穴也称为“微小孔”。另外,本说明书中,将半径1nm以上的空穴也称为“细小孔”。

[0095] 如上述,本发明人等发现,即使在催化剂金属与电解质不接触的情况下,通过利用水形成三相界面,可有效地利用催化剂金属。因此,对于上述催化剂(a)及(c),通过采用将上述(a-3)催化剂金属担载于电解质不能进入的细小孔内部的结构,可提高催化剂活性。另一方面,在将催化剂金属担载于电解质不能进入的细小孔内部的情况下,氧等气体的输送距离增大,气体输送性降低,因此,无法引导出充分的催化剂活性,在高负荷条件下催化剂性能降低。与之相对,通过充分确保上述(a-2)电解质或催化剂金属几乎或全部不能进入的微小孔的空穴容积或较大地设定所述(c-1)微小孔的模半径,可充分确保气体的输送路径。因此,可向细小孔内的催化剂金属高效地输送氧等气体,即可降低气体输送阻力。通过该结构,气体(例如,氧)在微小孔内通过(气体输送性提高),可使气体高效地与催化剂金属接触。因此,在将催化剂(a)及(c)用于催化剂层的情况下,微小孔以大容积存在,故而,可经由该微小孔(路径)向存在于细小孔的催化剂金属的表面输送反应气体,因此,可进一步降低气体输送阻力。因此,含有催化剂(a)及(c)的催化剂层可发挥更高的催化剂活性,即可进一步促进催化剂反应。因此,具有使用了催化剂(a)及(c)的催化剂层的膜电极接合体及燃料电池可进一步提高发电性能。

[0096] 图2是表示催化剂(a)及(c)的形状和结构的概略剖面说明图。如图2所示,催化剂(a)及(c)20由催化剂金属22及催化剂载体23构成。另外,催化剂20具有半径小于1nm的空穴(微小孔)25及半径为1nm以上的空穴(细小孔)24。在此,催化剂金属22担载于细小孔24的内部。另外,催化剂金属22只要至少一部分担载于细小孔24的内部即可,也可以一部分担载于催化剂载体23表面。但是,从防止催化剂层中的电解质和催化剂金属的接触的观点来看,优选实质上全部的催化剂金属22担载于细小孔24的内部。在此,“实质上全部的催化剂金属”只要是可提高足够的催化剂活性的量,就没有特别限制。“实质上全部的催化剂金属”在全部催化剂金属中,优选以50重量%以上(上限:100重量%),更优选以80重量%以上(上限:

100重量%)的量存在。

[0097] 本说明书中,“将催化剂金属担载于细小孔的内部”可通过催化剂金属向催化剂载体前体担载前后的细小孔的容积的减少来确认。详细而言,催化剂载体前体具有微小孔及细小孔,且各空穴分别具有一定的容积,但催化剂金属担载于这些空穴时,各空穴的容积减少。因此,催化剂金属担载前的催化剂载体前体的细小孔的容积与催化剂金属担载后的催化剂粉末的细小孔的容积的差 $[=(\text{担载前的容积})-(\text{担载后的容积})]$ 超过0时,成为“催化剂金属担载于细小孔的内部”。同样,催化剂金属担载前的催化剂载体前体的微小孔的容积与催化剂金属担载后的催化剂粉末的微小孔的容积的差 $[=(\text{担载前的容积})-(\text{担载后的容积})]$ 超过0时,成为“催化剂金属担载于微小孔的内部”。优选的是,催化剂金属与微小孔相比较多地担载于细小孔(即,担载前后的细小孔的容积的减少值 $>$ 担载前后的微小孔的容积的减少值)。这是因为,由此降低气体输送阻力,可充分确保用于气体输送的路径。考虑到气体输送阻力的降低、确保用于气体输送的路径等时,所述催化剂金属担载前后的细小孔的空穴容积的减少值优选为0.02cc/g以上,更优选为0.02~0.4cc/g。

[0098] 另外,优选(催化剂金属担载后的催化剂的)半径小于1nm的空穴(微小孔)的空穴容积为0.3cc/g载体以上及/或(催化剂金属担载后的催化剂的)微小孔的空穴分布的模半径(出现频率最高的半径)为0.3nm以上且小于1nm。更优选微小孔的空穴容积为0.3cc/g载体以上且微小孔的空穴分布的模半径为0.3nm以上且小于1nm。如果微小孔的空穴容积及/或模半径处于上述那样的范围,则可确保对于进行气体输送足够的微小孔,气体输送阻力较小。因此,可经由该微小孔(路径)将足够量的气体输送至细小孔中存在的催化剂金属的表面,故而,可发挥较高的催化剂活性,即,可促进催化反应。另外,电解质(离聚物)、液体(例如,水)无法侵入到微小孔内,仅选择性地使气体通过(可降低气体输送阻力)。考虑到气体输送性的提高效果时,微小孔的空穴容积更优选为0.3~2cc/g载体,特别优选为0.4~1.5cc/g载体。另外,微小孔的空穴分布的模半径更优选为0.4~1nm,特别优选为0.4~0.8nm。此外,本说明书中,将半径小于1nm的空穴的空穴容积也简称为“微小孔的空穴容积”。同样,本说明书中,将微小孔的空穴分布的模半径也简称为“微小孔的模半径”。

[0099] 催化剂(a)或(c)中的半径1nm以上且小于5nm的空穴(细小孔)的空穴容积没有特别限制,但优选为0.4cc/g载体以上,更优选为0.4~3cc/g载体,特别优选为0.4~1.5cc/g载体。如果空穴容积处于上述那样的范围,则利用细小孔可容纳(担载)较多的催化剂金属,可将催化剂层中的电解质与催化剂金属物理地分离(更有效地抑制、防止催化剂金属与电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,由于细小孔大量存在,可更有效地促进催化剂反应。并且,微小孔作为气体的输送路径发挥作用,通过水更显著地形成三相界面,可进一步提高催化剂活性。此外,本说明书中,将半径1nm以上的空穴的空穴容积也简称为“细小孔的空穴容积”。

[0100] 催化剂(a)或(c)中的半径1nm以上的空穴(细小孔)的空穴分布的模半径(出现频率最高的半径)没有特别限制,但优选为1~5nm,更优选为1~4nm,特别优选为1~3nm。如果是上述那样的细小孔的空穴分布的模半径,则利用细小孔可容纳(担载)足够量的催化剂金属,可将催化剂层中的电解质与催化剂金属物理地分离(更有效地抑制、防止催化剂金属与电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,由于大容积的细小孔的存在,可更有效地促进催化剂反应。并且,微小孔作为气体的输送路径发挥作用,通过水更显

著地形成三相界面,可进一步提高催化剂活性。此外,本说明书中,将细小孔的空穴分布的众数半径也简称为“细小孔的模半径”。

[0101] 本说明书中,“微小孔的空穴的半径(nm)”是指通过氮吸附法(MP法)测定的空穴的半径。另外,“微小孔的空穴分布的模半径(nm)”是指,通过氮吸附法(MP法)得到的微分细孔分布曲线中取峰值(最大频率)的点的空穴半径。在此,微小孔的空穴半径的下限为可通过氮吸附法测定的下限值,即0.42nm以上。同样地,“细小孔的空穴的半径(nm)”是指通过氮吸附法(DH法)测定的空穴的半径。另外,“细小孔的空穴分布的模半径(nm)”是指通过氮吸附法(DH法)得到的微分微小孔分布曲线中取峰值(最大频率)的点的空穴半径。在此,细小孔的空穴半径的上限没有特别限制,为5nm以下。

[0102] 本说明书中,“微小孔的空穴容积”是指催化剂中存在的半径小于1nm的微小孔的总容积,用每1g载体中的容积(cc/g载体)表示。“微小孔的空穴容积(cc/g载体)”以通过氮吸附法(MP法)求出的微分微小孔分布曲线的下部的面积(积分值)的形式而算出。同样,“细小孔的空穴容积”是指催化剂中存在的半径1nm以上且小于5nm的细小孔的总容积,用每1g载体中的容积(cc/g载体)表示。“细小孔的空穴容积(cc/g载体)”以通过氮吸附法(DH法)求出的微分微小孔分布曲线的下部的面积(积分值)的形式而算出。

[0103] 本说明书中,“微分细孔分布”是指将细孔径标绘于横轴、将催化剂中的与该细孔径相当的细孔容积标绘于纵轴而得到的分布曲线。即,求出将通过氮吸附法(微小孔的情况下为MP法;细小孔的情况下为DH法)得到的催化剂的空穴容积设为V且将空穴直径设为D时的空穴容积变化量dV除以空穴直径的对数变化量d(logD)而得到的值($dV/d(\log D)$)。然后,相对于各分区的平均空穴直径对该 $dV/d(\log D)$ 作图,从而得到微分细孔分布曲线。空穴容积变化量dV是指测定点间的空穴容积的增量。

[0104] 在此,基于氮吸附法(MP法)的微小孔的半径和空穴容积的测定方法没有特别限制,可采用例如《吸附的科学》(第2版近藤精一、石川达雄、安部郁夫共同著作,丸善株式会社)、《燃料电池的解析手法》(高须芳雄、吉武优、石原达己编著,化学同人)、R.Sh.Mikhail, S.Brunauer, E.E.Bodor J.Colloid Interface Sci.,26,45(1968)等公知的文献中记载的方法。本说明书中,基于氮吸附法(MP法)的微小孔的半径和空穴容积为通过R.Sh.Mikhail, S.Brunauer, E.E.Bodor J.Colloid Interface Sci.,26,45(1968)中记载的方法测定得到的值。

[0105] 另外,基于氮吸附法(DH法)的细小孔的半径和空穴容积的测定方法也没有特别限制,可采用例如《吸附的科学》(第2版近藤精一、石川达雄、安部郁夫共同著作,丸善株式会社)、《燃料电池的解析手法》(高须芳雄、吉武优、石原达己编著,化学同人)、D.Dollion, G.R.Heal:J.Appl.Chem.,14,109(1964)等公知的文献记载的方法。本说明书中,基于氮吸附法(DH法)的细小孔的半径和空穴容积为通过D.Dollion, G.R.Heal:J.Appl.Chem.,14,109(1964)记载的方法测定得到的值。

[0106] 具有上述那样的特定的空穴分布的催化剂的制造方法没有特别限制,但通常将载体的空穴分布(微小孔及细小孔)设为上述那样的空穴分布是非常重要的。具体而言,作为具有微小孔及细小孔且微小孔的空穴容积为0.3cc/g载体以上的载体的制造方法,优选使用日本特开2010-208887号公报(美国专利申请公开第2011/318254号说明书,以下同样)及国际公开第2009/75264号(美国专利申请公开第2011/058308号说明书,以下同样)等公报

