



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110476286 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 02

(21) 申请号 201880023216.6

(22) 申请日 2018.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110476286 A

(43) 申请公布日 2019.11.19

(30) 优先权数据
2017-070829 2017.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/014175 2018.04.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/182048 JA 2018.10.04

(73) 专利权人 日铁化学材料株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 饭岛孝 田所健一郎 日吉正孝
古川晋也 小村智子 正木一嘉
林田广幸 多田若菜

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int. Cl.
H01M 4/96 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/1007 (2016.01)

(56) 对比文件
CN 102257662 A, 2011.11.23
CN 102918687 A, 2013.02.06
JP 2006066334 A, 2006.03.09

审查员 钟丽敏

权利要求书1页 说明书16页 附图6页

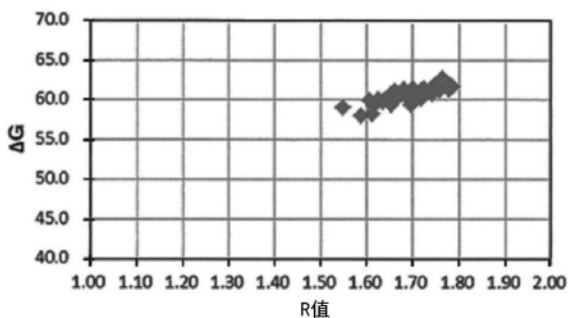
(54) 发明名称

固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有3维树状结构、且同时满足下述的(A)、(B)以及(C)的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料：(A)在波长为532nm的激光拉曼光谱测定中，以束径1 μm以及50个测定点测得的D-带强度(在1360cm⁻¹附近)与G-带强度(在1580cm⁻¹附近)的相对强度比(R值)的标准偏差δ(R)为0.01~0.07；(B) BET比表面积S_{BET}为400~1520m²/g；以及(C)相对压力p/p₀在0.4至0.8之间的氮气吸附量V_{N:0.4-0.8}为100~300cc (STP) /g。另外，本发明还涉及一种这样的催化剂载体用碳材料的制造方法。

实验例5



1. 一种固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料,其是具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料,所述催化剂载体用碳材料同时满足下述的(A)、(B)以及(C):

(A) 在使用波长532nm的激光作为激发光的拉曼光谱测定中,将向试料照射的束径设定为 $1\mu\text{m}$ 直径的圆形,对于同一试料,就任意的50个测定点进行测定,所得到的D-带 $1310\sim 1410\text{cm}^{-1}$ 的范围的峰强度与G-带 $1530\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 的范围的峰强度的相对强度比 I_D/I_G 即R值的标准偏差 $\delta(R)$ 为 $0.01\sim 0.07$;

(B) 采用氮气吸附等温线的BET解析而求出的BET比表面积 S_{BET} 为 $400\sim 1520\text{m}^2/\text{g}$;

(C) 在氮气吸附等温线上,相对压力 p/p_0 在0.4至0.8之间吸附的氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 为 $100\sim 300\text{cc (STP) /g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料,其特征在于:在所述(A)的拉曼光谱测定中,G-带 $1530\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 的范围的峰强度的半峰全宽 ΔG 的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 为 $0.10\sim 1.30$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料,其特征在于:在所述(A)的拉曼光谱测定中,测得的R值的平均值 R_{ave} 为 $1.3\sim 1.85$ 。

4. 根据权利要求2所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料,其特征在于:在所述(A)的拉曼光谱测定中,测得的 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 为 $45\sim 75\text{cm}^{-1}$ 。

5. 一种如权利要求1~4中任一项所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料的制造方法,其包括:

乙炔化物生成工序,其在由硝酸银的氨水溶液构成的反应溶液中吹入乙炔气体而合成乙炔银;

第1加热处理工序,其在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度下对所述乙炔银进行加热处理而制作出银粒子内包中间体;

第2加热处理工序,其在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下使所述银粒子内包中间体发生自分解爆炸反应而得到分解产物;

氧化处理工序,于含氧气氛中、在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 以及氧含量为1~25体积%的条件下对所述分解产物进行10分钟~100分钟的加热处理,从而得到因含有氧的气体的存在下的燃烧而使非芳香族性碳得以除去的氧化处理后的分解产物;

清洗工序,从所述氧化处理后的分解产物中除去银而得到碳材料中间体;以及

第3加热处理工序,其在真空中或者不活泼气体气氛中于 $1600\sim 2300^\circ\text{C}$ 的温度下对所述碳材料中间体进行加热处理而得到催化剂载体用碳材料。

固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,能够在100℃以下的低温下工作的固体高分子型燃料电池引人注目,作为车辆用驱动电源以及固定型发电装置,正在进行开发以及实用化。而且一般的固体高分子型燃料电池的基本结构(单电池)所具有的构造包括:膜电极接合体(MEA:Membrane Electrode Assembly),其夹持着质子传导性的电解质膜,并在其两外侧分别配置着成为阳极和阴极的催化剂层;气体扩散层,其夹持着该膜电极接合体,并分别配置于催化剂层的外侧;以及隔板,其进一步配置于这些气体扩散层的外侧。固体高分子型燃料电池通常具有将为实现必要的输出功率所必需的几个单电池堆叠(stack)而成的结构。

[0003] 而且在这样的固体高分子型燃料电池的单电池中,从分别配置于阳极侧和阴极侧的隔板的气体流路向阴极侧供给氧、空气等氧化性气体,并向阳极侧供给氢等燃料。使这些供给的氧化性气体以及燃料(有时将它们称之为“反应气体”)分别经由气体扩散层而供给至催化剂层,从而利用在阳极的催化剂层所发生的化学反应、和在阴极的催化剂层所发生的化学反应之间的能量差(电位差)而取出功。例如,在使用氢气作为燃料、使用氧气作为氧化性气体的情况下,将阳极的催化剂层所发生的化学反应(氧化反应: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E_0 = 0\text{V}$))、和阴极的催化剂层所发生的化学反应(还原反应: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1.23\text{V}$))之间的能量差(电位差)作为功取出。

[0004] 在此,关于形成上述的催化剂层而产生化学反应的催化剂,作为催化剂载体,从电子传导性、化学稳定性以及电化学稳定性的角度考虑,通常可以使用多孔质碳材料。另外,作为催化剂金属,主要使用能够在强酸性环境下使用、对氧化反应和还原反应均显示出较高的反应活性的Pt或者Pt合金。而且对于催化剂金属,一般地说,由于上述的氧化反应和还原反应在催化剂金属上发生,因而为了提高该催化剂金属的利用率,需要增大每单位质量的比表面积。因此,催化剂金属通常使用大小为几nm左右的粒子。

[0005] 对于担载着这样的催化剂金属的催化剂载体,为了提高作为载体的担载能力(也就是使用于吸附并担载上述几nm左右的催化剂金属的位点增多),需要比表面积较大的多孔质碳材料。与此同时,为了尽可能以高分散状态担载上述催化剂金属,要求具有较大的中孔容积(细孔直径为2~50nm的中孔的容积)的多孔质碳材料。同时,在形成成为阳极和阴极的催化剂层时,要求使供给至该催化剂层中的反应气体无阻力地扩散,而且使在该催化剂层中生成的水(生成水)不迟延地排出。因此,在该催化剂层中,有必要形成适于反应气体扩散以及生成水排出的微细孔。

[0006] 于是,在以前,作为具有比较大的比表面积和中孔容积、同时具有树枝立体地发展的树状结构的多孔质碳材料,一直使用例如CABOT公司生产的Vulcan XC-72、ライオン公司生产的EC600JD以及ライオン公司生产的EC300。另外,作为催化剂载体用碳材料,也正在进行为开发具有更优选的比表面积和中孔容积、同时具有更优选的树状结构的多孔质碳材料

的尝试。近年来,作为开始特别引人注目的多孔质碳材料,包括以具有3维分支的3维树状结构的乙炔银等乙炔基金属为中间体而制造的、并维持该3维树状结构的树状碳纳米结构体。维持3维树状结构的树状碳纳米结构体迄今为止也已经提出了几个方案。

[0007] 例如,在专利文献1中,提出了一种能够调配成电流量的长期降低率较低、且耐久性优良的固体高分子型燃料电池用催化剂的载体用碳材料。具体地说,提出了一种用由下述工序构成的制造方法调整而成的多孔质碳材料。这些工序为:

[0008] 准备包含金属或者金属盐的溶液的工序;

[0009] 在所述溶液中吹入乙炔气体而生成由乙炔基金属构成的树状碳纳米结构体的工序;

[0010] 在60~80℃下对该碳纳米结构体进行加热而制作在所述树状碳纳米结构体中内包金属的金属内包树状碳纳米结构体的工序;

[0011] 将该金属内包树状碳纳米结构体加热至160~200℃而使金属喷出,从而制作出树状碳中孔结构体的工序;以及

[0012] 在减压气氛下或者不活泼气体气氛下将该碳中孔结构体加热至1600~2200℃的工序。而且该多孔质碳材料具有采用Dollimore-Heal法对氮吸附等温线进行解析而求出的1~20nm的细孔径以及0.2~1.5cc/g的累积细孔容积,而且具有200~1300m²/g的BET比表面积。

[0013] 另外,在专利文献2中,提出了一种能够调配成可以在高加湿条件下发挥较高的电池性能的固体高分子型燃料电池用催化剂的载体碳材料。具体地说,提出了一种用由下述工序构成的制造方法调整而成的多孔质碳材料。这些工序为:

[0014] 乙炔化物(acetylide)生成工序,其在含有金属或者金属盐的氨水溶液中吹入乙炔气体而生成乙炔基金属;

[0015] 第1加热处理工序,其在60~80℃的温度下对所述乙炔基金属进行加热而制作出金属粒子内包中间体;

