

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5232999号  
(P5232999)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>HO 1 M</b>	<b>4/88</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	4/88 Z A B C
<b>HO 1 M</b>	<b>4/96</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	4/96 B
<b>HO 1 M</b>	<b>8/10</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	4/88 K
			HO 1 M	8/10

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-126873 (P2007-126873)	(73) 特許権者	504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(22) 出願日	平成19年5月11日(2007.5.11)	(74) 代理人	100122884 弁理士 角田 芳末
(65) 公開番号	特開2008-282725 (P2008-282725A)	(74) 代理人	100133824 弁理士 伊藤 仁恭
(43) 公開日	平成20年11月20日(2008.11.20)	(72) 発明者	尾崎 純一 群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 国立 大学法人群馬大学内
審査請求日	平成22年4月30日(2010.4.30)	(72) 発明者	小林 里江子 群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 国立 大学法人群馬大学内
		審査官	高木 康晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合可能な部位を有する金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーを重合し、貴金属以外の遷移金属を添加することにより金属錯体を得る工程と、

前記金属錯体に炭素添加物を混合し熱処理して炭素化し、炭素化物を得る炭素化工程と、

前記炭素化物に配位子として窒素原子を少なくとも1つ以上含むように窒素をドーブした炭素材料を得る工程と、

を含むことを特徴とする炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項2】

前記金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーは、8-キノリノールを重合して得られる樹脂である請求項1に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項3】

前記8-キノリノールを重合して樹脂を得た工程の後にフェノールを添加する工程を含む請求項2に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項4】

前記重合可能な部位を有する金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーは、8-キノリノールをフェノールと共重合して得られる樹脂である請求項1に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項5】

前記 8 - キノリノールとフェノールと共重合する際の 8 - キノリノールの配合率がモル分率で 20% ~ 50% である請求項 4 に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記金属錯体に混合する炭素添加物は、カーボンブラックである請求項 1 ~ 請求項 5 の何れか一項に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記重合可能な部位を有する金属錯体の前駆体の重合可能部位がフェノール基である請求項 1 ~ 請求項 6 の何れか一項に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記遷移金属は、コバルト、鉄を中心元素として持つ錯体である請求項 1 ~ 請求項 7 の何れか一項に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

10

【請求項 9】

前記炭素化工程の後に、前記炭素化物を微粉碎する粉碎工程を包含する請求項 1 ~ 請求項 8 の何れか一項に記載の炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白金や白金合金等の貴金属を担持しない炭素系燃料電池用触媒の製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

高効率、無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化、環境汚染問題に対する重要な解決策の一つとして注目されている。とくに昨今、電気自動車 (FCEV) や定置用電熱併供システム (CG-FC) に用いられる固体高分子型燃料電池では、その実用化に当たって克服しなければならない問題の一つに白金触媒の使用量の低減が挙げられる。この理由は、燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応を促進するために多量の白金触媒を必要とするが、この白金触媒が高コストとなるからである。

【0003】

この問題の解決策として、例えば低白金使用量のカソードの開発 (特許文献 1 参照) や非白金カソード触媒の開発 (特許文献 2 参照) などが提案されている。特許文献 1 には、合金化による白金の高活性化や反応に有効な状態の白金を担持して白金の量を低減する方法が開示されている。すなわち触媒金属を担持する触媒担体が触媒金属と共有結合可能な原子を含む触媒材料や、窒素原子がドーブされたカーボンアロイ微粒子を基材とする燃料電池用電極が開示されている。この特許文献 1 に記載された発明では、得られた触媒材料は窒素を含んだ炭素を触媒担体に用いることで、触媒金属の粒子の運動が窒素原子との共有結合により束縛されるため触媒材料の作成時或いは電池使用環境下における触媒金属の粒子の凝集、粗大化を防止できるとしている。従って、触媒金属の粒子の動きが束縛されるため隣同士の触媒金属の粒子は凝集しないので、従来に比べ同一の触媒金属の量を電極内に含ませたときに、触媒担体の量の減量は可能となるのである。

30

【0004】

40

また、特許文献 2 は、炭素材料の原料となる有機物として熱硬化性樹種を用いて、貴金属以外の遷移金属及び窒素が添加された炭素材料を調製し、この炭素材料を用いた燃料電池用電極触媒およびその製造方法が開示されている。

【0005】

また、非特許文献 1 には、ナノシェル構造を導入して炭素に酸素還元活性を付与する方法が記載されている。更に酸素還元活性の高い場合のナノシェル構造と酸素還元活性の低い場合のナノシェルの構造の記載がある。

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 207228 号公報 (請求項 1、2、6 及び 7、段落 [0017]、段落 [0021]、段落 [0022]、段落 [0029]、段落 [0036])

50

)

【特許文献2】特開2007-26746号公報(請求項1及び、段落[0009]、段落[0008])

【非特許文献1】工業材料 2006年10月(vol.54 No10 p45~p46)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の燃料電池用触媒の製造コストは依然として高いものであり、安価で簡略化された工程により製造できる、より高い酸素還元活性を有する非白金カソード触媒の開発が望まれている。

10

【0008】

本発明の目的は、白金触媒の担体として用いられている炭素材料に酸素還元活性を付与することにより、炭素をベースとした非白金カソード触媒を開発し、安価で高い電流密度を得ることができる炭素系燃料電池用触媒の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、ナノシェル構造を持つ炭素が酸素還元活性を示すことおよび炭素材料の構造、物性、化学反応性は、炭素の材料となる有機物の種類、炭素化の温度や時間などの調製条件に依存するため、炭素にいわゆる異性質を導入するカーボンアロイ法を用いることで炭素材料の構造、物性、化学反応性を制御できることを知見した。そして、炭素が酸素還元性を与えるためのナノシェル構造の形成とカーボンアロイ法による炭素材料の制御を行った炭素材料を使用した非白金カソード触媒を用いて、炭素系燃料電池用触媒を製造することにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0010】

