

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580003354.0

[51] Int. Cl.

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

D06M 11/83 (2006.01)

D06M 101/40 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

[43] 公开日 2007年2月14日

[11] 公开号 CN 1913964A

[22] 申请日 2005.1.26

[21] 申请号 200580003354.0

[30] 优先权

[32] 2004.1.27 [33] JP [31] 18879/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/001442 2005.1.26

[87] 国际公布 WO2005/070535 日 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.27

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 太田健一郎 石原显光 饭生悟史
须藤彰孝

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 段承恩 田欣

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 12 页

[54] 发明名称

催化剂担载体及使用该催化剂担载体的燃料电池

[57] 摘要

本发明提供一种每单位催化剂金属量的活性高、反应电阻低、输出功率密度提高了的对燃料电池有用的催化剂担载体，其制造方法及使用上述催化剂的燃料电池。本发明的催化剂担载体，其特征在于，在进行粉碎处理以使得 BET 比表面积达到 $4 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、纵横比达到 $1 \sim 200$ 的、平均外径 $2 \sim 500\text{nm}$ 的气相生长碳纤维上担载着促进氧化还原反应的催化剂金属。

1.一种催化剂担载体,其特征在于,在通过进行粉碎处理使得 BET 比表面积成为 $4 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、纵横比成为 $1 \sim 200$ 的、平均外径为 $2 \sim 500\text{nm}$ 的气相生长碳纤维上担载有促进氧化还原反应的催化剂金属。

2.如权利要求 1 所述的催化剂担载体,其中,粉碎后的平均纤维长度相对于粉碎前的平均纤维长度的比为 0.8 以下。

3.如权利要求 1 所述的催化剂担载体,其中,粉碎后的比表面积相对于粉碎前的比表面积的比为 1.1 以上。

4.如权利要求 1 所述的催化剂担载体,其中,气相生长碳纤维是含有分支状气相生长碳纤维的碳纤维。

5.如权利要求 1 所述的催化剂担载体,其中,催化剂金属为选自铂、第 4 周期及第 5 周期过渡金属中的至少 1 种金属或其合金。

6.一种催化剂担载体的制造方法,其特征在于,将烃热分解而得到的平均外径为 $2 \sim 500\text{nm}$ 的气相生长碳纤维、或者该气相生长碳纤维在惰性气体气氛下、在温度 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下进行了热处理的气相生长碳纤维进行粉碎,使得 BET 比表面积达到 $4 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、纵横比达到 $1 \sim 200$,然后,担载促进氧化还原反应的催化剂金属。

7.如权利要求 6 所述的催化剂担载体的制造方法,其中,催化剂金属的担载是采用液相还原法进行的。

8.如权利要求 6 所述的催化剂担载体的制造方法,其中,在粉碎气相生长碳纤维后,在惰性气体气氛下、在温度 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 下进行热处理。

9.如权利要求 6 所述的催化剂担载体的制造方法,其中,在粉碎气相生长碳纤维之前,在惰性气体气氛下、在温度 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 下进行热处理。

10.如权利要求 6 所述的催化剂担载体的制造方法,其中,粉碎是通过利用冲击力的干式粉碎进行的。

11.如权利要求 10 所述的催化剂担载体的制造方法,其中,粉碎是在存在 5 体积%以上的氧浓度的气氛下进行的。

12.一种催化剂担载体，是采用权利要求6~11的任1项所述的制造方法得到的。

13.一种电极材料，在导电性基体材料上形成有含有权利要求1~5和12的任1项所述的催化剂担载体的催化剂层。

14.一种燃料电池用接合体，是在电解质膜的两面具备由催化剂层和气体扩散层构成的电极的燃料电池用接合体，其特征在于，催化剂层含有权利要求13所述的电极材料。

15.一种燃料电池单元，是用隔膜夹持权利要求14所述的燃料电池用接合体而成的。

16.一种燃料电池，是将2个以上的权利要求15所述的燃料电池单元层叠而成的。

催化剂担载体及使用该催化剂担载体的燃料电池

技术领域

本发明涉及催化剂担载体。更详细讲，涉及能够作为燃料电池的电极催化剂使用的、催化剂金属被担载在碳纤维上而形成的催化剂担载体，其制造方法以及使用该催化剂担载体的燃料电池。

背景技术

固体高分子型燃料电池，与磷酸型燃料电池、熔融碳酸盐型燃料电池比较，为紧凑型，并且在室温下工作就得到高电流密度，因此作为电动汽车用、便携用电源受到注目。另外，在该领域，提出了关于构成构件、系统构成等的为数较多的方案。现有的固体高分子型燃料电池的叠层(stack)结构，例如为隔膜/电极(氧极)/电解质膜/电极(氢极)/隔膜的三明治结构。作为该燃料电池用电极的要求特性，是防止电极的一氧化碳中毒和提高每单位催化剂金属量的活性。一直以来，以防止中毒和提高活性为目的，进行着作为催化剂使用金属或合金的尝试(特开 2001-85020 号公报(US6,689,505))，并指出催化剂的粒径在几 nm 为宜。

另一方面，关于用于载体的碳，一直使用通常的炭黑那样的颗粒状的碳(特开平 8-117598 号公报、特开 2003-201417 号公报(EP1309024)及特开 2001-357857 号公报)，但因为碳颗粒之间的接触为点接触，因此有电阻大、另外透气性不充分的问题。为了解决这些问题，认为将用于载体的碳从颗粒状的碳变成纤维状的碳是有效的(特开平 7-262997 号公报、特开 2003-317742 号公报及特开 2003-200052 号公报)。

作为碳纤维，已知有气相生长碳纤维(Vapor Grown Carbon Fiber)、碳纳米管、PAN 系碳纤维。但是，在迄今为止所发表的任何报告中都未公开制作由均匀、高密度地担载有微细的催化剂颗粒的碳纤维构成的电极的

技术。

发明内容

本发明的目的在于提供：能够提高每单位催化剂金属量的活性、降低反应电阻、提高输出功率密度的、适合作为催化剂载体等的气相碳纤维，在该气相碳纤维上担载有金属催化剂的催化剂担载体，它们的制造方法，以及在燃料电池中使用的用途。

本发明为以下所示的催化剂担载体、其制造方法及其用途。

[1]一种催化剂担载体，其特征在于，在通过进行粉碎处理使得 BET 比表面积成为 $4 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、纵横比成为 $1 \sim 200$ 的、平均外径 $2 \sim 500\text{nm}$ 的气相生长碳纤维上担载有促进氧化还原反应的催化剂金属。

[2]如上述 1 所述的催化剂担载体，其中，粉碎后的平均纤维长度相对于粉碎前的平均纤维长度的比为 0.8 以下。

[3]如上述 1 或 2 所述的催化剂担载体，其中，粉碎后的比表面积相对于粉碎前的比表面积的比为 1.1 以上。

[4]如上述 1~3 的任 1 项所述的催化剂担载体，其中，气相生长碳纤维是含有分支状气相生长碳纤维的碳纤维。

[5]如上述 1~4 的任 1 项所述的催化剂担载体，其中，催化剂金属为选自铂、第 4 周期及第 5 周期过渡金属中的至少 1 种金属或其合金。

[6]一种催化剂担载体的制造方法，其特征在于，将烃热分解而得到的平均外径为 $2 \sim 500\text{nm}$ 的气相生长碳纤维、或者该气相生长碳纤维在惰性气体气氛下、在温度 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下进行了热处理的气相生长碳纤维进行粉碎，使得 BET 比表面积达到 $4 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、纵横比达到 $1 \sim 200$ ，然后使之担载促进氧化还原反应的催化剂金属。