[0016] 第2加热处理工序,其在120~200℃的温度下对所述金属粒子内包中间体进行加热而使金属粒子从该金属粒子内包中间体中喷出,从而得到碳材料中间体;

[0017] 清洗处理工序,其将所述碳材料中间体与热浓硫酸接触而使该碳材料中间体纯净化;以及

[0018] 第3加热处理工序,其在1000~2100℃下对纯净化的碳材料中间体进一步进行加热处理,从而得到载体碳材料。而且该多孔质碳材料具有规定的氢含量,而且具有600~1500m²/g的BET比表面积以及1.0~2.0的由拉曼光谱得到的D-带1200~1400cm⁻¹的范围的峰强度I_D与G-带1500~1700cm⁻¹的范围的峰强度I_G的相对强度比I_D/I_G。

[0019] 再者,在专利文献3中,提出了一种能够调配成可以维持较高的发电性能且对于电位变动表现出优良的耐久性的固体高分子型燃料电池用催化剂的载体用碳材料。具体地说,提出了一种用由下述工序构成的制造方法调整而成的多孔质碳材料。这些工序为:

[0020] 乙炔化物生成工序,其在含有金属或者金属盐的氨水溶液中吹入乙炔气体而生成乙炔基金属;

[0021] 第1加热处理工序,其在40~80℃的温度下对所述乙炔基金属进行加热而制作出金属粒子内包中间体;

[0022] 第2加热处理工序,其对所述金属粒子内包中间体进行压实成形,并以每分钟100℃以上的升温速度将得到的成形体加热至400℃以上而使金属粒子从该金属粒子内包中间体中喷出,从而得到碳材料中间体;

[0023] 清洗处理工序,其将所述碳材料中间体与热浓硝酸或者热浓硫酸接触而使该碳材料中间体纯净化;以及

[0024] 第3加热处理工序,其在真空中或者不活泼气体气氛中于1400~2100℃下对纯净化的碳材料中间体进一步进行加热处理,从而得到载体碳材料。而且该多孔质碳材料具有下述的特性:

[0025] 采用Dollimore-Heal法对吸附过程的氮吸附等温线进行解析而求出的、细孔直径2~50nm的中孔的比表面积 S_A 为600~1600m²/g;

[0026] 拉曼光谱中G'-带2650~2700cm⁻¹的范围的峰强度 $I_{G'}$ 与G-带1550~1650cm⁻¹的范围的峰强度 I_G 的相对强度比 $I_{G'}/I_G$ 为0.8~2.2;

[0027] 中孔中的细孔直径2nm以上且低于10nm的中孔的比细孔面积 S_{2-10} 为400~1100m²/g,比细孔容积 V_{2-10} 为0.4~1.6cc/g;

[0028] 中孔中的细孔直径10nm~50nm的中孔的比细孔面积 S_{10-50} 为20~150m²/g,比细孔容积 V_{2-10} 为0.4~1.6cc/g;

[0029] 采用Horvath-Kawazoe法对吸附过程的氮吸附等温线进行解析而求出的、细孔直径低于2nm的细孔的比细孔面积 S_2 为250~550m²/g。

[0030] 再者,在专利文献4中,提出了一种能够调配成对于启动-停止等负荷变动的反复的耐久性优良、而且在低加湿时的运行条件下的发电性能优良的固体高分子型燃料电池用催化剂的催化剂载体用碳材料。具体地说,提出了一种采用如下的方法而得到的催化剂载体用碳材料,该方法以乙炔基金属为中间体并经过自分解爆炸反应而调配得到具有树状碳纳米结构的多孔质碳材料(“新日铁住金化学”公司生产的商品名:エスカーボン(ESCARBON)(注册商标)-MCND),使用该多孔质碳材料作为原料而进行石墨化处理,然后,进一步进行使用过氧化氢、硝酸、液中等离子体装置等的氧化处理。而且该催化剂载体用碳材料具有下述的特性:

[0031] 氧含量 O_{ICP} 为0.1~3.0质量%;

[0032] 在不活性气体(或者真空)气氛中经1200℃的热处理后残存的氧残存量 $O_{1200℃}$ 为0.1~1.5质量%;

[0033] BET比表面积为300~1500m²/g;

[0034] 在拉曼光谱的1550~1650cm⁻¹的范围检测得到的G-带的半峰宽 ΔG 为30~70cm⁻¹;以及

[0035] 在不活性气体(或者真空)气氛中经1200℃的热处理后残存的氢残存量 $H_{1200℃}$ 为0.005~0.080质量%。

[0036] 现有技术文献

[0037] 专利文献

[0038] 专利文献1:WO 2014/129597 A1

[0039] 专利文献2:WO 2015/088025 A1

[0040] 专利文献3:WO 2015/141810 A1

[0041] 专利文献4:WO 2016/133132 A1

发明内容

[0042] 发明所要解决的课题

[0043] 上述的专利文献1~4中记载的由3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的催化剂载体用碳材料均可调配固体高分子型燃料电池用催化剂,而且可发挥各自规定的发电特性。然而,本发明人就其发电特性进行了详细的研究,结果判明:在维持耐久性、且提高大电流时的输出电压(特别当用作汽车用燃料电池时在取出大输出功率上重要的大电流(重负荷)特性)方面,还有进一步改善的余地。

[0044] 而且为了提高该大电流时的输出电压,如上所述,对于催化剂载体,比较大的比表面积和中孔容积在充分且以高分散状态担载催化剂金属铂方面是重要的。除此以外,在形成催化剂层时,该催化剂层中形成的微细孔变为更适当的状态对于反应气体的扩散以及生成水的排出是重要的。

[0045] 于是,本发明人首先对于由上述3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的催化剂载体用碳材料,就什么是在维持上述的耐久性且提高大电流(重负荷)特性方面应该改善之点进行了研究。而且在以空气气氛下的热重量分析进行该研究时,于具有该3维树状结构的树状碳纳米结构体中,虽然是微乎其微的,但确认具有比较大的凝聚结构的高结晶性的石墨化物的存在。在这样的由3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料中,起因于较大尺寸的树状结构,在调配多孔质碳材料时的加热处理时难以发生凝聚。因此,迄今为止认识到:由3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料与通常的科琴碳黑、高表面积化的乙炔黑等多孔质碳材料相比,在形成催化剂层时,是基于该凝聚的对发电特性的不良影响较少的多孔质碳材料。因此,由该3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料在调配时,发生凝聚是非常出人意料。

[0046] 而且就不会使催化剂层所要求的大电流特性以外的发电特性以及耐久性降低而改善大电流(重负荷)特性进行了进一步的研究。也就是说,使成为上述的氧和水蒸气的扩散控制步骤的催化剂层的微细孔最优化而改善氧和水蒸气在催化剂层内的扩散,由此提高大电流时的输出电压,本发明人对此进行了进一步的研究。而且在使用由该3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料而形成催化剂层时,尽可能减少该多孔质碳材料内存在的石墨化物。由此,形成了如下的想法:当形成催化剂层时,在催化剂层内形成适于氧和水蒸气扩散的适当大小的微细孔,就使大电流(重负荷)特性得以改善。

[0047] 本发明人接着就以下内容进行了进一步的研究:1)对多孔质碳材料内存在的石墨化物进行定量评价;另外,2)查明在多孔质碳材料的形成时,于该多孔质碳材料内形成石墨化物的原因;再者,3)对石墨化物的生成进行抑制。

[0048] 其结果是,对于在多孔质碳材料内存在的石墨化物的定量评价,获得了以下的见解。使用在激光拉曼光谱仪上组合有显微镜的装置(显微激光拉曼光谱仪)而进行了拉曼光谱测定。已经判明对于在规定的条件下采用该拉曼光谱测定测得的D-带强度(为在 1360cm^{-1} 附近出现的峰,在本发明中,定义为在 $1310\sim 1410\text{cm}^{-1}$ 的范围出现的峰;在本发明中,“D-带强度(在 1360cm^{-1} 附近)”这一记载与该定义同义)、与G-带强度(为在 1580cm^{-1} 附近出现的峰,在本发明中,定义为在 $1530\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 的范围出现的峰;在本发明中,“G-带强度(在

1580 cm^{-1} 附近)”这一记载与该定义同义)的相对强度比 I_D/I_G (R值),产生了“拉曼测定值的偏差”。着眼于该拉曼测定值的偏差而进行了研究,结果已经查明:出人意料的是该R值的标准偏差 $\delta(R)$ 与石墨化物的存在具有良好的相关关系。由此获得了如下的见解:通过使用该R值的标准偏差 $\delta(R)$,可以对多孔质碳材料内存在的石墨化物进行定量的评价。

[0049] 另外,对于多孔质碳材料形成时、在该多孔质碳材料内形成石墨化物的原因,还获得了如下的见解:在因乙炔银的自分解爆炸反应而形成的分解产物(清洗处理前的碳材料中间体)中,芳香族性较高的碳(芳香族性碳)中不可避免地混合存在少量(最大为10质量%左右)的非芳香族性的碳(非芳香族性碳)。在使该分解产物即碳材料中间体碳化的后工序的加热处理时,碳材料中间体中的非芳香族性碳与芳香族性碳不同,就那样发生碳化。已经查明起因于此,以石墨化物的形式混合存在于由芳香族性碳碳化而成的多孔质碳材料中。

[0050] 再者,对于抑制该石墨化物的生成,还获得了如下的见解:着眼于所述非芳香族性碳比芳香族性碳容易氧化。利用该性质而对由乙炔银的自分解爆炸反应所形成的分解产物在规定的条件下进行氧化处理。由此,已经查明可以使分解产物的碳材料中间体内的非芳香族性碳选择性地氧化而除去。