即ち、本発明の請求項1に係る発明は、重合可能な部位を有する金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーを重合し、貴金属以外の遷移金属を添加することにより金属錯体を得る工程と、前記金属錯体に炭素添加物を混合し熱処理して炭素化する炭素化工程と、配位子として窒素原子を少なくとも1つ以上含むように窒素をドーブした炭素材料を得る工程とを含むことを特徴とする炭素系燃料電池用触媒の製造方法を提供するものである。

30

【0011】

本発明の炭素材料は酸素還元活性を示すナノシェル構造を含む炭素より構成される。ナノシェルは、有機化合物から炭素材料を作る際にあらかじめ金属錯体を添加しておくことで、熱分解時に生成した金属微粒子の触媒作用により形成される球殻状のグラファイト構造を持ったナノカーボンの一つである。本発明の重合可能な部位を有する金属錯体の前駆体は、有機化合物のモノマーである。それらを重合させて得た化合物に、遷移金属から選ばれるコバルト、鉄を中心元素として持つ錯体を配合し金属錯体を得る。

40

【0012】

本発明の工程は、得られた金属錯体に炭素添加物を炭素化工程で添加することで、更に酸素還元活性を向上させるものである。炭素添加物は導電性を有するが、酸素還元活性は持たない。しかしながら炭素材料に添加することで炭素材料の導電性および酸素還元活性を向上させる働きを持つ。炭素添加物を添加して調製した炭素化合物に炭素原子を少なくとも1つ以上含むように窒素をドーブする工程により得られた炭素化合物材料はさらに酸素還元活性が高まる。

【0013】

本発明の請求項2に係る発明の金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーは、8-キノリノールをモノマーとして重合して得られる樹脂である。

【0014】

50

本発明の請求項 4 に係る発明の金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーは、8 - キノリノールをモノマーとしてフェノールと共重合して得られる樹脂である。

【0015】

本発明の請求項 3 に係る発明の金属錯体の前駆体もしくはそれらと共重合可能なモノマーは前記 8 - キノリノールを重合して樹脂を得た工程の後にフェノールを添加する工程を含む炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法である。

【0016】

本発明の請求項 5 に係る発明の 8 - キノリノールとフェノールを共重合させる際の配合率は、モル分率で 20% ~ 50% が好ましい。更に好ましくは 8 - キノリノール 30%、フェノール 70% の配合比率である。

【0017】

本発明の請求項 6 に係る発明の炭素添加物を混合し熱処理して炭素化する炭素化工程における炭素添加物は、好ましくはカーボンブラックである。

【0018】

本発明の請求項 7 に係る発明の重合可能な部位はフェノール基であることが好ましい。

【0019】

本発明の請求項 8 に係る発明の金属錯体を得るために添加する貴金属以外の遷移金属は、コバルト、鉄を中心元素として持つものである。

【0020】

本発明の請求項 9 に係る発明は、炭素化工程の後に炭素化合物を微粉碎する粉碎工程を包含するものである。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、高価な白金や白金合金等の貴金属を担持せずに、安価で、より工程を簡略した製造方法により高い酸素還元活性を発現させ、また高い電流密度を有する炭素系燃料電池用電極触媒の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態の例を説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0023】

ナノシェル構造を持つ炭素は酸素還元活性を有するが、炭素中での過度の発達には逆に酸素還元活性の低下をもたらす。フェロセンやアセチルアセトナート錯体などの熱分解温度の低い低分子錯体を用いたときに活性の低下は顕著である。これは低温で金属クラスターが形成され、金属クラスターが炭素化温度到達までに凝集し、その結果得られるナノシェル炭素の巨大化、そして、その表面欠陥の消失によりもたらされるものと考えられている。本発明ではナノシェル炭素の巨大化および金属の凝集を防いで、より微細な炭素構造を得る為に高分子金属錯体を用いている。

【0024】

本発明に係る高分子金属錯体は、フェノールと共重合が可能で、高分子化後もイオン交換が可能な 8 - キノリノールをモノマーとして重合し高分子化を行う工程、またはフェノールと共重合して高分子化を行う工程を経て、コバルトとのイオン交換を行うことにより合成する。イオン交換の際に用いられるコバルトは塩化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト等が使用できるが、好適には塩化コバルトが用いられる。

【0025】

8 - キノリノールをモノマーとして重合し高分子化を行う工程の場合、8 - キノリノールをモノマーとして重合し高分子化し、フェノールを機械混練して添加した後、コバルトとのイオン交換を行うが、この時のコバルト量は 1 ~ 10 重量% となるように調製することが好ましい。

【0026】

10

20

30

40

50

8 - キノリノールをモノマーとしてフェノールと共重合する場合、高分子中の8 - キノリノールモル分率が80%、50%、30%、20%になるように調製する。フェノールと共重合して高分子化した後、コバルトとのイオン交換を行うことにより高分子金属錯体が得られる。イオン交換の際に用いられるコバルトは塩化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト等が使用できるが、好適には塩化コバルトが用いられる。また、コバルトの添加量は8 - キノリノールとフェノール共重合高分子100%に対して各濃度等量添加するが、この時のコバルト量は1重量%~20重量%となるように調製することが望ましい。

【0027】

高分子金属錯体を合成する前駆体として、8 - キノリノールをモノマーとしてまたは共重合を行う化合物としてフェノールを用いる他、モノマーとしてN, N - ビス(サリチリデン) - 1, 3 - エチレンジアミン(サレン、salen)を重合させる、またはフェノールとサレンとを共重合させて高分子化を行い前駆体とすることも可能である。