[7]如上述 6 所述的催化剂担载体的制造方法，其中，催化剂金属的担载采用液相还原法来进行。

[8]如上述 6 或 7 所述的催化剂担载体的制造方法，其中，在粉碎气相生长碳纤维后，在惰性气体气氛下、在温度 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 下进行热处理。

[9]如上述 6 或 7 所述的催化剂担载体的制造方法，其中，在粉碎气相生长碳纤维之前，在惰性气体气氛下、在温度 2000 ~ 3000℃ 下进行热处理。

[10]如上述 6 ~ 9 的任 1 项所述的催化剂担载体的制造方法，其中，粉碎是通过利用冲击力的干式粉碎进行的。

[11]如上述 10 所述的催化剂担载体的制造方法，其中，粉碎是在存在 5 体积 % 以上的氧浓度的气氛下进行的。

[12]一种催化剂担载体，是采用上述 6 ~ 11 的任 1 项所述的制造方法得到的。

[13]一种电极材料，在导电性基体材料上形成有包含上述 1 ~ 5 和 12 的任 1 项所述的催化剂担载体的催化剂层。

[14]一种燃料电池用接合体，是在电解质膜的两面具备由催化剂层和气体扩散层构成的电极的燃料电池用接合体，其特征在于，催化剂层含有上述 13 所述的电极材料。

[15]一种燃料电池单元，是用隔膜夹持上述 14 所述的燃料电池用接合体而成的。

[16]一种燃料电池，是将 2 个以上的上述 15 所述的燃料电池单元层叠而成的。

另外，本发明还涉及以下所示的气相生长碳纤维。

[17]一种气相生长碳纤维，其特征在于，在纤维表面具有能够担载催化剂金属的物理位点。

[18]如上述 17 所述的气相生长碳纤维，其中，物理位点是通过化学作用和/或物理作用而产生的缺陷。

[19] 如上述 18 所述的气相生长碳纤维，其中，物理作用是由冲击和/或剪切力产生的作用。

附图说明

图 1 是显示现有的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 2 是显示现有的另一微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面

图。

图 3 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 4 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 5 是从端部方向观察图 4 的纤维时的模式侧视图。

图 6 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 7 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 8 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的一端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 9 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的两端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 10 是用于说明在本发明中使用的微细碳纤维的两端部附近的结构的模式纵剖面图。

图 11 是实施例 1 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 12 是实施例 2 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 13 是实施例 3 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 14 是实施例 4 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 15 是比较例 1 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 16 是比较例 2 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 17 是比较例 3 的催化剂担载体的透射型电子显微镜照片。

图 18 是使用了实施例 1~4 及比较例 1~3 的催化剂担载体的燃料电池的 Tafel 曲线图。

具体实施方式

以下详细说明本发明。

作为本发明的催化剂担载体的载体而使用的气相生长碳纤维，是平均外径为 2~500nm、且进行了粉碎处理使得 BET 比表面积成为 4~500m²/g、纵横比成为 1~200 的碳纤维。优选的平均外径为 15~200nm，优选的 BET 比表面积为 10~200m²/g，优选的纵横比为 2~150。另外，作为平均纤维长度，优选 2~100 μm。通过将粉碎处理成为该范围的气相生长碳纤维作为载体使用，在担载催化剂金属的情况下，能够在粒径小、比表面积大的状态下担载，其结果能够提高催化活性。

粉碎，优选按照将粉碎处理前的平均纤维长度设为 1 时、粉碎处理后的平均纤维长度变为 0.8 以下的方式进行处理。另外，优选按照将粉碎处理前的 BET 比表面积设为 1 时、粉碎处理后的 BET 比表面积变为 1.1 以上的方式进行处理，进一步优选按照其为 1.4 以上的方式进行处理。

在本发明中使用的气相生长碳纤维，优选包含着分支状的碳纤维，由此可以形成碳纤维的导电通道，提高作为载体的导电性。

在本发明中使用的气相生长碳纤维，是对采用气相法制造的微细碳纤维进行粉碎处理而成的。通过进行粉碎处理，能够制成在纤维端部具有有断裂面的石墨薄层（Graphene sheet）的不连续面、和至少 1 片石墨薄层的端部与附近的石墨薄层的端部结合而成的连续面、并在中心轴上具有中空结构的多层结构的微细碳纤维，由此降低碳纤维的电阻，提高作为载体的导电性。

参照图 1~10 来说明该微细碳纤维的特征。在这些图中，用实线模式地显示石墨薄层（石墨或与石墨接近的结晶层）。

微细碳纤维，如图 1 或图 2 的模式纵剖面图所示，具有：在纤维端部具有切断面的石墨薄层的不连续面（1）或具有石墨薄层的连续面的封闭的面（2）和中空结构（3）。

与此相对，作为在本发明中使用的微细碳纤维，优选的形态如图 3 或图 4 的模式剖面图所示，是在纤维端部具有：有断裂面的石墨薄层的不连续面（1）、和至少 1 片石墨薄层的端部与邻接的石墨薄层的端部结合着的连续面（2）的，采用气相法制造的具有中空结构（3）的微细碳纤维。断

裂面表示通过粉碎等而生成的平面。石墨薄层的连续性在断裂面上被切断，基底面内的缺损部的边缘碳原子、微晶的边界部的边缘碳原子等显现出。断裂面是与碳纤维的中心轴例如大致成直角的端面，即使在低纵横比（1~200）的纤维中，也维持着气相生长碳纤维的中空结构、多层结构（年轮结构）。

图3的碳纤维具有2个有石墨薄层的连续面的封闭的面（2），在一方的部位（a）中，2片相邻的石墨薄层在端部结合着。在另一方的部位（b）中，4片相邻的石墨薄层中的最外部的石墨薄层在彼此的端部结合，内部的石墨薄层石墨薄层在彼此的端部结合。石墨薄层的不连续面（1）位于与部位（a）邻接的中空部（3）一侧。

图4的碳纤维，是由4层石墨薄层（4、6、8、10）构成的碳纤维，外侧2层石墨薄层（4、6），形成着它们的端部遍及全周而结合的结合面（2（a）），在内侧2层的石墨薄层（8、10）中，并存着部位（2（b））和部位（1（a）），其中，部位（2（b））是在石墨薄层（8、10）的端部具有结合了的连续面的封闭的部位，部位（1（a））是在石墨薄层（8、10）的端部具有不连续面的部位。

图5是从端部方向观察具有图4的结构碳纤维时的模式侧视图。白色部位是结合面（2（a）、2（b）），黑色部位是不连续面（1（a）），中心部是中空部位，灰色部位表示石墨薄层（6）和（8）的片层空间。在微细碳纤维的一端存在的石墨薄层的结合面在圆周方向上也是连续的，但由于由粉碎产生的缺陷、热处理温度、碳以外的杂质成分等的影响，有时在圆周方向上也产生不连续。