[0051] 而且本发明人通过以上的各种研究而获得了如下的见解:不会降低催化剂层所要求的大电流特性以外的发电特性以及耐久性而使大电流(重负荷)特性得以改善。也就是说,在使用具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料(具体地说,由3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料)而形成催化剂层时,对于所使用的多孔质碳材料,在规定的测定条件下采用拉曼光谱测定进行了测定。通过拉曼光谱测定,求出R值的标准偏差 $\delta(R)$,使用该R值的标准偏差 $\delta(R)$,对多孔质碳材料中的石墨化物的存在进行评价。作为其结果,不会降低催化剂层所要求的除大电流特性以外的发电特性以及耐久性而使成为氧和水蒸气的扩散控制步骤的催化剂层的微细孔最优化,从而改善催化剂层内的氧和水蒸气的扩散。由此,可以提高大电流时的输出电压。本发明人获得了以上的见解。

[0052] 本发明是基于上述的各见解而完成的,其目的在于提供一种在制造可维持耐久性、且大电流(重负荷)特性(大电流时的输出电压)优良的固体高分子型燃料电池的催化剂方面优选的催化剂载体用碳材料。

[0053] 另外,本发明的另一目的在于提供一种在制造这样的固体高分子型燃料电池的催化剂方面有用的催化剂载体用碳材料的制造方法。

[0054] 用于解决课题的手段

[0055] 也就是说,本发明的催化剂载体用碳材料包括如下所述的方式。

[0056] (1)一种固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料,其是具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料,所述催化剂载体用碳材料同时满足下述的(A)、(B)以及(C):

[0057] (A)在使用波长532nm的激光作为激发光的拉曼光谱测定中,将向试料照射的束径(beam diameter)设定为1 μm 直径的圆形,对于同一试料,就任意的50个测定点进行测定,所得到的D-带强度(在1360 cm^{-1} 附近)与G-带强度(在1580 cm^{-1} 附近)的相对强度比 I_D/I_G (R值)的标准偏差 $\delta(R)$ 为0.01~0.07;

[0058] (B)采用氮气吸附等温线的BET解析而求出的BET比表面积 S_{BET} 为400~1520 m^2/g ;

[0059] (C)在氮气吸附等温线上,相对压力 p/p_0 在0.4至0.8之间吸附的氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 为100~300 $\text{cc}(\text{STP})/\text{g}$ 。

[0060] (2) 根据上述 (1) 所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料, 其中, 在上述 (A) 的拉曼光谱测定中, G-带 (在 1580cm^{-1} 附近) 的半峰全宽 ΔG 的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 为 $0.10\sim 1.30$ 。

[0061] (3) 根据上述 (1) 或 (2) 所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料, 其中, 在上述 (A) 的拉曼光谱测定中, 测得的 R 值的平均值 R_{ave} 为 $1.3\sim 1.85$ 。

[0062] (4) 根据上述 (2) 所述的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料, 其中, 在所述 (A) 的拉曼光谱测定中, 测得的 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 为 $45\sim 75\text{cm}^{-1}$ 。

[0063] (5) 一种固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料的制造方法, 其包括:

[0064] 乙炔化物生成工序, 其在由硝酸银的氨水溶液构成的反应溶液中吹入乙炔气体而合成乙炔银;

[0065] 第1加热处理工序, 其在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度下对所述乙炔银进行加热处理而制作出银粒子内包中间体;

[0066] 第2加热处理工序, 其在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下使所述银粒子内包中间体发生自分解爆炸反应而得到分解产物;

[0067] 氧化处理工序, 于含氧气氛中、在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 以及氧含量为 $1\sim 25$ 体积% 的条件下对所述分解产物进行 10 分钟 ~ 100 分钟的加热处理, 从而得到因含有氧的气体的存在下的燃烧而使非芳香族性碳得以除去的氧化处理后的分解产物;

[0068] 清洗工序, 从所述氧化处理后的分解产物中除去银而得到碳材料中间体; 以及

[0069] 第3加热处理工序, 其在真空中或者不活泼气体气氛中于 $1600\sim 2300^\circ\text{C}$ 的温度下对所述碳材料中间体进行加热处理而得到催化剂载体用碳材料。

[0070] 发明的效果

[0071] 根据本发明的催化剂载体用碳材料, 可以提供一种在制造能够维持耐久性、且大电流 (重负荷) 特性得以改善而使大电流时的输出电压较高的固体高分子型燃料电池的催化剂方面优选的催化剂载体。

[0072] 另外, 根据本发明的制造方法, 可以制造出适于制作能够维持耐久性、且大电流 (重负荷) 特性得以改善而使大电流时的输出电压较高的固体高分子型燃料电池的催化剂的催化剂载体用碳材料。

附图说明

[0073] 图1是对于实验例5的催化剂载体用碳材料, 对用所测定的50个测定点测得的R值以及 ΔG 值在R值- ΔG 值的图上作图而得到的图。

[0074] 图2是对于实验例19的催化剂载体用碳材料, 对用所测定的50个测定点测得的R值以及 ΔG 值在R值- ΔG 值的图上作图而得到的图。

[0075] 图3是对于实验例22的催化剂载体用碳材料, 对用所测定的50个测定点测得的R值以及 ΔG 值在R值- ΔG 值的图上作图而得到的图。

[0076] 图4是对于实验例8的催化剂载体用碳材料, 对用所测定的50个测定点测得的R值以及 ΔG 值在R值- ΔG 值的图上作图而得到的图。

[0077] 图5是对于实验例13的催化剂载体用碳材料, 对用所测定的50个测定点测得的R值以及 ΔG 值在R值- ΔG 值的图上作图而得到的图。

- [0078] 图6是对于实验例5的多孔质碳材料,表示由拉曼光谱测定得到的拉曼光谱的图。
- [0079] 图7是对于实验例29的多孔质碳材料,表示由拉曼光谱测定得到的拉曼光谱的图。
- [0080] 图8是对于实验例33的多孔质碳材料,表示由拉曼光谱测定得到的拉曼光谱的图。
- [0081] 图9是对于本发明的催化剂载体用碳材料,表示SEM观察时用于测定枝径的测定方法的照片。
- [0082] 图10是对于本发明的催化剂载体用碳材料,表示枝径的测定方法的说明图。

具体实施方式

[0083] 下面对于本发明的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料及其制造方法,就其优选的实施方式的一个例子进行详细的说明。

[0084] 本发明的固体高分子型燃料电池的催化剂载体用碳材料为具有同时满足下述的(A)、(B)以及(C)的3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料。

[0085] (A) 在使用波长532nm的激光作为激发光的拉曼光谱测定中,将向试料照射的束径设定为1 μ m直径的圆形,对于同一试料,就任意的50个测定点进行测定,所得到的D-带强度(在1360 cm^{-1} 附近)与G-带强度(在1580 cm^{-1} 附近)的相对强度比 I_D/I_G (R值)的标准偏差 δ (R)为0.01~0.07;

[0086] (B) 采用氮气吸附等温线的BET解析而求出的BET比表面积 S_{BET} 为400~1520 m^2/g ;

[0087] (C) 在氮气吸附等温线上,相对压力 p/p_0 在0.4至0.8之间吸附的氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 为100~300cc (STP) /g。

[0088] 这里,在本发明中,氮气吸附量的单位为cc (STP) /g,BET比表面积 S_{BET} 的单位为 m^2/g 以及 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 的单位为 cm^{-1} 。

[0089] 本发明的催化剂载体用碳材料只要是具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料即可。具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料优选由树状碳纳米结构体构成。具体地说,该树状碳纳米结构体是以具有3维树状结构的乙炔银为中间体而得到的。而且对于该催化剂载体用碳材料,BET比表面积 S_{BET} 为400 m^2/g ~1520 m^2/g ,优选为400 m^2/g ~1500 m^2/g ,更优选为500 m^2/g ~1400 m^2/g 。如果该BET比表面积 S_{BET} 低于400 m^2/g ,则有可能在细孔内难以高密度地担载催化剂金属微粒。另外,如果使其增大而超过1520 m^2/g ,则伴随着结晶性的实质性降低而有可能使耐久性容易降低。

[0090] 在此,所谓树状碳纳米结构体,表示枝径为10nm~几百nm(例如500nm以下,优选为200nm以下)的树状碳结构体。枝径正如后述的实施例那样,采用扫描型电子显微镜(SEM:日立ハイテク公司生产的SU-9000),以10万倍(2.5 μm ×2 μm)的放大倍数对5个视场的SEM图像进行观察,在各视场的图像上分别对20个部位的枝径进行测量,从而将总计100个部位的测定值的平均值设定为枝径的值。此外,测量的枝径是对于引人注目的枝,测量相邻的2个分支点间的中央部(分支的枝的中间部)的粗细,将其设定为枝径(参照图9,在图9中,D表示每1个部位的枝径)。在此,参照图10,就枝径的测定方法进行说明。图10示出了1个部位的引人注目的枝。对于该引人注目的枝,确定分支的分支点BP1和分支点BP2。接着,连接确定的分支点BP1和分支点BP2,并在连接分支点BP1和分支点BP2的成为垂直平分线BC的位置,测量枝的粗细(宽度)。该测得的枝的粗细为每1个部位的枝径D。

[0091] 在本发明中,对于催化剂载体用碳材料,在使用波长532nm的激光作为激发光的拉

曼光谱测定中,将向试料照射的束径设定为 $1\mu\text{m}$ 直径的圆形,对于同一试料,就任意的50个测定点进行测定。而且得到的D-带强度(在 1360cm^{-1} 附近)与G-带强度(在 1580cm^{-1} 附近)的相对强度比 I_D/I_G (R值)的标准偏差 $\delta(R)$ 为 $0.01\sim 0.07$ (优选为 $0.01\sim 0.06$)。R值的标准偏差 $\delta(R)$ 的下限 0.01 为因测定上的误差等而不可避免地引入的标准偏差,实质上为最小的标准偏差的值。在本发明中,R值的标准偏差 $\delta(R)$ 的下限并未受到限制。与此相反,该R值的标准偏差 $\delta(R)$ 如果增大而超过 0.07 ,则石墨化物的混合比升高。另外,石墨化物的粒径也相对增大。其结果是,将该碳材料用作催化剂载体的催化剂层在层内存在大量凝聚,从而有可能产生大电流特性的降低。此外,之所以将拉曼光谱测定中的测定点数设定为50个测定点,是因为在拉曼光谱测定中,作为对上述的“拉曼测定值的偏差”进行统计处理的结果,可以判断为对石墨化物的检测充分的测定点数。

