(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/199125 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068180

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 24 日(24.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-133152 2014 年 6 月 27 日(27.06.2014) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田邉　順(TANABE Jun); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

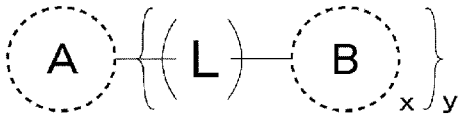
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING NITROGEN-CONTAINING CARBON ALLOY, NITROGEN-CONTAINING CARBON ALLOY, AND FUEL-CELL CATALYST

(54) 発明の名称 : 含窒素カーボンアロイの製造方法、含窒素カーボンアロイ及び燃料電池触媒



(1)

(57) **Abstract**: This invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a nitrogen-containing carbon alloy that exhibits increased oxygen-reduction activity, said nitrogen-containing carbon alloy, and a fuel-cell catalyst. This invention pertains to a method for manufacturing a nitrogen-containing carbon alloy, said method including a step in which a precursor containing the following is fired: a heteroaromatic-ring compound containing a nitrogen-containing aromatic group that can be represented by general formula (1); one or more species selected from among covalent-organic-framework materials and metal-organic-framework materials; and one or more species selected from among inorganic metal salts and organic metal complexes. In general formula (1), A represents a group of atoms comprising a 5-to-11-membered non-condensed heteroaromatic ring; L represents a single bond or a linking group have a valence of x+1; each B represents a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted aromatic group, or a substituted or unsubstituted nitrogen-containing aromatic group; at least one B represents a substituted or unsubstituted nitrogen-containing aromatic group; and in at least one nitrogen-containing aromatic group, at least one of the ring-framework-forming atoms in the third and fourth positions relative to the site of attachment to L is a nitrogen atom. (1)

(57) 要約:　本発明は、より高い酸素還元活性を有する含窒素カーボンアロイの製造方法、含窒素カーボンアロイ及び燃料電池触媒を提供することを課題とする。本発明は、下記一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法に関する。　一般式（１）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合又は（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。

WO 2015/199125 A1

明　細　書

発明の名称 ：

含窒素カーボンアロイの製造方法、含窒素カーボンアロイ及び燃料電池触媒

技術分野

[0001] 本発明は、含窒素カーボンアロイの製造方法、含窒素カーボンアロイ及び燃料電池触媒に関する。具体的には、本発明は、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩を含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法、含窒素カーボンアロイ、及び含窒素カーボンアロイを用いた燃料電池触媒に関する。

背景技術

[0002] 従来、白金（Ｐｔ）やパラジウム（Ｐｄ）等を用いる貴金属系触媒は、高い酸素還元活性を有する触媒として、例えば自動車や家庭用電熱併給システム等に使用される固体高分子電解質型燃料電池に用いられてきた。しかし、このような貴金属系触媒は高コストであるため、さらなる普及が難しくなっているのが現状である。

このため、白金を大幅に低減した触媒や、白金を使用することなく形成された触媒の技術開発が進められている。

[0003] 白金を使用することなく形成され得る触媒としては、炭素触媒が知られており、窒素含有化合物を熱処理することによって得られる含窒素カーボンアロイは炭素触媒として用いられている。例えば、特許文献１には、ｓ-トリアジン環誘導体と金属との複合体からなる固体高分子型燃料電池用触媒が開示されている。また、特許文献２には、分子量が６０～２０００の含窒素複素環化合物と無機金属又は無機金属塩を焼成して製造される含窒素カーボンアロイ触媒が開示されている。

非特許文献１には、２－ピリジルトリアジンのＦｅ錯体［Ｆｅ（ＴＰＴＺ）$_2$］を炭素に担持した混合物を加熱焼成して作成した燃料電池用非白金触媒

が開示されている。ここでは、２－ピリジルトリアジンと金属錯体の混合物を焼成することが提案されており、無機金属を使用することや、無機金属を焼成することについては記載されていない。

[0004] また、特許文献３及び４には、含窒素複素環化合物、金属錯体及びＭＯＦ（Ｍｅｔａｌ－Ｏｒｇａｎｉｃ　ｆｒａｍｗｏｒｋｓ）等の多孔性材料の混合物を焼成して製造される含窒素カーボンアロイ触媒が開示されている。特許文献３では、含窒素複素環化合物としてＴＰＴＺ（２，４，６－トリ（２－ピリジル）－１，３，５－トリアジン）を用いることが検討されている。また、特許文献４では、含窒素複素環化合物として６－（２－ピリジル）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミンが列挙されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－１７５５７８号公報

特許文献2：特開２０１１－２２５４３１号公報

特許文献3：米国特許公開ＵＳ２０１４／００９９５７１号公報

特許文献4：米国特許公開ＵＳ２０１１／０２９４６５８号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Bezerra, Cicero W. B.; Zhang, Lei; Lee, Kunchan; Liu, Hansan; Zhang, Jianlu; Shi, Zheng; Marques, Aldalea L. B.; Marques, Edmar P.; Wu, Shaohong; Zhang, Jiujun, Electrochimica Acta (2008), 53(26), 7703-7710.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、窒素含有化合物を含む含窒素カーボンアロイ触媒は、白金を用いなくとも触媒活性を発揮することができる。しかしながら、近年の燃料電池等の用途では、さらに高い酸素還元活性を有することが求められており、従来の炭素触媒が有する酸素還元活性では不十分な場合があった。こ

のため、より高い酸素還元活性を発揮できる含窒素カーボンアロイを製造することが求められていた。

また、従来の含窒素化合物を用いた含窒素カーボンアロイの製造方法においては、その収率が悪く、生産性に関してさらなる改善が求められていた。

[0008] そこで本発明者は、このような従来技術の課題を解決するために、より高い酸素還元活性を有する含窒素カーボンアロイであって、生産効率の高い含窒素カーボンアロイを製造することを目的として検討を進めた。

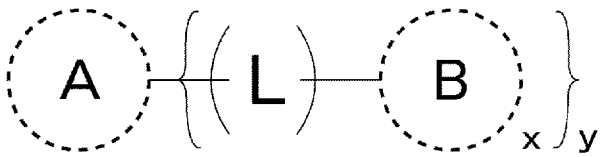
課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者は、特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩又は有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を焼成して、含窒素カーボンアロイを製造することにより、酸素還元活性が十分に高められた含窒素カーボンアロイが得られることを見出した。さらに、本発明者は、このように製造された含窒素カーボンアロイは生産効率が高く、十分な収量が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0010] ［１］下記一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、その塩及びその水和物から選択される少なくとも一種と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化1]



一般式（１）

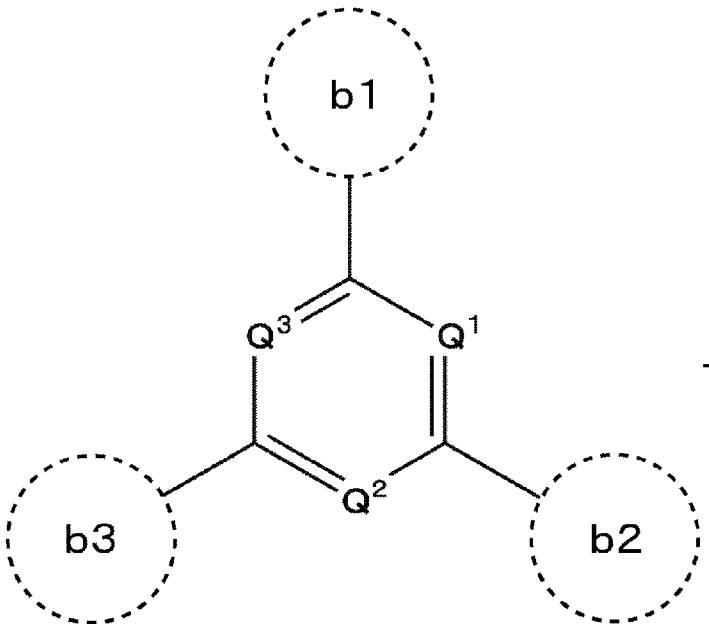
一般式（１）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子

団を表し、Ｌは単結合又は（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ｘ及びｙはそれぞれ独立に１以上の整数を表す。

［２］　一般式（１）において、ｘは１～３の整数を表し、ｙは１～５の整数を表す［１］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［３］含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（２）で表される［１］又は［２］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化2]



一般式（２）

一般式（２）中、Ｑ[1]～Ｑ[3]はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、Ｑ[1]～Ｑ[3]のうち少なくとも１つは窒素原子であり、ｂ１～ｂ３はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、ｂ１～ｂ３の少なくともいずれか１つは置換または

無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Q^1～Q^3を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、ｂ１～ｂ３の含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。

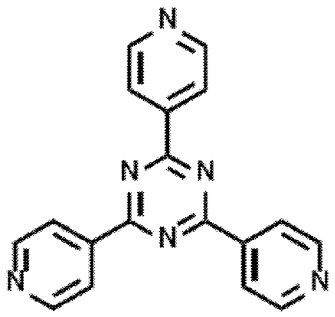
［４］一般式（２）において、Q^1～Q^3は窒素原子である［３］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［５］一般式（２）において、ｂ１～ｂ３は６員の置換または無置換の含窒素芳香族基である［３］又は［４］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

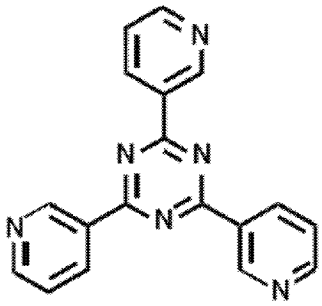
［６］一般式（２）において、ｂ１～ｂ３はピリジル基またはピリミジル基である［３］～［５］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［７］含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記化合物（３）又は化合物（４）である［１］～［６］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[化3]



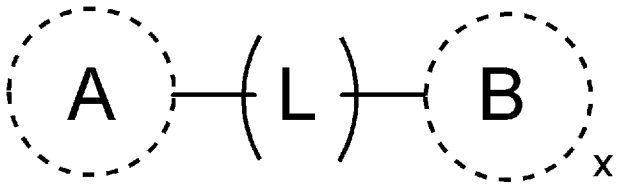
（３）



（４）

［８］含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（５）で表される［１］又は［２］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化4]



