



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102648050 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201080055514. 7

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2010. 12. 03

代理人 彭丽丹 过晓东

(30) 优先权数据

2009-277825 2009. 12. 07 JP

(51) Int. Cl.

B01J 33/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 07

B01J 23/42(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/071657 2010. 12. 03

H01M 4/92(2006. 01)

H01M 4/96(2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02011/070975 JA 2011. 06. 16

H01M 8/10(2006. 01)

(71) 申请人 日清纺控股株式会社

地址 日本东京

申请人 国立大学法人群马大学

(72) 发明人 松坂惠里奈 岸本武亮 尾崎纯一

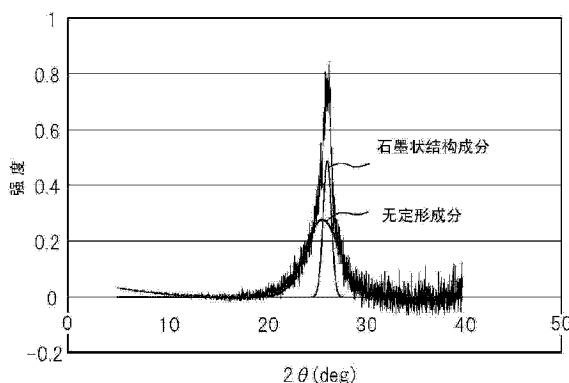
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

## (54) 发明名称

用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的载体、电极和电池

## (57) 摘要

本发明提供了用于负载催化剂的载体,其能够以高水平同时实现耐久性和催化剂的易负载性(催化剂载体的性能)。通过使包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到用于负载催化剂的载体。所述用于负载催化剂的载体在 X 射线衍射图像中在约 26° 的衍射角处可具有峰,该峰包括 20-45% 的石墨状结构成分和 55-80% 的无定形成分。此外,所述用于负载催化剂的载体在拉曼光谱中在 1360cm<sup>-1</sup>处的谱带与在 1580cm<sup>-1</sup>处的谱带的强度比(I<sub>1360</sub>/I<sub>1580</sub>)为 0.3-1.0。另外,所述用于负载催化剂的载体可通过使所述原料碳化而得到碳化材料,对所述碳化材料进行金属去除处理,并对所得产物进行热处理而得到。在该情况中,所述金属可以是过渡金属。



1. 一种用于负载催化剂的载体,所述载体是通过使包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到的。

2. 根据权利要求 1 所述的用于负载催化剂的载体,其中在 X 射线衍射图像中所述用于负载催化剂的载体在约  $26^\circ$  的衍射角处具有峰,所述峰包括 20-45% 的石墨状结构成分和 55-80% 的无定形成分。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于负载催化剂的载体,其中在拉曼光谱中所述用于负载催化剂的载体在  $1,360\text{cm}^{-1}$  处的谱带与在  $1,580\text{cm}^{-1}$  处的谱带的强度比( $I_{1,360}/I_{1,580}$ )为 0.3 以上和 1.0 以下。

4. 根据权利要求 1-3 之一所述的用于负载催化剂的载体,所述载体是通过以下步骤得到的:使所述原料碳化以得到碳化材料,对所述碳化材料进行金属去除处理,以及对所得产物进行热处理。

5. 根据权利要求 1-4 之一所述的用于负载催化剂的载体,其中所述金属是过渡金属。

6. 负载有催化剂的负载体,其包括:

根据权利要求 1-5 之一所述的用于负载催化剂的载体;和

贵金属催化剂,所述贵金属催化剂被所述用于负载催化剂的载体负载。

7. 根据权利要求 6 所述的负载有催化剂的负载体,其中在循环伏安法中在 0-1.6V 的电势范围内连续进行 50 个循环的扫描的情况下,所述负载有催化剂的负载体在第 50 次循环中的施加 1.5V 时的电流值与在第 5 次循环中的施加 1.5V 时的电流值的比为 90% 或更大。

8. 一种电极,其包含根据权利要求 6 或 7 所述的负载有催化剂的负载体。

9. 一种电池,其包含根据权利要求 8 所述的电极。

## 用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的负载体、电极和电 池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的负载体、电极和电池，更具体地涉及由碳化材料制成的用于负载催化剂的载体。

### 背景技术

[0002] 聚合物电解质燃料电池 (PEFC) 可在低温范围中运行，具有高能量转换效率，并且可在短时间内启动，并且可缩小 PEFC 系统的尺寸和重量。由此预期 PEFC 可用于电动车的能源、便携式电源和家用热电联产系统。

[0003] 在 PEFC 中，在反复的启动 - 停止操作过程中，阴极催化剂层暂时性地暴露于高电位 (如 0.8V 或更大)。在该情况中，当在用作阴极催化剂的贵金属如铂 (Pt) 的作用下水被分解而产生氧气时，氧气导致负载贵金属的碳材料发生氧化腐蚀，造成催化剂载体的分解和劣化。催化剂载体的劣化降低 PEFC 的发电性能，促使贵金属如 Pt 的溶解和烧结，并造成催化活性的额外下降。

[0004] 鉴于以上，已开发了碳材料用于负载催化剂，使得甚至在高压条件下仍具有高耐久性，使得贵金属催化剂如 Pt 以数 nm 级别的高分散的状态高效率负载，并且使得不产生贵金属催化剂的聚集等。

[0005] 高度结晶的碳材料如石墨在耐久性上极佳，但在负载的催化剂量上不是优选的。这是因为高度结晶的碳材料如石墨具有小的比表面积。因此，通常在负载催化剂的碳材料的耐久性和负载的催化剂量之间进行折衷。

[0006] 常规地，例如专利文件 1 描述了在 1800-2500°C 下对炭黑或活性炭进行加热处理以提高它的石墨化程度，由此提供具有高结晶度的高度结晶的碳材料。

[0007] 此外，专利文件 2 描述了通过在 2000-2500°C 下对包含炭黑和促进石墨化物质 (B、Si、Al、Fe 或包含这些原子的其它化合物) 的化合物进行加热处理的方法或在所述加热处理之前或之后进一步进行活化处理的方法而得到具有极佳的耐腐蚀性的石墨化炭黑。

[0008] 此外，专利文件 3 描述了预先对基于碳的催化剂载体进行电化学氧化以提高它的耐久性。此外，专利文件 4 描述了在惰性气体气氛下，在 300-1200°C 下对负载贵金属催化剂的碳材料 (炭黑或碳纳米管) 进行热处理以抑制碳材料的腐蚀。

[0009] 此外，专利文件 5 和 6 描述了通过在 400-1500°C 下对包含氮化合物的热固性树脂进行热处理而得到掺杂有氮原子和 / 或硼原子的碳合金细粒作为用于燃料电池的电极催化剂的基料。

[0010] 此外，专利文件 7 描述了通过向用于产生不可石墨化的碳的原料 (选自包括聚糠醇、呋喃树脂、或酚醛树脂的热固性树脂、褐煤、纤维素、聚偏氯乙烯和木质素) 中加入并混合金属化合物 (铁、钴、镍、铬和锰中的至少一种)，然后通过热处理使该混合物碳化而得到负载贵金属颗粒的碳材料。

## 现有技术

- [0011] 专利文件  
[0012] [专利文件 1]JP 2000-268828A  
[0013] [专利文件 2]JP 2000-273251A  
[0014] [专利文件 3]JP 2008-108495A  
[0015] [专利文件 4]WO 2006/088194A1  
[0016] [专利文件 5]JP 2004-362802A  
[0017] [专利文件 6]JP 2007-311026A  
[0018] [专利文件 7]JP 2005-019332A

## 发明内容

[0019] 但是,在专利文件 1 中所描述的技术中,在制备高度结晶的碳材料过程中,必须进行在 1800℃或更高的非常高温下的热处理,这造成能源费用的增加。此外,高度结晶的碳材料因它的高石墨化程度而具有小的比表面积,因此难以负载贵金属催化剂如 Pt。因此,很难说高度结晶的碳材料是极佳的载体。

[0020] 此外,在专利文件 2 中所述的技术中,在制备石墨化炭黑的过程中,必须进行在 2000℃或更高的非常高温下的热处理以进行活化处理,这造成能源费用和复杂操作的增加。因此,难以将该技术投入实际使用。

[0021] 此外,在专利文件 3 中所述的技术中,必须进一步进行处理以对制备后的碳材料立即进行电化学氧化,这造成复杂的操作。此外,在专利文件 4 中所述的技术中,在使碳材料负载贵金属催化剂之后,必须进一步进行热处理,这造成复杂的操作。此外,热处理可造成负载的贵金属催化剂的聚集和烧结。