[0092] 另外,在本发明的催化剂载体用碳材料中,从改善大电流特性的角度考虑,在所述拉曼光谱测定中,与碳六方网络平面的大小相当的G-带强度(在 1580cm^{-1} 附近)的半峰全宽 ΔG 的偏差(标准偏差 $\delta(\Delta G)$)优选较小。也就是说,在以 $1\mu\text{m}$ 的尺寸对粒子进行观察时,优选在该尺寸中,粒子的结晶性处于一定的范围。该标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 较大相当于含有 $1\mu\text{m}$ 尺寸的石墨化物。如果含有 $1\mu\text{m}$ 尺寸的石墨化物,则与催化剂层内的细孔发生坍塌相联系,作为其结果,有可能使大电流特性降低。于是,G-带强度(在 1580cm^{-1} 附近)的半峰全宽 ΔG 的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 优选为 $0.10\sim 1.30$,更优选为 $0.10\sim 1.20$ 。另外,R值的平均值 R_{ave} 可以为 $1.3\sim 1.85$ 。优选为 $1.3\sim 1.8$ 。再者,从提高结晶性而改善耐久性的角度考虑,测得的 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 优选为 $45\text{cm}^{-1}\sim 75\text{cm}^{-1}$,更优选为 $55\text{cm}^{-1}\sim 65\text{cm}^{-1}$ 。

[0093] 在此,关于所述标准偏差 $\delta(\Delta G)$,实质性的最小值为 0.10 ,在本发明中,该标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 的下限并未受到限制。与此相反,该半峰全宽 ΔG 的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 如果增大而超过 1.30 ,则基于上述的理由,由于催化剂层中的细孔坍塌,因而大电流特性有可能降低。

[0094] 另外,在所述平均值 R_{ave} 低于 1.3 时,则结晶性过于提高而使细孔壁的凹凸减少,从而催化剂金属微粒向细孔壁的吸附性有可能降低。与此相反,如果增大而超过 1.85 ,则结晶性过低而使耐久性有可能降低。再者, ΔG 值也与R值同样,是表示结晶性的指标,在该平均值 ΔG_{ave} 低于 45cm^{-1} 时,则结晶性过于提高而使细孔壁的凹凸减少,从而催化剂金属微粒向细孔壁的吸附性有可能降低。与此相反, ΔG_{ave} 如果增大而超过 75cm^{-1} ,则结晶性过低而使耐久性有可能降低。

[0095] 而且本发明的催化剂载体用碳材料从形成于催化剂层中的微细孔的内部的气体扩散性的角度考虑,在所述氮气吸附等温线上,相对压力 p/p_0 在 0.4 至 0.8 之间吸附的氮气吸附量 $V_{N:0.4-0.8}$ 优选为 $100\text{cc}(\text{STP})/\text{g}\sim 300\text{cc}(\text{STP})/\text{g}$ (更优选为 $120\text{cc}(\text{STP})/\text{g}\sim 250\text{cc}(\text{STP})/\text{g}$)。在此,当上述的氮气吸附量 $V_{N:0.4-0.8}$ 低于 $100\text{cc}(\text{STP})/\text{g}$ 时,担载催化剂金属微粒的中孔尺寸的细孔容积减小。另外,形成于催化剂层中的微细孔内的气体扩散性也降低而产生反应阻力增大的可能性。与此相反,如果增大而超过 $300\text{cc}(\text{STP})/\text{g}$,则形成细孔的碳壁过于减薄而使材料的机械强度降低,从而在电极制造工序中有可能产生材料破坏。

[0096] 在制造本发明的催化剂载体用碳材料的方法中,尽可能将在乙炔银上诱发自分解爆炸反应而得到的分解产物中的非芳香族性碳除去。因此,除迄今为止通常采用的制造方法以外,还采用氧化处理工序:其在从分解产物中除去银之前,在含氧气氛中于 $80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ (优选为 $85^\circ\text{C}\sim 145^\circ\text{C}$)的条件下对分解产物进行加热处理,从而从分解产物中尽可能地

除去非芳香族性碳。另外,从尽可能选择性地除去比芳香族性碳容易燃烧的非芳香族性碳的角度考虑,含氧气氛的氧含量为1体积%~25体积%(优选为2体积%~23体积%)。再者,氧化处理的处理时间为10分钟~100分钟(优选为10分钟~90分钟)。在此,在该氧化处理时的处理温度低于80℃时,非芳香族性碳的氧化不完全而有可能生成石墨化物。与此相反,如果提高而超过150℃,则连应该残存下来的芳香族性碳也产生因燃烧而消失的可能性。另外,关于含氧气氛的氧含量,在低于1体积%时,非芳香族性碳的氧化不完全而有可能生成石墨化物。与此相反,如果提高而超过30体积%,则连应该残存下来的芳香族性碳也产生因燃烧而消失的可能性。再者,如果欲使处理时间缩短至低于10分钟,则相应地有必要曝露于强的氧化条件下,不仅非芳香族性碳,甚至连芳香族性碳也有可能被氧化消耗。与此相反,如果延长而超过100分钟,则生产率降低而有可能产生制造成本的升高。

[0097] 而且通过使用在上述的氧化处理工序中得到的、非芳香族性碳尽可能得以除去的乙炔银的分解产物,采用与以前的方法同样的方法,可以调配出本发明的具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料(具体地说,为由具有3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的催化剂载体用碳材料)。

[0098] 也就是说,本发明的催化剂载体用碳材料可以采用具有下述工序的制造方法而得到。

[0099] 在由硝酸银的氨水溶液构成的反应溶液中吹入乙炔气体而合成乙炔银(乙炔化物生成工序);

[0100] 在40~80℃的温度下对得到的乙炔银进行加热处理而制作出银粒子内包中间体(第1加热处理工序);

[0101] 在120~200℃的温度下使该银粒子内包中间体发生自分解爆炸反应而回收分解产物(第2加热处理工序);

[0102] 于含氧气氛中、在80~150℃以及氧含量为1~25体积%的条件下对该回收的分解产物进行10分钟~100分钟的加热处理,由此因含有氧的气体的存在下的燃烧而进行加热处理,从而使非芳香族性碳得以除去(氧化处理工序);

[0103] 从该氧化处理后的分解产物中除去银而回收碳材料中间体(清洗工序);以及

[0104] 在真空中或者不活泼气体气氛中于1600~2300℃的温度下对该回收的碳材料中间体进行加热处理(第3加热处理工序)。

[0105] 本发明中本质上重要的是将上述第2加热处理工序后的乙炔银的分解产物中含有的非芳香族性碳采用在氧的存在下的燃烧而除去。在以前的清洗工序中使用的用于银除去的酸性水溶液处理(例如,热浓硫酸、热浓硝酸等的清洗处理)中,银即使可以除去,乙炔银的分解产物中含有的非芳香族性碳也不能除去。其结果是,在第3加热处理工序后,最终得到的多孔质碳含有石墨质碳。因此,在上述例示的含氧气氛中,通过对乙炔银的分解产物进行氧化处理,可以得到只选择性地除去非芳香族性碳的本发明的催化剂载体用碳材料。

[0106] 这样制造的本发明的催化剂载体用碳材料是作为催化剂载体优选的具有3维分支的3维树状结构的多孔质碳材料(具体地说,是由3维树状结构的树状碳纳米结构体构成的多孔质碳材料)。而且与以前的这种多孔质碳材料相比较,不仅在BET比表面积以及耐久性方面同等或者更为优良,而且可以尽可能地除去具有比较大的凝聚结构的高结晶性的石墨化物。因此,在将本发明的多孔质碳材料调配成催化剂载体的催化剂层中,可以使反应气体

无阻力地扩散。另外,还形成适于将该催化剂层中生成的水(生成水)不延迟地排出的微细孔。其结果是,在固体高分子型燃料电池中,可以显著改善大电流(重负荷)特性(即明显提高大电流时的输出电压)。

[0107] (实施例)

[0108] 下面基于实验例,对本发明的催化剂载体用碳材料及其制造方法进行具体的说明。

[0109] 此外,在以下的实验例中,对于调配的催化剂载体用碳材料的BET比表面积 S_{BET} 、氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 、R值的标准偏差 $\delta(R)$ 、R值的平均值 R_{ave} 、 ΔG 值的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 以及 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 的测定分别采用以下的方法加以实施。

[0110] (BET比表面积以及氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 的测定)

[0111] 对于各实验例所调配的或者所准备的催化剂载体用碳材料,称量大约30mg,在120℃下真空干燥2小时。然后,使用自动比表面积测定装置(マイクロトラックベル公司生产的BELSORP MAX),将氮气用作吸附质而测定氮气吸附等温线。吸附时的等温线的 p/p_0 在0.05~0.15的范围而实施BET解析,从而算出BET比表面积。

[0112] 另外,算出吸附时的等温线的 p/p_0 为0.8时的吸附量 $c_c(\text{STP})/\text{g}$ 与0.4时的吸附量 $c_c(\text{STP})/\text{g}$ 之差,将其设定为 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 的值。

[0113] (拉曼光谱测定的R值的标准偏差 $\delta(R)$ 和平均值 R_{ave} 、以及 ΔG 值的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 和平均值 ΔG_{ave} 的测定)

