



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106935867 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201710190922.7

(22)申请日 2011.12.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935867 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(30)优先权数据

2010-285729 2010.12.22 JP

(62)分案原申请数据

201180060909.0 2011.12.19

(73)专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 今井卓也 市冈和德 俞春福

胁坂安显 佐藤孝志

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 8/10(2016.01)

(56)对比文件

CN 101427406 A,2009.05.06,

CN 101306385 A,2008.11.19,

CN 101322948 A,2008.12.17,

CN 1824385 A,2006.08.30,

Vijiayadurga Nallathambi 等

.Development of high performance carbon composite catalyst for oxygen reduction reaction in PEM Proton Exchange Membrane fuel cells.《Journal of Power Sources》.2008,第183卷34-42.

审查员 余志敏

权利要求书1页 说明书25页 附图6页

(54)发明名称

燃料电池用电极催化剂的制造方法和其用途

(57)摘要

本发明是燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,包含将含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子混合在溶剂中的工序(I)、和对由该工序(I)中得到的混合物进行烧成的工序(II)。通过本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法,能够制造比以往的制作方法粒径更小、具有更高催化活性的使用过渡金属的燃料电池用电极催化剂。因此,由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法得到的燃料电池用电极催化剂反应效率高。此外,使用该燃料电池用电极催化剂而成的燃料电池用催化剂层具有高催化性能,所以具有该燃料电池用催化剂层的燃料电池具有极其优异的发电特性。

1. 一种燃料电池用电极催化剂，
由电极催化剂粒子构成，所述电极催化剂粒子具有过渡金属化合物和导电性粒子，
所述过渡金属化合物包含过渡金属的碳氮氧化物，所述过渡金属化合物是含有至少2种过渡金属的化合物，其中一种过渡金属选自钛、锆、铌和钽，另一种过渡金属选自铬、铁、钴和钨，
在粉末X射线衍射谱图中，观测到相当于所述过渡金属的碳氮氧化物结构的衍射线峰，
并且，所述电极催化剂粒子以个数换算时90%以上的粒子的粒径为50nm以下。
2. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂，所述过渡金属化合物还包含所述过渡金属的氧化物。
3. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂，所述电极催化剂粒子以个数换算时90%以上的粒子的粒径在30~50nm的范围。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的燃料电池用电极催化剂，所述过渡金属化合物是含有钛的化合物，在粉末X射线衍射谱图中，观测到具有立方晶结构的钛碳氮氧化物和具有金红石结构的氧化钛的衍射线峰。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的燃料电池用电极催化剂，所述导电性粒子是炭黑。
6. 根据权利要求5所述的燃料电池用电极催化剂，所述炭黑的BET值是50~3000m²/g。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的燃料电池用电极催化剂，所述过渡金属化合物含有钛。
8. 一种燃料电池用催化剂层，含有权利要求1或2所述的燃料电池用电极催化剂。
9. 一种电极，具有权利要求8所述的燃料电池用催化剂层和气体扩散层。
10. 一种膜电极接合体，其特征在于，具有阴极、阳极和配置在所述阴极与所述阳极之间的电解质膜，所述阴极和/或所述阳极为权利要求9所述的电极。
11. 一种燃料电池，其特征在于，具备权利要求10所述的膜电极接合体。
12. 一种固体高分子型燃料电池，其特征在于，具备权利要求10所述的膜电极接合体。

燃料电池用电极催化剂的制造方法和其用途

[0001] 本申请是基于申请号为201180060909.0、申请日为2011年12月19日、发明名称为“燃料电池用电极催化剂的制造方法和其用途”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及燃料电池用电极催化剂的制造方法和其用途。更详细地说,涉及能够比以往的制造方法得到粒径更小、更高性能的催化剂的燃料电池用电极催化剂的制造方法和含有该催化剂的燃料电池。

背景技术

[0003] 高分子固体型燃料电池是以下形式的燃料电池:使固体高分子电解质被阳极和阴极夹持,向阳极供给燃料,向阴极供给氧气或空气,在阴极将氧还原,取出电。燃料主要使用氢气或甲醇等。

[0004] 以往为了提高燃料电池的反应速度、提高燃料电池的能量转换效率,在燃料电池的阴极(空气极)表面或阳极(燃料极)表面设置含有催化剂的层(下面也记作“燃料电池用催化剂层”)。

[0005] 作为该催化剂,通常使用贵金属,在贵金属中主要使用在高电位下稳定、且活性高的铂、钯等贵金属。但这些贵金属价格昂贵、而且资源量有限,所以需要开发能够代替它们的催化剂。

[0006] 此外,在阴极表面使用的贵金属在酸性气氛下有时会溶解,因此存在以下问题:不适合需要长期耐久性的用途。因此,迫切需要开发出在酸性气氛下不腐蚀、耐久性优异、具有高氧还原性能的催化剂。

[0007] 在这种情况下,作为代替贵金属的催化剂,对过渡金属化合物、特别是过渡金属碳氮氧化物进行了研究。这些过渡金属材料比铂等贵金属材料价格便宜,且资源量丰富。

[0008] 以往的过渡金属碳氮氧化物的制造方法,通常是将过渡金属化合物和能够作为碳源、氮源和氧源的化合物进行烧成的方法。通过将由这种制造方法制作出的过渡金属碳氮氧化物与炭黑等混合,能够得到燃料电池用的催化剂。

[0009] 但在使用由上述制造方法制作出的过渡金属碳氮氧化物时,虽然能够得到具有一定水平的性能的燃料电池用电极催化剂,但并没有得到具有在实用上总会令人满意的性能的燃料电池用电极催化剂。

[0010] 专利文献1中报告了在碳上负载金属氧化物的方法,但其是制作耐久性优异的碳的方法,不是制造代替贵金属的燃料电池用电极催化剂的制造方法。

[0011] 此外非专利文献1报告了,使用聚合物复合法,制造在碳粒子上负载催化剂的催化剂制造方法。

[0012] 但非专利文献1中记载的制造方法,在含有的有机化合物中不使用含氮的有机化合物,此外没有得到具有充分性能的燃料电池用电极催化剂。

[0013] 现有技术文献

- [0014] 专利文献
- [0015] 专利文献1:日本特开2008-251413号公报
- [0016] 非专利文献
- [0017] 非专利文献1:Electrochemistry Communications 12 (2010) 1177-1179

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 本发明以解决这种现有技术中的问题为课题。即本发明的目的是提供与以往的制造方法相比,能够制造粒径更小、具有更高催化活性的使用过渡金属化合物的燃料电池用电极催化剂的制造方法。

[0020] 解决课题的手段

[0021] 本发明人为了解决上述现有技术的问题而进行了深入研究,结果发现,通过在对含氮有机物和过渡金属化合物进行烧成、制造燃料电池用电极催化剂之际,混合炭黑等的导电性粒子,能够有效得到具有高催化活性的燃料电池用电极催化剂,从而完成本发明。

[0022] 本发明涉及例如以下的(1)~(18)。

[0023] (1).一种燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,包含以下工序(I)和工序(II),

[0024] 工序(I):将含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子混合在溶剂中;

[0025] 工序(II):将该工序(I)中得到的混合物进行烧成。

[0026] (2).如上述(1)所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述导电性粒子为炭黑。

[0027] (3).如上述(2)所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,在所述工序(I)中,炭黑相对于过渡金属化合物的总和的摩尔比为1~15。

[0028] (4).如上述(1)~(3)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述含氮有机物的分子中具有选自氨基、氰基、酰亚胺基、亚胺基、硝基、酰胺基、叠氮基、氮丙啶基、偶氮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、肟基、重氮基、和亚硝基、以及吡咯环、吡啶环、咪唑环、吡啶环、嘧啶环、和吡嗪环中的1种以上。

[0029] (5).如上述(1)~(4)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述含氮有机物的分子中具有选自羟基、羧基、醛基、酰卤基、磺基、磷酸基、酮基、醚基和酯基中的1种以上。

[0030] (6).如上述(1)~(5)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,在所述工序(I)中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的总和的摩尔比为0.1~10。

[0031] (7).如上述(1)~(6)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述过渡金属化合物的金属为选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锆、铌、钽和钨中的至少一种。

[0032] (8).如上述(1)~(6)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述过渡金属化合物是至少两种过渡金属的化合物,其中一种过渡金属选自钛、锆、铌和钽,另一种选自钒、铬、锰、铁、钴、铜和钨。

[0033] (9).如上述(1)~(8)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征

在于,所述工序(I)是将所述含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子混合在溶剂中,得到催化剂前体混合液,然后从该催化剂前体混合液中除去溶剂,从而得到所述混合物的工序。

[0034] (10).如上述(9)所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,向所述催化剂前体混合液中混合由具有二酮结构的化合物形成的沉淀抑制剂。

[0035] (11).如上述(9)或(10)所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述工序(I)是将所述过渡金属化合物混合在溶剂中,将得到的溶液和所述沉淀抑制剂混合,接下来混合所述含氮有机物,之后混合所述导电性粒子而得到所述催化剂前体混合液,然后从该催化剂前体混合液中除去溶剂,从而得到所述混合物的工序。

[0036] (12).如上述(1)~(11)的任一项所述的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,所述过渡金属化合物为分子中含有氧原子的过渡金属化合物。

[0037] (13).一种燃料电池用电极催化剂,其特征在于,由上述(1)~(12)的任一项所述的制造方法得到。

[0038] (14).一种燃料电池用催化剂层,其特征在于,含有上述(13)所述的燃料电池用电极催化剂。

[0039] (15).一种电极,其特征在于,具有上述(14)所述的燃料电池用催化剂层和气体扩散层。

[0040] (16).一种膜电极接合体,其特征在于,具有阴极、阳极和配置在所述阴极与所述阳极之间的电解质膜,所述阴极和/或所述阳极为上述(15)所述的电极。

[0041] (17).一种燃料电池,其特征在于,具备上述(16)所述的膜电极接合体。

[0042] (18).一种固体高分子型燃料电池,其特征在于,具备上述(16)所述的膜电极接合体。

[0043] 发明效果

[0044] 通过本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法,与以往的制造方法相比,能够制造粒径更小、具有更高催化活性的燃料电池用电极催化剂。因此,由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法得到的燃料电池用电极催化剂反应效率高。此外,使用该燃料电池用电极催化剂而成的燃料电池用催化剂层具有高催化性能,所以具有该燃料电池用催化剂层的燃料电池具有极其优异的发电特性。

附图说明

[0045] 图1是催化剂(1)的粉末X射线衍射谱图。

[0046] 图2是催化剂(1)的TEM照片。

[0047] 图3是催化剂(2)的粉末X射线衍射谱图。

[0048] 图4是催化剂(2)的TEM照片。

[0049] 图5是催化剂(3)的粉末X射线衍射谱图。

[0050] 图6是催化剂(3)的TEM照片。

[0051] 图7是催化剂(4)的TEM照片。

[0052] 图8是催化剂(7)的粉末X射线衍射谱图。

[0053] 图9是催化剂(7)的TEM照片。

具体实施方式

[0054] <燃料电池用电极催化剂的制造方法>

[0055] 本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法,其特征在于,包含将含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子混合在溶剂中的工序(I)、和将由该工序(I)得到的混合物进行烧成的工序(II)。

[0056] 在现有的燃料电池用电极催化剂的制造方法中,将含氮有机物和过渡金属化合物混合,将得到的混合物进行烧成。通过该以往的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂不具有实用上充分的性能。通常知道,燃料电池用电极催化剂,粒径越小,则催化性能越高。可以想到,用上述以往的制造方法不能得到充分性能的高燃料电池用电极催化剂,是由于用以往的制造方法不能使燃料电池用电极催化剂的粒径充分得小。此外,即使将通过以往的制造方法制作出的燃料电池用电极催化剂粉碎,将其与炭黑等混合,或、将通过以往的制造方法制作出的燃料电池用电极催化剂与炭黑等混合,然后粉碎,燃料电池用电极催化剂的粒径变小的程度也是有限的,所以难以得到具有在实用上令人满意的高性能的燃料电池用电极催化剂。

[0057] 与此相对,如果在对含氮有机物和过渡金属化合物烧成之际混合炭黑等导电性粒子,则能够制作粒径非常小的燃料电池用电极催化剂。结果、可以想到,由本发明的制造方法得到的燃料电池用电极催化剂具有高催化活性。

