

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6430168号
(P6430168)

(45) 発行日 平成30年11月28日(2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1B 32/05	(2017.01)	CO1B 32/05	
HO1M 4/88	(2006.01)	HO1M 4/88	K
HO1M 4/90	(2006.01)	HO1M 4/90	X
HO1M 8/10	(2016.01)	HO1M 8/10	

請求項の数 7 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-159855 (P2014-159855)</p> <p>(22) 出願日 平成26年8月5日(2014.8.5)</p> <p>(65) 公開番号 特開2016-37404 (P2016-37404A)</p> <p>(43) 公開日 平成28年3月22日(2016.3.22)</p> <p>審査請求日 平成29年5月2日(2017.5.2)</p> <p>(出願人による申告)平成22年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/カーボンアロイ触媒」にかかる委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号</p> <p>(74) 代理人 100079108 弁理士 稲葉 良幸</p> <p>(74) 代理人 100109346 弁理士 大貫 敏史</p> <p>(74) 代理人 100117189 弁理士 江口 昭彦</p> <p>(74) 代理人 100134120 弁理士 内藤 和彦</p> <p>(72) 発明者 前田 早弥 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素材料複合体、窒素含有炭素材料、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含窒素化合物、該含窒素化合物が可溶性溶媒、炭素化物、及び含遷移金属化合物を混合して炭素材料複合体混合液を得る工程(1)と、

該炭素材料複合体混合液から噴霧乾燥により前記溶媒を除去して、炭素材料複合体を得る工程(2)と、

該炭素材料複合体を熱処理して、窒素含有炭素材料を得る工程(3)と、を有し、

該窒素含有炭素材料の遷移金属含有率が5.0質量%以下である、窒素含有炭素材料の製造方法。

【請求項2】

前記含窒素化合物の前記溶媒に対する溶解度(A)が、20において、0.00010以上である、請求項1に記載の窒素含有炭素材料の製造方法。

【請求項3】

前記炭素化物が、カーボンブラックを含む、請求項1又は2に記載の窒素含有炭素材料の製造方法。

【請求項4】

前記含遷移金属化合物に含まれる遷移金属が、Fe、Co及びNiからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の窒素含有炭素材料の製造方法。

【請求項5】

前記工程(3)における熱処理温度が、400～1500である、請求項1～4のいずれか1項に記載の窒素含有炭素材料の製造方法。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項記載の窒素含有炭素材料の製造方法により得られた、窒素含有炭素材料。

【請求項7】

CuK線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2θ)が23.5～26.5°である範囲にピークを有する、請求項6に記載の窒素含有炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、炭素材料複合体、窒素含有炭素材料、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素材料は、従来、吸着材等として主に使用されていたが、導電性等の電子材料物性、高い熱伝導率、低い熱膨張率、軽さ、耐熱性等の基本的な性質を持つために幅広い用途が検討されるようになってきている。特に最近はその化学的機能が着目されており、固体高分子型燃料電池用電極等の分野でも検討されている。

【0003】

かかる炭素材料は、従来、椰子殻、石炭コークス、石炭又は石油ピッチ、フラン樹脂、フェノール樹脂等を原料とし、炭化処理して製造されている。

20

【0004】

近年になって、かかる炭素材料に他の元素を含有させて炭素材料の物性の幅をさらに広げて発展させようとする試みがある。こうした中で、最近、窒素原子をドーブした炭素材料(以下、「窒素含有炭素材料」という。)を用いて酸素還元活性を発現させて、固体高分子型燃料電池用電極や化学反応の触媒等に用いるという検討が進められている(例えば特許文献1参照)。

【0005】

更に、含窒素化合物と炭素化合物とを混合して炭素材料複合体を得、得られた炭素材料複合体を熱処理して窒素含有炭素材料を提供している例も報告されている。例えば、特許文献2には、高分子金属錯体に炭素化合物を混合し熱処理して得られた炭素材料に、窒素をドーブした窒素含有炭素材料が開示されている。また、特許文献3では、炭素化合物に含窒素化合物を共有結合させた窒素含有炭素材料が開示されている。特許文献4では、含窒素化合物と炭素化合物を湿式混合してペースト状にし、得られた湿式混合物を噴霧乾燥した後に焼成した窒素含有炭素材料が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2008/123380号

【特許文献2】特開2008-282725号公報

【特許文献3】特開2011-195351号公報

【特許文献4】特許第5387791号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の方法では、炭素化物上に分布する含窒素化合物の均一性は不十分であり、これを焼成して得られる窒素含有炭素材料の酸素還元活性も十分ではない。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、電極反応において高い酸素還元活性を有する窒素含有炭素材料を与える炭素材料複合体及びその製造方法、並びに、電極反応

50

において高い酸素還元活性を有する窒素含有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】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、所定の工程を有する、炭素材料複合体の製造方法であれば、上基課題を解決し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は以下の通りである。

〔1〕

含窒素化合物、該含窒素化合物が可溶性溶媒、炭素化物、及び含遷移金属化合物を混合して炭素材料複合体混合液を得る工程(1)と、

該炭素材料複合体混合液から前記溶媒を除去して、炭素材料複合体を得る工程(2)とを有する、炭素材料複合体の製造方法。

〔2〕

前記工程(2)において、噴霧乾燥により前記溶媒を除去する、前項〔1〕に記載の炭素材料複合体の製造方法。

〔3〕

前記含窒素化合物の前記溶媒に対する溶解度(A)が、20において、0.0001以上である、前項〔1〕又は〔2〕に記載の炭素材料複合体の製造方法。

〔4〕

前記炭素化物が、カーボンブラックを含む、前項〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の炭素材料複合体の製造方法。

〔5〕

前記含遷移金属化合物に含まれる遷移金属が、Fe、Co及びNiからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、前項〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の炭素材料複合体の製造方法。

