

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5071997号

(P5071997)

(45) 発行日 平成24年11月14日 (2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日 (2012.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/96 (2006.01)

H O 1 M 4/96 B

H O 1 M 4/88 (2006.01)

H O 1 M 4/88 K

H O 1 M 4/90 (2006.01)

H O 1 M 4/90 M

H O 1 M 4/92 (2006.01)

H O 1 M 4/92

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-17586 (P2005-17586)
 (22) 出願日 平成17年1月26日 (2005.1.26)
 (65) 公開番号 特開2005-243619 (P2005-243619A)
 (43) 公開日 平成17年9月8日 (2005.9.8)
 審査請求日 平成19年10月5日 (2007.10.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-18879 (P2004-18879)
 (32) 優先日 平成16年1月27日 (2004.1.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100081086
 弁理士 大冢 邦久
 (74) 代理人 100121050
 弁理士 林 篤史
 (72) 発明者 太田 健一郎
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5
 横浜国立大学内
 (72) 発明者 石原 顕光
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5
 横浜国立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担持体及びそれを用いた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉砕処理により生じた破断面を有し、BET比表面積が $4 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1 \sim 200$ 、平均外径が $2 \sim 500 \text{ nm}$ の気相法炭素繊維に、酸化還元反応を促進する触媒金属が担持されていることを特徴とする触媒担持体。

【請求項 2】

酸化還元反応を促進する触媒金属が、平均粒子径 15 nm 以下の触媒金属である請求項 1 に記載の触媒担持体。

【請求項 3】

気相法炭素繊維が、分岐状気相法炭素繊維を含む炭素繊維である請求項 1 または 2 に記載の触媒担持体。

【請求項 4】

触媒金属が、白金、第 4 周期および第 5 周期遷移金属からなる群から選ばれた少なくとも 1 種またはその合金である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の触媒担持体。

【請求項 5】

気相法炭素繊維を BET 比表面積が $4 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1 \sim 200$ となるように粉砕した後、酸化還元反応を促進する触媒金属を担持させることを特徴とする触媒担持体の製造方法。

【請求項 6】

触媒金属の担持が、液相還元法で行われる請求項 5 に記載の触媒担持体の製造方法。

10

20

【請求項 7】

気相法炭素繊維を粉碎した後に、不活性ガス雰囲気下で温度 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 で熱処理を行う請求項 5 または 6 に記載の触媒担持体の製造方法。

【請求項 8】

気相法炭素繊維を粉碎する前に、不活性ガス雰囲気下で温度 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 で熱処理を行う請求項 5 または 6 に記載の触媒担持体の製造方法。

【請求項 9】

粉碎が、衝撃力を利用した乾式粉碎により行われる請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の触媒担持体の製造方法。

【請求項 10】

粉碎が、回転式粉碎機を使用する乾式粉碎により行われる請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の触媒担持体の製造方法。

【請求項 11】

粉碎が、酸素濃度 5 体積 % 以上存在する雰囲気下で行われる請求項 9 または 10 に記載の触媒担持体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 5 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法で得られた触媒担持体。

【請求項 13】

導電性基材に、請求項 1 ~ 4 及び 12 のいずれかに記載の触媒担持体を含む触媒層が形成されている電極材。

【請求項 14】

電解質膜の両面に触媒層とガス拡散層とからなる電極を具備した燃料電池用接合体であって、触媒層が請求項 13 に記載の電極材を含むことを特徴とする燃料電池用接合体。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の燃料電池用接合体をセパレータで挟持してなる燃料電池セル。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の燃料電池セルを 2 つ以上積層させてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒担持体に関する。さらに詳しくは、燃料電池の電極触媒として使用することのできる、触媒金属が炭素繊維に担持されてなる触媒担持体、その製造方法及びその触媒担持体を用いた燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池と比較してコンパクトで、室温で稼働し高電流密度が得られることから、電池自動車用、ポータブル用電源として注目されている。またこの分野において構成部材、システム構成等に関する数多くの提案がされている。従来の固体高分子型燃料電池のスタック構造は、例えばセパレータ / 電極 (酸素極) / 電解質膜 / 電極 (水素極) / セパレータのサンドイッチ構造となっている。この燃料電池用電極の要求特性としては、電極の一酸化炭素による被毒防止と触媒金属量単位当たりの活性を高めることである。従来から被毒防止と活性向上を目的として、触媒として使用される金属または合金の試みがなされており (特許文献 1)、触媒の粒子径は数 nm のものが良いとされている。

【0003】

一方、担体に使用されるカーボンについては、通常のカーボンブラックのような粒子状のものが使用されているが (特許文献 2 ~ 4)、カーボン粒子同士の接触が点接触であるため抵抗が大きく、またガス透過性が不十分であるという問題があった。これらの問題を解決するために担体に使用されるカーボンを粒子状のものから繊維状のものに代えることが有効と考えられてきている (特許文献 5 ~ 7)。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

カーボン繊維としては、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、PAN系炭素繊維が知られている。しかし、これまでに発表されたいずれの報告においても微細な触媒粒子を均一に高密度に担持した炭素繊維からなる電極を作製する技術は開示されていない。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開2001-85020号公報

【特許文献2】特開平8-117598号公報

【特許文献3】特開2003-201417号公報

【特許文献4】特開2001-357857号公報

【特許文献5】特開平7-262997号公報

【特許文献6】特開2003-317742号公報

【特許文献7】特開2003-200052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、触媒金属量単位当たりの活性を高め、反応抵抗を低減させ、出力密度を向上することが可能な、触媒担体等として適する気相炭素繊維、それに金属触媒を担持させた触媒担持体、それらの製造方法、及び燃料電池用の用途を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は以下に示す触媒担持体、その製造方法及びその用途である。

〔1〕BET比表面積が $4 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1 \sim 200$ となるように粉碎処理をした平均外径 $2 \sim 500 \text{ nm}$ の気相法炭素繊維に、酸化還元反応を促進する触媒金属が担持されていることを特徴とする触媒担持体。

〔2〕粉碎前の平均繊維長に対する粉碎後の平均繊維長の比が 0.8 以下である前記1に記載の触媒担持体。

〔3〕粉碎前の比表面積に対する粉碎後の比表面積の比が 1.1 以上である前記1または2に記載の触媒担持体。

〔4〕気相法炭素繊維が、分岐状気相法炭素繊維を含む炭素繊維である前記1～3のいずれかに記載の触媒担持体。

〔5〕触媒金属が、白金、第4周期および第5周期遷移金属からなる群から選ばれた少なくとも1種またはその合金である前記1～4のいずれかに記載の触媒担持体。

〔6〕炭化水素を熱分解して得られた平均外径 $2 \sim 500 \text{ nm}$ の気相法炭素繊維、またはこの気相法炭素繊維を不活性ガス雰囲気下で温度 $600 \sim 1300$ で熱処理した気相法炭素繊維をBET比表面積が $4 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1 \sim 200$ となるように粉碎した後、酸化還元反応を促進する触媒金属を担持させることを特徴とする触媒担持体の製造方法。