[0058] 在对含氮有机物和过渡金属化合物进行烧成之际,混合炭黑等的导电性粒子就能够得到粒径小的燃料电池用电极催化剂,可以认为是由于,在原料的配制时过渡金属高度分散在炭黑表面上,能够抑制在烧成时粒子生长的缘故。与此相对,可以想到,在没混合炭黑等导电性粒子的场合,成为核的过渡金属不分散,而在较窄的范围内多量存在,所以粒子迅速生长,粒径变大。

[0059] 工序(I)

[0060] 工序(I)包含以下工序:将含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子混合在溶剂中的工序(i),优选是将过渡金属化合物、含氮有机物、导电性粒子和溶剂混合而得到混合液(本说明书中也记作“催化剂前体混合液”)的工序(i),以及从所述催化剂前体混合液中除去溶剂的工序(ii)。工序(I)中,在所述含氮有机物、过渡金属化合物、导电性粒子和溶剂中的至少任一者具有氧原子时,能够制造具有碳原子、氮原子和氧原子作为构成原子的燃料电池用电极催化剂,所以该燃料电池用电极催化剂具有更高的催化活性,故而优选。

[0061] <过渡金属化合物>

[0062] 过渡金属化合物是至少一种过渡金属的化合物。在所述过渡金属化合物为一种过渡金属的化合物的场合,该过渡金属选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锆、铌、钽和钨。在是两种过渡金属的化合物的场合,其中一种过渡金属选自钛、锆、铌和钽,另一种过渡金属选自钒、铬、锰、铁、钴、铜和钨。

[0063] 所述过渡金属化合物优选具有选自氧原子和卤原子中的至少1种。作为具有氧原子的过渡金属化合物,优选是氧化物、醇盐、乙酰丙酮配合物、氯氧化物和硫酸盐,从成本方面考虑,进而优选为氧化物、醇盐、乙酰丙酮配合物,从对所述液相中的溶剂的溶解性的观点来看,进而优选为醇盐、乙酰丙酮配合物。

[0064] 作为所述过渡金属化合物的具体例,可以列举出金属磷酸盐、金属硫酸盐、金属硝

酸盐、金属有机酸盐、金属卤氧化物(金属卤化物的不完全水解物)、金属醇盐、金属卤化物、金属高卤酸盐、金属卤酸盐和金属次卤酸盐、金属配合物,它们可以1种单独使用,或两种以上合并使用。

[0065] 作为所述金属醇盐,优选为所述过渡金属的甲醇盐、丙醇盐、异丙醇盐、乙醇盐、丁醇盐、和异丁醇盐,进而优选为所述过渡金属的异丙醇盐、乙醇盐和丁醇盐。所述金属醇盐既可以具有1种烷氧基,也可以具有两种以上的烷氧基。

[0066] 作为所述金属卤化物,优选是所述过渡金属的氯化物、溴化物和碘化物,作为所述金属卤氧化物,优选是所述过渡金属的氯氧化物、溴氧化物、碘氧化物。

[0067] 在这些之中,优选选自金属硝酸盐、金属有机酸盐、金属氯氧化物、金属醇盐、金属卤化物、金属高氯酸盐、金属次氯酸盐和金属配合物中的1种以上。

[0068] 作为所述过渡金属化合物的具体例,可以列举出:

[0069] 二氧化钛、相对于1个钛原子具有1个以上2个以下氧原子的氧化钛、四甲醇钛、四乙醇钛、四丙醇钛、四异丙醇钛、四丁醇钛、四异丁醇钛、四戊醇钛、四乙酰丙酮钛、二乙酰丙酮氧钛、三(乙酰丙酮)钛氯化钛($[\text{Ti}(\text{acac})_3]_2[\text{TiCl}_6]$)、四氯化钛、三氯化钛、氯氧化钛、四溴化钛、三溴化钛、溴氧化钛、四碘化钛、三碘化钛、碘氧化钛等钛化合物;

[0070] 五氧化铌、相对于1个铌原子具有2.5个以下氧原子的氧化铌、五甲醇铌、五乙醇铌、五异丙醇铌、五丁醇铌、五戊醇盐、五氯化铌、氯氧化铌、五溴化铌、溴氧化铌、五碘化铌、氧碘化铌等铌化合物;

[0071] 二氧化锆、相对于1个锆原子具有1个以上2个以下氧原子的氧化锆、四甲醇锆、四乙醇锆、四丙醇锆、四异丙醇锆、四丁醇锆、四异丁醇盐醇锆、四戊醇锆、四乙酰丙酮锆、四氯化锆、氯氧化锆、四溴化锆、溴氧化锆、四碘化锆、氧碘化锆等锆化合物;

[0072] 五氧化钽、相对于1个钽原子具有2.5个以下氧原子的氧化钽、五甲醇钽、五乙醇钽、五异丙醇钽、五丁醇钽、五戊醇钽、四乙氧基乙酰丙酮钽、五氯化钽、氯氧化钽、五溴化钽、溴氧化钽、五碘化钽、碘氧化钽等钽化合物。

[0073] 还可以列举出,

[0074] 氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、硫酸铁(III)、硫化亚铁(II)、硫化铁(III)、亚铁氰化钾、铁氰化钾、亚铁氰化铵、铁氰化铵、亚铁氰化铁、硝酸亚铁(II)、硝酸铁(III)、草酸亚铁(II)、草酸铁(III)、磷酸亚铁(II)、磷酸铁(III)、二茂铁、氢氧化亚铁(II)、氢氧化铁(III)、氧化亚铁(II)、氧化铁(III)、四氧化三铁、乙酸亚铁(II)、乳酸亚铁(II)、柠檬酸铁(III)等铁化合物;

[0075] 二氯化铬(II)、三氯化铬(III)、硫酸铬(III)、硫化铬(III)、硝酸铬(III)、草酸铬(III)、磷酸铬(III)、氢氧化铬(III)、一氧化铬(II)、三氧化二铬(III)、二氧化铬(IV)、三氧化铬(VI)、乙酸亚铬(II)、乙酸铬(III)、乳酸铬(III)等铬化合物;

[0076] 二氯化钴(II)、三氯化钴(III)、硫酸钴(II)、硫化钴(II)、硝酸钴(II)、硝酸钴(III)、草酸钴(II)、磷酸钴(II)、二茂钴、氢氧化钴(II)、一氧化钴(II)、三氧化二钴(III)、四氧化三钴、乙酸钴(II)、乳酸钴(II)等钴化合物;

[0077] 二氯化钒(II)、三氯化钒(III)、四氯化钒(IV)、硫酸氧钒(IV)、硫化钒(III)、草酸氧钒(IV)、二茂钒、五氧化二钒(V)、乙酸钒、柠檬酸钒等钒化合物;

[0078] 氯化锰(II)、硫酸锰(II)、硫化锰(II)、硝酸锰(II)、草酸锰(II)、氢氧化锰(II)、

氧化锰(II)、三氧化二锰(III)、乙酸锰(II)、乳酸锰(II)、柠檬酸锰等锰化合物。

[0079] 它们既可以单独使用1种,也可以两种以上并用。在这些化合物中,由于得到的催化剂为均匀粒径的微粒,其活性高,所以进而优选:

[0080] 四乙醇钛、四氯化钛、氯化钛、四异丙醇钛、四乙酰丙酮钛、五乙醇铌、五氯化铌、氯化铌、五异丙醇铌、

[0081] 四乙醇锆、四氯化锆、氯化锆、四异丙醇锆、四乙酰丙酮锆、

[0082] 五甲醇钽、五乙醇钽、五氯化钽、氯化钽、五异丙醇钽、和四乙氧基乙酰丙酮钽、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、亚铁氰化钾、铁氰化钾、亚铁氰化铵、铁氰化铵、乙酸亚铁(II)、乳酸亚铁(II)、氯化铬(II)、氯化铬(III)、乙酸铬(II)、乙酸铬(III)、乳酸铬(III)、氯化钴(II)、氯化钴(III)、乙酸钴(II)、乳酸钴(II)、氯化钒(II)、氯化钒(III)、氯化钒(IV)、硫酸氧钒(IV)、乙酸钒、柠檬酸钒、氯化锰(II)、乙酸锰(II)、乳酸锰(II),

[0083] 更进一步优选四异丙醇钛、四乙酰丙酮钛、乙醇铌、异丙醇铌、氯化锆、四异丙醇锆、和五异丙醇钽、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、亚铁氰化钾、铁氰化钾、亚铁氰化铵、铁氰化铵、乙酸亚铁(II)、乳酸亚铁(II)、氯化铬(II)、氯化铬(III)、乙酸铬(II)、乙酸铬(III)、乳酸铬(III)。

[0084] 此外,作为所述过渡金属化合物,可以与含有选自钛、锆、铌和钽中的过渡金属元素的第1过渡金属化合物一起,合并使用含有选自铁、铬、钴、钒、锰、铜和钨中的至少1种过渡金属元素的第2过渡金属化合物。使用第2过渡金属化合物时,所得到的催化剂的性能提高。

[0085] 根据催化剂的XPS谱图的观察,推测可能是,在作为过渡金属元素使用第2过渡金属化合物中含有的过渡金属元素M2时,能够促进第1过渡金属化合物中含有的过渡金属元素M1(例如钛)和氮原子形成键合,结果使催化剂的性能提高。

[0086] 作为第2过渡金属化合物中的过渡金属元素M2,从成本和得到的催化剂的性能之间的平衡的观点来看,优选为铁和铬,进而优选为铁。

[0087] <含氮有机物>

[0088] 作为所述含氮的有机化合物,优选能够成为与所述过渡金属化合物中的金属原子配位的配体的化合物,优选可以形成单核配合物的化合物。进而优选能够成为多齿配体的化合物,即能够形成螯合物的化合物,其中更优选能够成为2齿配体或3齿配体的化合物。当含氮有机物为能够形成螯合物的化合物时,能够与金属形成配合盐,具有使金属和有机物以分子水平均匀分散的优点。作为能够形成螯合物的化合物,可以列举出例如、氨基酸、胺化合物、二酮化合物、氨基醇、酚衍生物、杂环式化合物等。

[0089] 所述含氮的有机化合物,既可以单独使用1种,也可以将两种以上并用。

[0090] 所述含氮有机物优选具有氨基、氰基、酰亚胺基、亚胺基、硝基、酰胺基、叠氮基、氮丙啶基、偶氮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、肟基、重氮基、亚硝基等的官能团、或吡咯环、卟啉环、咪唑环、吡啶环、嘧啶环、吡嗪环等的环(也将这些官能团和环一并称作“含氮分子团”)。

[0091] 可以想到,当所述含氮的有机化合物在分子内具有含氮分子团时,经过工序1的混合,能够与来自所述过渡金属化合物的过渡金属原子更强地配位。

[0092] 在所述含氮分子团中,更优选氨基、亚胺基、酰胺基、吡咯环、吡啶环和吡嗪环,进

而优选氨基、亚胺基、吡咯环和吡嗪环,由于所得的催化剂的活性特别高,所以特别优选氨基和吡嗪环。

[0093] 作为不含氧原子的所述含氮的有机化合物的具体例,可以列举出三聚氰胺、乙二胺、乙二胺二盐酸盐、三唑、乙腈、丙烯腈、乙烯亚胺、苯胺、吡咯、聚乙烯亚胺等,其中,由于所得的催化剂的活性高,而优选乙二胺和乙二胺二盐酸盐。

[0094] 所述含氮的有机化合物优选具有羟基、羧基、醛基、酰卤基、磺基、磷酸基、酮基、醚基或酯基(也将它们一并称作“含氧分子团”)。可以想到,当所述含氮的有机物在分子内具有含氧分子团时,经过工序(i)的混合,能够与来自所述过渡金属化合物的过渡金属原子更强地配位。

[0095] 在所述含氧分子团中,由于所得的催化剂的活性特别高,所以特别优选羧基和醛基。

[0096] 所述含氮有机物优选分子中含有氧原子。作为分子中含有氧原子的所述含氮的有机化合物,优选为具有所述含氮分子团和所述含氧分子团的化合物。可以想到,这种化合物经过工序(i),能够与来自所述过渡金属化合物的过渡金属原子更强地配位。