图6~8的任一个都是由8层石墨薄层构成的碳纤维。

在图6中，外侧2层石墨薄层（12、14）形成它们的端部遍及全周而结合的结合面，其他的6层石墨薄层的任一个都形成着不连续面。

在图7中，最外层的石墨薄层（16）和从最外层数第4层的石墨薄层（22）、及从最外层数第2层和第3层的相邻的石墨薄层（18、20），分别形成在端部遍及全周而结合的结合面，其他的4层石墨薄层的任一个都形

成着不连续面。

在图 8 中, 最外层的石墨薄层 (24) 和从最外层数第 6 层的石墨薄层 (34)、从最外层数第 2 层和第 5 层的石墨薄层 (26、32)、及从最外层数第 3 层和第 4 层的相邻的石墨薄层 (28、30), 分别形成在端部遍及全周而结合连续面, 其他的 2 层石墨薄层的任一个都形成着不连续面。

图 9 和图 10 分别是微细碳纤维的整体像。图 9 为纤维的一端只形成与以往相同的连续面、另一端具有连续面及不连续面这两方的形态。图 10 为纤维的两端具有连续面和不连续面这两方的形态。

所谓在与断裂面相同的面内存在的连续面, 表示: 在通过热化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition) 而叠层的石墨薄层中产生缺陷的, 其规则性丧失、并且与邻接的石墨薄层结合了的的面, 或者通过 2000℃ 以上的高温处理而断裂的石墨薄层的端部与其他的石墨薄层的端部再结合的面。弯曲着的部位的石墨薄层为 1 片以上。但是, 在叠层片数少的情况下, 即, 弯曲的石墨薄层的曲率半径小的情况下, 弯曲部的表面能大, 因此难以稳定地存在。因此, 弯曲的部位的石墨薄层的叠层片数优选为 3 片以上, 进一步优选为 5 片以上, 特别优选为 5~10 片。

在本发明中使用的气相生长碳纤维, 可通过粉碎采用气相法制造的气相生长碳纤维来制造、优选通过粉碎含有分支状碳纤维 (采用在特开 2002-266170 号公报 (WO02/49412) 等中公开的方法制造) 的碳纤维来制造。

用于该制造的气相生长碳纤维, 一般可通过使用作为催化剂的有机过渡金属化合物将有机化合物热分解来得到。成为碳纤维的原料的有机化合物, 也可为甲苯、苯、萘、乙烯、乙炔、乙烷、天然气、一氧化碳等气体及它们的混合物。其中, 优选甲苯、苯等的芳香族烃。有机过渡金属化合物是含有成为催化剂的过渡金属、具体来说是含有周期表第 4~10 族的金属的有机化合物。其中优选二茂铁、二茂镍等的化合物。

碳纤维, 优选由 X 射线衍射法得到的碳六角网平面 (002) 的晶面间距 (d_{002}) 为 0.345nm 以上、拉曼散射光谱的 1341~1349 cm^{-1} 谱带的峰高

(Id) 与 $1570 \sim 1578\text{cm}^{-1}$ 谱带的峰高 (Ig) 之比 (Id/Ig) 为 1 以上的碳纤维。Id 是与碳结构的无序的增加对应的宽谱带区, Ig 是与完整的石墨结构关联的比较锐利的谱带区。

作为待粉碎的原料, 为了除掉由热分解而得到的附着于碳纤维表面的焦油等的有机物, 可在 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下热处理。

作为粉碎方法, 可利用旋转式粉碎机、高速旋转磨、球磨机、介质搅拌磨、喷射粉碎机等。优选利用了冲击力的采用压碎纤维的方法的圆振动式磨、自动振动式磨、离心磨等的振动式球磨机。作为粉碎介质, 可使用氧化铝、氧化锆、氮化硅等的陶瓷球或不锈钢等的金属球。优选可通过高温热处理而去除的不锈钢球。

另外, 通过在水和/或有机溶剂的非存在下进行干式粉碎, 有不需要进行粉碎后的分散剂的去除、溶剂干燥、干燥凝聚的纤维的破碎这些后处理工序的优点。

粉碎优选在氧浓度 5 体积% 以上的气氛下进行。通过存在 5% 以上的氧, 粉碎了的碳纤维的表面被改质, 变得易担载催化剂金属。优选可在空气中进行。

另外, 在粉碎的前道工序或后道工序中, 出于提高气相生长碳纤维的导电性的目的, 也可进行石墨化处理。石墨化处理可通过在惰性气体气氛下、在 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 的温度下热处理来进行。

本发明的催化剂担载体, 是在粉碎了的气相生长碳纤维上担载促进氧化还原反应的催化剂金属而成的。

作为促进氧化还原反应的催化剂金属, 是选自铂、包含其他的铂系元素的第 4 周期及第 5 周期过渡金属中的至少 1 种金属或其合金, 优选为铂系元素 (镍、钯、铂) 或含有该元素的合金。

对在粉碎的气相生长碳纤维上担载催化剂金属的方法并不特别限制, 例如可利用液相还原法来进行。以下说明利用液相还原法在粉碎了的气相生长碳纤维上担载微细铂颗粒的例子。

首先, 使粉碎的气相生长碳纤维分散于蒸馏水中, 添加碳酸钠等, 调

整 pH。分散可通过一边通过目视等来确认分散状态，一边通过超声波处理等来进行。气相生长碳纤维因为疏水性高，因此优选预先通过表面处理（亲水处理）来提高亲水性，由此能够提高担载的催化剂金属的比表面积。表面处理例如可通过在酸溶液（例如硝酸水溶液）中、在 60~90℃ 下处理 1~10 小时来进行。

向该碳纤维分散溶液中加入氯铂酸水溶液并充分搅拌，接着过剩地添加甲醛等的还原剂使之反应后，滤取固形物。通过在氩等的情性气体气氛下、在 120~500℃ 下干燥该固形物，能够得到在气相生长碳纤维上担载有铂微粒的催化剂担载体。

本发明的催化剂担载体，是在作为载体的气相生长碳纤维上担载了微细的催化剂金属颗粒的催化剂担载体，与使用炭黑等的粉体状的载体的情况比，每单位催化剂金属量的催化活性提高。另外，通过使用粉碎处理过的气相生长碳纤维，与未进行粉碎处理的情况比较，担载的催化剂金属颗粒的粒径明显变小（催化剂金属的比表面积变大）。具体地，可使待担载的催化剂金属的平均粒径为 15nm 以下、进而可为 10nm 以下。由此，催化活性提高，在作为燃料电池用的电极催化剂而使用的情况下，能够得到良好的特性。

本发明的催化剂担载体能够适用于电极材料、燃料电池用接合体、燃料单电池及燃料电池上，它们能够利用目前已知的方法来制造。

本发明的电极材料，例如可通过在复写纸、碳纤维织布、碳无纺布等的导电性基体材料上形成含有上述催化剂担载体的催化剂层来制造。催化剂层的形成，例如可通过在导电性基体材料上涂布含有催化剂担载体的浆料后、进行干燥来进行。本发明的燃料电池用接合体，可通过将上述的由气体扩散层和催化剂层构成的电极材料在电解质膜的两面热压接等来制作。在燃料电池为固体高分子型的情况下，电解质膜由高分子材料构成，例如可使用全氟磺酸系聚合物。用具有导电性的隔膜夹持该接合体，能够制成燃料电池用单电池，通过叠层 2 个以上的该单电池单元，可以制成高输出功率的燃料电池组（stack）。另外，为了抑制内部的气体漏出，也可