〔7〕触媒金属の担持が、液相還元法で行われる前記6に記載の触媒担持体の製造方法。

〔8〕気相法炭素繊維を粉碎した後に、不活性ガス雰囲気下で温度 $2000 \sim 3000$ で熱処理を行う前記6または7に記載の触媒担持体の製造方法。

〔9〕気相法炭素繊維を粉碎する前に、不活性ガス雰囲気下で温度 $2000 \sim 3000$ で熱処理を行う前記6または7に記載の触媒担持体の製造方法。

〔10〕粉碎が、衝撃力を利用した乾式粉碎により行われる前記6～9のいずれかに記載の触媒担持体の製造方法。

〔11〕粉碎が、酸素濃度5体積%以上存在する雰囲気下で行われる前記10に記載の触媒担持体の製造方法。

〔12〕前記6～11のいずれかに記載の製造方法で得られた触媒担持体。

〔13〕導電性基材に、前記1～5及び12のいずれかに記載の触媒担持体を含む触媒層が形成されている電極材。

〔14〕電解質膜の両面に触媒層とガス拡散層とからなる電極を具備した燃料電池用接合

10

20

30

40

50

体であって、触媒層が前記 1 3 に記載の電極材を含むことを特徴とする燃料電池用接合体。

[1 5] 前記 1 4 に記載の燃料電池用接合体をセパレータで挟持してなる燃料電池セル。

[1 6] 前記 1 5 に記載の燃料電池セルを 2 つ以上積層させてなる燃料電池。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は以下に示す気相法炭素繊維にも関する。

[1 7] 触媒金属を担持することができる物理的サイトを繊維表面に有することを特徴とする気相法炭素繊維。

[1 8] 物理的サイトが、化学的作用及び／または物理的作用により生じた欠陥である前記 1 7 に記載の気相法炭素繊維。

[1 9] 物理的作用が、衝撃及び／または剪断力による作用である前記 1 8 に記載の気相法炭素繊維。

【 0 0 0 9 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の触媒担持体の担体として使用される気相法炭素繊維は、平均外径が 2 ~ 5 0 0 nm であり、かつ B E T 比表面積が 4 ~ 5 0 0 m² / g、アスペクト比が 1 ~ 2 0 0 となるように粉碎処理されたものである。好ましい平均外径は 1 5 ~ 2 0 0 nm であり、好ましい B E T 比表面積は 1 0 ~ 2 0 0 m² / g、好ましいアスペクト比は 2 ~ 1 5 0 である。また、平均繊維長としては 2 ~ 1 0 0 μm が好ましい。この範囲に粉碎処理された気相法炭素繊維を担体として用いることにより、触媒金属を担持させる場合に粒径が小さく比表面積の大きな状態で担持させることが可能となり、その結果触媒活性を向上させることができる。

【 0 0 1 0 】

粉碎は、粉碎処理前の平均繊維長を 1 としたときの粉碎処理後の平均繊維長が 0 . 8 以下となるように処理されていることが好ましい。また、粉碎処理前の B E T 比表面積を 1 としたときの粉碎処理後の B E T 比表面積が 1 . 1 以上、さらには 1 . 4 以上となるように処理されていることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明で用いる気相法炭素繊維は、分岐状の炭素繊維を含んでいることが好ましく、これにより炭素繊維の導電パスが形成され、担持体としての導電性が向上する。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いる気相法炭素繊維は、気相法で製造された微細炭素繊維を粉碎処理してなるものである。粉碎処理を行うことにより、繊維端部に破断面を有するグラフェンシートの不連続面と、少なくとも 1 枚のグラフェンシートの端部が近接するグラフェンシートの端部と結合してなる連続面とを有し、中心軸に中空構造を持つ多層構造の微細炭素繊維とすることができ、これにより炭素繊維の電気抵抗が低下し、担持体としての導電性が向上する。

【 0 0 1 3 】

この微細炭素繊維の特徴を図 1 ~ 1 0 を参照しつつ説明する。これらの図では、グラフェンシート（黒鉛または黒鉛に近い結晶の層）を模式的に実線で示している。

【 0 0 1 4 】

微細炭素繊維は、図 1 または図 2 の模式縦断面図に示すように、繊維端部に切断面を有するグラフェンシートの不連続面（ 1 ）あるいはグラフェンシートの連続面を有する閉じた面（ 2 ）と中空構造（ 3 ）とを持っている。

これに対して、本発明で使用する微細炭素繊維として好ましい形態は、図 3 または図 4 の模式断面図に示すように、繊維端部に破断面を有するグラフェンシートの不連続面（ 1 ）と、少なくとも 1 枚のグラフェンシートの端部が近接するグラフェンシートの端部と結合している連続面（ 2 ）とを有する気相法で製造された中空構造（ 3 ）をもつものである。破断面は粉碎などによって生成した平面を示す。グラフェンシートの連続性は破断面において断たれ、基底面内の欠損部のエッジ炭素原子、結晶子の境界部のエッジ炭素原子な

10

20

30

40

50

どが現れている。破断面は炭素繊維の中心軸に対して、例えばほぼ直角となっている端面であり、低アスペクト比（１～２００）の繊維においても気相法炭素繊維の中空構造、多層構造（年輪構造）が維持されている。

【００１５】

図３の炭素繊維は、２箇所のグラフェンシートの連続面を有する閉じた面（２）を有し、一方の部分（ａ）では、２枚の隣り合ったグラフェンシートが端部で結合している。もう一方の部分（ｂ）では、４枚の隣り合ったグラフェンシートが最外部のグラフェンシート同士の端部で結合し、内部のグラフェンシート同士の端部で結合している。グラフェンシートの不連続面（１）は、部分（ａ）に隣接した中空部（３）側にある。

【００１６】

図４の炭素繊維は、グラフェンシート４層（４、６、８、１０）からなる炭素繊維であり、外側２層のグラフェンシート（４、６）は、それらの端部が全周に渡って結合した連続面（２（ａ））を形成しており、内側２層のグラフェンシート（８、１０）では、それらの端部が結合した連続面を有する閉じた部分（２（ｂ））とそれらの端部が不連続面を有する部分（１（ａ））とが併存している。

【００１７】

図５は、図４の構造を有する炭素繊維を端部方向から見た模式側面図である。白色部分は連続面（２（ａ）、２（ｂ））であり、黒色部分は不連続面（１（ａ））であり、中心部は中空部分であり、灰色部分はグラフェンシート（６）と（８）のシート層間を示している。微細炭素繊維の一端に存在するグラフェンシートの連続面は円周方向に対しても連続的であるが、粉碎による欠陥、熱処理温度、炭素以外の不純物成分などの影響により円周方向においても不連続が生ずると考えられる。

【００１８】

図６～８はいずれもグラフェンシート８層からなる炭素繊維である。

図６では、外側２層のグラフェンシート（１２、１４）が、それらの端部が全周に渡って結合した連続面を形成し、他の６層のグラフェンシートはいずれも不連続面を形成している。

図７では、最外層のグラフェンシート（１６）と最外層から４層目のグラフェンシート（２２）、及び最外層から２層目及び３層目の隣り合ったグラフェンシート（１８、２０）が、それぞれ端部で全周に渡って結合した連続面を形成し、他の４層のグラフェンシートはいずれも不連続面を形成している。

【００１９】

図８では、最外層のグラフェンシート（２４）と最外層から６層目のグラフェンシート（３４）、最外層から２層目及び５層目のグラフェンシート（２６、３２）、及び最外層から３層目及び４層目の隣り合ったグラフェンシート（２８、３０）が、それぞれ端部で全周に渡って結合した連続面を形成し、他の２層のグラフェンシートはいずれも不連続面を形成している。