〔6〕

前項〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の炭素材料複合体の製造方法により得られた炭素材料複合体を熱処理して、窒素含有炭素材料を得る工程(3)を有する、窒素含有炭素材料の製造方法。

〔7〕

前記工程(3)における熱処理温度が、400～1500である、前項〔6〕に記載の窒素含有炭素材料の製造方法。

〔8〕

前項〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の炭素材料複合体の製造方法により得られた、炭素材料複合体。

〔9〕

前項〔6〕又は〔7〕に記載の窒素含有炭素材料の製造方法により得られた、窒素含有炭素材料。

〔10〕

CuK線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2θ)が23.5～26.5°である範囲にピークを有する、前項〔9〕に記載の窒素含有炭素材料。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電極反応において高い酸素還元活性を有する窒素含有炭素材料を与える炭素材料複合体及びその製造方法、並びに、電極反応において高い酸素還元活性を有する窒素含有炭素材料及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

10

20

30

40

50

【図1】実施例1のXRDチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本発明は、以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

【0014】

〔炭素材料複合体の製造方法〕

本実施形態の炭素材料複合体の製造方法は、含窒素化合物、該含窒素化合物が可溶性溶媒、炭素化合物、及び含遷移金属化合物を混合して炭素材料複合体混合液を得る工程（1）と、該炭素材料複合体混合液から前記溶媒を除去して、炭素材料複合体を得る工程（2）と、を有する。

【0015】

上記工程を有することにより、含窒素化合物が溶媒に可溶であるため、炭素化合物上に含窒素化合物が均一に分布した炭素材料複合体を得ることができる。これにより、電極反応において高い酸素還元活性を有する窒素含有炭素材料を得ることができる。

【0016】

〔工程（1）〕

工程（1）は、含窒素化合物、該含窒素化合物が可溶性溶媒、炭素化合物、及び含遷移金属化合物を混合して炭素材料複合体混合液を得る工程である。混合方法としては、特に限定されず、任意の方法を用いることができる。

【0017】

含窒素化合物、該含窒素化合物が可溶性溶媒、炭素化合物、及び含遷移金属化合物は、同時に添加しても、任意の順序で順次添加してもよい。また、含窒素化合物、炭素化合物、及び/又は含遷移金属化合物を混合する際は、粉体のまま混合してもよいし、溶媒に分散させて混合してもよい。

【0018】

混合の際の溶媒温度は特に限定されないが、溶媒の融点以上かつ溶媒の沸点又は分解温度以下であると好ましい。混合時間としては、好ましくは1分間～200時間であり、より好ましくは10分～100時間であり、さらに好ましくは30分～50時間である。混合中は振とうしたり攪拌したり超音波をかけたりすることが好ましい。

【0019】

（含窒素化合物）

含窒素化合物とは、分子内に窒素元素を含有する含窒素有機化合物であり、遷移金属元素を含まない。工程（1）において、含窒素化合物は、含遷移金属化合物と錯体を形成してもよい。このようにして得られた錯体は溶媒に対し可溶であることが好ましい。これにより、炭素化合物上に含窒素化合物がより均一に分布した炭素材料複合体を得ることができる傾向にある。

【0020】

含窒素化合物中の窒素元素の比率は、含窒素化合物の分子量に対して、好ましくは10質量%～80質量%であり、より好ましくは10質量%～70質量%であり、さらに好ましくは20質量%～60質量%であり、よりさらに好ましくは40質量%～55質量%である。含窒素化合物中の窒素元素が上記範囲であることにより、得られる窒素含有炭素材料の酸素還元活性がより向上する傾向にある。

【0021】

含窒素化合物としては、特に限定されないが、例えば、第1～3級アミン類、アミド類、イミン類、イミド類、ニトリル類、アジド類、アジリジン類、アゾ類、ジアゾ類、イソシアナート類、イソシアニド類、エナミン類、オキシム類、カルバメート類、ニトロ類、ニトロソ類、ヒドラジン類、ラクタム類などが挙げられる。このような含窒素化合物としては、特に限定されないが、例えば、環構造を有しない含窒素化合物、複素環構造を有し

10

20

30

40

50

ない含窒素化合物、複素単環構造を有する窒素含有化合物、縮合複素環構造を有する窒素含有化合物、及びその他の化合物が挙げられる。

【0022】

環構造を有しない含窒素化合物としては、特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、エチレンジアミン、テトラシアノエチレン、ジアミノマレオニトリル、マレオニトリル、アジポニトリル、シアノアセチレン、ヒドラジン、ヒドラジド、尿素が挙げられる。

【0023】

複素環構造を有しない含窒素化合物としては、特に限定されないが、例えば、アニリン、テトラシアノベンゼン、フタロニトリル、サレンが挙げられる。

10

【0024】

複素単環構造を有する窒素含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、ピロール類及びその誘導体、ピラゾールやイミダゾール等のジアゾール類及びその誘導体、トリアゾール類及びその誘導体のような5員環化合物；並びに、ピリジン類及びその誘導体、ピリダジンやピリミジンやピラジン等のジアジン類及びその誘導体、トリアジン類及び、メラミンやシアヌル酸等のトリアジン類誘導体、ピペラジン、モルホリン、シアヌル酸のような6員環化合物；又はキチン、キトサン等のポリマーが挙げられる。

【0025】

縮合複素環構造を有する窒素含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、キノリン類、インドール類、フェナントロリン類、プリン類等が挙げられる。より具体的には、フェナントロリン、ベンゾイミダゾール、キノキサリン、アズルミン酸、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、DNA、RNAが挙げられる。