在电极材料和隔膜之间设置密封垫。

具体实施方式

以下对本发明举出代表性的例子，来进行更具体地说明。另外，这些例子是仅仅用于说明的例示，本发明不受这些例子的任何限制。

另外，平均纤维长度比，是基于碳纤维的透射电子显微镜（TEM）剖面照片，求出碳纤维的粉碎前后的平均纤维长度，作为平均纤维长度比。另外，比表面积，使用比表面积测定装置 NOVA-1200（ユアサアイオニクス（株）制），根据一般的比表面积测定方法 BET 法来测定。

实施例 1

将平均外径 150nm、比表面积 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度 $10\ \mu\text{m}$ 的气相生长碳纤维 5g 装进旋转式粉碎机（不锈钢的粉碎刀片、转速 25000rpm），进行了 10 分钟粉碎处理。然后，测定碳纤维的比表面积、平均纤维长度，结果比表面积变为 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度变为 $7.5\ \mu\text{m}$ ，比表面积比为 1.6 倍，平均纤维长度比为 0.75 倍。将该气相生长碳纤维 0.2g 分散于蒸馏水 50ml 中，加入碳酸钠 0.172g，在 80°C 下进行加热搅拌。向上述分散液中滴加含有氯铂酸 0.135g 的水溶液，搅拌 2 小时后，滴加 35% 甲醛水溶液。搅拌 1 小时后，过滤，在氩气氛下进行 400°C 、2 小时干燥处理，得到了在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 11 中示出其透射型电子显微镜（TEM）照片。

另外，通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径，求出直径分布。其结果，铂催化剂颗粒的平均直径为 8nm。

实施例 2

将平均外径 150nm、比表面积 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度 $10\ \mu\text{m}$ 的气相生长碳纤维 5g 装进旋转式粉碎机（不锈钢的粉碎刀片、转速 25000rpm），进行了 20 分钟粉碎处理。然后，测定碳纤维的比表面积、平均纤维长度，结果比表面积变为 $24\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度变为 $6.0\ \mu\text{m}$ ，比表面积比为 1.8 倍，平均纤维长度比为 0.6 倍。将该气相生长碳纤维 0.2g 分散于蒸馏水 50ml

中，加入碳酸钠 0.172g，在 80℃ 下进行加热搅拌。向上述分散液中滴加含有氯铂酸 0.135g 的水溶液，搅拌 2 小时后，滴加 35% 甲醛水溶液。搅拌 1 小时后，过滤，在氩气氛下进行 400℃、2 小时干燥处理，得到在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 12 中示出其 TEM 照片。

另外，通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径，求出直径分布。其结果，铂催化剂颗粒的平均直径为 5nm。

实施例 3

将平均外径 150nm、比表面积 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度 $10\ \mu\text{m}$ 的气相生长碳纤维 5g 装进旋转式粉碎机（不锈钢的粉碎刀片、转速 25000rpm），进行 10 分钟粉碎处理。然后，测定碳纤维的比表面积、平均纤维长度，结果比表面积变为 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度变为 $7.5\ \mu\text{m}$ ，比表面积比为 1.6 倍，平均纤维长度比为 0.75 倍。将该气相生长碳纤维 0.2g 在 60% 硝酸水溶液中、在 70℃ 加热 5 小时后，分散于蒸馏水 50ml 中，加入碳酸钠 0.172g，在 80℃ 下进行加热搅拌。向上述分散液中滴加含有氯铂酸 0.135g 的水溶液，搅拌 2 小时后，滴加 35% 甲醛水溶液。搅拌 1 小时后，过滤，在氩气氛下进行 400℃、干燥处理 2 小时，得到在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 13 中示出其 TEM 照片。

另外，通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径，求出直径分布。其结果，铂催化剂颗粒的平均直径为 6nm。

实施例 4

将平均外径 150nm、比表面积 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度 $10\ \mu\text{m}$ 的气相生长碳纤维 5g 装进旋转式粉碎机（不锈钢的粉碎刀片、转速 25000rpm），进行 20 分钟粉碎处理。然后，测定碳纤维的比表面积、平均纤维长度，结果比表面积变为 $24\text{m}^2/\text{g}$ 、平均纤维长度变为 $6.0\ \mu\text{m}$ ，比表面积比为 1.8 倍，平均纤维长度比为 0.6 倍。将该气相生长碳纤维 0.2g 在 60% 硝酸水溶液中、在 70℃ 加热 5 小时后，分散于蒸馏水 50ml 中，加入碳酸钠 0.172g，在 80℃ 下进行加热搅拌。向上述分散液中滴加含有氯铂酸 0.135g 的水溶液，搅拌 2 小时后，滴加 35% 甲醛水溶液。搅拌 1 小时后，过滤，在氩气氛下进

行 400℃、2 小时干燥处理,得到在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 14 中示出其 TEM 照片。

另外,通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径,求出直径分布。其结果,铂催化剂颗粒的平均直径为 3nm。

比较例 1

除了不进行粉碎处理以外,进行与实施例 1 同样的操作,得到在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 15 中示出其 TEM 照片。另外,通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径,求出直径分布。其结果,铂催化剂颗粒的平均直径为 19nm。

比较例 2

除了不进行粉碎处理之外,进行与实施例 3 同样的操作,得到在碳纤维上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 16 中示出其 TEM 照片。另外,通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径,求出直径分布。其结果,铂催化剂颗粒的平均直径为 23nm。

比较例 3

原样地使用市售的炭黑 0.2g (キャボット制のバルカン XC-72R, 比表面积: $230\text{m}^2/\text{g}$), 将其在 60% 硝酸水溶液中、在 70℃ 加热 5 小时后,分散于蒸馏水 50ml 中,加入碳酸钠,在 80℃ 下进行加热搅拌。向上述分散液中滴加含有氯铂酸 0.135g 的水溶液,搅拌 2 小时后,滴加 35% 甲醛水溶液。搅拌 1 小时后,过滤,在氩气氛下进行 400℃、干燥处理 2 小时,得到在炭黑上担载有铂颗粒的催化剂担载体。图 17 中示出其 TEM 照片。

另外,通过观察 TEM 照片来测定铂催化剂的直径,求出直径分布。其结果,铂催化剂颗粒的平均直径为 2nm。

表 1 处理条件和粉体特性

	粉碎处理时间	比表面积 (m^2/g)	亲水处理	铂平均粒径 (nm)
实施例 1	10 分钟	18	无	8
实施例 2	20 分钟	24	无	5
实施例 3	10 分钟	18	有	6
实施例 4	20 分钟	24	有	3
比较例 1	-	13	无	19
比较例 2	-	13	有	23
比较例 3	-	230	有	2

实验例：电化学测定

使用将在实施例 1~4 和比较例 1~3 中制造的各催化剂担载体与ナフイオン溶液混合、并涂布在碳电极上的电极，进行电化学测定。

作为每单位催化剂金属量的活性的评价，通过慢扫描伏安极谱仪 (SSV) 的测定，从由在某个电压下的电流密度的绝对值和电流密度的对数及电位得到的 Tafel 曲线图进行评价。实验中使用 3 极式单电池，工作电极，使用涂布该催化剂的玻碳电极；对电极，使用铂极；参考电极，使用氢电极。