【００２０】

図９及び図１０は、それぞれ微細炭素繊維の全体像である。図９は、繊維の一端は従来と同じ連続面のみを形成し、他端が連続面及び不連続面の両方を有する形態となっている。図１０は、繊維の両端が連続面及び不連続面の両方を有する形態となっている。

【００２１】

破断面と同一面内に存在する連続面とは、熱ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）により積層したグラフェンシートに欠陥が発生し、その規則性が失われ隣接するグラフェンシートと結合したもの、あるいは２０００以上の高温処理により破断したグラフェンシートの端が他のグラフェンシートの端と再結合しているものを示す。湾曲している箇所のグラフェンシートは１枚以上である。しかし、積層枚数が少ない場合、すなわち湾曲したグラフェンシートの曲率半径が小さい場合、湾曲部の表面エネルギーが大きいいため安定的に存在しにくくなる。したがって、湾曲している箇所のグラフェンシートの積層枚数は好ましくは３枚以上、さらに好ましくは５枚以上、特に好ましくは５～１０枚である。

【 0 0 2 2 】

本発明で用いる気相法炭素繊維は、気相法で製造された気相法炭素繊維、好ましくは分岐状炭素繊維（特開 2 0 0 2 - 2 6 6 1 7 0 号公報などに開示している方法で製造）を含む炭素繊維を粉砕することにより製造することができる。

【 0 0 2 3 】

この製造に用いる気相法炭素繊維は、一般に、触媒とする有機遷移金属化合物を用いて有機化合物を熱分解することにより得ることができる。炭素繊維の原料となる有機化合物は、トルエン、ベンゼン、ナフタレン、エチレン、アセチレン、エタン、天然ガス、一酸化炭素等のガス及びそれらの混合物も可能である。中でもトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素が好ましい。有機遷移金属化合物は、触媒となる遷移金属、具体的には周期律表第 4 ~ 1 0 族の金属を含む有機化合物である。中でもフェロセン、ニッケロセン等の化合物が好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

炭素繊維は、X 線回折法による炭素六角網平面（0 0 2）の面間隔（ d_{002} ）が 0.345 nm 以上、ラマン散乱スペクトルの 1341 ~ 1349 cm^{-1} のバンドのピーク高さ（ I_d ）と 1570 ~ 1578 cm^{-1} のバンドのピーク高さ（ I_g ）の比（ I_d / I_g ）が 1 以上である炭素繊維が好ましい。 I_d は炭素構造の乱れの増加と対応しているブロードなバンド領域であり、 I_g は完全なグラファイト構造と関連づけられる比較的シャープなバンド領域である。

【 0 0 2 5 】

粉砕の原料としては、熱分解により得られる炭素繊維の表面に付着したタールなどの有機物を除くために 600 ~ 1300 で熱処理することができる。

20

【 0 0 2 6 】

粉砕方法としては、回転式粉砕機、高速回転ミル、ボールミル、媒体攪拌ミル、ジェット粉砕機などを利用することができる。好ましくは衝撃力を利用した繊維を押し砕く方法による円振動ミル、施動振動ミル、遠心ミルなどの振動ボールミルがよい。粉砕メディアとしては、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素などのセラミックスボールまたはステンレスなどの金属ボールを使用することができる。好ましくは高温熱処理により除去することが可能なステンレスボールがよい。

【 0 0 2 7 】

また、水及び／または有機溶媒の非存在下の乾式粉砕を行うことで、粉砕後の分散剤除去および溶媒乾燥、乾燥凝集した繊維の解砕という後処理工程がないとの利点がある。

30

【 0 0 2 8 】

粉砕は、酸素濃度 5 体積 % 以上の雰囲気下で行うことが好ましい。酸素が 5 % 以上存在することで、粉砕された炭素繊維の表面が改質され、触媒金属が担持されやすくなる。好ましくは空気中で行うことができる。

【 0 0 2 9 】

また、粉砕の前工程または後工程において、気相法炭素繊維の導電性を向上させる目的で黒鉛化処理を行うこともできる。黒鉛化処理は、不活性ガス雰囲気下において 2000 ~ 3000 の温度で熱処理することにより行うことができる。

40

【 0 0 3 0 】

本発明の触媒担持体は、粉砕した気相法炭素繊維に、酸化還元反応を促進する触媒金属が担持されてなる。

【 0 0 3 1 】

酸化還元反応を促進する触媒金属としては、白金、他の白金族元素を含む第 4 周期および第 5 周期遷移金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種またはその合金であり、好ましくは白金族元素（ニッケル、パラジウム、白金）またはその元素を含む合金である。

【 0 0 3 2 】

粉砕した気相法炭素繊維に触媒金属を担持する方法は特に制限されるものではないが、例えば、液相還元法により行うことができる。以下、粉砕した気相法炭素繊維に液相還元

50

法により微細白金粒子を担持する例について説明する。

【0033】

まず、粉碎した気相法炭素繊維を蒸留水に分散させ、炭酸ナトリウムなどを添加しpH調整する。分散は、分散状態を目視等で確認しながら超音波処理などにより行うことができる。気相法炭素繊維は疎水性が高いので、予め表面処理（親水処理）することにより親水性を高めておくことが好ましく、それにより担持する触媒金属の比表面積を向上させることができる。表面処理は、例えば酸溶液（例えば硝酸水溶液）中で60～90℃で1～10時間処理することにより行うことができる。

【0034】

この炭素繊維分散溶液に塩化白金酸水溶液を加えて十分に攪拌し、次いでホルムアルデヒド等の還元剤を過剰に添加し反応させた後、固形物をろ取する。この固形物をアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、120～500℃で乾燥させることにより、白金微粒子が気相法炭素繊維に担持された触媒担持体を得ることができる。

【0035】

本発明の触媒担持体は、担体である気相法炭素繊維に微細な触媒金属粒子が担持された触媒担持体であり、カーボンブラックなどの粉体状の担体を用いた場合に比べて、触媒金属量単位当たりの触媒活性が向上する。また、粉碎処理した気相法炭素繊維を用いることにより、粉碎処理していない場合と比較して、担持する触媒金属粒子の粒径が明らかに小さくなる（触媒金属の比表面積が大きくなる）。具体的には、担持させる触媒金属の平均粒径を15nm以下、さらには10nm以下とすることが可能となる。これにより触媒活性が向上し、燃料電池用の電極触媒として用いた場合に良好な特性を得ることができる。

【0036】

本発明の触媒担持体は、電極材、燃料電池用接合体、燃料電池セル及び燃料電池に適用することができ、それらは従来より知られた方法により製造することができる。

本発明の電極材は、例えばカーボンペーパー、カーボン繊維織布、カーボン不織布等の導電性基材に、上記触媒担持体を含む触媒層を形成することにより製造することができる。触媒層の形成は、例えば触媒担持体を含むスラリーを導電性基材に塗布した後、乾燥することにより行うことができる。本発明の燃料電池用接合体は、上記のガス拡散層と触媒層とからなる電極材を電解質膜の両面に熱圧着等することにより作製することができる。燃料電池が固体高分子型の場合、電解質膜は高分子材料からなり、例えばパーフルオロスルホン酸系ポリマーが使用できる。この接合体を導電性を有するセパレータで挟持し、燃料電池用セルとすることができ、このセルユニットを2以上積層させることで高出力の燃料電池スタックとすることができる。なお、内部のガスの漏出を抑制するために、電極材とセパレータとの間にガスケット設けることもできる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものでない。