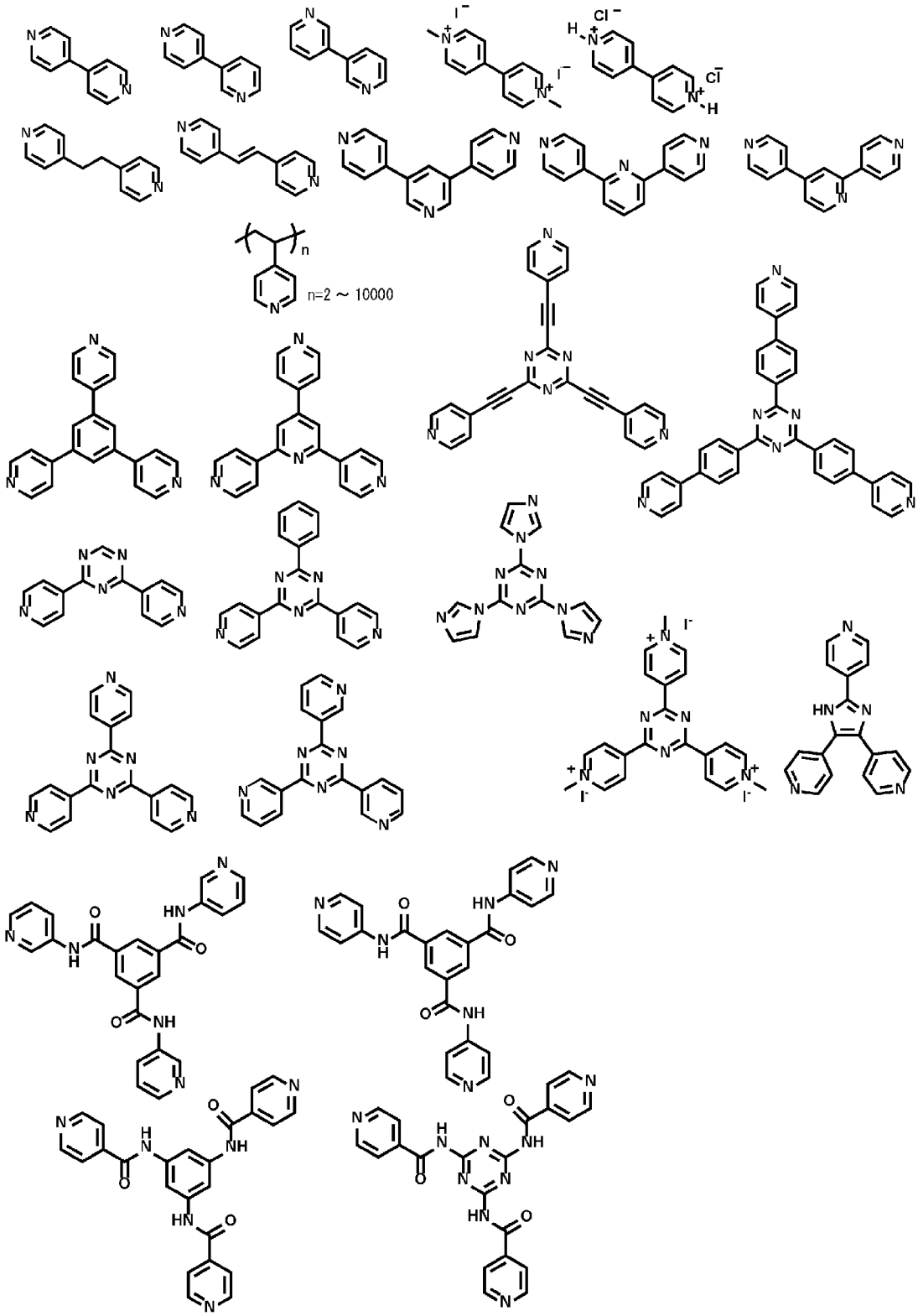
一般式(5)

一般式（５）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合、または（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ｘは１以上の整数を表す。

［９］一般式（５）において、ｘは１～５の整数を表す［８］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１０］含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記化合物群より選択される化合物である［１］又は［２］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[化5]



［１１］無機金属塩は、無機金属塩化物である［１］～［１０］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１２］無機金属塩の金属種が、ＦｅまたはＣｏである［１］～［１１］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１３］無機金属塩は、含水塩である［１］～［１２］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１４］有機金属錯体は、金属アセタート錯体、またはβ－ジケトン金属錯体である［１］～［１３］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１５］有機金属錯体は、アセチルアセトン鉄（ＩＩ）錯体である［１］～［１４］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１６］焼成する工程は、前駆体を４００℃以上で焼成する工程である［１］～［１５］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１７］焼成する工程は、前駆体を７００～１０５０℃で焼成する工程である［１］～［１６］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１８］焼成する工程の前に、前駆体を粉砕する工程をさらに含む［１］～［１７］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［１９］焼成する工程の後に、焼成された含窒素カーボンアロイを粉砕する工程と、再焼成する工程とをさらに含む［１］～［１８］のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［２０］再焼成する工程は、１０００～１５００℃で焼成する工程である［１９］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［２１］再焼成する工程の前に、脱気及び窒素置換する工程をさらに含む［１９］又は［２０］に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

［２２］［１］～［２１］のいずれかに記載の方法で製造された含窒素カーボンアロイ。

［２３］［２２］に記載の含窒素カーボンアロイを用いた燃料電池触媒。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、十分に高い酸素還元活性を有する含窒素カーボンアロイを得ることができる。このため、本発明の製造方法により得られ

た含窒素カーボンアロイは、炭素触媒として使用することができ、このような炭素触媒は、燃料電池や環境触媒に好ましく用いられる。

また、本発明の製造方法によれば、含窒素カーボンアロイの収量を高めることができ、生産性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の含窒素カーボンアロイを用いた燃料電池の概略構成図である。[図2]本発明の含窒素カーボンアロイを用いた電気二重層キャパシタの概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

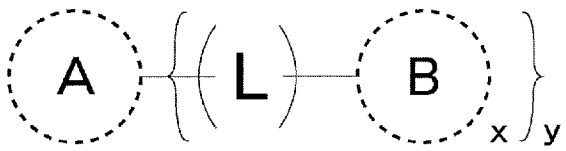
[0014] 本発明は、特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、その塩及びその水和物から選択される少なくとも一種と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法に関する。以下では、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料、無機金属塩及び有機金属錯体について詳細に説明する。

[0015] （含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物）

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法で用いる含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（１）で表される。なお、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物には、それらの塩またはそれらの水和物が含まれるものとする。

[0016]

[化6]



一般式（1）

[0017] 一般式（１）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合または（ｘ＋１）価の連結基を表す。Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基である。この含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。また、ｘ及びｙはそれぞれ独立に１以上の整数を表す。

[0018] 一般式（１）において、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表す。ここで、非縮合複素芳香環とは、縮合環を有さない複素芳香環であり、このような非縮合複素芳香環から構成される原子団は、非縮合複素芳香環を少なくとも１つ有する。なお、非縮合複素芳香環から構成される原子団は、２つ以上の非縮合複素芳香環から構成されてもよいが、１つの非縮合複素芳香環をから構成されることが好ましい。１つの非縮合複素芳香環の環員数は、５～１１であればよく、５～１０であることが好ましく、５～８であることがより好ましく、５又は６であることがさらに好ましい。

[0019] ５～１１員の非縮合複素芳香環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれる１～３個のヘテロ原子を挙げることができる。非縮合複素芳香環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピロリン環、イミダゾール基、フラン環、チオフェン環等を挙げることができ、中でも、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピロリン環を好ましく例示することができる。

[0020] 一般式（１）において、Ｌは、単結合または（ｘ＋１）価の連結基を表す。

（ｘ＋１）価の連結基としては、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキニレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、－ＣＯ－、－CO_2－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又はこれらの組み合わせよりｘ－１個の任意の水素原子を除いたｘ＋１価の基であることが好ましい。

上記芳香族基は炭素数６～２０であることが好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、またはナフチレン基であることがより好ましく、フェニレン基またはビフェニレン基であることがさらに好ましく、フェニレン基であることが特に好ましい。

上記アルキレン基の炭素数は１～２０であることが好ましく、１～１５であることがより好ましく、１～１０であることがさらに好ましく、１～６であることが特に好ましい。

上記アルケニレン基は炭素数２～２０であることが好ましく、２～１５であることがより好ましく、２～１０であることがさらに好ましく、２～６であることが特に好ましい。

上記アルキニレン基は炭素数２～２０であることが好ましく、２～１５であることがより好ましく、２～１０であることがさらに好ましく、２～６であることが特に好ましい。

上記シクロアルキレン基は炭素数が４～２０であることが好ましく、４～１５であることがより好ましく、５～１２であることがさらに好ましく、５～１０であることが特に好ましい。

置換基を有する場合、置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子又はヨウ素原子）、ヒドロキシ基、シアノ基、脂肪族基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、ビニル基、アリル基、アセチレニル基、アリール基（置換する位置は問わない）、アシル

基、脂肪族オキシ基（アルコキシ基又は、アルキレンオキシ基、エチレンオキシ基若しくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、脂肪族カルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、スルファモイルアミノ基、アシルスルファモイルアミノ基、オキサモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、メルカプト基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、スルファモイル基、脂肪族スルホニルウレイド基、アリールスルホニルウレイド基、ヘテロ環スルホニルウレイド基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルファモイル基、アリールスルファモイル基、ヘテロ環スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルフォニルスルファモイル基又はその塩、カルバモイルスルファモイル基、スルホンアミド基、脂肪族ウレイド基、アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ジアゾ基、アゾ基、ヒドラジノ基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基、シリル基（例えばトリメチルシリル、ｔ－ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、シリルオキシ基（例えばトリメチルシリルオキシ、ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）、ボロノ基、イオン性親水性基（例えば、カル

ボキシル基、スルホ基、ホスホノ基及び４級アンモニウム基）等を挙げることができる。中でも、置換基としてハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子又はヨウ素原子）、ビニル基、アリル基、アセチレニル基、アリール基（置換する位置は問わない）、アミノ基が好ましい。

例えば、ｘが１の場合、Ｌは単結合又は２価の連結基を表し、ｘが２の場合、Ｌは３価の連結基を表す。２価の連結基としては、例えば、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、アルキニレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、－ＣＯ－、－CO_2－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｓ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－等を挙げることができる。また、３価の連結基としては、例えば、＞ＣＨ－、＞Ｎ－や、２価の連結基の例として挙げた基のうち置換基を有するものから１つの水素原子を取り除いた基等を挙げることができる。Ｌは、上記の連結基を２つ以上組み合わせて得られる基であってもよい。例えば、置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基を２つ以上組み合わせたり、置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と置換もしくは無置換のフェニレン基を２つ以上組み合わせて連結基とすることができる。また、Ｌが複数ある場合、複数のＬは同じであっても異なっていてもよい。

（ｘ＋１）価の連結基としては、フェニレン基、炭素数１～６のアルキレン基、炭素数２～６のアルケニレン基、炭素数２～６のアルキニレン基、－CO_2－、－ＣＯＮＨ－、－Ｏ－、又はこれらの組み合わせよりｘ－１個の任意の水素原子を除いたｘ＋１価の基であることが好ましく、フェニレン基、炭素数１～４のアルキレン基、炭素数２～６のアルケニレン基、炭素数２～６のアルキニレン基、－ＣＯＮＨ－、又はこれらの組み合わせよりｘ－１個の任意の水素原子を除いたｘ＋１価の基であることがさらに好ましい。

[0021] 一般式（１）において、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換

または無置換の含窒素芳香族基を表す。ここで、含窒素芳香族基とは、窒素原子を芳香族基の構成原子として有する基をいう。Ｂが複数存在する場合は、Ｂのうち少なくとも１つが置換または無置換の含窒素芳香族基であればよいが、全てのＢが置換または無置換の含窒素芳香族基であることが好ましい。また、含窒素芳香族基は、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基及又はイミダゾリル基であることが好ましい。また、複数あるＢは同一であっても異なっていてもよい。

Ｂは水素原子、フェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、又はイミダゾリル基であることが好ましい。Ｂが芳香族基である場合、炭素数は６～１４であることが好ましく、６～１０であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。少なくとも１つＢは含窒素芳香族基であり、この場合、５～１１員であることが好ましく、５～８員であることがさらに好ましく、５又は６員であることがより好ましく、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、又はイミダゾリル基であることが特に好ましい。

[0022] Ｂで表される芳香族基又は含窒素芳香族基が置換基を有する場合、好ましい置換基の具体例として、ハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子又はヨウ素原子）、ヒドロキシ基、シアノ基、脂肪族基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、ビニル基、アリル基、アセチレニル基、アリール基（置換する位置は問わない）、アシル基、脂肪族オキシ基（アルコキシ基又は、アルキレンオキシ基、エチレンオキシ基若しくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、脂肪族カルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、

ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、スルファモイルアミノ基、アシルスルファモイルアミノ基、オキサモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、メルカプト基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、スルファモイル基、脂肪族スルホニルウレイド基、アリールスルホニルウレイド基、ヘテロ環スルホニルウレイド基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルファモイル基、アリールスルファモイル基、ヘテロ環スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルフォニルスルファモイル基又はその塩、カルバモイルスルファモイル基、スルホンアミド基、脂肪族ウレイド基、アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ジアゾ基、アゾ基、ヒドラジノ基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基、シリル基（例えばトリメチルシリル、ｔ－ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、シリルオキシ基（例えばトリメチルシリルオキシ、ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）、ボロノ基、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基及び４級アンモニウム基）等を挙げることができる。

