



(10) 申请公布号 CN 116848679 A

(43) 申请公布日 2023.10.03

(21) 申请号 202280014782.7

(22) 申请日 2022.02.01

(30) 优先权数据

2021-030711 2021.02.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/003895 2022.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/181261 JA 2022.09.01

(71) 申请人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菅原紘成 藤野高彰 大迫隆男

北畠拓哉 渡边彦睦

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

H01M 4/96 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

电极催化剂及其制造方法以及燃料电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供催化作用的经时劣化得到抑制的电极催化剂及其制造方法以及燃料电池。电极催化剂包含具有细孔的介孔碳载体和负载于细孔的至少一部分的催化剂金属颗粒。催化剂金属颗粒的平均粒径 r 相对于细孔的众数孔径 R 之比 r/R 为0.01以上且0.6以下,催化剂金属颗粒的平均粒径 r 为6nm以下。细孔的众数孔径 R 优选为2nm以上且50nm以下。

1. 一种电极催化剂,其包含具有细孔的介孔碳载体和负载于所述细孔的至少一部分的催化剂金属颗粒,

所述催化剂金属颗粒的平均粒径 r 相对于所述细孔的众数孔径 R 之比 r/R 为0.01以上且0.6以下,所述平均粒径 r 为6nm以下。

2. 根据权利要求1所述的电极催化剂,其中,所述众数孔径 R 为2nm以上且50nm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的电极催化剂,其中,所述介孔碳载体的每单位质量的总细孔表面积相对于所述介孔碳载体的每单位质量的总表面积为80%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电极催化剂,其中,所述介孔碳载体为颗粒状,平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电极催化剂,其中,所述催化剂金属颗粒至少包含铂族元素。

6. 一种电极催化剂的制造方法,其中,将包含具有细孔的介孔碳载体、催化剂金属源化合物和具有还原催化剂金属源化合物的作用的液体介质的分散液冷冻而得到冷冻物,

对包含所述冷冻物的体系进行脱气而设置为减压状态,

在维持所述减压状态的同时将所述冷冻物解冻而制成分散液,

加热所述分散液从而由所述催化剂金属源化合物生成催化剂金属的颗粒。

7. 一种燃料电池用电极催化剂,其具备权利要求1~5中任一项所述的电极催化剂。

8. 一种燃料电池,其具备权利要求7所述的燃料电池用电极催化剂。

电极催化剂及其制造方法以及燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电极催化剂及其制造方法。另外，本发明涉及燃料电池。

背景技术

[0002] 在固体高分子型燃料电池和水的电解装置等电化学电池中，铂等贵金属催化剂负载在载体上的催化剂负载载体作为电极催化剂使用。从有效利用催化剂的角度出发，作为催化剂的载体，往往使用比表面积大的材料即碳质材料。

[0003] 例如在专利文献1~3中，提出了使用多孔碳材料作为催化剂的载体，在该多孔碳材料的细孔内负载催化剂的颗粒。这些文献中记载了通过在细孔内负载催化剂的颗粒，催化剂与离聚物的接触变得困难，离聚物引起的催化剂中毒得到抑制。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2014/175099号小册子

[0007] 专利文献2:美国专利申请公开第2020/075964号说明书

[0008] 专利文献3:美国专利申请公开第2020/127299号说明书

发明内容

[0009] 但是，在专利文献1~3的技术中，不能可靠地抑制构成催化剂的金属随着使用时间的经过而溶出或者催化剂颗粒彼此聚集，催化作用容易降低。

[0010] 因此，本发明的技术问题在于提供催化作用的经时劣化得到抑制的电极催化剂及其制造方法以及使用它的燃料电池。

[0011] 本发明提供一种电极催化剂，其包含具有细孔的介孔碳载体和负载于所述细孔的至少一部分的催化剂金属颗粒，

[0012] 所述催化剂金属颗粒的平均粒径 r 相对于所述细孔的众数孔径 R 之比 r/R 为0.01以上且0.6以下，所述平均粒径 r 为6nm以下。

[0013] 另外，本发明提供一种电极催化剂的制造方法，其中，将包含具有细孔的介孔碳载体、催化剂金属源化合物和具有还原催化剂金属源化合物的作用的液体介质的分散液冷冻而得到冷冻物，