作为测定条件，对使电位以扫描速度 $1\text{mV}/\text{sec}$ 从 1.2V 变化到 0.4V 时的电流值进行实测。为将得到的电流值标准化为电流密度 (mA/cm^2)，由循环伏安法求出电极的表面积。关于电极表面积的测定方法，参考技报堂出版株式会社·电化学测定法 (上) P88 而实施。

表 2 示出结果。在 0.5V 电位下的电流密度的绝对值为：实施例 2 > 实施例 1 > 实施例 3 = 实施例 4 > 比较例 1 = 比较例 2 >> 比较例 3。

另外，图 18 示出由在 $0.82\text{V} \sim 0.94\text{V}$ 下的电流密度的对数和电位得到的 tafel 曲线图。由图 18 明确知道，在该电位范围下使用实施例 1~4 的催化剂的情况下，得到比使用比较例的催化剂时更高的电流密度，催化能力提高。

表 2: SSV 测定的电流密度 (mA/cm^2)

	0.7V	0.6V	0.5V
实施例 1	-0.2	-0.3	-0.4
实施例 2	-0.3	-0.4	-0.5
实施例 3	-0.2	-0.2	-0.3
实施例 4	-0.2	-0.2	-0.3
比较例 1	-0.15	-0.2	-0.2
比较例 2	-0.15	-0.2	-0.2
比较例 3	-0.05	-0.06	-0.06