不飽和基を含有する置換基がより好ましく、ビニル基、アリル基、アセチレニル基、アリール基（フェニル基、ナフチル基、フェナンスレン基、アントラセニル基、トリフェニル基、ピレニル基、ペリレニル基、ベンズヒドリル基、ベンジル基、シナミル基、クメニル基、メチシル基、フェニルエチル基、スチリル基、トリル基、トリチル基、キシリル基）がさらに好ましい。これらの置換基群はさらに置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基および複素芳香族基（置換する位置は問わない）から選択

される基を挙げることができる。

[0023] 含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。なお、本発明では、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子であればよいが、含窒素芳香族基の全てにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子であることがより好ましい。含窒素芳香族基においては、Ｌとの結合位に対して３位又は４位の環骨格構成原子のみが窒素原子であることが好ましいが、該当箇所以外の環骨格構成原子が窒素原子であってもよい。例えば、Ｌとの結合位に対して３位と１位の環骨格構成原子が窒素原子であったり、３位と２位の環骨格構成原子が窒素原子であったり、４位と２位の環骨格構成原子が窒素原子であってもよい。より好ましくは、３位又は４位の環骨格構成原子のみが窒素原子であり、例えば、３位及び４位のいずれか一方又は両方の環骨格構成原子が窒素原子であることが好ましい。

また、本発明では、非縮合複素芳香環から構成される原子団が、トリアジン環を含む場合、含窒素芳香族基において、２位の環骨格構成原子は窒素原子ではないことが好ましい。

[0024] 一般式（１）において、Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ここで、Ｂの含窒素芳香族基が複数ある場合は、全ての含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数が上記の条件を満たす。また、Ａの原子団が２つ以上の非縮合複素芳香環から構成される場合、Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数とは、１つの非縮合複素芳香環当たりにおけるヘテロ原子数を表す。

[0025] 一般式（１）において、ｘ及びｙはそれぞれ独立に１以上の整数を表す。ｘは、１～６の整数であることが好ましく、１～５の整数であることがより好ましく、１～４の整数であることがさらに好ましく、１～３の整数である

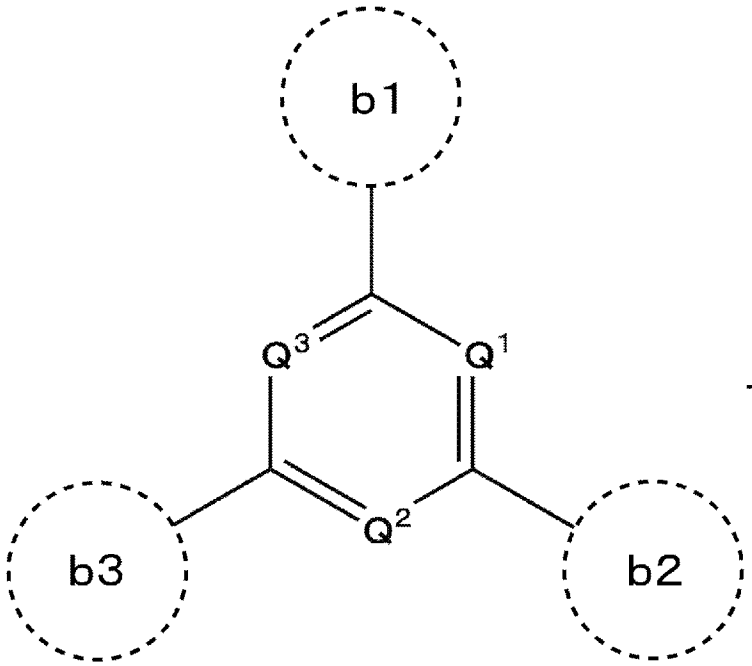
ことがよりさらに好ましく、１又は２であることが特に好ましい。また、ｙは、１～８の整数であることが好ましく、１～６の整数であることがより好ましく、１～５の整数であることがさらに好ましく、１～３の整数であることがよりさらに好ましい。

[0026] 本発明では、焼成により含窒素カーボンアロイを得る際、上述した構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩又は有機金属錯体が、多孔性材料（ＭＯＦやＣＯＦ等）の反応空間場で、細孔の形態を鋳型に、無機金属塩又は有機金属錯体に含窒素芳香族基が配位して、多孔性を有する含窒素カーボンアロイを形成する。これらの化合物をさらに昇温加熱することで複素芳香環化合物の中心の原子団が熱分解して、酸素還元反応（ＯＲＲ）活性部位を形成し、高活性な含窒素カーボンアロイを得ることができる。本発明では、一般式（１）におけるＡを５～１１員の非縮合複素芳香環から構成することにより、非縮合複素芳香部（中心の原子団）の熱分解を容易に進行させることができる。これにより、酸素還元反応（ＯＲＲ）活性部位の形成を促進することができ、より高活性な含窒素カーボンアロイを得ることができる。

[0027] また、無機金属塩又は有機金属錯体と含窒素芳香族基の配位は、含窒素芳香族基において、Ｌとの結合位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方が窒素原子である場合により進行しやすくなる。また、中心の原子団がトリアジン環を含む場合、含窒素芳香族基において、２位の環骨格構成原子は窒素原子ではないことが好ましい。これは、２位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、中心の原子団が有する複素原子と含窒素芳香族基の窒素原子の距離が近くなることにより、無機金属が中心の原子団の複素原子にも配位し、錯体を形成するためであると考えられる。このような配位は、無機金属と含窒素芳香族基の好ましい配位の態様でなく、中心の原子団の熱分解が進行しにくくなる原因となる。このため、２位の環骨格構成原子が窒素原子であると、酸素還元反応（ＯＲＲ）活性部位の形成が抑制され、含窒素カーボンアロイの触媒活性が低下するものと考えられる。

[0028] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（２）で表されるものであることが好ましい。

[0029] [化7]



一般式（２）

[0030] 一般式（２）中、Ｑ[1]～Ｑ[3]はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、Ｑ[1]～Ｑ[3]のうち少なくとも１つは窒素原子であり、ｂ１～ｂ３はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、ｂ１～ｂ３の少なくともいずれかは置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ｑ[1]～Ｑ[3]を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、ｂ１～ｂ３の含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。なお、ｂ１～ｂ３の結合部位とは、ｂ１～ｂ３と、Ｑ[1]～Ｑ[3]を含む非縮合複素芳香環の間の連結基との結合部位のことをいう。

[0031] 一般式（２）において、Ｑ[1]～Ｑ[3]はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、Ｑ[1]～Ｑ[3]のうち少なくとも１つは窒素原子を表す。Ｑ[1]～Ｑ[3]はそれぞれ独立に窒素原子、硫黄原子、又は炭素原子であることが好ましく、窒素原子又は炭素原子であることが特に好ましく、いずれか１つは窒素原子で

ある。なお、Q^1～Q^3における原子はイオン化していても良い。一般式（２）において、Q^1～Q^3のうち少なくとも１つは窒素原子であることが好ましく、Q^1～Q^3の全てが窒素原子であることがより好ましい。

[0032] 一般式（２）におけるｂ１～ｂ３は、一般式（１）におけるＢと同義であり、好ましい範囲も同様である。また、一般式（２）において、ｂ１～ｂ３は置換または無置換の含窒素芳香族基を表すことが好ましく、ｂ１～ｂ３は５又は６員環であることが好ましく、６員環であることがより好ましい。なお、ｂ１～ｂ３が取り得る置換基としては、一般式（１）において、Ｂが取り得る置換基と同様の置換基を例示することができる。

[0033] さらに、一般式（２）において、ｂ１～ｂ３はピリジル基、ピリミジル基またはトリアジル基であることが好ましく、ピリジル基またはピリミジル基であることがより好ましい。

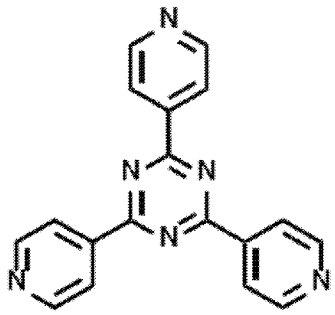
[0034] 含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいては、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。また、本発明では、Q^1～Q^3の全てが窒素原子である場合、ｂ１～ｂ３において、結合部位に対して２位の環骨格構成原子は窒素原子ではないことが好ましい。なお、ｂ１において２位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q^1およびQ^3は炭素原子であることが好ましく、ｂ２において２位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q^1およびQ^2は炭素原子であることが好ましく、ｂ３において２位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q^2およびQ^3は炭素原子であることが好ましい。すなわち、中心の原子団を構成する窒素原子とｂ１～ｂ３で表される含窒素芳香族基の窒素原子間の距離が一定以上であることが好ましく、含窒素芳香族基の窒素原子間の距離は４原子以上であることが好ましい。

[0035] 一般式（２）において、Q^1～Q^3を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、ｂ１～ｂ３の含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ここで、ｂ１～ｂ３の含窒素芳香族基が複数ある場合は、全ての含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数が上記の条件

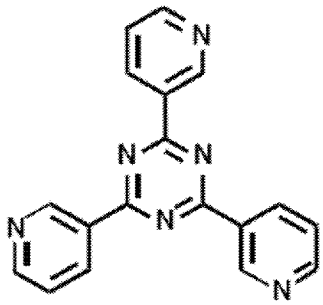
を満たす。また、Ｑ^1～Ｑ^{3}を含む非縮合複素芳香環が２つ以上ある場合、非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数とは、１つの非縮合複素芳香環当たりにおけるヘテロ原子数を表す。

[0036] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記化合物（３）又は化合物（４）であることが好ましい。

[0037] [化8]



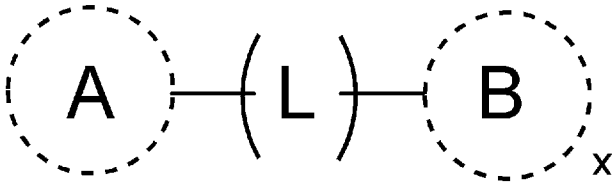
（３）



（４）

[0038] また、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（５）で表される化合物であってもよい。

[0039] [化9]



一般式(5)

[0040] 一般式（５）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合、または（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ｘは１以上の整数を表す。

[0041] 一般式（５）におけるＡは、一般式（１）におけるＡと同意であり、好ましい範囲も同様である。また、一般式（５）におけるＬは、一般式（１）におけるＬと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0042] 一般式（５）において、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基を表す。ここで、含窒素芳香族基とは、窒素原子を芳香族基の構成原子として有する基をいう。Ｂが複数存在する場合は、Ｂのうち少なくとも１つが置換または無置換の含窒素芳香族基であればよいが、全てのＢが置換または無置換の含窒素芳香族基であることが好ましい。また、含窒素芳香族基は、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基及又はイミダゾリル基であることが好ましい。

