



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1841822 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200610009319.6

段.

(22) 申请日 2006.02.23

US 2004/0157110 A1, 2004.08.12, 全文.

(30) 优先权数据

2005-091392 2005.03.28 JP

GB 2393848 B, 2005.01.12, 0025-0030 段、
0051 段、0081 段、0084 段.

(73) 专利权人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本东京

审查员 武绪丽

(72) 发明人 多田智之 井上昌彦 松谷耕一

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

B01J 23/38 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2000-268828 A, 2000.09.29, 0007-0010

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂

(57) 摘要

本发明是将贵金属微粒承载在由导电性物质构成的载体上而形成的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,所述固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂中,所述贵金属微粒和所述由导电性物质构成的载体的重量比(贵金属微粒:导电性物质)为 60 : 40 ~ 95 : 5,而且贵金属微粒具备以下 (a) ~ (c) 的条件:(a) 贵金属微粒含有铂和钌,其配比(铂:钌)以摩尔比表示在 1 : 1 ~ 1 : 3 的范围内;(b) 贵金属微粒的平均粒径为 3 ~ 10nm;(c) 贵金属微粒含有氧,贵金属微粒和氧 的重量比(贵金属微粒:氧)为 86 : 14 ~ 96 : 4。

1. 固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,它是将贵金属微粒承载在由导电性物质构成的载体上而形成的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,其特征在于,

所述贵金属微粒和所述由导电性物质构成的载体的重量比(贵金属微粒:导电性物质)为 60 : 40 ~ 95 : 5,

而且所述贵金属微粒具备以下 (a) ~ (c) 的条件:

(a) 贵金属微粒含有铂和钌,其配比(铂:钌)以摩尔比表示在 1 : 1 ~ 1 : 3 的范围内;

(b) 贵金属微粒的平均粒径为 3 ~ 10nm ;

(c) 贵金属微粒含有氧,贵金属微粒和氧的重量比(贵金属微粒:氧)为 86 : 14 ~ 93 : 7。

2. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,其特征还在于,导电性物质为碳材料,其比表面积为 10 ~ 1000m²/g。

3. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,其特征还在于,导电性物质为碳材料,其比表面积为 10 ~ 300m²/g,而且其 (002) 面的晶格面间隔 d_{002} 为 0.334 ~ 0.348 Å。

固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及固体高分子型燃料电池用的催化剂,尤其涉及用于构成固体高分子型燃料电池的燃料极的催化剂。

背景技术

[0002] 燃料电池作为下一代的发电系统备受期待,其中将固体高分子用作电解质的固体高分子型燃料电池与磷酸型燃料电池等其它形式的燃料电池相比,工作温度更低、而且体积更小,所以被认为有希望用作电动车用的电源。

[0003] 固体高分子型燃料电池具有由燃料极和空气极两个电极以及被这些电极夹持的固体高分子膜构成的层积结构,向燃料极供给含氢的燃料,向空气极供给氧气或空气,通过在各电极发生的氧化、还原反应来获取电力。这些电极的构成一般使用用于促进电化学反应的催化剂和固体高分子的混合物。此外,构成电极的催化剂有将催化活性良好的贵金属承载在导电性物质上的电极催化剂,通常使用将 2 ~ 3nm 的微小贵金属粒子以 90 : 10 ~ 50 : 50(贵金属粒子 :导电性物质)的比例承载在碳等导电性物质上的电极催化剂。

[0004] 对于固体高分子型燃料电池用的催化剂要求各种特性。对于燃料极用的催化剂,一直以来要求对于燃料中的一氧化碳的耐中毒性,但在固体高分子型燃料电池的实用化逐步确立的这些年中,出现了新的课题。这样的课题有例如在燃料电池运转中可能发生的燃料不足引起的电池特性下降的课题。该新的课题是在燃料电池稳定运转时由于某种原因燃料的供给状况出现异常的情况下,由于燃料不足,燃料极中的催化剂活性下降,电池特性下降,由此对稳定的电源供给带来障碍。而且,发现所述燃料不足引起的催化剂活性的下降是不可逆的,即使再供给燃料,催化剂活性也无法完全恢复。

[0005] 在这里,作为对于燃料不足引起的不可逆的催化剂失活的对策,首先是要确立燃料供给不会停止的系统。但是,即使可以这样改良周边的系统,也较好是假定万一的情况,也对燃料极催化剂、燃料极先进行根本的改良。