10

【0028】

次に、上記高分子をコバルトとイオン交換して、高分子金属錯体を合成する。本発明では、コバルトを用いたが、鉄等の遷移金属から選ぶことも可能である。

【0029】

得られた高分子金属錯体を従来法で炭素化して炭素構造及び酸素還元活性を測定すると同時に、8 - キノリノールモノマーで調整した低分子金属錯体の炭素化物の炭素構造及び酸素還元活性をして比較評価する。

【0030】

20

まず炭素構造であるが、図1は本発明の8 - キノリノール錯体を重合し高分子化した高分子金属錯体のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。図2は低分子の8 - キノリノール錯体を使用し合成した低分子金属錯体際をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察した写真である。図2はナノシェルが形成されているものの、図1に比べて境界も見分けにくく、グラフェン層がより厚くなっている。図1、図2により高分子金属錯体の前駆体の高分子化を行うことで、より微細なナノシェル炭素を調製できることがわかる。

【0031】

図3~図6はそれぞれ8 - キノリノールをモノマーとしてフェノールと共重合して得られた高分子金属錯体を従来の方法で炭素化した際のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。図3は8 - キノリノールモル分率80%、図4は8 - キノリノールモル分率50%、図5は8 - キノリノールモル分率30%、図6は8 - キノリノールモル分率20%の配合比率である。図6の8 - キノリノールモル分率80%ではナノシェルの大きさが30~40nmほどになり、100nm以上あるものも多く見られるようになった。また、図5の8 - キノリノールモル分率30%ではナノシェルの大きさが20nmと小さくなったが、多くはアモルファスに覆われていた。同時に、直径100nm以上になってしまったものが多く見られ、場所によってシェルの大きさが全く異なっていた。また、フェノールの量が増えるとシェルの厚さが薄くなりアモルファス炭素が多くなっていった。この傾向は図5、図6の8 - キノリノールモル分率30%、20%試料において顕著にみられた。

30

【0032】

次に上記8 - キノリノールを各濃度で配合した炭素化物について酸素還元活性を測定する。図8は8 - キノリノール錯体を重合し高分子化した高分子金属錯体(a - 1)および低分子の8 - キノリノール錯体(a - 2)を使用し合成した低分子金属錯体を用いた場合の酸素還元ボルタモグラムである。図8より高分子金属錯体(a - 1)を使用することで酸素還元活性は向上することがわかる。

40

【0033】

図9A、Bは、8 - キノリノールと共重合し高分子化する際の8 - キノリノールの配合率をモル比で100%(c - 1)、50%(c - 2)、30%(c - 3)、20%(c - 4)とした場合の酸素還元ボルタモグラムである。

【0034】

また、図10には、電位0.6V(vs. NHE)、0.7V(vs. NHE)のとき

50

の電流値を示す。なお、図10中のb-1は電位0.6V (vs. NHE)の電流値をb-2は0.7 (vs. NHE)のときの電流値を示す。酸素還元活性は8-キノリノールモル分率が20%~50%の間で顕著に向上することがわかる。更に8-キノリノールモル分率30% (図9のc-3)の時には、図5から明らかなように構造的にも小さなナノシェルを生成し、図9、図10に示されるように酸素還元活性も最も良くなっていた。

#### 【0035】

図11は、フェノールを共重合ではなくコバルトとのイオン交換後に機械混練して加えて炭素化した場合の酸素還元活性測定値である。図9に示した共重合系に比べて、還元電流の流れ始める電位が低下している。つまり活性が低いことがわかる。また、図7にこの場合のTEM (透過型電子顕微鏡) 観察写真を示す。これらより、フェノールの混合は、10

#### 【0036】

ナノシェル構造が炭素に酸素還元活性を付与する原因は、図1~図6のTEM (透過型電子顕微鏡) 写真および図8~図10の酸素還元ボルタモグラムおよび電流値より、ナノシェル構造の表面に導入されたエッジ等の欠陥であろうと推定される。

#### 【0037】

次に、合成した高分子金属錯体を炭素化する際に炭素添加物を混合し熱処理して炭素化し炭素化物を得る。この際の炭素添加物はカーボンブラックを用いることが好ましく、例えば、ケッチェンブラック、バルカン、XC-72R、デンカブラック等を適宜用いることが出来る。カーボンブラックは導電性を有するが炭素還元活性はない。しかしながら高分子金属錯体を炭素化する際に添加することで、炭素化材料に導電性および炭素還元活性を付与するものである。従って、カーボンブラックの添加量は、少なすぎても多すぎても良好な結果を得られない。配合率は5重量%より少ないと導電性が低下する。一方、添加量が多すぎても望ましい導電性は得られない。最も好ましくは、5重量%の配合率である。カーボンブラックの種類にもより異なるが、例えばケッチェンブラックを用いた場合は3重量%~30重量%の範囲で添加した場合に良好な結果が得られる。20

#### 【0038】

また、炭素化工程における加熱反応時間は、カーボンブラックを添加しない従来法と同様に、30分~2時間程度が可能であるが、カーボンブラックの化合率などを考慮すると30

#### 【0039】

図5の高分子金属錯体にカーボンブラックを添加して炭素化して得られた炭素化物のTEM (透過型電子顕微鏡) 観察写真の一例を図12に示す。上記カーボンブラックを添加しないで炭素化した場合と比べて、大きくなりすぎたナノシェル構造はあまり見られなく、むしろグラフェン層が発達していた。酸素還元活性については、図13に示されるように各配合率ともに酸素還元活性が向上し、過酸化水素の発生も抑えられていることがわかった。更に図13からは、炭素化工程における加熱温度は、600~1000で行うことが可能であるが、800~1000で行うことが好ましい。40

#### 【0040】

次に、窒素のドーブであるが、分子構造の中に少なくとも1つ以上配位子として窒素を含むように、例えばフタロシアニン系の窒素錯体を用いることが好ましい。また、窒素以外にホウ素、リン、アルミニウム等を用いることも可能である。図14は、炭素化後に窒素をドーブする工程でカーボンブラック含有炭素化物に窒素をドーブして酸素還元活性を測定したものである。カーボンブラックを混合し炭素化工程を経た後、更に窒素をドーブする工程を加えることで更に活性が高まっていることがわかる。

