

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-152344

(P2017-152344A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5HO18
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 X	5HO26
		5H126

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-36336 (P2016-36336)  
 (22) 出願日 平成28年2月26日 (2016.2.26)

(71) 出願人 000004374  
 日清紡ホールディングス株式会社  
 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番1  
 1号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100131635  
 弁理士 有永 俊  
 (74) 代理人 100113561  
 弁理士 石村 理恵  
 (72) 発明者 岸本 武亮  
 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清  
 紡ホールディングス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー電池電極用炭素触媒

(57) 【要約】

【課題】レドックスフロー電池における電極反応を促進することができ、かつ、耐久性に優れ、特に、バナジウム系レドックスフロー電池に好適に適用することができる、レドックスフロー電池電極用炭素触媒を提供する。

【解決手段】X線光電子分光法による表面分析で測定される酸素原子数の炭素原子数に対する比(O/C比)が0.05~0.20であるレドックスフロー電池電極用炭素触媒を用いて、レドックスフロー電池用電極を作製する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

X線光電子分光法による表面分析で測定される酸素原子数の炭素原子数に対する比が0.05～0.20である、レドックスフロー電池電極用炭素触媒。

**【請求項 2】**

前記表面分析で測定される窒素原子数の炭素原子数に対する比が0.005～0.30である、請求項1に記載の炭素触媒。

**【請求項 3】**

前記レドックスフロー電池が、バナジウム系レドックスフロー電池である、請求項1又は2に記載の炭素触媒。

**【請求項 4】**

請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素触媒を含む、レドックスフロー電池用電極。

**【請求項 5】**

請求項4に記載の電極を含む、レドックスフロー電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、レドックスフロー電池の電極に用いられる触媒であって、特に、バナジウム系レドックスフロー電池に好適に用いることができる、炭素質材料からなるレドックスフロー電池電極用炭素触媒に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、低炭素社会の実現化に向けて、風力発電や太陽光発電等の再生可能エネルギーへのエネルギー転換が推進されている。しかしながら、風力発電や太陽光発電は、時間帯や季節、天候により出力が変動するという課題を有している。大規模な電力需要を賄うためには、このような出力変動に対する電力需要の負荷平準化対策が求められる。

この電力負荷平準化対策の1つとして、蓄電池による電力貯蔵が注目されている。蓄電池の中でも、特に、レドックスフロー電池は、大型化が容易であり、安全性及び安定性が高く、充放電サイクル寿命が長い等の長を有していることから、大規模電力貯蔵用電池として有力視されている。

**【0003】**

レドックスフロー電池とは、電解液をポンプ循環させることによってイオンの酸化還元反応を進行させて、充電及び放電を行う流動電池である。図1に、一般的なレドックスフロー電池の構成の概略を示す。図1に示すレドックスフロー電池は、セル1と、正極液タンク2と負極液タンク3とを備えている。セル1は、イオン透過性の隔膜4によって正極セル1aと負極セル1bに仕切られており、正極セル1a内には正極5、負極セル1b内には負極6が設けられている。正極セル1aは、正極液を供給及び回収する正極液タンク2と接続され、正極液ポンプ7により液循環が行われる。負極セル1bは、負極液を供給及び回収する負極液タンク3と接続され、負極液ポンプ8により液循環が行われる。レドックスフロー電池においては、電解液（正極液及び負極液）に含まれる陽イオンが隔膜4を介して、正極セル1a及び負極セル1b間を移動し、正極5及び負極6でそれぞれ酸化還元反応を生じ、電解液中のイオン価数が変化して充放電が繰り返される。

**【0004】**

上記のようなレドックスフロー電池は、他の蓄電池と比較して、エネルギー密度が低いという短所を有している。このため、エネルギー密度を向上させるための研究開発が進められており、レドックスフロー電池における電極反応の促進の観点から、電極に関する種々の改良や提案がなされている。

**【0005】**

例えば、特許文献1には、充放電サイクルの経時変化を低減できる炭素質電極として、炭素表面の結合酸素原子数が炭素原子数の10～25%である炭素質繊維からなる電極が

10

20

30

40

50

提案されている。

また、特許文献2には、バナジウムレドックスフロー電池用炭素電極材料として、平均繊維径が $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、平均アスペクト比が $10 \sim 500$ である気相法炭素繊維を含む電極材料が記載されている。