[0006] 关于燃料不足的问题,作为对于以往所研究的燃料电池催化剂的对策,已知例如向催化剂层添加氧化钌(RuO_2)或氧化铈(IrO_2)。此外,作为其它的改良方法,所用的载体使用石墨化碳、氧化钛(Ti_4O_7)那样的氧化特性稳定的载体、再增加催化剂粒子的承载量是有效的(参看 WO 01/15247 国际公开公报和 WO 01/15254 国际公开公报)。

[0007] 此外,本申请人揭示了从电极结构改造的角度解决燃料不足的课题的方法。该电极的结构为由进行燃料电池反应的反应层和电解燃料极中的水的水分解层构成的多层结构(参看日本专利特开 2004-22503 号公报)。

[0008] 根据本发明人的研究,上述各种对策也见到一定的效果。然而,对于前者催化剂的改良不一定充分,燃料不足时发现了不可忽略的特性劣化。此外,上述对于电极结构的改良也是有效的,但为了使该技术更有效,较好是进行催化剂本身的改良。

[0009] 本发明是基于以上的背景而完成的,其目的在于对固体高分子型燃料电池的燃料极用的催化剂进行在燃料不足方面更有效的改良,提供即使发生燃料不足也不易引起催化

剂活性下降的催化剂。

发明内容

[0010] 本发明人在日本专利特开 2004-22503 号公报中,对燃料不足时催化剂的活性下降的主要原因进行了考察。根据该考察,作为燃料不足时催化剂失活的主要原因,认为与燃料不足时燃料极中的主导反应发生变化相关。通常的供给燃料的状态下,在燃料极通过氢分子的解离供给质子,它作为电力产生的来源。即,在燃料极,通常氢分子的分解反应是主导反应,这时燃料极的电位接近于 0V(氢电极标准)。另一方面,发生燃料不足时,在燃料极发生水的电解反应来补充不足的质子,该反应变成主导反应。该水电解的电位为 1.23V(氢电极标准),由此认为燃料不足使燃料极的电位上升。本发明人考察了由于所述的燃料极的环境变化(电位上升),燃料极催化剂活性下降是因为发生了什麼变化。在日本专利特开 2004-22503 号公报的考察中,作为由于电位上升催化剂产生的变化,认为是在催化剂表面不可逆地生成某种被膜,它使催化剂的活性下降。

[0011] 本发明人完成本发明时,认为作为燃料不足引起的活性下降的主要原因除了生成上述的被膜,其主要原因还在于伴随着电位上升,构成电极的导电性物质发生材料劣化,它引起电极结构的劣化。该电极结构的劣化也是不可逆的,燃料不足后(结构劣化)即使燃料供给恢复正常,结构也无法复原。

[0012] 于是,本发明人根据以上的考察,认为要制成即使燃料不足也不会引起活性下降的催化剂,较好是开发不易产生电位上升引起的被膜生成和电极结构的劣化的催化剂。并且,在认真研究后,通过(1)规定贵金属粒子的承载量、(2)将同时含有铂和钌的混合物作为贵金属粒子且其配比在指定范围内、而且(3)明确其粒径和贵金属粒子中的氧浓度的优选范围,从而完成本发明。

[0013] 即,本发明是将贵金属微粒承载在由导电性物质构成的载体上而形成的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂,所述固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂中,所述贵金属微粒和所述由导电性物质构成的载体的重量比(贵金属微粒:导电性物质)为 60 : 40 ~ 95 : 5,而且贵金属微粒具备以下(a)~(c)的条件。

[0014] (a) 贵金属微粒含有铂和钌,其配比(铂:钌)以摩尔比表示在 1 : 1 ~ 1 : 3 的范围内。

[0015] (b) 贵金属微粒的平均粒径为 3 ~ 10nm。

[0016] (c) 贵金属微粒含有氧,贵金属微粒和氧的重量比(贵金属微粒:氧)为 86 : 14 ~ 96 : 4。

[0017] 以下,对本发明进行说明。本发明所述的催化剂,在贵金属粒子的承载量和贵金属粒子的构成这两方面具有特征。

[0018] 对于贵金属粒子承载量,贵金属微粒和导电性物质的重量比(贵金属微粒:导电性物质)必须设定为 60 : 40 ~ 95 : 5。该贵金属粒子的承载量的范围与上述中说明的以往的电极催化剂的贵金属粒子量(贵金属微粒:导电性物质 = 90 : 10 ~ 50 : 50)相比,更偏向于高承载。这样增大贵金属粒子的承载量的理由是,如上所述,电极结构劣化的主要原因在于导电物质的劣化,通过减少导电性物质的量(相对于电极的比例)可以减小对于电极结构的变化影响。而且,将贵金属粒子的承载量设定在这样的数值范围内的理由是,

