



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960966 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710007042.1

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.01.05

(30)优先权数据

2016-002877 2016.01.08 JP

(71)申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

申请人 株式会社 科特拉

(72)发明人 永见哲夫 菅田裕之 长岛真也

片冈干裕 堀彰宏

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

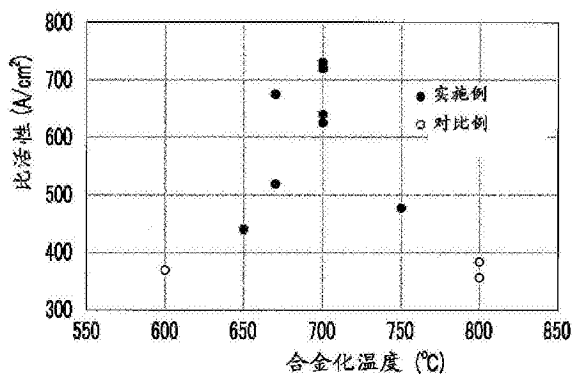
权利要求书1页 说明书16页 附图7页

(54)发明名称

用于燃料电池的电极催化剂和制造用于燃料电池的电极催化剂的方法

(57)摘要

本发明涉及用于燃料电池的电极催化剂,其包括:碳载体,其具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径,并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;和催化剂金属,其含有负载在碳载体上的铂和铂合金,并具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径。金属间化合物形式的铂合金的谱的峰高与铂的谱的峰高的比率为0.03至0.08。铂合金的谱和铂的谱通过X-射线衍射测量。



1. 用于燃料电池的电极催化剂,该电极催化剂包含:

碳载体,其具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径,并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;和

催化剂金属,其含有负载在所述碳载体上的铂和铂合金,并具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径,

其中金属间化合物形式的铂合金的谱的峰高与铂的谱的峰高的比率为0.03至0.08,铂合金的谱和铂的谱通过X-射线衍射测量。

2. 根据权利要求1的用于燃料电池的电极催化剂,其中所述铂合金是铂和钴的合金。

3. 根据权利要求1或2的用于燃料电池的电极催化剂,其中所述碳载体具有在碳(002)平面的2.4nm至3.5nm的微晶直径。

4. 根据权利要求1至3任一项的用于燃料电池的电极催化剂,其中所述碳载体具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

5. 根据权利要求1至4任一项的用于燃料电池的电极催化剂,其中所述催化剂金属具有在铂(220)平面的2.9nm至4.0nm的微晶直径。

6. 一种燃料电池,其包含根据权利要求1至5任一项的用于燃料电池的电极催化剂。

7. 一种制造根据权利要求1至5任一项的用于燃料电池的电极催化剂的方法,所述方法包括:

获得具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的碳载体;

使所得碳载体负载含有铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐的催化剂金属材料以使铂盐与非铂金属的盐的摩尔比为2至3.5,所述负载通过使所述碳载体与所述催化剂金属材料反应进行;和

通过在 600°C 至 1000°C 的温度下烧制其上负载催化剂金属材料的碳载体,将铂和非铂金属合金化。

8. 根据权利要求7的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法,其中:

所述铂合金是铂和钴的合金;且

用于将铂和钴合金化的烧制温度为 650°C 至 750°C 。

9. 根据权利要求7或8的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法,其进一步包括在硝酸水溶液中处理通过合金化获得的催化剂金属。

用于燃料电池的电极催化剂和制造用于燃料电池的电极催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于燃料电池的电极催化剂,还涉及制造用于燃料电池的电极催化剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 燃料电池通过氢和氧之间的电化学反应发电。通过燃料电池发电的副产物理论上只有水。因此,燃料电池已作为对全球环境影响最小的环保发电系统引起广泛关注。

[0004] 在燃料电池中,向阳极(燃料电极)侧供应含氢气的燃料气体并向阴极(空气电极)侧供应含氧气的氧化气体,由此生成电动势。在这种情况下,在阳极侧上发生化学方程式(1)代表的氧化反应,在阴极侧上发生化学方程式(2)代表的还原反应,并且总体上发生化学方程式(3)代表的反应。因此,向外部电路供应电动势。

[0005] $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (1)

[0006] $(1/2) \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (2)

[0007] $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (3)

[0008] 根据电解质的种类,燃料电池被分类为聚合物电解质燃料电池(PEFCs)、磷酸燃料电池(PAFCs)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFCs)、固体氧化物燃料电池(SOFCs)等。在这些种类的燃料电池中,PEFCs和PAFCs通常带有电极催化剂,其包括导电载体如碳载体,和负载在该导电载体上的具有催化活性的催化剂金属如铂或铂合金的粒子。

[0009] 电极催化剂中包括的碳载体通常在其表面上具有石墨结构,该石墨结构具有大约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面积,即具有低结晶度。催化剂金属的粒子可以高度分散地负载在具有高比表面积的碳载体的表面上。因此,使用具有高比表面积的碳载体可以增强所得电极催化剂的单位质量活性(mass activity)(每单位质量的电流密度)。

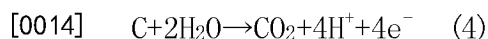
[0010] 例如,WO 2007/119640描述了用于燃料电池的电极催化剂,其中含有铂和钴的催化剂粒子负载在导电载体上。根据WO 2007/119640的电极催化剂的特征在于该催化剂粒子中所含的铂和钴之间的组成比(摩尔比)为3:1至5:1。根据WO 2007/119640,该导电载体优选是具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的炉炭或具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的乙炔黑。此外,WO 2007/119640描述了通过使用具有大约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的市售炭黑粉末制造用于燃料电池的电极催化剂而获得的结果。

[0011] 日本专利申请公开No.2014-007050(JP 2014-007050 A)描述了用于聚合物电解质燃料电池的催化剂,其中将含有铂、钴和锰的催化剂粒子负载在碳粉载体上。根据JP 2014-007050 A的催化剂的特征在于该催化剂粒子中的铂、钴和锰之间的组成比(摩尔比)(Pt:Co:Mn)为1:0.06-0.39:0.04-0.33。此外,在对该催化剂粒子的X-射线衍射分析中,在 $2\theta = 27^\circ$ 附近出现的Co-Mn合金的峰强度与在 $2\theta = 40^\circ$ 附近出现的主峰的比率为0.15或更小。JP 2014-007050 A描述了通过使用包括细碳粉(具有大约 $900\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积)作为载体并具有46.5质量%的铂负载率的铂催化剂制造用于聚合物电解质燃料电池的催化剂而获得的结果。

[0012] 日本专利申请公开No.2015-035356 (JP 2015-035356 A) 描述了用于燃料电池的电极催化剂粒子和用于燃料电池的电极催化剂。电极催化剂粒子是含有铂原子和非铂金属原子的合金粒子。在电极催化剂粒子中,非铂金属原子和铂原子的键合数的平均值与非铂金属原子和非铂金属原子的键合数的平均值的比率为2.0或更大。在用于燃料电池的电极催化剂中,将用于燃料电池的电极催化剂粒子负载在导电载体上。根据JP 2015-035356 A,该导电载体优选具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。此外,JP 2015-035356 A描述了通过使用碳载体 (**Ketjenblack®**EC-300J,平均粒径:40nm,BET比表面积: $800\text{m}^2/\text{g}$,Lion Corporation生产) 制造用于燃料电池的电极催化剂而获得的结果。

发明内容

[0013] 在燃料电池运行的同时,电极催化剂的碳载体由于化学方程式(4)代表的反应而被电化学氧化。根据该氧化反应,由碳载体中所含的碳原子转化成的二氧化碳从碳载体中分离出来。



[0015] 化学方程式(4)代表的反应的氧化-还原电位为大约0.2V。因此,在燃料电池运行的同时,化学方程式(4)代表的反应可逐渐进行。因此,当燃料电池长时间运行时,在一些情况中观察到由碳载体中的碳原子数减少造成的电极“变薄”。当发生电极“变薄”时,燃料电池的性能可能降低。在具有高结晶度石墨结构的碳中抑制化学方程式(4)代表的反应发生。因此,具有高结晶度石墨结构的碳载体通常非常耐受化学方程式(4)代表的氧化反应。

[0016] 为了提高碳载体的比表面积,必须改性碳载体的表面结构。但是,在改性碳载体的表面结构时,该表面的石墨结构可能被扰乱。也就是说,提高碳载体的比表面积可能导致碳载体的耐氧化性降低。在碳载体的比表面积和催化剂金属在碳载体上的负载位点数之间存在一定的相关性。当碳载体的比表面积降低时,负载在碳载体上的催化剂金属的分散性可能被降低。这可能导致所得电极催化剂的活性降低。如上所述,包括高结晶度碳载体的用于燃料电池的电极催化剂在活性和耐久性方面具有性能改进空间。

[0017] 鉴于此,本发明提供具有高活性和高耐久性的用于燃料电池的电极催化剂,并提供制造这样的电极催化剂的方法。

[0018] 作为关于解决上述问题的方法的各种研究的结果,本发明的发明人发现可以以下方式增强用于燃料电池的电极催化剂的活性和耐久性。将含有指定百分比的铂和铂合金的催化剂金属负载在碳载体上,所述碳载体具有在指定范围内的在碳(002)平面的微晶直径,并具有在指定范围内的比表面积。由此,本发明的发明人已经完成本发明。

[0019] 本发明的第一方面涉及一种用于燃料电池的电极催化剂,所述电极催化剂包括:碳载体,其具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径,并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;和催化剂金属,其含有负载在所述碳载体上的铂和铂合金,并具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径。在所述电极催化剂中,金属间化合物形式的铂合金的谱的峰高与铂的谱的峰高的比率为0.03至0.08。铂合金的谱和铂的谱通过X-射线衍射测量。

[0020] 在本发明的第一方面中,所述铂合金可以是铂和钴的合金。

[0021] 在本发明的第一方面中,所述碳载体可具有在碳(002)平面的2.4nm至3.5nm的微晶直径。

[0022] 在本发明的第一方面中,所述碳载体可具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0023] 在本发明的第一方面中,所述催化剂金属可具有在铂(220)平面的 2.9nm 至 4.0nm 的微晶直径。