#### 【0041】

炭素材料の表面積を広げるために炭素材料の粉碎を行うことも可能であるが、この工程では乳鉢のほか、遊星型ボールミル等従来の方法が適宜使用できる。

#### 【実施例】

50

## 【0042】

以下本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は以下の実施例において説明した構成に限定されるものではなく、その他本発明構成を逸脱しない範囲において種々の変形、変更が可能である。

## 【0043】

炭素化物のTEM（透過型電子顕微鏡）観察および酸素還元活性評価は以下の測定方法により行った。

## 1. TEM（透過型電子顕微鏡）観察

調製した試料のナノシェル構造の発達の程度、及び大きさを確認するため透過型電子顕微鏡で試料を観察した。

## 2. 酸素還元活性測定

回転電極法により、リニアスイープボルタンメトリーを行い、電極活性を測定した。なお、リニアスイープボルタンメトリーの手順は以下A～Dに示した。

A. プラスチックバイアルに試料5mgをとり、ガラスビーズをスパチュラー杯、ナフィオン50 $\mu$ l、蒸留水とエタノールをそれぞれ150 $\mu$ l加え、20分間超音波をあてた。

B. このスラリーを4 $\mu$ lとり、回転電極のガラス状炭素上に塗付し、飽和水蒸気雰囲気下で乾燥させた。

C. 乾燥させた回転電極を作用極に、Ag/AgCl電極を参照極、白金線を対極にし、電解液とする0.5M硫酸に30分バブリングした。その後自然電位を測定した。

D. 600s初期電位を印加した後に、掃引速度1mV/s、回転速度1500rpmで、0.8VvsAg/AgClから-0.2VvsAg/AgClまで測定を行った。

## 【0044】

## &lt;参考例1&gt;

炭素添加物を含まない炭素化物の調製

## 【0045】

## 1. キノリノールの重合

8-キノリノール10g、ホルムアルデヒド10g、シュウ酸二水和物1gを100mlナスフラスコに入れ、100で一晚還流させた。そこへ1MHCl5.5mlを加え、同じように一晚還流させた。得られた固体を吸引ろ過し、蒸留水で3回洗浄し一晚真空乾燥させて高分子を得た。

## 【0046】

## 2. フェノールとの共重合

1回の合成で使用する8-キノリノールとフェノール量はあわせて0.1molとし、高分子中の8-キノリノールモル分率が80%、50%、30%、20%になるようにそれぞれを量りとり100mlナスフラスコに入れた。ここにホルムアルデヒド0.1molを加えた。そのナスフラスコを100の湯浴で温め、均一に混ぜる。そこにシュウ酸二水和物1gを入れ、100で一晚還流させた。1MHCl5.5mlを加え、さらに一晚還流させた。得られた物質を吸引ろ過し、蒸留水で3回洗浄し一晚真空乾燥させて高分子を得た。ここで、8-キノリノール75%高分子は粘性のある液体だった為、蒸留水を加え、上層をデカンテーションで取り除いたのち、エバポレーター（60）を用いて、可能な限りの水分を除去した。その後、一晚真空乾燥させて最終的に固体の高分子を得た。

## 【0047】

## 3. コバルトとのイオン交換

1及び2で得られた高分子を3.3gとりDMF100mlに溶解させた。そこに塩化コバルト(II)2.7gをDMF50mlに溶解させたものを加えて一晚静置した。この溶液をエバポレーター（90）を用いてできる限り乾燥させ、一晚真空乾燥させた。得られた物質をソックスレー抽出器でエタノールを用いて一日洗浄して再び一晚真空乾燥させてコバルトの高分子金属錯体を得た。なお、Coの添加量は8-キノリノール100%

10

20

30

40

50

の高分子試料に対して等量である。これらの試料をC O - 8 - キノリノール、C o - 1 0 0 %、C o - 5 0 %、C o - 3 0 %、C o - 2 0 %とした。

【0048】

#### 4. 機械混練

C o - 1 0 0 % 0 . 7 g、フェノール樹脂 2 . 3 g を混練機を用いてアルゴン雰囲気下 1 2 0 で、1 0 分間 3 0 0 r p m で混練を行った。ここで、コバルト量は 5 w t % となるように量り取った。この試料を C o - 1 0 0 % + p h e n o l とした。

【0049】

#### 5. 高分子金属錯体の炭素化

3 および 4 で得られた試料を、赤外線イメージ炉を用いて、窒素雰囲気下 1 0 / m i n で 1 0 0 0 度まで加熱し、1 0 0 0 度で 1 時間保持して炭素化を行った。この得られた試料を乳鉢ですり潰して開口径 1 0 6 μ m 以下の粒子を回収した。

【0050】

#### 6. 酸洗い

試料からコバルトを除去するために、全ての試料において 3 7 % H C l を加えて 2 時間攪拌した後静置して上澄み液をデカンテーションした。これを 3 回行った。吸引ろ過をした後蒸留水で洗浄、煮沸を行った。

【0051】

#### <参考例 2>

カーボンブラックを混ぜての炭素化

高分子金属錯体の調製までは参考例 1 と同様に行うが、炭素化工程でカーボンブラックを添加して炭素化物を得た。

【0052】

#### 1. 炭素化

C o - 1 0 0 %、C o - 3 0 % にケッチェンブラックを 5 w t % 加え、メノウ乳鉢で均一に混ぜる。この試料それぞれを赤外線イメージ炉を用いて窒素雰囲気下 1 0 / m i n で 1 0 0 0 まで加熱し、それぞれ 1 時間保持して炭素化を行った。この得られた試料を乳鉢ですり潰して開口径 1 0 6 μ m 以下の粒子を回収した。