その他、酸化処理したグラフェン、部分的に還元した酸化黒鉛、窒素ドーピング炭素、金属担持炭素材料等による電極の作製等も報告されている。

#### 【0006】

また、電極自体の改良以外に、電極触媒として、フタロシアニンや白金触媒等を用いることも報告されている。また、特許文献3には、金属フタロシアニンを熱分解させて、炭素電極表面を、金属を含む炭素薄膜により修飾した電極触媒が、レドックスフロー電池の電極反応に対する高い触媒活性を有していることが記載されている。

10

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開平5-234612号公報

【特許文献2】特開2006-156029号公報

【特許文献3】特開2015-115158号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

しかしながら、上記特許文献1に記載された電極は、空気酸化により電極表面の結合酸素原子数が炭素原子数に対して $10 \sim 25\%$ となるように処理するため、電極の固有抵抗が高くなるという課題を有していた。また、炭素の結晶性を高めることが困難であり、特に、電解液が $1.5 \text{ mol/l}$ 以上のバナジウムイオンを含むレドックスフロー電池において、耐酸化性が十分とは言えず、充放電サイクルの繰り返しに伴ってセル抵抗が増加し、エネルギー効率が大きく低下するものであった。

20

また、上記特許文献2に記載された電極は、酸化還元の可逆反応性が不十分であった。

その他の従来電極は、実用上の製造が困難であり、金属担持炭素材料等も具体的な金属種や担持法等について検討が十分になされているとは言えない。

#### 【0009】

また、従来電極触媒は、触媒活性や耐久性が不十分であったり、高価である等の点から、実用性に乏しく、また、上記特許文献3に記載された電極触媒でも、触媒活性は未だ十分とは言えないものであった。なお、特許文献3の実施例では、グラッシーカーボン(GC)平板上を、金属を含む炭素薄膜で被覆した、炭素薄膜被覆GC平板電極を作製しており、レドックスフロー電池の電極として好適に用いられるカーボンフェルトや炭素繊維不織布における実用性は乏しいものと考えられる。

30

#### 【0010】

したがって、レドックスフロー電池の本格実用化及び普及の観点から、エネルギー密度を向上させることができる電極、具体的には、電極反応を促進し、かつ、耐久性に優れた電極が求められる。

40

#### 【0011】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、レドックスフロー電池における電極反応を促進することができ、かつ、耐久性に優れた、レドックスフロー電池電極用炭素触媒を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明は、レドックスフロー電池のエネルギー密度を向上させる上で、電極触媒に着目し、所定の表面特性を有する炭素触媒が、電極反応を促進することができ、また、良好な耐久性が得られることを見出したことに基づくものである。

#### 【0013】

50

すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔5〕を提供する。

〔1〕X線光電子分光法による表面分析で測定される酸素原子数の炭素原子数に対する比が0.05～0.20である、レドックスフロー電池電極用炭素触媒。

〔2〕前記表面分析で測定される窒素原子数の炭素原子数に対する比が0.005～0.30である、上記〔1〕に記載の炭素触媒。

〔3〕前記レドックスフロー電池が、バナジウム系レドックスフロー電池である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の炭素触媒。

【0014】

〔4〕上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の炭素触媒を含む、レドックスフロー電池用電極。

〔5〕上記〔4〕に記載の電極を含む、レドックスフロー電池。

【発明の効果】

【0015】

本発明のレドックスフロー電池電極用炭素触媒は、レドックスフロー電池における電極反応を促進することができ、かつ、耐久性に優れている。

したがって、本発明のレドックスフロー電池電極用炭素触媒を用いることにより、良好な充放電サイクル特性を示すレドックスフロー電池用電極を提供することができ、さらには、レドックスフロー電池のエネルギー密度を向上させることができる。本発明のレドックスフロー電池電極用炭素触媒は、特に、バナジウム系レドックスフロー電池に好適に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】レドックスフロー電池の一例の構成の概要を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔炭素触媒〕

本発明のレドックスフロー電池電極用炭素触媒は、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による表面分析で測定される酸素原子数の炭素原子数に対する比(O/C比)が0.05～0.20であることを特徴とするものである。