[0114] 对于各实验例所调配的或者所准备的催化剂载体用碳材料,称量大约3mg的试料。将该试料安置在激光拉曼光谱仪(日本分光(株)生产的NRS-3100型)上,在激发激光:532nm、激光功率:10mW(试料照射功率:1.1mW)、显微配置:Backscattering(背散射)、狭缝:100 μm ×100 μm 、物镜:×100倍、光斑直径:1 μm 、曝光时间:30sec、观测波数:2000~300 cm^{-1} 以及累计次数:6次的测定条件下进行测定,从得到的6个谱中求出G-带(在1580 cm^{-1} 附近)的强度(峰高)以及半峰全宽 ΔG 。另外,求出D-带强度(在1360 cm^{-1} 附近)的强度(峰高)以及R值(相对强度比 I_D/I_G)。再者,对于安置的同一试料,就改变激光的照射位置的任意50个测定点进行了测定。对得到的50个测定点的数据计算标准偏差,求出R值、标准偏差 $\delta(R)$ 以及 ΔG 值的标准偏差 $\delta(\Delta G)$,而且求出R值的平均值 R_{ave} 以及 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 。

[0115] 《实验例1~26》

[0116] (1) 乙炔银生成工序

[0117] 在调整为5质量%浓度的硝酸银水溶液中混合氨,使其以摩尔比计达到硝酸银的8倍,从而调配出氨性硝酸银水溶液。这里,首先,吹入氮气40~60分钟。然后,将溶解的氧置换成不活性气体,以排除在该乙炔银生成工序生成的乙炔银发生分解爆炸的危险性。

[0118] 接着,在这样调配的氨性硝酸银水溶液中,于室温下吹入乙炔气体10分钟左右。在乙炔气体以泡的形式从反应溶液中开始释放的时点,中止该乙炔气体的吹入。然后,使反应溶液中的硝酸银和乙炔反应而生成乙炔银的白色沉淀物。

[0119] 对于生成的乙炔银的沉淀物,采用膜滤器进行过滤而加以回收,使该回收的沉淀物再分散于甲醇中,将再次过滤而得到的沉淀物放入皿中。

[0120] (2) 第1加热处理工序

[0121] 对于在上述的乙炔银生成工序中得到的各实验例的乙炔银,保持含浸甲醇的状态

不变而将大约0.5g装入直径5cm的不锈钢制圆筒容器内。将其装入真空加热电炉,于60℃下大约花费15~30分钟进行真空干燥,从而调配出各实验例的源于乙炔银的银粒子内包中间体。

[0122] (3) 第2加热处理工序

[0123] 接着,对于在上述第1加热处理工序中得到的刚真空干燥后的60℃的银粒子内包中间体,不是从真空加热电炉中取出而是照原样进一步升温至200℃而进行加热。在该过程中,诱发乙炔银的自分解爆炸反应而得到由银和碳的复合物构成的分解产物。

[0124] 在该自分解爆炸反应的过程中,生成银的纳米尺寸的粒子(银纳米粒子)。与此同时,以包围该银纳米粒子的方式形成六方网络平面的碳层而构成3维树状结构的骨架,进而生成的银纳米粒子在爆炸能量的作用下经由碳层的细孔而多孔化,向其外部喷出而形成银的集合体(银粒子)。

[0125] (4) 氧化处理工序

[0126] 将在上述第2加热处理工序中得到的由银和碳的复合物构成的分解产物装入氧化处理容器中。然后,以成为表1所示的氧混合量的方式在氮气中混合氧气,并使这样得到的氧混合氮气在所述氧化处理容器中流通。在氧化处理容器中一边使氧混合氮气流通,一边以10℃/分钟的升温速度升温至表1所示的温度。在表1所示的温度下,在表1所示的处理时间的期间保持,从而进行分解产物的氧化处理。

[0127] (5) 清洗处理工序

[0128] 对于在上述氧化处理工序中得到的由银和碳的复合物构成的氧化处理后的分解产物,在60℃下于浓度30质量%的浓硝酸中实施银的溶解处理(清洗处理)。然后,除去存在于碳材料中间体表面的银粒子及其它不稳定的碳化合物,从而得到纯净化的碳材料中间体。

[0129] 此外,实验例21、22以及23是对于在氧化处理工序中得到的同一材料,将清洗处理工序的清洗时间分别设定为3小时、5小时以及10小时,而且将第3加热处理工序的热处理温度设定为2000℃的例子。

[0130] (6) 第3加热处理工序

[0131] 对于在上述清洗处理工序中纯净化了的碳材料中间体,在不活泼气体气氛中并于表1所示的加热温度条件下实施2小时的加热处理,从而得到各实验例的催化剂载体用碳材料。该第3加热处理工序的热处理温度是迄今为止为控制结晶性而通常采用的温度。然后,就该第3加热处理时的热处理温度对在各实验例中得到的源于氧化处理后的分解产物的多孔质碳材料的物性以及电池特性产生怎样的影响进行了调查。

[0132] 对于如以上那样调配的各实验例1~26的催化剂载体用碳材料,采用上述的方法,对BET比表面积 S_{BET} 、氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 、R值的标准偏差 $\delta(R)$ 、R值的平均值 R_{ave} 、 ΔG 值的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 以及 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 进行了测定。

[0133] 结果如表2所示。

[0134] 另外,对于在实验例5、19和22、以及实验例8和13中得到的各催化剂载体用碳材料,在以R值为X轴、以 ΔG 值为Y轴的R值- ΔG 值的图上作图而得到了分别用50个测定点测得的R值和 ΔG 值的偏差之间的关系。结果如图1~图5所示。

[0135] 《实验例27~34》

[0136] 另外,对于市售的碳材料,也作为实验例27~34进行了研究。

[0137] 作为多孔质碳材料,使用具有树状结构、细孔也发达且比表面积较大的多孔质碳材料A(ライオン公司生产的科琴碳黑EC300)(实验例27)以及多孔质碳材料B(ライオン公司生产的科琴碳黑EC600JD)(实验例28~31),作为不具有树状结构且典型的多孔质碳材料的多孔质碳材料C(“東洋炭素”公司生产的CNOVEL-MH)(实验例32),作为不具有细孔结构且树状结构发达的碳材料的碳材料D(デンカ公司生产的乙炔黑AB)(实验例33)以及碳材料E(東海カーボン公司生产的“導電グレード#4300”)(实验例34)。此外,多孔质碳材料B准备4种,其分别将第3热处理温度设定为1400℃(多孔质碳材料B-1)、1700℃(多孔质碳材料B-2)、2000℃(多孔质碳材料B-3)以及2100℃(多孔质碳材料B-4)。

[0138] 关于这些各实验例27~34的多孔质碳材料,采用上述的方法,对BET比表面积 S_{BET} 、氮气吸附量 $V_{\text{N}:0.4-0.8}$ 、R值的标准偏差 $\delta(R)$ 、R值的平均值 R_{ave} 、 ΔG 值的标准偏差 $\delta(\Delta G)$ 以及 ΔG 值的平均值 ΔG_{ave} 进行了测定。

[0139] 结果如表2所示。

[0140] 另外,在对于上述实验例5、实验例29以及实验例33所得到的多孔质碳材料的拉曼光谱测定中,所得到的拉曼光谱的一个例子分别如图6~图8所示。此外,图6中示出了D-带、G-带的峰的归属。

[0141] 《催化剂的调配、催化剂层的制作、MEA的制作、燃料电池的组装以及电池性能的评价》

[0142] 接着,使用如以上那样调配且准备的催化剂载体用碳材料,如以下那样调配担载着催化剂金属的固体高分子型燃料电池用催化剂。另外,使用得到的催化剂而调配催化剂层油墨液,接着,使用该催化剂层油墨液而形成催化剂层。再者,使用形成的催化剂层而制作膜电极接合体(MEA:Membrane Electrode Assembly),并将该制作的MEA编入燃料电池单元中,使用燃料电池测定装置而进行了发电试验。下面就各构件的调配以及基于发电试验的单元电池评价进行详细的说明。

[0143] (1) 固体高分子型燃料电池用催化剂(碳载铂材料)的制作

[0144] 使上述制作的催化剂载体用碳材料或者市售的碳材料分散于蒸馏水中。在该分散液中添加甲醛,将其安置在设定于40℃的水浴中,在分散液的温度达到与浴相同的40℃后,在搅拌下,在该分散液中慢慢注入二硝基二胺Pt络合物硝酸水溶液。然后,继续搅拌大约2小时后进行过滤,对得到的固体物质进行清洗。在90℃下对这样得到的固体物质进行真空干燥,然后用乳钵进行粉碎。接着,在含有5体积%氢的氩气氛中于200℃下进行1小时的热处理,从而制作出担载着铂催化剂粒子的碳材料。

[0145] 此外,关于该碳载铂材料的铂载量,相对于催化剂载体用碳材料和铂粒子的合计质量调整为40质量%,采用电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP-AES:Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)进行测定而加以确认。

[0146] (2) 催化剂层的调配

[0147] 使用如以上那样调配的碳载铂材料(Pt催化剂)。另外,作为电解质树脂,使用Dupont公司生产的ナフイオン(注册商标:Nafion,全磺酸系离子交换树脂)。在Ar气氛下,以ナフイオン固体成分的质量相对于担载着铂催化剂粒子的碳材料的质量为1.0倍、相对于非多孔质碳为0.5倍的比例配合这些Pt催化剂和ナフイオン。轻轻搅拌后,用超声波使Pt催化

剂破碎。进而添加乙醇,进行调整从而使Pt催化剂和电解质树脂合在一起的合计的固体成分浓度为1.0质量%,从而调配出使Pt催化剂和电解质树脂混合而成的催化剂层油墨液。