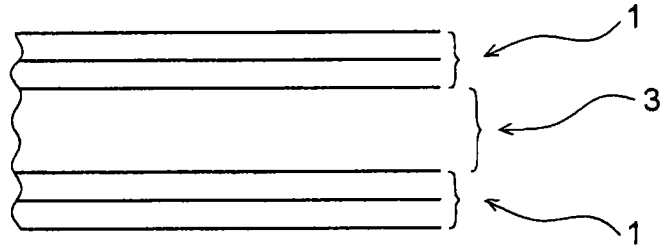


图 1

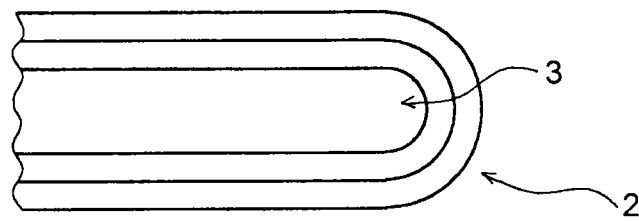


图 2

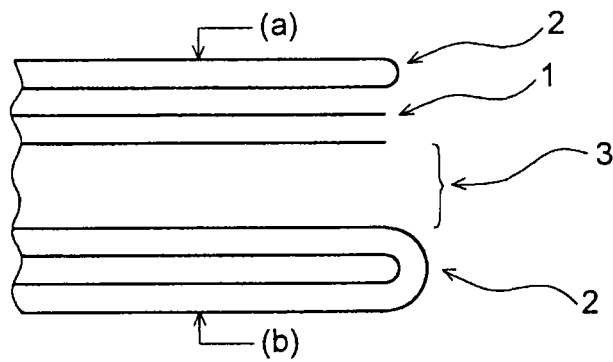


图 3

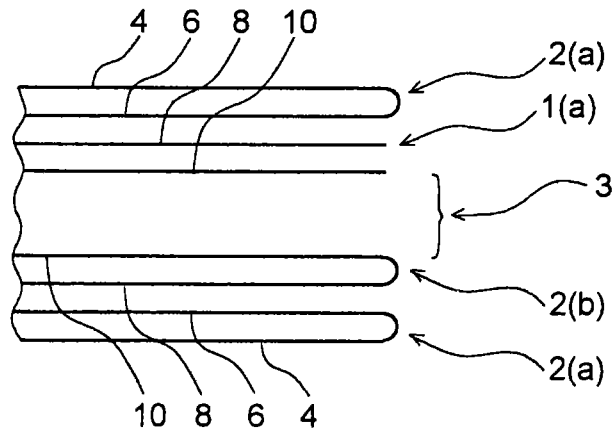


图 4

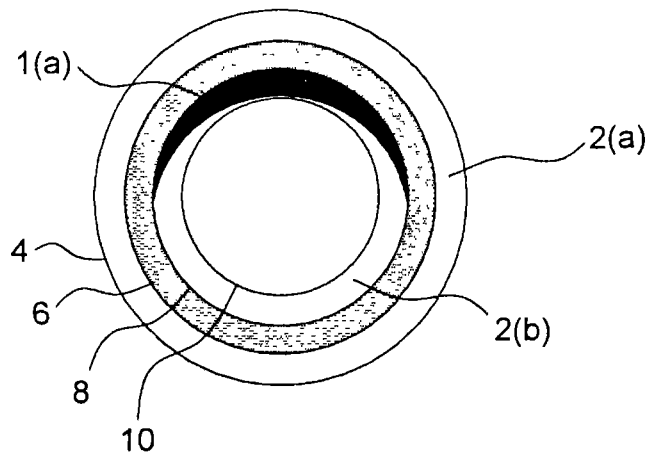


图 5

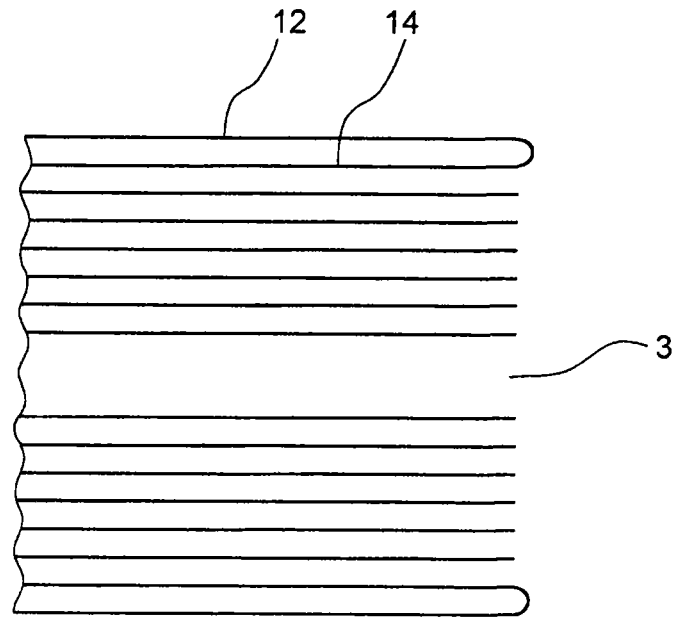