所记载的方法。另外,作为具有微小孔及细小孔且微小孔的空穴分布的模半径为0.3nm以上且小于1nm的载体的制造方法,优选使用日本特开2010-208887号公报及国际公开第2009/75264号等公报所记载的方法。

[0107] (催化剂(b))

[0108] 催化剂(b)由催化剂载体及担载于所述催化剂载体的催化剂金属构成,满足下述结构(b-1)~(b-3):具有(b-1)半径为1nm以上且小于5nm的空穴;(b-2)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积为0.8cc/g载体以上;及(b-3)催化剂金属的比表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 载体以下。

[0109] 根据具有上述(b-1)~(b-3)的结构的催化剂,不仅抑制了催化剂的空穴内被水填满,而且充分确保有助于反应气体的输送的空穴。其结果,能够提供气体输送性优异的催化剂。详细而言,充分确保对气体输送有效的细小孔的容积,另外,通过缩小催化剂金属的比表面积,可充分减少在担载有催化剂金属的细小孔内保持的水量。因此,抑制细小孔内被水填满,因此,可向细小孔内的催化剂金属更高效地输送氧等气体。即,可进一步降低催化剂中的气体输送阻力。其结果,本实施方式的催化剂(b)促进催化剂反应,可发挥更高的催化剂活性。因此,具有使用了本实施方式的催化剂(b)的催化剂层的膜电极接合体及燃料电池可进一步提高发电性能。

[0110] 图3是表示本发明一实施方式的催化剂(b)的形状和结构的概略剖面说明图。如图3所示,本发明的催化剂20'由催化剂金属22'及催化剂载体23'构成。另外,催化剂20'具有半径1nm以上且小于5nm的空穴(细小孔)24'。在此,催化剂金属22'主要担载于细小孔24'的内部。另外,催化剂金属22'只要至少一部分担载于细小孔24'的内部即可,也可以一部分担载于催化剂载体23'表面。但是,从防止催化剂层中的电解质(电解质聚合物,离聚物)与催化剂金属的接触,且提高催化剂活性的观点来看,优选实质上全部的催化剂金属22'担载于细小孔24'的内部。当催化剂金属与电解质接触时,催化剂金属表面的面积比活性减少。与之相对,通过上述结构,可使电解质不进入催化剂载体23'的细小孔24'内,可使催化剂金属22'和电解质物理分离。而且,可利用水形成三相界面的结果,催化剂活性提高。在此,“实质上全部的催化剂金属”只要是可提高足够的催化剂活性的量,就没有特别限制。“实质上全部的催化剂金属”在全部催化剂金属中,优选以50重量%以上(上限:100重量%),更优选以80重量%以上(上限:100重量%)的量存在。

[0111] 催化剂(b)中的半径1nm以上且小于5nm的空穴(细小孔)的空穴容积为0.8cc/g载体以上。细小孔的空穴容积优选为0.8~3cc/g载体,特别优选为0.8~2cc/g载体。如果空穴容积处于上述那样的范围,则大量确保有助于反应气体的输送的空穴,故而可降低反应气体的输送阻力。因此,向容纳于细小孔内的催化剂金属的表面快速地输送反应气体,因此,有效利用催化剂金属。另外,如果细小孔的容积处于上述范围,则可在细小孔内容纳(担载)催化剂金属,能够物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制、防止催化剂金属和电解质的接触)。这样,如果是抑制细小孔内的催化剂金属和电解质的接触的上述方式,则与担载于载体表面的催化剂金属的量较多时相比,可更有效地利用催化剂的活性。

[0112] 另外,催化剂(b)中,催化剂金属(催化剂成分)的比表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 载体以下。催化剂金属的比表面积优选为5~ $60\text{m}^2/\text{g}$ 载体,更优选为5~ $30\text{m}^2/\text{g}$ 载体,特别优选为10~

25m²/g载体。催化剂金属的表面为亲水性,通过催化剂反应生成的水容易吸附,故而在容纳有催化剂金属的细小孔中容易保持水。当在细小孔内保持水时,气体的输送路径变窄,且水中的反应气体的扩散速度较慢,因此,气体的输送性降低。与之相对,通过使催化剂金属的比表面积如上述范围那样较小,可减少在催化剂金属的表面吸附的水量。其结果,在细小孔内不易保持水,催化剂中,可进一步降低催化剂层中的含水率。因此,可降低反应气体的输送阻力,有效地利用催化剂金属。此外,本发明中的“催化剂金属的比表面积”可通过例如 Journal of Electroanalytical Chemistry 693 (2013) 34-41等记载的方法进行测定。本说明书中,“催化剂金属的比表面积”采用由以下方法测定的值。

[0113] (催化剂金属的比表面积的测定方法)

[0114] 对于阴极催化剂层,通过循环伏安法求得电化学的有效面积(ECA: Electrochemical surface area)。在此,对置的阳极中,以在测定温度下饱和的方式使加湿的氢气流通,并将其用作参照电极及对电极。阴极中,同样使加湿的氮气体流通,在开始测定之前,关闭阴极入口及出口的阀门,并封入氮气体。在该状态下,使用电化学测定装置(北斗电工(株)制造,型号:HZ-5000)在下述条件下进行测定。

[0115] [化3]

[0116] 电解质溶液:1M的硫酸(和光纯药工业制造,有害金属测定用)

[0117] 扫描速度:50mV/s

[0118] 循环次数:3次

[0119] 下限电压值:0.02V

[0120] 上限电压值:0.9V

[0121] 具有上述那样特定的空穴容积的催化剂的制造方法没有特别限制,但将载体的细小孔容积设为上述那样的空穴分布是非常重要的。具体而言,作为具有细小孔且细小孔的空穴容积为0.8cc/g载体以上的载体的制造方法,优选使用日本特开2010-208887号公报(美国专利申请公开第2011/318254号说明书,以下同样)、国际公开第2009/075264号(美国专利申请公开第2011/058308号说明书,以下同样)等公报所记载的方法。

[0122] 优选的是,上述催化剂(a)及(c)中,催化剂金属的至少一部分被担载在细小孔的内部,上述催化剂(b)中,催化剂金属的至少一部分被担载在细小孔的内部。在此,催化剂金属担载于细小孔内时的、担载于细小孔内的催化剂金属的大小优选比细小孔大(实施方式(i))。通过该结构,催化剂金属与载体的空穴内壁面的距离缩短,减少水可存在的空间,即吸附于催化剂金属表面的水量减少。另外,由于水受到空穴内壁面的相互作用,金属氧化物的形成反应变慢,不易形成金属氧化物。其结果,可进一步抑制催化剂金属表面的失活。因此,本实施方式(i)的催化剂可发挥更高的催化剂活性,即,可进一步促进催化剂反应。

[0123] 上述实施方式(i)中,(催化剂金属担载后的催化剂的)细小孔的空穴分布的模半径(出现频率最高的半径)优选为1nm以上且5nm以下,更优选为1nm以上且4nm以下,进一步优选为1nm以上且3nm以下,特别优选为1nm以上且2nm以下。如果是上述那样的空穴分布的模半径,则可在细小孔容纳(担载)足够量的催化剂金属,能够物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制/防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,由于大容积的空穴(细小孔)的存在,更显著地发挥本发明的作用、效果,可更有效地促进催化剂反应。

[0124] 另外,上述实施方式(i)中,(催化剂金属担载后的催化剂的)催化剂金属(催化剂金属粒子)的平均粒径优选为2nm以上且7nm以下,更优选为3nm以上且5nm以下。如果催化剂金属的平均粒径为所述空穴分布的模半径的2倍以上(如果所述模半径为所述催化剂金属的平均粒径的一半以下),则催化剂金属与载体的空穴内壁面的距离缩短,水可存在的空间减少,即吸附于催化剂金属表面的水量减少。另外,由于水受到与壁面的相互作用,金属氧化物的形成反应变慢,难以形成金属氧化物。其结果,抑制催化剂金属表面的失活,可发挥较高的催化剂活性,即可促进催化剂反应。另外,催化剂金属较坚固地担载于空穴(细小孔)内,可更有效地抑制、防止在催化剂层内与电解质接触。另外,防止由电位变化导致的溶出,且也可抑制经时性的性能降低。因此,可进一步提高催化剂活性,即可更有效地促进催化剂反应。

[0125] (催化剂(d))

[0126] 催化剂(d)由催化剂载体及担载于所述催化剂载体的催化剂金属构成,满足下述结构(d-1)~(d-4):(d-1)催化剂的半径1nm以上的空穴的空穴分布的模半径为1nm以上且小于5nm;(d-2)催化剂金属担载于半径为1nm以上的空穴的内部;(d-3)所述模半径为所述催化剂金属的平均粒径的一半以下;及(d-4)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积为0.4cc/g载体以上。此外,本愿说明书中,将“平均粒径的一半(平均粒径的1/2倍)”也称为“平均粒半径”。

[0127] 根据具有上述(d-1)~(d-4)的结构催化剂,采用将催化剂金属担载于电解质不能进入的空穴(细小孔)内部的结构,空穴内部的催化剂金属利用水形成三相界面,有效地利用催化剂。其结果,可提高催化剂的活性。详细而言,特别是将上述(d-3)空穴的模半径设为催化剂金属的平均粒径的一半以下,由此,催化剂金属与载体的空穴内壁面的距离缩短,水可存在的空间减少,即吸附于催化剂金属表面的水量减少。另外,由于水受到空穴内壁面的相互作用,金属氧化物的形成反应变慢,难以形成金属氧化物。其结果,可进一步抑制催化剂金属表面的失活。因此,本实施方式的催化剂(d)可发挥较高的催化剂活性,即可促进催化剂反应。因此,具有使用了本实施方式的催化剂(d)的催化剂层的膜电极接合体及燃料电池的发电性能优异。

[0128] 本发明一实施方式的催化剂(d)由催化剂金属及载体构成。另外,催化剂具有空穴(细小孔)。在此,催化剂金属担载于细小孔的内部。另外,催化剂金属只要至少一部分担载于细小孔的内部即可,也可以一部分担载于载体表面。但是,从防止催化剂层中的电解质和催化剂金属的接触的观点来看,优选实质上全部的催化剂金属担载于细小孔的内部。在此,“实质上全部的催化剂金属”只要是可提高足够的催化剂活性的量就没有特别限制。“实质上全部的催化剂金属”在全部催化剂金属中,优选以50重量%以上(上限:100重量%),更优选以80重量%以上(上限:100重量%)的量存在。