[0014] 对包含所述冷冻物的体系进行脱气而设置为减压状态，

[0015] 在维持所述减压状态的同时将所述冷冻物解冻而制成分散液，

[0016] 加热所述分散液从而由所述催化剂金属源化合物生成催化剂金属的颗粒。

具体实施方式

[0017] 以下，基于优选的实施方式对本发明进行说明。本发明涉及电极催化剂。本发明的电极催化剂包含载体和负载于该载体的催化剂金属颗粒。本发明的电极催化剂适宜地用于例如各种燃料电池的电极。具体而言，本发明的电极催化剂用于固体高分子型燃料电池或

磷酸型燃料电池的阳极催化剂层和/或阴极催化剂层。或者,本发明的电极催化剂用于水的电解装置的阳极催化剂层和/或阴极催化剂层。

[0018] 电极催化剂的载体由具有细孔的介孔结构体的颗粒构成。介孔结构体优选由具有介观尺度即多数孔径为直径2nm以上且50nm以下的细孔的多孔结构构成。载体具有介观尺度的细孔,从而表面积变大,可以成功地在该细孔内负载比细孔直径小的催化剂金属颗粒。细孔直径的优选的测定方法在后述实施例中进行说明。

[0019] 载体中形成的细孔在载体的表面开口并向载体的内部延伸。载体中形成有多个细孔。细孔可以在载体的表面开口并终止于载体的内部。即,细孔可以是非通孔。或者,可以是该细孔的一端在载体的表面开口并向载体的内部延伸,并且另一端也在载体的表面开口。即,细孔可以是通孔。

[0020] 载体为多孔的程度的大小可以使用载体的每单位质量的总细孔表面积 S_p 相对于载体的每单位质量的总表面积 S_A 的比率作为尺度来评价。在本发明中,从能够负载足够量的催化剂金属颗粒的角度出发,该比率(以下也称为“细孔内表面积比率”。)优选为80%以上。从该角度出发,细孔内表面积比率更优选为85%以上,进一步优选为90%以上。

[0021] 另外,当使用碳材料时,该碳材料的耐久性充分高,因此,载体的细孔内表面积比率优选为99%以下。

[0022] 载体的细孔内表面积比率定义为(载体的每单位质量的总细孔表面积 S_p (m^2/g)/载体的每单位质量的总表面积 S_A (m^2/g)) $\times 100$ 。载体的细孔内表面积比率的优选的测定方法在后述实施例中进行说明。

[0023] 载体优选其表面具有酸性基团。在本说明书中,酸性基团是指能够释放质子的官能团。作为酸性基团的例子,可列举出羟基、内酯基和羧基。另外,“载体的表面”是指载体的颗粒的外表面以及细孔的内表面这二者。

[0024] 通过载体具有酸性基团,从而具有赋予载体表面亲水性而提高质子传输性的优点。质子传输性的提高有利于提高催化剂金属颗粒的利用性。

[0025] 从使以上优点更显著的角度出发,载体中的酸性基团的存在量优选设为0.05mmol/g以上,更优选设为0.07mmol/g以上,进一步优选设为0.1mmol/g以上。该酸性基团的存在量的上限没有特别限制,通常为5mmol/g以下。

[0026] 为了使酸性基团存在于载体的表面,例如可以采用将载体或电极催化剂浸渍在含氧化剂的氧化性溶液中的方法。当然,并不限于该方法。

[0027] 载体中的酸性基团的存在量可以通过使用碱化合物的滴定法来测定。优选的测定法在后述实施例中进行说明。

[0028] 作为载体,优选使用包含碳的载体,特别优选使用碳为主要成分的载体。“碳为主要成分”是指载体中碳所占的比例为50质量%以上。通过使用包含碳的载体,该载体的电子传导性提高并且电阻降低,故优选。

[0029] 作为所述碳,例如可列举出被称为炭黑的一组碳质材料。具体而言,可以使用科琴黑(注册商标)、油炉法炭黑、槽法炭黑、灯黑、热裂法炭黑和乙炔黑等。另外,作为所述碳,也可以使用活性炭和石墨。在本发明中,碳材料的种类没有特别限定,使用任何碳材料都能取得预期的效果。

[0030] 另外,从提高导电性的角度以及提高载体与催化剂金属的相互作用的角度出发,

也可以使用掺杂有氮或硼等元素的所述碳材料。

[0031] 催化剂金属颗粒存在于形成在载体中的一部分或全部细孔中。催化剂金属颗粒优选至少存在于载体中的细孔的内部。除了细孔的内部以外,不排除催化剂金属颗粒还存在于载体的表面。