[0024] 本发明的第二方面涉及包括上述用于燃料电池的电极催化剂的燃料电池。

[0025] 本发明的第三方面涉及一种制造上述用于燃料电池的电极催化剂的方法。根据本发明的第三方面的方法包括:获得具有在碳(002)平面的 2.0nm 至 3.5nm 的微晶直径并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的碳载体;使所得碳载体负载含有铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐的催化剂金属材料以使铂盐与非铂金属的盐的摩尔比为2至3.5,所述负载通过使所述碳载体与所述催化剂金属材料反应进行;和通过在 600°C 至 1000°C 的温度下烧制其上负载催化剂金属材料的碳载体,将铂和非铂金属合金化。

[0026] 在本发明的第三方面中,所述铂合金可以是铂和钴的合金,并且用于将铂和钴合金化的烧制温度可以为 650 至 750°C 。

[0027] 本发明的第三方面可进一步包括在硝酸水溶液中处理通过合金化获得的催化剂金属。

[0028] 根据本发明,可以同时实现用于燃料电池的电极催化剂中的高活性和高耐久性。

附图说明

[0029] 下面参照附图描述本发明的示例性实施方案的特征、优点以及技术和工业意义,其中类似数字是指类似元件,且其中:

[0030] 图1是显示在实施例1至4和对比例1的电极催化剂的MEA评估中在80%的相对湿度和 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 下的电压值的图;

[0031] 图2是显示在实施例1至4和对比例1的电极催化剂的MEA评估中在80%的相对湿度和 $3.5\text{A}/\text{cm}^2$ 下的电压值的图;

[0032] 图3是显示在实施例1至4和对比例1的电极催化剂的MEA评估中在30%的相对湿度和 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 下的电压值的图;

[0033] 图4是显示在实施例1至4和对比例1的电极催化剂的MEA评估中在30%的相对湿度和 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 下的电压值的图;

[0034] 图5A是显示在制造实施例1至8和对比例1、4和5的电极催化剂的过程中在将钴盐负载在碳载体上之后进行合金化时的热处理温度(合金化温度)和根据对这些电极催化剂进行的RDE评估的比活性之间的关系图;

[0035] 图5B是显示实施例1至8和对比例1、4和5的电极催化剂中 Pt_3Co 的XRD光谱的峰高与 Pt 的XRD谱的峰高的比率和根据对这些电极催化剂进行的RDE评估的比活性之间的关系图;

[0036] 图6是显示实施例4的电极催化剂的XRD谱的图;

[0037] 图7A显示通过高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)观察的对比例1的电极催化剂的图像;

[0038] 图7B显示通过高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)获得的实施例4的电极催化剂的观察图像;

[0039] 图8A是显示在实施例4和对比例1各自中在165%的相对湿度下进行耐久性试验后

的气体扩散阻力(s/m)的图;

[0040] 图8B是显示在实施例4和对比例1各自中在80%的相对湿度下进行耐久性试验后的气体扩散阻力(s/m)的图;

[0041] 图8C是显示在实施例4和对比例1各自中在30%的相对湿度下进行耐久性试验后的气体扩散阻力(s/m)的图;

[0042] 图9是显示Pt-Co温度相关图(Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM INTERNATIONAL, The Materials Information Society)的图;和

[0043] 图10是显示合金化温度、Pt(220)微晶直径和在不同合金化温度下制成的电极催化剂中Pt₃Co的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率之间的关系的图,其中各黑色菱形指示Pt(220)微晶直径,各空白菱形指示Pt₃Co的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率。

具体实施方案

[0044] 下面详细描述本发明的示例性实施方案。

[0045] 1. 用于燃料电池的电极催化剂

[0046] 本发明的第一实施方案涉及一种用于燃料电池的电极催化剂。

[0047] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂包括碳载体和负载在碳载体上的含有铂(Pt)和铂合金的催化剂金属。

[0048] 在相关技术中的用于燃料电池的电极催化剂中,使用具有高比表面积 of 碳载体来增强电极催化剂的活性。这是因为,当使用具有高比表面积 of 碳载体时,催化剂金属高度分散地负载在碳载体上。通常,碳载体在其表面上具有石墨晶体结构。随着石墨的结晶度变高,石墨晶体层的厚度变大。基于通过透射电子显微镜(TEM)或扫描透射电子显微镜(STEM)获得的图像测定石墨晶体层的厚度,并由基于X-射线衍射(XRD)谱测定的在碳(002)平面的微晶直径(L_c)表示。

[0049] 在用于燃料电池的电极催化剂中,碳载体的L_c是指示在碳载体表面上形成的石墨结构本身的物理性质值。在燃料电池运行的同时,预计碳载体的氧化在具有非石墨结构的部分中比在具有石墨结构的部分中更快(more promptly)进行。此外,预计碳载体的石墨结构部分的氧化在低结晶度部分中比在高结晶度部分中更快(more promptly)进行。在用于燃料电池的电极催化剂中,当碳载体的氧化进行时,可能发生催化剂金属粒子的移动和/或聚集。当电极催化剂的催化剂金属粒子移动和/或聚集并变粗时,该催化剂金属的活性可能被降低。

[0050] 鉴于此,认为使用具有高石墨结构丰度比并具有高结晶度的碳载体增强用于燃料电池的电极催化剂的耐久性(例如耐氧化性)。但是,具有高结晶度的碳载体通常具有低比表面积。因此,难以获得具有高活性和高耐久性的用于燃料电池的电极催化剂。

[0051] 本发明的发明人发现,可以以下列方式获得含有大量负载在碳载体上的催化剂金属并具有高耐氧化性的用于燃料电池的电极催化剂。在制造用于燃料电池的电极催化剂的过程中,将含有指定百分比的铂和铂合金的催化剂金属负载在具有在指定范围内的在碳(002)平面的微晶直径并具有在指定范围内的比表面积的碳载体上。

[0052] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂的碳载体的耐氧化性可以基于

例如对该电极催化剂进行的高电位耐久性试验的结果来评估。此外,根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂的活性可以基于例如对该电极催化剂进行的MEA评估试验的结果来评估。

[0053] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径(Lc)。该微晶直径(Lc)优选为2.4nm至3.5nm,更优选2.4nm至3.2nm。当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体具有2.0nm至3.5nm的微晶直径(Lc)时,该电极催化剂具有高耐氧化性和/或含有大量负载在碳载体上的催化剂金属。要指出,负载在碳载体上的催化剂金属的量将被称作“催化剂金属的负载量”。

[0054] 可以通过例如如下方法测定微晶直径(Lc)。通过XRD装置测量用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的XRD谱。基于所得XRD谱根据Scherrer方程测定在碳(002)平面的微晶直径(Lc)。

[0055] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体具有400m²/g至700m²/g的比表面积。比表面积优选为400m²/g至500m²/g,更优选400m²/g至450m²/g。当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的比表面积低于400m²/g时,负载在碳载体上的含有铂和铂合金的催化剂金属中在铂(220)平面的微晶直径提高,因此所得用于燃料电池的电极催化剂的活性可能被降低。另一方面,当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的比表面积高于700m²/g时,负载在碳载体上的含有铂和铂合金的催化剂金属中在铂(220)平面的微晶直径降低,因此催化剂金属本身的耐久性可能被降低。鉴于此,当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的比表面积为400m²/g至700m²/g时,电极催化剂具有高活性和高耐久性。

[0056] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的比表面积可以通过基于使用例如比表面积测量装置的气体吸附法测量根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的BET比表面积来测定。

[0057] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径。在铂(220)平面的微晶直径优选为2.9nm至4.0nm,更优选2.9nm至3.5nm。当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属具有在铂(220)平面小于5.0nm的微晶直径时,催化剂金属高度分散地负载在电极催化剂的碳载体上。此外,当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属具有在铂(220)平面的大于2.7nm的微晶直径时,电极催化剂的催化剂金属本身具有高耐久性。鉴于此,当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径时,电极催化剂具有高活性和高耐久性。

[0058] 通常,在用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属中,在铂(220)平面的微晶直径可能因下列因素而变。也就是说,随着用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体的比表面积变低,在铂(220)平面的微晶直径变大。随着用于燃料电池的电极催化剂中所含的铂的负载量变大,在铂(220)平面的微晶直径变大。此外,在制造用于燃料电池的电极催化剂的过程中,随着在铂负载在碳载体上后的热处理温度变高,在铂(220)平面的微晶直径变大。可以利用通过预先考虑上述因素进行的预备实验获得的条件之间相关性确定用于获得具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径的催化剂金属的具体条件。根据这种方法,可以获得具有在铂(220)平面的2.7nm至5.0nm的微晶直径的催化剂金属。

[0059] 可以通过例如如下方法测定在铂(220)平面的微晶直径。通过XRD装置测量用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属的XRD谱。基于所得XRD谱根据Scherrer方程测定在铂(220)平面的微晶直径。此外,在铂(220)平面的微晶直径与铂的另一晶格面如铂(111)平面的微晶直径具有一定的相关性。因此,可以基于铂的另一晶格面如铂(111)平面的微晶直径计算在铂(220)平面的微晶直径。

[0060] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属含有铂(Pt)和铂合金。该铂合金通常含有Pt和至少一种类型的非Pt金属。在这种情况下,构成铂合金的非Pt金属的实例包括钴(Co)、金(Au)、钯(Pd)、镍(Ni)、锰(Mn)、铱(Ir)、铁(Fe)、铜(Cu)、钛(Ti)、钽(Ta)、铌(Nb)、钇(Y)和镧系元素,如钆(Gd)、镧(La)和铈(Ce)。作为构成铂合金的至少一种类型的非Pt金属,Co、Au、Pd、Ni、Mn、Cu、Ti、Ta或Nb是优选的,Co更优选。铂合金优选是Pt₃Co。此外,根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属优选具有核-壳结构,其包括含有铂合金作为主要组分的核和含有Pt作为主要组分的壳,更优选具有包括含有Pt₃Co有序合金作为主要组分的核和含有Pt作为主要组分的壳的核-壳结构。当根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属含有含Pt和至少一种类型的上述非Pt金属的铂合金时,该电极催化剂既具有高活性又具有高耐久性。