[0129] 催化剂(d)的细小孔的空穴容积为0.4cc/g载体以上,优选为0.45~3cc/g载体,更优选为0.5~1.5cc/g载体。如果空穴容积处于上述那样的范围,则利用细小孔可容纳(担载)大量催化剂金属,能够物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制/防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,由于细小孔大量的存在,可更有效地促进催化剂反应。

[0130] 催化剂(d)的细小孔的空穴分布的模半径(出现频率最高的半径)为1nm以上且小

于5nm,优选为1nm以上且4nm以下,更优选为1nm以上且3nm以下,进一步优选为1nm以上且2nm以下。如果是上述那样的空穴分布的模半径,则在细小孔内可容纳(担载)足够量的催化剂金属,能够物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制、防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,由于大容积的空穴(细小孔)的存在,更显著地发挥本发明的作用、效果,可更有效地促进催化剂反应。

[0131] 具有上述那样的特定的空穴分布的催化剂的制造方法没有特别限制,但将载体的细小孔容积等设为上述那样的空穴分布是非常重要的。作为这种载体的制造方法,优选使用日本特开2010-208887号公报、国际公开第2009/075264号等所记载的方法。

[0132] (催化剂载体)

[0133] 催化剂载体(以下,也简称为载体)以碳为主要成分。在此,“以碳为主要成分”是指仅由碳构成、实质上由碳构成双方的概念,也可以含有碳以外的元素。“实质上由碳构成”是指整体的80重量%以上、优选为整体的95重量%以上(上限:小于100重量%)由碳构成。即,以碳为主要成分是指,整体的80~100重量%、优选为整体的95~100重量%由碳构成。

[0134] 催化剂载体没有特别限定,但优选为碳粉末。具体而言,可举出由碳黑(科琴黑、油炉法炭黑、槽法炭黑、灯黑、热裂法炭黑、乙炔黑等)、活性炭等构成的碳粉末。

[0135] 另外,催化剂载体优选催化剂载体的BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂载体以上。更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂载体以上,进一步优选为 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂载体,特别优选为 $1100\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂载体。此外,即使进行后述的氧化处理及催化剂金属的担载处理,催化剂载体的比表面积也实质上相同,因此,催化剂载体前体和催化剂载体的比表面积实质上相同。

[0136] 另外,如果是上述那样的比表面积,则可充分确保细小孔及微小孔,因此,确保对于进行气体输送足够的微小孔(更低的气体输送阻力),且利用细小孔可容纳(担载)大量催化剂金属。另外,可以物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制、防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。并且,微小孔作为气体的输送路径发挥作用,利用水更显著地形成三相界面,可进一步提高催化剂活性。

[0137] 本实施方式中,电解质局部地包覆催化剂,因此,能够抑制电解质堵塞担载有催化剂金属的细小孔的入口,而向催化剂金属有效地输送气体。

[0138] 另外,催化剂载体的大小没有特别限定。从以恰当的范围控制担载的容易度、催化剂利用率、电极催化剂层的厚度等观点来看,催化剂载体的平均粒径(直径)优选为5~2000nm,更优选为10~200nm,特别优选设为20~100nm左右。作为“催化剂载体的平均粒径”的值,只要没有特别说明,就采用如下值,即,使用扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)等观察构件,作为在数~数十视场中观察的粒子的粒径的平均值进行算出。另外,“粒径(直径)”是指,通过粒子的中心且粒子的轮廓线上的任意2点间的距离中、最大的距离。

[0139] 在催化剂满足上述结构(a)~(d)的任一要件的情况下,优选催化剂载体也满足同样的结构(a)~(d)的要件。

[0140] 催化剂载体优选满足下述结构(1)~(3)的至少一项。(1)具有(a-1)半径小于1nm的空穴(一次空穴)及半径1nm以上的空穴(一次空穴);及(a-2)上述半径小于1nm的空穴的空穴容积为 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 载体以上。(2)具有(a-1)半径小于1nm的空穴及半径1nm以上的空穴;及(c-1)上述半径小于1nm的空穴的空穴分布的众数半径为0.3nm以上且小于1nm。(3) (d-1)半

径1nm以上的空穴的空穴分布的众数半径为1nm以上且小于5nm;及(d-4)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积为0.4cc/g载体以上。另外,(3)中,(b-2)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积优选为0.8cc/g载体以上。此时的、(a-2)中的微小孔的空穴容积、(c-1)中的微小孔的空穴分布的模半径、(d-1)中的半径1nm以上的空穴的空穴分布的模半径、(d-4)的半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积的更优选的范围等与上述催化剂(a)~(d)的栏所记载的范围一样。

[0141] (催化剂金属)

[0142] 构成催化剂的催化剂金属具有发挥电化学反应的催化剂作用的功能。阳极催化剂层使用的催化剂金属只要对氢气的氧化反应具有催化作用就没有特别限制,同样可使用公知的催化剂。另外,阴极催化剂层使用的催化剂金属也只要对氧气的还原反应具有催化作用就没有特别限制,同样可使用公知的催化剂。具体而言,可以从铂、钌、铱、铑、钯、钨、钼、铁、铜、银、铬、钴、镍、锰、钒、钼、镓、铝等金属和它们的合金等中选择。

[0143] 这些材料当中,为了提高催化剂活性、对一氧化碳等的耐中毒性、耐热性等,优选使用至少包含铂的催化剂金属。即,催化剂金属优选为铂、或包含铂和除铂以外的金属成分,更优选为铂或含铂的合金。这种催化剂金属可以发挥高活性。特别是在催化剂金属为铂时,能将小粒径的铂分散在碳粉末(载体)表面,故而即使减少铂用量也可维持每单位重量的铂表面积。另外,催化剂金属包含铂和除铂以外的金属成分时,可减少昂贵的铂的用量,因此从成本的观点来看是优选的。上述合金的组成也取决于进行合金化的金属的种类,但将铂的含量设为30~90原子%、将与铂进行合金化的金属的含量设为10~70原子%为好。此外,合金是指通常在金属元素中添加1种以上的金属元素或非金属元素而得到的具有金属性质的物质的统称。关于合金的组织,有:成分元素形成彼此独立的晶体的可以说是混合物的共晶合金、成分元素完全溶合而形成固溶体的物质、成分元素形成了金属间化合物或金属与非金属的化合物的物质等,本申请中可以为任一种。此时,阳极催化剂层使用的催化剂金属和阴极催化剂层使用的催化剂金属可从上述之中适当选择。本说明书中,在没有特别说明的情况下,针对阳极催化剂层用和阴极催化剂层用的催化剂金属的说明是对两者而言相同的定义。然而,阳极催化剂层和阴极催化剂层的催化剂金属无需相同,可适当选择以发挥上述那样的期望的作用。

[0144] 催化剂金属(催化剂成分)的形状、大小没有特别限制,可采用与公知的催化剂成分同样的形状和大小。作为形状,例如可使用粒状、鳞片状、层状等的催化剂金属,但优选为粒状。

[0145] 催化剂金属(催化剂金属粒子)的平均粒径(直径)没有特别限制,但优选为3nm以上,更优选为大于3nm且30nm以下,特别优选为大于3nm且10nm以下。如果催化剂金属的平均粒径为3nm以上,则催化剂金属比较坚固地担载于碳粉末(例如,碳粉末的细小孔内),可更有效地抑制、防止在催化剂层内与电解质接触。另外,催化剂载体具有微小孔时,微小孔残留而不被催化剂金属堵塞,可更良好地确保气体的输送路径,进一步降低气体输送阻力。另外,可防止由电位变化导致的溶出,也能抑制经时性的性能降低。因此,可进一步提高催化剂活性,即,可更高效地促进催化反应。另一方面,催化剂金属粒子的平均粒径为30nm以下时,可通过简便的方法将催化剂金属担载于催化剂载体(例如,碳粉末的细小孔内部),可降低催化剂金属的电解质包覆率。在将催化剂(a)及/或(c)用作催化剂的情况下,催化剂金属

(催化剂金属粒子)的平均粒径优选为3nm以上,更优选大于3nm且30nm以下,特别优选大于3nm以上且10nm以下。另外,在将催化剂(b)用作催化剂的情况下,催化剂金属(催化剂金属粒子)的平均粒径优选为超过3nm的大小。更优选为超过3nm且30nm以下,特别优选为超过3nm且10nm以下。如果催化剂金属的平均粒径为超过3nm的大小,则可缩小催化剂金属的比表面积。其结果,如上述地可降低吸附于催化剂金属表面的水量,可大量确保有助于反应气体的输送的细小孔。因此,可进一步降低反应气体的输送阻力。另外,可防止电位变化导致的溶出,也可抑制经时性的性能降低。因此,可进一步提高催化剂活性。即,可更有效地促进催化剂反应。另一方面,如果催化剂金属粒子的平均粒径为30nm以下,则可通过简便的方法将催化剂金属担载于载体的细小孔内部,可降低催化剂金属的电解质包覆率。另外,在将催化剂(d)用作催化剂的情况下,催化剂金属的平均粒径为细小孔的空穴分布的模半径的2倍以上(所述模半径为所述催化剂金属的平均粒径的一半以下)。此时,催化剂金属(催化剂金属粒子)的平均粒径优选为2nm以上且7nm以下,更优选为3nm以上且5nm以下。如果催化剂金属的平均粒径为所述空穴分布的模半径的2倍以上,则催化剂金属与载体的空穴内壁面的距离缩短,水可存在的空间减少,即吸附于催化剂金属表面的水量减少。另外,由于水受到与壁面的相互作用,金属氧化物的形成反应变慢,难以形成金属氧化物。其结果,可抑制催化剂金属表面的失活,可发挥较高的催化剂活性,即,可促进催化剂反应。另外,催化剂金属比较坚固地担载于空穴(细小孔)内,可更有效地抑制/防止在催化剂层内与电解质接触。另外,可防止电位变化导致的溶出,也可抑制经时性的性能降低。因此,可进一步提高催化剂活性,即,可更有效地促进催化剂反应。

[0146] 此外,本发明中的“催化剂金属粒子的平均粒径”或“催化剂金属粒子的平均粒半径”可作为根据X线衍射中的催化剂金属成分的衍射峰的半值宽求得的微晶直径或利用透射型电子显微镜(TEM)调查的催化剂金属粒子的粒径的平均值进行测定。本说明书中,“催化剂金属粒子的平均粒径”或“催化剂金属的平均粒半径”是根据X线衍射中的催化剂金属成分的衍射峰的半值宽求得的微晶半径。