[0032] 作为催化剂,可以使用贵金属本身以及包含贵金属的合金,但不限于这些。包含贵金属的合金可以单独使用以下所述贵金属的1种,或者组合使用2种以上。作为催化剂,也可以使用由所述贵金属和其它金属构成的合金。

[0033] 作为可在本发明中适宜地使用的贵金属,只要具有对氧的还原(以及氢的氧化)的电化学催化活性,就没有特别限制,可以使用公知的材料。例如,贵金属选自Pt、Ru、Ir、Pd、Rh、Os、Au、Ag等。“其它金属”并不特别限定,优选为过渡金属元素,例如可列举出Sn、Ti、Ni、Co、Fe、W、Ta、Nb、Sb作为优选例。它们可以单独使用1种,或者组合使用2种以上。

[0034] 特别是,从获得高氧还原活性的角度出发,优选所述催化剂金属颗粒至少包含铂族元素,或所述催化剂金属颗粒由铂族元素构成,或所述催化剂金属颗粒由铂族元素和过渡金属元素的合金构成。在本说明书中,铂族元素是指Pt、Ir、Os、Pd、Rh、Ru。在将本发明的电极催化剂用于燃料电池的情况下,如果仅使用纯氢作为燃料气体,则催化剂仅为所述铂族元素单质即可。但是,在燃料气体使用改性气体的情况下,为了防止CO中毒,过渡金属元素等其它金属元素的添加是有效的。

[0035] 在包含上述铂族元素的催化剂中,Pt以及包含Pt的合金在固体高分子型燃料电池的工作温度即80℃附近的温度域中,对氧的还原(以及氢的氧化)的电化学催化活性高,因此可以特别适宜地使用。

[0036] 本发明的特征之一在于载体中形成的细孔的众数孔径R与负载在该细孔内的催化剂金属颗粒的平均粒径r的关系。具体而言,从能够高效地抑制负载在细孔内的催化剂金属颗粒的溶出的角度出发,细孔的众数孔径R与催化剂金属颗粒的平均粒径r这二者之比 r/R 的值优选为0.01以上。从使该优点更显著的角度出发, r/R 的值更优选为0.03以上,进一步优选为0.05以上。

[0037] 另外,从有效利用催化剂金属颗粒表面的角度出发, r/R 的值优选为0.6以下。从使该优点更显著的角度出发, r/R 的值更优选为0.5以下,进一步优选为0.4以下。

[0038] 在该技术领域,迄今为止,在多孔载体中的细孔内负载催化剂颗粒的技术是已知的。但是,目前还没有研究过细孔的众数孔径R与负载在该细孔内的催化剂金属颗粒的平均粒径r的关系。特别是,通过将众数孔径R与平均粒径r之比设定为特定的范围,从而高效地抑制催化剂金属颗粒向细孔外溶出的现象,有助于抑制由此引起的催化剂的经时劣化,这一点是本发明人首次发现的。

[0039] 另外,发现了实现了基于以往常识无法想象到的惊人效果,即在使用本发明的优选方式的电极催化剂的长期性能评价中,催化活性随着评价时间的经过而上升。本发明人认为该理由如下。

[0040] 在众数孔径R与平均粒径r之比设定为特定范围的本发明的电极催化剂中,即使存在于细孔内的催化剂金属颗粒在燃料电池的运行中溶解,溶解的金属也难以向细孔外流出。由此,残留在细孔内的溶解的金属随着时间的经过而再析出,产生大量直径比溶解前更小的、即比表面积显著增大的催化剂金属颗粒。其结果,可以认为催化活性经时上升。

[0041] 细孔的众数孔径R与催化剂金属颗粒的平均粒径r之比如上所述时,关于细孔的众数孔径R的值自身,从高效地将催化剂颗粒负载在细孔内的角度以及有效利用负载在细孔内的催化剂颗粒的整个表面的角度出发,优选为2nm以上。从使该优点更显著的角度出发,众数孔径R的值更优选为4nm以上,进一步优选为7nm以上,更进一步优选为10nm以上。

[0042] 另外,从抑制催化剂金属颗粒与离聚物的接触的角度出发,细孔的众数孔径R的值优选为50nm以下。从使该优点更显著的角度出发,众数孔径R的值更优选为40nm以下,进一步优选为35nm以下,更进一步优选为30nm以下。