[0061] 在根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属中,金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率为0.03至0.08。金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率优选为0.03至0.07。当构成铂合金的至少一种类型的非Pt金属是Co时,该金属间化合物形式的铂合金通常是Pt₃Co。当金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率为0.03至0.08时,根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂包括具有上述组成和结构的催化剂金属。

[0062] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂可包括具有上述特征的催化剂金属,其负载量为相对于电极催化剂总质量的30质量%至50质量%。催化剂金属更优选以电极催化剂总质量的30质量%至40质量%的负载量被包含,再更优选以电极催化剂总质量的35质量%至40质量%的负载量被包含。当用于燃料电池的电极催化剂用作燃料电池的阴极时,电极催化剂的厚度通常为大约10微米。当使用具有低堆积密度的碳载体作为用于燃料电池的电极催化剂中包括的碳载体时,该电极催化剂优选包括大负载量的催化剂金属以实现所需厚度。鉴于此,包括负载量为30质量%至50质量%的催化剂金属的根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂可适当地用作燃料电池的阴极。

[0063] 可以以如下方式测定催化剂金属的组成和负载量。使用例如王水溶解电极催化剂中所含的催化剂金属,然后通过电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱装置定量测定该溶液中的催化金属离子。可以通过例如测量催化剂金属的XRD谱、然后计算金属间化合物形式的铂合金特有的峰的峰高与铂的峰高的比率来测定催化剂金属中的金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率。此外,可以基于例如TEM图像或STEM图像测定催化剂金属中的铂和金属间化合物形式的铂合金的结构。

[0064] 根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂可用于燃料电池的阴极和阳极的任一种。因此,本发明的第二实施方案涉及包括根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂的燃料电池。在根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂中,大量催化剂

金属高度分散地负载在碳载体上和/或具有高耐氧化性。因此,包括根据第一实施方案的用于燃料电池的电极催化剂的燃料电池具有高发电能力并且即使长时间使用也可表现出高耐久性。当根据第二实施方案的燃料电池用于例如汽车并长时间使用时,其可以稳定地表现出高性能。

[0065] 2. 制造用于燃料电池的电极催化剂的方法

[0066] 本发明的第三实施方案涉及制造上述用于燃料电池的电极催化剂的方法。

[0067] 2-1. 碳载体制备步骤

[0068] 根据第三实施方案的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法包括碳载体制备步骤。在碳载体制备步骤中,获得具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径并具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积碳载体。

[0069] 用于这一步骤的碳载体材料可以是这一技术领域常用的任何碳载体材料。碳载体材料可以是例如乙炔黑YS(比表面积: $105\text{m}^2/\text{g}$, SN2A生产)、CA250(比表面积: $250\text{m}^2/\text{g}$, Denka Company Limited生产)、FX35(比表面积: $130\text{m}^2/\text{g}$, Denka Company Limited生产)或Ketjen(比表面积: $223\text{m}^2/\text{g}$),其在氩气中在 1600°C 的上述条件下石墨化2小时。通过使用这些类型的碳载体材料之一,获得具有上述特征的碳载体。

[0070] 当用于这一步骤的碳载体材料具有在碳(002)平面的2.0nm至3.5nm的微晶直径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积时,可以不作任何改变地在后续步骤中使用碳载体材料。另一方面,当用于这一步骤的碳载体材料没有上述特征时,优选地通过在氧气存在下对该碳载体材料施以热氧化处理而将该碳载体材料氧化。在这种情况下,可基于所用的碳载体材料和所需微晶直径(Lc)和所需比表面积适当设定热氧化处理的条件。例如,热氧化处理温度优选为 500°C 至 600°C ,更优选 500°C 至 540°C 。在上述热氧化处理温度下的热氧化处理时间优选为2小时至8小时,更优选3小时至5小时。该热氧化处理优选在含氧气气体存在下进行,更优选在空气存在下进行。通过在上述条件下进行热氧化处理,获得具有上述特征的碳载体。

[0071] 2-2. 催化金属盐负载步骤

[0072] 根据第三实施方案的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法包括催化金属盐负载步骤。在催化金属盐负载步骤中,通过碳载体和催化剂金属材料之间的反应,使在碳载体制备步骤中获得的碳载体负载含有铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐的催化剂金属材料。

[0073] 用于这一步骤的催化剂金属材料中所含的铂盐是例如含铂络合物,如二硝基二氨铂(II)(dinitro diammineplatinum(II))硝酸或六羟基氨铂(hexahydroxo platinum ammine)络合物。此外,用于这一步骤的催化剂金属材料中所含的构成铂合金的非铂金属的盐可以是非铂金属和硝酸或乙酸的盐,优选是硝酸钴、硝酸镍、硝酸锰、乙酸钴、乙酸镍或乙酸锰。

[0074] 用于这一步骤的催化剂金属材料含有铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐,以使铂盐与非铂金属的盐的摩尔比为2至3.5。当催化剂金属材料含有上述摩尔比的铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐时,可以将根据本实施方案获得的用于燃料电池的电极催化剂中包括的催化剂金属中的铂和铂合金的组成设定为在所需范围内的组成。

[0075] 可以使用这一技术领域通常的反应,例如通过胶体法或沉积沉淀法进行这一步骤。

[0076] 在这一步骤中,使碳载体和含有铂盐和构成铂合金的非铂金属的盐的催化剂金属材料之间反应的顺序不限于任何特定顺序。优选地,使碳载体与铂盐反应,然后与构成铂合金的非铂金属的盐反应。在第三实施方案中,在使碳载体与铂盐反应后,可使反应物经历在惰性气体存在下的热处理。在这种情况下,热处理温度优选为600℃至1000℃,更优选650℃至750℃。在上述热处理温度下的热处理时间优选为1小时至6小时,更优选1小时至2小时。该惰性气体优选是氩气、氮气或氦气,更优选氩气。在这一步骤中,通过使碳载体与铂盐反应、然后对反应物施以在上述条件下的热处理,由铂盐获得金属形式的铂。

[0077] 2-3. 合金化步骤

[0078] 根据第三实施方案的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法包括合金化步骤。在该合金化步骤中,通过烧制其上负载催化剂金属材料的碳载体,将铂和非铂金属合金化。在催化金属盐负载步骤中获得其上负载催化剂金属材料的碳载体。

[0079] 在这一步骤中,烧制其上负载催化剂金属材料的碳载体的温度为600℃至1000℃。烧制温度优选为650℃至750℃。当非铂金属是钴时,通过将这一步骤中的烧制温度设定为650℃至750℃,适当地形成铂和钴的合金。烧制时间优选为1小时至6小时,更优选1小时至3小时。该烧制优选在惰性气体存在下进行。该惰性气体优选是氩气、氮气或氦气,更优选氩气。在这一步骤中,当在上述条件下烧制其上负载催化剂金属材料的碳载体时,由非铂金属的盐使铂和非铂金属合金化,由此形成金属形式的铂和铂合金。在催化金属盐负载步骤中,可使碳载体与铂盐反应,然后可以对反应物施以在上述条件下的热处理,然后使其与构成铂合金的非铂金属的盐反应。在这种情况下,当在催化金属盐负载步骤后在上述条件下进行合金化步骤时,可以形成具有核-壳结构的催化剂金属,该结构包括含有铂合金作为主要组分的核和含有Pt作为主要组分的壳。

[0080] 2-4. 硝酸处理步骤

[0081] 根据第三实施方案的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法可进一步包括硝酸处理步骤。在该硝酸处理步骤中,用硝酸水溶液处理在合金化步骤中获得的催化剂金属。当用硝酸水溶液处理在合金化步骤中获得的催化剂金属时,可以除去留在催化剂金属中的至少一部分非铂金属的氧化物和/或存在于催化剂金属表面上的至少一部分构成铂合金的非铂金属。因此,可以基本防止形成可能抑制质子传导的非铂金属的离子。此外,可以形成具有上述核-壳结构的催化剂金属。

[0082] 用于这一步骤的硝酸水溶液的浓度优选为0.1N至2N。硝酸处理的温度优选为40℃至80℃。此外,硝酸处理时间优选为0.5小时至24小时。当在上述条件下进行这一步骤时,可以基本防止形成可能抑制质子传导的非铂金属的离子。此外,可以形成具有上述核-壳结构的催化剂金属。

[0083] 借助根据第三实施方案的制造用于燃料电池的电极催化剂的方法,可以获得具有上述特征并具有高活性和高耐久性的用于燃料电池的电极催化剂。

[0084] 下面参照实施例更详细描述实施方案。但是,实施方案的技术范围不限于下列实施例。

[0085] I. 电极催化剂的制备

[0086] I-1-1. 实施例1

[0087] 首先,通过使用瓷皿进行的称重准备10克乙炔黑YS (比表面积:105m²/g, SN2A生

产),然后置于电炉中。将电炉中的温度经1.5小时提高到500℃。乙炔黑YS在500℃下加热5小时,由此获得碳载体。然后,将1500克硝酸水溶液(0.1N)添加到12克所得碳载体中,并将该碳载体分散在硝酸水溶液中。向该分散溶液中添加二硝基二氨铂(II)硝酸溶液,该溶液含有设定为使得Pt负载量为最终产物总质量的40质量%的Pt装载量(8克)的Pt,然后将99.5%乙醇(100克)添加到该分散溶液中。充分搅拌该混合物直至该混合物基本均化,然后在60℃至95℃的条件下加热3小时。在加热完成后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5 μ S/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在700℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在700℃下保持2小时)(催化金属盐负载步骤)。将所得负载Pt(40质量%)的碳载体分散在质量为碳载体总质量的80倍大的纯水中。将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中直至Pt与Co的摩尔比变成2。通过将市售六水合硝酸钴溶解在纯水中,制备硝酸钴水溶液。在将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中后,将用纯水稀释的硼氢化钠滴加到所得混合物中直至Pt与Co的摩尔比变成1至6。在将硼氢化钠滴加到该混合物中后,将所得混合物搅拌1小时至20小时。在搅拌后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5 μ S/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在700℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在700℃下保持2小时),由此获得合金(合金化步骤)。随后,所得粉末在硝酸水溶液(0.1N至2N)中在40℃至80℃的条件下处理0.5小时至24小时,由此获得电极催化剂粉末(硝酸处理步骤)。