[0043] Ｂで表される芳香族基又は含窒素芳香族基が置換基を有する場合、好ましい置換基の具体例は、上述した例と同様のものを挙げることができる。

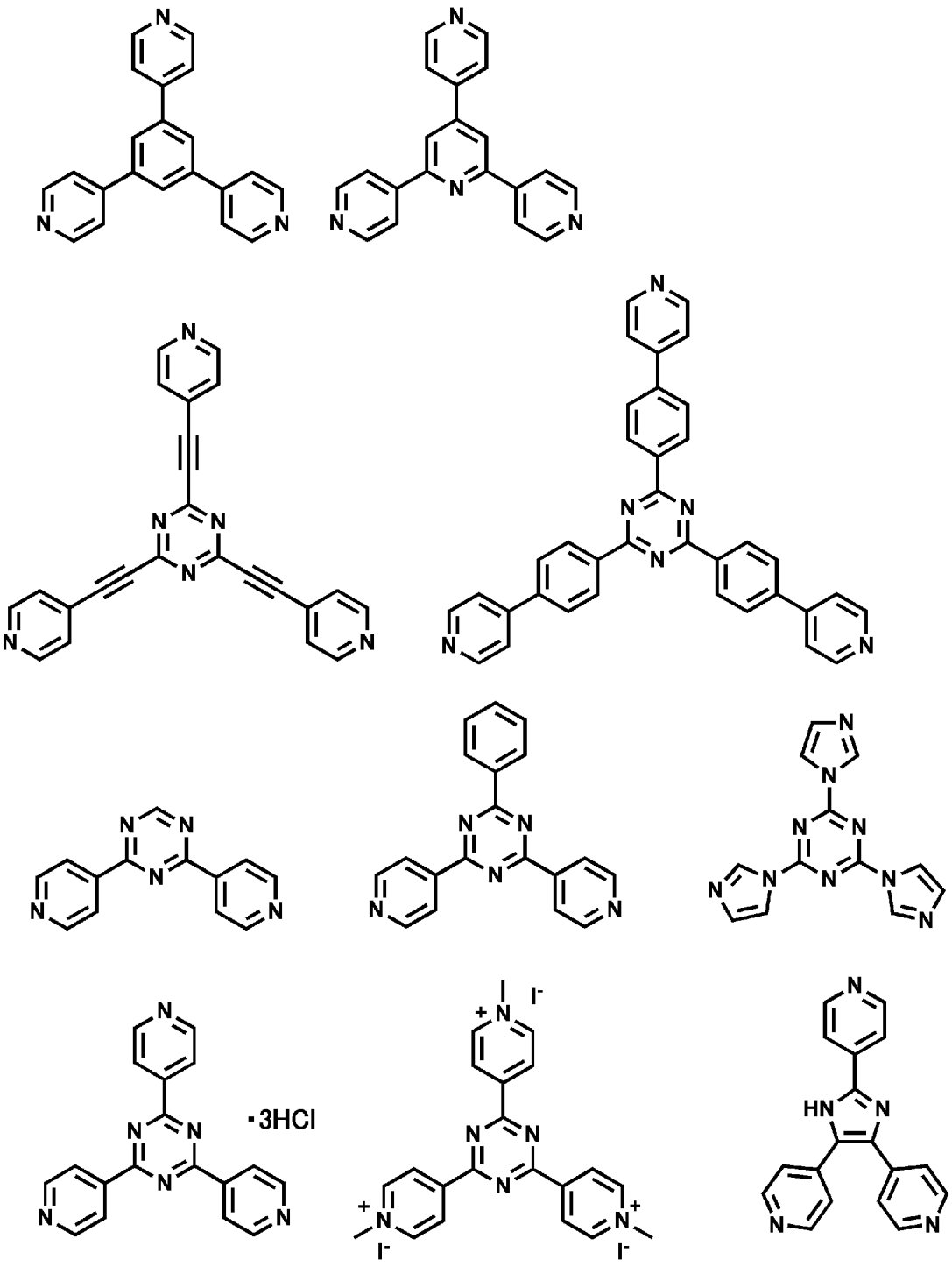
[0044] 少なくとも１つのＢが表す置換または無置換の含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。好ましい構成については、一般式（１）のＢと同様である。

[0045] 一般式（５）において、Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ここで、Ｂの含窒素芳香族基が複数ある場合は、全ての含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数が上記の条件を満たす。

[0046] 一般式（５）において、ｘは１以上の整数を表す。ｘは、１～６の整数であることが好ましく、１～５の整数であることがより好ましく、１～４の整数であることがさらに好ましく、１～３の整数であることがよりさらに好ましく、１又は２であることが特に好ましい。

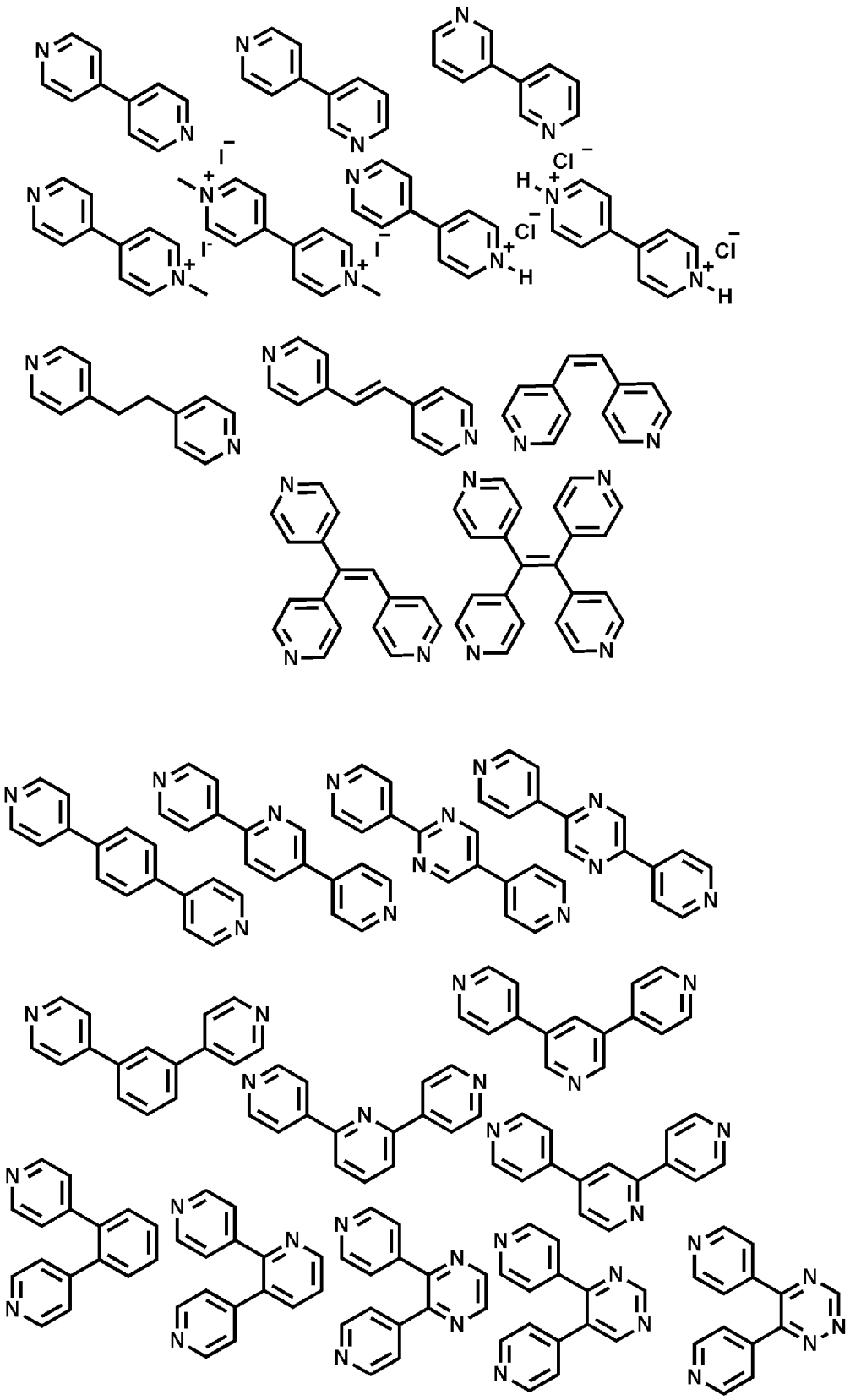
[0047] 一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の具体例により限定されるものではない。

[0048] [化10]



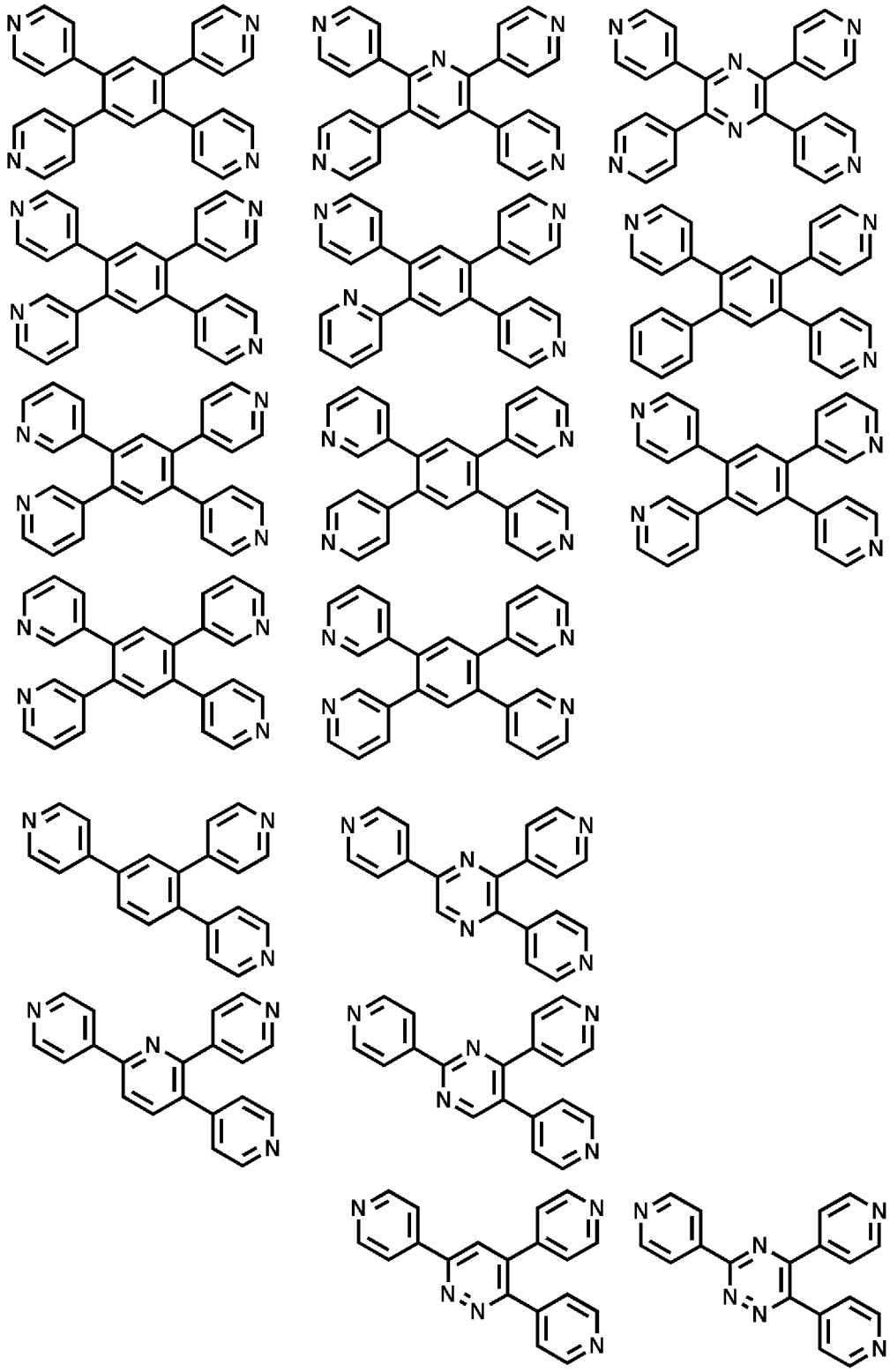
[0049]

[化11]