[0147] 每单位催化剂涂布面积的催化剂金属的含量(mg/cm^2)只要可以得到足够的催化剂在载体上的分散度、发电性能就没有特别限制,例如为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。但是,催化剂包含铂或含有铂的合金的情况下,每单位催化剂涂布面积的铂含量优选为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。以铂(Pt)、铂合金为代表的昂贵的贵金属催化剂的使用成为燃料电池的高价格的主要原因。因此,优选将昂贵的铂的用量(铂含量)减少至上述范围,减少成本。下限值只要能获得发电性能就没有特别限制,例如为 $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上。更优选该铂含量为 $0.02\sim 0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。本实施方式的催化剂层中,抑制电解质向催化剂金属的包覆,故而可提高每单位重量催化剂的活性,因此,可降低昂贵的催化剂的使用量。

[0148] 此外,本说明书中,“每单位催化剂涂布面积的催化剂金属(铂)含量(mg/cm^2)”的测定(确认)使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)。制成期望的“每单位催化剂涂布面积的催化剂金属(铂)含量(mg/cm^2)”的方法也可以由本领域技术人员容易地进行,可通过控制浆料的组成(催化剂浓度)和涂布量来调整量。

[0149] 另外,载体中的催化剂金属的担载量(也有称为担载率的情况),相对于催化剂(即载体及催化剂金属)的总量,优选为 $10\sim 80$ 重量%,更优选为 $20\sim 70$ 重量%。如果担载量为上述范围,则可实现足够的催化剂成分在载体上的分散度、发电性能的提高、经济上的优

点、每单位重量的催化剂活性。另外，本发明中的“催化剂担载率”是通过测定担载催化剂金属之前的载体和担载催化剂金属之后的催化剂的重量而求得的值。

[0150] (高分子电解质)

[0151] 高分子电解质没有特别限制，但优选为离子传导性的高分子电解质。上述高分子电解质发挥传导在燃料极侧的催化剂活物质周边产生的质子的作用，故而也称为质子传导率高分子。

[0152] 该高分子电解质没有特别限定，可适当参照目前公知的见解。高分子电解质根据作为构成材料的离子交换树脂的种类，大致分成氟系高分子电解质和羧系高分子电解质。其中，高分子电解质优选为氟系高分子电解质。本实施方式的催化剂即使在 R' 值为0.6以下的条件下，通过上述(I)的结构，催化剂也稍微有助于亲水性，因此，即使在使用疏水性较高的氟系高分子电解质的情况下，电解质也难以吸附于催化剂，容易更显著地得到本发明的效果。另外，从耐热性、化学稳定性、耐久性、机械强度优异的观点来看，也优选为氟系高分子电解质。

[0153] 作为构成氟系高分子电解质的离子交换树脂，例如可举出：Nafion(注册商标，DuPont公司制造)、Aciplex(注册商标，旭化成株式会社制造)、Flemion(注册商标，旭硝子株式会社制造)等全氟碳磺酸系聚合物、三氟苯乙烯磺酸系聚合物、乙烯-四氟乙烯-g-苯乙烯磺酸系聚合物、聚偏氟乙烯-全氟碳磺酸系聚合物等。其中，优选使用由全氟碳磺酸系聚合物构成的氟系高分子电解质。

[0154] 作为羧系电解质，具体而言，可举出：磺化聚醚砜(S-PES)、磺化聚芳基醚酮、磺化聚苯并咪唑烷基、膦酰化聚苯并咪唑烷基、磺化聚苯乙烯、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚苯撑(S-PPP)等。

[0155] 此外，上述的离子交换树脂可以仅单独使用1种，也可以并用2种以上。另外，不仅限于上述材料，也可以使用其它材料。

[0156] 承担质子传导的高分子电解质中，质子的传导率是重要的。在此，高分子电解质的EW过大时，催化剂层整体的离子导电性降低。因此，本方式的催化剂层优选包含EW小的高分子电解质。具体地，本方式的电解质层优选包含EW为1500g/eq.以下的高分子电解质，更优选包含EW为1200g/eq.以下的高分子电解质，特别优选包含EW为1000g/eq.以下的高分子电解质。

[0157] 另一方面，在EW过小的情况下，亲水性过高，水难以顺畅地移动。从这种观点来看，高分子电解质的等效质量(EW)优选为600g/eq以上。此外，EW(Equivalent Weight)表示具有质子传导率的交换基的当量重量。当量重量为相对于离子交换基团每1当量的离子交换膜的干燥重量，用“g/eq”的单位来表示。

[0158] 另外，优选的是，催化剂层在发电面内包含EW不同的2种以上高分子电解质，此时，高分子电解质当中EW最低的高分子电解质用于流路内气体的相对湿度为90%以下的区域。通过采用这种材料配置，无论电流密度范围如何，电阻值都变小，可实现电池性能的提高。作为流路内气体的相对湿度为90%以下的区域中使用的高分子电解质即EW最低的高分子电解质的EW，为900g/eq.以下是理想的。由此，上述效果变得更可靠、显著。

[0159] 进而，将EW最低的高分子电解质用于与冷却水的入口和出口的平均温度相比温度较高的区域是理想的。由此，无论电流密度范围如何，电阻值都变小，可实现电池性能的进

一步提高。

[0160] 进而,从使燃料电池系统的电阻值变小的观点来看,将EW最低的高分子电解质用于相对于流路长度,自燃料气体及氧化剂气体中至少一方的气体供给口起3/5以内的范围的区域是理想的。

[0161] 催化剂层中,可以根据需要包含聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等拒水剂、表面活性剂等分散剂、甘油、乙二醇(EG)、聚乙烯醇(PVA)、丙二醇(PG)等增稠剂、造孔剂等添加剂。

[0162] 催化剂层的(干燥膜厚)优选为 $0.05\sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\sim 20\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $2\sim 15\mu\text{m}$ 。此外,上述膜厚适用于阴极催化剂层及阳极催化剂层双方。但是,阴极催化剂层及阳极催化剂层的膜厚可以相同,也可以不同。

[0163] (催化剂的制造方法)

[0164] 以下,说明本实施方式的优选的催化剂的制造方法。

[0165] 催化剂的制造方法没有特别限制,但优选在向催化剂载体担载催化剂金属后,利用氧化性处理溶液进行处理。即,本实施方式的燃料电池用电极催化剂的制造方法优选具有如下步骤,在催化剂载体前体上担载含铂的催化剂金属而得到催化剂粉末,将催化剂粉末利用氧化性处理溶液进行处理,得到催化剂。

[0166] 1.使催化剂载体前体担载含铂的催化剂金属而得到催化剂粉末的工序

[0167] 催化剂载体前体优选通过对碳材料进行热处理而得到。通过这种热处理,可得到 R' 值(D'/G 强度比)为0.6以下的催化剂载体前体。

[0168] 碳材料的BET比表面积没有特别限制,但为了使催化剂的BET比表面积满足上述条件(III),优选为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $1100\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $1200\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ 。如果是上述那样的比表面积,则可实现充分的气体输送性(更低的气体输送阻力)及性能(充分量的催化剂金属担载)。另外,特别是通过使用BET比表面积较大的载体,可将催化剂金属更高效地担载(容纳)于载体内部(特别是细小孔)。

[0169] 碳材料优选满足下述结构(1)~(3)的至少一项。(1)具有(a-1)半径小于1nm的空穴(一次空穴)及半径1nm以上的空穴(一次空穴);及(a-2)上述半径小于1nm的空穴的空穴容积为 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 载体以上。(2)具有(a-1)半径小于1nm的空穴及半径1nm以上的空穴;及(c-1)上述半径小于1nm的空穴的空穴分布的模半径为0.3nm以上且小于1nm。(3)(d-1)半径1nm以上的空穴的空穴分布的模半径为1nm以上且小于5nm;及(d-4)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积为 $0.4\text{cc}/\text{g}$ 载体以上。另外,(3)中,(b-2)半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积优选为 $0.8\text{cc}/\text{g}$ 载体以上。此时的、(a-2)中的微小孔的空穴容积、(c-1)中的微小孔的空穴分布的模半径、(d-1)中的半径1nm以上的空穴的空穴分布的模半径、(d-4)的半径为1nm以上且小于5nm的空穴的空穴容积的更优选的范围等与上述催化剂(a)~(d)的栏所记载的范围一样。

[0170] 上述碳材料根据日本特开2010-208887号公报或国际公开第2009/75264号等的公报记载的方法进行制造。此外,用于得到碳材料的希望的空穴的热处理的条件根据材料不同而各异,适当决定以得到希望的空穴构造。通常具有当加热温度为高温时,空穴分布的模半径向空穴直径大的方向移动的趋势。这种热处理条件只要确认空穴构造,且根据材料决定即可,只要是本领域技术人员就可容易地决定。

[0171] 关于碳材料的材质,只要主要成分为碳,就没有特别限制,但优选容易形成满足上述的 R' 值或满足上述的BET比表面积的催化剂载体。另外,更优选的是,可以在载体的内部形成具有空穴容积或模半径的空穴(一次空穴),且具有对于使催化剂成分以分散状态担载于细小孔内部来说足够的比表面积和足够的电子电导率。具体而言,可举出由碳黑(科琴黑、油炉法炭黑、槽法炭黑、灯黑、热裂法炭黑、乙炔黑等)、活性炭等构成的碳粉末。此外,“主要成分为碳”是指作为主要成分包含碳原子,是包括仅由碳原子构成、实质上由碳原子构成这两者的概念,也可以包含除碳原子以外的元素。“实质上由碳原子构成”是指可以允许混入2~3重量%左右以下的杂质。

[0172] 碳材料的平均粒径(平均二次粒径)没有特别限制,优选为20~100nm。或者,从担载的容易度、催化剂利用率等观点来看,碳材料的平均粒径(平均一次粒径)设为1~10nm、优选设为2~5nm为好。若为这种范围,则即使在载体中设有上述空穴结构时,也可维持机械强度,并且可将催化剂层控制在适当的范围内。作为“碳材料的平均粒径”的值,在没有特别说明的情况下,采用使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段以几个~几十个视场中观察到的粒子的粒径的平均值的形式而算出的值。另外,“粒径(直径)”是指,通过粒子的中心且粒子的轮廓线上的任意两点间的距离中最大的距离。

[0173] 碳材料的热处理条件优选以得到满足上述结构(II)(R' 值(D'/G 强度比)为0.6以下)、进而满足结构(III)(BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 载体以上)的催化剂载体的方式进行。具体而言,热处理温度优选超过 1300°C 且 1880°C 以下,更优选为 $1380\sim 1880^\circ\text{C}$,进一步优选为 $1400\sim 1860^\circ\text{C}$ 。热处理中的升温速度优选为 $100\sim 1000^\circ\text{C}/\text{小时}$,特别优选为 $300\sim 800^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。热处理时间(规定的热处理温度下的保持时间)优选为1~10分钟,特别优选为2~8分钟。此外,热处理即使在空气环境下,或氩气或氮气等惰性气体环境下也可进行。如果是这种热处理条件,则简便地得到满足上述结构(II)的 R' 值及(III)的比表面积的碳粉末。此外,如果为上述条件,则可简便地得到满足上述结构(II')的 R 值的碳粉末。另外,在热处理条件小于上述下限(热处理条件过于温和)的情况下,可能不能充分降低碳(石墨烯)的边缘量。相反,在热处理条件超过上述上限(热处理条件过于严苛)的情况下,石墨化过度进行,可能碳(石墨烯)的BET比表面积变得过小。