[0022] 此外,专利文件 5-7 描述了可减少所使用的贵金属催化剂如铂的量。但是,没有一篇专利文件描述或建议可同时实现负载有催化剂的负载体的耐久性和负载催化剂的容易性(以下称为“催化剂载体的性能”)。

[0023] 鉴于以上问题而形成本发明。本发明的一个目的是提供用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的负载体、电极和电池,其均同时高水平实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

[0024] 为了实现该目的,根据本发明的一个实施方案的用于负载催化剂的载体通过使将包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到。根据本发明,提供的用于负载催化剂的载体以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

[0025] 此外,所述用于负载催化剂的载体在 X 射线衍射图像中可在约 26° 的衍射角处具有峰,所述峰包括 20-45% 的石墨状结构成分和 55-80% 的无定形成分。此外,用于负载催化剂的载体在拉曼光谱中在 1360 $\text{cm}^{-1}$  处的谱带与在 1580 $\text{cm}^{-1}$  处的谱带的强度比( $I_{1360}/I_{1580}$ )为 0.3 以上和 1.0 以下。

[0026] 此外,可通过使所述原料碳化得到碳化材料,对所述碳化材料进行金属去除处理,并对所得产物进行热处理而得到所述用于负载催化剂的载体。在该情况中,所述金属可以是过渡金属。

[0027] 为了实现所述目的,根据本发明的一个实施方案的负载有催化剂的负载体包括任

意一种所述用于负载催化剂的载体和贵金属催化剂,所述贵金属催化剂通过所述任意一种用于负载催化剂的载体负载。根据本发明,提供的负载有催化剂的负载体以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

[0028] 另外,在循环伏安法中在 0-1.6V 的电势范围内连续进行 50 个循环的扫描的情况下,所述负载有催化剂的负载体在第 50 次循环中施加 1.5V 时的电流值与在第 5 次循环中施加 1.5V 时的电流值的比为 90% 或更大。

[0029] 为了实现所述目的,根据本发明的一个实施方案的电极包括所述负载有催化剂的负载体。根据本发明,提供的电极以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

[0030] 为了实现所述目的,根据本发明的一个实施方案的电池包括所述电极。根据本发明,提供的电池以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

[0031] 根据本发明,提供了用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的负载体、电极和电池,均以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。

### 附图说明

[0032] [图 1] 显示了根据本发明的一个实施方案用于负载催化剂的载体的 X 射线衍射图像中峰分离的说明图。

[0033] [图 2] 显示根据本发明的一个实施方案用于负载催化剂的载体的碳结构、以及根据本发明的一个实施方案负载有催化剂的负载体的催化剂载体的耐久性和性能的评价结果的说明图。

[0034] [图 3(A)-3(D)] 分别显示根据本发明的一个实施方案负载有催化剂的负载体的透射电子显微镜照片的说明图。

[0035] [图 4] 显示根据本发明的一个实施方案负载有催化剂的负载体的氧还原活性的评价结果的说明图。

[0036] [图 5] 显示根据本发明的一个实施方案用于负载催化剂的载体的耐久性的评价结果的说明图。

[0037] [图 6] 显示根据本发明的一个实施方案负载有催化剂的负载体的耐久性的评价结果的说明图。

### 具体实施方式

[0038] 以下描述本发明的一个实施方案。应注意本发明不限于该实施方案中显示的实施例。

[0039] 根据该实施方案的用于负载催化剂的载体(以下称为“本发明的载体”)是用于负载贵金属催化剂的载体,并且其通过使包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到。

[0040] 对所述原料中的含氮有机物没有特别限制,只要它包含在其分子中包含氮原子的有机化合物,并且是碳化的(用作碳源),并且可使用一种或两种或更多种任意的含氮有机物。

[0041] 也就是说,例如可将高分子量的有机化合物(例如树脂如热塑性树脂或热固性树脂)和低分子量的有机化合物中的一种或两种都用作所述含氮有机物。还可使用生物质如

绿色废弃物。

[0042] 例如,与金属配位的配体可优选用作所述含氮有机物。也就是说,在该情况中,使用在其分子中包含一个或多个配体原子的含氮有机化合物。更具体地,例如,可使用在其分子中包含一种或两种或更多种选自氮原子、磷原子、氧原子和硫原子中的原子作为配体原子的含氮有机化合物。例如,还可使用在其分子中包含一种或两种或更多种选自氨基、膦基、羧基和巯基的基团作为配体基团的含氮有机化合物。

[0043] 具体地,例如可将选自吡咯、聚吡咯、聚乙烯基吡咯、3-甲基聚吡咯、乙烯基吡啶、聚乙烯基吡啶、咪唑、2-甲基咪唑、苯胺、聚苯胺、聚氨基双马来酰亚胺、聚酰亚胺、苯并咪唑、聚苯并咪唑、聚酰胺、丙烯腈、聚丙烯腈、甲壳质、壳聚糖、丝、羊毛、聚氨基酸、核酸、DNA、RNA、胼、酰胼、脲、沙仑、聚吡啶、聚双马来酰亚胺、三嗪、三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛树脂和聚酰胺酰亚胺树脂中的一种或两种或更多种用作所述含氮有机化合物。

[0044] 此外,例如可将选自食品工业废料如咖啡粉、茶叶渣、啤酒糟、和米糠、木废料如林地余料和建筑废料、以及生活废料如污泥中的一种或两种或更多种用作所述生物质如废料。含氮有机物还可包含例如选自硼、磷、氧和硫中的一种或两种或更多种。

[0045] 对所述原料中的金属没有特别限制,只要所述金属不抑制本发明的载体的耐久性和性质,并且可使用一种或两种或更多种的任意金属。所述金属可以是例如选自元素周期表中的第3族-第16族中的一种或两种或更多种。也就是说,可使用选自元素周期表中的3A族(3族)元素、4A族(4族)元素、5A族(5族)元素、6A族(6族)元素、7A族(7族)元素、8族(8、9和10族)元素、1B族(11族)元素、2B族(12族)元素、3B族(13族)元素、4B族(14族)元素、5B族(15族)元素和6B族(16族)元素中的一种或两种或更多种。

[0046] 例如可优选将过渡金属(属于元素周期表中的3-12族)用作所述金属。此外,可优选将属于元素周期表的3-12族的第4周期的金属用作所述过渡金属。

[0047] 具体地,例如可优选使用选自钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、镧系(如铈(Ce))和镧系中的一种或两种或更多种,可更优选使用选自锰、铁、钴、镍和铜中的一种或两种或更多种。

[0048] 所述金属可以简单的金属物质或金属化合物的形式使用。例如可将金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物或金属络合物用作所述金属化合物。其中,可优选使用金属盐、金属氧化物、金属硫化物或金属络合物。应注意,当将配体用作所述有机化合物时,在所述原料中形成金属络合物。

[0049] 此外,用于本发明的载体的原料还可包含导电性碳材料。对所述导电性碳材料没有特别限制,只要所述材料向本发明的载体赋予导电性或改进本发明的载体的导电性,并且可使用任意一种或两种或更多种的导电性碳材料。也就是说,例如可将本身具有导电性但不具有催化活性的碳材料用作所述导电性碳材料。

[0050] 具体地,例如,可使用选自炭黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米纤维、碳纤维、碳纤维丝、活性炭和石墨粉末中的一种或两种或更多种。

[0051] 上述至少包含所述含氮有机物和金属的原料的碳化通过加热所述原料并将原料保持在使原料碳化的预设温度(碳化温度)下来进行。对所述碳化温度没有特别限制,只要所述原料在该温度下碳化,例如该温度可以为300°C或更高。更具体地,例如,碳化温度可以

为 300℃ -1500℃,可以优选为 400℃ -1200℃,并且可以更优选为 500℃ -1100℃。

[0052] 在将所述原料加热至所述碳化温度时,对升温速率没有特别限制,其可以是例如 0.5℃ /min-300℃ /min。对于将所述原料保持在碳化温度下的时间(碳化时间)没有特别限制,只要所述原料在该时间内碳化,例如所述时间可以为 5 分钟或更长。更具体地,例如,所述碳化时间可以为 5 分钟 -240 分钟,可优选为 20 分钟 -180 分钟。此外,碳化优选在惰性气体如氮气中(例如在惰性气流中)进行。