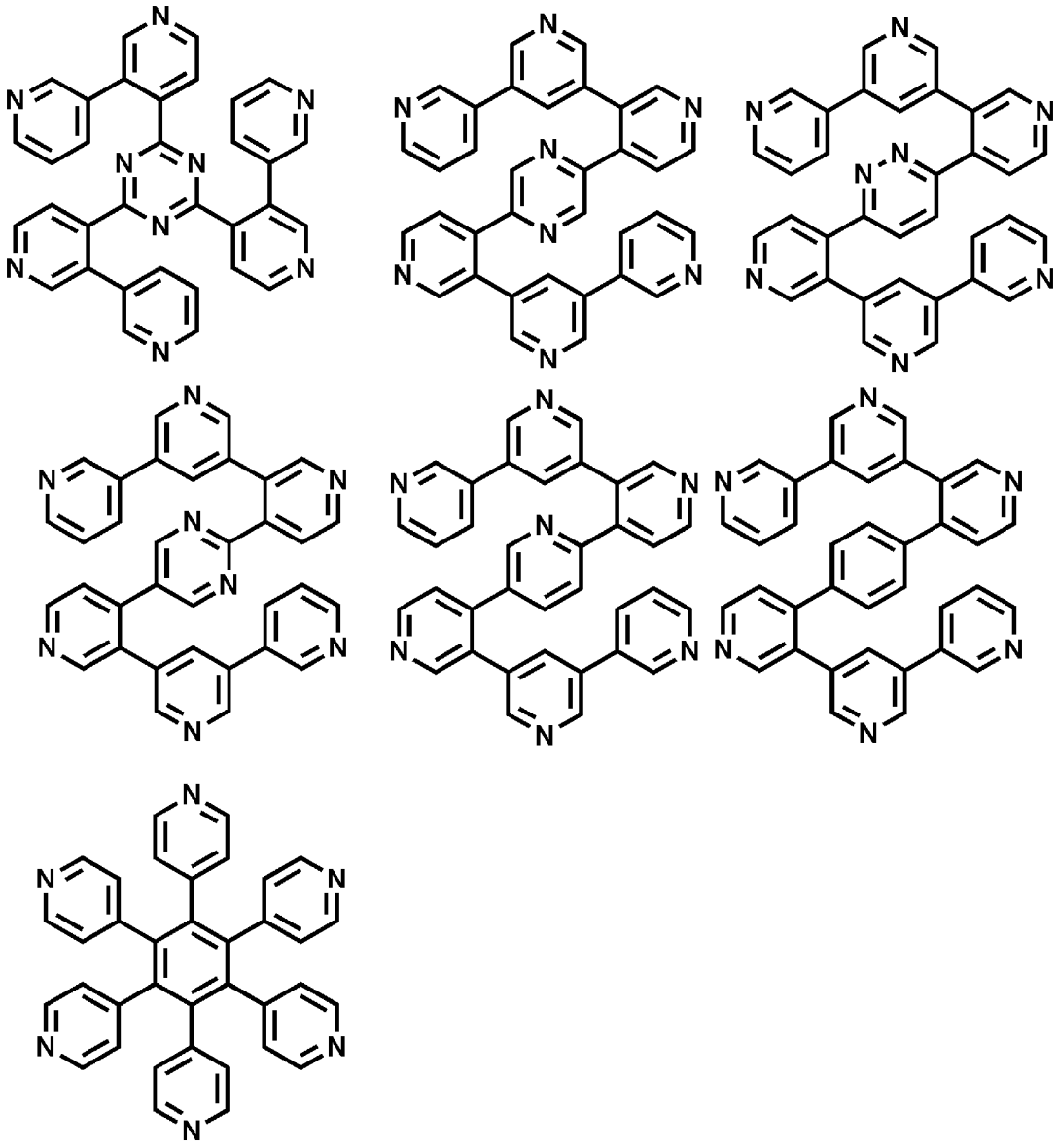
[0050]

[化12]



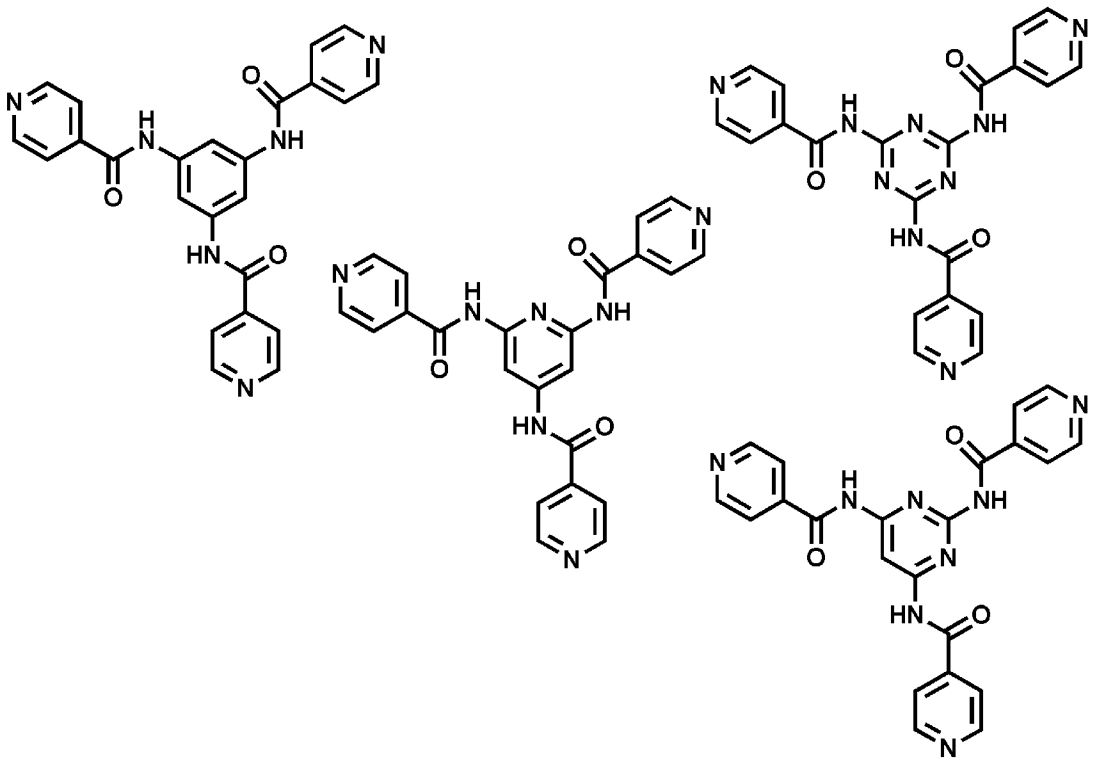
[0051]

[化13]



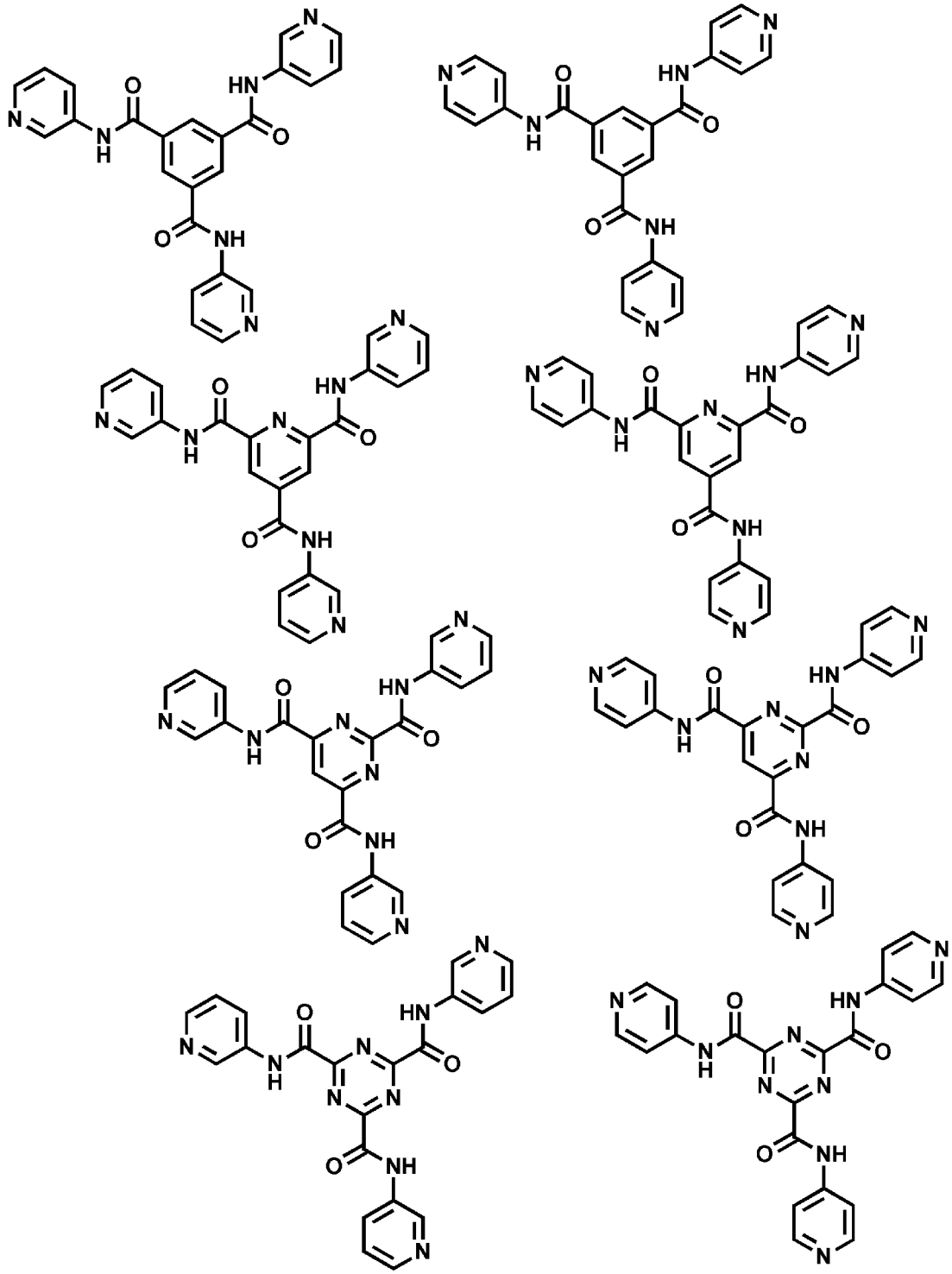
[0052]

[化14]



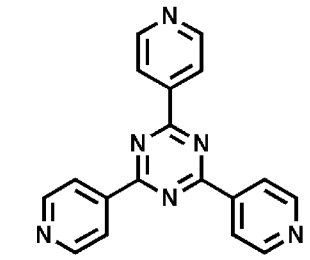
[0053]

[化15]

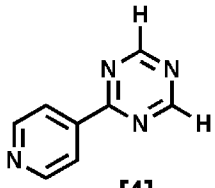


[0054]

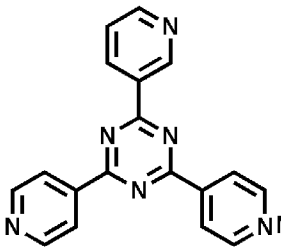
[化16]



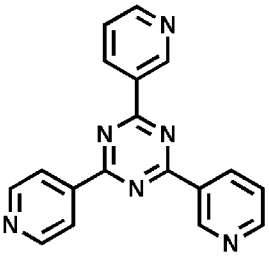
[4 4 4]



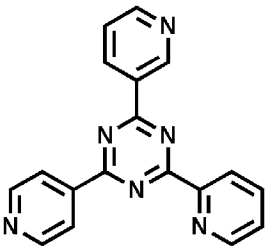
[4]



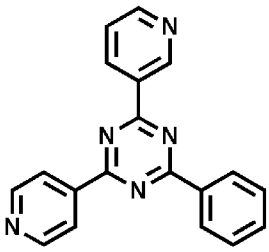
[3 4 4]



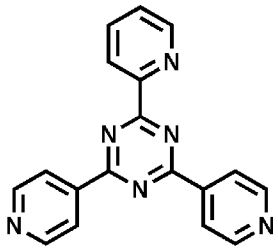
[3 3 4]



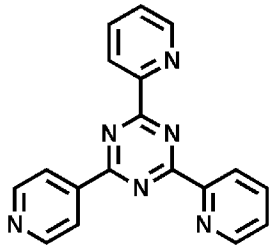
[2 3 4]



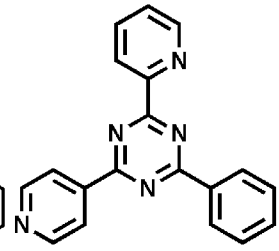
[1 3 4]



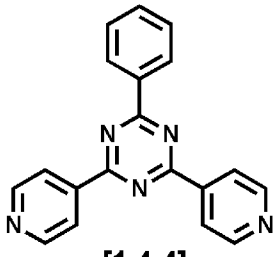
[2 4 4]