图 6

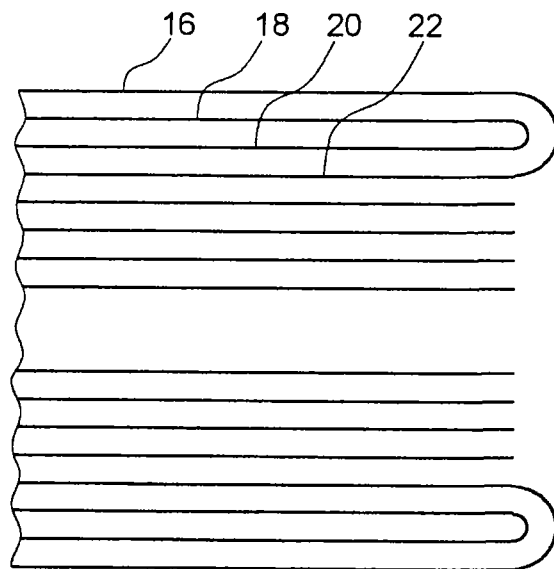


图 7

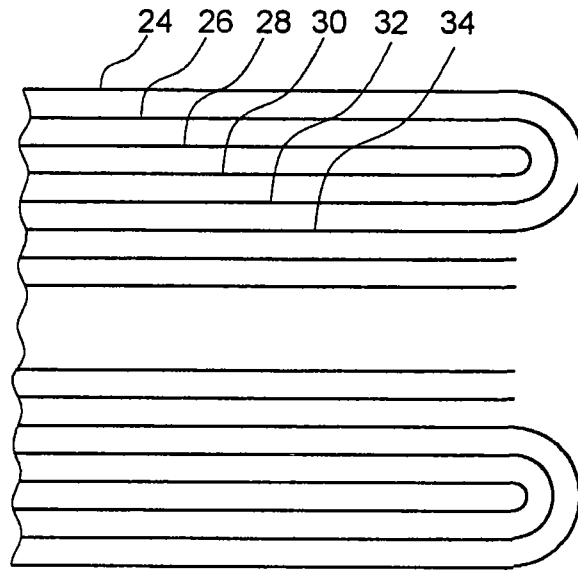


图 8

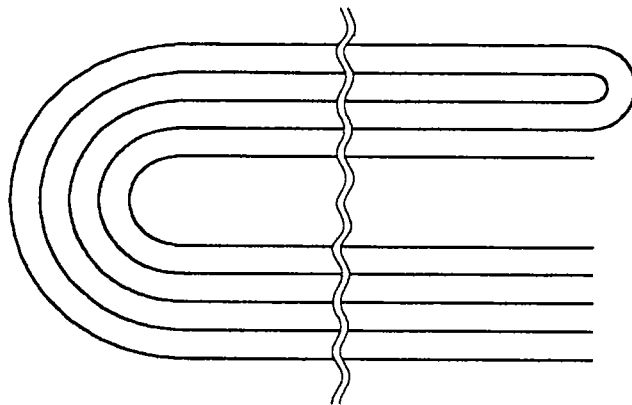


图 9

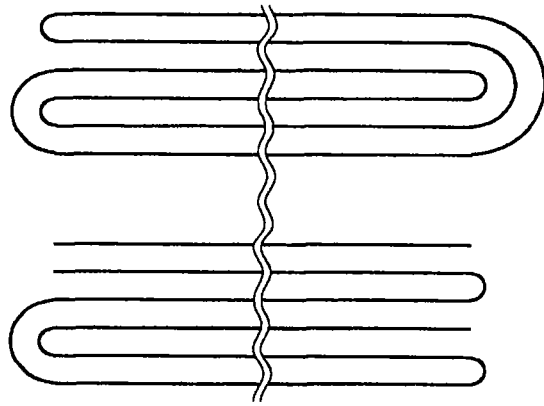


图 10

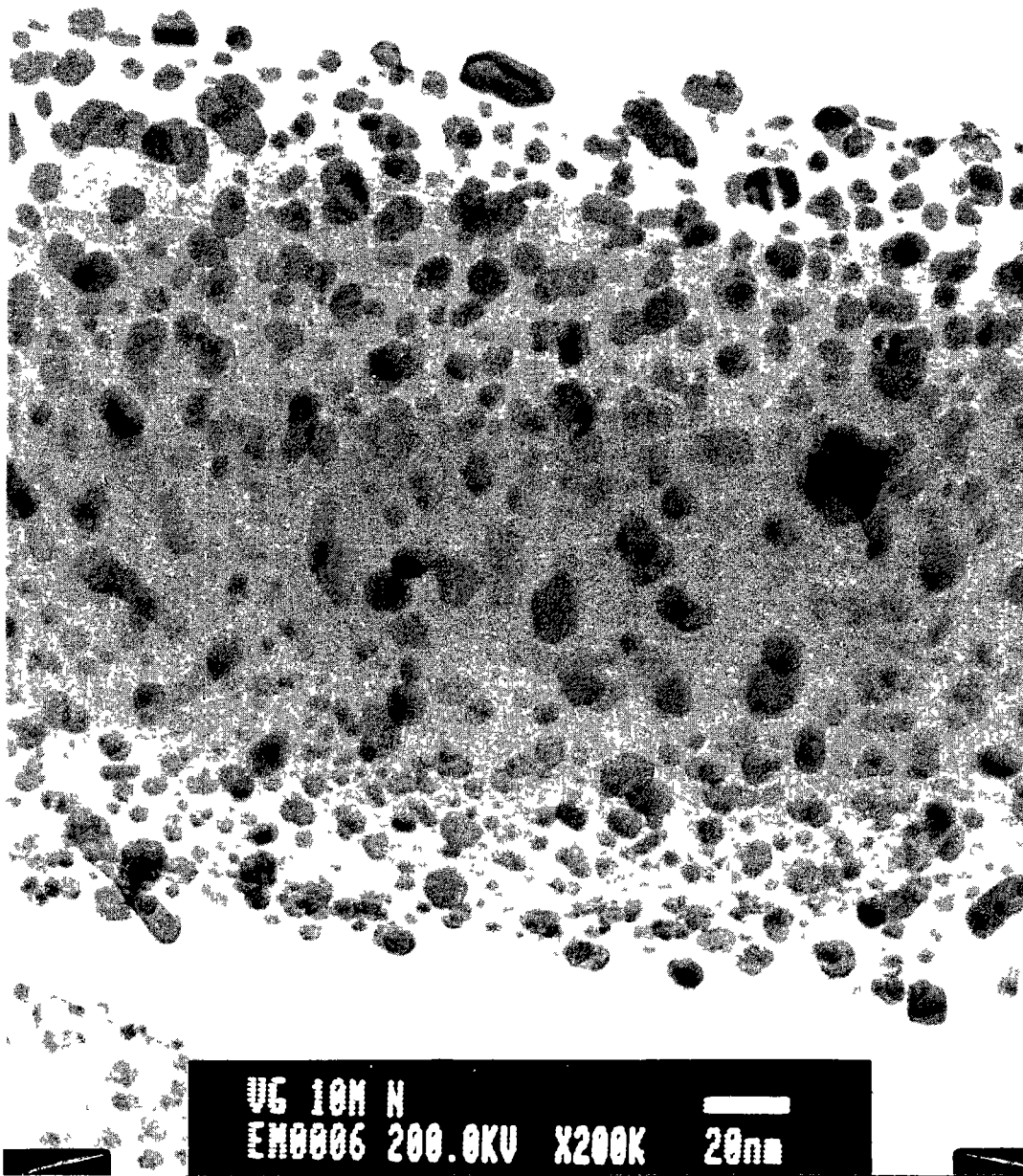