[0053] 通过所述的原料这种碳化可得到碳化材料形式的本发明载体。本发明的载体也可以是所述碳化材料的粉碎产物。对粉碎所述碳化材料的方法没有特别限制,例如可使用粉碎设备如球磨机或珠磨机。粉碎之后本发明的载体的平均粒径可以为,例如,1000 μ m 或更小,可以优选为 150 μ m 或更小,并且可以更优选为 45 μ m 或更小。

[0054] 本发明的载体还可以是将氮原子加入(掺杂)至通过使原料碳化而得到的碳化材料中。例如,可采用气相掺杂方法例如氨氧化法或 CVD 法、液相掺杂方法或气相-液相掺杂方法作为加入氮原子的方法。具体地,例如,可通过以下步骤将氮原子加入到所述碳化材料的表面中:将氮源如氨、三聚氰胺或丙烯腈与所述碳化材料混合;并将所得混合物保持在 550℃ -1200℃ 的温度下的惰性气体气氛如氮气、氩气或氦气中 5 分钟 -180 分钟的时间。此外,对所得碳化材料可进行活化处理如二氧化碳活化、磷酸活化、碱活化、氢气活化、氨活化、一氧化氮活化或电解活化和 / 或液相氧化如硝酸氧化、混合酸氧化或过氧化氢氧化。

[0055] 本发明的载体可以是,例如,通过使上述原料碳化而得到碳化材料,对所述碳化材料进行金属去除处理,并对所得产物进行热处理而得到的用于负载催化剂的载体。

[0056] 所述金属去除处理是用于去除通过使原料碳化得到的碳化材料中的金属的处理。对所述金属去除处理没有特别限制,只要通过该处理去除所述碳化材料中的金属或减少金属量,并且例如可进行酸洗处理或电解处理。

[0057] 对于酸处理中使用的酸没有特别限制,只要达到金属去除处理的效果,可使用任意一种或两种或更多种的酸。也就是说,例如,可使用选自盐酸(如浓盐酸)、硝酸(如浓硝酸)和硫酸(如浓硫酸)中的一种或两种或更多种。当使用两种或更多种酸时,例如可使用通过以预设体积比混合浓盐酸和浓硝酸而制备的混合酸(如王水)、或通过以预设体积比混合浓硝酸和浓硫酸而制备的混合酸。

[0058] 例如,可采用包括将碳化材料浸渍并置于含酸溶液中的方法作为所述酸处理的方法。

[0059] 通过将经过上述金属去除处理的碳化材料保持在预设温度(热处理温度)下进行热处理。所述热处理温度可以是例如 300℃ 或更高,或可以是 400℃ 或更高。更具体地,所述热处理温度可以为例如 300℃ -1500℃,可优选为 400℃ -1400℃,并且可以更优选为 500℃ -1300℃。

[0060] 所述热处理温度可以与所述碳化温度相同,或可以与所述碳化温度不同。也就是说,所述热处理温度可以低于碳化温度。或者,所述热处理温度可以高于碳化温度。

[0061] 具体地,例如,当所述碳化温度为 400℃ -1100℃ 时,所述热处理温度可以是 300℃ -1000℃,并且等于或低于所述碳化温度。

[0062] 在将碳化材料加热至热处理温度时的升温速率和将碳化材料保持在热处理温度下的时间(热处理时间)可以与碳化的情况相同。热处理优选在惰性气体如氮气(例如在惰

性气体流中)进行。金属去除处理和热处理可各自重复两次或更多次。本发明的载体还可以是经过金属去除处理和热处理的碳化材料的粉碎产物。

[0063] 本发明的载体可以是,例如,通过使上述原料碳化而得到碳化材料,对所述碳化材料进行金属浸渍处理,并对所得产物进行热处理而得到的用于负载催化剂的载体。

[0064] 所述金属浸渍处理是用金属浸渍通过使上述原料碳化而得到的碳化材料的处理。对浸渍碳化材料的金属没有特别限制,只要它不抑制本发明催化剂载体的耐久性和性质,并且可使用一种或两种或更多种的任意金属。

[0065] 所述金属可以是例如选自元素周期表中的第3族-第16族中的一种或两种或更多种金属。此外,例如可优选将过渡金属(属于元素周期表中的第3-12族)用作所述金属。另外,可优选将属于元素周期表的第3-12族的第四周期、第五周期或第六周期的金属用作所述过渡金属。

[0066] 具体地,例如可优选使用选自钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铋、钼、钨、钼、铈和钽中的一种或两种或更多种,并且可更优选使用选自钛、铁、钴、镍、铜、镓、钨、钼和钽中的一种或两种或更多种。

[0067] 此外,在金属浸渍处理中,可使用不同于上述碳化中使用的原料中的金属的金属浸渍碳化材料。也就是说,例如,可使用不同于所述原料中的金属,并选自铝、硅、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铋、钼、钨、锡、钼、铈、钽和铅,或选自钛、铁、镓、钨和钽中的一种或两种或多种金属浸渍碳化材料。

[0068] 所述金属可以简单的金属物质或金属化合物的形式使用。例如可将金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物或金属络合物用作所述金属化合物。其中,可优选使用金属盐、金属氧化物、金属硫化物或金属络合物。

[0069] 对于用所述金属浸渍碳化材料的方法没有特别限制,只要至少碳化材料的表面用所述金属浸渍,例如可采用包括将碳化材料与包含所述金属的溶液接触的方法。

[0070] 也就是说,所述碳化材料可通过例如将碳化材料浸渍并置于包含金属的溶液中而用金属浸渍碳化材料。此外,可将酸性溶液用作所述包含金属的溶液。在该情况中,所述包含金属的溶液的pH可以为例如1-6。

[0071] 通过将如上所述用金属浸渍的碳化材料保持在设定的温度下进行随后的热处理。金属浸渍处理之后的热处理可如同金属去除处理之后的热处理一样的进行。金属浸渍处理和热处理可分别重复两次或更多次。本发明的载体还可以是经过金属浸渍处理和热处理的碳化材料的粉碎产物。此外,本发明的载体可以是如上所述经过金属浸渍处理和随后的热处理、然后经过金属去除处理和随后的热处理的载体。在该情况中,本发明的载体也可以是在最后的热处理之后的碳化材料的粉碎产物。

[0072] 此外,本发明的载体可以是在X射线衍射图像中在约 $26^\circ$ 的衍射角处具有峰的用于负载催化剂的载体,所述峰包括20-45%的石墨状结构成分和55-80%的无定形成分。

[0073] 也就是说,如后述的图1所示,当用于构成本发明的载体的碳化材料经过X射线衍射(例如将 $\text{CuK}\alpha$ 用作入射X射线),并且在所得的X射线衍射图像中在约 $26^\circ$ (例如 $25^\circ$ - $27^\circ$ )的衍射角( $2\theta$ )处分离出峰时,归因于对应碳结构的(002)平面反射的石墨状结构成分的峰和归因于无定形成分的峰的面积比为20-45:55-80。对于各成分的比例,石墨状结构成分的比例也可以优选为30-40%,而无定形成分也可以优选为60-70%。



[0074] 在该情况中,本发明的载体的石墨状结构包括通过使包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到的纳米壳结构。纳米壳结构是石墨结构状的湍层结构,其以围绕着原料中的金属细粒呈洋葱状的层状体形式生长,如后述的图 3(A) 和 3(B) 所示。

[0075] 此外,本发明的载体具有包括如上所述的合适比例的石墨状结构 and 无定形结构的碳结构,从而同时实现催化剂载体的高耐久性和高性能,所述石墨状结构包括纳米壳结构,所述无定形结构是无定形的。

[0076] 此外,当本发明的载体是通过金属去除处理和热处理而得到的碳化材料时,所述载体同时以较高水平达到催化剂载体的耐久性和性能。这可能是由于通过金属去除处理和随后的热处理中在本发明的载体中形成新的碳结构。

[0077] 此外,本发明的载体可以是在拉曼光谱中在  $1360\text{cm}^{-1}$  处的谱带与在  $1580\text{cm}^{-1}$  处的谱带的强度比( $I_{1360}/I_{1580}$ )为 0.3-1.0 的用于负载催化剂的载体。

[0078] 也就是说,当用于构成本发明的载体的碳化材料经过拉曼光谱检测时,在所得拉曼光谱中,除了具有约  $1580\text{cm}^{-1}$  (G 带)的拉曼位移的峰外,还出现了具有约  $1360\text{cm}^{-1}$  的拉曼位移的峰(D 带),并且 D 带( $I_{1360}$ )的强度与 G 带( $I_{1580}$ )的强度比( $I_{1360}/I_{1580}$ )为 0.3-1.0。所述强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )可优选为 0.3-0.8。