20

【0026】

その他の化合物としては、特に限定されないが、例えば、メラミン樹脂、ポリアニリン、ポリピロール、ポリビニルピロール、ポリビニルピリジン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリアミノ酸、絹、毛、ポリウレタン、ポリアミドアミン、ポリカルボジイミド、ポリビスマレイミド及びポリアミノビスマレイミドが挙げられる。

【0027】

なお、含窒素化合物は、1種単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、含窒素化合物は、該化合物の重合開始温度が標準状態における沸点よりも低温であり、熱処理で昇華しないものが好ましい。

30

【0028】

(含窒素化合物の溶解度)

含窒素化合物の溶媒に対する溶解度(A)は、20において、好ましくは0.00010以上であり、より好ましくは0.0010以上であり、さらに好ましくは0.010以上である。含窒素化合物の溶媒に対する溶解度(A)が0.00010以上であることにより、生産性がより向上する。なお、含窒素化合物の溶媒に対する溶解度(A)の上限は、大きいほど好ましく、その具体的な値は特に制限されない。含窒素化合物の溶媒に対する溶解度(A)は、実施例に記載の方法により測定することができる。

40

【0029】

(溶媒)

「含窒素化合物が可能な溶媒」とは、溶媒における含窒素化合物の溶解度が0.000010以上であることをいう。

【0030】

このような溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等)、アセトン、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、有機酸類(ギ酸、酢酸等)、塩素系炭化水素類(ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等)、グリコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール等)、ニトリル類(アセトニト

50

リル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等)、アミド類(N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、ラクタム類(N - メチル - 2 - ピロリドン等)、ジメチルスルホキシド、脂肪族炭化水素類(n - ペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等)、アンモニア、第1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、カテコールアミン、フェネチルアミン、アマタジン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、アリルアミン等)、第2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等)、第3級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、N - メチルピロリジン、1, 5 - ジアザピシクロ[4.3.0]ノネン - 5(DBN)、1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン - 7(DBU)、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、トリエタノールアミン等)、第4級アミン(テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムプロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムプロミド等)、環状アミン(ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、ピリミジン、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、キヌクリジン、1, 4 - ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン等)、多価アミン(トリメチレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7 - ジアミノヘプタン、1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ジアミノノナン、1, 10 - ジアミノデカン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンエキサミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 2, 3 - トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリアミノフェノール、メラミン、スペルミジン、1, 8 - ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン、スペルミン等)等が挙げられる。溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

20

【0031】

30

これらの中でも、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、水等からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を好ましく用いることができる。このような溶媒を用いることにより、含窒素化合物の溶解性、工程(2)における溶媒の除去効率がより向上する傾向にある。

【0032】

また、溶媒の沸点は、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下であり、さらに好ましくは100以下である。溶媒の沸点が上記範囲内であることにより、含窒素化合物の溶解性、工程(2)における溶媒の除去効率がより向上する傾向にある。

【0033】

40

(炭素化物)

炭素化物としては、窒素原子及び遷移金属原子を含まない化合物であれば特に限定されないが、例えば、各種カーボンブラック(アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等)、コークス、活性炭、炭素繊維(PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維)、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等が挙げられる。これらのなかでも、カーボンブラック及びカーボンナノチューブが好ましく、カーボンブラックがより好ましい。このような炭素化物を用いることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。

【0034】

炭素化物の窒素吸着比表面積は、好ましくは100 m²/g以上であり、より好ましく

50

は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。炭素化物の窒素吸着比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。また、炭素化物の窒素吸着比表面積は、好ましくは $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $2800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。炭素化物の窒素吸着比表面積が $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、炭素化物の取扱い性がより向上する傾向にある。

【0035】

(含遷移金属化合物)

含遷移金属化合物とは、分子内に遷移金属元素を含有する化合物であり、窒素元素を含んでもよい。このような含遷移金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、遷移金属の錯体、無機酸塩、有機酸塩及びその他の遷移金属化合物が挙げられる。より具体的には、遷移金属の亜硝酸塩、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、塩酸塩、臭酸塩等の無機酸塩；シュウ酸塩、炭酸塩等の有機酸塩；水酸化物、酸化物、及びアルコキシド等のその他の遷移金属化合物が挙げられる。

10

【0036】

含遷移金属化合物に含まれる遷移金属としては、特に限定されないが、好ましくは Ti (チタン)、V (バナジウム)、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Cu (銅)、Y (イットリウム)、Zr (ジルコニウム)、Nb (ニオブ)、Mo (モリブデン)、Tc (テクネチウム)、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム)、Ag (銀)、Ta (タンタル)、W (タングステン)、Re (レニウム)、Ir (イリジウム)、Pt (白金)、Au (金) 及びランタノイド元素からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Au、La 及び Ce からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、さらに好ましくは Fe、Co、Ni 及び Pt からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、特に好ましくは Fe、Co 及び Ni からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、極めて好ましくは Fe である。このような遷移金属を用いることにより、酸素還元活性が向上する傾向にある。

20

【0037】

これらの遷移金属は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。2種以上の遷移金属を組み合わせて用いる場合、そのうち1種の遷移金属は Fe、Co 及び Ni からなる群より選ばれることが好ましい。

30

【0038】

2種以上の遷移金属を組み合わせて用いる場合、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au 及びランタノイド元素の含有量は、Fe、Co 及び Ni の合計1質量部に対して、好ましくは1.0以下であり、より好ましくは0.50以下であり、さらに好ましくは0.10以下である。