[0097] 作为具有所述含氮分子团和所述含氧分子团的化合物,优选具有氨基和羧基的氨基酸、以及其衍生物。

[0098] 作为所述氨基酸,优选丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、正缬氨酸、双甘氨酸、三甘氨酸和四甘氨酸,由于所得的催化剂的活性高,更优选丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、酪氨酸,由于所得的催化剂显示极高的活性,所以特别优选丙氨酸、甘氨酸和赖氨酸。

[0099] 作为分子中含有氧原子的所述含氮有机物的具体例,除了上述氨基酸等以外,还可以列举出,乙酰吡咯等的酰基吡咯类、吡咯甲酸、乙酰咪唑等酰基咪唑类、羰基二咪唑、咪唑甲酸、吡唑、乙酰苯胺、吡嗪甲酸、哌啶甲酸、哌嗪甲酸、吗啉、嘧啶甲酸、烟酸、2-吡啶甲酸、2,4-吡啶二甲酸、8-羟基喹啉、和聚乙烯基吡咯烷酮,由于所得的催化剂活性高,所以优选可以成为2齿配体的化合物,具体优选吡咯-2-甲酸、咪唑-4-甲酸、2-吡嗪甲酸、2-哌啶甲酸、2-哌嗪甲酸、烟酸、2-吡啶甲酸、2,4-吡啶二甲酸、和8-羟基喹啉,更优选为2-吡嗪甲酸、和2-吡啶甲酸。

[0100] <溶剂>

[0101] 作为所述溶剂,可以列举出例如水、醇类和酸类。作为醇类,优选乙醇、甲醇、丁醇、丙醇和乙氧基乙醇,进而优选乙醇和甲醇。作为酸类,优选乙酸、硝酸、盐酸、磷酸和柠檬酸,进而优选乙酸和硝酸。它们既可以单独使用1种,也可以将两种以上并用。

[0102] <沉淀抑制剂>

[0103] 在所述过渡金属化合物为氯化钛、氯化铌、氯化锆、氯化钽等含有卤原子的情形,这些化合物通常容易通过水而被水解,产生氢氧化物、氯氧化物等的沉淀。因此,在所述过渡金属化合物含有卤原子的情形,优选以1质量%以上的高浓度添加强酸作为沉淀抑制剂。例如若酸为盐酸,则添加酸使溶液中的氯化氢的浓度为5质量%以上、进而优选为10质量%以上,这样可以得到没有来自所述过渡金属化合物的沉淀的催化剂前体混合液。

[0104] 在作为所述溶剂单独使用水、或使用水和其它化合物的情形,优选使用沉淀抑制

剂。作为此时的沉淀抑制剂,优选具有二酮结构的化合物,更优选为丁二酮、乙酰丙酮、2,5-己二酮和双甲酮,进而优选乙酰丙酮和2,5-己二酮。

[0105] 这些沉淀抑制剂在过渡金属化合物溶液(含有所述过渡金属化合物但不含所述含氮有机物的溶液)100质量%中优选以1~70质量%、进而优选为2~50质量%、更优选为15~40质量%的量进行添加。

[0106] 这些沉淀抑制剂在催化剂前体混合液100质量%中优选以0.1~40质量%、进而优选为0.5~20质量%、更优选为2~10质量%的量进行添加。

[0107] 工序(I)的(i)中,优选先得到含有所述过渡金属化合物和所述沉淀抑制剂的溶液,接下来将该溶液和所述含氮有机物混合,之后混合导电性粒子,得到催化剂前体混合液。如此实施工序(i),能够更切实地抑制上述沉淀的发生。

[0108] <导电性粒子>

[0109] 作为导电性粒子,只要导电性和稳定性高、表面积大,就没有特殊限定,可以列举出例如,碳、导电性高分子、导电性陶瓷、金属或氧化钨或氧化铌等的导电性无机氧化物,可以将它们单独或组合使用。特别是,由于由碳构成的导电性粒子比表面积大,且容易以低廉的价格得到小粒径的产品,耐药品性、耐高电位性优异,所以优选。在使用由碳构成的导电性粒子的场合,优选单独使用碳,或是碳和其它导电性粒子的混合物。作为碳,可以列举出炭黑、石墨、活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米突、富勒烯、多孔体碳、石墨烯等。对由碳形成的导电性粒子的粒径、结构和表面性状没有特殊限定,但如果过小,则难以形成电子传导路径,此外如果过大,则有发生燃料电池用催化剂层的气体扩散性降低、催化剂的利用率降低的倾向,所以通过TEM观察求出的其平均粒径优选为1~1000nm,进而优选为10~100nm。

[0110] 此外,由碳构成的电子传导性粒子的BET值优选是50~3000,进而优选为100~3000。

[0111] 作为所述导电性高分子,没有特别限定,可以列举出例如聚乙炔、对聚苯、聚苯胺、聚烷基苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚吡唑、聚-1,5-二氨基蒽醌、聚氨基联苯、聚(邻苯二胺)、聚喹啉盐、聚吡啶、聚喹喔啉、聚苯基喹喔啉等。在这些之中,优选聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩,更优选聚吡咯。

[0112] 含氮有机物相对于工序(I)中使用的过渡金属化合物的总和的摩尔比优选为0.1~10,进而优选为0.5~10,更优选为1~7.5。

[0113] 在使用导电性粒子作为炭黑的场合、相对于工序(I)中使用的过渡金属化合物的总和,炭黑的摩尔比优选是1~15,进而优选为2~14,更优选为2.5~13。相对于过渡金属化合物的总和、炭黑的摩尔比在上述范围内时,在能够获取用于引起燃料电池中的反应的催化剂量和导电路径的形成之间的平衡方面优选。这里的炭黑的摩尔比是将炭黑的分子量设为12计算出的值。

[0114] 作为将含氮有机物、过渡金属化合物和导电性粒子进行混合的方法,只要是能够使这些化合物均匀混合的方法,就没有特殊限定。可以列举出锐孔收缩流的方法、旋转剪切流的方法或超声波的方法等。

[0115] 在工序(ii)中,从由工序(i)得到的所述催化剂前体混合液中除去溶剂。

[0116] 溶剂的除去既可以在大气中进行,也可以在惰性气体(例如、氮气、氩气、氦气)气

氛下进行。作为惰性气体,从成本的观点来考虑,优选氮气和氩气,更优选氮气。

[0117] 溶剂除去时的温度,在溶剂的蒸气压大时也可以为常温,但从催化剂的批量生产性的观点来看,优选为30℃以上、更优选为40℃以上、进而优选为50℃以上,从不使工序(i)所得的溶液中含有的、推测为螯合物等金属配合物的催化剂前体分解的观点来看,优选为250℃以下、更优选为150℃以下、进而优选为110℃以下。

[0118] 溶剂的除去,在溶剂的蒸气压大时,也可以在大气压下进行,但为了在更短时间除去溶剂,也可以在减压(例如、0.1Pa~0.1MPa)下进行。减压下溶剂的除去,可以使用例如蒸发仪。

[0119] 溶剂的除去,也可以在使工序(i)得到的混合物静置的状态下进行,但为了得到更均匀的固体成分残渣,优选使混合物一边旋转一边除去溶剂。

[0120] 在装有所述混合物的容器的重量大时,优选使用搅拌棒、搅拌叶片、搅拌子等使溶液旋转。

[0121] 此外,在一边调节装有所述混合物的容器的真空度、一边进行溶剂的除去的情形,由于要在能够密闭的容器中进行干燥,所以优选一边连同容器一起旋转、一边除去溶剂,例如使用旋转蒸发仪进行溶剂的除去。

[0122] 根据溶剂除去的方法、或所述过渡金属化合物或所述含氮的有机化合物的性状不同,工序(ii)得到的固体成分残渣的组成或凝聚状态有时不均匀。在这种情形中,如果在工序(II)中使用将固体成分残渣混合、粉碎从而变得更均匀、微细的粉末,则可以得到粒径更均匀的催化剂。

[0123] 要将固体成分残渣混合、粉碎,可以使用例如辊转动磨、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨、气流粉碎机、研钵、自动混炼研钵、槽式分解机、喷射式磨碎机(jet mill),如果固体成分残渣量少,则优选使用研钵、自动混炼研钵、或间歇式的球磨机,在固体成分残渣量多、要进行连续性混合、粉碎处理时,优选使用喷射式磨碎机。

[0124] 工序(II)

[0125] 工序(II)中是对工序(I)中得到的混合物进行烧成。

[0126] 烧成温度优选为500~1200℃,进而优选为600~1100℃,更优选为700~1050℃。如果热处理的温度高出上述范围,则得到的电极催化剂的粒子相互间会出现烧结、粒子生长,结果、电极催化剂的比表面积变小,因此,在通过涂布法将该粒子加工成催化剂层时加工性有时变差。另一方面,如果热处理的温度低于上述范围,则难以得到具有高活性的电极催化剂。

[0127] 作为所述烧成的方法,可以列举出例如、静置法、搅拌法、下落法、粉末捕捉法。

[0128] 静置法是指,将工序(I)中得到的固体成分残渣放置在静置式的电炉等中,将其加热的方法。加热时,也可以将量取的所述固体成分残渣放在氧化铝槽、石英槽等的陶瓷容器中。静置法,可以将大量的所述固体成分残渣进行加热,从这点来看优选。

[0129] 搅拌法是指,将上述固体成分残渣放入到旋转炉等电炉中,将其一边搅拌一边加热的方法。搅拌法的情形,可以对大量的所述固体成分残渣进行加热,且可以抑制所得的电极催化剂的粒子凝聚和成长,从这点来看优选。进而,搅拌法,通过使加热炉倾斜,可以连续制造电极催化剂,从这点来看优选。

[0130] 下落法是指,一边向感应炉中流通气氛气体,一边将炉加热到规定的加热温度,在

该温度保持热平衡后,使所述固体成分残渣下落到作为炉的加热区域的坩埚中,将其加热的方法。下落法,可以将所得的电极催化剂的粒子的凝聚和成长抑制在最小限度,从这点来看优选。

[0131] 粉末捕捉法是指在含有微量氧气的惰性气体气氛中,使所述固体成分残渣变为飞沫、浮游,将其捕捉到保持在规定加热温度的垂直管状炉中,进行加热的方法。

[0132] 在利用上述静置法进行烧成时,对升温速度没有特别限定,但优选为 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 左右、进而优选为 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。此外,加热时间优选为 $0.1\sim 10$ 小时、更优选为 0.5 小时 ~ 5 小时、进而优选为 $0.5\sim 3$ 小时。当在静置法中在管状炉中进行加热时,电极催化剂粒子的加热时间为 $0.1\sim 10$ 小时、优选为 0.5 小时 ~ 5 小时。当所述加热时间为上述范围内时,倾向于形成均匀的电极催化剂粒子。

[0133] 在所述搅拌法的情形,所述固体成分残渣的加热时间通常为 10 分钟 ~ 5 小时、优选为 30 分钟 ~ 2 小时。本法中,在采用使炉倾斜等方式进行连续加热时,将根据通常的炉内的样品流量计算出的平均滞留时间作为所述加热时间。

[0134] 在所述下落法的情形,所述固体成分残渣的加热时间通常为 $0.5\sim 10$ 分钟,优选为 $0.5\sim 3$ 分钟。当所述加热时间为上述范围内时,倾向于形成均匀的电极催化剂粒子。

[0135] 在所述粉末捕捉法的情形,所述固体成分残渣的加热时间为 0.2 秒钟 ~ 1 分钟、优选为 $0.2\sim 10$ 秒钟。当所述加热时间为上述范围内时,倾向于形成均匀的电极催化剂粒子。

[0136] 在采用所述静置法进行烧成时,还可以使用作为热源采用LNG(液化天然气)、LPG(液化石油气)、轻油、重油、电等的加热炉作为热处理装置。该情形,由于在本发明中对所述固体成分残渣进行烧成时的气氛很重要,所以优选从炉的外部进行加热的装置,而不是在炉内存在燃料的火焰、从炉的内部进行加热的装置。

[0137] 在使用所述固体成分残渣的量为每批 50kg 以上的加热炉时,从成本的观点来考虑,优选以LNG、LPG作为热源。的加热炉。

[0138] 在欲得到催化活性特别高的电极催化剂时,优选使用能够精确控制温度的、以电作为热源的电炉。

[0139] 作为炉的形状,可以列举出管状炉、上盖型炉、隧道炉、箱型炉、试料台升降式炉(电梯型)、平板车炉等,在这些之中,优选能够特别严格控制气氛的、管状炉、上盖型炉、箱型炉和试料台升降式炉,优选管状炉和箱型炉。