なお、平均繊維長比は、透過電子顕微鏡（TEM）による炭素繊維の断面写真において、炭素繊維の粉碎前後の平均繊維長を求め、平均繊維長比とした。また、比表面積は比表面積測定装置NOVA-1200（ユアサアイオニクス（株）製）を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定した。

【0038】

実施例1

平均外径が150nm、比表面積が13m²/g、平均繊維長が10μmである気相法炭素繊維5gを回転式粉碎機（ステンレス粉碎刃、回転数25000rpm）に入れ、10分粉碎処理を行った。その後、炭素繊維の比表面積、平均繊維長を測定した結果、比表面積が18m²/g、平均繊維長が7.5μmとなり、比表面積比が1.6倍、平均繊維長比が0.75倍となった。この気相法炭素繊維0.2gを蒸留水50mlに分散し、炭酸ナトリウム0.172gを加え、80℃で加熱攪拌を行った。前記分散液に塩化白金酸0.1

35 gを含む水溶液を滴下し、2時間攪拌後、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴下した。1時間攪拌後、ろ過し、アルゴン雰囲気中で400℃、2時間乾燥処理を行い、白金粒子が炭素繊維に担持された触媒担持体を得た。図11にその透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。

また、TEM写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は8 nmであった。

【0039】

実施例2

平均外径が150 nm、比表面積が13 m²/g、平均繊維長が10 μmである気相法炭素繊維5 gを回転式粉碎機(ステンレス粉碎刃、回転数25000 rpm)に入れ、20分粉碎処理を行った。その後、炭素繊維の比表面積、平均繊維長を測定した結果、比表面積が24 m²/g、平均繊維長が6.0 μmとなり、比表面積比が1.8倍、平均繊維長比が0.6倍となった。この気相法炭素繊維0.2 gを蒸留水50 mlに分散し、炭酸ナトリウム0.172 gを加え、80℃で加熱攪拌を行った。前記分散液に塩化白金酸0.135 gを含む水溶液を滴下し、2時間攪拌後、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴下した。1時間攪拌後、ろ過し、アルゴン雰囲気中で400℃、2時間乾燥処理を行い、白金粒子が炭素繊維に担持された触媒担持体を得た。図12にそのTEM写真を示す。

また、TEM写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は5 nmであった。

【0040】

実施例3

平均外径が150 nm、比表面積が13 m²/g、平均繊維長が10 μmである気相法炭素繊維5 gを回転式粉碎機(ステンレス粉碎刃、回転数25000 rpm)に入れ、10分粉碎処理を行った。その後、炭素繊維の比表面積、平均繊維長を測定した結果、比表面積が18 m²/g、平均繊維長が7.5 μmとなり、比表面積比が1.6倍、平均繊維長比が0.75倍となった。この気相法炭素繊維0.2 gを60%硝酸水溶液中で70℃、5時間加熱後、蒸留水50 mlに分散し、炭酸ナトリウム0.172 gを加え、80℃加熱攪拌を行った。前記分散液に塩化白金酸0.135 gを含む水溶液を滴下し、2時間攪拌後、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴下した。1時間攪拌後、ろ過し、アルゴン雰囲気中で400℃、2時間乾燥処理を行い、白金粒子が炭素繊維に担持された触媒担持体を得た。図13にそのTEM写真を示す。

また、TEM写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は6 nmであった。

【0041】

実施例4

平均外径が150 nm、比表面積が13 m²/g、平均繊維長が10 μmである気相法炭素繊維5 gを回転式粉碎機(ステンレス粉碎刃、回転数25000 rpm)に入れ、20分粉碎処理を行った。その後、炭素繊維の比表面積、平均繊維長を測定した結果、比表面積が24 m²/g、平均繊維長が6.0 μmとなり、比表面積比が1.8倍、平均繊維長比が0.6倍となった。この気相法炭素繊維0.2 gを60%硝酸水溶液中で70℃、5時間加熱後、蒸留水50 mlに分散し、炭酸ナトリウム0.172 gを加え、80℃加熱攪拌を行った。前記分散液に塩化白金酸0.135 gを含む水溶液を滴下し、2時間攪拌後、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴下した。1時間攪拌後、ろ過し、アルゴン雰囲気中で400℃、2時間乾燥処理を行い、白金粒子が炭素繊維に担持された触媒担持体を得た。図14にそのTEM写真を示す。

また、TEM写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は3 nmであった。

【0042】

比較例1

粉碎処理を行わない以外は実施例1と同様の操作を行い、白金粒子が炭素繊維に担持さ

10

20

30

40

50

れた触媒担持体を得た。図 15 にその T E M 写真を示す。また、T E M 写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は 19 nm であった。

【 0 0 4 3 】

比較例 2

粉碎処理を行わない以外は実施例 3 と同様の操作を行い、白金粒子が炭素繊維に担持された触媒担持体を得た。図 16 にその T E M 写真を示す。また、T E M 写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は 23 nm であった。

【 0 0 4 4 】

10

比較例 3

市販のカーボンブラック 0.2 g (キャボット製バルカン XC-72R、比表面積：230 m²/g) をそのまま使用し、60%硝酸水溶液中で 70℃、5 時間加熱後、蒸留水 50 ml に分散し、炭酸ナトリウムを加え、80℃ 加熱撹拌を行った。前記分散液に塩化白金酸 0.135 g を含む水溶液を滴下し、2 時間撹拌後、35%ホルムアルデヒド水溶液を滴下した。1 時間撹拌後、ろ過し、アルゴン雰囲気中で 400℃、2 時間乾燥処理を行い、白金粒子がカーボンブラックに担持された触媒担持体を得た。図 17 にその T E M 写真を示す。

また、T E M 写真を観察することにより白金触媒の直径を測定し、直径分布を求めた。その結果、白金触媒粒子の平均直径は 2 nm であった。

20

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1：処理条件と粉体特性

	粉碎処理時間	比表面積 m ² /g	親水処理	白金平均粒径 (nm)
実施例1	10分	18	なし	8
実施例2	20分	24	なし	5
実施例3	10分	18	あり	6
実施例4	20分	24	あり	3
比較例1	—	13	なし	19
比較例2	—	13	あり	23
比較例3	—	230	あり	2

30

40

【 0 0 4 6 】

実験例：電気化学測定

実施例 1～4 及び比較例 1～3 で製造した各触媒担持体とナフィオン溶液とを混合し、炭素電極に塗布した電極を用いて電気化学測定を行った。

触媒金属量単位当たりの活性の評価として、スロースキャンボルタモグラム (SSV) の測定から、ある電圧での電流密度の絶対値と電流密度の対数と電位から得られるターフェルプロットから評価を行った。実験には、3 極式セルを用いて、作用極にこの触媒を塗布したグラッシーカーボン電極、対極に白金極、参照極に水素電極を用いた。

測定条件としては、電位を 1.2 V から 0.4 V までスキャン速度 1 mV / sec で変化させた際の電流値を実測した。得られた電流値を電流密度 (mA / cm²) に規格化する

50

ために電極の表面積をサイクリックボルタンメトリーから求めた。電極の表面積の測定方法については、技報堂出版株式会社・電気化学測定法（上）P 88を参考にして実施した。