このような表面特性を有する炭素触媒によれば、レドックスフロー電池における電極反応が促進され、充放電特性が向上し、十分な耐久性が得られる。

なお、XPSによる表面分析は、具体的には、後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

【0018】

本発明の炭素触媒は、水系又は非水系の電解液のいずれの電解液を用いるレドックスフロー電池にも適用することができるが、親水性を有していることから、好ましくは、水系電解液を用いるレドックスフロー電池に適用される。

レドックスフロー電池の電解液は、価数が増加する金属イオンを含み、例えば、鉄-クロム系、鉄-チタン系、チタン-マンガン系、マンガン-クロム系、クロム系、バナジウム系等が挙げられる。これらの中でも、高い起電力が得られることから、バナジウム系( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ))、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ )が好ましい。これらの電解液は、活物質である各金属イオン又はオキソ金属イオンが安定的に存在する溶液とするため、硫酸、塩酸、硝酸又はリン酸等の酸性水溶液であることが好ましく、より好ましくは硫酸水溶液とする。

すなわち、本発明における電解液は、正極液が $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ )の硫酸水溶液、負極液が $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ の硫酸水溶液であるバナジウム系であることが好ましい。

【0019】

10

20

30

40

50

前記炭素触媒は、XPS表面分析で測定されるO/C比が0.05~0.20であり、好ましくは0.06~0.18である。上記範囲内のO/C比であることにより、電解液との濡れ性の向上による触媒活性の向上が図られ、電極反応を促進させることができる。

O/C比が0.05未満の場合、電解液との濡れ性に劣り、エネルギー密度(電流密度)が低下する傾向にある。一方、O/Cが0.20を超える場合、炭素が酸化されやすく、耐久性に劣る。

#### 【0020】

また、前記炭素触媒は、XPS表面分析で測定される窒素原子数の炭素原子数に対する比(N/C比)が0.005~0.30であることが好ましく、より好ましくは0.010~0.10である。上記範囲内のN/C比であることにより、炭素触媒の導電性を低下させることなく、触媒活性をより向上させることができる。

10

#### 【0021】

また、前記炭素触媒は、XPS表面分析において、金属成分である鉄及びコバルトの少なくともいずれかが検出されるものであることが好ましい。このような金属成分を含有する炭素触媒は、優れた触媒活性を発現し得る。鉄原子数及びコバルト原子数の合計の炭素原子数に対する比は、良好な触媒活性を得る観点から、0.0001~0.010であることが好ましく、より好ましくは0.0002~0.008である。

#### 【0022】

##### [炭素触媒の製造方法]

上記のような本発明の炭素触媒の製造方法は、特に限定されるものではないが、窒素原子を含む有機物と金属とを含む原料を炭素化する方法により製造することが好ましい。例えば、窒素原子を含む樹脂の溶液に、遷移金属粉末を加えて混合し、乾燥及び不融化处理した後、焼成し、酸洗浄後、再び焼成することによる炭素化方法が挙げられる。より具体的には、後述する実施例に記載するような方法により、炭素触媒を製造することができる。

20

#### 【0023】

炭素化される原料中の前記有機物は、炭素化できるものであって、窒素原子を含むものであれば、特に限定されるものではなく、任意の1種以上を使用することができる。例えば、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の高分子有機化合物、及び低分子量の有機化合物のうちから選ばれる少なくとも1種以上を使用することができる。また、バイオマスを使用することもできる。

30

前記有機物の具体例としては、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピペリジン、トリアゾール、テトラゾール等の環状有機化合物及びその誘導体；ポリアクリロニトリル(PAN)、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体(PAN-PMA)、ポリイミド尿素樹脂、ポリアニン、ポリピロール等の高分子化合物等が挙げられる。

#### 【0024】

炭素化される原料中の前記金属としては、炭素触媒の触媒活性を効果的に向上させる観点から、遷移金属が含まれていることが好ましく、その中でも、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛又は銅が好ましく、より好ましくは鉄、コバルト又は銅であり、さらに好ましくは鉄又はコバルトである。これらは、1種単独でも、2種以上が含まれていてもよい。

40

前記金属は、単体として添加されても、金属化合物として添加されてもよい。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭素化物、金属錯体等が挙げられる。

#### 【0025】

炭素化される原料中の前記金属の含有量は、炭素触媒が所望の触媒活性を発現し得る範囲内であれば、特に限定されるものではないが、前記有機物100質量部に対して1~90質量部であることが好ましく、より好ましくは2~80質量部である。

