

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4844942号
(P4844942)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl. F I
CO1B 31/02 (2006.01) CO1B 31/02 I O I A
HO1M 4/86 (2006.01) HO1M 4/86 B

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-343154 (P2005-343154)	(73) 特許権者	000219576 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号
(22) 出願日	平成17年11月29日(2005.11.29)	(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
(65) 公開番号	特開2007-145653 (P2007-145653A)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
(43) 公開日	平成19年6月14日(2007.6.14)	(72) 発明者	龍澤 健太郎 東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
審査請求日	平成20年8月12日(2008.8.12)	(72) 発明者	井上 和俊 東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
		審査官	吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性多孔質炭素材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーを水に分散させ、分散液を抄紙したシートに熱硬化性樹脂溶液を含浸して半硬化、積層、熱圧成形した後、800~2500の温度にて焼成炭化した気孔率20~90%の多孔質炭素材の貫通気孔内に酸素官能基が0.1~20 μmol/m²、含酸素官能基中のキノン基の割合が30%以上にオゾン酸化処理されたことを特徴とする親水性多孔質炭素材料。

【請求項2】

- セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーを水に分散させ、分散液を抄紙してシート化し、シートを乾燥した後、熱硬化性樹脂溶液を含浸して半硬化、積層、熱圧成形した後、非酸化性雰囲気中で800~2500の温度で焼成炭化して、気孔率が20~90%の多孔質炭素材を作製し、次いで多孔質炭素材の貫通気孔内に酸素官能基が0.1~20 μmol/m²、含酸素官能基中のキノン基の割合が30%以上にオゾン酸化により親水化処理することを特徴とする請求項1記載の親水性多孔質炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は親水性に優れた多孔質炭素材料、例えば燃料電池の触媒担持体やガス拡散層として好適な親水性多孔質炭素材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素材料は、非酸化性雰囲気において優れた耐熱性や高温強度を有し、導電性および化学的安定性も高く、各種工業材料として使用されている。また、炭素材料を多孔質化した炭素材は軽量であり、フィルター、断熱材あるいは電気化学的工業用部材などとして有用されている。

【0003】

多孔質炭素材の製造技術としては、炭素繊維をパルプとともに抄紙して得たシートに熱硬化性樹脂溶液を含浸して積層成形し、焼成炭化する方法（例えば、特許文献1など）が知られている。しかし、この方法は高価な炭素繊維を使用するので製造コストが増大し、また気孔性状の制御が難しいという欠点がある。

10

【0004】

そこで、 α -セルロースを主成分とする有機物質の抄紙シートに熱硬化性樹脂溶液を含浸し、樹脂含浸シートを積層して熱圧成形する方法が開発されている。例えば、特許文献2には α -セルロースを主成分とする熱揮散性物質を抄紙してシート化する工程と、シートに熱硬化性樹脂溶液を含浸する工程と、含浸シートを加熱して半硬化する工程と、半硬化シートを積層し加熱しながら圧縮する工程と、焼成炭化する工程とからなるポーラスカーボン材の製造方法が開示されている。

【0005】

また、近年、燃料電池の開発研究が盛んに行われており、燃料電池は燃料が有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するもので電気エネルギーへの変換効率が高く、特に固体高分子型燃料電池は他の燃料電池に比較して低温で高出力の発電が可能であるため、自動車の電源や小型の移動型および定置型電源として期待されている。

20

【0006】

この燃料電池は、例えば固体高分子型燃料電池はスルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜のような高分子イオン交換膜からなる電解質膜と、その両面に白金などの触媒を担持させた触媒電極と、それぞれの電極に水素などの燃料ガスあるいは酸素や空気などの酸化剤ガスを供給する反応ガス供給用の凹凸溝部を設けたセパレータなどからなる単セルを数十から数百層に積層したスタック、及びその外側に設けた2つの集電体などから構成されている。

30

【0007】

そして、アノードは触媒を担持したアノード側触媒電極とアノード側ガス拡散層、カソードは触媒を担持したカソード側触媒電極とカソード側ガス拡散層とから形成され、それぞれに供給した燃料ガスおよび酸化剤ガスが拡散して、触媒電極において電気化学的に反応して生じる電子(e^-)の流れを電気エネルギーとして外部に取り出すものである。