結果を表2に示す。電位0.5Vでの電流密度の絶対値は、実施例2>実施例1>実施例3=実施例4>比較例1=比較例2>>比較例3であった。

また、0.82Vから0.94Vでの電流密度の対数と電位から得られるターフェルプロットを図18に示す。図18から明らかなように、この電位範囲において、実施例1～4の触媒を用いた場合には、比較例の触媒を用いたときよりも高い電流密度が得られ、触媒能が向上していることが分かる。

【0047】

【表2】

表2：SSV測定による電流密度(mA/cm²)

	0.7V	0.6V	0.5V
実施例1	-0.2	-0.3	-0.4
実施例2	-0.3	-0.4	-0.5
実施例3	-0.2	-0.2	-0.3
実施例4	-0.2	-0.2	-0.3
比較例1	-0.15	-0.2	-0.2
比較例2	-0.15	-0.2	-0.2
比較例3	-0.05	-0.06	-0.06

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】従来の微細炭素繊維の一端部付近の構造を示す模式縦断面図である。

【図2】従来の他の微細炭素繊維の一端部付近の構造を示す模式縦断面図である。

【図3】本発明で用いる微細炭素繊維の一端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図4】本発明で用いる微細炭素繊維の一端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図5】図4の繊維を端部方向から見た模式側面図である。

【図6】本発明で用いる微細炭素繊維の一端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図7】本発明で用いる微細炭素繊維の一端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図8】本発明で用いる微細炭素繊維の一端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図9】本発明で用いる微細炭素繊維の両端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図10】本発明で用いる微細炭素繊維の両端部付近の構造を説明するための模式縦断面図である。

【図11】実施例1の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図12】実施例2の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図13】実施例3の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 1 4】実施例 4 の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 1 5】比較例 1 の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 1 6】比較例 2 の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 1 7】比較例 3 の触媒担持体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 1 8】実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 3 の触媒担持体を用いた燃料電池のターフェルプロットである。

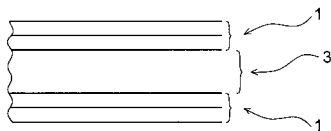
【符号の説明】

【 0 0 4 9 】

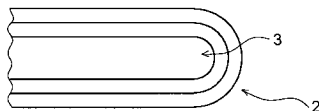
- 1 切断面を有するグラフェンシートの不連続面
- 2 湾曲部を有するグラフェンシートの連続面
- 3 中空構造
- 4、6、8、10、12、16、18、20、22、24、26、28、30、32、
34 グラフェンシート