如果以比 60 : 40 更低的比例承载贵金属,则导电性物质的量多,燃料不足时的电极结构的劣化无法忽略,如果以比 95 : 5 更高的比例承载贵金属,则贵金属粒子的分散性变差,而且对于电极结构也是不理想的。此外,根据所述观点,更好的承载量为 70 : 30 ~ 90 : 10。

[0019] 另一方面,对于贵金属粒子的构成通过 (a) 其构成成分及比例、(b) 平均粒径、(c) 含氧量这 3 个因子来进行规定。

[0020] 首先,对于贵金属粒子的构成成分 (a),要求含有铂和钌,其配比(铂:钌)以摩尔比表示在 1 : 1 ~ 1 : 3 的范围内。一直以来,已知钌在燃料极用的催化剂中作为改善耐一氧化碳催化剂中毒性的成分,而作为比该效果更重要的效果,在本发明着眼于电位上升时的抑制被膜形成的效果。而且,以铂和钌的配比低于 1 : 1 的比例的钌的掺入无法发挥其效果,发现由于燃料不足而活性下降。另一方面,由于实际的燃料电池反应的促进作用是铂产生的,以超过 1 : 3 的比例承载钌时,铂的承载量减少,(不论是否燃料不足)催化剂本身的特性变差。此外,根据所述观点,更好的配比为 1 : 1 ~ 1 : 2。

[0021] 此外,贵金属粒子的平均粒径 (b) 较好是 3 ~ 10nm。该贵金属粒子的粒径相比以往的电极催化剂的贵金属粒径 (2 ~ 3nm) 更大。这样增大贵金属粒子的粒径的理由是,虽然原因并不清楚,但通过增大粒径,电位上升时的被膜形成受到抑制。还因为不到 3nm 的贵金属粒子无法抑制粒子表面的被膜形成,而超过 10nm 则催化剂本身的反应性下降。该贵金属粒子的平均粒径更好的范围是 4 ~ 7nm。

[0022] 而且,要求本发明所述的催化剂中承载的贵金属粒子含有氧,贵金属微粒和氧的重量比(贵金属微粒:氧)为 86 : 14 ~ 96 : 4。贵金属粒子的含氧量也与电位上升时的被膜形成的抑制效果相关。将贵金属粒子的含氧量设定在这样的数值范围的理由是,低于 96 : 4 的比例下的含氧量被膜形成的抑制效果小,而且难以将贵金属粒子的粒径控制在 3 ~ 10nm。另一方面,超过 86 : 14 的比例的含氧量被膜形成的抑制效果也降低,而且作为催化剂的活性本身下降。根据所述观点,更好的含氧量为 89 : 11 ~ 93 : 7。

[0023] 如上所述,本发明中对于贵金属粒子通过组成、平均粒径、含氧量这 3 个要素进行规定,以它们在指定的范围内作为条件。而且,通过这些要素协同地发挥作用,使催化剂对于燃料不足的耐久性提高。

[0024] 此外,本发明所述的燃料极用的催化剂中,作为载体的导电性物质较好是比表面积为 10 ~ 1000m²/g 的碳材料。特别是比表面积为 10 ~ 300m²/g、而且其 (002) 面的晶格面间隔 d_{002} 为 0.334 ~ 0.348Å 的碳材料。这样关于导电性物质性状存在优选的范围的理由是,如上所述,与燃料不足时的催化剂的性能下降和导电性物质的结构劣化有关。但是,将导电性物质的性状规定在上述范围内不是为了抑制燃料不足时的活性下降所必须的要素。即,即使载体的性状在上述的范围外,也可以通过将贵金属粒子的承载量、贵金属粒子的组成设定在适当的范围内来抑制燃料不足时的活性下降。

[0025] 本发明所述的催化剂通过以指定的比例在载体上承载构成催化剂粒子的铂和钌来制造。关于这些工序,对于将铂和钌承载在载体上的工序没有特别限定。即,像以往那样通过根据贵金属粒子的组成将铂盐溶液、钌盐溶液浸润载体,可以以所需的混合比承载铂和钌。对于铂的承载和钌的承载的顺序,先后进行或同时进行都没有特别的影响。