[0043] 关于细孔的众数孔径R的优选的测定方法,在后述实施例中进行说明。

[0044] 另一方面,从提高电极催化剂的初始活性的角度出发,催化剂金属颗粒的平均粒径r的值优选为6nm以下。从使该优点更显著的角度出发,平均粒径r的值更优选为5nm以下,进一步优选为4nm以下,更进一步优选为3nm以下。

[0045] 关于催化剂金属颗粒的平均粒径r的优选的测定方法,在后述实施例中进行说明。

[0046] 在电极催化剂中,从表现充分的催化能力的观点出发,催化剂金属颗粒的负载量相对于载体的质量优选设为10质量%以上且60质量%以下,特别是30质量%以上且50质量%以下。

[0047] 在电极催化剂中,从能够增加载体的有效表面积的观点出发,颗粒状载体的平均粒径D优选为50 μm 以下。从该角度出发,载体的平均粒径D更优选为20 μm 以下,进一步优选为10 μm 以下。

[0048] 另外,从在该载体内充分形成细孔的角度出发,载体的平均粒径D优选为0.1 μm 以上。从该角度出发,载体的平均粒径D更优选为0.5 μm 以上,进一步优选为1 μm 以上。

[0049] 载体的平均粒径D通过电子显微镜观察该载体以及使用粒度分布计来测定。优选的测定方法在后述实施例中进行说明。

[0050] 需要说明的是,由于催化剂金属颗粒的平均粒径r充分小于载体的平均粒径D,因此催化剂金属颗粒负载于载体而形成的电极催化剂的平均粒径可以视为与载体的平均粒径D几乎一样。

[0051] 接着,对本发明的电极催化剂的优选的制造方法进行说明。

[0052] 首先,准备作为电极催化剂的原料之一的载体、即具有细孔的介孔碳载体。

[0053] 与载体一起,准备作为电极催化剂的原料之一的催化剂金属源化合物。作为催化剂金属源化合物,根据催化剂金属的种类选择合适的化合物。在例如使用铂作为催化剂金属的情况下,可以使用氯铂酸六水合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和二硝基二氨合铂($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$)等作为催化剂金属源化合物。

[0054] 除了上述载体和催化剂金属源化合物以外,还准备具有还原该催化剂金属源化合物作用的液体介质。作为液体介质,例如可列举出各种醇类、柠檬酸水溶液、抗坏血酸水溶液、硼氢化钠水溶液等。

[0055] 在这些液体介质中,从操作难易度和高还原性的角度出发,优选使用醇类。作为醇类,例如可列举出以乙醇为代表的一元低级醇、聚乙二醇、苄基醇等。在这些醇类中,从操作难易度和高还原性平衡的观点出发,优选使用乙醇。

[0056] 以上的原料准备好后,将这三者混合,得到分散液。从能够成功地将催化剂金属颗粒负载于载体的观点出发,分散液中的载体的比例相对于液体介质优选设为1质量%以上

且20质量%以下。

[0057] 另外,就分散液中的催化剂金属源化合物的比例而言,从能够成功地将催化剂金属颗粒负载于载体的观点出发,分散液中的催化剂金属源的比例相对于载体优选设为10质量%以上且60质量%以下。

[0058] 分散液的制备结束后,将该分散液冷冻,从而得到冷冻物。将分散液冷冻的目的在于,在后述冷冻物的解冻工序中,使催化剂金属源化合物充分渗透到载体的细孔内。因此,该分散液的冷冻程度没有特别限制,只要分散液成为固体状态即可。

[0059] 将分散液冷冻的温度取决于液体介质的熔点。在例如使用乙醇作为液体介质的情况下,优选将分散液冷却至-115℃以下。

[0060] 将分散液冷冻的手段没有特别限制,可以采用以往公知的冷却手段。作为简便的方法,可列举出将装有分散液的容器浸渍于液氮的方法。

[0061] 得到冷冻物后,对包含该冷冻物的体系进行脱气而将该体系内设置为减压状态。具体而言,例如将冷冻物放置于密闭空间内,对该密闭空间内进行脱气而设置为减压状态。减压的程度只要是在后述冷冻物的解冻工序中能够使催化剂金属源化合物充分渗透到载体的细孔内的程度即可。具体而言,以绝对压力表示,优选设定为1000Pa以下,更优选设定为500Pa以下,进一步优选设定为100Pa以下。下限值没有特别限制,考虑到排气减压装置的性能,通常设为1Pa以上。