【0039】

遷移金属が鉄である場合、含遷移金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、鉄錯体、鉄の無機酸塩、鉄の有機酸塩及びその他の鉄化合物が挙げられる。より具体的には、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、クエン酸第二鉄、リン化第二鉄、酒石酸第二鉄、フマル酸第一鉄、ヘキサシアノ鉄(II)酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム鉄(III)三水和物、硫酸鉄(III)アンモニウム、硫酸アンモニウム鉄(III)、エチレンジアミン四酢酸鉄、クエン酸鉄アンモニウム、硝酸第二鉄、酢酸鉄(II)、フマル酸鉄(II)、グルコン酸鉄(II)、シュウ酸鉄、水酸化鉄(III)、鉄(III)アセチルアセトネート、鉄(II)メトキシド、鉄(III)エトキシド、鉄(III)イソプロポキシド、ビス(シクロペンタジエニル)鉄、ビス(メチルシクロペンタジエニル)鉄、ビス(エチルシクロペンタジエニル)鉄、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)鉄及びビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄を例示できる。これらの中で、電極反応における酸素還元活性がより良好な窒素含有炭素材料を得る観点から、鉄錯

40

50

体及び鉄の無機酸塩が好ましく、より好ましくは塩化鉄(Ⅱ)及び硝酸鉄である。このような含遷移金属化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0040】

遷移金属がコバルトである場合、含遷移金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、コバルト錯体、コバルトの無機酸塩、コバルトの有機酸塩及びその他のコバルト化合物が挙げられる。より具体的には、塩化コバルト(Ⅱ)、臭化コバルト、炭酸コバルト(Ⅱ)、ギ酸コバルト(Ⅱ)、ヘキサフルオロアセチルアセトナトコバルト(Ⅱ)、酸化コバルト(Ⅱ)、ヒドロキシ酢酸コバルト(Ⅱ)、乳酸コバルト(Ⅱ)、硝酸コバルト、シュウ酸コバルト(Ⅱ)、2,4-ペンタンジオン酸コバルト(Ⅱ)、硫酸コバルト、アミド硫酸コバルト、水酸化コバルト、臭化ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)、塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)、酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物、アセチルアセトン酸コバルト(Ⅱ)、硫酸コバルトアンモニウム、コバルト(Ⅱ)トリフルオロアセチルアセトナート、ビス(シクロペンタジエニル)コバルト、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)コバルト、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)コバルト、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)コバルト、ホウ酸コバルト、ヒドロキシ酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ビス(エチルシクロペンタジエニル)コバルト、硫酸コバルト(Ⅱ)アンモニウム、ビス(1,5-シクロオクタジエン)コバルト及びビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)コバルトを例示できる。これらの中で、電極反応における酸素還元活性がより良好な窒素含有炭素材料を得る観点から、コバルト錯体及びコバルトの無機酸塩が好ましく、より好ましくは、塩化コバルト(Ⅱ)及び硝酸コバルトである。このような含遷移金属化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0041】

遷移金属がニッケルである場合、含遷移金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、ニッケル錯体、ニッケルの無機酸塩、ニッケルの有機酸塩及びその他のニッケル化合物が挙げられる。より具体的には、塩化ニッケル(Ⅱ)、臭化ニッケル、炭酸ニッケル(Ⅱ)、ギ酸ニッケル(Ⅱ)、ヘキサフルオロアセチルアセトナトニッケル(Ⅱ)、酸化ニッケル(Ⅱ)、ヒドロキシ酢酸ニッケル(Ⅱ)、乳酸ニッケル(Ⅱ)、ナフテン酸ニッケル(Ⅱ)、硝酸ニッケル、シュウ酸ニッケル(Ⅱ)、2,4-ペンタンジオン酸ニッケル(Ⅱ)、硫酸ニッケル、アミド硫酸ニッケル、水酸化ニッケル、臭化ヘキサアンミンニッケル(Ⅱ)、塩化ヘキサアンミンニッケル(Ⅱ)、酢酸ニッケル(Ⅱ)四水和物、アセチルアセトン酸ニッケル(Ⅱ)、硫酸ニッケルアンモニウム、ニッケル(Ⅱ)トリフルオロアセチルアセトナート、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ニッケル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニッケル、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ニッケル、ホウ酸ニッケル、ヒドロキシ酢酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ニッケル、硫酸ニッケル(Ⅱ)アンモニウム、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル及びビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ニッケルを例示できる。これらの中で、電極反応における酸素還元活性がより良好な窒素含有炭素材料を得る観点から、ニッケル錯体及びニッケルの無機酸塩が好ましく、より好ましくは、塩化ニッケル(Ⅱ)及び硝酸ニッケルである。このような含遷移金属化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0042】

遷移金属が白金である場合、含遷移金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、白金錯体、ハロゲン原子を有する白金化合物及びその他の白金化合物が挙げられる。より具体的には、白金(Ⅱ)アセチルアセトナート、ヘキサプロモ白金酸(Ⅳ)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(Ⅳ)酸アンモニウム、テトラクロロ白金(Ⅱ)酸アンモニウム、ビス(アセチルアセトナート)白金(Ⅱ)、ビス(エチレンジアミン)白金(Ⅱ)クロリド、クロロ白金酸六水和物、クロロ白金酸六水和物、ジクロロジアンミン白金(Ⅱ)、テトラクロロジアンミン白金(Ⅳ)、1,1-シクロブタンジカルボキシ

10

20

30

40

50

ラトジアンミン白金(II)、ジアンミンジクロロ白金(II)、亜硝酸ジアンミン白金(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)白金(II)、ヘキサクロロ白金酸(IV)二水素、ヘキサプロモ白金酸(IV)二水素、ヘキサヒドロオクソ白金酸(IV)、ジフェニル(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸、臭化白金(II)、塩化白金(II)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸白金(II)、塩化テトラアンミン白金(II)、炭酸水素テトラアンミン白金(II)、テトラアンミン白金(II)水酸化物、硝酸テトラアンミン白金(II)、テトラアンミン白金(II)テトラクロロ白金(II)酸及びヘキサヒドロキソ白金硝酸水溶液を例示できる。このような含遷移金属化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0043】

10

(含遷移金属化合物の溶解度)