[0026] 对于贵金属粒子的粒径和含氧量,可以通过催化剂制备时的溶液的 pH 范围、加热·干燥方法、热处理条件进行调整。此外,对于作为载体的导电性物质的晶面间距,通过

将碳这样的导电性物质在 2000℃以上的高温下进行烧结,可以调整至优选的范围内。

[0027] 本发明所述的固体高分子型燃料电池的燃料极用催化剂即使在燃料电池运转中出现燃料不足,也可以不使其活性下降地进行工作。因此,由本发明所述的催化剂制造的电极作为固体高分子型燃料电池的燃料极,对于燃料不足耐久性良好,有利于固体高分子型燃料电池的稳定运转。

[0028] 适用本发明的固体高分子型燃料电池中,对于供给的燃料没有特别限定。即,可以应用纯氢气,也可以应用将天然气等作为原料的改质氢气。但是,本发明所述的催化剂在使用纯氢气的燃料电池的运转中发挥的效果显著。关于这一点,以往的铂-钌催化剂被认为钌只对一氧化碳中毒的问题具有效果,而本发明中发现钌具有与耐一氧化碳毒化性的改善完全不同的效果,确认也可以有效地用于使用纯氢气的运转(无一氧化碳)。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明优选的实施方式进行说明。本实施方式中,制造具有各种贵金属承载量、贵金属粒子组成、贵金属含氧量和载体特性的铂/钌合金催化剂,确认其特性。催化剂基本的制造工序如下。

[0030] 首先,将氯铂酸溶液、氯化钌溶液、作为载体的碳粉在水中混合、搅拌。将其加温并控制在 80℃附近,同时添加氢氧化钠来调整 pH(6~8)。接着,冷却溶液后,加入肼或硼氢化钠作为还原剂,使贵金属粒子在碳上析出后,过滤、干燥,制成催化剂。

[0031] 以上的基本工序中,作为载体的碳粉根据研究内容使用热过程不同而使比表面积、晶格面间隔 d_{002} 变化的多种碳粉。此外,贵金属粒子的承载量与铂和钌的混合比通过调整氯铂酸盐溶液、氯化钌溶液的浓度(铂浓度、钌浓度)以及碳粒子的浓度来进行控制。另外,贵金属粒子的平均粒径通过添加氢氧化钠时的 pH 值进行控制。此外,将制造的催化剂在氢气中进行热处理,调整为各种含氧量。

[0032] 本实施方式中,以上述方法为基础,制造贵金属粒子的性状(铂和钌的混合比、粒径、含氧量)和贵金属承载量不同的催化剂,用这些催化剂制作电极,研究其特性。电极的制作工序如下。在将 5% 的离子交换树脂(商品名:ナフイオン(Nafion)(注册商标),DuPont 公司制)溶液通过喷雾干燥制造的 1.2g 树脂粉末中,混合以碳粉标准称量的 1g 催化剂,将它们加入到 25mL 1-丙醇和水的混合溶液中,将其在球磨机中混合 50 分钟,制成催化剂糊料。接着,将表面上涂布了碳和离子交换树脂并浸润了 PTFE 的碳纸作为气体扩散层,在其上涂布印刷所述催化剂糊料,使铂含量达 $0.56\text{mg}/\text{cm}^2$ 。然后,将其在 60℃下干燥后,以 130°C 、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 热压 1 分钟,制成电极。

[0033] 接着,电极特性的研究方法如下。使用制作的电极制造半电池(half cell)。其中,将硫酸作为电解液,使用铂网作为对电极,使用标准氢电极作为参比电极,将制作的电极作为工作电极,向其供给燃料并通电,测定电流密度为 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的极化值(氢的氧化活性过电压)后,停止燃料供给,在该状态下通 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流 20 分钟(只研究含氧量时为 10 分钟)(燃料不足的模拟运转)。接着,对燃料不足的模拟运转后的电极再次供给燃料,通过测定这时的电流密度为 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的极化值,考察燃料不足的模拟运转后电极性能是否下降。以上试验的试验条件如下。

[0034] 电极面积: 7cm^2

[0035] 温度 :60℃

[0036] 燃料 :100%氢气

[0037] 实施例 1 :贵金属粒子承载量的研究

[0038] 首先,研究贵金属粒子的承载量不同的催化剂的电极特性。这里所用的载体为比表面积 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.344\AA 的碳粉。此外,铂和钌的混合比为 1 : 1,含氧量为 92 : 8 (贵金属粒子 :氧的重量比)。该研究结果如表 1 所示。