[0062] 在将包含冷冻物的体系内设置为减压状态后,在维持该减压状态的同时将该冷冻物解冻。通过将冷冻物在减压状态下解冻,从而存在于载体的细孔内的气体与包含催化剂金属源化合物的液体介质发生置换,细孔内充分充满包含催化剂金属源化合物的液体介质。

[0063] 冷冻物解冻后的体系内的减压状态不需要与解冻前的体系内的减压状态完全一致,解冻后的压力可以比解冻前的压力高。当然,有利的是体系内以存在于载体的细孔内的气体与包含催化剂金属源化合物的液体介质的置换顺利发生的程度成为减压状态。从该角度出发,冷冻物解冻后的体系内的压力以绝对压力表示,优选设定为1000Pa以下,更优选设定为500Pa以下,进一步优选设定为100Pa以下。该体系内的压力的下限值没有特别限制,通常为1Pa以上。

[0064] 将冷冻物解冻而产生的分散液的温度需要设定为分散液不被还原的程度的温度。通过冷冻物的解冻而产生的分散液的温度优选设为40℃以下。该解冻优选进行到分散液不再起泡为止,由此可以确认分散液已渗透。在通过一次操作还观察到起泡的情况下,从适当进行分散液的渗透的观点出发,优选多次进行上述冷冻·脱气·解冻的工序直至不再观察到起泡为止。

[0065] 存在于载体的细孔内的气体与包含催化剂金属源化合物的液体介质的置换在较短时间内结束。然后,进行分散液的加热。通过该加热,催化剂金属源化合物被液体介质还原,由该催化剂金属源化合物生成催化剂金属的颗粒。如上所述,由于包含催化剂金属源化合物的液体介质渗透到载体的细孔内,因此通过催化剂金属源化合物的还原而在细孔内生成催化剂金属的颗粒。另外,催化剂金属的颗粒的生成不仅发生在细孔内,还发生在载体的外表面。

[0066] 在细孔内生成的催化剂金属的颗粒的生长受细孔的限制,颗粒只能生长到与细孔

的尺寸相应的直径。即,细孔可以说起到用于催化剂金属的颗粒生长的“框”的作用。其结果,催化剂金属颗粒不会因后述电极催化剂的加热工序而变得过大,在生成的催化剂金属颗粒的平均粒径 r 与细孔的众数孔径 R 之间成立特定的关系。

[0067] 分散液的加热温度只要是催化剂金属源化合物发生还原的程度就没有特别限制。根据需要,可以一边使分散液回流一边进行加热。

[0068] 这样生成催化剂金属颗粒后,将分散液固液分离,回收固体成分,进行清洗并干燥。这样可得到目标电极催化剂。

[0069] 可以对得到的电极催化剂实施后处理。例如,可以加热电极催化剂来调整催化剂金属颗粒的颗粒尺寸。通过加热可以使催化剂金属颗粒生长,使粒径变大。

[0070] 加热优选在还原性气体气氛或非活性气体气氛中进行,因为载体不易受到加热导致的损伤。需要说明的是,本发明人已确认载体的介孔结构不会因电极催化剂的热处理而发生实质变化。

[0071] 作为用于热处理的还原性气体气氛,例如可列举出氢气气氛、含氢气的非活性气体气氛(例如包含低于爆炸极限浓度的氢气的氮气气氛)。

[0072] 作为非活性气体气氛,例如可列举出氮气气氛、氩气等稀有气体气氛。

[0073] 热处理的时间和温度根据气氛适当设定。

[0074] 在还原性气体气氛的情况下,从能够成功地将催化剂金属颗粒的粒径调整为期望值的角度出发,热处理的温度优选设定为 1000°C 以下,更优选设定为 950°C 以下,进一步优选设定为 850°C 以下。从操作性的角度出发,作为下限值,优选设为 25°C 以上,更优选为 300°C 以上。

[0075] 使用由此得到的电极催化剂能够形成燃料电池中的电极催化剂层。电极催化剂层中除了电极催化剂,还可以根据需要含有将电极催化剂彼此结合的粘结剂、离聚物等与该技术领域已知材料相同的材料。