[0174] 通过对上述碳材料进行热处理而得到的物质成为催化剂载体前体。

[0175] 即使进行后述的氧化处理及催化剂金属的担载处理,催化剂的 R' 值和催化剂载体前体的 R' 值实质上也相同,因此,为了使催化剂满足上述(II)(D'/G 强度比为0.6以下)的条件,催化剂载体前体也优选满足上述(II)。即,在得到本实施方式的催化剂层所使用的催化剂时使用的催化剂载体前体优选通过拉曼光谱法在 1620cm^{-1} 附近测量的 D' 带的峰值强度(D' 强度)相对于在 1580cm^{-1} 附近测量的 G 带的峰值强度(G 强度)之比 R' (D'/G 强度比)为0.6以下。优选催化剂载体前体的 R' 值(D'/G 强度比)为0~0.6,更优选为0~0.51。

[0176] 除了上述之外,即使进行后述的氧化处理及催化剂金属的担载处理,催化剂的 R 值和催化剂载体前体的 R 值实质上也相同,因此,为了使催化剂满足上述(II')的条件,催化剂载体前体也优选(II') D 强度相对于 G 强度之比 R (D/G 强度比)为1.7以上。另外,更优选催化剂载体前体的 R 值(D/G 强度比)超过1.75且2.5以下,进一步优选为1.8~2.4。

[0177] 另外,在催化剂满足上述(III)的条件,的情况下,催化剂载体前体也优选(III)每单位重量的BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上。这是由于,即使进行后述的氧化处理及催化剂金

属的担载处理,催化剂载体的比表面积实质上也相同,且催化剂载体占据催化剂的比表面积的大部分。催化剂载体前体的比表面积更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 载体以上,进一步优选为 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 载体,特别优选为 $1100\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ 载体。如果是上述那样的比表面积,则通过充分的细小孔及情况,可确保充分的微小孔,因此,利用细小孔可分散性更好地容纳(担载)大量催化剂金属。另外,通过对于气体输送足够的细小孔及情况,可确保微小孔,因此,可进一步降低气体输送阻力。另外,可物理地分离催化剂层中的电解质和催化剂金属(可更有效地抑制、防止催化剂金属和电解质的接触)。因此,可更有效地利用催化剂金属的活性。另外,催化剂金属粒子附近的局部的流通量变小,因此,快速地输送反应气体,可有效地利用催化剂金属。另外,根据大量空穴(细小孔)及情况,由于微小孔的存在,可更有效地促进催化剂反应。另外,可恰当地控制在催化剂载体上的催化剂成分的分散性和催化剂成分的有效利用率的平衡。而且,微小孔作为气体的输送路径发挥作用,利用水更显著地形成三相界面,可进一步提高催化剂活性。

[0178] 接着,向催化剂载体前体担载催化剂金属,得到催化剂粉末。

[0179] 催化剂金属向催化剂载体前体的担载方法没有特别限制。优选包含(i)在催化剂载体的表面析出催化剂金属的工序(析出工序),及(ii)在上述析出工序后进行热处理,增大上述催化剂金属的粒径的工序(热处理工序)。上述方法中,在析出后实施热处理来增大催化剂金属的粒形。因此,可在催化剂载体的空穴(特别细小孔)内部担载粒径较大的催化剂金属。

[0180] 以下,说明上述催化剂的制造方法优选的方式,但本发明不限于下述方式。

[0181] (i) 析出工序

[0182] 本工序中,在催化剂载体前体的表面析出催化剂金属。本工序为已知的方法,例如优选使用在催化剂金属的前体溶液中浸渍催化剂载体前体后进行还原的方法。

[0183] 在此,作为催化剂金属的前体,没有特别限制,根据所使用的催化剂金属的种类而适当选择。具体而言,可示例出所述铂等催化剂金属的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、氯化物、醋酸盐和胺化合物等。更具体而言,可优选地例示出氯化铂(六氯铂酸六水合物)、氯化钯、氯化铑、氯化钌、氯化钴等氯化物、硝酸钯、硝酸铑、硝酸钌等硝酸盐、硫酸钯、硫酸铑等硫酸盐、醋酸铑等醋酸盐、二硝基二氨合铂、二硝基二氨合钯等氨合物等。另外,催化剂金属的前体溶液的制备中使用的溶剂只要可以溶解催化剂金属的前体,则没有特别限制,根据所使用的催化剂金属的前体的种类适当进行选择。具体而言,可列举出水、酸、碱、有机溶剂等。催化剂金属的前体溶液中的催化剂金属的前体的浓度没有特别限制,以金属换算计优选为 $0.1\sim 50$ 重量%、更优选为 $0.5\sim 20$ 重量%。

[0184] 作为还原剂,可举出:氢、肼、硫代硫酸钠、柠檬酸、柠檬酸钠、L-抗坏血酸、硼氢化钠、甲醛、甲醇、乙醇、乙烯、一氧化碳等。此外,氢气等在常温下为气态的物质也可以通过鼓泡来供给。还原剂的量只要为可将上述催化剂金属的前体还原成催化剂金属的量就没有特别限制,可与公知的量同样地应用。

[0185] 析出条件只要是可将催化剂金属在催化剂载体前体上析出的条件,就没有特别限制。例如,优选析出温度为溶剂的沸点附近的温度、更优选为室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 。另外,优选析出时间为 $1\sim 10$ 小时、更优选为 $2\sim 8$ 小时。此外,所述析出工序在需要时可以一边搅拌·混合一边进行。

[0186] 由此,催化剂金属的前体被还原成催化剂金属,催化剂金属在催化剂载体前体上析出(担载)。

[0187] (ii) 热处理工序

[0188] 本工序中,在上述(i)析出工序后进行热处理,使所述催化剂金属的粒径增大。

[0189] 热处理条件只要是催化剂金属的粒径可以增大的条件就没有特别限制。例如,热处理温度优选为300~1200℃、更优选为500~1150℃、特别优选为700~1000℃。另外,热处理时间优选为0.02~3小时、更优选为0.1~2小时、特别优选为0.2~1.5小时。此外,热处理工序也可以在氢气环境下进行。

[0190] 由此,催化剂金属可以在催化剂载体前体上(特别是在催化剂载体的细小孔内)增大粒径。因此,催化剂金属粒子不易脱离体系外(从催化剂载体脱离)。因此,可更有效地利用催化剂。

[0191] 2. 利用氧化性处理溶液对催化剂粉末进行处理得到催化剂的工序

[0192] 接着,优选担载含铂的催化剂金属而得到催化剂粉末之后,利用氧化性处理溶液对催化剂粉末进行处理。

[0193] 通过利用氧化性溶液进行处理,可对载体赋予酸性基团,可提高载体的亲水性,故而能够容易地得到上述条件(I)的水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15以上且0.30以下的催化剂。

[0194] 作为使用的氧化性溶液,优选为硫酸、硝酸、亚磷酸、过锰酸钾、过氧化氢、盐酸、氯酸、次氯酸、铬酸等水溶液。此外,该氧化性溶液处理通过使催化剂与氧化性溶液接触1次以上而进行。在进行多次酸处理的情况下,也可以在每个处理中变更溶液种类。作为氧化性溶液处理的条件,溶液的浓度优选设为0.1~10.0mol/L,优选在溶液中浸渍催化剂。浸渍时间优选为0.5~3小时,处理温度优选为50~90℃。水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比或载体的酸性基团量可通过调节催化剂的BET比表面积、氧化性溶液的种类、浓度、处理时间、处理温度而进行控制。

[0195] (催化剂层的制造方法)

[0196] 制造使用上述得到的催化剂的催化剂层的方法没有特别限定,例如,日本特开2010-21060号公报记载的方法等公知的方法同样或适当修饰而进行应用。

[0197] 优选使用上述1.~2.中得到的催化剂,具有制造以下的3.催化剂层的工序。

[0198] 3. 制造催化剂层的工序

[0199] 接着,制作含有上述得到的催化剂、高分子电解质及溶剂的催化剂墨。作为溶剂,没有特别限制,同样可使用为了形成催化剂层而使用的通常的溶剂。具体而言,可举出:水、环己醇、碳原子数1~4的低级醇、丙二醇、苯、甲苯、二甲苯等。除了这些以外,也可以将醋酸丁酯、二甲醚、乙二醇等作为溶剂进行使用。这些溶剂也可以单独使用1种或在2种以上的混合液的状态下使用。

[0200] 其中,作为溶剂,优选使用水的含有比率较高的水-醇混合溶剂。通过这样将水的含有比率较高的混合溶剂用作分散介质,可防止电解质包覆细小孔的入口,故优选。此时,水及醇的混合重量比(水/醇)优选为55/45~95/5,更优选为60/40以上且小于91/9,进一步优选为65/35~90/10。

[0201] 水没有特别限制,可使用自来水、纯水、离子交换水、蒸馏水等。另外,醇也没有特

别限制。具体而言,可举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、环己醇等。它们中,优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇及2-甲基-2-丙醇。通过使用这种亲和性较高的低级醇,可防止电解质的极端的偏在。另外,上述醇中,更优选使用沸点小于100℃的醇。作为沸点小于100℃的醇,可示例选自下组的醇:甲醇(沸点:65℃)、乙醇(沸点:78℃)、1-丙醇(沸点:97℃)、2-丙醇(沸点:82℃)、及2-甲基-2-丙醇(沸点:83℃)。可以将所述醇单独使用1种或混合2种以上进行使用。

[0202] 如上述,高分子电解质根据作为构成材料的离子交换树脂的种类,大致分成氟系高分子电解质和羧系高分子电解质。这些电解质中,电解质优选为氟系高分子电解质。通过这样使用疏水性的氟系高分子电解质,提高溶剂中的水比率,由此,电解质更容易凝聚。

[0203] 构成催化剂墨的溶剂的量只要是可完全溶解电解质的量,就没有特别限制。具体而言,混合催化剂粉末及高分子电解质等的固体成分的浓度在电极催化剂墨中,优选设为1~50重量%,更优选设为5~30重量%左右。