含遷移金属化合物の溶媒に対する溶解度(B)は、20において、好ましくは0.00010以上であり、より好ましくは0.00010以上であり、さらに好ましくは0.0010以上である。含遷移金属化合物の溶媒に対する溶解度(B)が0.000010以上であることにより、生産性がより向上する傾向にある。なお、含遷移金属化合物の溶媒に対する溶解度(B)の上限は、大きいほど好ましく、その具体的な値は特に制限されない。含遷移金属化合物の溶媒に対する溶解度(B)は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0044】

(含窒素化合物と溶媒との割合)

20

含窒素化合物の含有量は、溶媒1質量部に対して、好ましくは0.00010以上1.0以下であり、より好ましくは0.0010以上0.50以下であり、さらに好ましくは0.010以上0.20以下である。含窒素化合物の含有量が上記範囲内であることにより、窒素含有炭素材料の生産性がより向上する傾向にある。

【0045】

(含窒素化合物と炭素化合物の割合)

炭素化合物の含有量は、含窒素化合物1質量部に対して、好ましくは0.00010以上4.0以下であり、より好ましくは0.0010以上2.0以下であり、さらに好ましくは0.010以上1.0以下である。炭素化合物の含有量が上記範囲内であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。

30

【0046】

(含窒素化合物と遷移金属元素の割合)

含遷移金属化合物の遷移金属元素の含有量は、含窒素化合物1質量部に対して、好ましくは0.000010以上1.0以下であり、より好ましくは0.000050以上0.90以下であり、さらに好ましくは0.00010以上0.80以下である。含遷移金属化合物の遷移金属元素の含有量が上記範囲内であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。

【0047】

(工程(2))

工程(2)は、炭素材料複合体混合液から溶媒を除去して、炭素材料複合体を得る工程である。溶媒の除去方法としては、噴霧乾燥(spray dry)法(回転噴霧、ノズル噴霧及び超音波噴霧など)、回転蒸発器(rotary evaporator)を用いた乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法、自然乾燥法、またはろ過して真空乾燥、凍結乾燥、自然乾燥させる方法等を用いることができる。

40

【0048】

このなかでも、溶媒を効率的に除去する観点から、噴霧乾燥法により溶媒を除去することが好ましい。噴霧乾燥法を用いる際、入口温度は、好ましくは80以上300以下であり、より好ましくは100以上200以下である。また、出口温度は、好ましくは30以上であり、より好ましくは50以上である。このような入口温度、出口温度であることにより、溶媒を効率的に除去することができる。

50

【 0 0 4 9 】

〔炭素材料複合体〕

本実施形態の炭素材料複合体は、炭素材料複合体の製造方法により得られるものである。

【 0 0 5 0 】

〔窒素含有炭素材料の製造方法〕

本実施形態の窒素含有炭素材料の製造方法は、上記炭素材料複合体の製造方法により得られた炭素材料複合体を熱処理して、窒素含有炭素材料を得る工程（3）を有する。

【 0 0 5 1 】

〔工程（3）〕

工程（3）は、上記窒素含有炭素材料の製造方法により得られた炭素材料複合体を熱処理して、窒素含有炭素材料を得る工程である。

【 0 0 5 2 】

〔熱処理方法〕

炭素材料複合体を、熱処理して窒素含有炭素材料を得る際の熱処理方法は、炭素材料複合体を気相中で加熱する処理であればよく、熱処理の到達温度（最高温度）や温度パターン、熱処理の際の炭素材料複合体周囲の雰囲気は、熱処理毎に変更することができる。

【 0 0 5 3 】

熱処理の回数は、得られる窒素含有炭素材料の性質及びプロセス上の観点から、好ましくは1～20回であり、より好ましくは1～10回であり、さらに好ましくは2～5回である。

【 0 0 5 4 】

熱処理に用いられる装置としては、特に限定されないが、例えば、ボックス炉、回転炉、トンネル炉、管状炉、流動焼成炉が挙げられる。熱処理の温度は、炭素材料複合体中の窒素元素の含有割合を高く保ちつつ炭化を進行させる観点から、熱処理の段階が進む毎に到達温度を高くすることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

熱処理の際の炭素材料複合体の周囲雰囲気におけるガスとしては、不活性ガス及び賦活ガスを適宜選択することができ、1種又は2種以上を用いることができる。不活性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、窒素ガス、及び希ガス（例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス及びネオンガス）が挙げられる。また、賦活ガスとしては、特に限定されないが、例えば、空気、水素ガス、水蒸気、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、メタンガス、酸素ガス、一酸化窒素ガス、アンモニアガスとそれらを上記不活性ガスで希釈したものが挙げられる。賦活ガスとしては、得られる窒素含有炭素材料の窒素含有率の高さという観点から、純アンモニアガス、又は純アンモニアを不活性ガスで希釈したアンモニア含有ガスが好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、熱処理の際の気相の圧力は、常圧、加圧及び減圧（例えば、10kPa以下、好ましくは真空中）のいずれであってもよい。炭素材料複合体周囲のガスは静止していても流通していてもよいが、窒素含有炭素材料の収率の観点から、流通していることが好ましい。不活性ガス雰囲気下では、得られる窒素含有炭素材料の比表面積は比較的小さくなるものの、炭素材料複合体のガス化反応が起こり難く、高収率で炭化が進行する。一方、炭素材料複合体に、好ましくは不活性ガス雰囲気下で一度熱処理を施して、ある程度炭化させた後に、アンモニア含有ガス雰囲気下で熱処理を施すと、高い窒素含有率を維持したまま比表面積の大きな窒素含有炭素材料を得やすくなる。したがって、まず、不活性ガス雰囲気下で炭素材料複合体の熱処理を行い、次にアンモニア含有ガス雰囲気下で熱処理を行うことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