[0088] I-1-2. 实施例2

[0089] 在实施例2中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改为510℃,并将二硝基二氨铂(II)硝酸溶液的添加量改为使得该二硝基二氨铂(II)硝酸溶液含有设定为使得Pt负载量为最终产物总质量的30质量%的Pt装载量(5.14克)的Pt。

[0090] I-1-3. 实施例3

[0091] 在实施例3中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改为510℃。

[0092] I-1-4. 实施例4

[0093] 在实施例4中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改为540℃。

[0094] I-1-5. 实施例5

[0095] 在实施例5中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改为540℃,将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.1的量,并将在碳载体上负载钴盐后进行的合金化步骤中的热处理温度改为650℃。

[0096] I-1-6. 实施例6

[0097] 在实施例6中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改成540℃,将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.4的量,并将在碳载体上负载钴盐后进行的合金化步骤中的热处理温度改为750℃。

[0098] I-1-7. 实施例7

[0099] 在实施例7中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将乙炔

黑改为CA250 (Denka Company Limited生产),将热处理温度改为510℃,将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.5的量,并将在碳载体上负载钴盐后进行的合金化步骤中的热处理温度改为670℃。

[0100] I-1-8.实施例8

[0101] 在实施例8中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将乙炔黑改为CA250 (Denka Company Limited生产),将热处理温度改为510℃,并将在碳载体上负载钴盐后进行的合金化步骤中的热处理温度改为670℃。

[0102] I-1-9.实施例9

[0103] 在实施例9中,以与实施例4中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为2.2的量。

[0104] I-1-10.实施例10

[0105] 在实施例10中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将乙炔黑改为FX35 (Denka Company Limited生产),将热处理温度改为510℃,将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.5的量,并将在碳载体上负载钴盐后的合金化步骤中的热处理温度改为670℃。

[0106] I-1-11.实施例11

[0107] 在实施例11中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将乙炔黑改为石墨化Ketjen,将热处理温度改为400℃,并将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.5的量。

[0108] I-1-12.实施例12

[0109] 在实施例12中,以与实施例1中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将乙炔黑改为石墨化Ketjen,将热处理温度改为430℃,并将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为3.5的量。

[0110] I-2-1.对比例1

[0111] 在对比例1中,将1500克硝酸水溶液(0.1N)添加到12克碳OSAB(比表面积:800m²/g,Denka Company Limited生产)中,并将碳OSAB分散在硝酸水溶液中。向该分散溶液中添加二硝基二氨铂(II)硝酸溶液,该溶液含有设定为使得Pt负载量为最终产物总质量的50质量%的Pt装载量(12克)的Pt,然后将99.5%乙醇(100克)添加到该分散溶液中。充分搅拌该混合物直至该混合物基本均化,然后在60℃至95℃的条件下加热3小时。在加热完成后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5μS/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在800℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在800℃下保持2小时)。将所得负载Pt(50质量%)的碳载体分散在质量为碳载体总质量的80倍大的纯水中。将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中直至Pt与Co的摩尔比变成4.5。通过将市售六水合硝酸钴溶解在纯水中,制备硝酸钴水溶液。在将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中后,将用纯水稀释的硼氢化钠滴加到所得混合物中直至Pt与Co的摩尔比变成1至6。在将硼氢化钠滴加到该混合物中后,将所得混合物搅拌1小时至20小时。在搅拌后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5μS/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在800℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在800℃下保持2小时),由此获得

合金。随后,所得粉末在硝酸水溶液(0.1N至2N)中在40℃至80℃的条件下处理0.5小时至24小时,由此获得电极催化剂粉末。

[0112] I-2-2. 对比例2

[0113] 在对比例2中,将20克乙炔黑YS(比表面积:105m²/g, SN2A生产)分散在硝酸水溶液(1N)中并在80℃下处理21小时。将所得分散溶液过滤并将残留物干燥,由此获得碳载体。然后将1500克硝酸水溶液(0.1N)添加到12克所得碳载体中,并将该碳载体分散在硝酸水溶液中。向该分散溶液中添加二硝基二氨铂(II)硝酸溶液,该溶液含有设定为使得Pt负载量为最终产物总质量的40质量%的Pt装载量(8克)的Pt,然后将99.5%乙醇(100克)添加到该分散溶液中。充分搅拌该混合物直至该混合物基本均化,然后在60℃至95℃的条件下加热3小时。在加热完成后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5μS/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在700℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在700℃下保持2小时)。将所得负载Pt(40质量%)的碳载体分散在质量为碳载体总质量的80倍大的纯水中。将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中直至Pt与Co的摩尔比变成2。通过将市售六水合硝酸钴溶解在纯水中,制备硝酸钴水溶液。在将硝酸钴水溶液滴加到该分散溶液中后,将用纯水稀释的硼氢化钠滴加到所得混合物中直至Pt与Co的摩尔比变成1至6。在将硼氢化钠滴加到该混合物中后,将所得混合物搅拌1小时至20小时。在搅拌后,对所得分散溶液反复施以过滤并提纯直至滤液的电导率变成5μS/cm或更低。所得固形物通过吹送在80℃的空气15小时而干燥。对通过干燥获得的粉末施以在氩气中在700℃下的热处理(条件:温度以5℃/min提高并在700℃下保持2小时),由此获得合金。随后,所得粉末在硝酸水溶液(0.1N至2N)中在40℃至80℃的条件下处理0.5小时至24小时,由此获得电极催化剂粉末。

[0114] I-2-3. 对比例3

[0115] 在对比例3中,以与对比例2中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将制备碳载体的方法改为这样的方法:通过使用瓷皿进行的称重获得10克乙炔黑YS(比表面积:105m²/g, SN2A生产)、然后置于电炉中、将电炉中的温度经1.5小时提高到540℃、然后在540℃下进行加热5小时,由此获得碳载体;并将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为4的量。

[0116] I-2-4. 对比例4

[0117] 在对比例4中,以与对比例2中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将制备碳载体的方法改为这样的方法:通过使用瓷皿进行的称重获得10克乙炔黑YS(比表面积:105m²/g, SN2A生产)、然后置于电炉中、将电炉中的温度经1.5小时提高到540℃、然后在540℃下进行加热5小时,由此获得碳载体;并将在碳载体上负载钴盐后进行的步骤中的热处理温度改为600℃。

[0118] I-2-5. 对比例5

[0119] 在对比例5中,以与对比例2中相同的方式获得电极催化剂粉末,不同的是将制备碳载体的方法改为这样的方法:通过使用瓷皿进行的称重获得10克乙炔黑YS(比表面积:105m²/g, SN2A生产)、然后置于电炉中、将电炉中的温度经1.5小时提高到540℃、然后在540℃下进行加热5小时,由此获得碳载体;并将在碳载体上负载钴盐后进行的步骤中的热处理温度改为800℃。

[0120] I-2-6. 对比例6

[0121] 在对比例6中, 以与对比例1中相同的方式获得电极催化剂粉末, 不同的是将二硝基二氨铂(II) 硝酸溶液的添加量改为使得该二硝基二氨铂(II) 硝酸溶液含有设定为使得Pt负载量为最终产物总质量的30质量%的Pt装载量(5.14克)的Pt, 并将在碳载体上负载钴盐后进行的步骤中的热处理温度改为800℃。

[0122] II. 电极催化剂的评估方法

[0123] II-1. 碳载体在碳(002)平面的微晶直径(Lc)

[0124] 在用于制备各实施例和对比例中的电极催化剂的催化剂金属负载在碳载体上之前, 使用XRD装置(Rigaku Corporation生产的Rint2500)测量碳载体的XRD谱。测量条件如下: Cu管, 50kV, 300mA。基于所得XRD谱根据Scherrer方程测定在碳(002)平面的微晶直径。

[0125] II-2. 碳载体的比表面积

[0126] 在用于制备各实施例和对比例中的电极催化剂的催化剂金属负载在碳载体上之前, 使用比表面积测量装置(BELSORP-mini; BEL JAPAN, INC. 生产)基于气体吸附法测量碳载体的BET比表面积(m^2/g)。测量条件如下: 预处理: 150℃, 2小时真空除气, 测量: 基于恒体积法使用氮气测量吸附等温线。

[0127] II-3. 催化剂金属的负载量的测量

[0128] 使用王水将各实施例和对比例中的指定量的电极催化剂中所含的催化剂金属溶解。使用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱装置(ICPV-8100, Shimadzu Corporation生产)定量测定所得溶液中的催化金属离子。由该定量值测定电极催化剂上负载的催化剂金属(Pt和Co)的负载量(相对于电极催化剂的总质量计的质量%)。

[0129] II-4. 在铂(220)平面的微晶直径

[0130] 使用XRD装置(Rint2500, Rigaku Corporation生产)测量各实施例和对比例中的电极催化剂的XRD谱。测量条件如下: Cu管, 50kV, 300mA。基于所得XRD谱根据Scherrer方程测定在碳(002)平面的微晶直径。

[0131] II-5. 金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率

[0132] 根据与II-1中相同的方式和测量条件, 测量各实施例和对比例中的电极催化剂的XRD谱。基于所得XRD谱, 由与铂(Pt)对应的峰高和与金属间化合物形式的铂合金(Pt_3Co)对应的峰高测定金属间化合物形式的铂合金的XRD谱的峰高与铂的XRD谱的峰高的比率。

[0133] II-6. 电极催化剂的电子显微镜观察

[0134] 使用扫描透射电子显微镜(STEM)(JEM-2100F, JEOL Ltd. 生产)观察各实施例和对比例中的电极催化剂的碳载体的表面。根据湿分散法, 制备电极催化剂的样品并在200kV的加速电压和10,000,000的放大率下观察电极催化剂粒子的结构。