10

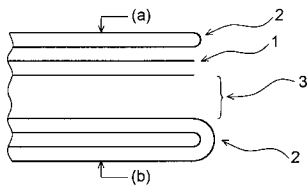
【図 1】



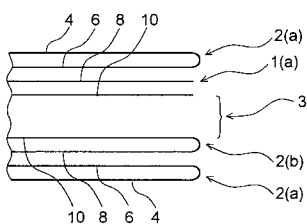
【図 2】



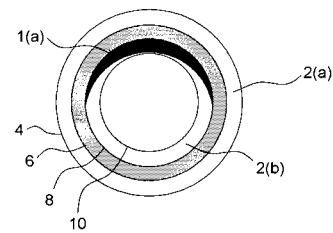
【図 3】



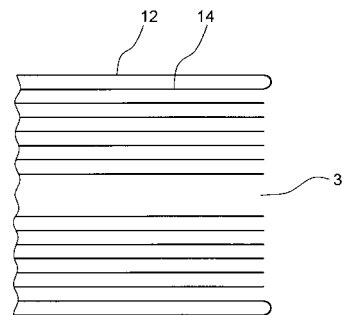
【図 4】



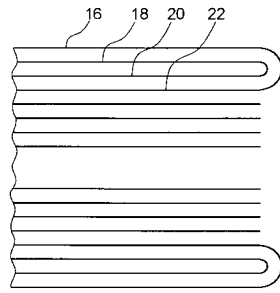
【図 5】



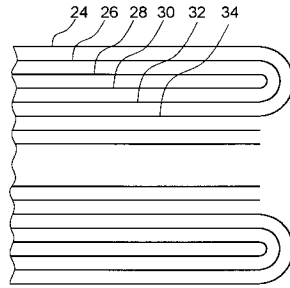
【図 6】



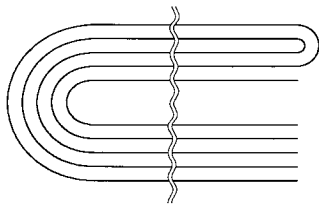
【図 7】



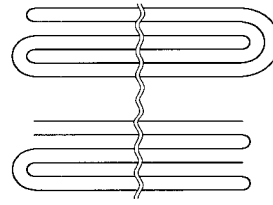
【図 8】



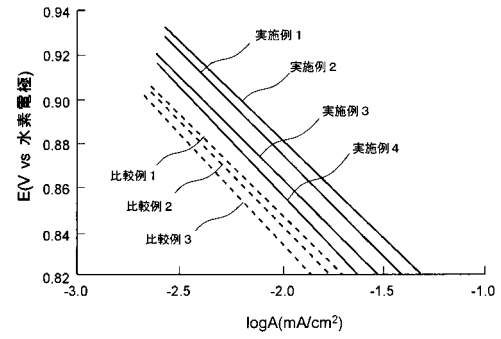
【図 9】



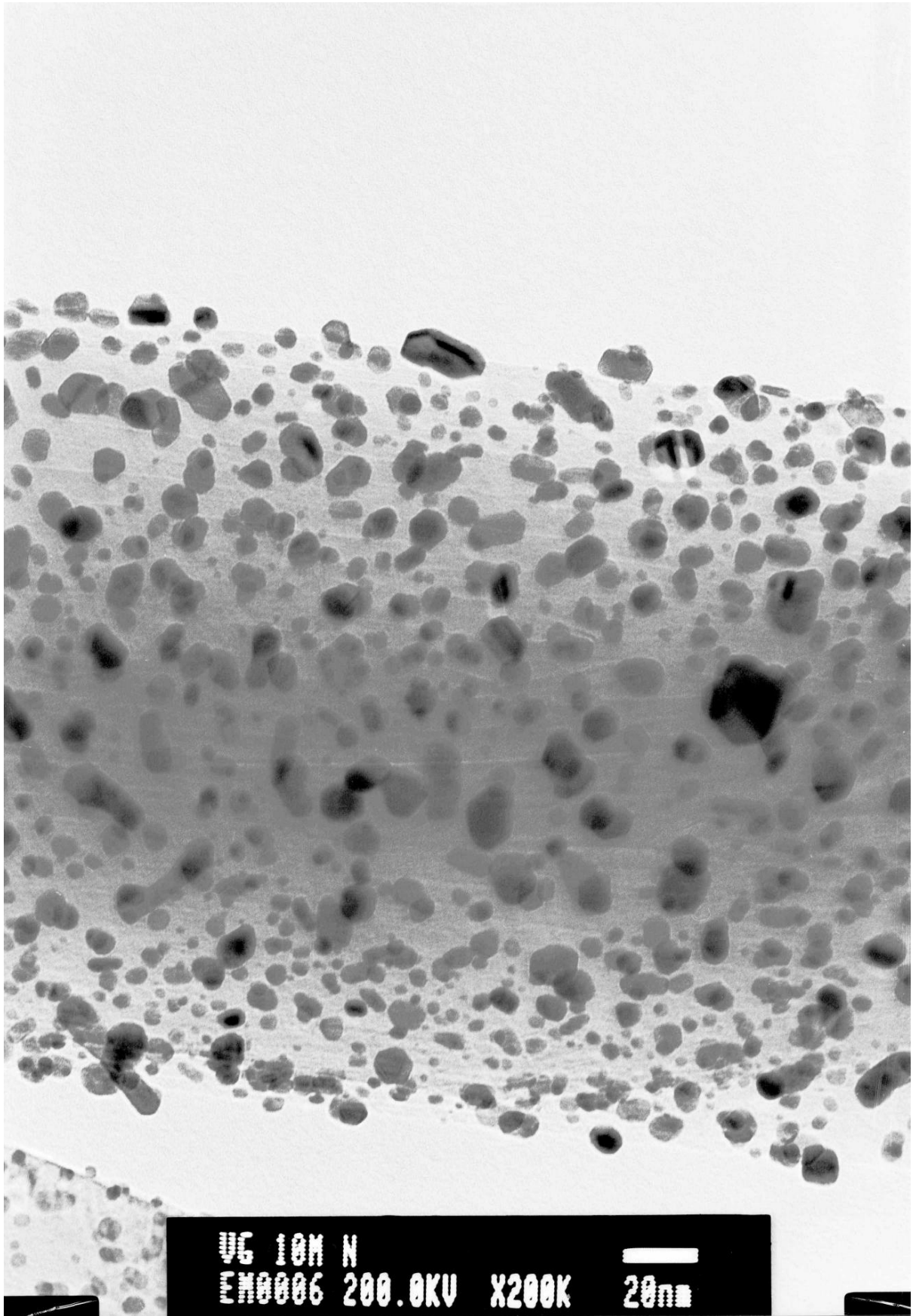