[0148] 在这样调配的固体成分浓度为1.0质量%的各催化剂层油墨液中进一步添加乙醇,从而制作出铂浓度为0.5质量%的喷涂用催化剂层油墨液。调节喷涂条件,从而使铂的催化剂层每单位面积的质量(以下称之为“铂的单位面积重量”)为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$,将上述喷涂用催化剂层油墨喷涂在特氟隆(注册商标)片材上。然后,在氩中于 120°C 下进行60分钟的干燥处理,从而制作出催化剂层。

[0149] (3) MEA的制作

[0150] 使用如以上那样制作的催化剂层,采用以下的方法制作出MEA(膜电极复合体)。

[0151] 从ナフイオン膜(Dupont公司生产的NR211)上切出边长为6cm的正方形形状的电解质膜。另外,对于涂布在特氟隆(注册商标)片材上的阳极以及阴极的各催化剂层,分别用刀片切成边长为2.5cm的正方形形状。

[0152] 在这样切出的阳极和阴极的各催化剂层之间,使各催化剂层夹持着电解质膜的中心部。而且以分别接触、而且相互不会偏移的方式夹入该电解质膜,在 120°C 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 下压制10分钟。接着,冷却至室温,然后从阳极和阴极的各催化剂层上仔细地仅剥离特氟隆(注册商标)片材,从而制作出阳极和阴极的各催化剂层固定在电解质膜上的催化剂层-电解质膜接合体。

[0153] 接着,作为气体扩散层,从碳纸(SGLカーボン公司生产的35BC)上以边长为2.5cm的大小切出一对正方形碳纸。在这些碳纸之间,以阳极和阴极的各催化剂层一致而不偏移的方式夹持上述催化剂层-电解质膜接合体,在 120°C 、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 下压制10分钟而制作出MEA。

[0154] 此外,关于制作的各MEA的催化剂金属成分、碳材料以及电解质材料的各成分的单位面积重量,从压制前的带有催化剂层的特氟隆(注册商标)片材的质量和压制后剥离的特氟隆(注册商标)片材的质量之差求出固定在Nafion膜(电解质膜)上的催化剂层的质量,并由催化剂层的组成的质量比算出。

[0155] (4) 燃料电池的性能评价

[0156] (大电流特性的评价)

[0157] 对于使用各实验例所调配且准备的催化剂载体用碳材料而制作的MEA,各自编入单元电池中,然后安置于燃料电池测定装置上,按照以下的步骤进行了燃料电池的性能评价。

[0158] 关于反应气体,向阴极侧供给空气,而且向阳极侧供给纯氢,并以各自的利用率为40%和70%的方式,采用设置于单元电池下游的背压阀进行压力调整,从而以 0.04MPa 的背压进行供给。另外,单元电池温度设定为 80°C ,对于供给的反应气体,阴极和阳极的反应气体都在加湿器中于 60°C 下恒温的蒸馏水中进行鼓泡,从而在低加湿状态下进行了发电评价。

[0159] 在这样的设定下,在向单元电池供给反应气体的条件下,使负荷慢慢增加,将电流密度 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的单元电池端子间电压记录为输出电压,从而实施燃料电池的性能评价。然后,按照下述的合格等级A和B、以及不合格等级C的基准进行了评价。结果如表1所示。

[0160] (合格等级)

- [0161] A:1000mA/cm²下的输出电压为0.65V以上者。
- [0162] B:1000mA/cm²下的输出电压在0.60V以上且低于0.65V者。
- [0163] (不合格等级)
- [0164] C:不满足合格等级B者。
- [0165] (耐久性的评价)
- [0166] 在上述单元电池中,阳极保持不变(在加湿器中于60℃下恒温的蒸馏水中进行鼓泡加湿而供给气体利用率为40%的纯氢)。另一方面,在阴极流过与上述相同的加湿条件(在加湿器中于60℃下恒温的蒸馏水中进行鼓泡)的氩气。在保持该状态的同时,重复进行使单元电池电压为1.0V而保持4秒钟的操作、和使单元电池电压为1.3V而保持4秒钟的操作,并将这样的重复操作(矩形波的电压变动的重复操作)设定为1个循环,将该矩形波的电压变动的重复操作实施400个循环。然后,与上述的大电流特性的评价同样,调查了电池性能,实施了耐久性试验。然后,按照下述的合格等级A和B、以及不合格等级C的基准进行了评价。结果如表1所示。
- [0167] (合格等级)
- [0168] A:1000mA/cm²下的输出电压的降低率为10%以下者。
- [0169] B:1000mA/cm²下的输出电压的降低率超过10%且低于15%者。
- [0170] (不合格等级)
- [0171] C:不满足合格等级B者,即输出电压的降低率为15%以上者。
- [0172] 表1

[0173]

	实验 编号	氧化处理工序			第3 热处理 温度	备注
		温度	氧混 合量	处理 时间		
		(°C)	(Vol%)	(分钟)	(°C)	
实验例 1	M1	—	—	—	2000	N
实验例 2	M2	60	20	30	2000	N
实验例 3	M3	70	20	30	2000	N
实验例 4	M4	80	20	30	2000	G
实验例 5	M5	100	20	30	2000	G
实验例 6	M6	120	20	30	2000	G
实验例 7	M7	140	20	30	2000	G
实验例 8	M8	160	20	30	2000	N
实验例 9	M9	100	20	5	2000	N
实验例 10	M10	100	20	10	2000	G
实验例 11	M11	100	20	60	2000	G
实验例 12	M12	100	20	100	2000	G
实验例 13	M13	100	20	120	2000	N
实验例 14	M14	140	2	80	2000	G
实验例 15	M15	140	2	100	2000	G
实验例 16	M16	140	2	120	2000	N
实验例 17	M17	70	30	5	2000	N
实验例 18	M18	80	30	5	2000	N
实验例 19	M19	110	5	80	2000	G
实验例 20	M20	110	5	100	2000	G
实验例 21	M21	100	15	25	2000	G
实验例 22	M22	100	15	25	2000	G
实验例 23	M23	100	15	25	2000	G
实验例 24	M24	100	15	25	1600	G
实验例 25	M25	100	15	25	1800	G
实验例 26	M26	100	15	25	2200	G
实验例 27	多孔质碳材料 A				1800	N
实验例 28	多孔质碳材料 B-1				1400	N
实验例 29	多孔质碳材料 B-2				1700	N
实验例 30	多孔质碳材料 B-3				2000	N
实验例 31	多孔质碳材料 B-4				2100	N
实验例 32	多孔质碳材料 C				1800	N
实验例 33	碳材料 D				—	N
实验例 34	碳材料 E				—	N

[0174]

表2

实验编号	催化剂载体用碳材料						电池性能			备注
	S _{BET} (m ² /g)	ΔV _{3:0.4-0.8} cc(STP)/g	δ (R) (cm ⁻¹)	δ (ΔG) (cm ⁻¹)	R _{avg} (cm ⁻¹)	ΔG _{avg} (cm ⁻¹)	1000mA/cm ² 发电特性	耐久性		
									ΔV _{3:0.4-0.8} cc(STP)/g	
实验例1	M1	1090	105	0.14	1.82	1.6	57	C	B	N
实验例2	M2	1130	110	0.14	1.61	1.65	58	C	B	N
实验例3	M3	1140	115	0.14	1.63	1.7	60	C	B	N
实验例4	M4	1150	145	0.07	1.28	1.75	61	A	B	G
实验例5	M5	1160	135	0.06	0.97	1.69	60	A	B	G
实验例6	M6	1010	130	0.04	0.93	1.6	57	A	B	G
实验例7	M7	970	125	0.04	0.91	1.55	55	A	B	G
实验例8	M8	890	90	0.09	1.89	1.66	56	C	B	N
实验例9	M9	1080	105	0.11	2.02	1.61	57	C	B	N
实验例10	M10	1100	125	0.07	1.08	1.6	60	B	B	G
实验例11	M11	1150	135	0.06	1.11	1.65	61	A	B	G
实验例12	M12	1160	125	0.06	1.37	1.65	60	B	B	G
实验例13	M13	1170	90	0.09	2.4	1.5	57	C	B	N
实验例14	M14	1120	150	0.05	1.12	1.65	61	A	B	G
实验例15	M15	1020	155	0.06	1.14	1.85	67	A	B	G
实验例16	M16	940	95	0.17	1.37	1.85	72	C	B	N
实验例17	M17	980	95	0.17	1.48	1.45	64	C	B	N
实验例18	M18	960	95	0.16	1.47	1.5	62	C	B	N
实验例19	M19	1120	130	0.05	1	1.66	59	A	B	G
实验例20	M20	1170	135	0.05	0.79	1.65	58	A	B	G
实验例21	M21	1180	185	0.04	0.8	1.65	62	A	A	G
实验例22	M22	1190	195	0.04	0.64	1.7	61	A	A	G
实验例23	M23	1210	205	0.02	0.62	1.45	62	A	A	G
实验例24	M24	1520	295	0.02	0.21	1.35	74	A	B	G
实验例25	M25	1320	245	0.03	0.42	1.7	66	A	B	G
实验例26	M26	910	145	0.05	0.79	1.6	53	A	A	G
实验例27	多孔质碳材料A	525	105	0.12	1.42	0.95	39	C	B	N
实验例28	多孔质碳材料B-1	1200	382	0.11	1.43	1.62	66	B	C	N
实验例29	多孔质碳材料B-2	580	215	0.11	1.43	0.78	40	B	C	N
实验例30	多孔质碳材料B-3	360	126	0.11	1.42	0.75	39	C	C	N
实验例31	多孔质碳材料B-1	290	107	0.11	1.43	0.72	38	C	C	N
实验例32	多孔质碳材料C	1280	280	0.16	1.54	1.06	56	C	C	N
实验例33	碳材料D	68	310	0.13	0.39	1.04	68	C	A	N
实验例34	碳材料E	35	12	0.12	0.62	0.97	125	C	A	N