[0135] II-7. 电极催化剂的MEA评估

[0136] 首先, 将1克电极催化剂悬浮在水中。将充当离子交联聚合物的Nafion®DE2020溶液(DuPont生产)和乙醇添加到该悬浮液中。将所得悬浮液搅拌整夜, 然后使用超声波均质器施以分散处理以制备墨溶液。该墨溶液的组分一起加入以使离子交联聚合物与碳载体的质量比(离子交联聚合物/碳载体)为0.65, 水与乙醇和水的质量比(水/(乙醇+水))为8, 且该墨溶液与碳载体的质量比(墨溶液/碳载体)为28。通过喷雾法将该墨溶液施加到Nafion®电解质膜的表面上以实现指定的每单位面积Pt重量, 由此制造阴极。通过热压法

将阳极连接到阴极上,由此制造MEA。在阳极中,使用其上载有30%Pt的**Ketjenblack®**作为电极催化剂并使用**Nafion®**DE2020作为离子交联聚合物。阳极的每单位面积Pt重量为 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$,且离子交联聚合物与碳载体的质量比(离子交联聚合物/碳载体)为1.0。将氢气($0.5\text{L}/\text{min}$)分配到阳极中并将空气($2\text{L}/\text{min}$)分配到阴极中,将所得MEA的双极相对湿度调节至100%。磨合运行(running-in operation)进行四次,从 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度到高电流密度范围,其中电压值为0.2V或更高。在将MEA的双极相对湿度调节至30%后,测量IV性能。随后,将MEA的双极相对湿度调节至80%,然后测量IV性能。

[0137] II-8. 电极催化剂的RDE评估

[0138] 首先,将4至5毫克电极催化剂悬浮在1毫升水中。将指定量的充当离子交联聚合物的**Nafion®**DE2020溶液(DuPont生产)和8.5毫升乙醇添加到该悬浮液中。所得悬浮液使用超声波均质器施以分散处理以制备墨溶液。将该墨溶液抽吸到微量注射器中。将该墨溶液从微量注射器排出到旋转工作电极上。然后,将该墨溶液干燥,由此制得在其上施加阴极的工作电极。将所得工作电极置于RDE评估装置上。使用0.1N HClO_4 溶液作为电解溶液,并使用氢电极作为参比电极。在鼓入氮气的同时,将50mV和1200mV的电位循环重复600个循环以进行清洁。然后,将鼓气切换成鼓入氧气,在2500、1600、900和400rpm的条件下旋转工作电极并测量氧还原电流。由所得测量值、单位质量活性和电化学表面积(ECSA)计算比活性。

[0139] II-9. 电极催化剂的高电位耐久性的评估

[0140] 以与II-7中相同的方式制造MEA。使用所得MEA以与II-7中相同的方式进行磨合运行(running-in operation)。然后,将氢气($0.5\text{L}/\text{min}$)分配到阳极中并将氮气($2\text{L}/\text{min}$)分配到阴极中,将MEA的双极相对湿度调节至100%。使用恒电位仪对阴极施加相对于阳极的1.3V的状态保持2小时(高电位耐久性)。然后,将MEA的双极相对湿度调节至165%,然后将阴极气体切换成具有1%的 O_2/N_2 比的阴极气体($2\text{L}/\text{min}$),并进行在0.95V至0.1V之间的IV扫描7个循环。由在第七个循环的最大电流密度值计算气体扩散阻力。随后,将MEA的双极相对湿度调节至80%,然后以相同方式计算气体扩散阻力。此外,将MEA的双极相对湿度调节至30%,然后以相同方式计算气体扩散阻力。

[0141] III. 电极催化剂的评估结果

[0142] III-1. 电极催化剂的制备条件和物理性质值

[0143] 实施例和对比例中的电极催化剂的制备条件和电极催化剂的物理性质值的概述显示在表1中。

[0144]

[表 1]

	碳载体		催化剂金属		制造方法		性能评估					
	Lc (nm)	比表 面积 (m ² /g)	Pt (220) 微晶直 径(nm)	Pt ₃ Co/Pt 峰高比	Pt/Co 摩尔 比	合金化 温度 (°C)	MEA 评估 每单位面 积 Pt 重量 (mg/cm ²)	MEA 评估 电压(V) (@0.1A/cm ² 80%RH)	MEA 评估 电压(V) (@3.5A/cm ² 80%RH)	MEA 评估 电压(V) (@0.1A/cm ² 30%RH)	MEA 评估 电压(V) (@2.5A/cm ² 30%RH)	RDE 评 估 比活性 (A/cm ²)
实施例 1	3.0	431	3.3	0.036	2	700	0.204	0.850	0.340	0.840	0.450	640
实施例 2	2.7	444	2.9	0.034	2	700	0.199	0.857	0.352	0.837	0.437	625
实施例 3	2.7	444	3.1	0.031	2	700	0.192	0.849	0.347	0.840	0.461	730
实施例 4	3.2	451	3.1	0.037	2	700	0.203	0.851	0.369	0.840	0.441	720
实施例 5	3.2	451	3.2	0.035	3.1	650						441
实施例 6	3.2	451	3.1	0.034	3.4	750						478
实施例 7	2.6	632	3.1	0.048	3.5	670						519
实施例 8	2.6	632	3.1	0.070	2	670						675
实施例 9	3.2	451	3.1	0.056	2.2	700						537
实施例 10	2.6	456	3.8	0.031	3.5	670						660
实施例 11	2.4	421	4.1	0.040	3.5	700						719
实施例 12	2.4	507	4	0.038	3.5	700						671
对比例 1	1.8	800	3.8	0.024	4.5	800	0.380	0.846	0.330	0.842	0.379	357
对比例 2	3.2	141	5.2	0.036	2	700						700
对比例 3	3.2	451	3.2	0.026	4	700						362
对比例 4	3.2	451	3.1	0.029	2	600						370
对比例 5	3.2	451	3.1	0.024	2	800						384
对比例 6	1.8	800	2.6	0.030	4.5	800						355

[0145] 在对比例1的电极催化剂中,使用具有2nm或更小的微晶直径(Lc)的碳,即具有相关技术中使用的典型高比表面积的碳作为碳载体。对比例1的电极催化剂中所用的碳载体

具有1.8nm的小微晶直径(Lc)。因此,在对比例1的电极催化剂中,估计该碳载体具有低结晶度并估计该碳载体的耐氧化性不足。

[0146] 在对比例2的电极催化剂中,使用具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 或更低的比表面积碳作为碳载体。对比例2的电极催化剂中所用的碳载体具有提高到 $141\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,所述比表面积通过对充当实施例的电极催化剂中所用的碳材料的乙炔黑YS进行硝酸处理而提高。对比例2的电极催化剂中所用的碳载体具有比对比例1的电极催化剂中所用的碳载体高的Lc值,并因此具有高结晶度。另一方面,由于对比例2的电极催化剂中所用的碳载体具有低比表面积,负载在该碳载体上的催化剂金属的Pt(220)微晶直径具有大于5nm的值。因此,对比例2的电极催化剂的催化活性不足。

[0147] 通过在Pt与Co的摩尔比高于3.5的条件下使用铂盐和钴盐的方法制造对比例3的电极催化剂。在对比例3的电极催化剂中,作为铂合金的 Pt_3Co 的形成不足。

[0148] 通过将在碳载体上负载钴盐后进行合金化时的热处理温度设定为低于 650°C 的温度的方法制造对比例4的电极催化剂。通过将在碳载体上负载钴盐后进行合金化时的热处理温度设定为高于 750°C 的温度的方法制造对比例5的电极催化剂。在对比例4和5的电极催化剂中,作为铂合金的 Pt_3Co 的形成都不足。

[0149] 在对比例6的电极催化剂中,使用具有高于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积碳作为碳载体。负载在该碳载体上的催化剂金属的Pt(220)微晶直径具有小于2.7nm的值。因此,在对比例6的电极催化剂中,耐久性不足。

[0150] 实施例1至4和对比例1的电极催化剂的MEA评估的结果显示在图1至4中。图1和图2分别显示在 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $3.5\text{A}/\text{cm}^2$ 下和在80%的相对湿度下的电压值。图3和图4分别显示在 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 下在30%的相对湿度下的电压值。在实施例1至4的电极催化剂中,每单位面积Pt重量为大约 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在对比例1的电极催化剂中,每单位面积Pt重量为 $0.38\text{mg}/\text{cm}^2$ 。尽管实施例1至4的电极催化剂具有比对比例1的电极催化剂低的每单位面积Pt重量,但在低电流密度下实施例1至4的各电极催化剂的电压值与对比例1的电极催化剂的电压值基本相同(见图1和图3),且在高电流密度下实施例1至4的各电极催化剂的电压值高于对比例1的电极催化剂的电压值(见图2和图4)。

[0151] 图5A显示在制造实施例1至8和对比例1、4和5的电极催化剂的过程中在将钴盐负载在碳载体上之后进行合金化时的热处理温度(合金化温度)和根据对这些电极催化剂进行的RDE评估的比活性之间的关系。图5B显示实施例1至8和对比例1、4和5的电极催化剂中 Pt_3Co 的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率和根据对这些电极催化剂进行的RDE评估的比活性之间的关系。根据RDE评估的比活性是指每Pt单位表面积的反应电流值。此外,在实施例4至6和对比例4和5的所有电极催化剂中在催化剂金属以相同Pt负载量(40质量%)负载在相同碳载体上的同时,在制造这些电极催化剂的过程中的合金化温度彼此不同。如图5A和图5B中所示,表现出最高比活性的实施例4的比活性值为相关技术中的电极催化剂(对比例1)的比活性($357\text{A}/\text{cm}^2$)的大约两倍高($720\text{A}/\text{cm}^2$)。如上所述,实施例的电极催化剂具有高比活性。因此,尽管实施例的各电极催化剂的每单位面积Pt重量低于对比例1的电极催化剂,但认为在MEA评估中实施例的电极催化剂表现出等于或高于对比例1的电极催化剂的性能(见图1至4)。