#### 【0026】

前記原料は、炭素触媒の触媒活性を妨げない範囲において、さらに、他の有機物、他の

50

金属及びその他の成分を含んでいてもよい。例えば、前記有機物の硬化剤や架橋剤；その硬化反応や架橋反応のための触媒；カーボンブラックや黒鉛粉末等の導電性炭素材料等が挙げられる。

【0027】

前記原料は、炭素化できる温度以上に加熱して、炭素化する。炭素化のための加熱温度は、用いられる原料の種類や配合量等に応じて適宜設定されるが、例えば、300～3000 とすることができ、好ましくは700～2000 に加熱する。なお、炭素化は、窒素等の不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。

また、昇温速度及び炭素化温度での保持時間は、炭素化が十分に進行し得る範囲内であれば、特に限定されるものではない。例えば、昇温速度は0.5～300 /分、保持時間は5分間～24時間とすることができる。

10

【0028】

前記原料を炭素化して得られた炭素触媒は、炭素触媒の使用態様等に応じて、触媒活性をより向上させる観点から、さらに熱処理してもよく、また、洗浄、粉碎等の処理を施してもよい。

前記洗浄は、炭素触媒中の金属の量を低減するための処理であり、例えば、酸による洗浄処理を行うことが好ましい。洗浄処理に用いられる酸としては、金属量を低減する効果が得られるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、濃塩酸、濃硝酸、濃硫酸等が挙げられる。洗浄処理の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、酸を含有する溶液中に炭素触媒を浸漬して保持する方法により行うことができる。

20

なお、洗浄処理に代えて、同様の効果を得るために、電解処理を行ってもよい。

【0029】

前記洗浄処理後は、炭素触媒を所定の温度で保持する熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度は、300～3000 であることが好ましく、より好ましくは700～2000 である。熱処理温度までの昇温速度は、例えば、0.5～300 /分とすることができる。熱処理温度で保持する時間は、例えば、5分～24時間とすることができる。熱処理は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0030】

前記粉碎は、ボールミルやビーズミル等の公知の粉碎手段を用いて行うことができ、これにより、炭素触媒を粒子状又は粉末状として得ることができる。

30

【0031】

上記のようにして得られた炭素触媒は、さらに、35～90 で、0.01～13 mol/Lの硫酸水溶液で表面処理してもよい。この表面処理は、硫酸水溶液に炭素触媒を浸漬するものである。

このような硫酸を用いた表面処理により、XPS表面分析で測定されるO/C比が小さい該炭素触媒についても、O/C比を増大させることができ、耐久性及び電極反応の促進を図ることができる。また、前記洗浄処理を行った場合でも十分に低減することができずに、炭素触媒中に残存している金属分をさらに低減する効果も得られる。

なお、硫酸に代えて、硝酸を用いると、前記O/C比が増大するものの、XPS表面分析で測定されるN/C比も増大し、また、耐久性が低下することとなる。

40

【0032】

前記表面処理においては、前記O/C比を効率的に増大させる観点から、処理温度は45～80 であることがより好ましく、また、硫酸水溶液の濃度は1～4 mol/Lであることがより好ましい。

また、前記表面処理時間は、処理温度及び硫酸水溶液の濃度に応じて適宜設定されるが、前記O/C比を増大させる効果が十分に得られる時間を確保する観点から、1～28日間とすることが好ましい。

【0033】

[形態]

本発明の炭素触媒の形態は、特に限定されるものではないが、炭素化後の処理工程にお

50

いて粉碎することにより、粉末状や粒子状の炭素触媒とすることが好ましい。

また、原料を公知の紡糸方法を用いて、繊維状に加工した後、炭素化することにより、繊維状の炭素触媒とすることができる。また、この繊維状の炭素触媒を用いて織布等を作製し、シート状の炭素触媒を形成することもできる。

【0034】

[電極]

本発明のレドックスフロー電池用電極は、上記のような本発明の炭素触媒を含むものである。

前記炭素触媒を用いることにより、電極反応が促進され、良好な充放電サイクル特性を示す電極を構成することができる。また、電極特性の向上に伴い、従来の電極に比べて薄層化を図ることもできる。