【0053】

#### 2. 酸洗い

試料からコバルトを除去するために、全ての試料において 3 7 % H C l を加えて 2 時間攪拌した後静置して上澄み液をデカンテーションした。これを 3 回行った。吸引ろ過をした後蒸留水で洗浄、煮沸を行った。得られた試料名をそれぞれ C o - 1 0 0 % + K B、C o - 3 0 % + K B とした。

【0054】

#### <実施例 1>

参考例 1、参考例 2 と同様にして炭素化物を調製しさらに窒素ドープ工程を行った。

#### 1. 炭素ドープ

参考例 1、参考例 2 と同様にして得られた C o - 1 0 0 %、C o - 1 0 0 % + K B、C o - 3 0 %、C o - 3 0 % + K B の試料それぞれを石英製縦型反応管に装填し、窒素雰囲気下で 6 0 0 まで昇温し、アンモニア / 空気混合ガス ( N H <sub>3</sub> 濃度比 7 0 % ) に切り替え、2 h 保持し窒素ドープした試料を得た。得られた試料をそれぞれ C o - 1 0 0 % - N、C o - 1 0 0 % + K B - N、C o - 3 0 % - N、C o - 3 0 % + K B - N とする。

【0055】

#### <結果および評価>

#### 1. ナノシェル構造の T E M (透過型電子顕微鏡) 観察結果および評価

A. 図 1 は参考例 1 の 8 - キノリノール錯体を重合し高分子化した高分子金属錯体の T E M (透過型電子顕微鏡) 観察写真である。高分子金属錯体の前駆体の高分子化を行うことで、より微細なナノシェル炭素を調製できることがわかる。

【0056】

10

20

30

40

50



B. 図3～図6は参考例1の8-キノリノールをモノマーとしてフェノールと共重合して得られた高分子金属錯体を従来の方法で炭素化した際のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。図3は8-キノリノールモル分率80%、図4は8-キノリノールモル分率50%、図5は8-キノリノールモル分率30%、図6は8-キノリノールモル分率20%の配合比率である。図6の8-キノリノールモル分率80%ではナノシェルの大きさが30～40nmほどになり、100nm以上あるものも多く見られるようになった。また、図5の8-キノリノールモル分率30%ではナノシェルの大きさが20nmと小さくなったが、多くはアモルファスに覆われていた。同時に、直径100nm以上になってしまったものが多く見られ、場所によってシェルの大きさが全く異なっていた。また、フェノールの量が増えるとシェルの厚さが薄くなりアモルファス炭素が多くなっていった。この傾向は図5、図6の8-キノリノールモル分率30%、20%試料において顕著にみられた。

10

【0057】

C. 図7は参考例1の機械混練の場合によりフェノールを添加したTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真の一例である。

【0058】

D. 図12は高分子金属錯体にカーボンブラックを添加して炭素化して得られた参考例2の炭素化物のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真の一例である。参考例1の観察写真である図1～図7のカーボンブラックを添加しないで炭素化した場合と比べて、大きくなりすぎたナノシェル構造はあまり見られなかった。一方グラフェン層が発達していた。酸素還元活性については、図13に示されるように各配合率ともに酸素還元活性が向上し、過酸化水素の発生も抑えられていることがわかった。

20

【0059】

## 2. 酸素還元活性結果および評価

A. 図9A、Bは、8-キノリノールとフェノールを共重合し高分子化する際の8-キノリノール配合率をモル比で100%(c-1)、50%(c-2)、30%(c-3)、20%(c-4)、とした場合の酸素還元ポルタモグラムである。また、図10には、各濃度の配合率における電位0.6V、0.7Vのときの電流値を示した。酸素還元活性は8-キノリノールモル分率が20%～50%の間で顕著に向上することがわかった。

【0060】

30

B. 図11は、フェノールを共重合ではなくコバルトとのイオン交換後に機械混練して加えた場合の酸素還元活性測定値である。この結果よりフェノールの混合は、フェノールを8-キノリノールと共重合させる高分子化段階で配合することが工程の簡略化と酸素還元活性は向上に役立つことがわかった。

【0061】

C. 図14は、カーボンブラック含有炭素化物に窒素をドーブして酸素還元活性を測定したものである。カーボンブラックを混合し炭素化工程を経た後、更に窒素をドーブする工程を加えることで更に活性が高まっていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

40

【図1】参考例1の8-キノリノールを重合した高分子金属錯体を用いた炭素化材料TEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図2】8-キノリノールモノマーを用いた低分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図3】参考例1の8-キノリノールの配合率を80%としてフェノールと共重合した高分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図4】参考例1の8-キノリノールの配合率を50%としてフェノールと共重合した高分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図5】参考例1の8-キノリノールの配合率を30%としてフェノールと共重合した高分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

50

【図6】参考例1の8-キノリノールの配合率を20%としてフェノールと共重合した高分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図7】参考例1の8-キノリノールモノマーを重合後にフェノールを機械混練した高分子金属錯体を用いた炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図8】低分子金属錯体を用いた炭素化材料と高分子金属錯体を用いた炭素化材料の酸素還元活性を示すグラフである。

【図9】A、B 参考例1の高分子金属錯体を用いた炭素化材料の酸素還元活性を示すグラフである。

【図10】参考例1の高分子金属錯体を用いた炭素化材料の電位0.6V(vs.NHE)、0.7V(vs.NHE)における電流値を示すグラフである。

10

【図11】参考例1の8-キノリノールモノマーを重合後にフェノールを機械混練した高分子金属錯体を用いた炭素化材料の酸素還元活性を示すグラフである。

【図12】参考例2の高分子金属錯体を炭素化した後、カーボンブラックを添加する工程で調製した炭素化材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察写真である。