[0039] 表 1

[0040]

贵金属承载率	氢的氧化活性过电压 (mV)	
	燃料不足前	燃料不足后
90重量% (贵金属:载体=90:10)	3.5	5
80重量% (贵金属:载体=80:20)	4.5	6.5
70重量% (贵金属:载体=70:30)	6	5.5
60重量% (贵金属:载体=60:40)	4.5	4
50重量% (贵金属:载体=50:50)	4.5	43

[0041] 由表 1 可知,贵金属承载率对于初始的(燃料不足前的)活性的影响不大。但是,在低于 60 重量%的承载率为 50 重量%的催化剂中,发现燃料不足后的活性下降。对于承载率为 90 ~ 60 重量%的催化剂,即使发生燃料不足也没有发现活性的下降。

[0042] 实施例 2 :贵金属粒子组成的研究

[0043] 在这里,研究承载铂和钌的混合比不同的贵金属粒子的催化剂的电极特性。这里所用的载体为比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.355\AA 的碳粉。此外,贵金属粒子承载量为 90 重量% (贵金属粒子 :载体 = 90 : 10),含氧量在 95 : 5 ~ 89 : 11 (贵金属粒子 :氧的重量比) 的范围内。该研究结果如表 2 所示。

[0044] 表 2

[0045]

混合比	氢的氧化活性过电压 (mV)	
	燃料不足前	燃料不足后
Pt:Ru=1:0	5	207
Pt:Ru=1:0.5	4	54.5
Pt:Ru=1:1	6	7
Pt:Ru=1:1.5	5	5.5
Pt:Ru=1:2	3.5	5.5

[0046] 由表 2 可知,这些催化剂在燃料不足前表现出大致相同的活性,但以混合比低于 1 : 1 的比例承载钌的催化剂燃料不足后的活性明显下降。相反,混合比 1 : 1 ~ 1 : 2 的催化剂即使发生燃料不足也没有发现活性的下降。

[0047] 实施例 3 :贵金属粒子含氧量的研究

[0048] 在这里,对于承载含氧量在 1 重量% (贵金属粒子重量:氧重量= 99 : 1) 以下的贵金属粒子的催化剂和承载含氧量为 7 重量% (贵金属粒子重量:氧重量= 93 : 7) 的贵金属粒子的催化剂,研究电极特性。这里所用的载体为比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.355\AA 的碳粉。此外,贵金属粒子承载量为 70 重量% (贵金属粒子:载体= 70 : 30), 铂和钌的混合比为 1 : 1。该研究结果如表 3 所示。

[0049] 表 3

[0050]

含氧量	氢的氧化活性过电压 (mV)	
	燃料不足前	燃料不足后
1重量%以下	3	45
7重量%	6.5	2

[0051] 由表 3 可知,含氧量在 1 重量%以下的催化剂由于燃料不足而发现活性的下降,而通过增加含氧量到 7%,产生抑制活性下降的效果。

[0052] 实施例 4:载体特性的研究

[0053] 在上述实施例 1 ~ 3 中,对于将比表面积 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.344\AA 和比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.355\AA 的两种碳粉用作载体,在其上承载铂、钌的催化剂进行了评价。在这里,对使用另外两种载体的催化剂进行研究。这些催化剂的贵金属粒子承载量为 80 重量% (贵金属粒子:载体= 80 : 20),铂和钌的混合比为 1 : 1,含氧量为 92 : 8 (贵金属粒子:氧的重量比)。该研究结果如表 4 所示。

[0054] 表 4

[0055]

载体特性		氢的氧化活性过电压 (mV)	
比表面积	d_{002}	燃料不足前	燃料不足后
$270\text{m}^2/\text{g}$	0.335\AA	7.5	6
$20\text{m}^2/\text{g}$	0.345\AA	5	5.5

[0056] 由表 4 可知,即使在使用其它载体的情况下,也没有发现由燃料不足引起的活性下降,表现出良好的活性。如上所述,为了抑制燃料不足时的活性下降,未必要优先考虑载体的特性。这是因为即使使用与实施例 1 ~ 3 中的比表面积 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.344\AA 的碳粉和比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、晶格面间隔 d_{002} 为 0.355\AA 的碳粉性状不同的载体,通过将贵金属粒子的量、组成设定在适当的范围内,也显示出有抑制活性下降的效果。