熱処理温度は、不活性ガス中においては、好ましくは400～1500であり、より好ましくは500～1200であり、さらに好ましくは600～1000であ

10

20

30

40

50

る。また、賦活ガス中においては、熱処理温度は、好ましくは400 ~ 1500 であり、より好ましくは600 ~ 1400 であり、さらに好ましくは700 ~ 1200 である。熱処理の温度は、炭素材料複合体中の窒素元素の含有割合を高く保ちつつ炭化を進行させる観点から、熱処理の段階が進む毎に到達温度を高くすることが好ましい。熱処理温度が400 以上であることにより、最終的に得られる窒素含有炭素材料の収率がより向上する傾向にある。また、熱処理温度が1500 以下であることにより、原料炭素材料中の窒素含有量をより高く維持できる傾向にある。

【0058】

熱処理時間としては、好ましくは5.0分間~50時間であり、より好ましくは15分間~20時間であり、さらに好ましくは30分間~10時間である。熱処理時間が上記範囲内であることにより、酸素還元活性がより向上するか、もしくは窒素含有炭素材料の生産性が向上する。

10

【0059】

熱処理の際の圧力は、好ましくは0.010~5.0MPaであり、より好ましくは0.050~1.0MPaであり、さらに好ましくは0.080~0.30MPaであり、特に好ましくは、0.090~0.15MPaである。圧力が5.0MPa以下であることにより、窒素含有炭素材料がsp³軌道によって構成され導電性の低いダイヤモンド構造となるのをより有効に抑制できる傾向にある。また、圧力が0.010MPa以上であることにより、設備の気密性の維持が容易になる傾向にある。

【0060】

20

〔窒素含有炭素材料〕

本実施形態の窒素含有炭素材料は、上記窒素含有炭素材料の製造方法により得られたものである。本実施形態の窒素含有炭素材料は、CuK_α線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2θ)が23.5~26.5°である範囲にピークを有することが好ましい。回折角(2θ)は、より好ましくは24.0~26.5°の範囲であり、さらに好ましくは24.5~26.4°の範囲である。上記ピークの半値幅は、より好ましくは0.0010°以上であり、更に好ましくは0.010°以上であり、特に好ましくは0.040°以上である。上記ピークの半値幅が0.0010°以上であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。また、上記ピークの半値幅は、好ましくは15°以下であり、より好ましくは14°以下であり、さらに好ましくは12°以下である。上記ピークの半値幅が15°以下であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。X線回折図は、実施例に記載の方法により測定することができる。

30

【0061】

上記製法を経て得られる最終的な窒素含有炭素材料中の遷移金属の含有量は、窒素含有炭素材料100質量%に対して、0.0010質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.010質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、0.050質量%以上5.0質量%以下であることが更に好ましく、0.10質量%以上3.0質量%以下であることが最も好ましい。遷移金属の含有量が上記範囲内であることにより、酸素還元活性がより向上する傾向にある。

【0062】

40

〔用途〕

本実施形態の窒素含有炭素材料は、固体高分子型に代表される燃料電池用電極、金属-空気電池用電極等の各種電極の材料として用いることができる。

【0063】

本実施形態の窒素含有炭素材料を用いた、すなわちこれを含む電極を作製する方法は特に限定されず、従来の炭素材料と同様の一般的な方法で作製することができる。例えば、窒素含有炭素材料とプロトン伝導性物質とを溶媒中で混合してペースト状とし、これをプロトン伝導性膜に直接塗布した後に、その塗布層を乾燥させることにより電極を作製することができる。プロトン伝導性物質としてはプロトンを伝達できる材料であれば特に制限なく用いることができ、ナフィオン(商品名、デュボン社製)、フレミオン(商品名、旭

50

硝子社製)、アシプレックス(商品名、旭化成社製)などのスルホン酸基を有する含フッ素系イオン交換樹脂が挙げられる。また、プロトン伝導性膜としては、プロトン伝導性物質と同様の材料からなる膜を用いることができる。電極を作製する方法として、プロトン伝導性膜に直接ペーストを塗布する方法だけでなく、テトラフルオロエチレンシート等のシート上にペーストを塗布して電極を作製した後に、プロトン伝導性膜にその電極を転写する方法も採用できる。

【実施例】

【0064】

以下に本発明の実施例等を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これらは例示的なものであり、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。当業者は、以下に示す実施例に様々な変更を加えて本発明として実施することができ、かかる変更は本願の特許請求の範囲に包含される。

10

【0065】

〔実施例1〕

ジアミノマレオニトリル120gと塩化鉄(II)0.273gとメタノール3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。メタノールへのジアミノマレオニトリルの溶解度(A)は0.06であった。該溶液とケッチェンブラック(CEP-600JD、ライオン株式会社製)2.4gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1μmの炭素材料複合体を得た。

20

【0066】

〔実施例2〕

ジアミノマレオニトリル120gと塩化鉄(II)0.273gとメタノール3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。該溶液とケッチェンブラック(CEP-600JD、ライオン株式会社製)4.8gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1μmの炭素材料複合体を得た。

【0067】

〔実施例3〕

ジアミノマレオニトリル120gと塩化鉄(II)0.273gとメタノール3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。該溶液とケッチェンブラック(CEP-600JD、ライオン株式会社製)9.6gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1μmの炭素材料複合体を得た。

30

【0068】

〔実施例4〕

ジアミノマレオニトリル120gと塩化鉄(II)0.273gとアセトニトリル3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。アセトニトリルへのジアミノマレオニトリルの溶解度(A)は0.04であった。該溶液とケッチェンブラック(CEP-600JD、ライオン株式会社製)2.4gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1μmの炭素材料複合体を得た。