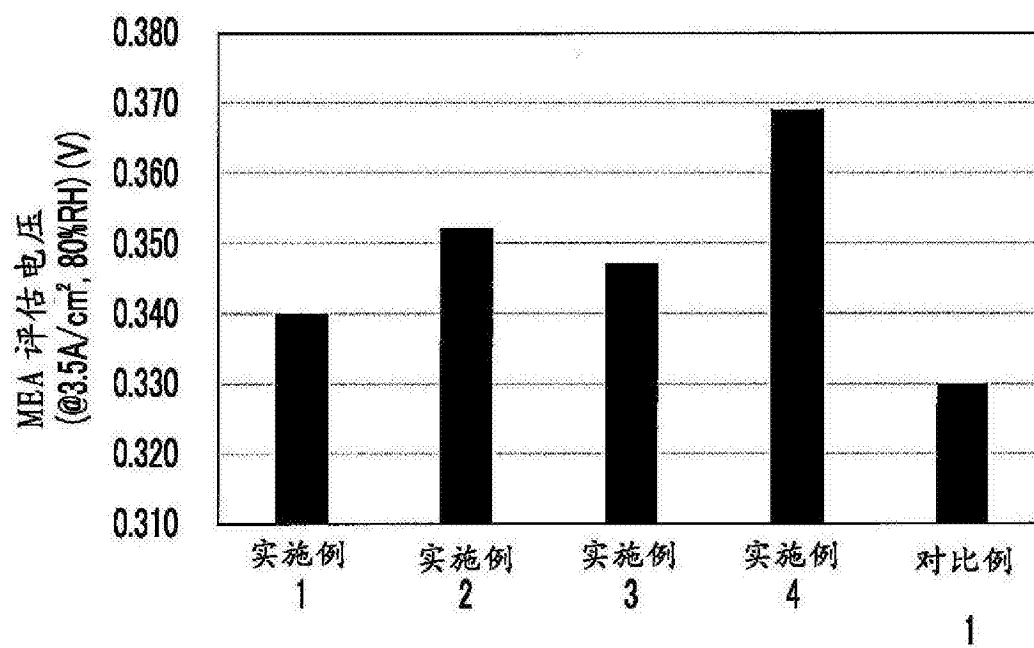
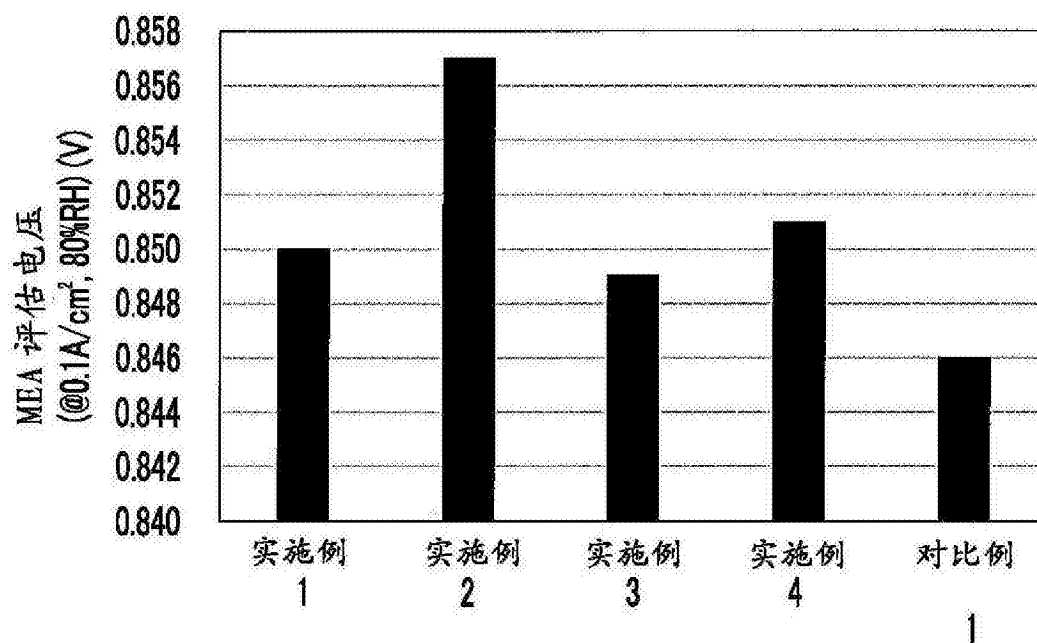
[0152] 图6显示实施例4的电极催化剂的XRD谱。如图6中所示,在实施例4的电极催化剂的

XRD谱中,检测 Pt_3Co 特有的峰。图7A显示通过高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)观察的对比例1的电极催化剂的图像。图7B显示通过高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)观察的实施例4的电极催化剂的图像。如图7A中所示,在对比例1的电极催化剂的STEM图像中观察到Pt的晶体结构。基于该结果,在对比例1的电极催化剂中,认为形成了其中在Pt的晶体结构中以固溶态含有Co的合金形式的催化剂金属。另一方面,如图7B中所示,在实施例4的电极催化剂的STEM中观察到其中核是 Pt_3Co 有序合金的结构。基于图6、图7A和图7B中的结果,认为实施例的各电极催化剂表现出的高活性归因于催化剂金属的形成,该催化剂金属具有其中核是 Pt_3Co 有序合金的结构。

[0153] 图8A至8C显示实施例4和对比例1的电极催化剂的高电位耐久性评估的结果。图8A显示在165%的相对湿度下进行耐久性试验后的气体扩散阻力(s/m)。图8B显示在80%的相对湿度下进行耐久性试验后的气体扩散阻力(s/m)。图8C显示在30%的相对湿度下进行耐久性试验后的气体扩散阻力(s/m)。如图8A至8C中所示,在所有情况下,实施例4的电极催化剂的阻力值低于对比例1的电极催化剂的阻力值。认为这些结果归因于碳载体的高结晶度。

[0154] 根据上述结果,为了形成具有其中核是 Pt_3Co 有序合金的结构的催化剂金属以及为了优化催化剂金属中的Pt(220)微晶直径,使用具有在指定范围内的比表面积碳载体作为在其上负载催化剂金属的碳载体。

[0155] 图9显示Pt-Co温度相关图(Desk Handbook,Phase Diagrams for Binary Alloys,Hiroaki Okamoto,ASM INTERNATIONAL,The Materials Information Society)。如图9中所示,形成 Pt_3Co 的温度为600℃至750℃。以与在实施例1中相同的方式获得几种电极催化剂粉末,不同的是将用于处理乙炔黑YS的热处理温度改成540℃,将硝酸钴水溶液的添加量改为使得Pt与Co的摩尔比为2的量,并将在碳载体上负载钴盐后的合金化步骤中的热处理条件改为热处理温度为550℃、575℃、600℃、625℃、650℃、675℃、700℃、750℃、800℃、850℃或900℃和将粉末保持5小时的条件。图10显示合金化温度、Pt(220)微晶直径和所得电极催化剂中 Pt_3Co 的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率之间的关系。在图10中,各黑菱形指示Pt(220)微晶直径,各空白菱形指示 Pt_3Co 的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率。如图10中所示,当合金化温度为650℃至750℃时, Pt_3Co 的XRD谱的峰高与Pt的XRD谱的峰高的比率高。因此,从图9的相关性图中可以看出,当合金化温度为650℃至750℃时,形成大量 Pt_3Co 。此外,这些结果与图5A中的结果密切匹配,表明在650℃至750℃的合金化温度下制成的电极催化剂表现出高比活性。