【0035】

本発明の炭素触媒を適用する電極材は、レドックスフロー電池用電極として公知のものでよく、特に限定されるものではないが、通常、炭素電極が用いられる。炭素電極の中でも、表面積が大きく、電極反応場が多いものが好ましいことから、ガラス状炭素やカーボンフェルト、炭素繊維不織布が好適に用いられる。

【0036】

前記炭素触媒を含む電極の作製方法は、特に限定されるものではないが、電極材の表面に、バインダを用いて炭素触媒を固定させることが好ましい。例えば、電極材の表面に炭素触媒及びバインダを含む液をコーターやスプレーで塗布する方法や、炭素触媒及びバインダを含む液に、電極材を浸漬させた後、乾燥させることにより、電極材の表面にバインダを固着させる方法を用いることができる。このような方法によれば、炭素触媒を電極材の全面に均一に固定させることができる。

なお、電極材表面に固定する炭素触媒の量は、十分な触媒活性が得られる量であれば、特に限定されるものではなく、電極の形態等に応じて適宜設定される。

【0037】

[レドックスフロー電池]

本発明のレドックスフロー電池は、前記電極を含むものである。前記電極は、レドックスフロー電池の正極及び負極のいずれにも用いることができる。

本発明の炭素触媒を含む前記電極を用いることにより、電極反応が促進され、セル抵抗が低減されたレドックスフロー電池を得ることができる。また、白金等の貴金属による高価な触媒を用いることなく、電極反応の促進が図られ、低コストで、より実用性が高いレドックスフロー電池を提供することが可能となる。

本発明の炭素触媒は、特に、バナジウム系レドックスフロー電池に好適に適用することができる。

【実施例】

【0038】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0039】

[炭素触媒の作製]

(実施例1)

4つ口フラスコに、アクリロニトリル(和光純薬工業株式会社製)30.93g、メタクリル酸(和光純薬工業株式会社製)4.07g及び純水300mLを入れ、窒素ガスで15分間バブリングした。このフラスコを70のオイルバスで加熱し、ペルオキシ二硫酸カリウム(和光純薬工業株式会社製)100mgを純水50mLに溶解した溶液を添加し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら4時間重合させた。放冷後、得られた乳白色液の溶液を濃縮し、60で真空乾燥し、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体(PAN-PMA)約20gを得た。

【0040】

10

20

30

40

50

得られたPAN-PMA 1.0 gを、N,N-ジメチルホルムアミド 15 gに溶解させて、溶液Aを調製した。また、2-メチルイミダゾール 1.0 g及び塩化亜鉛 5.78 gを、N,N-ジメチルホルムアミド 15 gに溶解させて、溶液Bを調製した。そして、溶液A及びBを混合し、これに鉄粉 0.187 gを加えてさらに混合した。

【0041】

得られた混合液を60℃で一昼夜、真空乾燥した。真空乾燥して得られた混合物を大気中で加熱し、30分間で室温(25℃)から150℃まで昇温し、続けて2時間で150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃で3時間保持し、前記混合物を不融化させ、炭素化原料を調製した。

放冷後、調製した炭素化原料を、遊星ボールミル(P-7、フリッチュジャパン株式会社製)にて粉碎した。

【0042】

粉碎した炭素化原料を石英管に入れ、窒素ガス雰囲気中、イメージ炉にて加熱し、室温(25℃)から1100℃まで昇温速度50℃/分で昇温し、1100℃で1時間保持し、炭素化を行った。

放冷後、得られた炭素化物を上記と同様の遊星ボールミル及びビーズミル(RMB型パッチ式ビーズミル、アイメックス株式会社製)にて粉碎した。

【0043】

粉碎した炭素化物 1.0 gに濃塩酸 20 mLを加えて30分間攪拌した後、炭素化物を沈殿させ、上澄み液を除去することにより、炭素化物の酸洗浄を行った。その後、濃塩酸と蒸留水の1:1の混合溶液での洗浄及びろ過、さらに、蒸留水での洗浄及びろ過を行って、pH試験紙にてろ液が中性になったことを確認した後、ろ物を真空乾燥した。

【0044】

上記で得られた炭素化物を石英管に入れ、窒素ガス雰囲気中、イメージ炉にて加熱し、室温(25℃)から700℃まで昇温速度50℃/分で昇温し、700℃で1時間保持する熱処理を行った。