【0008】

この触媒電極およびガス拡散層には導電性や耐久性の面から炭素系の材料が使用されており、燃料ガスおよび酸化剤ガスが円滑に流通するように炭素短繊維やカーボンブラックを樹脂で結着した炭素多孔質体が用いられている。例えば、特許文献3に開示されているように、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、グラファイト、活性炭などの炭素粉末と白金、ルテニウムなどの触媒粉末とをペースト状にしてシートに塗布する方法などで行われている。

40

【特許文献1】特開昭61-236664号公報

【特許文献2】特開平03-183672号公報

【特許文献3】特開平11-250918号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

燃料電池において、電池反応を円滑に効率よく進めるためには適度な湿潤状態に保持することが必要であり、触媒電極およびガス拡散層には親水性が要求される。しかし、炭素

50

材は疎水性で水に対する濡れ性が低いという問題がある。また、炭素繊維などは高価であるという難点もある。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明者は安価で親水性に優れ、燃料電池の触媒電極やガス拡散層として好適な多孔質炭素材料の開発を目的として鋭意研究を行い、抄紙シートを焼成炭化した多孔質炭素材を酸化して、多孔質炭素材の貫通気孔内に親水性の官能基を生成させる方法により解決できることを確認した。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、燃料電池の触媒担持体やガス拡散層などとして好適な親水性多孔質炭素材料及びその製造方法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 1 2 】

上記目的を達成するための本発明に係る親水性多孔質炭素材料は、 - セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーを水に分散させ、分散液を抄紙したシートに熱硬化性樹脂溶液を含浸して半硬化、積層、熱圧成形した後、800～2500の温度にて焼成炭化した気孔率20～90%の多孔質炭素材の貫通気孔内に含酸素官能基が $0.1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、含酸素官能基中のキノン基の割合が30%以上にオゾン酸化処理されたことを構成上の特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、上記の親水性多孔質炭素材料の製造方法は、 - セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーを水に分散させ、分散液を抄紙してシート化し、シートを乾燥した後、熱硬化性樹脂溶液を含浸して半硬化、積層、熱圧成形した後、非酸化性雰囲気中で800～2500の温度で焼成炭化して気孔率が20～90%の多孔質炭素材を作製し、次いで多孔質炭素材の貫通気孔内に含酸素官能基が $0.1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、含酸素官能基中のキノン基の割合が30%以上にオゾン酸化により親水化処理することを構成上の特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、優れた親水性を備え、かつ湿潤時、乾燥時を問わず長期に亘って安定した親水性が保持され、しかも安価で、燃料電池の触媒担持体やガス拡散層などとして好適な親水性多孔質炭素材料及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の親水性多孔質炭素材料を構成する基材となる多孔質炭素材は、公知の方法である - セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーを水に分散した分散液を抄紙したシートに熱硬化性樹脂溶液を含浸して半硬化、積層、熱圧成形した後、焼成炭化する方法により作製される。

【 0 0 1 6 】

本発明の親水性多孔質炭素材料は、この多孔質炭素材をオゾン酸化処理により、多孔質炭素材の開気孔である貫通気孔内に親水性の官能基である含酸素官能基を生成させたものである。貫通気孔内に親水性の官能基である含酸素官能基を均一に、効率よく生成させるためには気相酸化処理が好適であり、オゾンによる酸化処理が適用される。

【 0 0 1 7 】

このオゾン酸化処理により生成させる含酸素官能基量は $0.1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の範囲となるように調整する。含酸素官能基量が $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ より少ないと十分な親水性が付与されず、また $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を越えると酸化が進み過ぎて多孔質炭素材の一部が酸化によりCO、CO₂として消耗するため強度低下を招くことになる。