[0079] 在该情况中,在  $1360\text{cm}^{-1}$  处的谱带(D 带)反映了碳材料中晶体结构的无序性,因此强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )起着指示碳材料中的结构无序性和缺陷的作用。也就是说,随着碳材料中的结构无序性和缺陷的量变大,碳材料的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )也变大。

[0080] 此外,本发明的载体具有碳结构,所述碳结构包括通过上述的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )的范围指示的合适平衡下的结构无序性和缺陷,由此同时实现催化剂载体的高耐久性和高性能。

[0081] 根据该实施方案的负载有催化剂的负载体(以下称为“本发明的催化剂体”)是负载有催化剂的负载体,其包括上述用于负载催化剂的载体和通过该用于负载催化剂的载体负载的贵金属催化剂。

[0082] 对于通过本发明的催化剂体负载的贵金属催化剂没有特别限制,只要它是具有催化活性的贵金属,可使用一种或两种或更多种任意的贵金属催化剂。具体地,例如可使用选自铂、钯、钌、铑和铱中的一种或两种或更多种作为所述贵金属催化剂。

[0083] 对于负载所述贵金属催化剂的方法没有特别限制。也就是说,例如,可将本发明的载体浸入包含贵金属催化剂的溶液中,并在设定的温度下保持设定的时间以使本发明的载体负载所述贵金属催化剂。

[0084] 对于本发明的催化剂体中负载的贵金属催化剂的量没有特别限制,只要发挥出理想的催化活性。也就是说,本发明的催化剂体可负载的贵金属催化剂的量相对于本发明的载体为例如 0.1-80 重量%(相对于 100 重量份的本发明载体,0.1-80 重量份),优选为 0.1-60 重量%。

[0085] 此外,本发明的催化剂体可以是在循环伏安法中在 0-1.6V 的电势范围中连续进行 50 个循环的扫描的情况下,第 50 次循环中的施加 1.5V 时的电流值与第 5 次循环中的施加 1.5V 时的电流值的比值为 90% 或更大的负载有催化剂的负载体。

[0086] 也就是说,在循环伏安法中,使用本发明的催化剂体作为工作电极,在 0-1.6V 的电势范围中连续进行 50 个循环的扫描的情况下,当将第 5 次循环中施加 1.5V 的电压时流

经所述工作电极的电流值定义为 100% 时,第 50 次循环中施加 1.5V 的电压时流经工作电极的电流值保持在 90% 或更大。换言之,第 50 次循环中施加 1.5V 时的电流值相对于第 5 次循环中施加 1.5V 时的电流值不减少 10% 或更大。

[0087] 根据该实施方案的电极(以下称为本发明的电极)是包括如上所述负载有催化剂的负载体的电极。也就是说,本发明的电极是带有上述本发明的催化剂体的电极。具体地,本发明的电极例如是包括预定的电极基料和通过电极基料负载的本发明的催化剂体的电极。

[0088] 本发明的电极可以是例如用于燃料电池的电极,并可优选是用于聚合物电解质燃料电池(PEFC)的电极。当本发明的电极是用于燃料电池的电极时,本发明的电极优选是阴极。

[0089] 也就是说,上述本发明的催化剂体可以是例如用于燃料电池的电极催化剂,并且可优选是用于 PEFC 的电极催化剂。此外,当本发明的催化剂体是用于燃料电池的电极催化剂时,本发明的催化剂体优选是阴极催化剂。

[0090] 根据该实施方案的电池(以下称为本发明的电池)是包括上述电极的电池。也就是说,本发明的电池是包括如上所述的本发明的电极作为阴极和阳极中的一个或两个的电池。

[0091] 本发明的电池可以是例如燃料电池,并且可优选是 PEFC。也就是说,本发明的电池可以是例如包括膜电极组件的 PEFC,所述膜电极组件包括本发明的电极。

[0092] 具体地,本发明的电池可以是例如包括膜电极组件的 PEFC,所述膜电极组件是与聚合物电解质膜与阴极(正极或空气电极)和阳极(负极或燃料电极)的组合,所述阴极和阳极分别形成在聚合物电解质膜的一侧和另一侧上,并且所述膜电极组件包括本发明的电极作为阴极和阳极之一或两者。在该情况中,本发明的电池优选包括本发明的电极至少作为阴极。

[0093] 如上所述,根据该实施方案,提供了用于负载催化剂的载体、负载有催化剂的负载体、电极和电池,各以高水平同时实现了催化剂载体的耐久性和催化剂载体的性能。也就是说,通过使包含含氮有机物和金属的原料碳化制备本发明的载体,其中在合适的程度上形成了包括纳米壳结构的独特的石墨状结构。

[0094] 所述独特的碳结构是,例如,如上所述在 X 射线衍射中得到包括合适比例的石墨状结构成分和无定形成分的衍射图案和 / 或如上所述在拉曼光谱检测中得到合适范围的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ ) 的碳结构。

[0095] 此外,具有独特的碳结构的本发明的载体难以被氧化和腐蚀。另外,认为在本发明的载体中形成大量负载贵金属催化剂的位点。此外,不同于常规的高度结晶碳材料,不需要进行任何高温下的热处理。这使得能量成本下降。

[0096] 此外,当本发明的载体是通过金属去除处理和热处理得到的碳化材料时,本发明的载体具有由所述处理形成的更独特的碳结构。因此,所述载体用作负载催化剂的载体,以高水平同时实现催化剂载体的耐久性和性能。

[0097] 此外,通过使本发明的载体负载贵金属催化剂如铂而得到的本发明的催化剂体在高电压下的耐久性极佳,并且有效抑制贵金属催化剂的溶解和聚集。也就是说,在本发明的催化剂体中,贵金属催化剂如铂稳定地以分散状态保持为粒径为数 nm 级别的细粒形式,贵

金属催化剂自身的劣化得到有效抑制。

[0098] 此外,基于包括纳米壳结构的石墨状结构,本发明的载体本身具有氧还原活性,因此本发明的催化剂体高水平地表现出氧还原活性。因此,即使当负载在本发明的催化剂体中的贵金属催化剂如铂的量减少时,仍提供了具有足以实际使用的活性的负载有催化剂的负载体。

[0099] 此外,在均包括本发明的催化剂体的电极和电池中,即使当施加载荷如高电势时,本发明的载体难以劣化。因此稳定保持了高性能。

[0100] 也就是说,例如当燃料电池中的铂劣化时,产生的问题是在阴极中二电子反应的比例增加而大量产生过氧化氢。相比之下,当本发明的电池用作包括本发明电极的燃料电池时,本发明电极中的本发明载体本身具有氧还原活性,因此高比例地保持四电子反应的比例。

[0101] 以下描述根据该实施方案的具体实施例。

[0102] 实施例 1

[0103] [原料的制备]

[0104] 在 70°C 下,在氮气气氛中,在蒸馏水中聚合 30.93g 的丙烯腈和 4.07g 的丙烯酸 4 小时。使用旋转蒸发器浓缩所得反应溶液,并使用真空干燥器干燥。由此得到聚丙烯腈-聚丙烯酸共聚物。

[0105] 然后,向 1.5g 的所述共聚物中加入 30g 的二甲基甲酰胺、1.5g 的 2-甲基咪唑和 1.5g 的氯化钴六水合物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),并将混合物干燥。

[0106] 此外,在大气中加热混合物,使得它的温度在 30 分钟内从室温升至 150°C。随后,在 2 小时内将温度从 150°C 升至 220°C。其后,将混合物保持在 220°C 下 3 小时,使得混合物变得不熔。由此,制备出用于碳化材料的原料。

[0107] [碳化]

[0108] 然后进行原料的碳化。也就是说,将 1.5g 的如上所述经过不熔处理的原料放在石英管中,并在聚焦炉中进行氮气吹扫 20 分钟(氮气流:0.7L/min),然后通过加热,以 50°C/min 的升温速率将它的温度从室温升至 1000°C。其后,将原料保持在 1000°C 下 1 小时。由此得到碳化材料。

[0109] 此外,将碳化材料粉碎。也就是说,将碳化材料加入行星式球磨机(由 FRITSCH JAPAN CO., LTD. 制造的 P-7)中,放入直径为 10mm 的氧化锆球,并在 650rpm 的旋转速度下进行粉碎 50 分钟。其后,取出粉碎的碳化材料,并通过孔径为 106  $\mu\text{m}$  的筛。收集通过筛的碳化材料。