【図13】参考例2の高分子金属錯体を炭素化した後、カーボンブラックを添加する工程と添加しない工程で調製した場合の炭素化材料の酸素還元活性を示すグラフである。

【図14】本発明の実施の形態および実施例1の高分子金属錯体を炭素化した後、カーボンブラックを添加し、窒素をドーブして調製した炭素化材料の酸素還元活性を示すグラフである。

【符号の説明】

20

【0063】

a-1 8-キノリノール錯体を重合し高分子化した高分子金属錯体を使用した炭素化材料

a-2 低分子の8-キノリノール錯体を使用した炭素化材料

b-1 電位0.6V(vs.NHE)の電流値

b-2 電位0.7V(vs.NHE)の電流値

c-1 8-キノリノールの配合率をモル比で100%としたときの酸素還元活性

c-2 8-キノリノールの配合率をモル比で50%としたときの酸素還元活性

c-3 8-キノリノールの配合率をモル比で30%としたときの酸素還元活性

c-4 8-キノリノールの配合率をモル比で20%としたときの酸素還元活性

30

d-1 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、炭素化温度を600としたときの酸素還元活性

d-2 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、炭素化温度を800としたときの酸素還元活性

d-3 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、炭素化温度を1000としたときの酸素還元活性

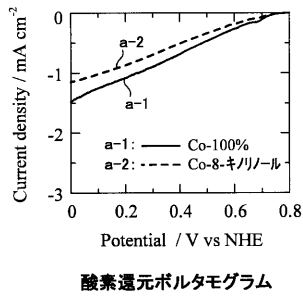
d-4 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、カーボンブラックを添加して炭素化温度を1000としたときの酸素還元活性