【 0 0 1 8 】

酸化処理により多孔質炭素材にはカルボキシル基(-COOH)、ヒドロキシル基(-OH)、キノン基(=O)などの含酸素官能基が生成するが、本発明はこれらの各種含酸

10

20

30

40

50

素官能基のうち、キノン基の割合が30%以上であることが必要である。カルボキシル基やヒドロキシル基は親水性という観点からはキノン基よりも優れているが、乾燥状態における安定性が低いという欠点がある。これに対し、キノン基は酸化処理後に長期間乾燥状態下に置いて安定であり、親水性が低下することが少ない。そのため、キノン基の割合を30%以上に設定する。

【0019】

なお、本発明において含酸素官能基とはカルボキシル基、ヒドロキシル基、キノン基を指し、下記の方法により測定される。

(1)カルボキシル基；

0.976 mol/dm³の炭酸水素ナトリウム0.5 dm³の中に、親水化処理した多孔質炭素材料1~5 gを添加して6時間振盪した後、多孔質炭素材料を濾別し、濾液に0.05 mol/dm³塩酸水溶液を加えた後、pHが7.0になるまで0.05 mol/dm³水酸化ナトリウム水溶液にて中和滴定試験を行ってカルボキシル基を定量する。定量されたカルボキシル基量を窒素吸着比表面積(m²/g)で除して(μmol/m²)を算出する。

10

【0020】

(2)ヒドロキシル基；

2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)を四塩化炭素中に溶解して濃度5×10⁻⁴ mol/dm³の溶液を作製し、該溶液に親水化処理した多孔質炭素材料を0.01~1.0 g添加し、60の恒温槽中で6時間攪拌する。その後、反応液から多孔質炭素材料を濾別し、濾液を紫外線吸光光度計によりヒドロキシル基量を定量する。定量されたヒドロキシル基量を窒素吸着比表面積(m²/g)で除して(μmol/m²)を算出する。

20

【0021】

(3)キノン基；

水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウム水溶液中に溶解して濃度5×10⁻⁴ mol/dm³の溶液を作製し、該溶液に親水化処理した多孔質炭素材料を0.5~2.0 g添加して2時間振盪した後、多孔質炭素材料を反応液から濾別し、濾液に12 mol/dm³硫酸溶液を滴下して、滴下した硫酸溶液量と発生ガス量からキノン基量を定量する。定量されたキノン基量を窒素吸着比表面積(m²/g)で除して(μmol/m²)を算出する。

30

【0022】

なお、酸化剤水溶液による酸化処理、例えば過硫酸塩や硫酸などの強酸化剤の水溶液による液相酸化処理では酸化の度合いが高くなり、カルボキシル基およびヒドロキシル基の生成割合が増大するので、キノン基の割合を30%以上にすることが難しくなる。更に、過硫酸塩や硫酸などの酸化剤を使用するので、酸化剤のイオンが多孔質炭素材料に残留し易く、その除去が必要となる欠点がある。これらの点からも本発明においてはオゾン酸化処理が適用される。

【0023】

本発明の親水性多孔質炭素材料は、多孔質炭素材料の貫通気孔内に生成させた含酸素官能基の量を特定範囲に設定するとともに、含酸素官能基中のキノン基の割合を特定した点に特徴がある。その結果、十分な親水性が付与され、例えば燃料電池の触媒電極の触媒担持体およびガス拡散層などとして長期間乾燥状態においても、また湿潤状態においても親水性の低下が少なく、湿潤時(電池作動時)においても経時的に溶出する成分もないので、耐久性に優れた燃料電池の触媒担持体やガス拡散層として好適に用いられる。

40

【0024】

この親水性多孔質炭素材料を製造するための多孔質炭素材料を作製する際に使用するセルロースを主成分とする有機質物としては、例えば木材パルプやレーヨンパルプなどのパルプ類が好適に用いられ、セルロースを90%以上含むものが好ましい。また、この有機質物は抄紙成形性や抄紙シートの気孔性状を調整するために、太さ3~10デニー

50

ル、長さ3～10mm程度のものを用いることが好ましい。また、抄紙バインダーは抄紙時に有機質物のつなぎ材として機能するもので、例えばアカマツ、エゾマツ、トドマツ、カラムツ、モミ、ツガなどの針葉樹系パルプ類が用いられる。