[0110] [金属去除处理]

[0111] 然后进行金属去除处理(酸处理)。也就是说,向 1g 如上所述经粉碎的碳化材料中加入 100mL 的浓盐酸,并将混合物搅拌 1 小时。然后将碳化材料沉淀,并去除溶液。然后,向碳化材料中加入 100mL 通过将浓盐酸和蒸馏水以 1:1 (体积比)混合而制备的溶液,然后将混合物搅拌 1 小时。在将碳化材料沉淀并去除溶液之后,向碳化材料中加入 100mL 的蒸馏水,然后将混合物搅拌 1 小时。由此,从碳化材料中去除金属(Co)。其后,用蒸馏水洗涤碳化材料,抽吸过滤,并用真空干燥器干燥。

[0112] [热处理]

[0113] 然后进行热处理。也就是说,将如上所述经过酸处理的碳化材料放入石英管中,并在聚焦炉中进行氮气吹扫 20 分钟(氮气流速:0.7L/min),然后通过加热以 50°C/min 的升温速度将它的温度从室温升至 700°C。其后将碳化材料在 700°C 下保持 1 小时。

[0114] 然后将碳化材料粉碎。也就是说,将碳化材料加入行星式球磨机(由 FRITSCH JAPAN CO., LTD. 制造的 P-7)中,放入直径为 10mm 的氧化铝球,并在 450rpm 的旋转速度下进行粉碎 20 分钟。其后,取出粉碎的碳化材料,并通过孔径为 106 μm 的筛。得到通过筛的碳化材料作为用于负载催化剂的载体(IK(Co)1000° CAW)。

[0115] [催化剂负载过程]

[0116] 然后,使用相对于载体 10 重量%的铂(Pt)进行催化剂负载步骤。也就是说,通过将 0.265g 的氯铂酸(包含 0.1g 的铂)溶于 100g 蒸馏水中而制备含铂溶液。然后向所述含铂溶液中加入 1g 由如上所述得到的碳化材料形成的载体(IK(Co)1000° CAW),并将混合物在 100°C 下回流 3 小时。其后,用蒸馏水洗涤碳化材料,并通过抽吸过滤收集。其后进行真空干燥,然后在 650°C 下在氢气气氛中进行还原处理,得到的碳化材料为由负载铂的碳化材料形成的负载有催化剂的负载体(Pt/IK(Co)1000° CAW)。

[0117] 实施例 2

[0118] 以与以上的实施例 1 相同的方式得到用于负载催化剂的载体(IK(Mn)800° CAW)和负载有催化剂的负载体(Pt/IK(Mn)800° CAW),不同之处是在制备原料时使用 1.70g 的氯化锰(II)四水合物( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )替代氯化钴六水合物( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ),以及在 800°C 下进行碳化。

[0119] 实施例 3

[0120] 以与以上的实施例 1 相同的方式得到用于负载催化剂的载体(IK(Fe)800° CAW)和负载有催化剂的负载体(Pt/IK(Fe)800° CAW),不同之处是在制备原料时使用 1.25g 的氯化铁(III)六水合物( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )替代氯化钴六水合物( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ),以及在 800°C 下进行碳化。

[0121] 实施例 4

[0122] 以与以上的实施例 1 相同的方式通过碳化得到碳化材料作为用于负载催化剂的载体(IK(Co)1000° C(-)),不同之处是不进行金属去除处理(酸处理)和热处理。此外,通过对碳化材料进行与以上的实施例 1 相同的催化剂负载步骤而得到由负载铂的碳化材料形成的负载有催化剂的负载体(Pt/IK(Co)1000° C(-))。

[0123] 对比例 1

[0124] 将 Ketjen 炭黑(由 Lion Corporation 生产的 ECP600JD)制备为用于负载催化剂的载体(KB)。此外,通过进行与以上的实施例 1 相同的催化剂负载步骤而得到由负载铂的 ketjen 炭黑(Pt/KB)形成的负载有催化剂的负载体,不同之处是使用用于负载催化剂的载体(KB)替代碳化材料(IK(Co)1000° CAW)。

[0125] 对比例 2

[0126] 将高度石墨化的炭黑(由 SEC CARBON, LIMITED 生产的 SCB-GF)制备为用于负载催化剂的碳材料(GCB)。此外,通过进行与以上的实施例 1 相同的催化剂负载步骤而得到由负载铂的高度石墨化的炭黑(Pt/GCB)形成的负载有催化剂的负载体,不同之处是使用用于负载催化剂的载体(GCB)替代碳化材料(IK(Co)1000° CAW)。

[0127] 对比例 3

[0128] 将石墨(由TIMCAL Graphite & Carbon生产的RC-VERS)制备为用于负载催化剂的碳材料(Gr)。此外,通过进行与以上的实施例 1 相同的催化剂负载步骤而得到由负载铂的石墨(Pt/Gr)形成的负载有催化剂的负载体,不同之处是使用用于负载催化剂的载体(Gr)替代碳化材料(IK(Co)1000° CAW)。

[0129] 对比例 4

[0130] 以与实施例 1 相同的方式得到用于负载催化剂的载体(IK(-)1000° CAW)和负载有催化剂的负载体(Pt/IK(-)1000° CAW),不同之处是在原料的制备中不使用氯化钴六水合物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )。

[0131] 对比例 5

[0132] 以与实施例 1 相同的方式得到用于负载催化剂的载体(IK(-)1000° C(-))和负载有催化剂的负载体(Pt/IK(-)1000° C(-)),不同之处是在原料的制备中不使用氯化钴六水合物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),并且不进行金属去除处理(酸处理)和热处理。

[0133] 实施例 5

[0134] [X 射线衍射]

[0135] 通过粉末 X 射线衍射法分析以上的实施例 1-4 和对比例 1-5 中得到的用于负载催化剂的载体,并评价各载体的碳结构中的石墨状结构成分和无定形成分的比例。

[0136] 也就是说,用 X 射线衍射仪(Rigaku RINT2100/PC, Rigaku Corporation)进行 X 射线衍射测试。施加在 X 射线管的电压和电流分别为 50kV 和 300mA。取样间隔为  $0.01^\circ$ ,扫描速度为  $0.5^\circ/\text{min}$ ,并且测试角度范围( $2\theta$ )为  $5-40^\circ$ 。将  $\text{CuK}\alpha$  用作入射 X 射线。

[0137] 然后,将约  $26^\circ$  的衍射角  $2\theta$  处的峰分离成归因于对应碳结构的(002)平面反射的石墨状结构成分(具有生长的结构的成分)的峰和归因于无定形成分的峰(具有未生长的结构的成分),并且基于各峰面积计算各成分的比例。

[0138] 使用商购的分析软件(由 Wave Metrics 生产的 IGOR)进行峰分离。在峰分离中,为了评价结构,在  $2\theta = \text{约 } 26^\circ$  处的主峰分离为两个成分,即归因于石墨状结构成分的尖峰( $2\theta = 26.4^\circ$ )和归因于无定形成分的宽峰。对于峰分离的方法,采用以下方法:通过将洛伦兹基础波形重叠而模拟相互重叠的峰,并通过碳的极化因子和原子散射因子校正而得到衍生图样;优化各衍射图样的峰强度、峰宽和峰位置;并在各峰是高斯峰的假设下进行曲线拟合。

[0139] 图 1 显示了以上的实施例 1 中得到的用于负载催化剂的载体(IK(Co)1000° CAW)在约  $26^\circ$  的衍射角  $2\theta$  处的主峰的峰分离结果。如图 1 所示,峰分离得到两个峰,即归因于石墨状结构成分的峰和归因于无定形成分的峰。

[0140] [拉曼光谱]

[0141] 通过拉曼光谱分析以上的实施例 1-4 和对比例 1-5 中得到的用于负载催化剂的载体,并评价各碳材料中的结构无序性和缺陷。也就是说,对具有约  $1360\text{cm}^{-1}$  的拉曼位移的峰(D 带)的强度与具有约  $1580\text{cm}^{-1}$  的拉曼位移的峰(G 带)的强度的比值进行评价。通过在曝光:5 秒 × 积分:5 次的条件下,在 532nm 的激发波长下使用 HORIBA 显微激光拉曼光谱仪(LabRAM, HORIBA Jobin Yvon)进行检测而得到拉曼光谱。

[0142] 较小的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )表明较少的结构无序和缺陷。应注意的是,通常随