[0140] 在采用所述搅拌法时,可以使用上述热源,但在搅拌法中、特别是在使旋转炉倾斜、对所述固体成分残渣进行连续热处理时,由于设备的规模变大、能量使用量容易变大,因而优选使用来自LPG等燃料的热源。

[0141] 作为进行所述烧成时的气氛,从提高所得的电极催化剂的活性的观点来考虑,优选其主成分为惰性气体气氛。在惰性气体中,在价格比较便宜、容易获得方面,优选氮气、氩气、氦气,进而优选氮气和氩气。这些惰性气体,既可以单独使用1种,也可以将两种以上混合使用。另外,虽然这些气体是在通常的概念中被称作惰性的气体,但在工序(II)的所述热处理时这些惰性气体即、氮气、氩气、氦气等也有可能会与所述固体成分残渣反应。

[0142] 在所述烧成的气氛中存在反应性气体时,有时所得的电极催化剂表现出更高的催化性能。

[0143] 例如如果在氮气、氩气、或氮气和氩气的混合气体、或选自氮气和氩气中的一种以

上气体与选自氢气、氨气和氧气中的一种以上气体之间的混合气体的气氛下进行,则倾向于得到具有高催化性能的电极催化剂。

[0144] 在所述烧成的气氛中含有氢气时,氢气的浓度为例如100体积%以下、优选为0.01~10体积%、进而优选为1~5体积%。

[0145] 在所述烧成的气氛中含有氧气时,氧气的浓度为例如0.01~10体积%、优选为0.01~5体积%。

[0146] 此外,在所述过渡金属化合物、所述含氮的有机化合物和所述溶剂都不含氧原子时,所述热处理优选在含有氧气的气氛下进行。

[0147] 对气体氛围的压力没有特殊限定,考虑到制造的稳定性和成本等,也可以在大气压下进行烧成。该条件下也能够得到优选的燃料电池用电极催化剂。

[0148] 在所述热处理后,也可以对热处理物进行粉碎。在进行粉碎时,有时可以改善使用得到的电极催化剂制造电极时的加工性、和所得电极的特性。该粉碎可以使用例如、辊转动磨机、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨机、气流粉碎机、研钵、自动混炼研钵、槽式分解机或喷射式磨碎机。在染料电池用电极催化剂量少时,优选研钵、自动混炼研钵、间歇式的球磨机,在连续处理大量烧成物时,优选喷射式磨碎机、连续式的球磨机,在连续式的球磨机中更优选珠磨机。

[0149] <燃料电池用电极催化剂>

[0150] 本发明的燃料电池用电极催化剂特征在于,是通过上述本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造的。

[0151] 通过上述制造方法得到的燃料电池用电极催化剂是例如,选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锆、铌、钽和钨中的至少1种过渡金属的燃料电池用电极催化剂。

[0152] 通过本发明的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂的形状,只要具有优选的碳、氮和氧的组成比、具有作为燃料电池催化剂的活性,就没有特殊限定。可以列举出例如,粒子状、纤维状、片状、多孔体结构等。

[0153] 同前所述,由本发明的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂的粒径比由以往的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂的粒径要远远地小。因此,由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂具有高催化活性。

[0154] 燃料电池用电极催化剂的粒径可以通过例如透射电镜(TEM)求出。作为用透射电镜测定粒径的方法,可以列举出以下的方法。

[0155] 将由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法得到的制造物分散在乙醇中,将铜制细网浸渍在其中,并使铜制细网风干,从而作准备。使用日立制透射电镜H-9500(加速电压300kV),设定倍率50.0K $\pm$ 10%,测定10个视野,分别进行图像解析。在此之际,燃料电池用电极催化剂的粒子可以通过图像的对比度和能量色散型X射线分析装置(EDX)来确认。图像解析可以使用粒子系图像解析软件LUZEX AP来进行。优选10个视野的平均值是,以个数换算时90%以上的粒子为100nm以下,进而优选为75nm以下,更优选50nm以下。满足该条件的燃料电池用电极催化剂,分散性高、催化活性高。

[0156] 在使用由以往的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂作为燃料电池催化剂时,虽然能够通过将燃料电池用电极催化剂用球磨机、气流粉碎机和研钵等进行粉碎,使其粒径变小,但其粉碎能力有限,不能使粒径变得象本发明的燃料电池用电极催化剂那样小。

因此,即使将用以往的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂进行粉碎,也得不到具有象本发明的燃料电池用电极催化剂那样的高催化活性的燃料电池用电极催化剂。

[0157] 在由以往的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂的场合,为了确保高导电性、稳定性和高表面积,通常、在燃料电池用电极催化剂中混合炭黑等载体。本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法,使用了作为载体的炭黑等导电性粒子,所以燃料电池用电极催化剂以负载在载体炭黑等的导电性粒子上的状态生成。因此,在本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法中,没有必要重新将燃料电池用电极催化剂与载体混合。

[0158] 在向由以往的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂中混合炭黑时,由于与炭黑粒子相比,燃料电池用电极催化剂较大,所以成为在燃料电池用电极催化剂的表面上附着多个炭黑粒子的结构。与此相对,对于由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造出的燃料电池用电极催化剂和炭黑,相比于炭黑粒子,燃料电池用电极催化剂较小,所以成为在炭黑粒子的表面上附着多个燃料电池用电极催化剂的结构。

[0159] 该燃料电池用电极催化剂在通过粉末X射线衍射法(Cu-K α 线)测定之际,观察到至少一个相当于燃料电池用电极催化剂中含有的过渡金属的氧化物、碳化物、氮化物、氮氧化物、碳氧化物或碳氮氧化物的结构的X射线衍射线峰。

[0160] X射线衍射线峰是指对试料(结晶质)以各种角度照射X射线时,以特定的衍射角度和衍射强度得到的峰。

[0161] 本发明中,将可以检测到信号(S)和噪音(N)的比(S/N)为2以上的信号看作一个衍射线峰。

[0162] 其中,噪音(N)取基线的宽度。

[0163] 作为X射线衍射法的测定装置,可以使用例如粉末X射线解析装置リガクRAD-RX进行,作为其测定条件,可以在以下条件下进行:X射线输出(Cu-K α):50kV、180mA、扫描轴: $\theta/2\theta$ 、测定范围(2θ): $10^\circ\sim 89.98^\circ$ 、测定模式:FT、读取步长: 0.02° 、取样时间:0.70秒,DS、SS、RS: 0.5° 、 0.5° 、0.15mm,测角仪半径:185mm。

[0164] 同前所述,在燃料电池用电极催化剂中,为了赋予导电性,通常要混合炭黑等导电性粒子,但由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造的燃料电池用电极催化剂,由于是以负载在炭黑上的状态生成,所以没有必要重新加入导电性粒子。

[0165] 所述燃料电池用电极催化剂的、依照下述测定法(A)测定的氧还原开始电位,以可逆氢电极为基准,优选为0.5V(vs.RHE)以上。

[0166] 〔测定法(A):

[0167] 将该催化剂和NAFION(注册商标)(杜邦公司5%NAFION(注册商标)溶液(DE521))加入到溶剂中,用超声波进行搅拌,得到悬浊液。需说明的是,作为溶剂,使用异丙基醇:水(质量比)=1:1。

[0168] 一边对所述悬浊液作用超声波,一边取10 μ L,然后马上滴加到玻碳电极(直径:5.2mm)上,在60 $^\circ$ C下干燥5分钟。通过干燥,在玻碳电极上形成含有催化剂的燃料电池用催化层。该滴加和干燥操作进行到,直至碳电极表面上形成1.0mg的燃料电池催化层。

[0169] 使用如此得到的电极,在氧气气氛和氮气气氛中、0.5mol/L的硫酸水溶液中、30℃的温度下以相同浓度的硫酸水溶液中的可逆氢电极作为参比电极,以5mV/秒的电位扫描速度进行极化,测定电流-电位曲线,将此时氧气气氛中的还原电流和氮气气氛中的还原电流开始出现0.5 μ A/cm²以上的差值时的电位设为氧还原开始电位。

[0170] 本发明中、氧还原电流密度可以以以下方式求出。

[0171] 先根据上述测定法(A)的结果计算出0.8V(vsRHE)下的氧气气氛中的还原电流和氮气气氛中的还原电流之差。将计算出的值进而除以电极面积,将所得的值作为氧还原电流密度(mA/cm²)。

[0172] <用途>

[0173] 本发明的燃料电池用电极催化剂可以作为代替铂催化剂的替代催化剂使用。

[0174] 本发明的燃料电池用催化剂层,特征在于,含有所述燃料电池用电极催化剂。

[0175] 燃料电池用催化剂层有阳极催化剂层、阴极催化剂层,上述燃料电池用电极催化剂可以用于任一种中。由于所述燃料电池用电极催化剂耐久性优异、氧还原能大,而优选用于阴极催化剂层中。

[0176] 同前所述,由本发明的燃料电池用电极催化剂的制造方法制造的燃料电池用电极催化剂以负载在炭黑上的状态生成,所以没有必要重新加入导电性粒子,但也可以重新加入导电性粒子。

[0177] 作为高分子电解质,只要是在燃料电池用催化剂层中通常使用的,就没有特别限定。具体地说、可以列举出具有磺酸基的全氟碳聚合物(例如、NAFION(注册商标)(杜邦公司、5%NAFION(注册商标))溶液(DE521)等)、具有磺酸基的烃系高分子化合物、掺杂磷酸等无机酸的高分子化合物、一部分被质子传导性官能团取代的有机/无机混杂聚合物、在分子基质中浸渍进磷酸溶液、硫酸溶液的质子导体等。在这些之中,优选NAFION(注册商标)(杜邦公司、5%NAFION(注册商标))溶液(DE521))。

[0178] 本发明的燃料电池用催化剂层可以用作阳极催化剂层或阴极催化剂层中的任一者中。本发明的燃料电池用催化剂层由于含有具有高氧还原性能、即使在酸性电解质中高电位下也难以被腐蚀的催化剂,所以可以用作设置在燃料电池的阴极中的催化剂层(阴极用催化剂层)。特别适合用作在固体高分子型燃料电池所具有的膜电极接合体的阴极中设置的催化剂层。

[0179] 作为将燃料电池用电极催化剂分散在溶剂中的方法,可以列举出气流分散、液中分散等的方法。液中分散,可以将溶剂中分散有催化剂的液体用于燃料电池用催化剂层形成工序,所以优选。作为液中分散,可以列举出锐孔收缩流的方法、旋转剪切流的方法或超声波的方法等。液中分散时使用的溶剂,只要可以使催化剂、电子传导性粒子在不被侵蚀的情况下分散,就没有特殊限定,通常使用挥发性的液体有机溶剂或水等。

[0180] 此外,在使所述燃料电池用电极催化剂分散在溶剂中之际,还可以同时使上述电解质和分散剂分散在其中。

[0181] 作为燃料电池用催化剂层的形成方法,没有特殊限定,但可以列举出例如,将含有燃料电池用电极催化剂和电解质的悬浊液涂布到后述电解质膜或气体扩散层的方法。作为所述涂布的方法,可以列举出棒式涂布法、浸渍法、丝网印刷法、辊涂法、喷雾法等。此外可以列举出以下方法:将含有所述燃料电池用电极催化剂和电解质的悬浊液通过涂布法或过

滤法在基材上形成燃料电池用催化剂层,然后用转印法在电解质膜上形成燃料电池用催化剂层。

[0182] 本发明的电极,特征在于,具有所述燃料电池用催化剂层和多孔质支持层(气体扩散层)。

[0183] 本发明的电极可以用作阴极或阳极的任一电极。本发明的电极耐久性优异、催化性能大,所以通过用于阴极,产业上的优越性高。

[0184] 气体扩散层(多孔质支持层)是能够使气体扩散的层。作为气体扩散层,只要具有电子传导性、气体的扩散性高、耐蚀性高,就没有特殊限定,通常使用碳纸、碳布等碳系多孔质材料、或为了轻量化而使用不锈钢、被覆有耐蚀材料的铝箔。

[0185] 本发明的膜电极接合体是具有阴极和阳极、和配置在所述阴极和所述阳极之间的电解质膜的膜电极接合体,其特征在于,所述阴极和/或所述阳极为上述电极。

[0186] 作为电解质膜,通常使用例如使用了全氟磺酸系物质而成的电解质膜或烃系电解质膜等,但也可以使用在高分子微多孔膜中浸渗进液体电解质的膜、或在多孔质体中填充有高分子电解质的膜等。