【0025】

-セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーは抄紙性や気孔性状などを考慮して適宜な量比に設定して水に分散させ、この分散液を長網式や丸網式などの抄紙機を用いてシート化する。形成したシートは十分に乾燥したのち熱硬化性樹脂溶液が含浸される。

【0026】

含浸する熱硬化性樹脂は高残炭率、例えば残炭率が40重量%以上のフェノール系、フラン系、ポリイミド系などの樹脂が単独または混合して用いられ、これらの熱硬化性樹脂はアセトン、エーテル、エタノールなどの低粘度で浸透性が高く、熱揮散性の有機溶媒に溶解して熱硬化性樹脂溶液を調製してシートに含浸する。シートへの含浸は浸漬法や塗布法など適宜な方法で行われ、熱硬化性樹脂溶液を含浸したシートは常温で乾燥する。乾燥したシートは所望枚数を積層し、成形型に入れて150～250で熱圧成形する。なお、熱圧成形時の圧力を制御することにより、多孔質炭素材の気孔率を調整することもできる。また、成形し易くするために乾燥シートを50～150程度の温度に加熱して樹脂成分を半硬化してもよい。

【0027】

次いで、成形体を非酸化性雰囲気中で800～2500に加熱して焼成炭化し、多孔質炭素材を作製する。加熱温度を800～2500の範囲とするのは、加熱温度が800未満では炭化が不十分で有機物が残存し易く、一方加熱温度が2500を越えると黒鉛化が進み表面の活性が低下して官能基の導入が難しくなるためである。

【0028】

このようにして作製した多孔質炭素材の気孔率は20～90%に調整するが、気孔率の調整は -セルロースを主成分とする有機質物と抄紙バインダーの混合量比を制御することにより行うことができる。このように多孔質炭素材の気孔率は、熱圧成形時の加圧力や有機質物と抄紙バインダーの混合量比などを制御することにより調整される。なお、気孔率が20%未満ではオゾンガスの通気性が悪化して、均一に酸化処理することが難しくなり、一方気孔率が90%を越えると酸化による多孔質炭素材の酸化消耗による強度低下が著しくなるからである。

【0029】

次に、このようにして作製した多孔質炭素材をオゾンガスの流通下に置いて、酸化処理を施す。オゾン酸化処理は、例えば容器内に適宜な目開きの金網を置き、金網上に多孔質炭素材を載置し、オゾン発生装置により発生させたオゾンを流通させることにより行うことができる。

【0030】

酸化処理の程度はオゾン濃度、処理温度、処理時間などを制御して調節することができるが、この場合、オゾン濃度が濃すぎると酸化が過激に進行して多孔質炭素材の一部が酸化によりCO、CO₂として消耗していくため、強度が低下することになる。しかし、オゾン濃度が低いと酸化処理に長時間要すことになり、非効率、非効率となるのでオゾン濃度は5000～35000ppmに設定することが好ましい。

【0031】

また、処理温度が高すぎると酸化の進行が激しくなって多孔質炭素材の一部が酸化消耗し、処理温度が低いと酸化処理の進行が遅くなり非効率、非効率となるので酸化処理温度は10～100程度に設定することが好ましい。同様に、処理時間を長くすれば酸化がより進行し、短くすれば酸化処理が十分に進行しないことになるので、酸化処理時間は適宜に設定する。

【0032】

このように、オゾン濃度、処理温度、処理時間などを適宜に制御してオゾン酸化処理す

10

20

30

40

50

ることにより、多孔質炭素材の貫通気孔内に生成する含酸素官能基を $0.1 \sim 20 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 、含酸素官能基中のキノン基の割合を 30% 以上に親水化処理することができ、本発明の親水性多孔質炭素材を製造することが可能となる。

【実施例】

【0033】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明するが、本発明はこの実施例に何ら制約されるものではない。

【0034】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 5

太さ 5 デニール、長さ 5 mm のレーヨンパルプと、晒し針葉樹パルプ (NBKP) の混合比率を変えて水に分散させた後、分散液を長網式抄紙機により抄紙して、縦横 250 mm、厚さ 250 μm のシートを作成した。シートを乾燥したのち、フェノール樹脂をエタノールに溶解した樹脂濃度の異なる樹脂溶液を含浸し、常温で乾燥した後、100 の温度で半硬化した。この樹脂含浸シート 20 枚を積層して成形型に入れ、150 の温度で、厚さ 4 mm に熱圧成形した。次に、成形体を焼成炉に入れて、窒素雰囲気中で温度を変えて焼成炭化した。