着碳材料中的结构无序性和缺陷变小以及石墨化程度变大,由负载催化剂如铂的碳材料形成的负载有催化剂的负载体的耐久性(耐腐蚀性)变高。

[0143] [负载的催化剂的量]

[0144] 对以上的实施例 1-4 和对比例 1-5 中得到的负载有催化剂的负载体评价它所负载的催化剂的量。也就是说,如上所述,相对于 1g 的载体,使用 0.1g 的铂 (Pt) 进行催化剂负载过程,并且将由载体实际负载的铂的量(重量%)定义为负载的催化剂的量。具体地,在坩埚中放置 10mg 负载有催化剂的负载体,并在 700℃ 下,在空气中使用马弗炉灰化 3 小时。然后向其中加入 4mL 的王水,并加热混合物以溶解铂。用蒸馏水稀释所得产物,然后通过电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱分析对铂进行定量。

[0145] [耐久性测试]

[0146] 对以上的实施例 1-4 和对比例 1-5 中得到的负载有催化剂的负载体评价它在反复施加电压的条件下的耐久性。首先制备包含负载有催化剂的负载体的催化剂浆料。具体地,向 5mg 负载有催化剂的负载体中加入 50  $\mu$ L 的 5 重量%的 Nafion (注册商标) 溶液(由 Aldrich 生产)、150  $\mu$ L 的乙醇和 150  $\mu$ L 的蒸馏水,再加入玻璃珠,并将混合物超声处理 10 分钟。由此得到均匀的催化剂浆料。

[0147] 然后,用移液管吸取 4  $\mu$ L 的催化剂浆料,并涂覆在旋转式环盘电极装置 (RRDE-1SC-5, 由 Nikko Keisoku Y. K. 制造) 的盘电极(直径:6mm) 上,然后进行干燥。由此得到工作电极。将室温下用氮气饱和的 0.5M 硫酸水溶液用作电解质溶液。此外,将银-氯化银电极 (Ag/AgCl/饱和 KCl) 用作参比电极。然后,将旋转电极浸入电解质溶液中。在使用负载有催化剂的负载体作为工作电极的循环伏安法中,以 0.5mV/sec 的扫描速度,在 0-1.6V 的电势范围中连续进行 50 个循环的扫描,并测量流经工作电极的电流值。

[0148] 然后,将第 50 次循环中测得的施加 1.5V 电压时的电流值与第 5 次循环中测得的施加 1.5V 电压时的电流值之比确定为耐久比(%)。较低的耐久比表示负载有催化剂的负载体在耐久性上较差,并且易于被腐蚀。

[0149] [评价结果]

[0150] 图 2 显示了在实施例 1-4 和对比例 1-5 中得到的用于负载催化剂的载体和负载有催化剂的负载体的上述评价结果。也就是说,图 2 显示了各实施例和对比例中使用的用于负载催化剂的载体的种类、通过对用于负载催化剂的载体进行 X 射线衍射 (XRD) 而得到的石墨状结构成分比例 (%) 和无定形成分比例 (%)、通过对用于负载催化剂的载体进行拉曼光谱检测而得到的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ )、通过使用用于负载催化剂的载体负载催化剂 (Pt) 而得到的负载有催化剂的负载体的耐久比 (%) 和在负载有催化剂的负载体中负载的催化剂 (Pt) 的量(重量%)。

[0151] 如图 2 所示,在根据实施例 1-4 的各载体中,通过 XRD 得到的石墨状结构成分的比例为 30-40%,无定形成分的比例为 60-70%,以及通过拉曼光谱得到的强度比 D/G ( $I_{1360}/I_{1580}$ ) 为 0.6-0.75。

[0152] 另一方面,在根据对比例 4 和 5 通过使不含金属的原料碳化而得到的各载体中,石墨状结构成分的比例低于 30%,无定形成分的比例大于 70%,以及强度比 D/G 大于 0.8。

[0153] 此外,在根据对比例 2 和 3 由具有增大的石墨化程度的炭黑或由石墨形成的各载体中,石墨状结构成分的比例大于 50%,无定形成分的比例低于 50%,以及强度比 D/G 低于

0.2。此外,在根据对比例 1 由 ketjen 炭黑形成的载体中,石墨状结构成分的比例为 1%,无定形成分比例为 99%,以及强度比 D/G 为 1.27。

[0154] 这些结果表明根据实施例 1-4 的各载体与根据对比例 1、4 和 5 的各载体相比,具有更高的结晶度(石墨化程度),并且与根据对比例 2 和 3 的各载体相比,具有更低的结晶度。

[0155] 此外,如图 2 所示,根据实施例 1-4 的负载有催化剂的各负载体的耐久比,与根据对比例 1-5 的负载有催化剂的各负载体相比更高。也就是说,在使用根据实施例 1-4 的负载有催化剂的各负载体的循环伏安法中,即使当重复 50 次施加电压的循环时,电流值仍保持在 90% 或更大。特别地,使用经过金属去除处理(酸处理)和热处理的载体的根据实施例 1-3 的负载有催化剂的负载体的电流值均保持在 95% 或更大。

[0156] 另一方面,在使用根据对比例 1-5 的负载有催化剂的各负载体的情况中,在进行 50 次施加电压的循环之后,电流值降低至低于 90%。特别地,在根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体中,电流值降低至 45%。

[0157] 此外,在根据实施例 1-4 的负载有催化剂的负载体中负载的催化剂的量高达 5.9-8.4 重量%(对于 100 重量%的载体,所负载的催化剂的量为 5.9-8.4 重量%)。另一方面,根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体中负载的催化剂的量为 6.3 重量%,而根据对比例 2-5 的负载有催化剂的各负载体中负载的催化剂量低至 4.0 重量%或更低。

[0158] 上述结果证实了根据实施例 1-4 的负载有催化剂的各负载体同时实现了施加电压条件下的高耐久性和催化剂载体的高性能,因此是高效的。

[0159] 根据实施例 1-4 的负载有催化剂的各负载体被认为同时实现了催化剂载体的耐久性和性能,因为根据实施例 1-4 的各载体的碳结构包括合适平衡的石墨状结构和无定形结构,并且石墨状结构包括纳米壳结构。

[0160] 也就是说,如对比例 1-5 的结果所示,通常随着碳材料中的石墨结构或石墨状结构比例变高(石墨化程度变高),耐久性变高,但催化剂变得更难以负载(对比例 2 和 3)。相比之下,随着碳材料中的无定形成分比例变高,催化剂变得较易负载,但耐久性变低(对比例 1)。

[0161] 此外,在使用通过使不含金属的原料碳化而得到的载体的对比例 4 和 5 中,其各自通过与以上相同的制备方法制备,石墨状结构(特别是包括纳米壳结构的石墨状结构)的生长不充分,因此所负载的催化剂的耐久性和量也不充分。

[0162] 另一方面,在使用根据实施例 1-4 的各载体的负载有催化剂的负载体中,被认为同时实现了催化剂载体的高耐久性和高性能,因为包括纳米壳结构的石墨状结构的生长充分,并且在各载体中还包括了合适的比例的无定形结构。

[0163] 此外,使用经过金属去除处理(酸处理)和热处理的载体的根据实施例 1-3 的负载有催化剂的各负载体在催化剂载体的耐久性和性能上特别优良。也就是说,根据实施例 1-3 的负载有催化剂的各负载体与使用未经过金属去除处理(酸处理)和热处理的载体的根据实施例 4 的负载有催化剂的负载体相比,具有额外高的耐久比。

[0164] 此外,在根据实施例 1-3 的负载有催化剂的各负载体中,所负载的催化剂的量甚至比其中无定形成分比例非常高为 99% 的对比例 1 的负载有催化剂的负载体更大。也就是说,尽管无定形成分的比例低于根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体,但是根据实施例

1-3 的负载有催化剂的各负载体在催化剂载体的性能上极佳。

[0165] 催化剂载体的这种高性能可能是归因于除了在根据实施例 1-3 中的各载体中,通过金属去除处理(酸处理)导致负载催化剂的位点数量增多之外,还有通过额外的热处理所新形成的独特的碳结构。

[0166] 实施例 6

[0167] 对通过负载有催化剂的负载体所负载的铂颗粒的稳定性进行评价。也就是说,在预设的条件下将负载有催化剂的负载体进行煅烧,并用透射电子显微镜(TEM)评价煅烧之后的负载有催化剂的负载体中的铂颗粒的聚集。