放冷後、得られた炭素化物を粉末状の炭素触媒として得た。

【0045】

(実施例2)

冷却管を備えた100 mLナス型フラスコに、実施例1で製造した炭素触媒 0.5 g、4 mol/L硫酸水溶液 20 mL及びスターラーバーを入れ、攪拌しながら、85℃のオイルバスで14日間加熱還流させた。放冷後、ろ過し、蒸留水での洗浄及びろ過を繰り返して、pH試験紙にてろ液が中性になったことを確認した後、ろ物を60℃の減圧乾燥器(5000 Pa)にて一晩乾燥した。

乾燥したろ物を、乳鉢で粒径約1 μm以下に粉碎し、炭素触媒の表面処理品を得た。

【0046】

(実施例3~5)

実施例2において、加熱還流する温度及び時間を下記表1に示す条件に変更し、それ以外は実施例2と同様にして、炭素触媒の表面処理品を得た。

【0047】

(実施例6)

20 mLガラス製サンプル瓶に、実施例1で製造した炭素触媒 0.5 g、4 mol/L硫酸水溶液 20 mL及びスターラーバーを入れ、室温(25℃)で28日間攪拌した。ろ過し、その後の操作は実施例2と同様にして、炭素触媒の表面処理品を得た。

【0048】

(比較例1)

実施例1で製造した炭素触媒 0.5 gを、石英管に入れ、窒素ガス雰囲気中、イメージ炉にて加熱し、室温(25℃)から1300℃まで昇温速度50℃/分で昇温し、1300℃で1時間保持する熱処理を行った。

放冷後、得られた熱処理品を、乳鉢で粒径約1 μm以下に粉碎し、炭素触媒の表面処理

10

20

30

40

50

品を得た。

【0049】

(比較例2)

実施例2において、4 mol/L 硫酸水溶液に代えて16 mol/L 硝酸水溶液を用い、1日間加熱還流させた以外は実施例2と同様にして、炭素触媒の表面処理品を得た。

【0050】

[測定評価]

上記実施例及び比較例で作製した各炭素触媒について、以下の各種測定評価を行った。

【0051】

(O/C比・N/C比)

XPS表面分析により、炭素触媒の表面におけるO/C比及びN/C比を求めた。XPS表面分析は、X線光電子分光装置(AXIS NOVA、KRATOS社製)にて、X線源としてAlK線(10 mA、15 kV)を用いて行った。炭素質粒子表面における各原子の内殻準位からの光電子スペクトルについて、C1sスペクトルのピークを284.5 eVとして結合エネルギーの補正を行い、各スペクトルのピーク面積と検出感度係数から、炭素質粒子表面におけるO/C比及びN/C比を算出した。なお、定量下限は0.0001である。

10

【0052】

(耐久性)

4 mol/L 硫酸水溶液20 mLに、炭素触媒500 mgを加え、45℃で3時間攪拌した場合の耐酸試験により、耐久性評価を行った。

20

この試験後の懸濁液をろ過して炭素触媒を回収し、蒸留水での洗浄及びろ過を繰り返し、pH試験紙にてろ液が中性になったことを確認した後、60℃の減圧乾燥器(5000 Pa)にて一晩乾燥した。そして、乾燥後の回収炭素触媒の質量を測定し、試験前の炭素触媒の質量に対する質量変化率が5%以下の場合は、5%を超える場合は×として評価した。

【0053】

(酸化還元電位測定)

まず、上記実施例及び比較例で作製した各炭素触媒を用いて、下記に示す方法により電極試料を作製した。そして、作製した各電極試料を用いて、下記測定条件でのサイクリックボルタンメトリーにより、酸化還元電位測定を行い、酸化還元電位差、酸化電流密度及び還元電流密度を求めた。

30

【0054】

<電極試料の作製>

炭素触媒5.0 mgに、水-イソプロピルアルコール(質量比8:2)混合液500 μL及び5質量%ナフィオン(商標登録)水溶液50 μLを加え、超音波バスにて10分間超音波分散処理した後、ホモジナイザー(Sonifier(登録商標) MODEL S-150D、BRANSON社製)にて2分間、攪拌混合し、触媒スラリーを調製した。