[0187] 而且本发明的燃料电池,其特征在于,具有所述膜电极接合体。

[0188] 燃料电池的电极反应在所谓的3相界面(电解质-电极催化剂-反应气体)上发生。燃料电池根据所使用的电解质等的不同而分为多种,有熔融碳酸盐型(MCFC)、磷酸型(PAFC)、固体氧化物型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)等。其中,本发明的膜电极接合体优选用于固体高分子型燃料电池。

[0189] 使用本发明的燃料电池用电极催化剂的燃料电池,具有以下特征:性能高,此外,与使用铂作为催化剂的情形相比较,价格便宜。本发明的燃料电池可以使具有选自发电功能、发光功能、发热功能、发声功能、运动功能、显示功能和充电功能中的至少一种功能的、具有燃料电池的物品的性能、特别是可随身携带物品的性能提高。所述燃料电池优选在物品的表面或内部存在。

[0190] <具有本发明的燃料电池的物品的具体例>

[0191] 作为可以具有本发明的燃料电池的上述物品的具体例,可以列举出高楼、住宅、帐篷等建筑物、荧光灯、LED等、有机EL、路灯、室内照明、信号机等照明器具、机械、包含车辆本身在内的汽车用机器、家电制品、农业机器、电子装置、包含手机等的便携信息终端、美容器材、可移动式工具、洗浴用品卫生间用品等卫生器材、家具、玩具、装饰品、告示板、冰箱、室外发电机等户外用品、教材、假花、雕刻品、心脏起搏器用电源、具有帕尔贴元件的加热和冷却器用的电源。

[0192] 实施例

[0193] 下文中将通过实施例来对本发明更具体地说明,但本发明不受这些实施例限定。

[0194] 此外,实施例和比较例中的各种测定通过下述方法进行。

[0195] [分析方法]

[0196] 1. 粉末X射线衍射

[0197] 用理学电机株式会社制ロータフレックス进行试料的粉末X射线衍射。

[0198] 各试料的粉末X射线衍射中的衍射线峰的根数,是将可以检测到信号(S)和噪音(N)的比(S/N)为2以上的信号看作1个峰来计数的。

[0199] 另外、噪音(N)取基线的宽度。

[0200] 2.通过TEM进行的粒径测定

[0201] 将得到的制造物分散在乙醇中,浸渍铜制细网,使其风干,从而准备。使用日立制透射电镜H-9500(加速电压300kV),设定倍率为 $50.0K \pm 10\%$,测定10个视野,分别进行图像解析。图像解析使用粒子系图像解析软件LUZEX AP进行。

[0202] [实施例1]催化剂的配制

[0203] 加入四异丙醇钛(纯正化学)3.42mL和乙酰丙酮(纯正化学)3.59mL和乙酸(和光纯药)5.47mL的溶液,室温下一边搅拌、一边制作含钛的混合物溶液。此外,将甘氨酸(和光纯药)3.43g和乙酸铁(Aldrich公司制)0.199g加入到纯水75mL和乙醇(和光纯药)50mL的混合溶液中,室温下搅拌使其完全溶解,从而制作出含甘氨酸的混合物溶液。将含钛的混合物溶液慢慢添加到含甘氨酸的混合物溶液中,制作出混合溶液。向该混合溶液中加入炭黑(科琴炭黑EC300J、LION公司制)0.71g,室温下搅拌1小时。用蒸发仪使该碳含有混合溶液蒸发、干固,将得到的固体物用研钵细细、均匀地磨碎,从而得到粉末。

[0204] 一边通入氢气的混合比率为4体积%的氮气和氢气的混合气体,一边将该粉末在旋转窑中900℃加热1小时,从而得到至少含有钛、碳、氮、氧的催化剂(下文中也记作“催化剂(1)”)。

[0205] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是3.5,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是4.5。

[0206] 图1示出了催化剂(1)的粉末X射线衍射谱图。观测到具有立方晶结构的钛碳氮氧化物和具有金红石结构的氧化钛的衍射线峰。

[0207] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为50nm。

[0208] 图2示出了催化剂(1)的TEM照片。图2中、黑色部分表示催化剂,浅色部分表示炭黑。

[0209] [实施例2]催化剂的配制

[0210] 除了使炭黑的添加量为1.065g以外,其它与实施例1同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(2)”)的粉末。

[0211] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是3.5,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是6.8。

[0212] 图3示出了催化剂(2)的粉末X射线衍射谱图。观测到具有立方晶结构的钛碳氮氧化物和具有金红石结构的氧化钛的衍射线峰。

[0213] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为40nm。

[0214] 图4示出了催化剂(2)的TEM照片。

[0215] [实施例3]催化剂的配制

[0216] 除了使炭黑的添加量为1.42g以外,其它与实施例1同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(3)”)的粉末。

[0217] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是3.5,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是8.9。

[0218] 图5示出了催化剂(3)的粉末X射线衍射谱图。观测到了具有立方晶结构的钛碳氮氧化物和具有金红石结构的氧化钛的衍射线峰。

[0219] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为30nm以下。

[0220] 图6示出了催化剂(3)的TEM照片。

[0221] [实施例4]催化剂的配制

[0222] 加入四异丙醇钛(纯正化学)3.42mL和乙酰丙酮(纯正化学)3.59mL和乙酸(和光纯药)5.47mL的溶液,室温下一边搅拌、一边制作含钛的混合物溶液。此外,将乙二胺二盐酸盐(和光纯药)3.04g和乙酸铬(Aldrich公司制)0.262g加入到纯水75mL和乙醇(和光纯药)50mL的混合溶液中,室温下搅拌,使其完全溶解,制作出含乙二胺二盐酸盐的混合物溶液。将该含钛的混合物溶液慢慢加入到含乙二胺二盐酸盐的混合物溶液中,制作出混合溶液。向该混合溶液中加入炭黑(科琴炭黑EC300J、LIION公司制)1.065g,室温下搅拌1小时。将该含碳的混合溶液用蒸发仪蒸干,将得到的固体物用研钵细细、均匀地磨碎,从而得到粉末。一边通入氢气的混合比率为4体积%的氮气和氢气的混合气体,一边将该粉末在旋转窑中900℃加热1小时,从而得到至少含有钛、碳、氮、氧的催化剂(下文中也记作“催化剂(4)”)。

[0223] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是1.8,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是6.8。

[0224] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为30nm以下。

[0225] 图7示出了催化剂(4)的TEM照片。

[0226] [实施例5]催化剂的配制

[0227] 除了没添加乙酸铁(Aldrich公司制)0.199g以外,与实施例2同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(5)”)的粉末。

[0228] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是4,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是7.4。

[0229] [实施例6]催化剂的配制

[0230] 除了添加乙氧基铌(Aldrich公司制)2.87mL代替四异丙醇钛(纯正化学)3.42mL以外,与实施例5同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(6)”)的粉末。

[0231] 在该操作中,含氮有机物相对于过渡金属化合物的摩尔比是4,炭黑相对于过渡金属化合物的摩尔比是7.4。

[0232] [比较例1]催化剂的配制

[0233] 除了不添加炭黑以外,与实施例1同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(7)”)的粉末。

[0234] 图8示出了催化剂(7)的粉末X射线衍射谱图。观测到具有立方晶结构的钛碳氮氧化物和具有金红石结构的氧化钛的衍射线峰。

[0235] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为100nm以上。

[0236] 图9示出了催化剂(7)的TEM照片。

[0237] 在作为现有方法的图9中,能够确认100nm以上的催化剂粒子,其周围存在炭黑。另

一方面,作为本发明的制造方法的图2中,催化剂粒子比图9的情况下,成为在炭黑上分散担载催化剂粒子的结构。

[0238] [比较例2]催化剂的配制

[0239] 除了不添加炭黑以外,与实施例4同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(8)”)的粉末。

[0240] 通过TEM测定粒径,结果确认,作为10个视野的平均值,以个数换算时90%以上的粒子的粒径为100nm以上。

[0241] [比较例3]催化剂的配制

[0242] 除了不添加炭黑以外,与实施例5同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(9)”)的粉末。

[0243] [比较例4]催化剂的配制

[0244] 除了不添加炭黑以外,与实施例6同样进行,得到催化剂(下文中也记作“催化剂(10)”)的粉末。

[0245] [实施例7]催化剂的单极评价

[0246] 1.燃料电池用电极的制造

[0247] 向催化剂(1)0.015g中加入以异丙基醇:纯水=1:1的体积比混合而成的溶液1212 μ l和NAFION(注册商标)(杜邦公司5%NAFION(注册商标)溶液(DE521))37.5 μ l,用超声波分散,形成悬浊液。一边向该悬浊液作用超声波,一边取10 μ L,然后马上滴加到玻碳电极(直径:5.2mm)上,在60℃下干燥5分钟。进行该滴加和干燥操作,直至在碳电极表面上形成1.0mg的燃料电池催化剂层,得到燃料电池用电极(1)。

[0248] 2.氧还原能的评价

[0249] 将制作出的燃料电池用电极(1)在氧气氛围和氮气氛围下、0.5mol/dm³的硫酸溶液中、30℃、以5mV/秒的电位扫描速度极化,测定电流-电位曲线。此时将在相同浓度的硫酸溶液中的可逆氢电极作为参比电极。

[0250] 根据上述测定结果算出0.8V(vsRHE)时的、氧气氛围中的还原电流和氮气氛围中的还原电流之差。将算出的值进而除以电极面积,将所得的值作为氧还原电流密度(mA/cm²)@0.8V。

[0251] 由氧还原电流密度评价制作出的燃料电池用电极(1)的催化性能。即、氧还原电流密度越大,表示燃料电池用电极中的催化剂的催化性能越高。

[0252] 实施例1中制作出的催化剂(1),氧还原电流密度为0.65mA/cm²,可知具有高催化性能。

[0253] [实施例8]催化剂的单极评价

[0254] 1.燃料电池用电极的制造

[0255] 使用催化剂(2)代替催化剂(1),除此以外,与实施例7同样进行,得到燃料电池用电极(2)。

[0256] 2.氧还原能的评价

[0257] 使用燃料电池用电极(2)代替燃料电池用电极(1),除此以外,与实施例7同样进行,测定氧还原电流密度(mA/cm²)@0.8V。

[0258] 实施例2中制作出的催化剂(2),氧还原电流密度为0.73mA/cm²,可知,具有高催化

性能。

[0259] [实施例9]催化剂的单极评价

[0260] 1. 燃料电池用电极的制造

[0261] 使用催化剂(3)代替催化剂(1),除此以外,与实施例7同样进行,得到燃料电池用电极(3)。

[0262] 2. 氧还原能的评价

[0263] 使用燃料电池用电极(3)代替燃料电池用电极(1),除此以外,与实施例7同样进行,测定氧还原电流密度(mA/cm^2)@0.8V。

[0264] 实施例3中制作出的催化剂(3),氧还原电流密度为 $0.59\text{mA}/\text{cm}^2$,可知具有高催化性能。

[0265] [实施例10]催化剂的单极评价

[0266] 1. 燃料电池用电极的制造

[0267] 使用催化剂(4)代替催化剂(1),除此以外,与实施例7同样进行,得到燃料电池用电极(4)。

[0268] 2. 氧还原能的评价

[0269] 使用燃料电池用电极(4)代替燃料电池用电极(1),除此以外,与实施例7同样进行,测定氧还原电流密度(mA/cm^2)@0.8V。

[0270] 实施例4中制作出的催化剂(4),氧还原电流密度为 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$,可知具有高催化性能。

[0271] [比较例5]催化剂的单极评价

[0272] 1. 燃料电池用电极的制造

[0273] 向催化剂(7)0.012g和炭黑(科琴炭黑EC300J、LION公司制)0.003g的混合物中加入时异丙基醇:纯水以1:1的体积比混合而成的溶液1212 μl 和NAFION(注册商标)(杜邦公司5%NAFION(注册商标)溶液(DE521))37.5 μl ,用超声波分散,形成悬浊液。一边对该悬浊液作用超声波,一边取10 μL ,然后马上滴加到玻碳电极(直径:5.2mm)上,在60℃下干燥5分钟。进行该滴加和干燥操作,直到在碳电极表面形成1.0mg的燃料电池催化剂层,得到燃料电池用电极(5)。