[0076] 离聚物优选具有质子传导性。通过在电极催化剂层中包含离聚物,该催化剂层的性能进一步提高。作为离聚物,例如,可以使用具有在末端具有磺酸基的全氟醚分支侧链(pendant side chain)与聚四氟乙烯主链键合的结构的高分子材料。作为这种离聚物,例如可列举出Nafion(注册商标)、FLEMION(注册商标)、Aciplex(注册商标)、Fumion F(注册商标)等。

[0077] 电极催化剂层例如可以通过以下方法适宜地形成。首先,制备包含电极催化剂的分散液。为了制备分散液,将电极催化剂和溶剂混合。混合时还根据需要添加离聚物。

[0078] 作为用于分散的溶剂,例如可以使用醇类、甲苯和苯等芳香族烃类、己烷等脂肪族烃类、其它酮类和酯类、醚类等有机溶剂、水。

[0079] 得到分散液后,由该分散液形成电极催化剂层。电极催化剂层例如通过使用各种涂布装置将分散液涂布在涂布对象物上而形成涂膜,并使该涂膜干燥来形成。作为涂布对象物,例如可以使用聚四氟乙烯等氟系树脂的薄膜等。通过将形成在涂布对象物上的电极催化剂层与例如固体电解质膜叠置进行热压,将电极催化剂层转印到固体电解质膜的表面。通过该转印,可得到在固体电解质膜的一面配置电极催化剂层而成的CCM。

[0080] 这样形成的电极催化剂层适宜作为固体高分子型燃料电池的阳极和/或阴极的电极催化剂层使用。阳极和阴极优选包含电极催化剂层和气体扩散层。气体扩散层作为具有

集电功能的支撑集电体发挥作用。此外,气体扩散层具有向电极催化剂层充分供给气体的功能。

[0081] 作为气体扩散层,例如可以使用作为多孔材料的碳纸、碳布。具体而言,例如可以通过由表面涂覆有聚四氟乙烯的碳纤维和未进行该涂覆的碳纤维以规定比例制成的纱线织成的碳布来形成。

[0082] 作为固体电解质膜,例如可列举出全氟磺酸聚合物类质子导体膜、将磷酸等无机酸掺杂到烃类高分子化合物中的膜、一部分被质子导体的官能团取代的有机/无机混合聚合物、高分子基体中浸渗有磷酸溶液和硫酸溶液的质子导体等。

[0083] 由电极催化剂层、固体电解质膜和气体扩散层构成的膜电极接合体的各面配置分隔件而形成固体高分子型燃料电池。作为分隔件,例如可以使用在气体扩散层的相对面以规定间隔形成有沿一个方向延伸的多个凸部(肋)的分隔件。相邻的凸部之间的截面为矩形的槽部。该槽部可以用作燃料气体和空气等氧化剂气体的供给排出用流路。燃料气体和氧化剂气体分别由燃料气体供给机构和氧化剂气体供给机构供给。配置于膜电极接合体的各面的各个分隔件优选以其中形成的槽部相互垂直的方式配置。以上结构构成燃料电池的最小单元,可以由并列设置几十个~几百个该结构而成的电池组构成燃料电池。

[0084] 实施例

[0085] 以下,通过实施例对本发明进一步详细说明。但是,本发明的范围不限于所述实施例。

[0086] (实施例1)

[0087] (1)分散液的制备

[0088] 准备下表1所示的介孔碳载体。将2.6质量份的介孔碳载体、作为催化剂金属源化合物的16.7质量份的二硝基二氨合铂硝酸溶液、以及作为液体介质的80.7质量份的乙醇混合,制备分散液。介孔碳载体的细孔容积为 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0089] (2)分散液的冷冻

[0090] 将装有分散液的容器浸渍在液氮,将该分散液冷冻,得到冷冻物。

[0091] (3)脱气

[0092] 将冷冻物放置在密闭容器内,对该密闭容器内进行脱气而设置为压力100Pa(绝对压力)的减压状态。

[0093] (4)冷冻物的解冻

[0094] 使用流水和恒温槽将冷冻物解冻,恢复至分散液的状态。分散液的温度为 30°C 。通过解冻时分散液不再起泡,确认分散液已渗透到载体内部。

[0095] (5)还原处理

[0096] 一边使分散液回流一边加热至 85°C 来使二硝基二氨合铂还原,在介孔碳载体的细孔内生成铂颗粒。然后,将分散液固液分离,将固体成分洗净并干燥,得到电极催化剂。此时,细孔容积为 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 。由于细孔容积比催化剂负载前减少,因此确认细孔内负载有催化剂金属颗粒。