40

【0069】

〔実施例5〕

ジアミノマレオニトリル16.0gと塩化鉄(II)0.0394gとメタノール400gとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。該溶液とケッチェンブラック(E

50

CP-600JD、ライオン株式会社製) 0.32gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をロータリーエバポレーター(R-205、BUCHI製)にて、40 雰囲気下で減圧乾燥し、炭素材料複合体を得た。

【0070】

〔実施例6〕

尿素120gと塩化鉄(II)0.273gとメタノール3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して溶液を得た。メタノールへの尿素の溶解度(A)は0.05であった。該溶液とケッチェンブラック(ECP-600JD、ライオン株式会社製)2.4gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 10
雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1 μ mの炭素材料複合体を得た。

【0071】

〔実施例7〕

メラミン120gと塩化鉄(II)0.273gと水4kgとを混合し、24時間室温で攪拌して混合液を得た。水へのメラミンの溶解度(A)は0.03であった。該混合液とケッチェンブラック(ECP-600JD、ライオン株式会社製)2.4gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 20
雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1 μ mの炭素材料複合体を得た。

【0072】

〔実施例8〕

塩化鉄(II)0.273gに代えて、塩化コバルト(II)0.264gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、平均粒子径約1 μ mの炭素材料複合体を得た。

【0073】

〔実施例9〕

塩化鉄(II)0.273gに代えて、塩化ニッケル(II)0.265gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、平均粒子径約1 μ mの炭素材料複合体を得た。

【0074】

〔比較例1〕

鉄フタロシアニン120gとメタノール3kgとを混合し、24時間室温で攪拌して混合液を得た。メタノールへの鉄フタロシアニンの溶解度(B)は0.0001未満であった。該混合液とケッチェンブラック(ECP-600JD、ライオン株式会社製)2.4gとを混合し、24時間室温で攪拌し炭素材料含有混合液を得た。該炭素材料含有混合液をスプレードライヤー(CL-8i、大川原化工機製)にて、入口温度140、出口温度70 30
雰囲気下で噴霧乾燥し、平均粒子径約1 μ mの炭素材料複合体を得た。

【0075】

<熱処理方法>

実施例1~9及び比較例1で得た炭素材料複合体の熱処理を行った。熱処理方法は以下の通りである。

【0076】

得られた炭素材料複合体のうち7.0gを石英ボートに載置し、それを高温雰囲気ボックス炉(KB8610N-VP、光洋サーモ製)に収容し、炉内を大気圧、1NL/minの窒素流通下で60分間かけて室温から900 まで昇温し、900 のまま1時間保持した。室温まで冷却後、これを遊星ボールミル(Pulverisette-5、フリッチュ製)にて粉碎及び分級することにより、平均粒子径を約1 μ mに調整した。その後、得られた焼結体のうち1.0gを石英ボートに載置し、それを内径65mmの石英管状炉に収容し、炉内を大気圧、0.6NL/minの窒素と0.6NL/minのアンモニアの混合ガス流通下で60分間かけて室温から950 まで昇温し、950 のまま1時間保持した。室温まで冷却後、窒素含有炭素材料を得た。

【0077】

実施例 1 で得た炭素材料複合体を熱処理して得た窒素含有炭素材料の粉末 X 線回折スペクトルを図 1 に示す。 $2\theta = 25.7^\circ$ に炭素 002 面の回折線ピークが観測された。

【0078】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、ケッチェンブラック (ECP-600JD、ライオン株式会社製) を添加しなかった以外は実施例 1 を反復し、ジアミノマレオニトリルと塩化鉄 (II) からなる複合体を得た。該複合体を上記熱処理方法にて熱処理し、該複合体の炭化物を得た。

〔比較例 3〕

ケッチェンブラック (ECP-600JD、ライオン株式会社製) を上記熱処理方法にて熱処理した。比較例 2 で得られた該複合体の炭化物 0.76 g (該複合体のメタノールへの溶解度 (B) は、0.000010 未満) と上記熱処理方法にて熱処理したケッチェンブラック (ECP-600JD、ライオン株式会社製) 0.24 g とをメノウ乳鉢にて乾式混合し、窒素含有炭素材料を得た。

【0079】

<分析方法>

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 で得た窒素含有炭素材料の酸化還元活性評価を行った。分析方法は以下の通りである。

【0080】

(電気化学測定)

電極作製法及び回転電極法によるリニアスイープボルタンメトリーの測定方法 (回転リングディスク電極装置「HR-301」、北斗電工製) を以下に示す。まず、バイアル瓶に、窒素含有炭素材料 5 mg を秤取し、そこに、ガラスビーズをスパチュラー杯、5 質量% ナフィオン (商品名) 分散液 (シグマアルドリッチジャパン製) を 50 μ L、並びにイオン交換水及びエタノールをそれぞれ 150 μ L ずつ添加し、それらの混合物に 20 分間超音波を照射してスラリーを作製した。このスラリーを 2.78 μ L 秤取し、回転電極のガラス状炭素上に塗布し、乾燥した。乾燥後の回転電極を作用極とし、可逆水素電極 (RHE) を参照極として、炭素電極を対極とした。0.5 M 硫酸を電解液とし、その電解液に酸素を 30 分間バブリングした後、掃引速度 1 mV/s、回転速度 1500 rpm で 1.1 V から 0 V まで掃引して電気化学測定を行った。

【0081】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 における、電位が 0.8 V のときの電流を表 1 に示す。

【0082】

(20 における含窒素化合物の溶媒に対する溶解度の測定方法)

含窒素化合物を 1 g (含窒素化合物の仕込み質量)、溶媒を 1 g (溶媒質量) 秤量して混合し、20 分で 10 分間攪拌した後、ADVANTEC 社製、型式: No. 5C (保留粒子径 1 μ m (カタログ記載値)) のろ紙を用いて吸引ろ過して、ろ紙上に残留している含窒素化合物をろ物として回収した。得られたろ物を 120 分で 10 時間減圧乾燥して、含窒素化合物の残留質量 (g) を測定した。以上の値を用いて、溶媒への含窒素化合物の溶解度 (A) を、式 (I) に基づいて算出した。