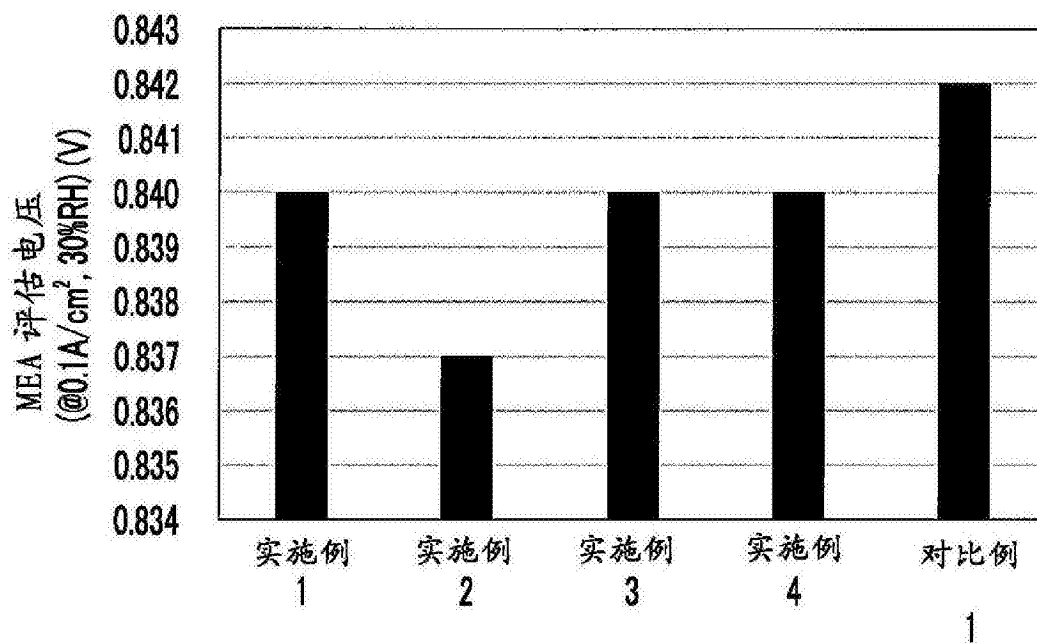


图3

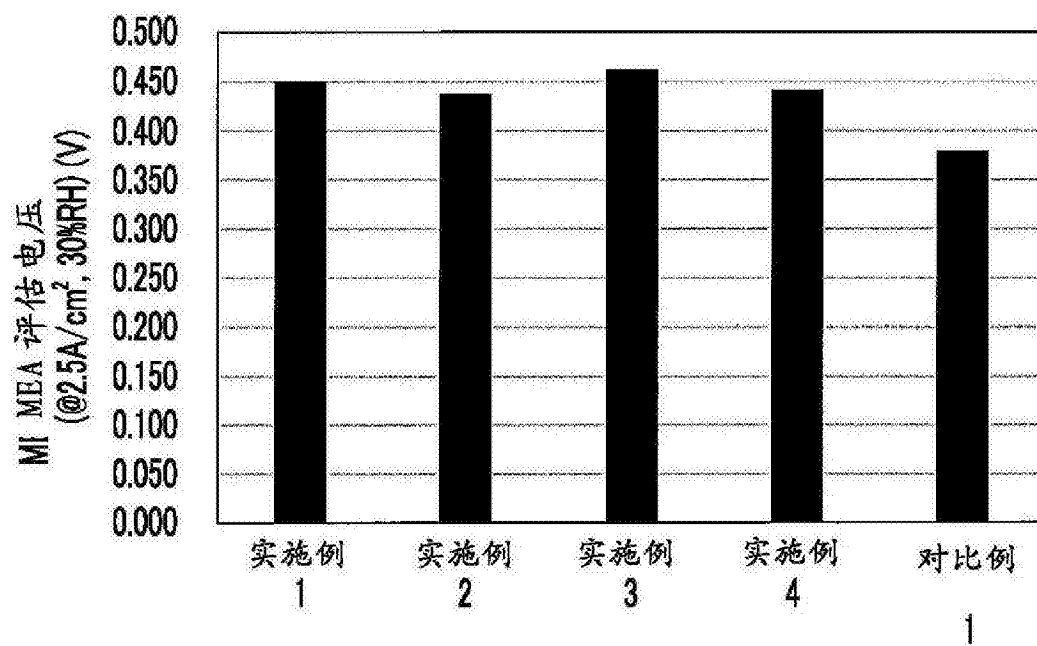


图4

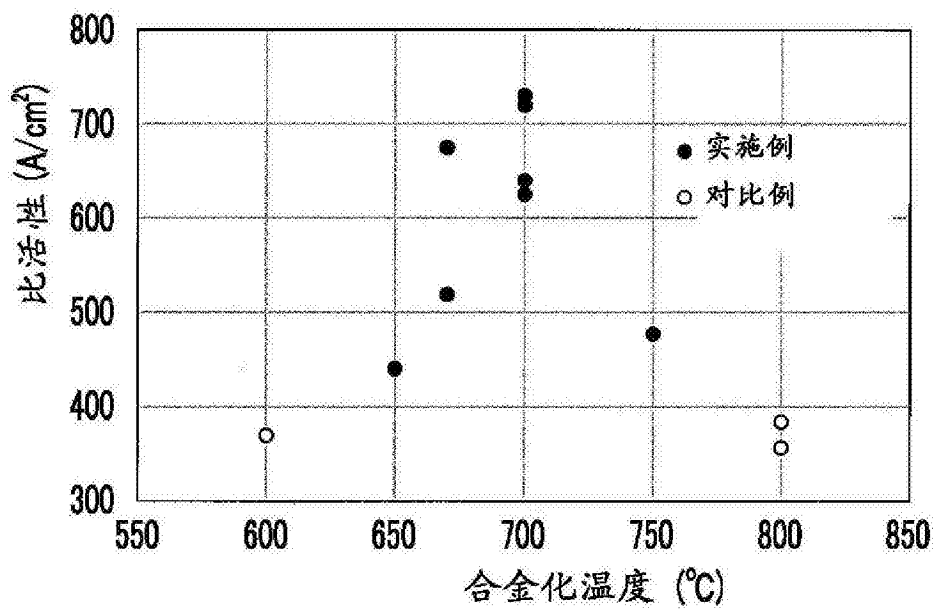


图5A

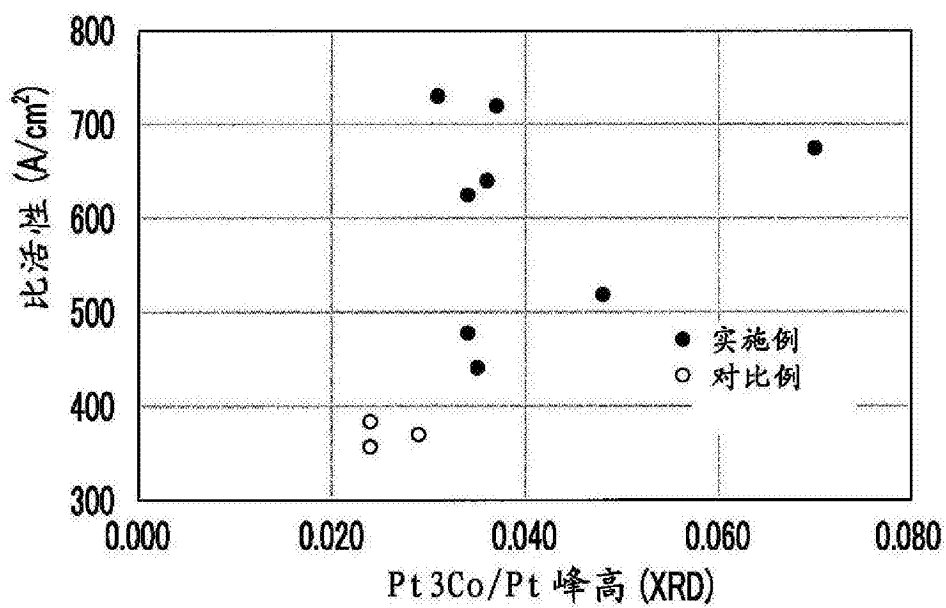


图5B

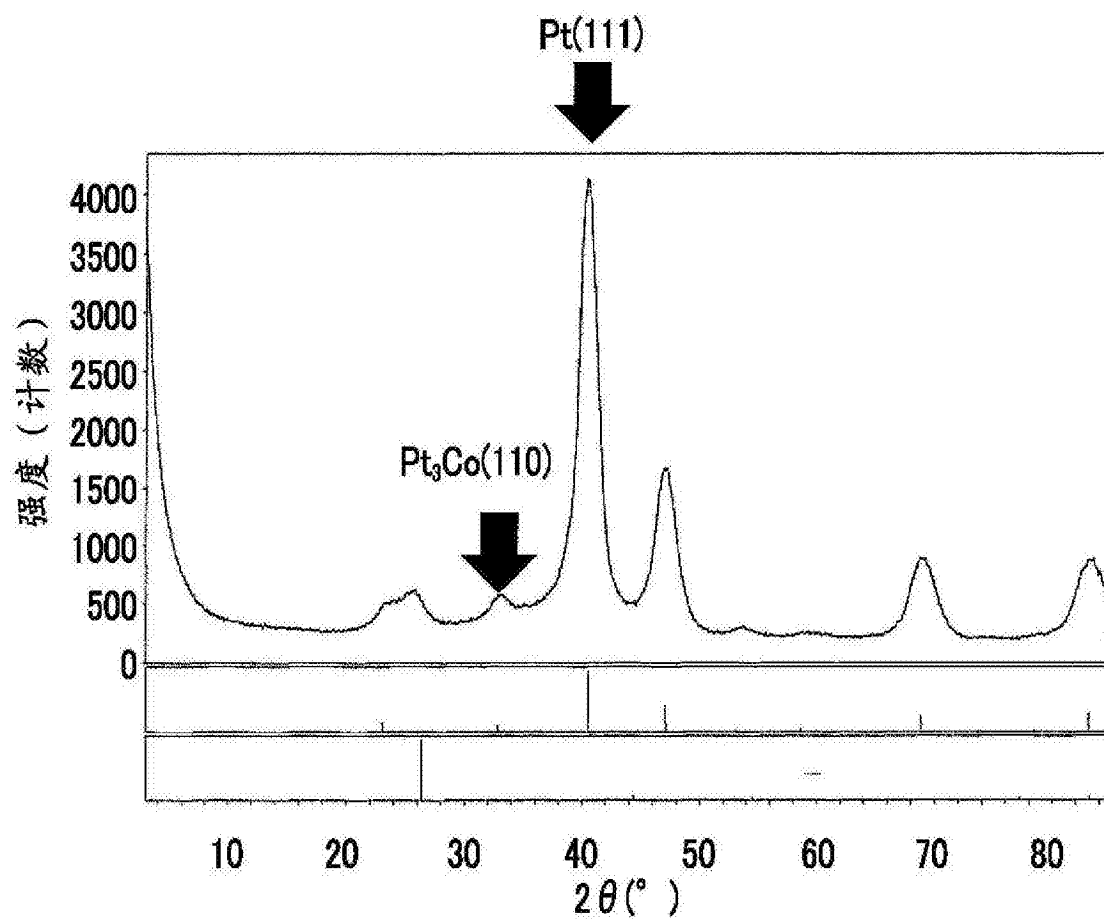


图6

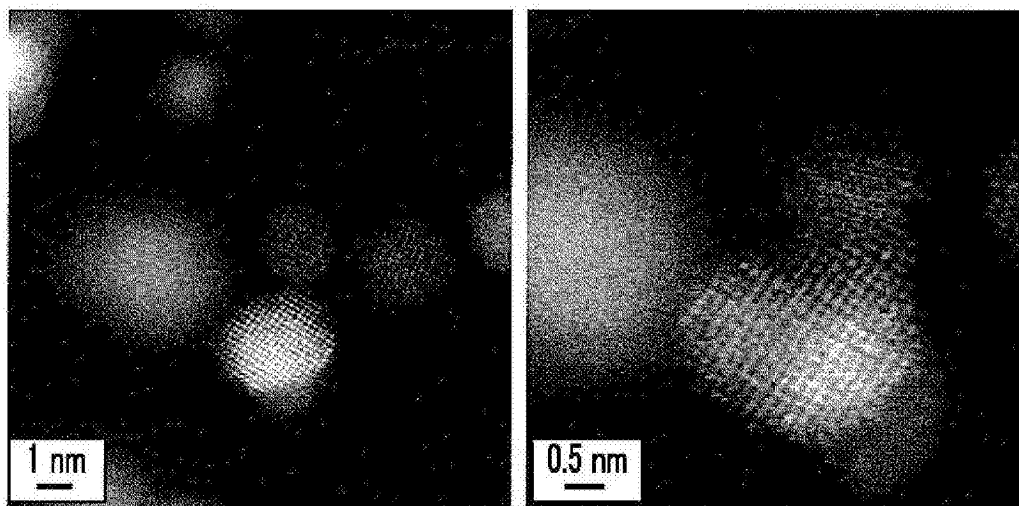


图7A