e-1 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、カーボンブラックを添加したときの酸素還元活性

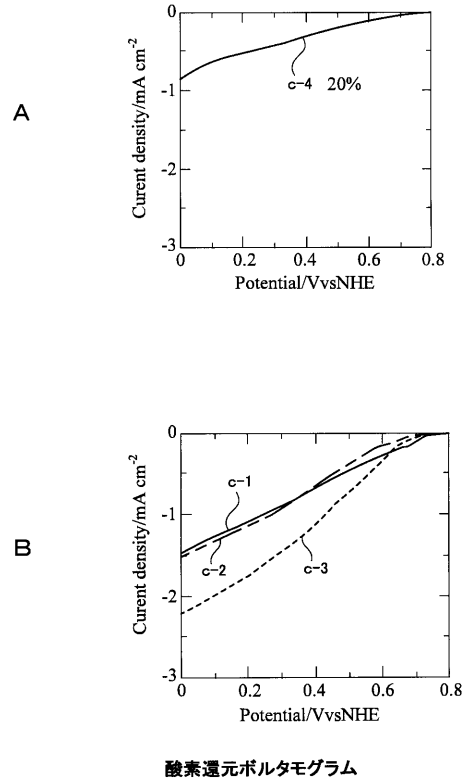
40

e-2 8-キノリノールの配合率をモル比で30%配合し、カーボンブラックを添加し、更に窒素をドーブする工程を経た時の酸素還元活性

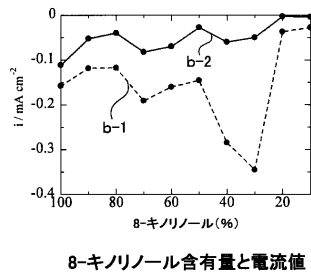
【 図 8 】



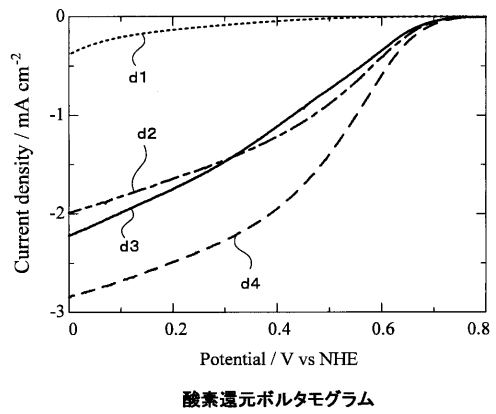
【 図 9 】



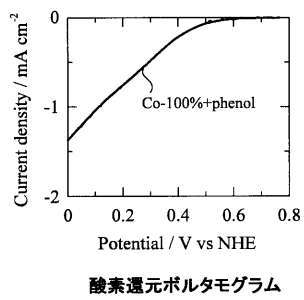
【 図 10 】



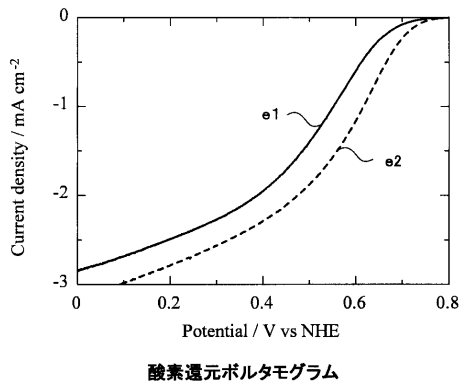
【 図 13 】



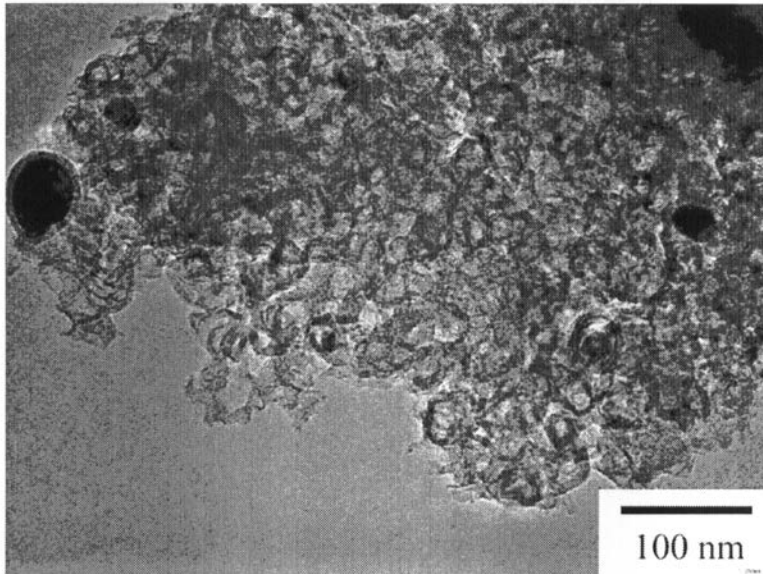
【 図 11 】



【 図 1 4 】

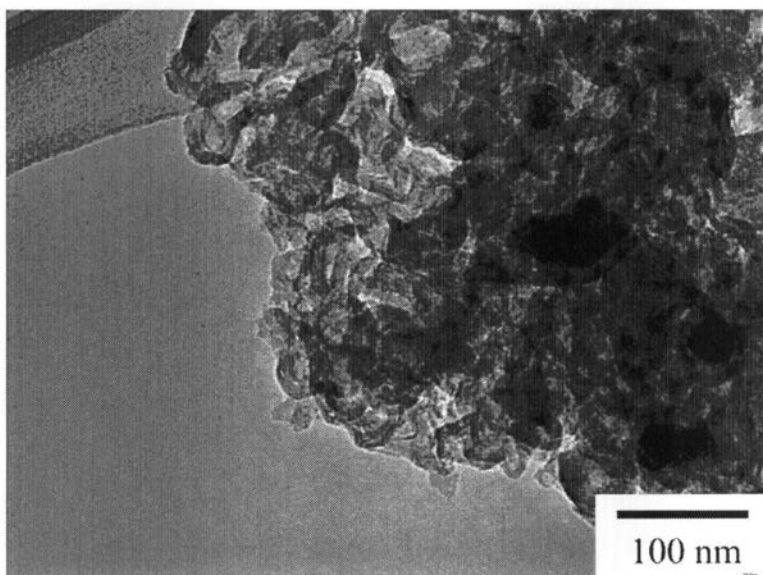


【 図 1 】



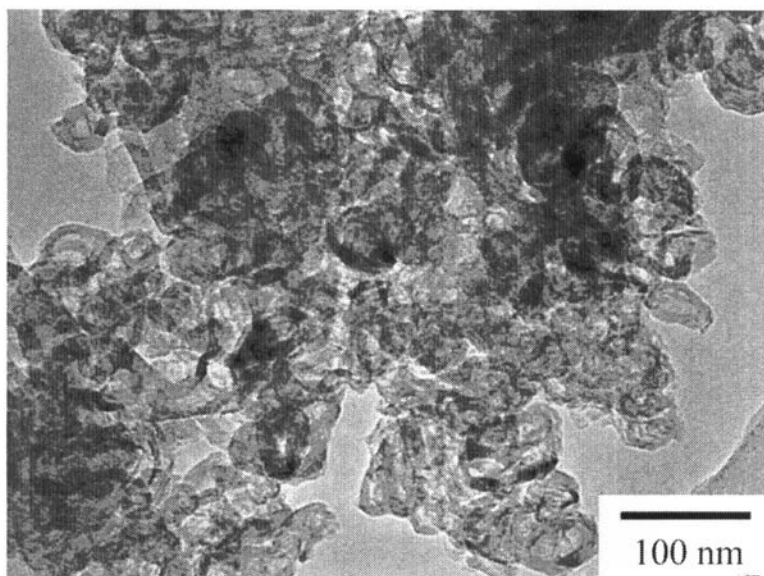
Co-高分子化100%のTEM像

【図2】



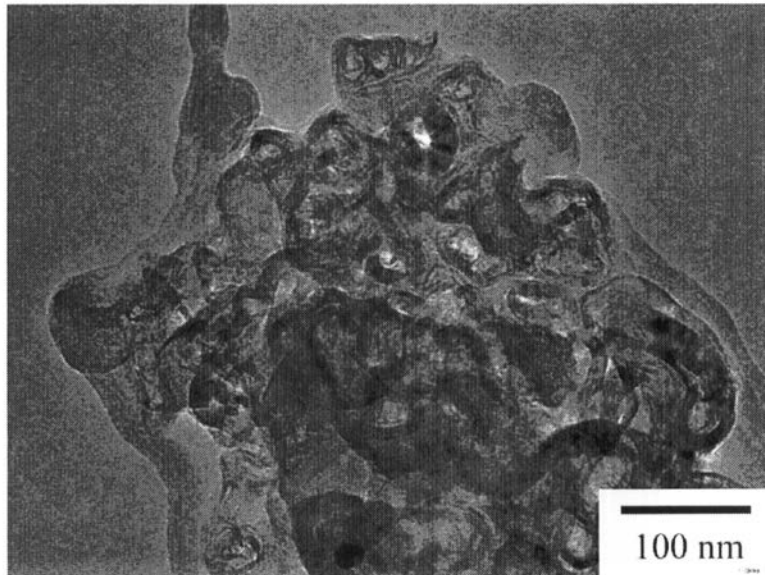
8-低分子キノリノール錯体のTEM像