[0097] (6)加热处理

[0098] 在包含4vol%的氢气的氮气气氛下,在 300°C 下加热电极催化剂4小时来调整铂颗粒的粒径。

[0099] (实施例2)

[0100] 在实施例1中将(6)加热处理的温度变更为825℃。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0101] (实施例3)

[0102] 在实施例1中不进行(6)加热处理。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0103] (实施例4)

[0104] 在实施例1中将使用的碳载体变更为下表1所示的介孔碳载体。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0105] (实施例5)

[0106] 在实施例1中将使用的碳载体变更为下表1所示的介孔碳载体。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0107] (比较例1)

[0108] 在实施例1中将(6)加热处理的温度变更为1000℃。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0109] (比较例2)

[0110] 在实施例4中将(6)加热处理的温度变更为825℃。除此以外,与实施例4同样地得到电极催化剂。

[0111] (比较例3)

[0112] 在实施例5中将(6)加热处理的温度变更为1000℃。除此以外,与实施例5同样地得到电极催化剂。

[0113] (比较例4)

[0114] 使用Lion Corporation的中空科琴黑即ECP(商品名)代替介孔碳载体。除此以外,与实施例1同样地得到电极催化剂。

[0115] (评价)

[0116] 实施例和比较例中使用的碳载体的众数孔径R、平均粒径D、每单位质量的总表面积、每单位质量的总细孔表面积、以及每单位质量的酸性基团的量的测定方法如下所示。

[0117] 另外,关于实施例和比较例中得到的电极催化剂,通过以下方法测定催化剂金属颗粒的平均粒径r、电化学活性表面积维持率。

[0118] 结果示于下表1。需要说明的是,表中的值为—的表示未确定明确的值。

[0119] (碳载体的平均粒径D)

[0120] 使用激光衍射散射式粒度分布测定装置(BECKMAN COULTER公司制LS13 320)进行测定。在碳载体中加入水来制备分散液,对该分散液照射超声波后,在0.04μm以上且2000μm以下的范围进行粒径的测定。超声波的照射使用激光衍射散射式粒度分布测定装置的循环体系中附带的超声波装置进行3分钟。计算出个数基准平均粒径,作为碳载体的平均粒径D。

[0121] (碳载体的众数孔径R、总表面积和总细孔表面积)

[0122] 碳载体的众数孔径R、总表面积和总细孔表面积通过分析氮吸附/脱附等温线来测定。氮吸附/脱附测定使用气体吸附测定装置(MicrotracBEL公司制BELSORP-miniX)。作为预处理,在减压至10Pa的条件下将碳载体在400℃下加热3小时。使用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法分析所得到的吸附等温线,计算出2nm以上且50nm以下的碳载体的众数孔径R。

另外,使用t法分析所得到的吸附等温线,计算出碳载体的总表面积和总细孔表面积。分析软件使用气体吸附测定装置附带的BELMaster7。

[0123] 需要说明的是,本发明人已确认电极催化剂中的众数孔径R与负载催化剂前的碳载体中的众数孔径R实质上相同。

[0124] (碳载体的酸性基团的量)

[0125] 根据Boehm,H.P.,Advances in Catalysis,16 179(1966).所述的方法进行评价。使用自动滴定装置(京都电子工业公司制AT-710WIN)通过反滴定计算。在0.5g试样中加入0.05mol/L的氢氧化钠水溶液80mL,在氮气气氛中搅拌后,在常温下静置,用0.025mol/L的盐酸对滤液进行反滴定。

[0126] (铂颗粒的平均粒径r)

[0127] 使用透射型电子显微镜(TEM)观察铂颗粒。TEM使用JEOL公司制JEM-2100F。观察时的倍率设为20万倍。对于所得到的TEM图像,通过图像软件(ImageJ)求出颗粒的面积,计算出将该颗粒视为球状时的粒径。对于200个以上且300个以下的颗粒求出粒径,将这些粒径的算术平均值设为铂颗粒的平均粒径r。

[0128] (电化学活性表面积(ECSA)维持率)