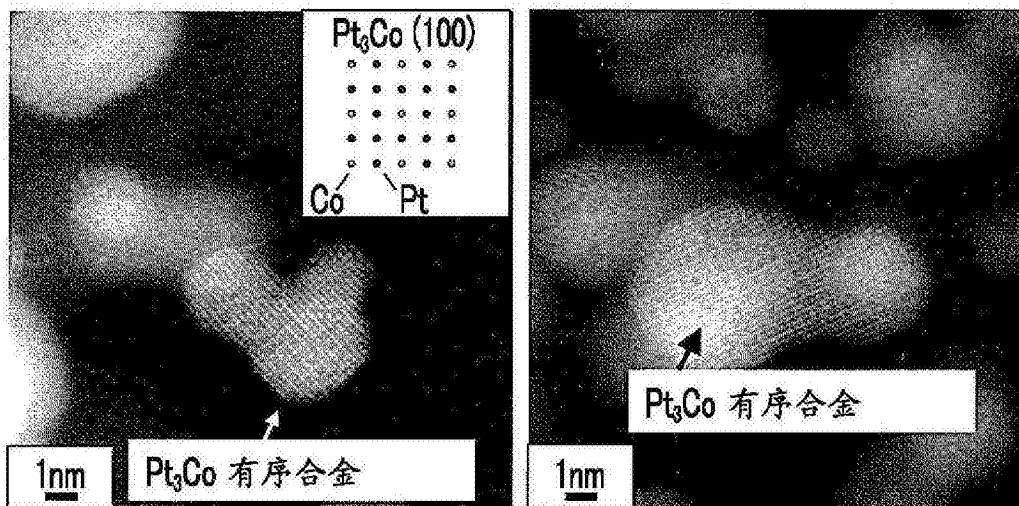


图7B

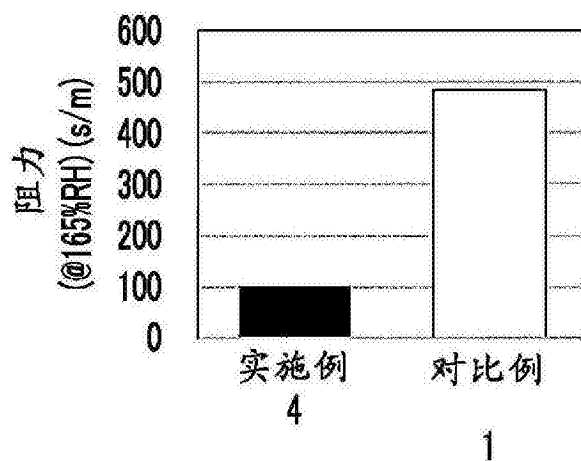


图8A

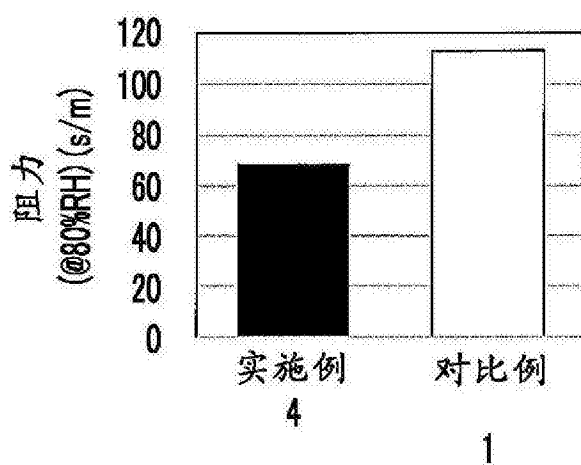


图8B

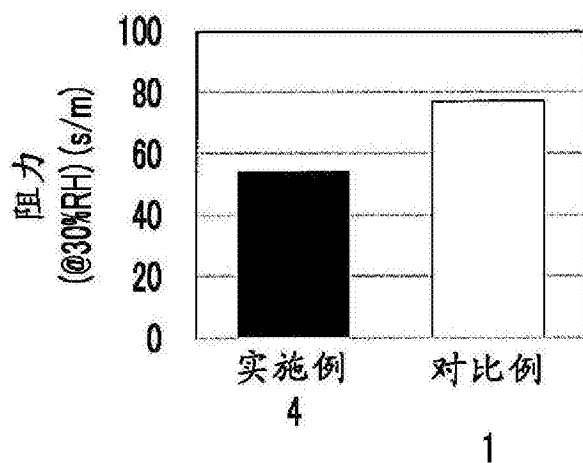


图8C

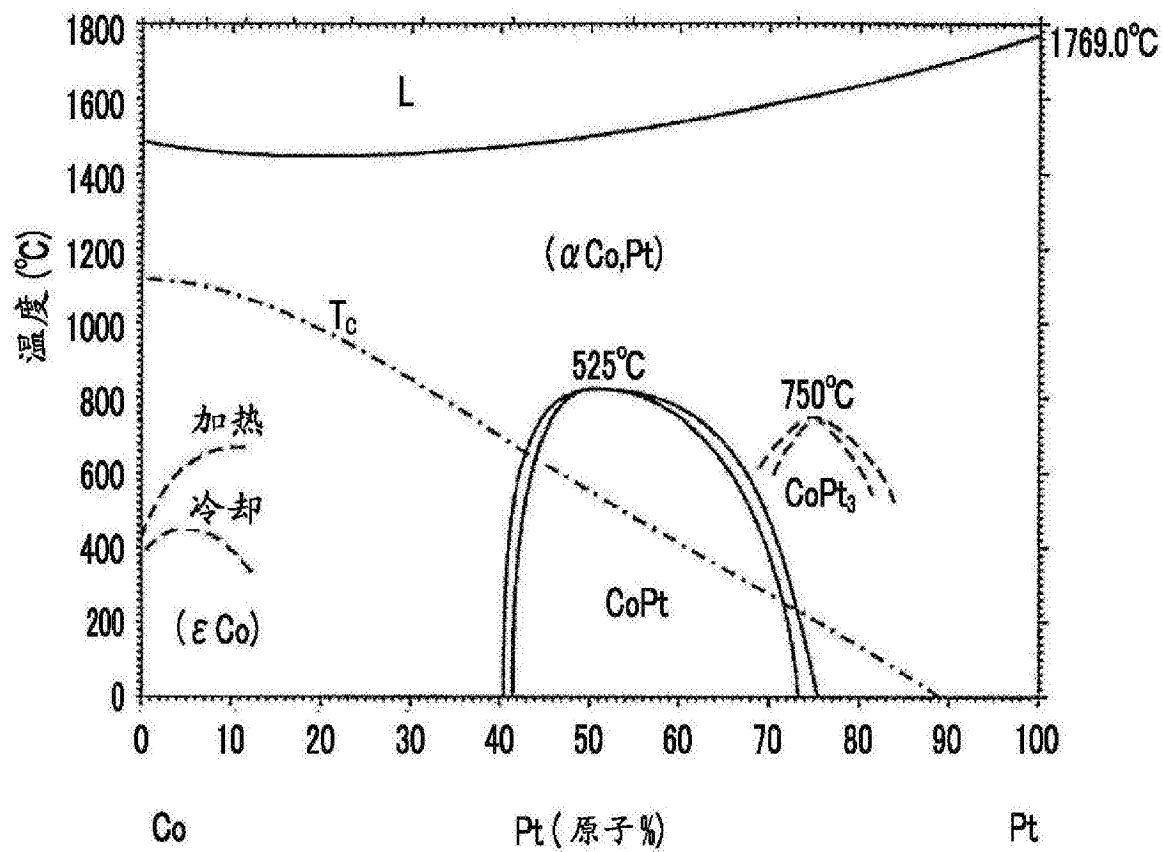


图9

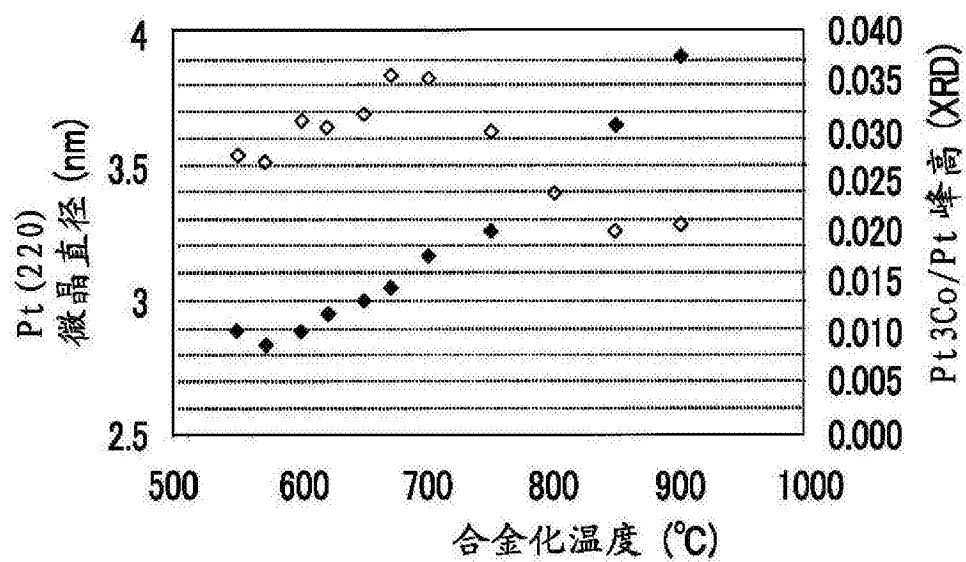


图10