40

この触媒スラリーをガラス状炭素回転ディスク電極(直径4 mm、長さ2.6 cm)にマイクロシリンジで1.382 μL滴下して、マイクロシリンジ先端で電極表面全体に塗り広げた後、ドライヤー温風で乾燥し、炭素触媒を電極表面に0.1 mg/cm<sup>2</sup>で固着させた。

この炭素触媒を固着させた電極に、0.5 mol/L 硫酸水溶液を滴下し、脱気処理し、電極中の空気を0.5 mol/L 硫酸水溶液で置換し、電極試料とした。

【0055】

<測定条件>

作用電極：上記で作製した電極試料による回転電極

対極：白金電極

参照電極：可逆水素電極(0.5 mol/L 硫酸水溶液)

50

電解液：バナジウムイオン ( $V^{4+}$ )  $0.1\text{ mol/L}$  及び硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )  $2\text{ mol/L}$  を含むバナジウム硫酸水溶液 ( $60\text{ mL}$ )

温度：室温 ( $25$ )

雰囲気：窒素ガス  $0.35\text{ L/分} \times 10$  分脱気後、フロー

掃引電位： $1.5 \sim 0.3\text{ V}$  (対参照電極)

掃引速度： $0.05\text{ V/s}$

掃引サイクル：5 サイクル

【0056】

前記サイクリックボルタンメトリーから求められる酸化還元電位差は、小さいほど、酸化還元の可逆反応性が高いと言える。また、酸化電流密度及び還元電流密度は、電流値の絶対値が大きいほど、触媒活性が高いと言える。

10

【0057】

上記の各種測定評価の結果を下記表1にまとめて示す。

なお、比較例2については、酸化還元電位測定のサイクリックボルタンメトリーにおいて、酸化還元ピークを測定することが困難であり、酸化還元電位差、酸化電流密度及び還元電流密度を求めることができなかった。

【0058】

【表1】

表1

	O/C比	N/C比	耐久性	酸化還元電位差 (mV)	酸化電流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ )	還元電流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ )	表面処理
実施例1	0.07	0.016	○	181	4.548	-4.987	
実施例2	0.15	0.015	○	150	7.729	-6.200	85°C 4mol/L硫酸 14日間
実施例3	0.18	0.013	○	158	8.631	-6.701	85°C 4mol/L硫酸 28日間
実施例4	0.09	0.016	○	166	5.467	-4.905	85°C 4mol/L硫酸 1日間
実施例5	0.12	0.018	○	152	6.278	-5.543	45°C 4mol/L硫酸 14日間
実施例6	0.17	0.014	○	155	4.695	-5.009	25°C 4mol/L硫酸 28日間
比較例1	0.02	0.006	○	347	2.162	-2.910	1300°C熱処理
比較例2	0.25	0.032	×	—	—	—	85°C 16mol/L硝酸 1日間

20

30

【0059】

表1に示した結果から分かるように、O/C比が $0.05 \sim 0.20$ である場合(実施例1~6)は、O/C比が $0.05$ 未満である場合(比較例1)と比べて、酸化還元電位差が小さく、酸化還元の可逆反応性が高いと言える。また、実施例1~6の方が、酸化電流密度及び還元電流密度の絶対値が大きく、触媒活性がより高いと言える。

また、実施例1と実施例2~6との比較から、硫酸を用いた所定の表面処理により、酸化還元の可逆反応性及び触媒活性をより向上させることができると言える。

【符号の説明】

40

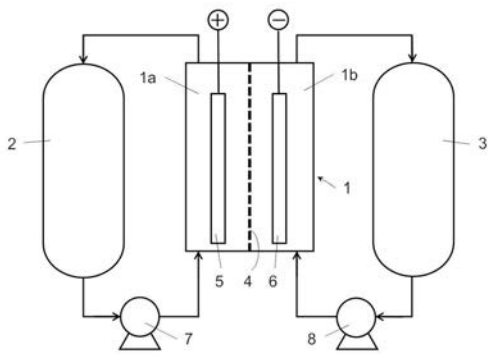
【0060】

- 1 セル
- 1 a 正極セル
- 1 b 負極セル
- 2 正極液タンク
- 3 負極液タンク
- 4 隔膜
- 5 正極
- 6 負極
- 7 正極液ポンプ

50

8 負極液ポンプ

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 水尻 まゆみ

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡ホールディングス株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA08 HH05

5H026 AA10 EE02

5H126 BB10 GG02