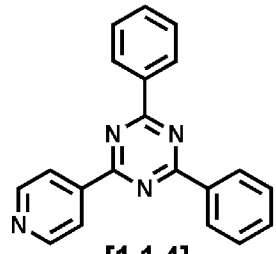
[2 2 4]



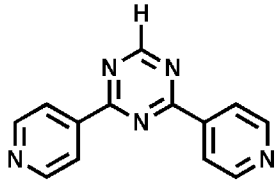
[1 2 4]



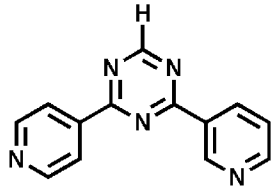
[1 4 4]



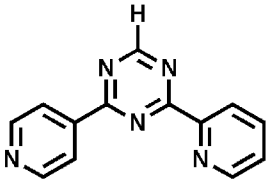
[1 1 4]



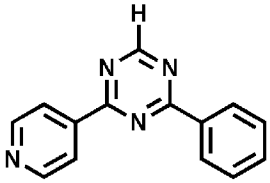
[4 4]



[3 4]



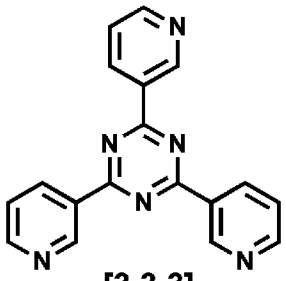
[2 4]



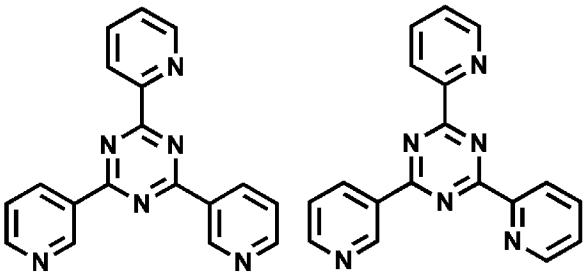
[1 4]

[0055]

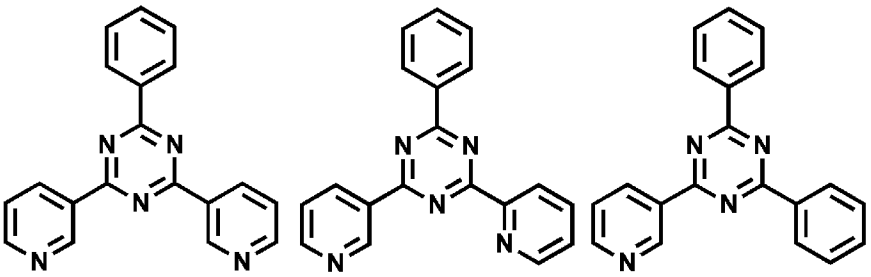
[化17]



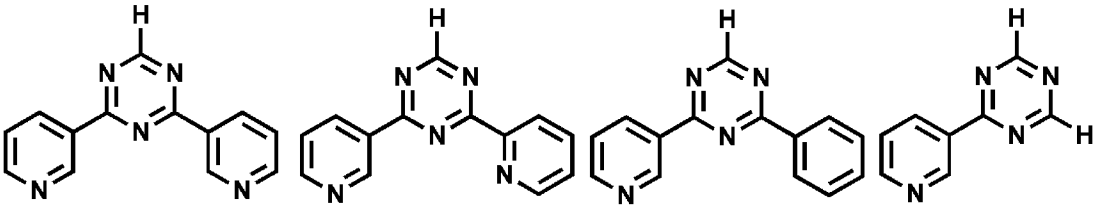
[3 3 3]



[2 3 3] [2 2 3]



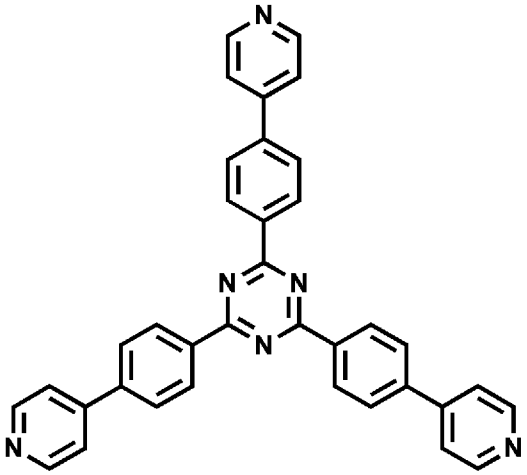
[1 3 3] [1 2 3] [1 1 3]



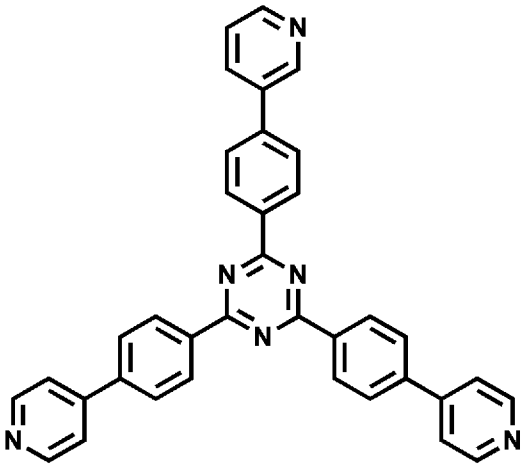
[3 3] [2 3] [1 3] [3]

[0056]

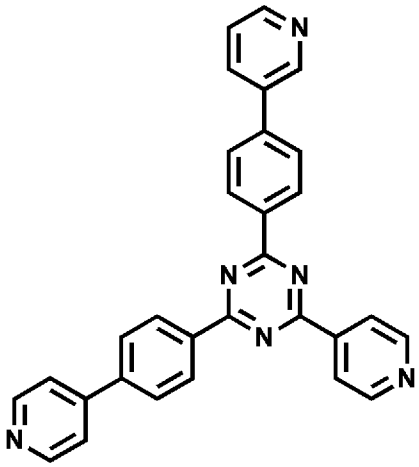
[化18]



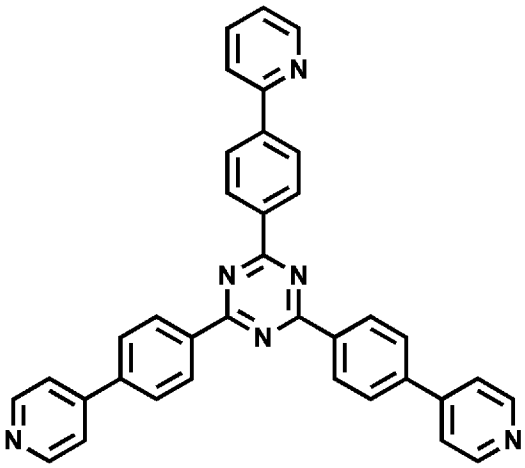
[41 41 41]



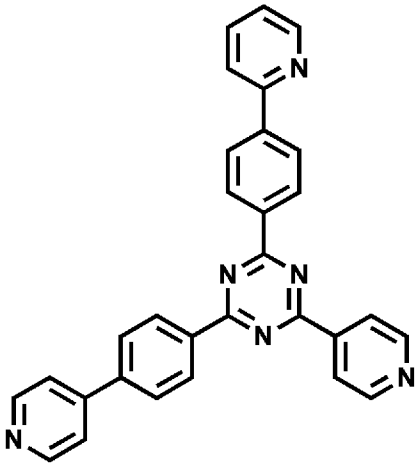
[31 41 41]



[31 4 41]



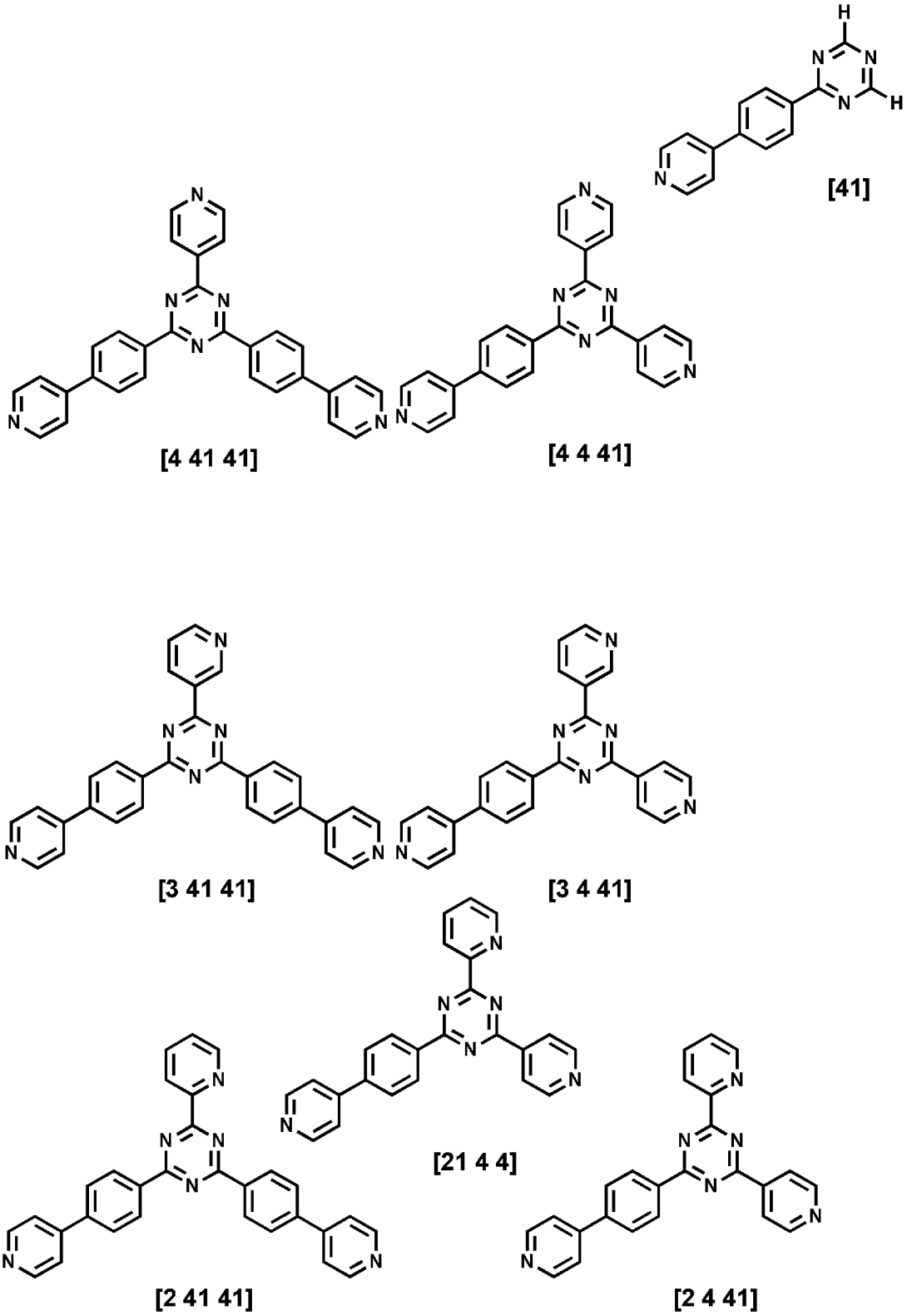
[21 41 41]



[21 4 41]