[0175] 日本专利申请2017-070829所公开的整个内容通过参照而编入本说明书中。

[0176] 本说明书中记载的所有文献、专利申请以及技术标准通过参照而编入本说明书中,其中每个文献、专利申请以及技术标准通过参照而编入的内容与其具体且分别地记载的情况程度相同。

实验例5

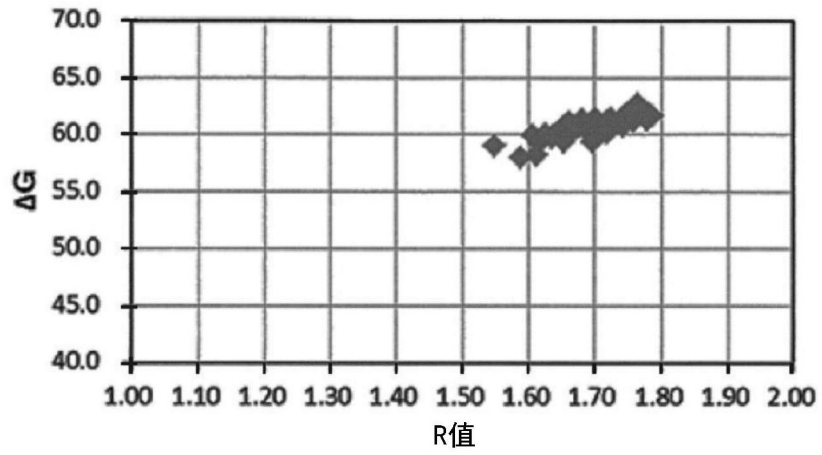


图1

实验例19

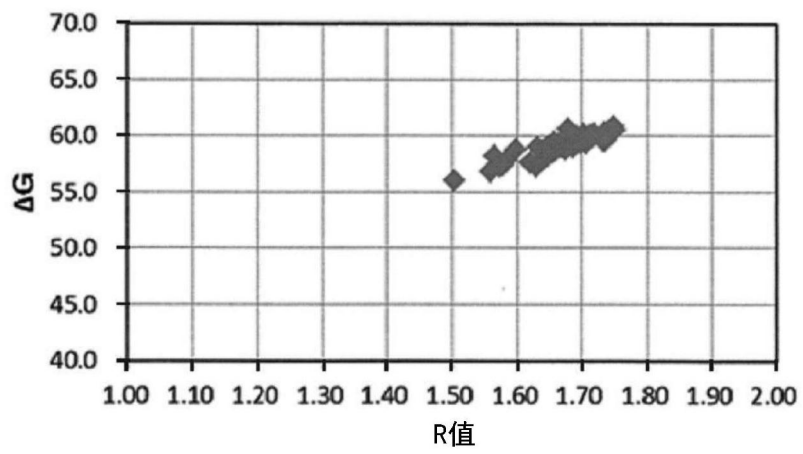


图2

实验例22

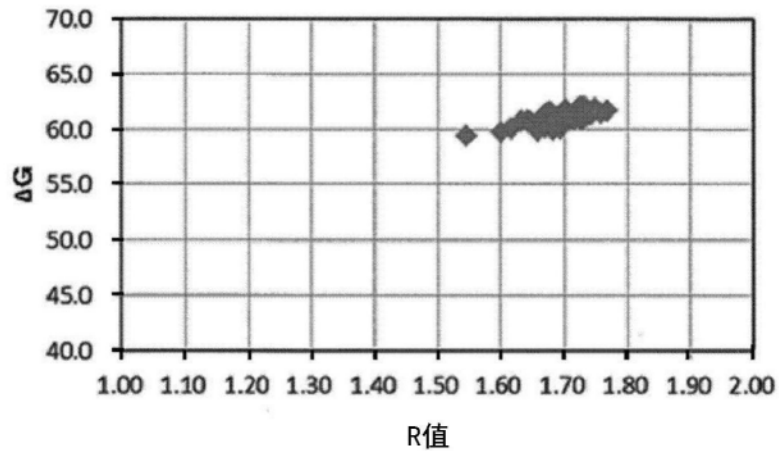


图3

实验例8