[0168] 具体地,将实施例 1 中得到的负载有催化剂的负载体和对比例 1 中得到的负载有催化剂的负载体分别放在石英管中,并在聚焦炉中进行氮气吹扫 20 分钟(氮气流速:0.7L/min),然后通过加热将它们的温度以 50°C/min 的升温速率从室温升至 700°C。其后,将这些负载有催化剂的负载体各保持在 700°C 下 1 小时。然后,使用 TEM 观察煅烧之后的负载有催化剂的各负载体。应注意的是,在煅烧之前也用 TEM 观察根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体。

[0169] 图 3(A)-(D) 显示了 TEM 的观察结果。图 3(A) 和 (B) 显示了煅烧之前的根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的 TEM 图像。图 3(C) 显示了煅烧之后的根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的 TEM 图像,以及图 3(D) 显示了煅烧之后的根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体的 TEM 图像。

[0170] 如图 3(A) 和 (B) 所示,在煅烧之前的根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体中,粒径为约 5-10nm 的铂(Pt)颗粒以高密度、呈分散状态负载。此外,还观察到纳米壳结构即石墨结构状的湍层结构的生长,其以洋葱状的层状体形式生长。

[0171] 此外,如图 3(C) 所示,在根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体中,即使在煅烧后铂的粒径仍保持在 10nm 或更小,表明没有出现例如铂聚集的问题。

[0172] 另一方面,如图 3(D) 所示,在根据对比例 1 的在 ketjen 炭黑上负载铂的负载有催化剂的负载体中,在煅烧之后观察到铂的聚集。铂的聚集不是优选的,因为它导致例如表达催化活性必需的表面积下降的问题。

[0173] 据估算,在 700°C 下煅烧 1 小时的过程中向铂施加的载荷大于燃料电池的阴极中因电位波动造成的载荷。因此认为根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体即使当实际用作燃料电池的阴极催化剂时也难以造成如铂聚集的问题。

[0174] 实施例 7

[0175] 对负载有催化剂的负载体的氧还原活性进行评价。也就是说,首先制备包括上述实施例 1 中得到的负载有催化剂的负载体或对比例 1 中得到的负载有催化剂的负载体的催化剂浆料。具体地,向 5mg 负载有催化剂的负载体中加入 50  $\mu$ L 的 5 重量%的 Nafion(注册商标)溶液(由 Aldrich 生产)、150  $\mu$ L 的乙醇、150  $\mu$ L 的蒸馏水和玻璃珠,并将混合物超声处理 10 分钟。由此得到催化剂浆料。

[0176] 然后,对氧还原活性进行评价。也就是说,用移液管吸取 4  $\mu$ L 的上述催化剂浆料,并涂覆在旋转式环盘电极装置(RRDE-1SC-5,由 Nikko Keisoku Y. K. 制造)的盘电极(直径:6mm)上,然后进行干燥。由此得到工作电极。此外,将铂电极用作反电极,并将银-氯化银电极(Ag/AgCl/饱和 KCl)用作参比电极。在常温下其中溶解有氧气的 0.5M 的硫酸水溶液



用作电解质溶液。

[0177] 然后,将电极浸入电解质溶液中,并在 1500rpm 的转速下旋转,并记录在以 0.5mV/sec 的扫描速度下电位扫描中的电流密度随电位的变化关系。从所得的极化曲线中,记录  $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的还原电流下的电压,作为氧还原初始电位( $E_{\text{O}_2}$ )。

[0178] 图 4 显示了氧还原活性的评价结果。如图 4 所示,根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的氧还原初始电位为 0.942V,高于根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体的氧还原初始电位即 0.919V。也就是说,发现根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体具有高的氧还原活性能力。

[0179] 这可能归因于以下原因:根据实施例 1 的构成负载有催化剂的负载体的载体具有包括容易负载铂的纳米壳结构的碳结构,因此与根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体相比负载更大量的铂,此外,根据实施例 1 的载体本身基于纳米碳结构而具有氧还原活性。应注意的是,在根据对比例 2 和 3 的负载有催化剂的各负载体中也尝试类似地评价氧还原活性,但没有检测出氧还原初始电位。

[0180] 实施例 8

[0181] 对本身未负载铂的载体的耐久性进行评价。也就是说,对上述根据实施例 1 的用于负载催化剂的载体(IK(Co)1000° CAW)和根据对比例 1 的用于负载催化剂的载体(KB),在与以上的实施例 5 中的耐久性测试相同的方式重复施加电压的条件下评价其耐久性。

[0182] 然后,在将第 5 次循环中测得的施加 1.5V 的电压时的电流值定义为“1”的情况下,将第 50 次循环中测得的施加 1.5V 的电压时的电流值确定为相对电流值。

[0183] 图 5 显示了对各载体所测得的相对电流值的时间依赖性变化。在图 5 中,由实线表示使用根据实施例 1 的载体得到的结果,由虚线表示使用根据对比例 1 的载体得到的结果。

[0184] 如图 5 所示,在使用根据实施例 1 的载体的情况中,第 50 次循环中的相对电流值保持在约 0.7。另一方面,在使用根据对比例 1 的载体的情况中,第 50 次循环中的相对电流值降低至约 0.3。

[0185] 如上所述,根据实施例 1 的载体具有包括约 30% 的包括纳米壳结构的石墨状结构的碳结构(见图 2),因此具有高耐久性。可能由于此原因,即使在高电位条件下也很难出现由于氧化反应导致的腐蚀。另一方面,根据对比例 1 的载体的耐久性低,通过反复施加电压很快劣化,可能是由于仅包含 1% 的石墨状结构成分。

[0186] 实施例 9

[0187] 对负载铂的负载有催化剂的负载体评价它在更严苛条件下的长期耐久性。也就是说,对上述根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体(Pt/IK(Co)1000° CAW)和根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体(Pt/KB)分别评价更多次反复只施加高电压的条件下的耐久性。

[0188] 具体地,首先通过与以上的实施例 7 相同的方法测得氧还原初始电位( $E_{\text{O}_2}$ )。然后,在用氮气饱和的 0.5M 硫酸水溶液中,在 200mV/sec 的扫描速度下在 0.9-1.3V 的电势范围中连续进行 5000 个循环的扫描。此外,通过与以上的实施例 7 中相同的方法再次测量氧还原初始电位( $E_{\text{O}_2}$ )。

[0189] 图 6 显示了对于负载有催化剂的各负载体所测得的氧还原初始电位(V)的时间依赖性变化。在图 6 中,由实线表示使用根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体得到的结果,

由虚线表示使用根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体得到的结果。

[0190] 如图 6 所示,在使用根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的情况中,由于循环次数增多导致的氧还原初始电位的下降比使用根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体情况中的更慢。也就是说,与根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体相比,发现根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的催化活性几乎没有下降。此外,与使用根据对比例 1 的负载有催化剂的负载体的情况相比,使用根据实施例 1 的负载有催化剂的负载体的情况中氧还原电位更高。