[0274] 2. 氧还原能的评价

[0275] 使用燃料电池用电极(5)代替燃料电池用电极(1),除此以外,与实施例7同样进行,测定氧还原电流密度(mA/cm^2)@0.8V。

[0276] 比较例1中制作出的催化剂(7),氧还原电流密度为 $0.54\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0277] [比较例6]催化剂的单极评价

[0278] 1. 燃料电池用电极的制造

[0279] 使用催化剂(8)代替催化剂(7),除此以外,与比较例5同样进行,得到燃料电池用电极(6)。

[0280] 2. 氧还原能的评价

[0281] 使用燃料电池用电极(6)燃料电池用电极(1)代替,除此以外,与实施例7同样进行,测定氧还原电流密度(mA/cm^2)@0.8V。

[0282] 比较例2中制作出的催化剂(8),氧还原电流密度为 $0.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0283] [实施例11]催化剂在MEA中的评价

[0284] 1. 墨的配制

[0285] 使用行星磨机(フリッチェ公司制Premium7、自转半径:2.3cm、公转半径:16.3cm)以以下方式将催化剂(5)粉碎。

[0286] 向能够密闭的氧化锆磨机容器(容量45ml、内径45mm)的内部加入催化剂(5)0.5g、直径0.5mm的氧化锆球(ニッカトー公司制)40g、异丙醇(和光纯药工业制)10ml。使所述氧化锆磨机容器密闭,将容器内部充分进行氩气置换。

[0287] 接下来在自转转速:700rpm、公转转速:350rpm、自转离心加速度:12.6G、公转离心加速度:22.3G、粉碎时间:10分钟的条件将催化剂(5)粉碎,将该粉碎后的催化剂作为燃料电池用催化剂(11)。

[0288] 在该粉碎后,连同所述氧化锆磨机容器一起进行水冷却。水冷却后将异丙醇和燃料电池用催化剂(11)与氧化锆球分离开。进而,通过吸滤,除去异丙醇,得到燃料电池用催化剂(11)。

[0289] 接下来,将燃料电池用催化剂(11)0.39g加入到异丙醇(和光纯药工业制)25mL和蒸馏水25mL的混合溶液中,进而加入含有质子传导性材料(NAFION(注册商标))的水溶液(Nafion5%水溶液、和光纯药工业制)4.67g,使用超声波分散机(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム公司制)混合1小时,从而配制阴极用墨(1)。

[0290] 2. 具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0291] 将气体扩散层(碳纸TGP-H-060、东丽公司制)浸渍在丙酮中30秒钟,进行脱脂。干燥后、浸渍在10%的聚四氟乙烯(下文中也记作“PTFE”)水溶液中30秒钟。

[0292] 室温干燥后、在350℃下加热1小时,使PTFE分散在碳纸内部,得到具有疏水性的气体扩散层(下文中也记作“GDL”)。

[0293] 接下来,在制成5cm×5cm的大小的所述GDL的表面上,通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制),在80℃涂布上述中1配制出的阴极用墨(1)。通过反复进行喷雾涂布,从而制作出具有燃料电池用催化剂(1)的总量为单位面积5mg/cm²的阴极催化剂层(1)的电极。

[0294] 3. 膜电极接合体(下文中也记作“MEA”)的制作

[0295] 作为电解质膜使用Nafion膜N-212(DuPont公司制)。作为阴极、使用由上述2中制作的在GDL的表面上具有阴极催化剂层(1)的电极。作为阳极、使用参考例1中制作出的在GDL的表面上具有阳极催化剂层(1)的电极。

[0296] 用所述阴极和所述阳极夹持所述电解质膜,使用热压机使阴极催化剂层(1)和阳极催化剂层(1)与所述电解质膜紧密附着,在140℃、3MPa下热压6分钟,制作出MEA(1)。

[0297] 4. 单电池的制作

[0298] 使上述3中制作出的MEA(1)被2个密封件(气密垫)、2个带气体流路的隔板、2个集电板和2个橡胶加热器夹持,用把持件固定,以规定的面压(4N)固定紧,从而制作出固体高分子型燃料电池的单电池(1)(25cm²)。

[0299] 5. 发电特性的评价(催化性能的测定)

[0300] 将上述4中制作出的单电池(1)温度调节到90℃、将阳极加湿器温度调节到90℃、将阴极加湿器温度调节到50℃。以流量1公升/分钟向阳极侧供给作为燃料的氢气,以流量2

公升/分钟向阴极侧供给作为氧化剂的氧气,一边对两侧都施加300kPa的背压(back-pressure),一边测定单电池(1)中的电流-电压特性。根据所得的电流-电压特性曲线算出最大输出密度。该最大输出密度越大,表示MEA中的催化性能越高。MEA(1)中的催化性能、即最大输出密度是162mW/cm²。

[0301] 结果如表1所示。

[0302] [实施例12]催化剂在MEA中的评价

[0303] 1.墨的配制

[0304] 使用催化剂(6)代替催化剂(5),除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂(12)。

[0305] 接下来,使用燃料电池用催化剂(12)代替燃料电池用催化剂(11),除此以外、与实施例11同样地制作阴极用墨(2)。

[0306] 2.具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0307] 使用阴极用墨(2)代替阴极用墨(1),除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层(2)的电极。

[0308] 3.MEA的制作

[0309] 使用具有阴极催化剂层(2)的电极代替具有阴极催化剂层(1)的电极,除此以外、与实施例11同样地制作MEA(2)。

[0310] 4.单电池的制作

[0311] 使用MEA(2)代替MEA(1),除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池(2)。

[0312] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0313] 使用单电池(2)代替单电池(1),除此以外、与实施例11同样地测定单电池(2)中的电流-电压特性,计算出最大输出密度。MEA(2)中的催化性能、即最大输出密度是101mW/cm²。

[0314] 结果如表1所示。

[0315] [比较例7]催化剂在MEA中的评价

[0316] 1.墨的配制

[0317] 使用催化剂(9)代替催化剂(5),除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂(13)。

[0318] 将催化剂(13)0.355g和炭黑(科琴炭黑EC300J、LIION公司制)0.08875g加入到异丙醇(和光纯药工业制)25mL和蒸馏水25mL的混合溶液中,进而加入含有质子传导性材料(NAFION(注册商标))的水溶液(Nafion5%水溶液、和光纯药工业制)4.67g,用超声波分散机(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム公司制)混合1小时,从而配制出阴极用墨(3)。

[0319] 2.具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0320] 使用阴极用墨(3)代替阴极用墨(1),除此以外、与实施例11同样地制作具有单位面积的催化剂(13)和炭黑的总量为5mg/cm²的阴极催化剂层(3)的电极。

[0321] 3.MEA的制作

[0322] 使用具有阴极催化剂层(3)的电极代替具有阴极催化剂层(1)的电极,除此以外、

与实施例11同样地制作MEA (3)。

[0323] 4.单电池的制作

[0324] 使用MEA (3) 代替MEA (1), 除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池 (3)。

[0325] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0326] 使用单电池 (3) 代替单电池 (1), 除此以外、与实施例11同样地测定单电池 (3) 中的电流-电压特性, 计算出最大输出密度。MEA (3) 中的催化性能、即最大输出密度是 $76\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0327] 结果如表1所示。

[0328] [比较例8] 催化剂在MEA中的评价

[0329] 1. 墨的配制

[0330] 使用催化剂 (10) 代替催化剂 (5), 除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂 (14)。

[0331] 接下来, 除使用燃料电池用催化剂 (14) 代替燃料电池用催化剂 (13) 以外, 与比较例7同样地制作阴极用墨 (4)。

[0332] 2. 具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0333] 使用阴极用墨 (4) 代替阴极用墨 (1), 除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层 (4) 的电极。

[0334] 3. MEA的制作

[0335] 使用具有阴极催化剂层 (4) 的电极代替具有阴极催化剂层 (1) 的电极, 除此以外、与实施例11同样地制作MEA (4)。

[0336] 4.单电池的制作

[0337] 使用MEA (4) 代替MEA (1), 除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池 (4)。

[0338] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0339] 使用单电池 (4) 代替单电池 (1), 除此以外、与实施例11同样地测定单电池 (4) 中的电流-电压特性, 计算出最大输出密度。MEA (4) 中的催化性能、即最大输出密度是 $53\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0340] 结果如表1所示。

[0341] [实施例13] 催化剂在MEA中的评价

[0342] 检验作为第二金属的铁的效果。

[0343] 1. 墨的配制

[0344] 使用催化剂 (1) 代替催化剂 (5), 除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂 (15)。

[0345] 接下来, 使用燃料电池用催化剂 (15) 代替燃料电池用催化剂 (11), 除此以外、与实施例11同样地制作阴极用墨 (5)。

[0346] 2. 具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0347] 使用阴极用墨 (5) 代替阴极用墨 (1), 除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层 (5) 的电极。

[0348] 3. MEA的制作

[0349] 使用具有阴极催化剂层 (5) 的电极代替具有阴极催化剂层 (1) 的电极, 除此以外、

与实施例11同样地制作MEA (5)。

[0350] 4.单电池的制作

[0351] 使用MEA (5) 代替MEA (1), 除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池 (5)。

[0352] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0353] 使用单电池 (5) 代替单电池 (1), 除此以外、与实施例11同样地测定单电池 (5) 中的电流-电压特性, 计算出最大输出密度。MEA (5) 中的催化性能、即最大输出密度是688mW/cm²。

[0354] 结果如表1所示。

[0355] [实施例14] 催化剂在MEA中的评价

[0356] 检验作为第二金属的铁的效果。

[0357] 1. 墨的配制

[0358] 使用催化剂 (2) 代替催化剂 (5), 除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂 (16)。

[0359] 接下来, 使用燃料电池用催化剂 (16) 代替燃料电池用催化剂 (11), 除此以外、与实施例11同样地制作阴极用墨 (6)。

[0360] 2. 具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0361] 使用阴极用墨 (6) 代替阴极用墨 (1), 除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层 (6) 的电极。

[0362] 3. MEA的制作

[0363] 使用具有阴极催化剂层 (6) 的电极代替具有阴极催化剂层 (1) 的电极, 除此以外、与实施例11同样地制作MEA (6)。

[0364] 4.单电池的制作

[0365] 使用MEA (6) 代替MEA (1), 除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池 (6)。

[0366] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0367] 使用单电池 (6) 代替单电池 (1), 除此以外、与实施例11同样地测定单电池 (6) 中的电流-电压特性, 计算出最大输出密度。MEA (6) 中的催化性能、即最大输出密度是742mW/cm²。

[0368] 结果如表1所示。

[0369] [实施例15] 催化剂在MEA中的评价

[0370] 检验作为第二金属的铁的效果。

[0371] 1. 墨的配制

[0372] 使用催化剂 (3) 代替催化剂 (5), 除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂 (17)。

[0373] 接下来, 使用燃料电池用催化剂 (17) 代替燃料电池用催化剂 (11), 除此以外、与实施例11同样地制作阴极用墨 (7)。

[0374] 2. 具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0375] 使用阴极用墨 (7) 代替阴极用墨 (1), 除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极

催化剂层(7)的电极。

[0376] 3.MEA的制作

[0377] 使用具有阴极催化剂层(7)的电极代替具有阴极催化剂层(1)的电极,除此以外、与实施例11同样地制作MEA(7)。

[0378] 4.单电池的制作

[0379] 使用MEA(7)代替MEA(1),除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池(7)。

[0380] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0381] 使用单电池(7)代替单电池(1),除此以外、与实施例11同样地测定单电池(7)中的电流-电压特性,计算出最大输出密度。MEA(7)中的催化性能、即最大输出密度是 $643\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0382] 结果如表1所示。

[0383] [比较例9]催化剂在MEA中的评价

[0384] 1.墨的配制

[0385] 使用催化剂(7)代替催化剂(5),除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂(18)。

[0386] 接下来,使用燃料电池用催化剂(18)代替燃料电池用催化剂(13),除此以外、与比较例7同样地制作阴极用墨(8)。

[0387] 2.具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0388] 使用阴极用墨(8)代替阴极用墨(1),除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层(8)的电极。

[0389] 3.MEA的制作

[0390] 代替具有阴极催化剂层(1)的电极而使用具有阴极催化剂层(8)的电极,除此以外、与实施例11同样地制作MEA(8)。

[0391] 4.单电池的制作

[0392] 使用MEA(8)代替MEA(1),除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池(8)。