[0204] 此外,使用拒水剂、分散剂、增稠剂、造孔剂等添加剂时,在催化剂墨中添加这些添加剂即可。此时,添加剂的添加量只要为不妨碍本发明的上述效果的程度的量就没有特别限制。例如,添加剂的添加量相对于电极催化剂墨的总重量分别优选为5~20重量%。

[0205] 接着,在基材的表面涂布催化剂墨。向基材上涂布的涂布方法没有特别限制,可使用公知的方法。具体而言,可使用喷雾(喷涂)法、凹版印刷法、模涂机法、丝网印刷法、刮刀法等公知的方法来进行。

[0206] 此时,作为涂布催化剂墨的基材,可使用固体高分子电解质膜(电解质层)、气体扩散基材(气体扩散层)。这种情况下,可以在固体高分子电解质膜(电解质层)或气体扩散基材(气体扩散层)的表面形成催化剂层后,将所得到的层叠体直接用于制造膜电极接合体。或者,作为基材,使用聚四氟乙烯(PTFE) [Teflon(注册商标)] 片等可剥离的基材,在基材上形成催化剂层后自基材剥离催化剂层部分,从而也可以得到催化剂层。

[0207] 最后,将催化剂墨的涂布层(膜)在空气环境下或非活性气体环境下、在室温~150℃下进行1~60分钟干燥。由此,形成催化剂层。

[0208] [膜电极接合体]

[0209] 根据本发明的又一实施方式,可提供包含上述燃料电池用电极催化剂或燃料电池用电极催化剂层的燃料电池用膜电极接合体。即,提供一种燃料电池用膜电极接合体,该燃料电池用膜电极接合体具有:固体高分子电解质膜2、配置于所述电解质膜的一侧的阴极催化剂层;配置于所述电解质膜的另一侧的阳极催化剂层;夹持所述电解质膜2以及所述阳极催化剂层3a及所述阴极催化剂层3c的一对气体扩散层(4a、4c)。而且,该膜电极接合体中,所述阴极催化剂层和阳极催化剂层的至少一方为上述记载的实施方式的催化剂层。

[0210] 但是,考虑到提高质子导电性和提高反应气体(特别是O₂)的输送特性(气体扩散性)的必要性时,优选至少阴极催化剂层为上述记载的实施方式的催化剂层。但是,上述方式的催化剂层也可以用作阳极催化剂层,还可以用作阴极催化剂层和阳极催化剂层两者等,没有特别限制。

[0211] 根据本发明的另一实施方式,提供具有上述方式的膜电极接合体的燃料电池。即,本发明的一实施方式为具有夹持上述方式的膜电极接合体的一对阳极隔膜和阴极隔膜的燃料电池。

[0212] 以下,参照图1说明使用了上述实施方式的催化剂层的PEFC1的构成要素。但是,本发明在催化剂层具有特征。因此,关于构成燃料电池的除催化剂层以外的构件的具体方式,可参照目前公知的知识并适当地施以变更。

[0213] (电解质膜)

[0214] 电解质膜例如如图1所示的方式那样由固体高分子电解质膜2构成。该固体高分子电解质膜2具有使在PEFC1运行时在阳极催化剂层3a生成的质子沿膜厚方向选择性地向阴极催化剂层3c透过的功能。另外,固体高分子电解质膜2也具有作为用于使供给至阳极侧的燃料气体与供给至阴极侧的氧化剂气体不混合的分隔壁的功能。

[0215] 作为构成固体高分子电解质膜2的电解质材料,没有特别限定,可适当地参照目前公知的知识。例如,可使用前文作为高分子电解质进行了说明的氟系高分子电解质、烃系高分子电解质。此时,不必使用与催化剂层中使用的高分子电解质相同的物质。

[0216] 电解质层的厚度考虑所得到的燃料电池的特性来适当确定即可,没有特别限制。电解质层的厚度通常为 $5\sim 300\mu\text{m}$ 左右。电解质层的厚度为这种范围内的值时,可适当地控制制膜时的强度、使用时的耐久性和使用时的功率特性的平衡。

[0217] (气体扩散层)

[0218] 气体扩散层(阳极气体扩散层4a、阴极气体扩散层4c)具有:促进经由隔膜的气体流路(6a、6c)供给的气体(燃料气体或氧化剂气体)向催化剂层(3a、3c)扩散的功能、以及作为电子传导路径的功能。

[0219] 构成气体扩散层(4a、4c)的基材的材料没有特别限定,可适当参照目前公知的知识。例如,可列举出碳制的织物、纸状抄纸体、毡、无纺布之类的具有导电性和多孔性的片状材料。基材的厚度考虑所得到的气体扩散层的特性来适当确定即可,设为 $30\sim 500\mu\text{m}$ 左右即可。基材的厚度为这种范围内的值时,可适当地控制机械强度与气体和水等的扩散性的平衡。

[0220] 为了进一步提高拒水性而防止液泛现象等,气体扩散层优选包含拒水剂。作为拒水剂,没有特别限定,可列举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)等氟系的高分子材料、聚丙烯、聚乙烯等。

[0221] 另外,为了进一步提高拒水性,气体扩散层也可以在基材的催化剂层侧具有包含拒水剂的、由碳粒子的聚集体形成的碳粒子层(微多孔层;MPL,微多孔质层,未图示)。

[0222] 碳粒子层中含有的碳粒子没有特别限定,可适当采用炭黑、石墨、膨胀石墨等目前公知的材料。其中,从电子传导率优异、比表面积较大来看,可优选使用油炉法炭黑、槽法炭黑、灯黑、热裂法炭黑、乙炔黑等炭黑。碳粒子的平均粒径设为 $10\sim 100\text{nm}$ 左右为好。由此,可得到由毛细作用力带来的高排水性,并且与催化剂层的接触性也可以提高。

[0223] 作为碳粒子层使用的拒水剂,可列举出与上述拒水剂同样的物质。其中,从拒水性、电极反应时的耐腐蚀性等优异的方面来看,可优选使用氟系高分子材料。

[0224] 考虑到拒水性和电子传导率的平衡,碳粒子层中的碳粒子与拒水剂的混合比以重量比计,设为 $90:10\sim 40:60$ (碳粒子:拒水剂)左右为好。此外,对于碳粒子层的厚度也没有特别限制,考虑所得到的气体扩散层的拒水性来适当确定即可。

[0225] (膜电极接合体的制造方法)

[0226] 作为膜电极接合体的制作方法,没有特别限制,可使用目前公知的方法。例如,可

使用如下方法：利用热压将催化剂层转印或涂布到固体高分子电解质膜上，将其干燥后在其上接合气体扩散层的方法；气体扩散层的微多孔质层侧（不含微多孔质层时，在基材层的单面）预先涂布催化剂层并使其干燥，从而制作2张气体扩散电极（GDE），通过热压在固体高分子电解质膜的两面接合该气体扩散电极的方法。热压等的涂布、接合条件根据固体高分子电解质膜、催化剂层内的高分子电解质的种类（全氟磺酸系、烃系）而适当调整即可。

[0227] （隔膜）

[0228] 隔膜具有如下功能：在将固体高分子型燃料电池等燃料电池的单电池单元串联多个而构成燃料电池堆时，使各电池单元电串联的功能。另外，隔膜还具有作为使燃料气体、氧化剂气体及冷却剂彼此分离的分隔壁的功能。为了确保它们的流路，如上所述，优选分别各个隔膜中设置气体流路和冷却流路。作为构成隔膜的材料，可适当地没有限制地采用致密碳石墨、碳板等碳、不锈钢等金属等目前公知的材料。隔膜的厚度、尺寸、设置的各流路的形状、尺寸等没有特别限定，可考虑要得到的燃料电池的期望的功率特性等来适当确定。

[0229] 进而，也可以以燃料电池可发挥期望的电压的方式夹着隔膜层叠多个膜电极接合体而形成串联的结构燃料电池堆。燃料电池的形状等没有特别限定，以得到期望的电压等电池特性的方式适当确定即可。

[0230] 上述PEFC、膜电极接合体使用了发电性能和耐久性优异的催化剂层。因此，该PEFC、膜电极接合体的发电性能和耐久性优异。

[0231] 本实施方式的PEFC、使用其的燃料电池堆例如可作为驱动用电源搭载于车辆。

[0232] 实施例

[0233] 使用以下的实施例及比较例说明本发明的效果。但是，本发明的技术范围不仅限于以下的实施例。此外，下述实施例中，只要没有特别说明，操作就在室温（25℃）下进行。另外，只要没有特别说明，“%”及“部”分别是指“重量%”及“重量份”。

[0234] 参考例1

[0235] 通过国际公开第2009/75264号所记载的方法，制作碳材料A。对于碳材料A，测定微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果，微小孔的空穴容积为1.04cc/g；细小孔的空穴容积为0.92cc/g；微小孔的模半径为0.65nm；细小孔的模半径为1.2nm；及BET比表面积为1770m²/g。

[0236] 将得到的碳材料A在氩环境下，以500℃/小时的升温速度加热到1850℃后，以该温度保持5分钟，制作平均粒径100nm的载体A（催化剂载体前体）。

[0237] 测定该载体A的R值及R'值，结果分别为2.15及0.35。

[0238] 对于这样得到的载体A，测定微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果，微小孔的空穴容积为0.61cc/g；细小孔的空穴容积为0.68cc/g；微小孔的模半径为0.75nm；细小孔的模半径为1.2nm；及BET比表面积为1226m²/g。

[0239] 使用载体A，在载体A上以担载率为30重量%的方式担载作为催化剂金属的平均粒径3.3nm的铂（Pt），得到催化剂粉末A。即，向铂浓度4.6重量%的二亚硝基二氨铂溶液1000g（铂含量：46g）中浸渍46g的载体A并进行搅拌后，作为还原剂，添加100ml的100%乙醇。将该溶液以沸点搅拌混合7小时，使铂担载于载体A。而且，通过过滤、干燥，得到担载率为30重量%的催化剂粉末。然后，在氢环境下，以温度900℃保持1小时，得到平均粒径100nm的催化剂粉末A。测定该催化剂粉末A的R值及R'值，结果，分别为2.15及0.35。

[0240] 对于这样得到的催化剂粉末A,测定微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,微小孔的空穴容积为0.65cc/g载体;细小孔的空穴容积为0.48cc/g载体;微小孔的模半径为0.75nm;细小孔的模半径为1.20nm;及BET比表面积为1115m²/g。另外,催化剂粉末A的载体的BET比表面积为1226m²/g载体。

[0241] 另外,催化剂粉末A的、吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.080。

[0242] 参考例2

[0243] 将参考例1中得到的碳材料A在氩环境下,以500℃/小时的升温速度加热到1700℃之后,在该温度下保持5分钟,制作BET比表面积为1378m²/g的载体B(催化剂载体前体)。