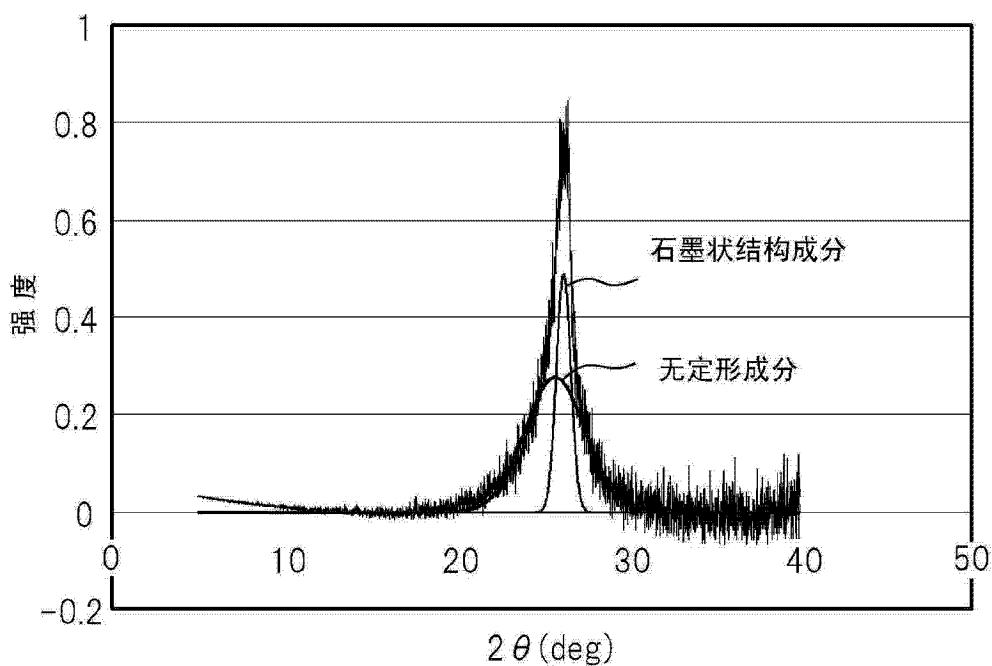


图 1

	载体	XRD		拉曼光谱	负载有催化剂的负载体的耐久比 (%)	负载的催化剂的量 (重量%)
		石墨状结构 (%)	无定形 (%)	强度比 ( $I_{1360}/I_{1580}$ )		
实施例 1	IK(Co)1000°CAW	30	70	0.65	99	8.4
实施例 2	IK(Mn)800°CAW	39	61	0.71	98	7.3
实施例 3	IK(Fe)800°CAW	34	66	0.63	96	6.7
实施例 4	IK(Co)1000°C (-)	31	69	0.65	94	5.9
对比例 1	KB	1	99	1.27	45	6.3
对比例 2	GCB	51	49	0.19	84	1.5
对比例 3	Gr	64	36	0.13	89	0.8
对比例 4	IK(-)1000°CAW	26	74	0.85	65	4.0
对比例 5	IK(-)1000°C (-)	27	73	0.84	64	3.7

图 2

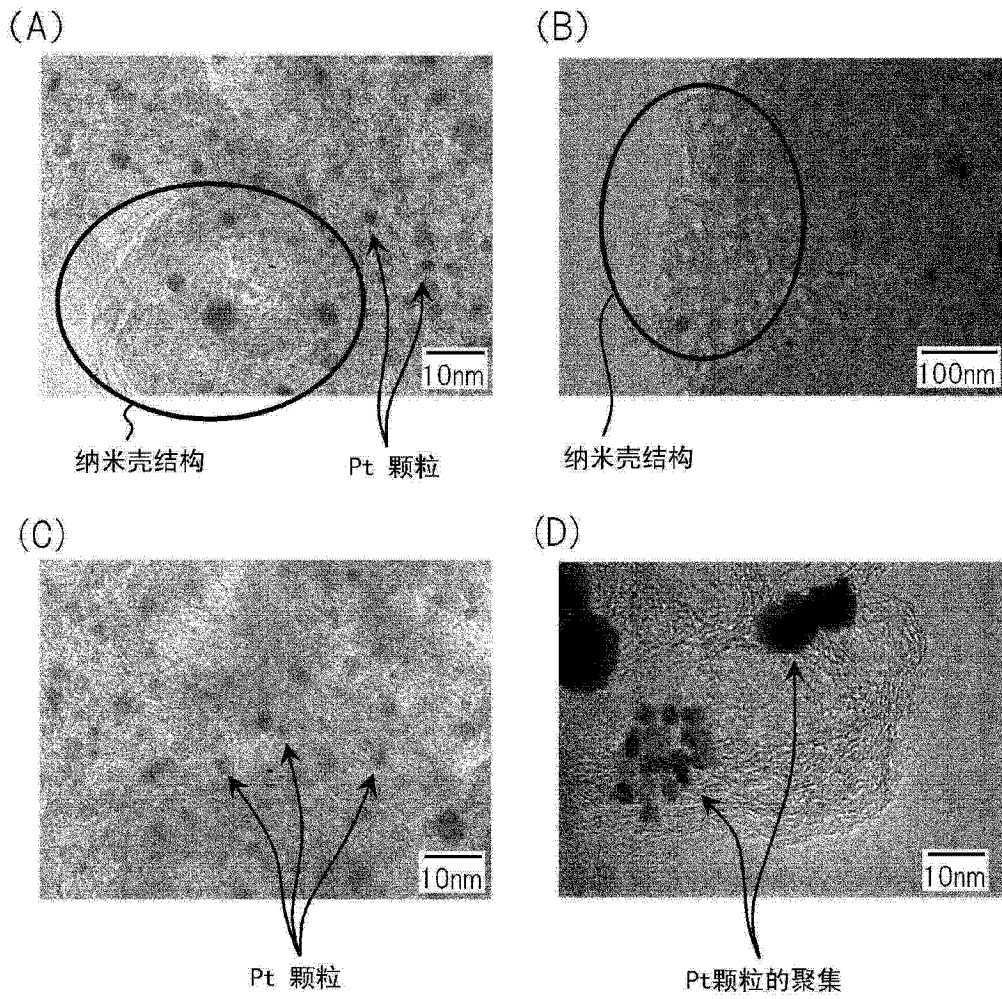


图 3

	负载有催化剂的负载体	氧还原初始电位(V)
实施例 1	Pt/IK(Co)1000°CAW	0.942
对比例 1	Pt/KB	0.919

图 4

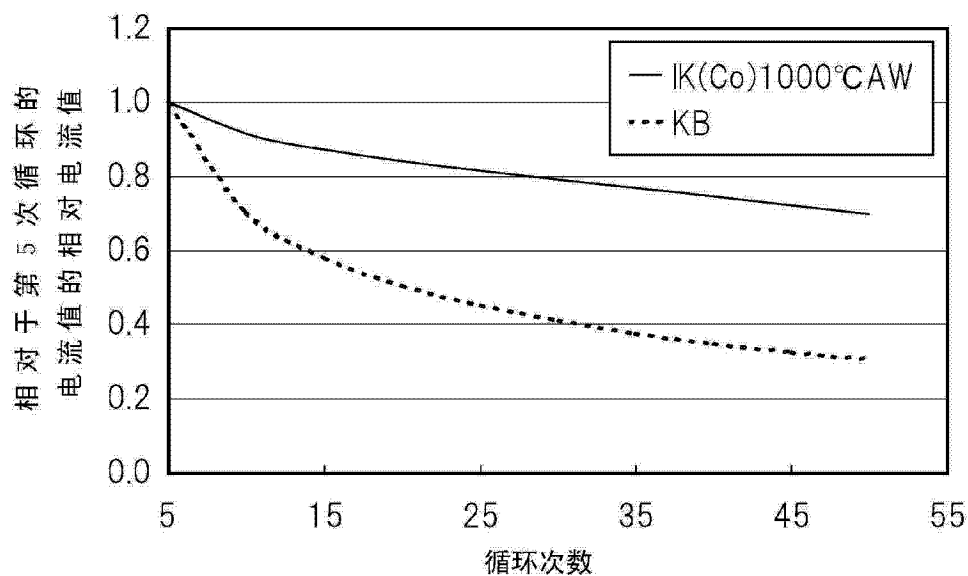


图 5

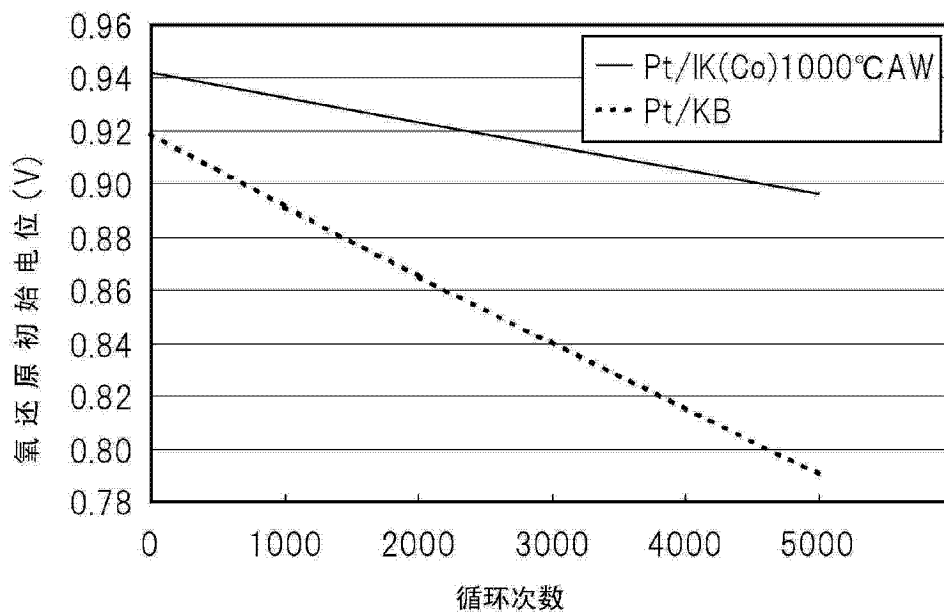


图 6