[0129] (1)电极的制作

[0130] 直径5mm的玻璃碳(GC)圆盘电极用0.05 μm 的氧化铝膏抛光,然后使用纯水进行超声波清洗。与该扫描分开,将电极催化剂添加到90vol%乙醇水溶液中,使用超声波均化器进行分散。

[0131] 将分散液以该圆盘的单位面积的Pt金属量成为12 $\mu\text{g-Pt}/\text{cm}^2$ -GC的密度涂布到所述GC圆盘电极上,在常温进行干燥。干燥后,在GC圆盘上滴加5质量%的Nafion(注册商标)溶液(274704-100ML,Sigma-Aldrich公司制)以使膜厚为50nm,在常温下进行干燥。

[0132] (2)CV测定

[0133] 使用北斗电工株式会社制的电化学测定系统HZ-7000来实施测定。向0.1mol/L的 HClO_4 水溶液中氮气鼓泡1小时以上,然后,使用氢电极(RHE)作为参比电极,在电位范围0.0~1.0V(vs.RHE,相对于RHE)、扫描速度0.5V/s下实施300次清洁。

[0134] (3)电位循环试验

[0135] 向ECSA评价中使用的所述电解液(HClO_4 水溶液)中氮气鼓泡1小时以上,然后,进行14万次的0.6V~1.0V(vs.RHE)的矩形波循环试验。

[0136] (4)ECSA评价

[0137] 向电位循环试验中使用的所述电解液(HClO_4 水溶液)中氧气鼓泡1小时以上,然后,在电位范围0.0~1.0V(vs.RHE)下实施CV测定。ECSA的分析使用在低于0.4V的电位区域中观察到的氢吸附波进行。分析在电位循环第500次和第14万次这2点进行。

[0138] (5)ECSA维持率的计算

[0139] 将电位循环第14万次的ECSA除以电位循环第1000次的ECSA并乘以100的值设为ECSA维持率(%)。从防止因清洁不足引起的测定条件的偏差的角度出发,将ECSA维持率计算的基准设为电位循环第1000次。

[0140] [表1]

[0141]

	碳载体								催化剂金属颗粒			电极催化剂		
	材料	众数孔径 R (nm)	平均粒径 D (μm)	每单位质量 的总表面积 S_A (m^2/g)	每单位质量 的总细孔表面积 S_P (m^2/g)	$[S_P/S_A] \times 100$ (%)	每单位质量的 酸性基团的量 (mmol/g)	金属种类	平均粒径 r (nm)	r/R	ECSA 维持率 (%)	14万次循环 后 ECSA ($\text{m}^2/\text{g-Pt}$)		
实施例 1	介孔	10.8	3.3	1007	979	97	0.9	Pt	1.8	0.17	186%	125.0		
实施例 2	介孔	10.8	3.3	1007	979	97	0.9	Pt	3.9	0.36	134%	67.2		
实施例 3	介孔	10.8	3.3	1007	979	97	0.9	Pt	1.3	0.12	167%	108.9		
实施例 4	介孔	4.0	0.11	1411	1315	93	1.0	Pt	2.2	0.54	155%	128.3		
实施例 5	介孔	27.9	3.5	746	712	95	0.8	Pt	1.8	0.06	147%	107.0		
比较例 1	介孔	10.8	3.3	1007	979	97	0.9	Pt	7.0	0.64	67%	11.0		
比较例 2	介孔	4.0	0.11	1411	1315	93	1.0	Pt	3.7	0.92	86%	33.5		
比较例 3	介孔	27.9	3.5	746	712	95	0.8	Pt	6.9	0.25	88%	16.3		
比较例 4	中空	—	4.0	813	536	66	0.1	Pt	2.7	—	59%	43.0		

[0142] 由表1所示结果可知,各实施例中得到的电极催化剂不仅催化作用的经时劣化得到抑制,而且催化作用随着时间的经过而提高。

[0143] 需要说明的是,表中虽未示出,但对于各实施例中得到的电极催化剂,测定了每单位质量的总表面积、每单位质量的总细孔表面积和总细孔容积,结果是在所有实施例中这

些值均比负载铂颗粒前的载体中的值减少。由此,确认了催化剂金属颗粒负载在载体细孔内部。

[0144] 产业上的可利用性

[0145] 根据本发明,提供催化作用的经时劣化得到抑制的电极催化剂以及燃料电池。另外,根据本发明,提供能够容易制造这种电极催化剂的方法。