【0035】

このようにして作製した気孔率の異なる多孔質炭素材を縦横 10 mm、厚さ 2 mm に切断し、メタノール溶液中で超音波洗浄したのち 60 の温度で乾燥した。次いで、これらの多孔質炭素材を、密閉容器内に設置した目開き 32 μm の金網上に置き、オゾン発生装置により発生させたオゾンを密閉容器内に流通させ、常温にて、処理時間を変えて酸化処理を行った。

【0036】

比較例 6

実施例 1 と同じ多孔質炭素材について、オゾン酸化処理に代えて過硫酸ナトリウム水溶液 (濃度 2.0 N) 中に浸漬する酸化処理を施した。

【0037】

これらの酸化処理を施した多孔質炭素材について含酸素官能基としてカルボキシル基、ヒドロキシル基、キノン基を測定し、またキノン基の割合を求めた。

【0038】

このようにして製造した親水性多孔質炭素材について、下記の方法で親水性の評価を行った。

親水性評価；

試料上に蒸留水を滴下して、蒸留水の浸透する状況を観察して次の基準で評価した。

... 蒸留水が滴下と同時に浸透し、吸収された場合

... 蒸留水の滴下後、吸収される迄に 2 ~ 3 秒要した場合

× ... 蒸留水が吸収されず、液滴としてそのまま残った場合

【0039】

これらの結果について、その製造条件を表 1 に、得られた親水性多孔質炭素材の性状および親水性を表 2 に示した。

【0040】

10

20

30

40

【表 1】

	多孔質炭素材				オゾン酸化処理		
	レーヨン パルプ 重量部	針葉樹 パルプ 重量部	焼成炭 化温度 ℃	気孔率 %	オゾン 発生量 kg/hr	温度 ℃	時間 hr
実施例 1	80	20	1000	60	14.7	常温	7
実施例 2	80	20	1000	60	14.7	常温	1
実施例 3	80	20	1000	60	14.7	常温	24
実施例 4	80	20	800	60	14.7	常温	7
実施例 5	80	20	2500	60	14.7	常温	7
実施例 6	50	50	1000	20	14.7	常温	7
実施例 7	90	10	1000	90	14.7	常温	7
比較例 1	80	20	1000	60	14.7	常温	0.5
比較例 2	80	20	1000	60	14.7	常温	30
比較例 3	80	20	700	60	14.7	常温	7
比較例 4	80	20	2600	60	14.7	常温	7
比較例 5	40	60	1000	15	14.7	常温	7
比較例 6*1	80	20	1000	60	—	常温	—

注；*1 比較例 6 は過硫酸ナトリウム水溶液中に浸漬する液相酸化処理である。

【0041】

10

20

30

【表 2】

	親水性多孔質炭素材料		
	含酸素官能基量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	同左中のキノン基の 割合 (%)	親水性評価
実施例 1	1	50	◎
実施例 2	0.1	50	○
実施例 3	20	60	◎
実施例 4	1	50	◎
実施例 5	1	30	○
実施例 6	0.5	30	○
実施例 7	1	70	◎
比較例 1	< 0.1	50	×
比較例 2	25	70	○*2
比較例 3	1	50	○*3
比較例 4	0.05	50	×
比較例 5	0.5	20	×
比較例 6	1	25	×

10

20

30

注；*2 長時間のオゾン酸化により多孔質炭素材料が脆い物となった。

*3 焼成炭化温度が低く、有機物が残存した。

【0042】

表 2 より本発明による実施例 1 ~ 7 は、燃料電池の触媒担持体やガス拡散層用の多孔質炭素材料として親水性が付与され、また材料強度が保持されたものとなる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-188258(JP,A)
特開2004-360160(JP,A)
特開平03-183672(JP,A)
特開2003-128409(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36
H01M 4/86 - 4/98
JSTPlus(JDreamII)