图 11

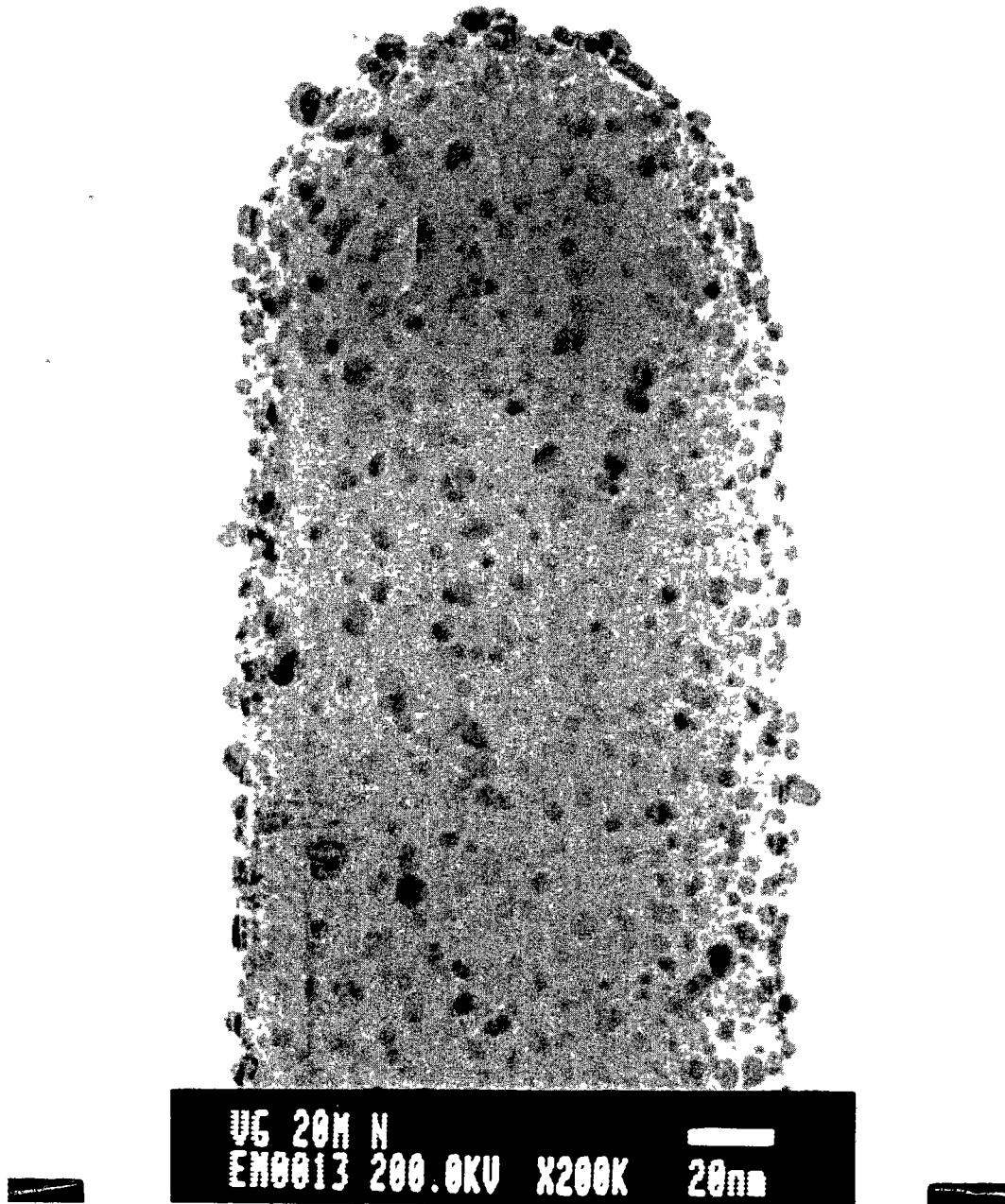


图 12

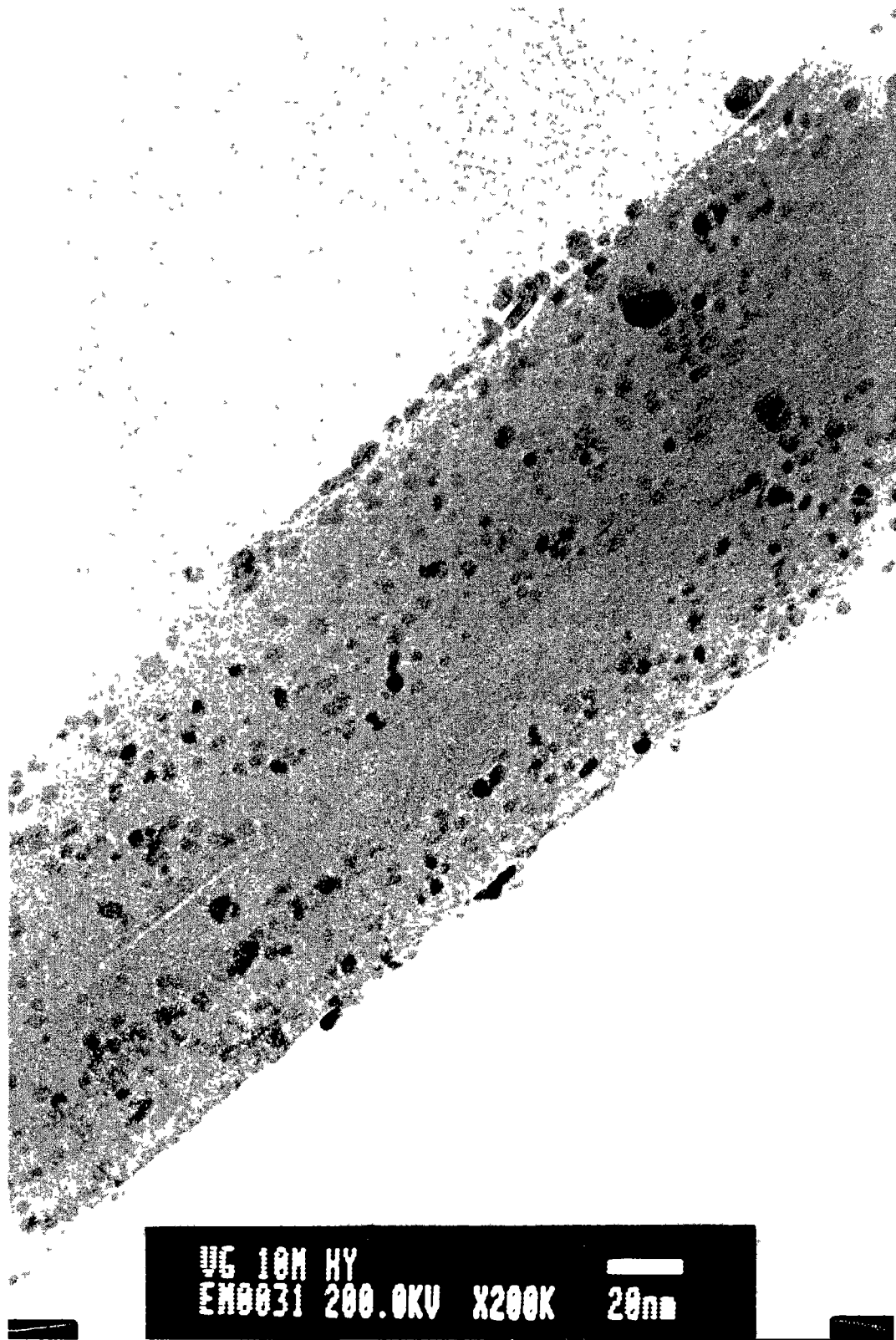


图 13

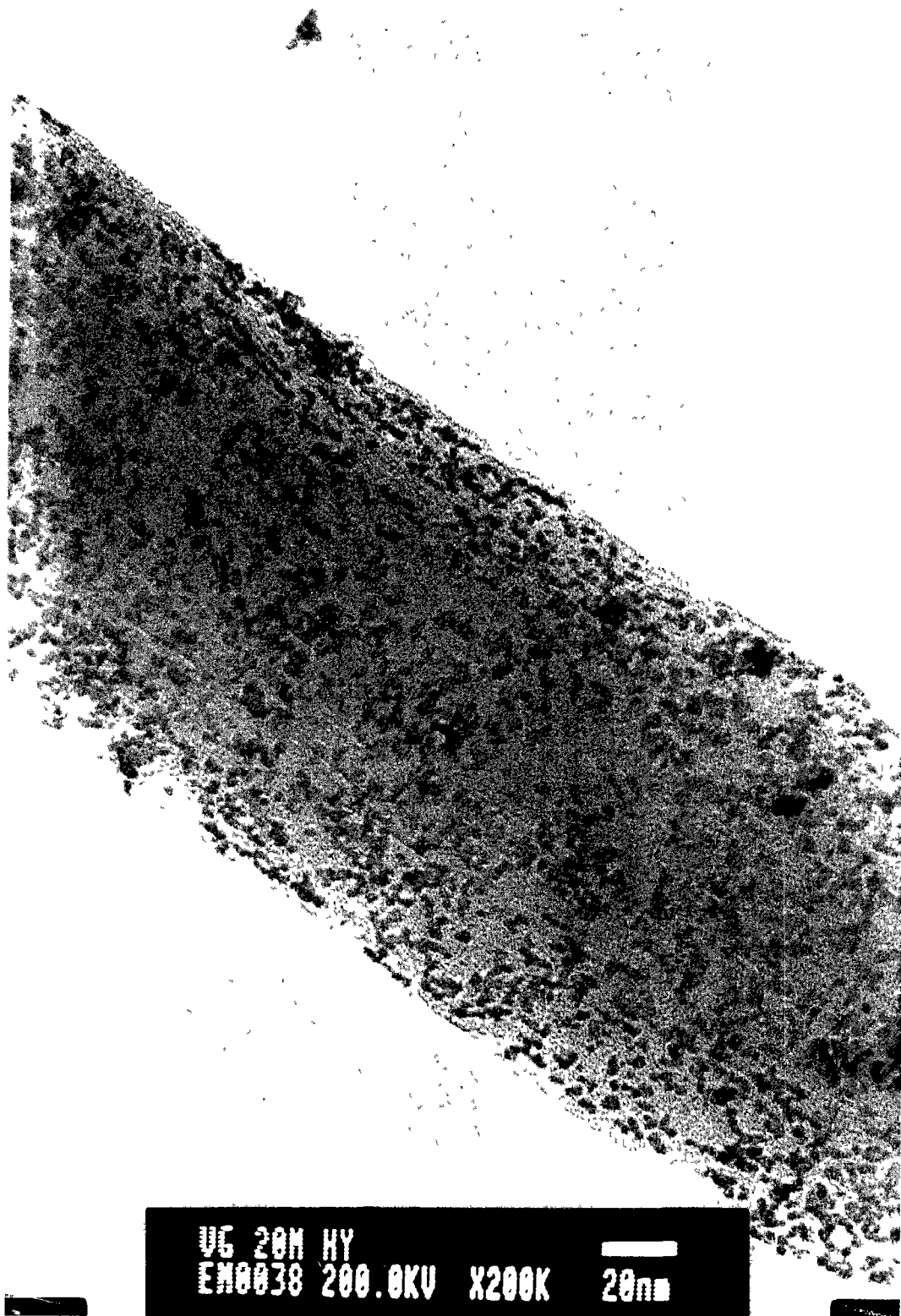


图 14



图 15



图 16

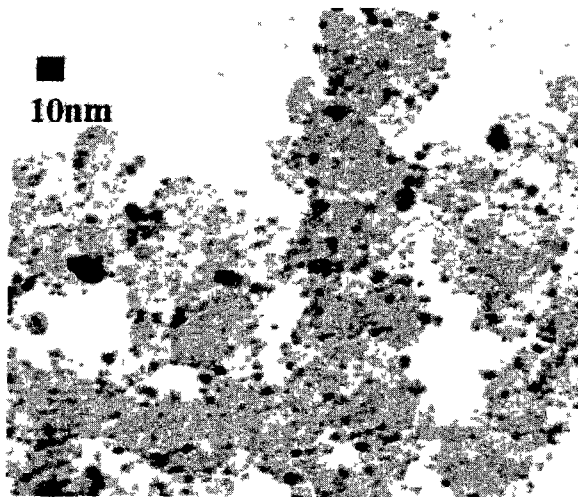


图 17

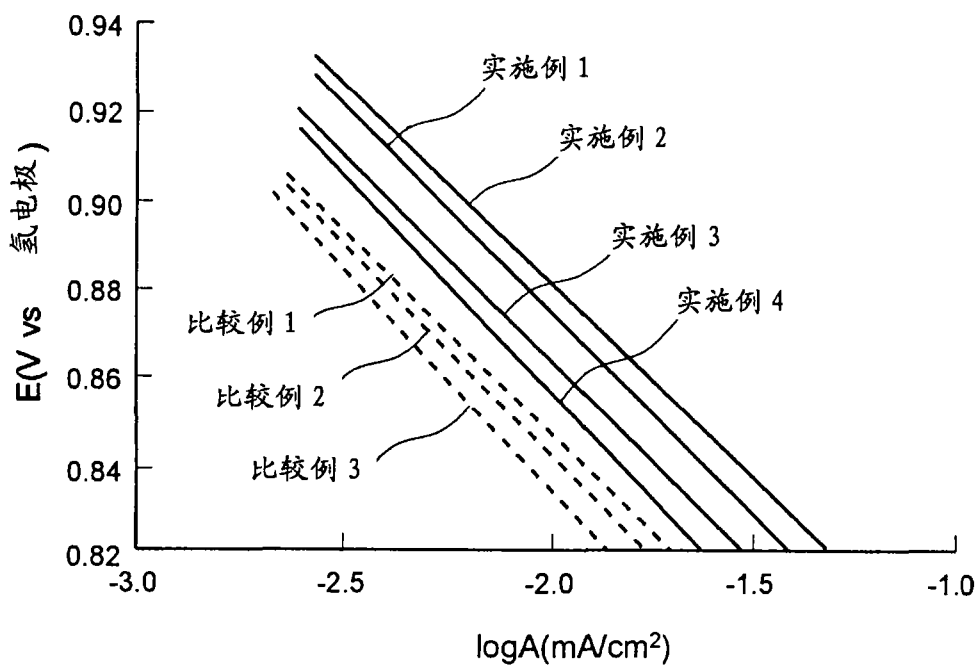


图 18