[0393] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0394] 使用单电池(8)代替单电池(1),除此以外、与实施例11同样地测定单电池(8)中的电流-电压特性,计算出最大输出密度。MEA(8)中的催化性能、即最大输出密度是 $520\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0395] 结果如表1所示。

[0396] [实施例16]催化剂在MEA中的评价

[0397] 检验作为第二金属的铬的效果。

[0398] 1.墨的配制

[0399] 使用催化剂(4)代替催化剂(5),除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂(19)。

[0400] 接下来,使用燃料电池用催化剂(19)代替燃料电池用催化剂(11),除此以外、与实施例11同样地制作阴极用墨(9)。

[0401] 2.具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0402] 使用阴极用墨(9)代替阴极用墨(1),除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层(9)的电极。

[0403] 3.MEA的制作

[0404] 使用具有阴极催化剂层(9)的电极代替具有阴极催化剂层(1)的电极,除此以外、与实施例11同样地制作MEA(9)。

[0405] 4.单电池的制作

[0406] 使用MEA(9)代替MEA(1),除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池(9)。

[0407] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0408] 使用单电池(9)代替单电池(1),除此以外、与实施例11同样地测定单电池(9)中的电流-电压特性,计算出最大输出密度。MEA(9)中的催化性能、即最大输出密度是 $532\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0409] 结果如表1所示。

[0410] [比较例10]催化剂在MEA中的评价

[0411] 1.墨的配制

[0412] 使用催化剂(8)代替催化剂(5),除此以外、与实施例11同样地制作燃料电池用催化剂(20)。

[0413] 接下来,使用燃料电池用催化剂(20)代替燃料电池用催化剂(13),除此以外、与比较例7同样地制作阴极用墨(10)。

[0414] 2.具有燃料电池用催化剂层的电极的制作

[0415] 使用阴极用墨(10)代替阴极用墨(1),除此以外、与实施例11同样地制作具有阴极催化剂层(10)的电极。

[0416] 3.MEA的制作

[0417] 使用具有阴极催化剂层(10)的电极代替具有阴极催化剂层(1)的电极,除此以外、与实施例11同样地制作MEA(10)。

[0418] 4.单电池的制作

[0419] 使用MEA(10)代替MEA(1),除此以外、与实施例11同样地制作固体高分子型燃料电池的单电池(10)。

[0420] 5.发电特性的评价(催化性能的测定)

[0421] 使用单电池(10)代替单电池(1),除此以外、与实施例11同样地测定单电池(10)中的电流-电压特性,计算出最大输出密度。MEA(10)中的催化性能、即最大输出密度是 $342\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0422] 结果如表1所示。

[0423] [参考例1]

[0424] 1.阳极用墨的配制

[0425] 将担载有Pt的碳(TEC10E60E、田中贵金属工业制)0.6g加入到纯水50ml中,进而加入含有质子传导性材料(NAFION(注册商标);0.25g)的水溶液(Nafion5%水溶液、和光纯药工业制)5g,用超声波分散机(UT-106H型シャープマニファクチャリングシステム公司制)

混合1小时,从而配制出阳极用墨(1)。

[0426] 2.具有阳极催化剂层的电极的制作

[0427] 将气体扩散层(碳纸TGP-H-060、东丽公司制)浸渍在丙酮中30秒钟,进行脱脂。干燥后、浸渍在10%的聚四氟乙烯(下文中也记作“PTFE”)水溶液中30秒钟。室温干燥后、在350℃下加热1小时,使PTFE分散在碳纸内部,得到具有疏水性的气体扩散层(下文中也记作“GDL”)。

[0428] 接下来,在5cm×5cm大小的所述GDL的表面上通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制)在80℃下涂布上述1中配制的阳极用墨(1)。通过反复进行喷雾涂布,从而制作出具有单位面积的Pt量为1mg/cm²的阳极催化剂层(1)的电极。

[0429] 表1.各实施例中催化剂原料成分的配合比例和MEA中的最大输出密度

	催化剂的种类	含氮有机物A (mol)	金属盐B (mol)	A/B	炭黑C (mol)	C/B	最大输出 密度 (mW/cm ²)
实施例11	(5)	0.046	0.012	4	0.089	7.4	162
实施例12	(6)	0.046	0.012	4	0.089	7.4	101
比较例7	(9)	0.046	0.012	4	0	0	76
比较例8	(10)	0.046	0.012	4	0	0	53
实施例13	(1)	0.046	0.013	3.5	0.059	4.5	688
实施例14	(2)	0.046	0.013	3.5	0.089	6.8	742
实施例15	(3)	0.046	0.013	3.5	0.118	8.9	643
比较例9	(7)	0.046	0.013	3.5	0	0	520
实施例16	(4)	0.023	0.013	1.8	0.089	6.8	532
比较例10	(8)	0.023	0.013	1.8	0	0	342

[0431] 由实施例和比较例的结果可知,通过除了含氮有机物、金属盐以外,还以特定的比率混合炭黑,配制催化剂原料,制作催化剂,由电流-电位特性曲线得到的最大输出密度变大。