[0244] 测定该载体B的R值及R'值,结果,分别为1.99及0.42。

[0245] 另外,对于这样得到的载体B,测定平均粒径(直径)、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,载体B的、平均粒径(直径)为91.5nm,微小孔的空穴容积为0.43cc/g载体,细小孔的空穴容积为0.69cc/g载体,微小孔的模半径为0.66nm,细小孔的模半径为2.8nm,BET比表面积为1378m²/g。

[0246] 使用载体B,与参考例1同样地制造催化剂粉末,得到平均粒径105nm的催化剂粉末B。测定该催化剂粉末B的R值及R'值,结果,分别为1.99及0.42。

[0247] 对于这样得到的催化剂粉末B,测定微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,微小孔的空穴容积为0.74cc/g载体;细小孔的空穴容积为0.52cc/g载体;微小孔的模半径为0.72nm;细小孔的模半径为1.66nm;及BET比表面积为1234m²/g催化剂载体。

[0248] 参考例3

[0249] 将参考例1中得到的碳材料A在氩环境下,以500℃/小时的升温速度加热到1600℃之后,以该温度保持5分钟,制作BET比表面积为1522m²/g的载体C(催化剂载体前体)。

[0250] 测定该载体C的R值及R'值,结果,分别为1.81及0.50。

[0251] 另外,对于这样得到的载体C,测定平均粒径(直径)、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,载体C的、平均粒径(直径)为89nm,微小孔的空穴容积为0.73cc/g载体,细小孔的空穴容积为1.17cc/g载体,微小孔的模半径为0.73nm,细小孔的模半径为2.4nm,BET比表面积为1522m²/g。

[0252] 使用载体C与参考例1同样地制造催化剂粉末,得到平均粒径90nm的催化剂粉末C。测定该催化剂粉末C的R值及R'值,结果,分别为1.81及0.50。

[0253] 对于这样得到的催化剂粉末C,测定微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,微小孔的空穴容积为0.84cc/g载体;细小孔的空穴容积为1.1cc/g载体;微小孔的模半径为0.71nm;细小孔的模半径为1.66nm;及BET比表面积为1522m²/g。

[0254] 参考例4

[0255] 测定使用了参考例1中得到的碳材料A的载体D的R值及R'值,结果,分别为1.64及0.61。另外,对于这样得到的载体D,测定平均粒径(直径)、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,载体D的、平均粒径(直径)为91.5nm,微小孔的空穴容积为1.04cc/g载体,细小孔的空穴容积为1.23cc/g载体,微小孔的模半径为

0.65nm,细小孔的模半径为2.1nm,BET比表面积为1768m²/g。

[0256] 使用载体D与参考例1同样地制造催化剂粉末,得到催化剂粉末D。测定该催化剂粉末D的R值及R'值,结果,分别为1.64及0.61。

[0257] 参考例5

[0258] 将参考例1中得到的碳材料A在氩环境下,以500℃/小时的升温速度加热到1300℃之后,以该温度保持5分钟,制作载体E。测定该载体E的R值及R'值,结果,分别为1.75及0.66。另外,对于这样得到的载体E,测定平均粒径(直径)、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,载体E的、平均粒径(直径)为91.5nm,微小孔的空穴容积为1.06cc/g载体,细小孔的空穴容积为1.21cc/g载体,微小孔的模半径为0.66nm,细小孔的模半径为2.1nm,BET比表面积为1768m²/g催化剂载体。

[0259] 使用载体E与参考例1同样地制造催化剂粉末,得到催化剂粉末E。测定该催化剂粉末E的R值及R'值,结果,分别为1.75及0.66。

[0260] 催化剂粉末E的、吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为8.4。

[0261] 参考例6

[0262] 将科琴黑(EC300J)(BET比表面积为715m²/g)用作载体F。测定该载体F的R值及R'值,结果,分别为1.78及0.74。另外,对于这样得到的载体F,测定平均粒径(直径)、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,载体F的、平均粒径(直径)为53nm,微小孔的空穴容积为0.35cc/g载体,细小孔的空穴容积为0.49cc/g载体,微小孔的模半径为0.45nm,细小孔的模半径为2.2nm,BET比表面积为715m²/g。

[0263] 使用载体F与参考例1一样制造催化剂粉末,得到催化剂粉末F。催化剂粉末F的、吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.15。

[0264] 实验1:覆铂的评价

[0265] 对于参考例2及3中制造的载体B及C以及参考例6中制造的载体F,通过CO吸附法测定相对于载体重量担载50重量%的铂时的、铂比表面积(COMSA)。将结果在图4中表示。

[0266] 根据图4可知,BET比表面积为900m²/g以上的载体(碳粉末)B及C与BET比表面积小于900m²/g的载体F相比,铂比表面积明显较大。催化剂的BET比表面积与载体的BET比表面积同程度,故而,考察到通过将催化剂的BET比表面积设为900m²/g以上,可明显提高催化剂的双电层电容。

[0267] 实验2:耐久性评价

[0268] 对于催化剂粉末A~E,根据下述方法评价耐久性。将结果表示在下述表3中。即,使用三电极式的电化学电池,作为恒电位仪,使用北斗电工株式会社制造电化学系统HZ-5000+HR301。作为作用极使用如下电极,即,使用玻碳旋转电极(GC-RDE)(Φ(直径)=5mm),将使参考例中制作的各催化剂粉末分散于作为分散介质的水和1-丙醇混合溶剂中而成的墨,以干燥膜厚成为1μm的方式涂布并使其干燥而得到的电极。对电极使用碳,参照电极使用可逆氢电极(RHE)。电解液使用0.1M过氯酸,并利用O₂使其饱和。测定在60℃下进行。催化剂有效表面积(ECA)的算出通过循环伏安法(CV)实施。在测定实施前,以1.0V的电位实施30秒钟的电位扫描。然后,将1.0~1.5V的电位范围以0.5V/s的电位扫描速度上升(1秒)下降(1秒),将其作为1个循环(2秒/循环)。反复进行该电位循环时,在电位循环增加的同时,通过循环

伏安法测量的0.6V附近的醌-对苯二酚还原电流的峰电位向低电位侧移动。根据该还原电流的变化估测碳的状态和双电层电容的变化。具体而言,将反复进行循环直至还原电流的电位成为0.5V以下为止的循环次数作为耐久性的指标。

[0269] [表3]

[0270]

	催化剂粉末	R'值	R值	还原电流的峰电位成为 0.5V以下的循环次数
参考例 1	A	0.35	2.15	4159
参考例 2	B	0.42	1.99	3766
参考例 3	C	0.50	1.81	1724
参考例 4	D	0.61	1.64	1350
参考例 5	E	0.66	1.75	778

[0271] 根据表3的结果表示,参考例1~3的催化剂粉末A~C与参考例4及5的催化剂粉末D及E相比,还原电流降低的循环次数较大。据此考察到,R'(D'/G强度比)为0.6以下的催化剂中,双电层电容的降低较小,可维持明显较高的活性(耐久性优异)。

[0272] 实施例1

[0273] 对参考例1中得到的催化剂粉末A进行用于施加酸性基团的氧化性溶液处理。将催化剂粉末A在3.0mol/L的硝酸水溶液中,以80℃浸渍2小时后,进行过滤、干燥,得到具有酸性基团的催化剂粉末A'(催化剂)。

[0274] 另外,测定催化剂粉末A'的、微小孔及细小孔的空穴容积、微小孔及细小孔的模半径以及BET比表面积。其结果,催化剂粉末A'的、微小孔的空穴容积为0.61cc/g载体;细小孔的空穴容积为0.68cc/g载体;微小孔的模半径为0.75nm;细小孔的模半径为1.2nm;及BET比表面积为1115m²/g。另外,催化剂粉末A'的载体的BET比表面积为1226m²/g载体。

[0275] 另外,催化剂粉末A'的、吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.20。

[0276] 将催化剂粉末A'、和作为高分子电解质的离聚物分散液(全氟碳磺酸系聚合物,Aciplex(注册商标)SS700,EW=700g/mol,旭化成株式会社制造),以高分子电解质相对于碳载体的重量比成为0.6的方式混合。另外,将水:n-丙醇=8:2(重量比)的溶剂以固体成分率(Pt+碳载体+高分子电解质)成为7重量%的方式进行添加,制备阴极催化剂墨。

[0277] 另外,将科琴黑EC300J(Ketjen Black International株式会社制造)在氩环境下以2000~3000℃热处理5~20小时,由此,将石墨科琴黑(粒径:30~60nm)作为载体进行制作。使用该载体,在该载体上使作为催化剂金属的平均粒径2.5nm的铂(Pt)以担载率成为50重量%的方式进行担载,得到催化剂粉末。将该催化剂粉末和作为高分子电解质的离聚物分散液(Nafion(注册商标)D2020,EW=1100g/mol,DuPont公司制造),以高分子电解质相对于碳载体的重量比成为0.9的方式混合。另外,将水:n-丙醇=5:5(重量比)的溶剂以固体成分率(Pt+碳载体+离聚物)成为7重量%的方式添加,制备阳极催化剂墨。

[0278] 接着,在作为高分子电解质膜(Dupont公司制造,NAFION NR211,厚度:25μm)两面的周

围配置垫片(帝人Dupont公司制造,TEONEX, :25 μm (粘接层:10 μm))。接着,在高分子电解质膜的单面的露出部将阴极催化剂墨通过喷雾涂布法涂布成5cm $\times$ 2cm的大小。将进行喷雾涂布的载物台在60 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1分钟,由此,将催化剂墨干燥,得到膜厚(干燥膜厚)为10 μm 的阴极催化剂层。此时的铂担载量为0.15mg/cm²。接着,与阴极催化剂层一样,在电解质膜上进行喷雾涂布及热处理,由此,形成膜厚(干燥膜厚)为10 μm 的阳极催化剂层。

[0279] 将得到的叠层体的两面利用气体扩散层(24BC,SGL碳公司制造)夹持,得到膜电极接合体(1)(MEA(1))。

[0280] 实施例2

[0281] 除了在阴极催化剂墨的制备中,使用高分子电解质相对于碳载体的重量比成为0.5的方式混合以外,与实施例1一样,得到膜电极接合体(2)(MEA(2))。

[0282] 比较例1

[0283] 除了在阴极催化剂墨的制备中,使用催化剂粉末A代替催化剂粉末A'以外,与实施例1一样,得到膜电极接合体(3)(MEA(3))。

[0284] 比较例2

[0285] 除了如下地制备阴极催化剂墨以外,与实施例1一样,得到膜电极接合体(4)(MEA(4))。

[0286] 将催化剂粉末A和离聚物分散液(Nafion(注册商标)D2020,EW=1100g/mol,DuPont公司制造)以高分子电解质相对于碳载体的重量比成为0.9的方式混合。另外,将水:n-丙醇=6:4(重量比)的溶剂以固体成分率(Pt+碳载体+高分子电解质)成为7重量%的方式添加,制备阴极催化剂墨。