【図 10】



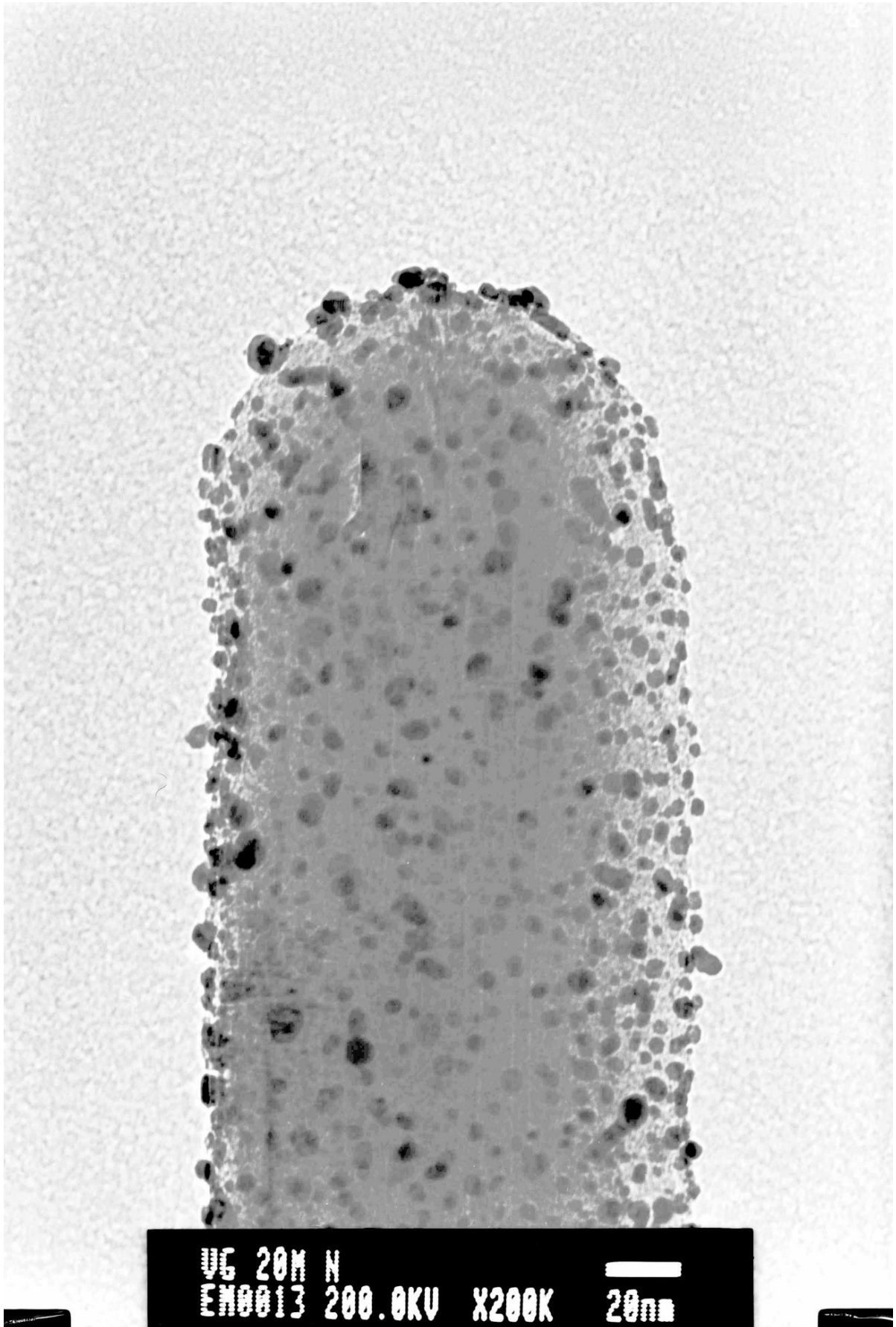
【図 18】



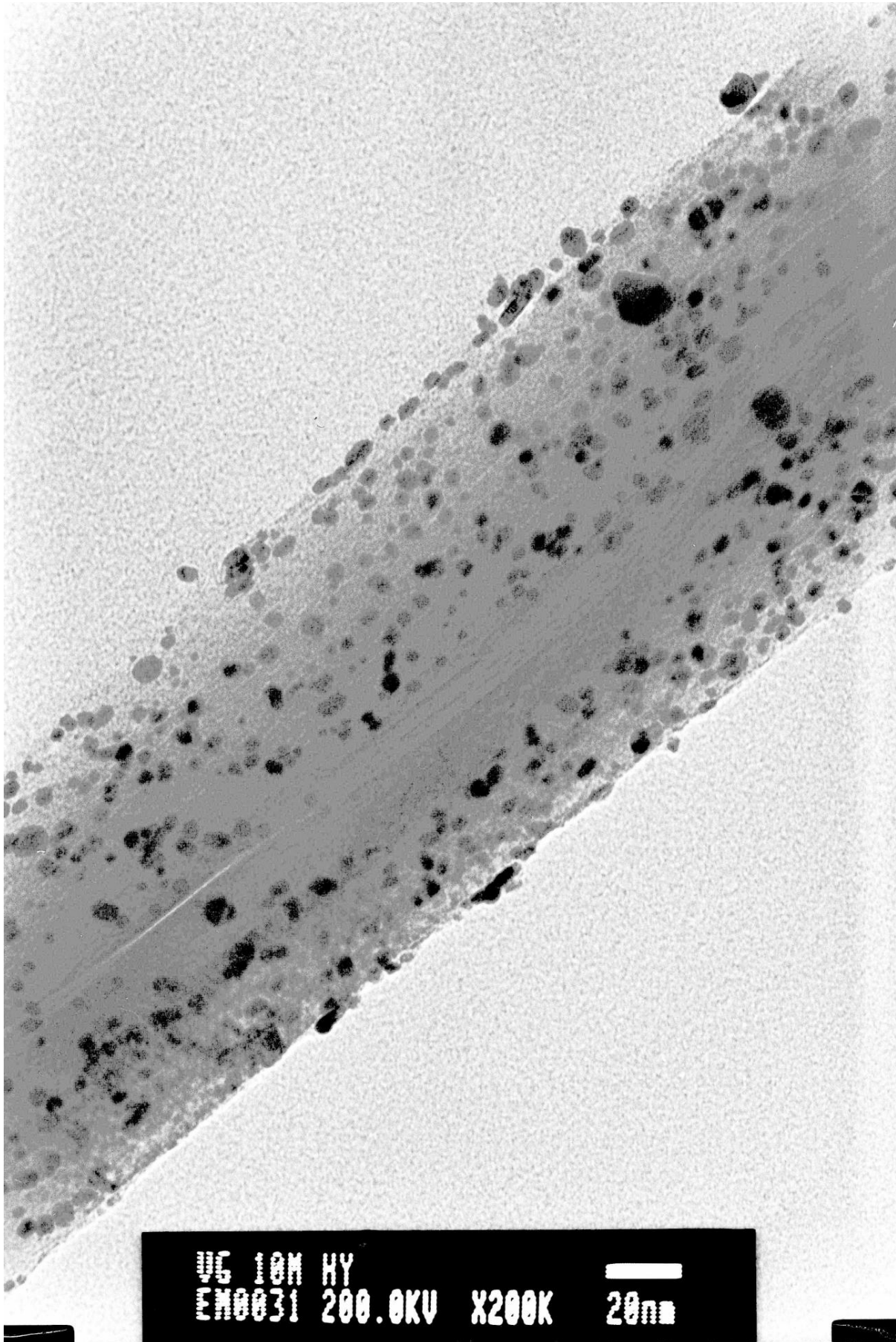
【図 11】



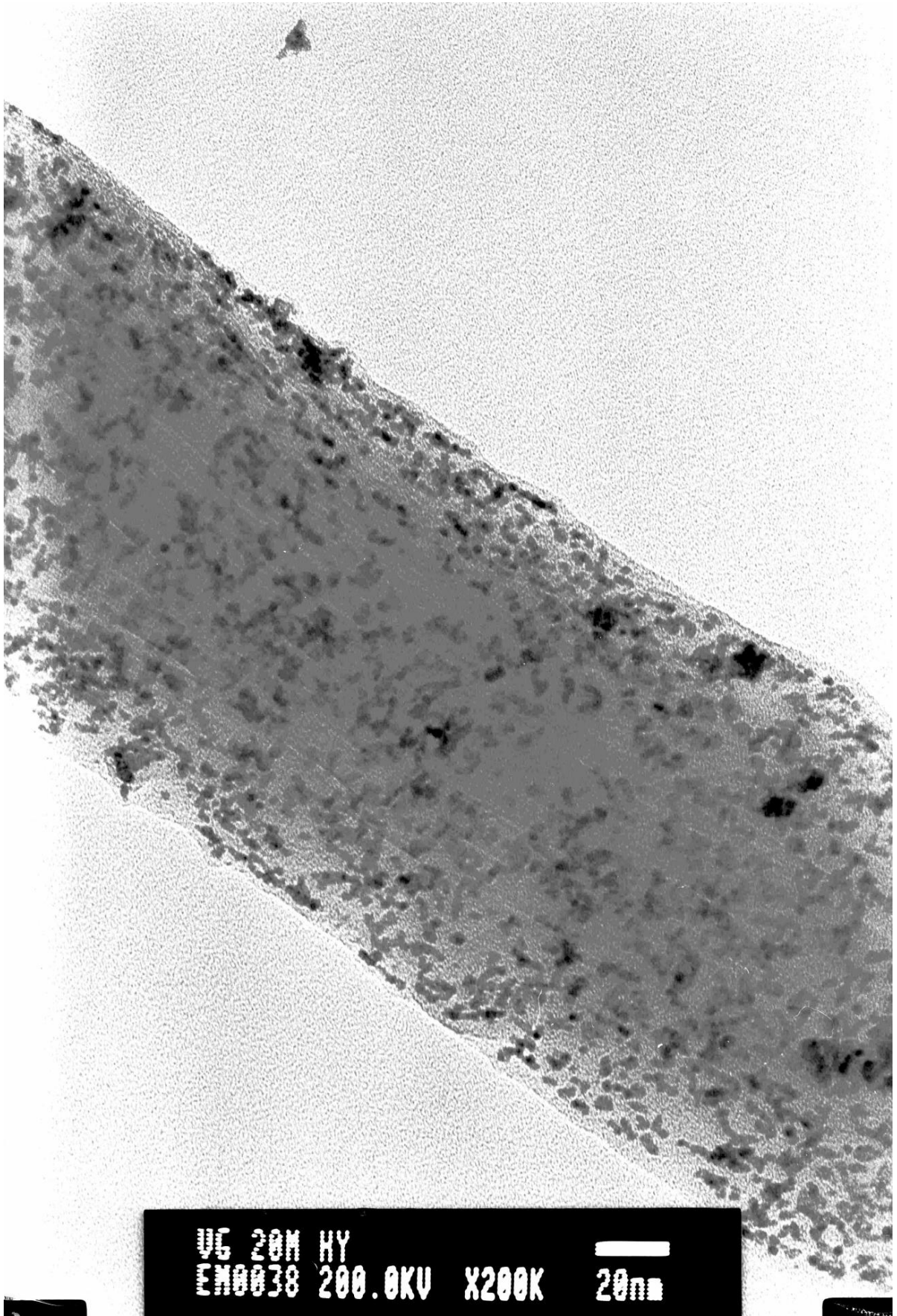
【図 12】



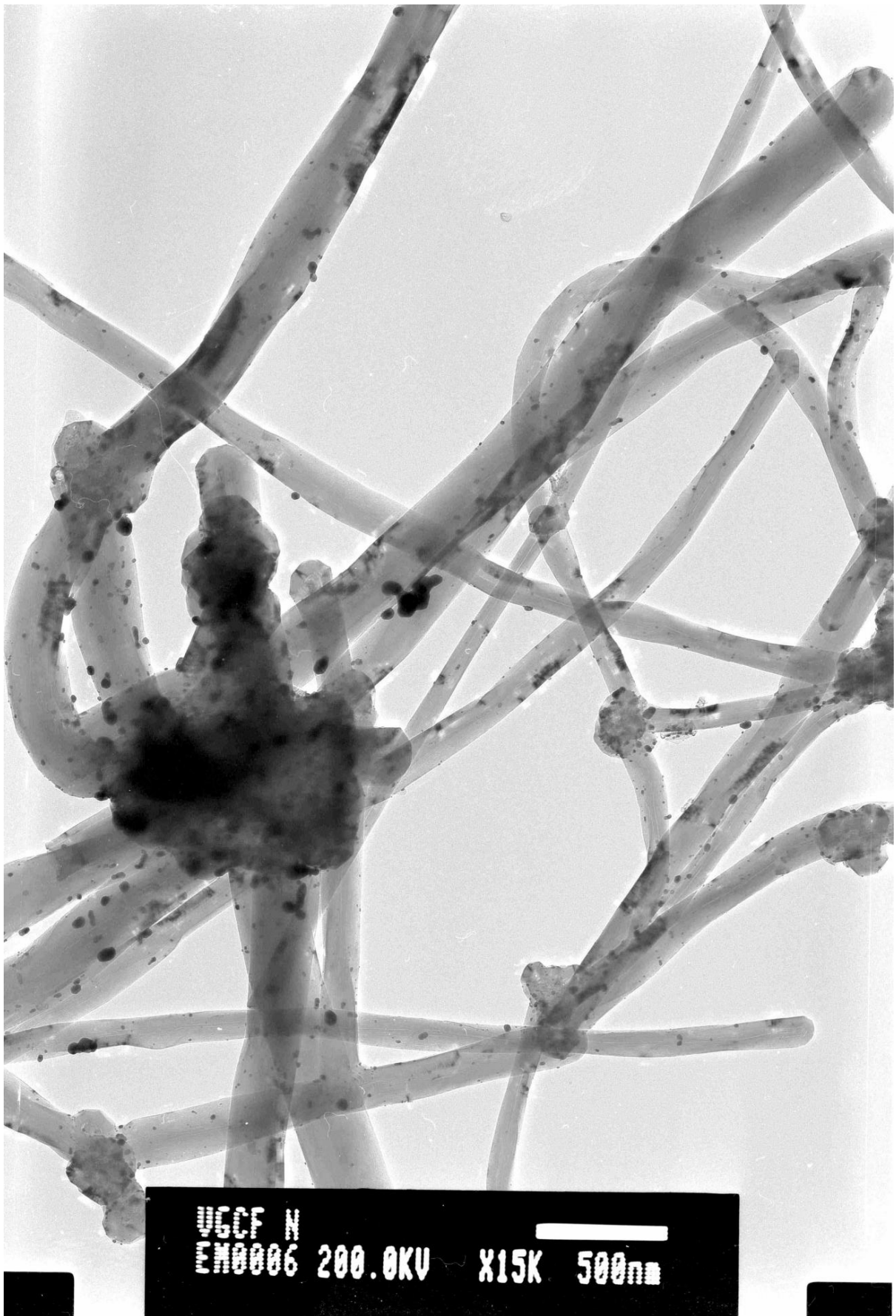
【図 13】



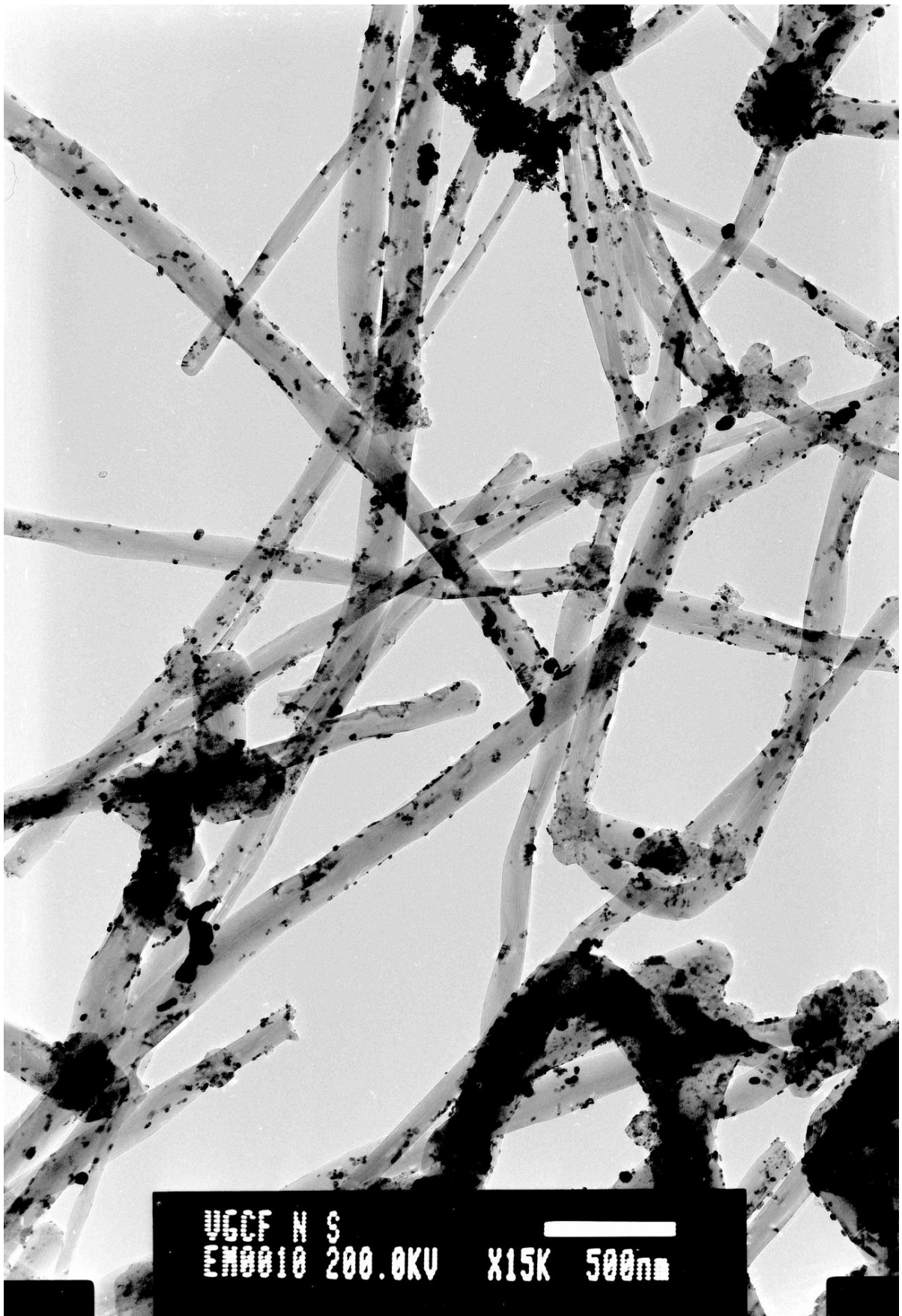
【図 14】



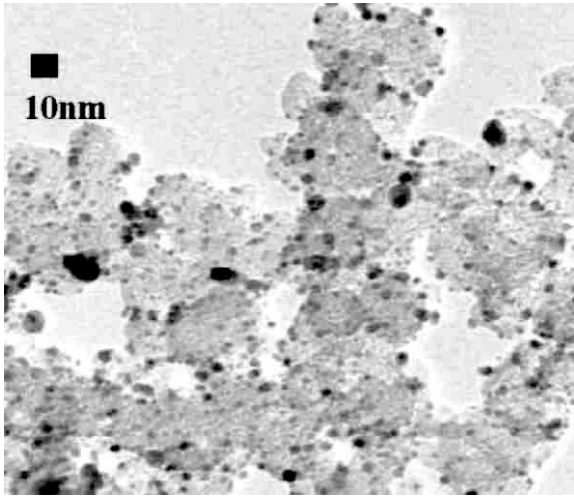
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(72)発明者 飯生 悟史

長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社 大町生産・技術統括部内

(72)発明者 須藤 彰孝

長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社 大町生産・技術統括部内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 9 2 1 5 1 (W O , A 1)

特開平 0 6 - 0 8 4 5 1 7 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 6 8 4 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 8 7 8 5 1 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 0 8 3 6 0 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 2 / 0 7 5 8 3 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 6