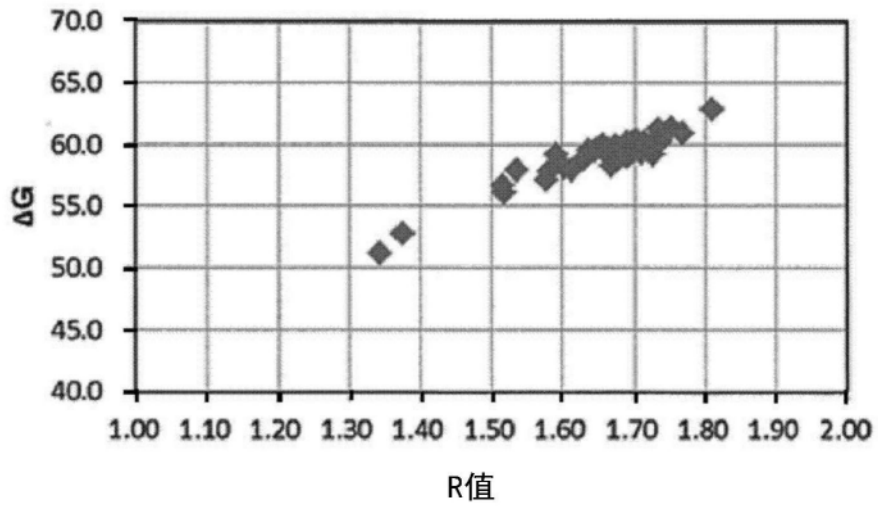


图4

实验例13

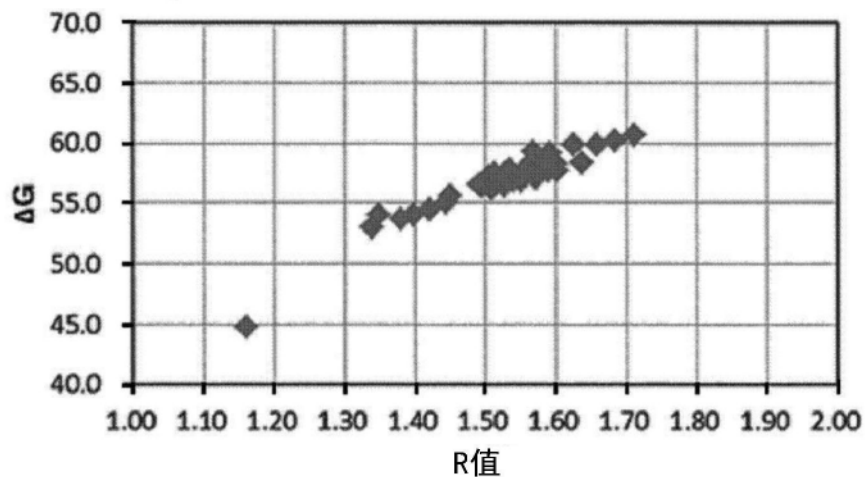


图5

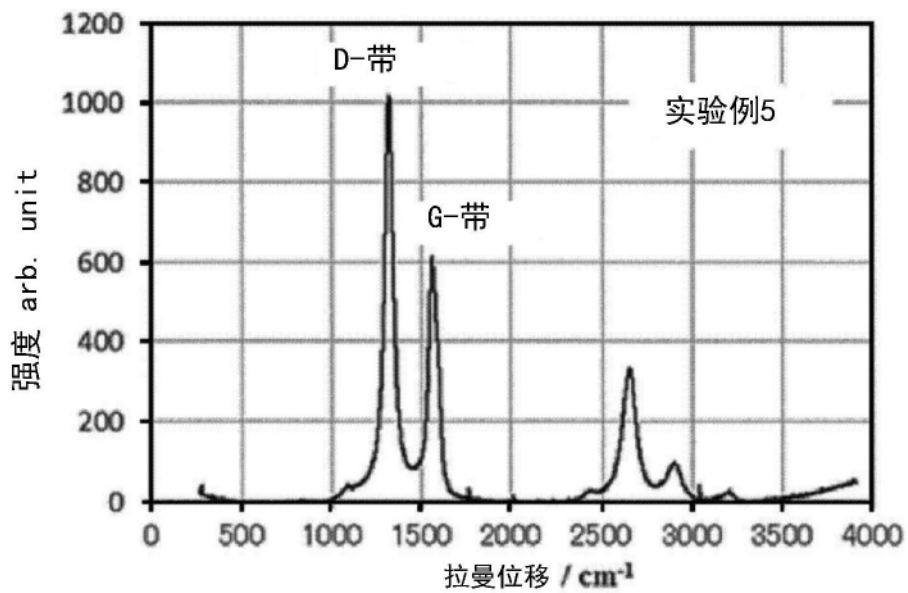


图6

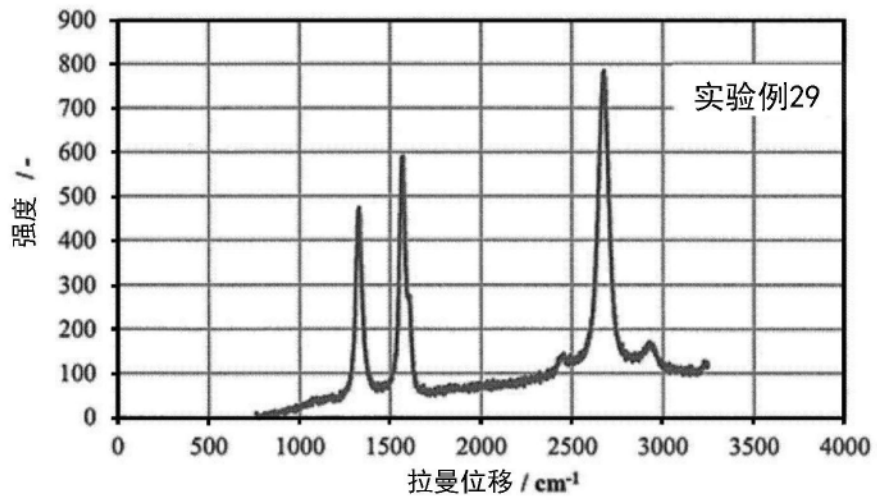


图7

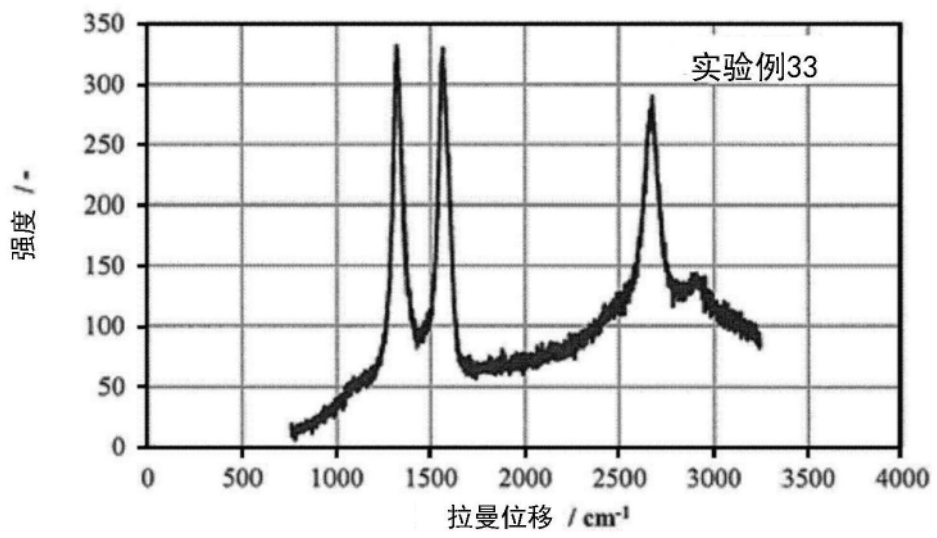


图8

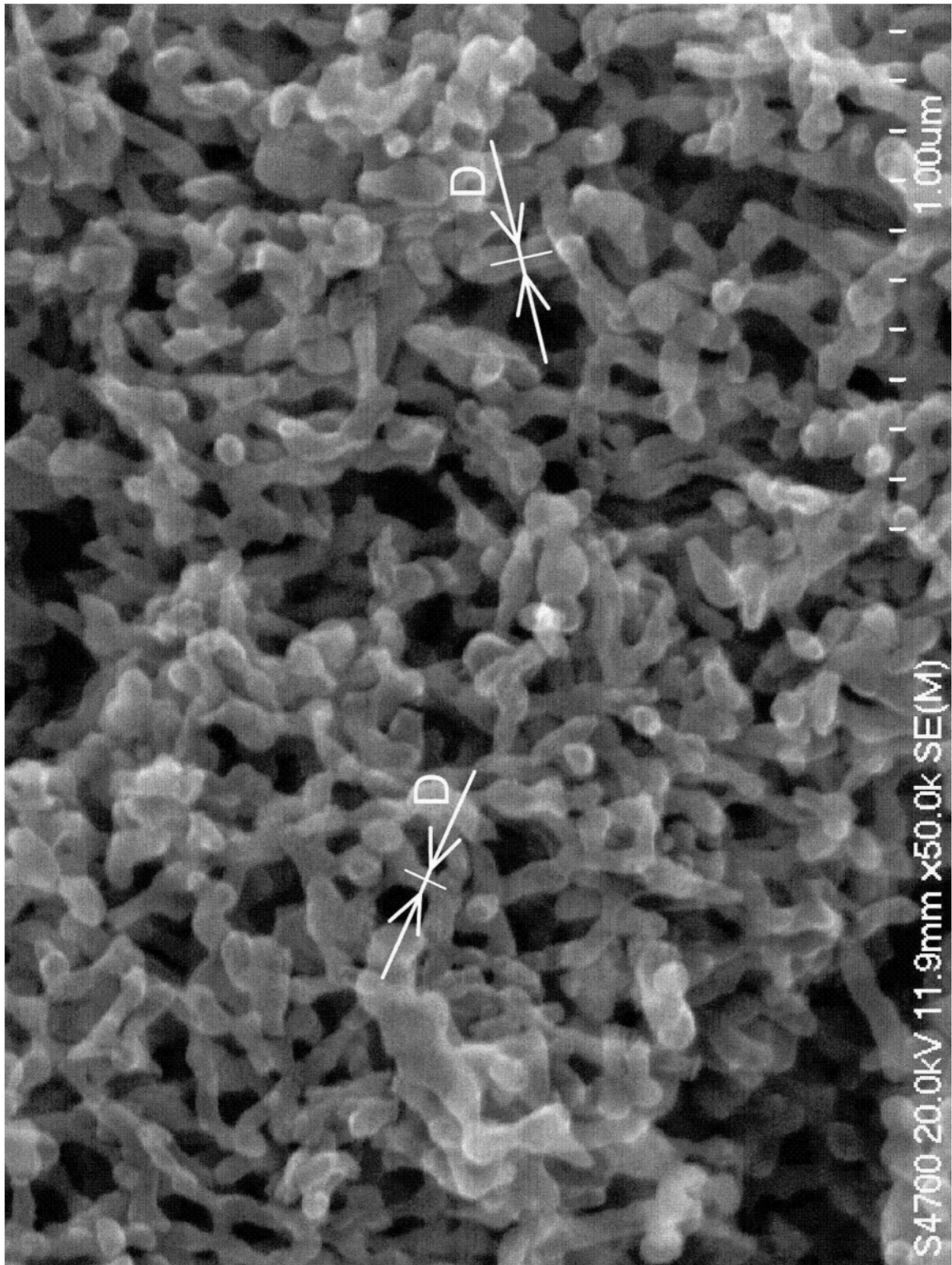


图9

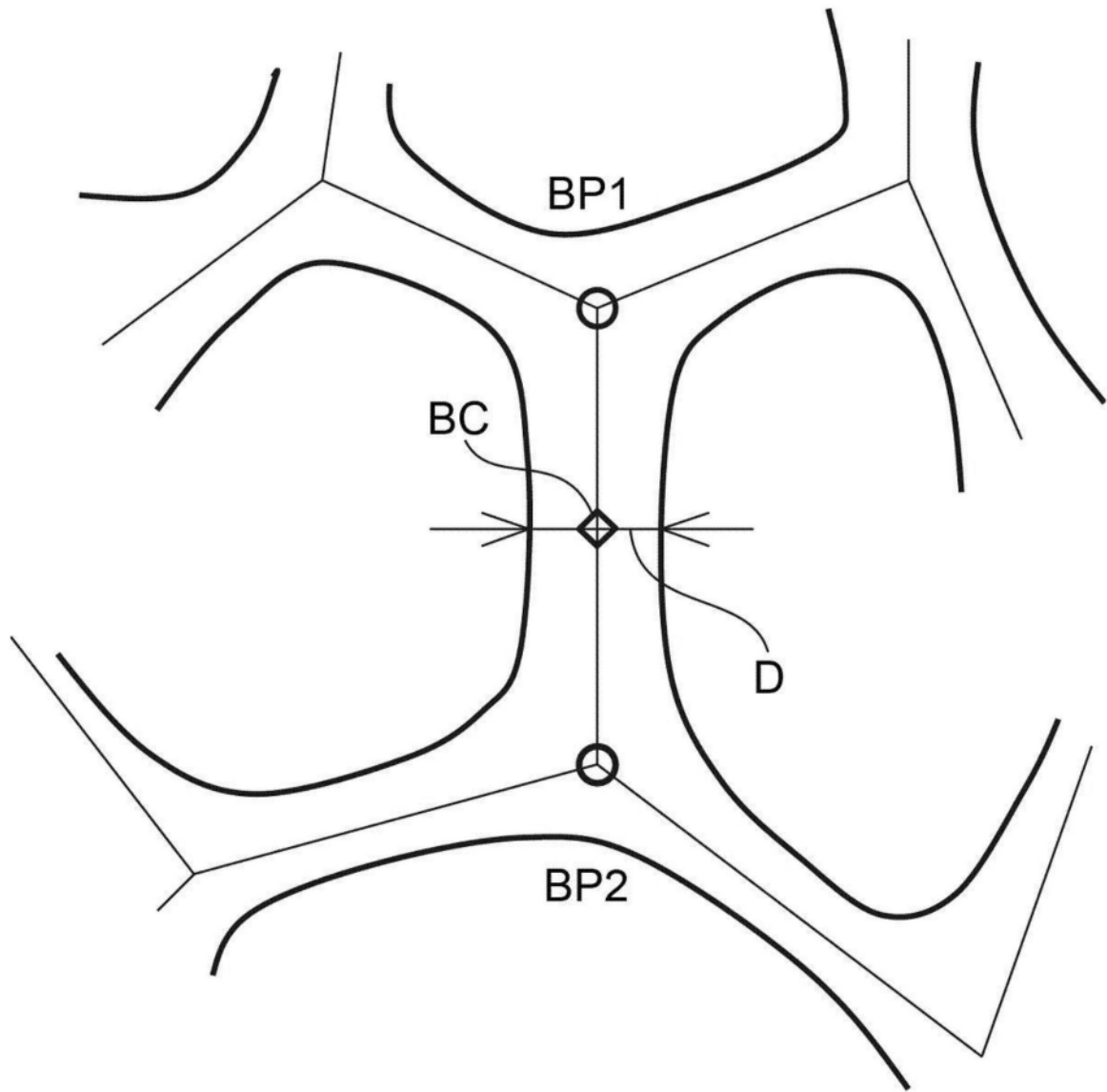


图10