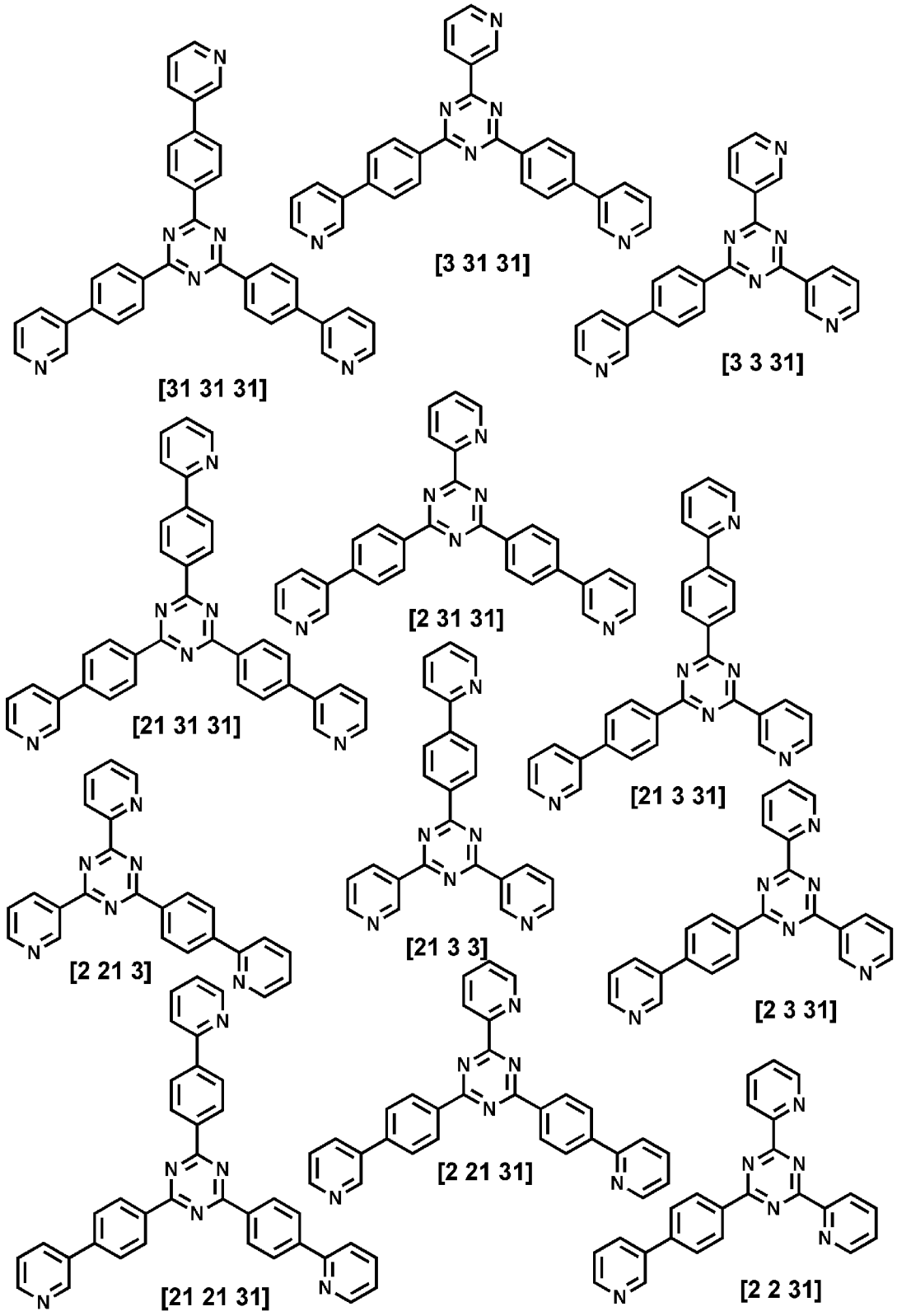
[0057]

[化19]



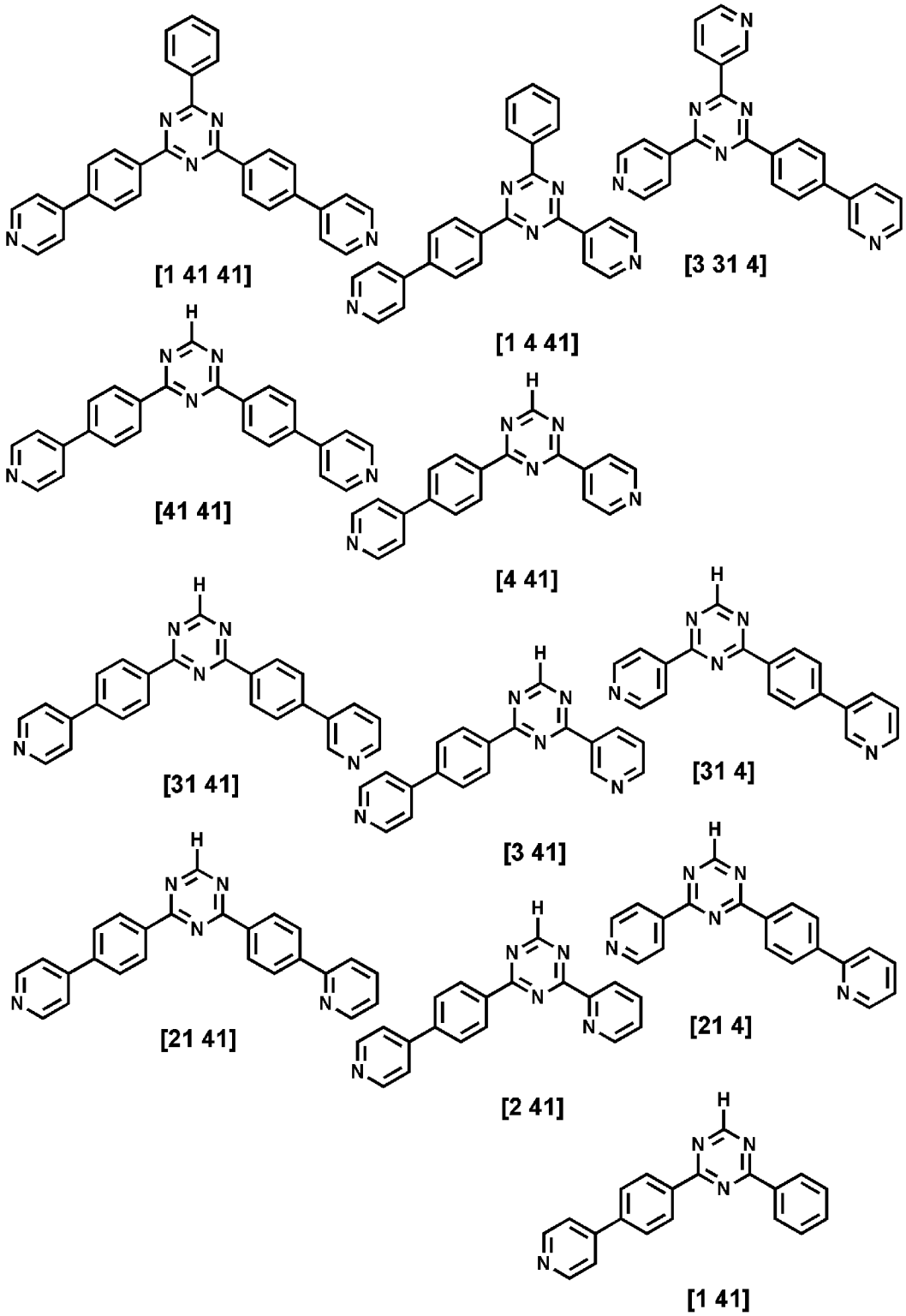
[0058]

[化20]


[31 31 31]
[3 31 31]
[3 3 31]
[21 31 31]
[2 31 31]
[21 3 31]
[2 21 3]
[21 3 3]
[2 3 31]
[21 21 31]
[2 21 31]
[2 2 31]

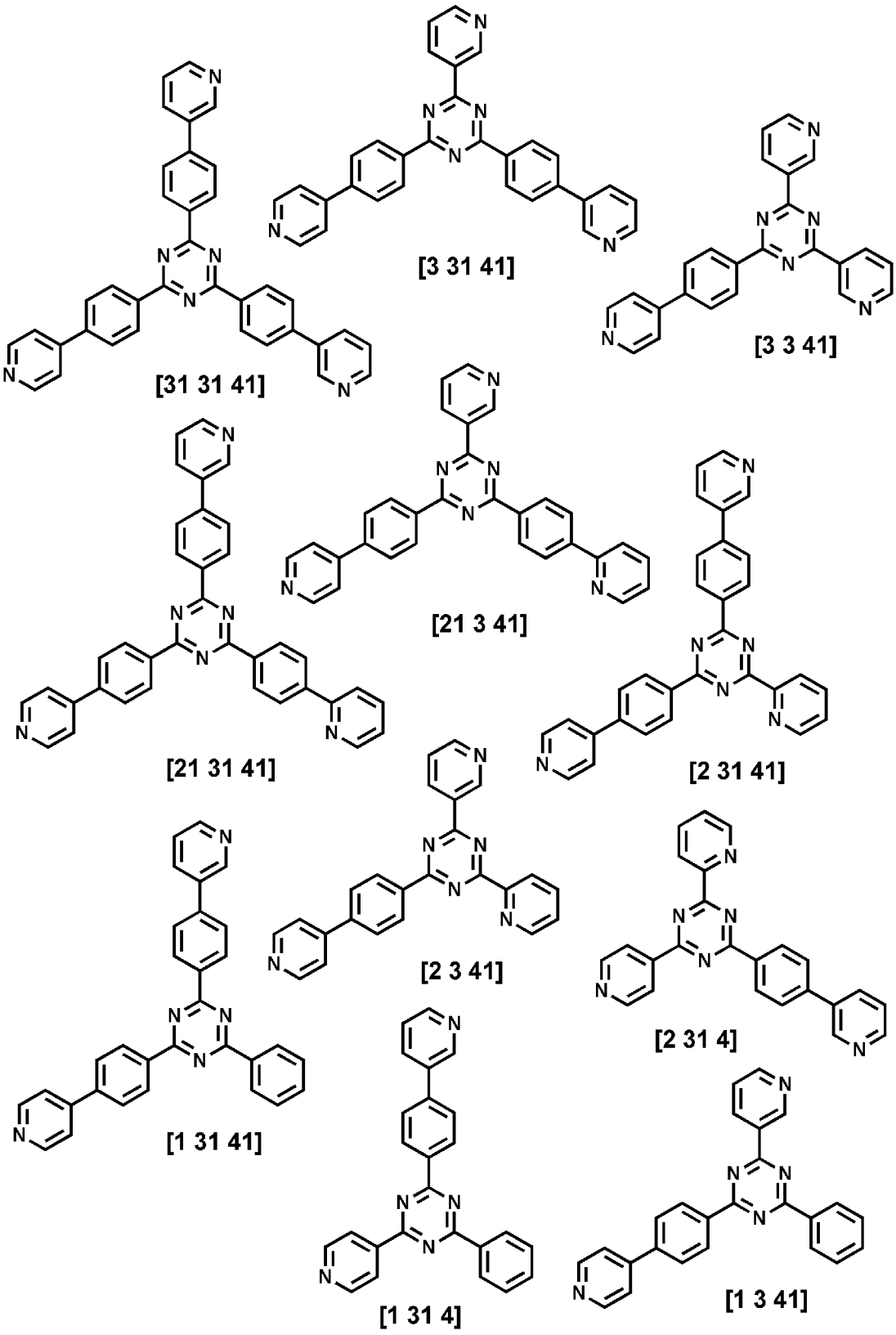
[0059]

[化21]



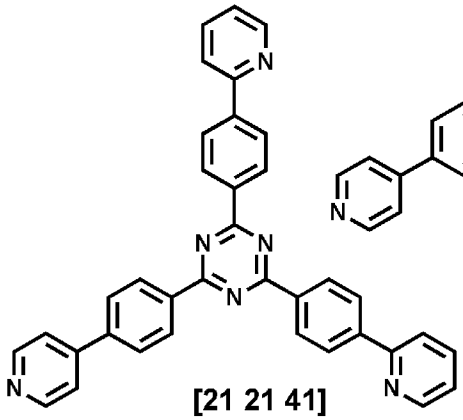
[0060]

[化22]