[0287] 比较例3

[0288] 使用载体G(Cabot公司制造,Black pearls 2000),在该载体G上使作为催化剂金属的平均粒径3.3nm的铂(Pt)以担载率成为50重量%的方式担载,得到催化剂粉末G。即,在铂浓度4.6重量%的二亚硝基二氨铂溶液1000g(铂含量:46g)中浸渍46g的载体G并进行搅拌后,添加作为还原剂的100%乙醇100ml。将该溶液在沸点搅拌混合7小时,使铂担载于载体G上。而且,通过进行过滤、干燥,得到担载率为50重量%的催化剂粉末。然后,在氢氛围下,以温度900 $^{\circ}\text{C}$ 保持1小时,得到催化剂粉末G。测定该催化剂粉末G的R'值,分别为0.85。催化剂粉末G的BET比表面积为1076m²/g。另外,催化剂粉末G的载体的BET比表面积为1290m²/g载体。

[0289] 另外,催化剂粉末G的、吸附等温线上的相对压为0.5时,水蒸气吸附量相对于氮吸附量的体积比为0.40。

[0290] 阴极催化剂墨的制备中,除了使用催化剂粉末G代替催化剂粉末A以外,与比较例2一样,得到膜电极接合体(5)(MEA(5))。

[0291] [氧输送引起的电压降低评价]

[0292] 实验3:氧输送阻力的评价

[0293] 对于上述实施例1~2中制作的膜电极接合体(1)~(2)、及比较例1~3中制作的膜电极接合体(3)~(5),根据T.Mashio et al.ECS Trans.,11,529,(2007)所记载的方法,进行氧输送阻力评价。

[0294] 即,使用稀释氧测量界限电流密度(A/cm²)。此时,根据界限电流密度(A/cm²)相对

于氧分压 (kPa) 的斜率, 算出气体输送阻力 (s/m)。将结果在表4中表示。

[0295] [表4]

[0296]

	催化剂粉末	BET比表面积 (m^2/g)	R'值 (D'/G强度比)	水蒸气吸附量 /氮吸附量比	氧输送阻力 (s/m)
实施例 1	A'	1115	0.35	0.20	8.7
实施例 2	A'	1115	0.35	0.20	10.6
比较例 1	A	1115	0.35	0.080	17.0
比较例 2	A	1115	0.35	0.080	20.2
比较例 3	G	1076	0.85	0.40	12.2

[0297] 根据表4的结果可知, 实施例1及2的MEA (1) 及 (2) 与比较例1~3的MEA (3) ~ (5) 相比, 氧输送阻力较低。据此考察到, 当使用本发明的燃料电池用催化剂层时, 气体输送性提高。

[0298] 本申请基于2014年10月29日申请的日本专利申请编号2014-220579号, 其公开内容被参照并作为整体被引用。

1

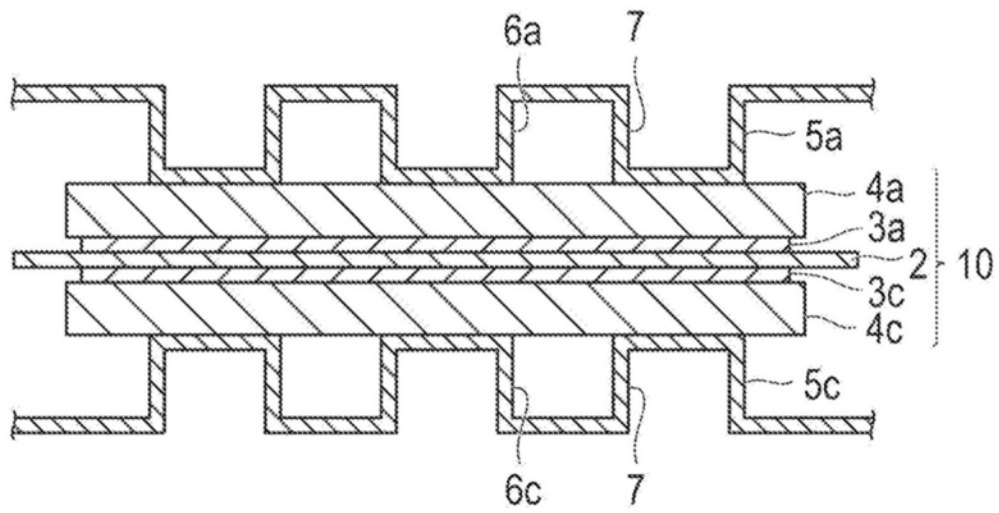


图1

20

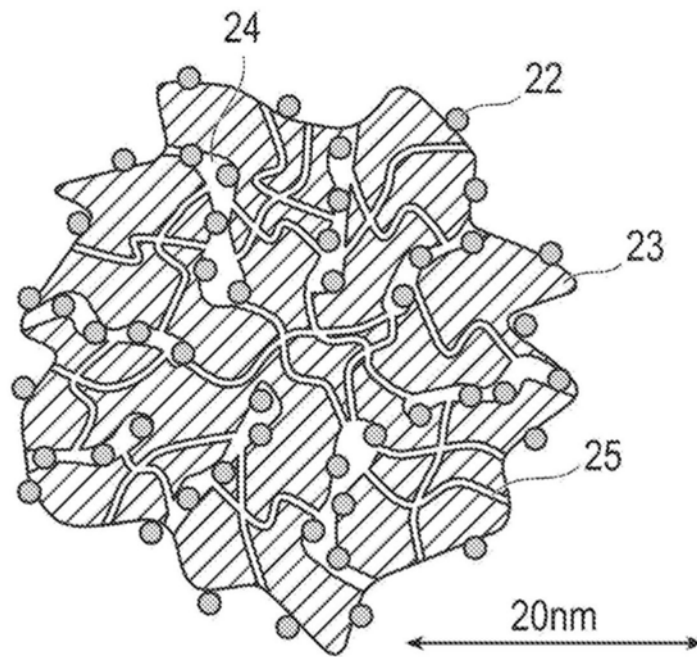


图2

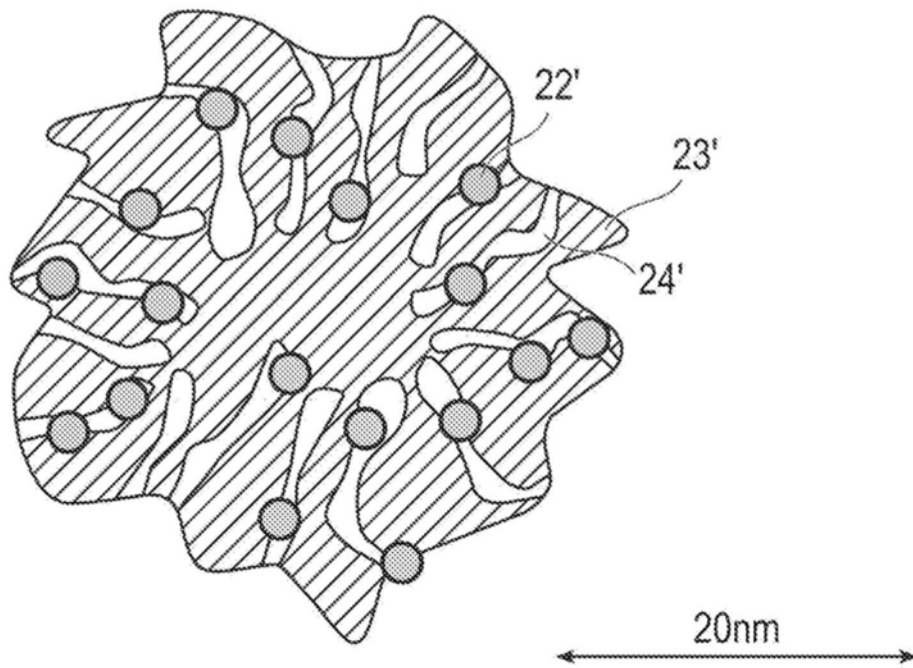
20'

图3

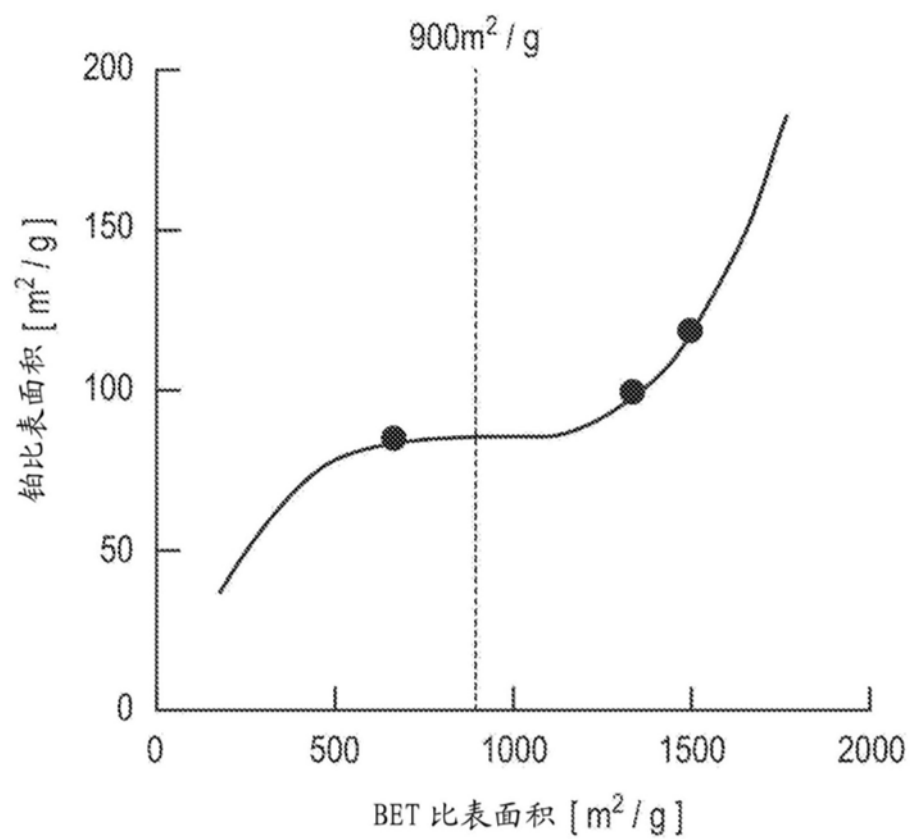


图4