【図3】



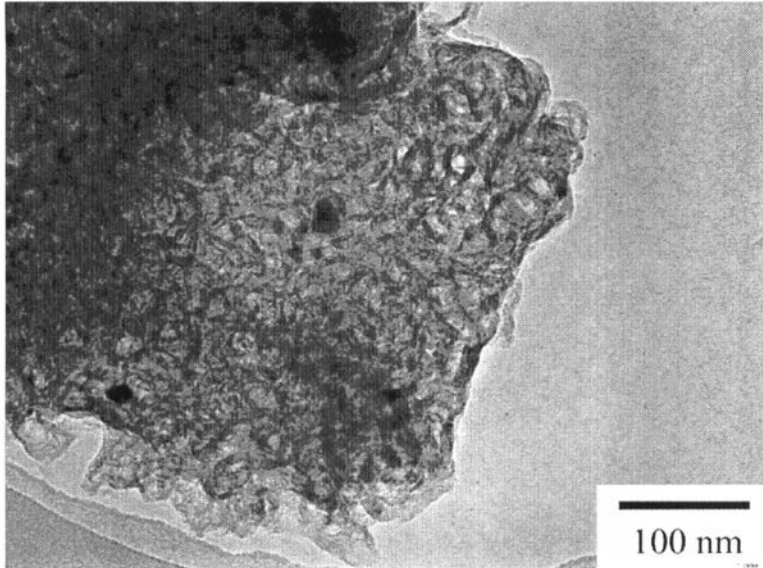
Co-80% 8-キノリノールのTEM像

【 図 4 】



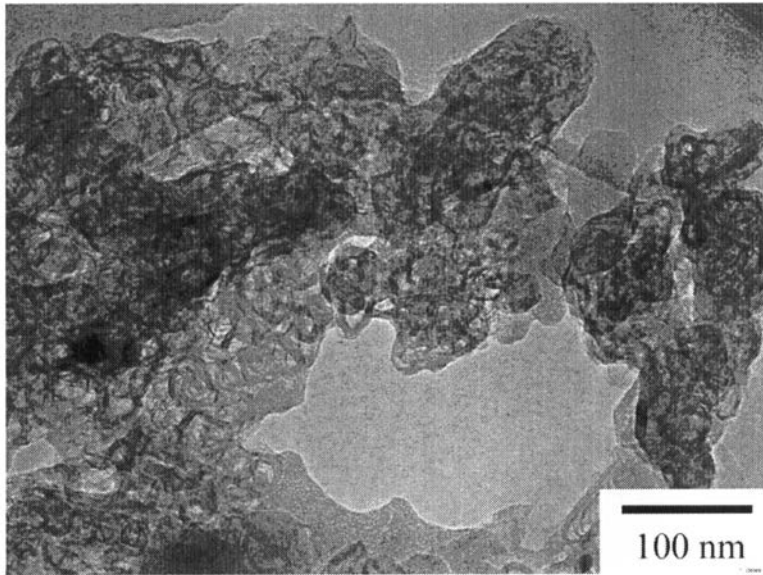
Co-50% 8-キノリノールのTEM像

【 図 5 】



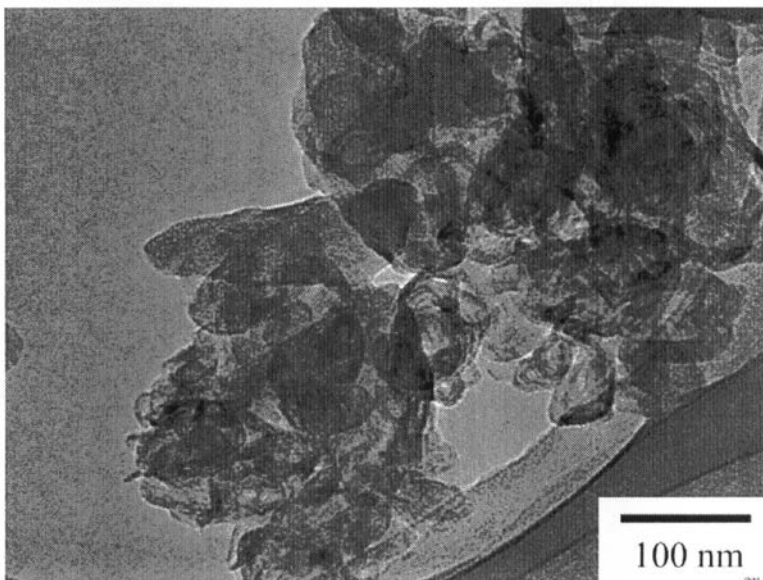
Co-30% 8-キノリノールのTEM像

【図6】



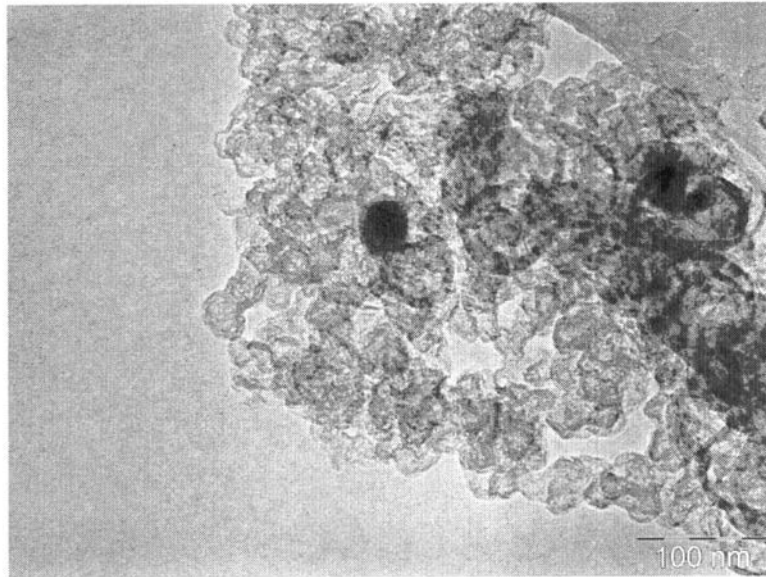
Co-20% 8-キノリノールのTEM像

【図7】



Co-100%+phenolのTEM像

【図12】



8-キノリノール30%+カーボンブラックのTEM像



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-026746(JP,A)  
特開2005-302310(JP,A)  
特開平09-248464(JP,A)  
特開2005-205287(JP,A)  
国際公開第2004/112174(WO,A1)  
特開2006-075709(JP,A)  
特開2004-362802(JP,A)  
特開2005-139586(JP,A)  
国際公開第2006/003831(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98