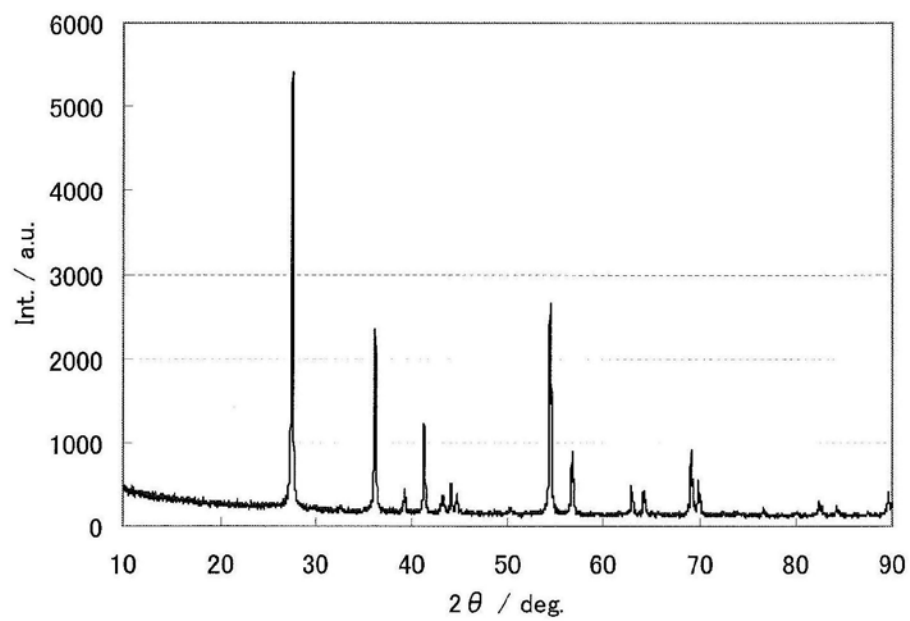


图1

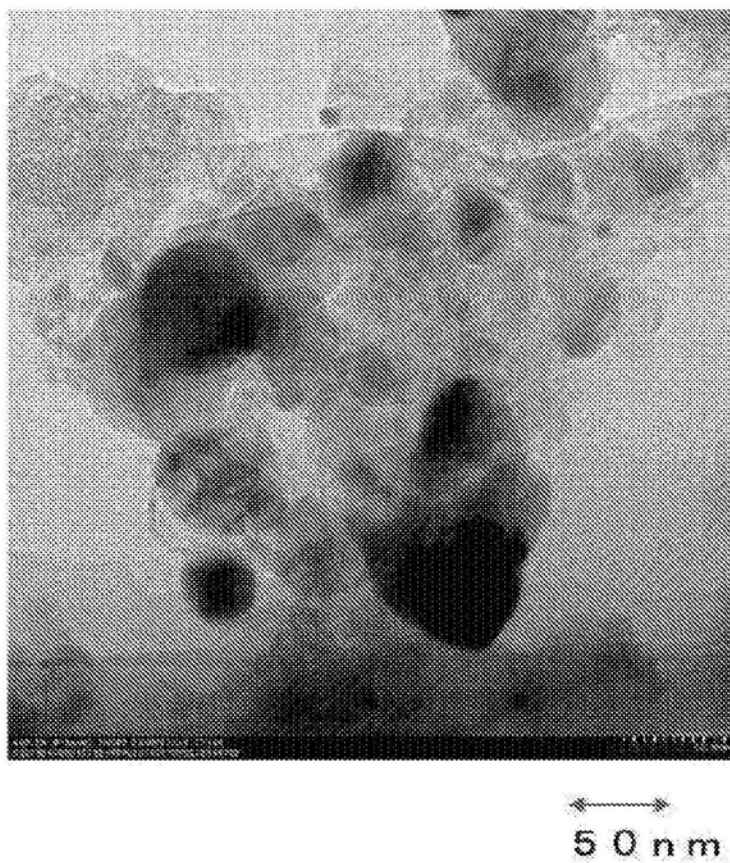


图2

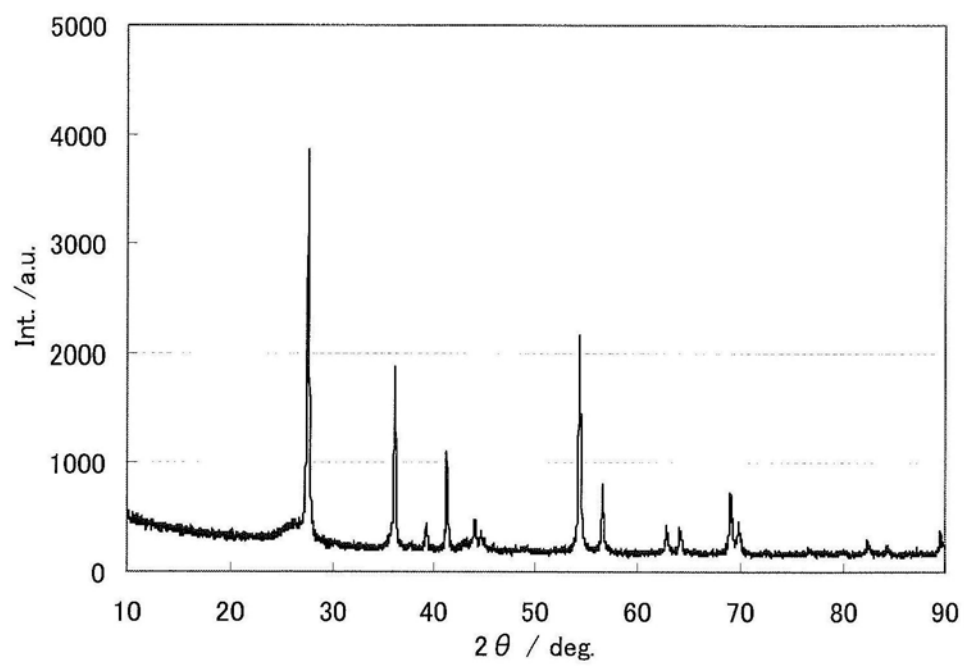


图3

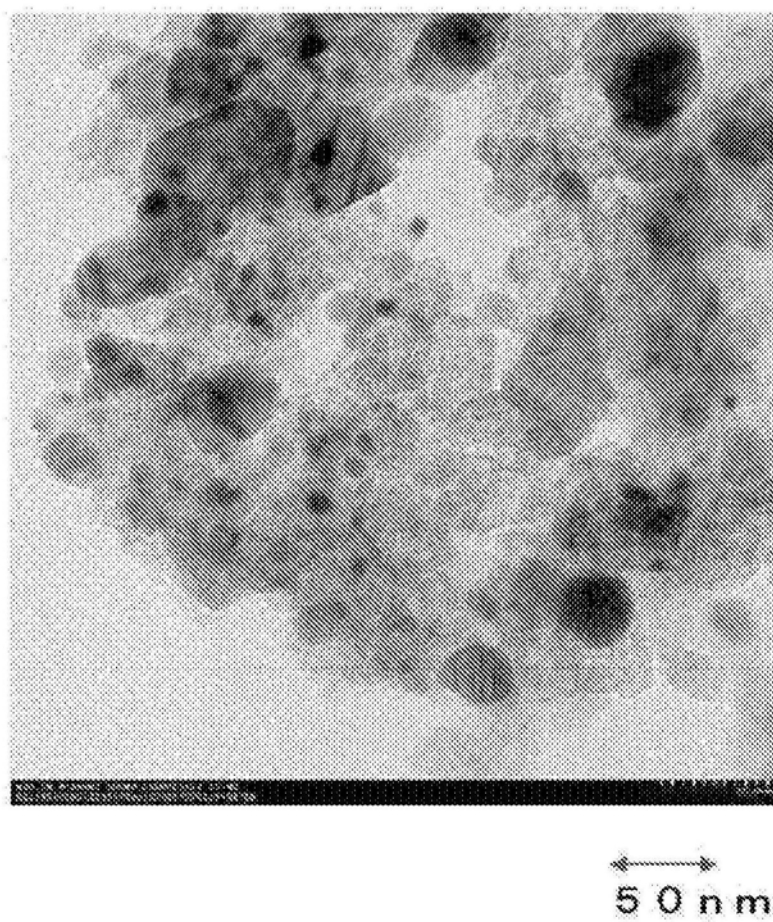


图4

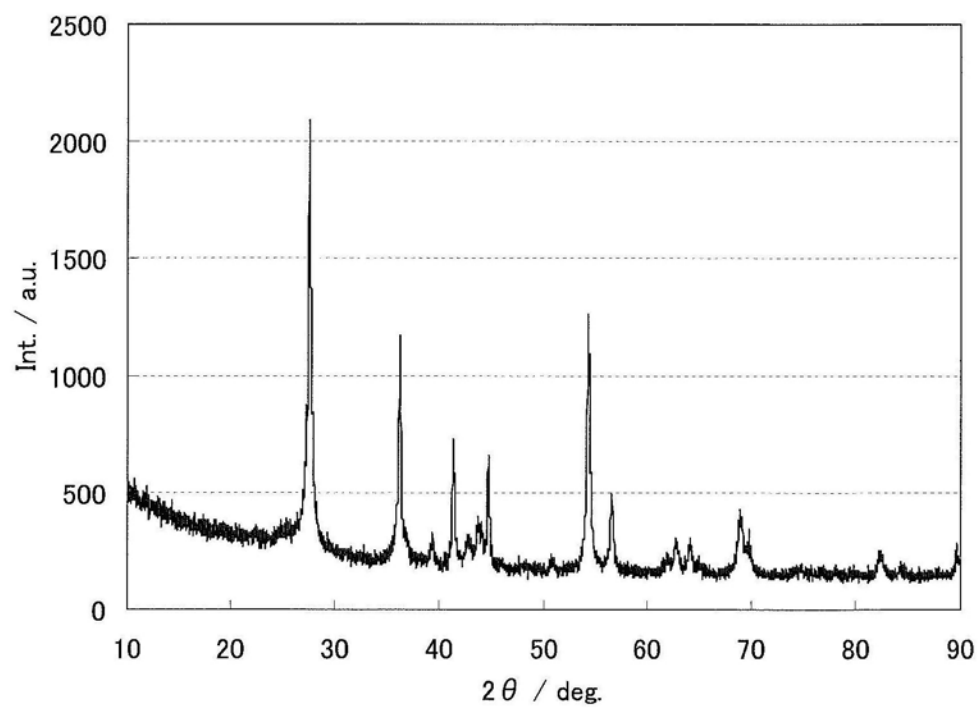


图5

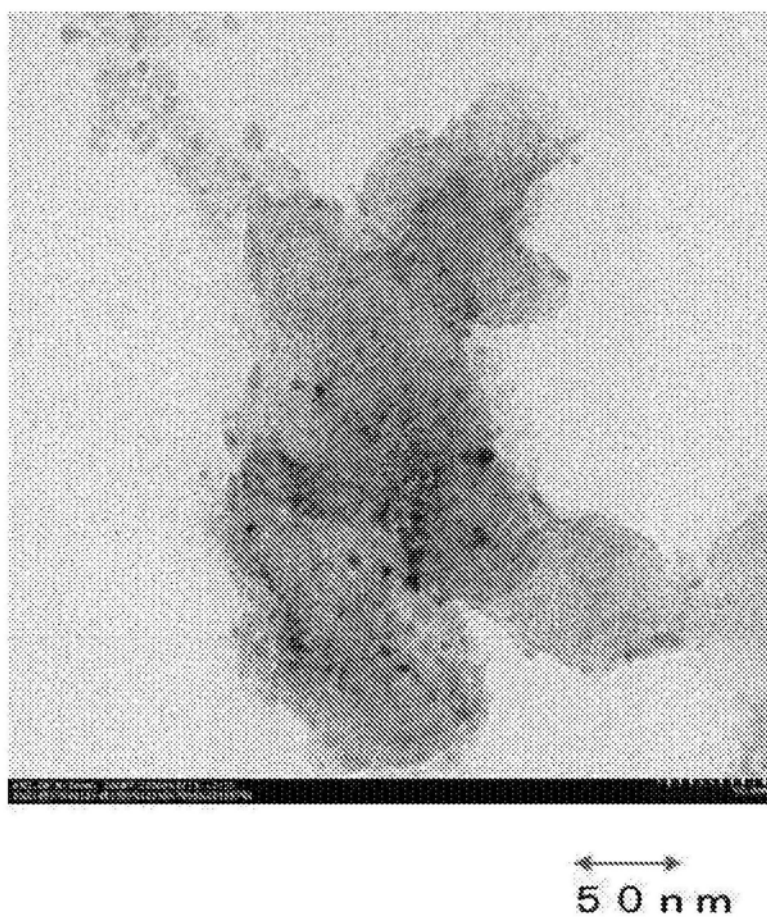


图6

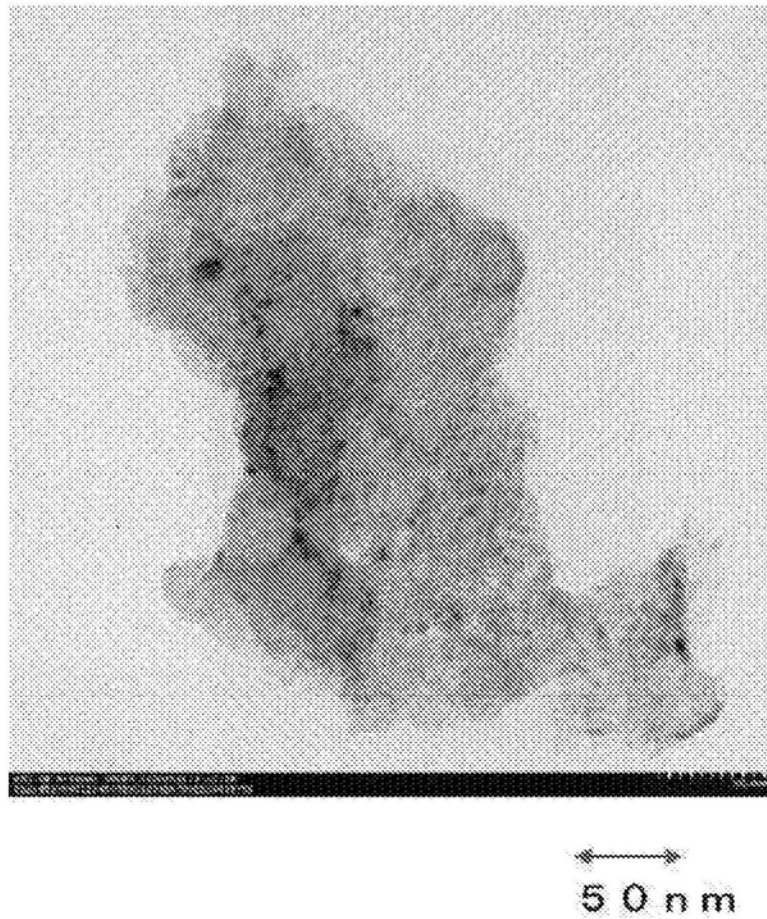


图7

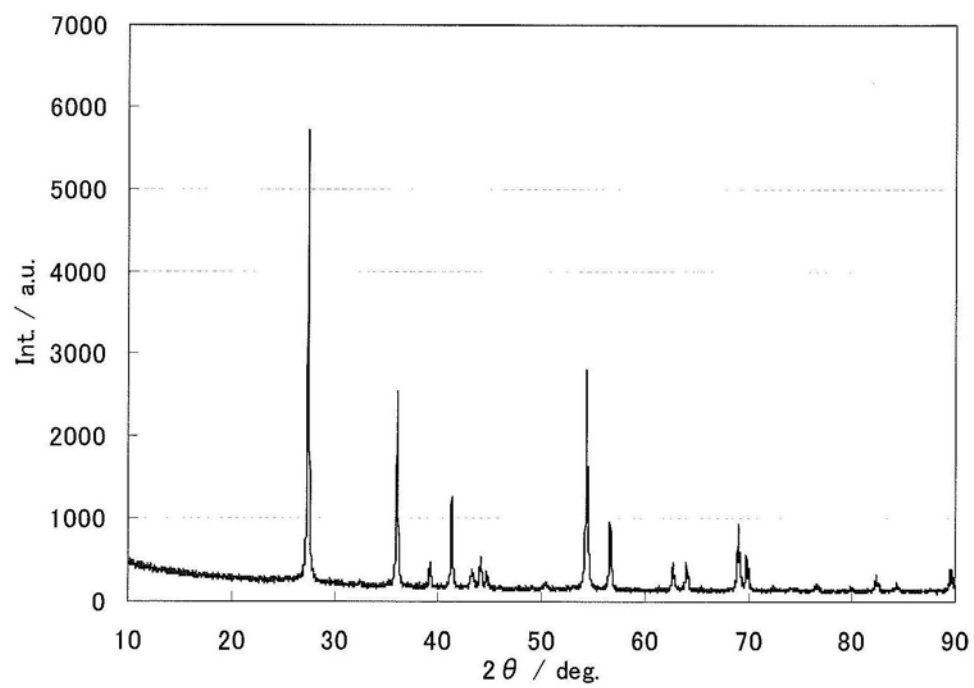


图8

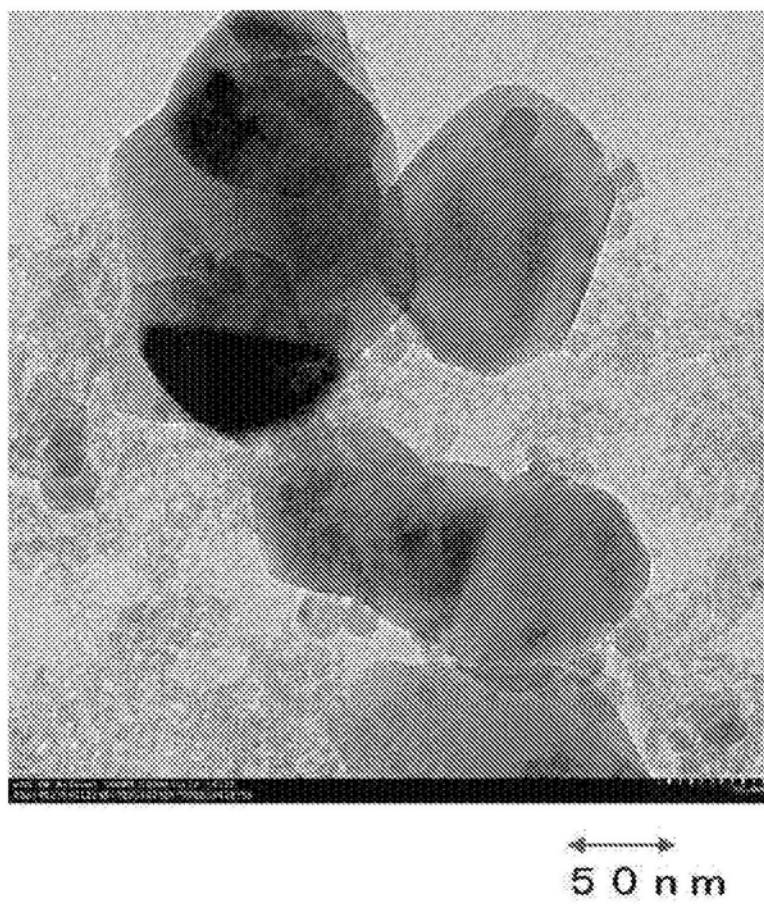


图9