溶媒への含窒素化合物の溶解度 (A)

$$= (\text{含窒素化合物の仕込み質量} - \text{含窒素化合物の残留質量}) / \text{溶媒質量}$$

$$= (1 - \text{含窒素化合物の残留質量}) \cdots (I)$$

【0083】

(20 における含遷移金属化合物の溶媒に対する溶解度の測定方法)

含遷移金属化合物を 1 g (含遷移金属化合物の仕込み質量)、溶媒を 1 g (溶媒質量) 秤量して混合し、20 分で 10 分間攪拌した後、ADVANTEC 社製、型式: No. 5C (保留粒子径 1 μ m (カタログ記載値)) のろ紙を用いて吸引ろ過して、ろ紙上に残留している含窒素化合物をろ物として回収する。得られたろ物を 120 分で 10 時間減圧乾燥して、含窒素化合物の残留質量 (g) を測定した。以上の値を用いて、溶媒への含遷移

10

20

30

40

50

金属化合物の溶解度 (B) を、式 (I I) に基づいて算出した。

$$\begin{aligned} & \text{溶媒への含遷移金属化合物の溶解度 (B)} \\ & = (\text{含遷移金属化合物の仕込み質量} - \text{含遷移金属化合物の残留質量}) / \text{溶媒質量} \\ & = (1 - \text{含遷移金属化合物の残留質量}) \quad \dots (I I) \end{aligned}$$

【 0 0 8 4 】

(炭素材料複合体中の炭素化物の含有量)

炭素材料複合体中の炭素化物の含有量は、下記式 (I I I) に基づいて算出した。

$$\begin{aligned} & \text{炭素材料複合体中の炭素化物の割合 (質量 \%)} \\ & = (\text{炭素化物の質量} / \text{含窒素化合物の質量}) \times 1 0 0 \quad \dots (I I I) \end{aligned}$$

【 0 0 8 5 】

(窒素含有炭素材料中の炭素化物の含有量)

炭素材料複合体を上記熱処理方法で熱処理し、得られた窒素含有炭素材料の質量 (g) を測定した。炭素化物は上記熱処理方法で熱処理後も質量の変化はないと仮定し、炭素化物の質量としては、熱処理に使用した炭素材料複合体中の炭素化物の質量 (g) を用いた。以上の値を用いて、窒素含有炭素材料中の炭素化物の含有量を、下記式 (I V) に基づいて算出した。

$$\begin{aligned} & \text{窒素含有炭素材料中の炭素化物の割合 (質量 \%)} \\ & = (\text{熱処理に使用した炭素材料複合体中の炭素化物の質量} / \text{窒素含有炭素材料の質量}) \times 1 0 0 \quad \dots (I V) \end{aligned}$$

【 0 0 8 6 】

10

20

【表 1】

	含窒素化合物	溶媒	炭素化合物	合遷移金属化合物	溶解度(A)	乾燥法	炭素材料複合体中の炭素化合物の割合(質量%)	窒素含有炭素材料中の炭素化合物の割合(質量%)	電流密度@0.8V (mA/cm ²)
実施例1	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.06	噴霧乾燥	2	24	0.209
実施例2	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.06	噴霧乾燥	4	33	0.176
実施例3	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.06	噴霧乾燥	8	45	0.164
実施例4	ジアミノマレオニトリル	アセトニトリル	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.04	噴霧乾燥	2	24	0.156
実施例5	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.06	回転蒸発器	2	24	0.150
実施例6	尿素	メタノール	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.05	噴霧乾燥	2	24	0.164
実施例7	メラミン	水	ケッチェンブラック	塩化鉄(II)	0.01	噴霧乾燥	2	24	0.154
実施例8	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化コバルト(II)	0.06	噴霧乾燥	2	24	0.161
実施例9	ジアミノマレオニトリル	メタノール	ケッチェンブラック	塩化ニッケル(II)	0.06	噴霧乾燥	2	24	0.158
比較例1	-	メタノール	ケッチェンブラック	鉄フタロシアニン	0.0001未満*	噴霧乾燥	2	24	0.129
比較例2	ジアミノマレオニトリル	メタノール	-	塩化鉄(II)	0.06	噴霧乾燥	0	0	0.135
比較例3	-	-	熱処理後ケッチェンブラック	ジアミノマレオニトリルと塩化鉄(II)から得られた炭化物	0.0001未満*	-	-	24	0.100

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の窒素含有炭素材料は、燃料電池用電極、金属 - 空気電池の電極等の各種電極等として有用である。

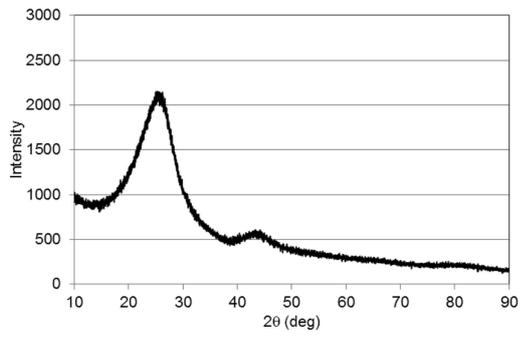
10

20

30

40

【 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 市原 健生
岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 日名子 英範
岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 神 崎 賢一

- (56)参考文献 特表2013-539718(JP,A)
国際公開第2012/086597(WO,A1)
特開2011-256093(JP,A)
特開2013-043821(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C01B | 32/05 |
| H01M | 4/88 |
| H01M | 4/90 |
| H01M | 8/10 |