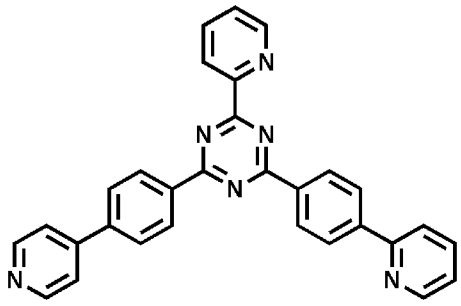

[3 31 41]
[31 31 41]
[3 3 41]
[21 3 41]
[21 31 41]
[2 31 41]
[2 3 41]
[2 31 4]
[1 31 41]
[1 31 4]
[1 3 41]

[0061]

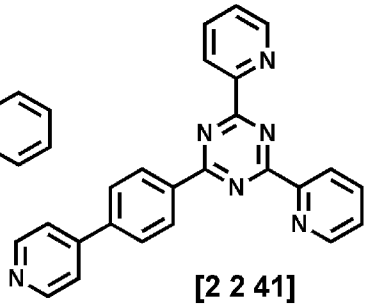
[化23]



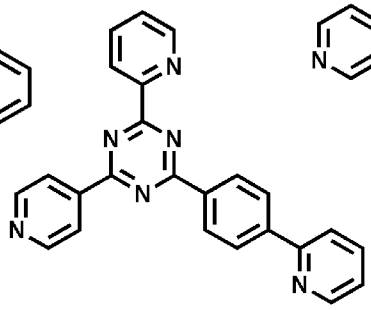
[21 21 41]



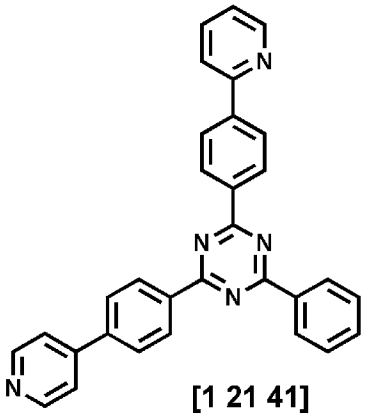
[2 21 41]



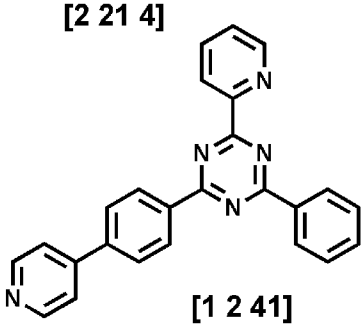
[2 2 41]



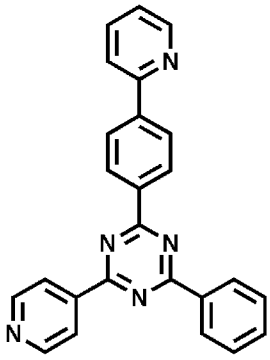
[2 21 4]



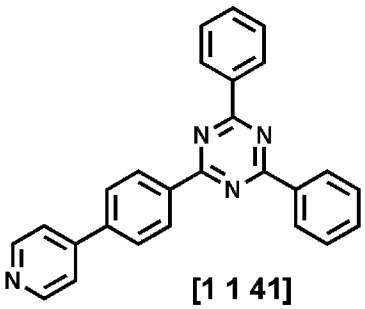
[1 21 41]



[1 2 41]



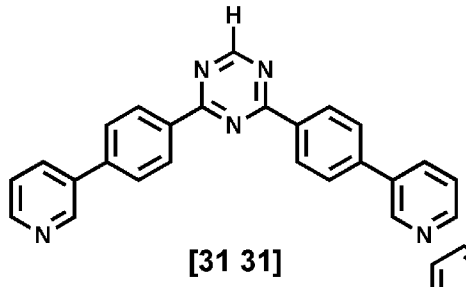
[1 21 4]



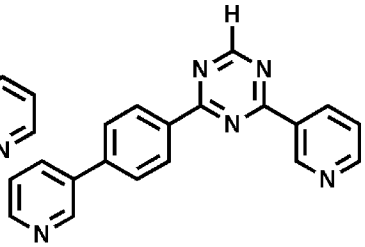
[1 1 41]

[0062]

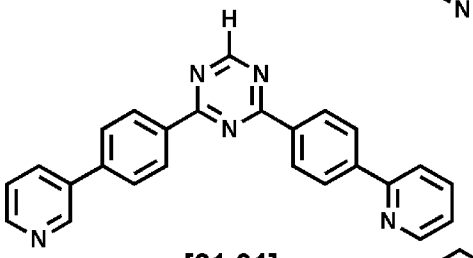
[化24]



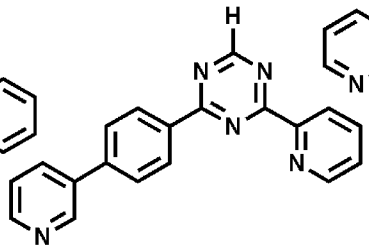
[31 31]



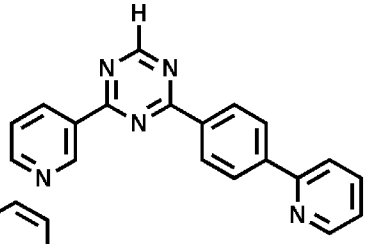
[3 31]



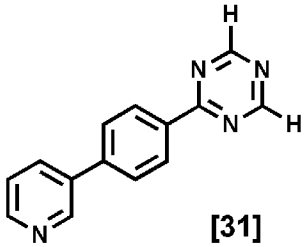
[21 31]



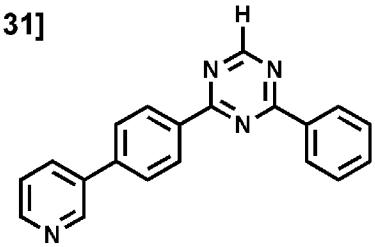
[2 31]



[21 3]



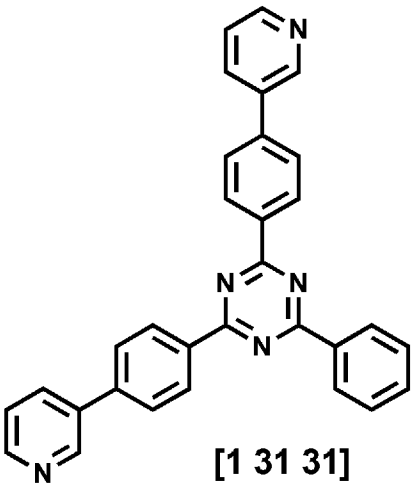
[31]



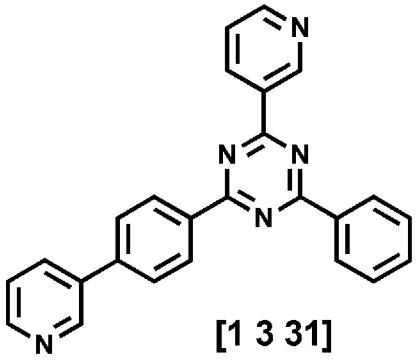
[1 31]

[0063]

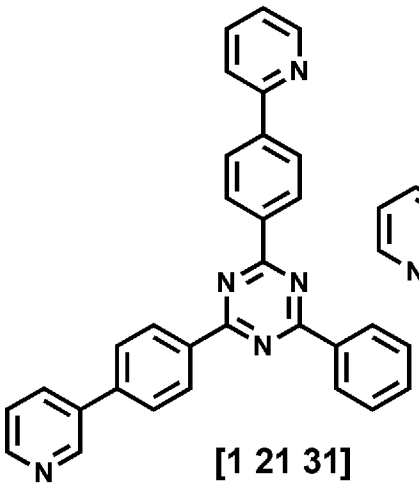
[化25]



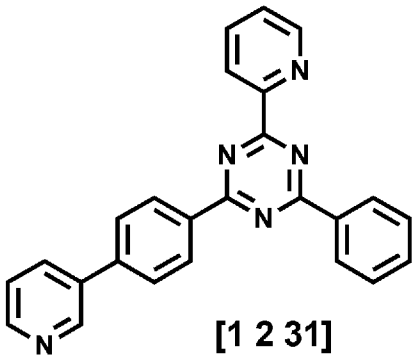
[1 31 31]



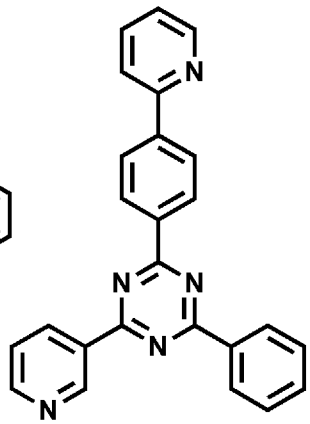
[1 3 31]



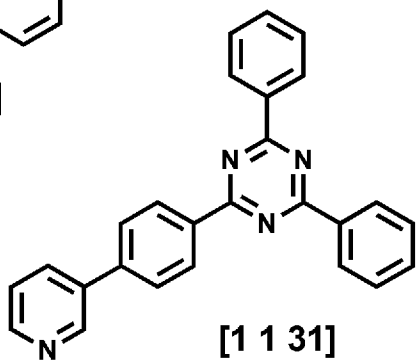
[1 21 31]



[1 2 31]



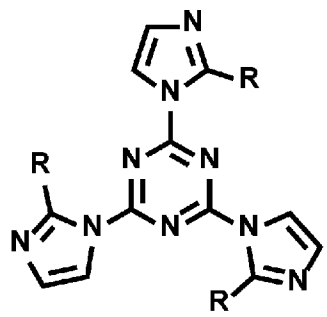
[1 21 3]

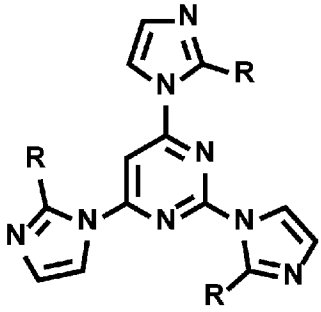


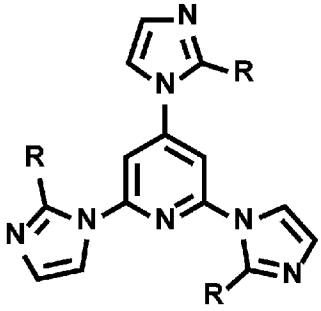
[1 1 31]

[0064]

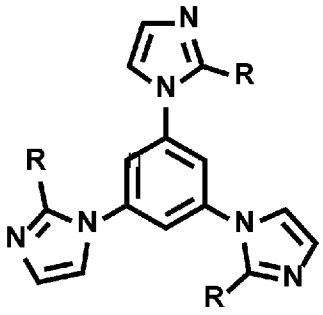
[化26]

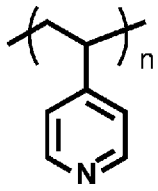






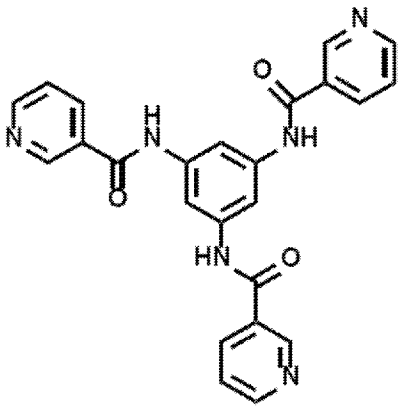
R=H,Me,Et,CH_2CH_2CN,Ph

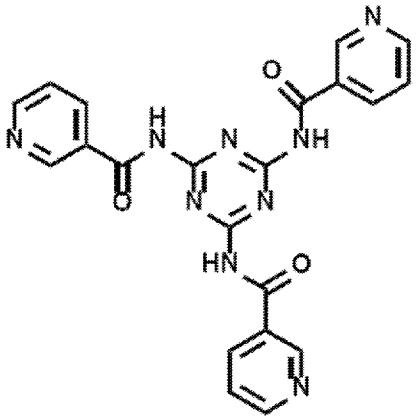




Poly(4-VinylPyridine)
n=2～10000

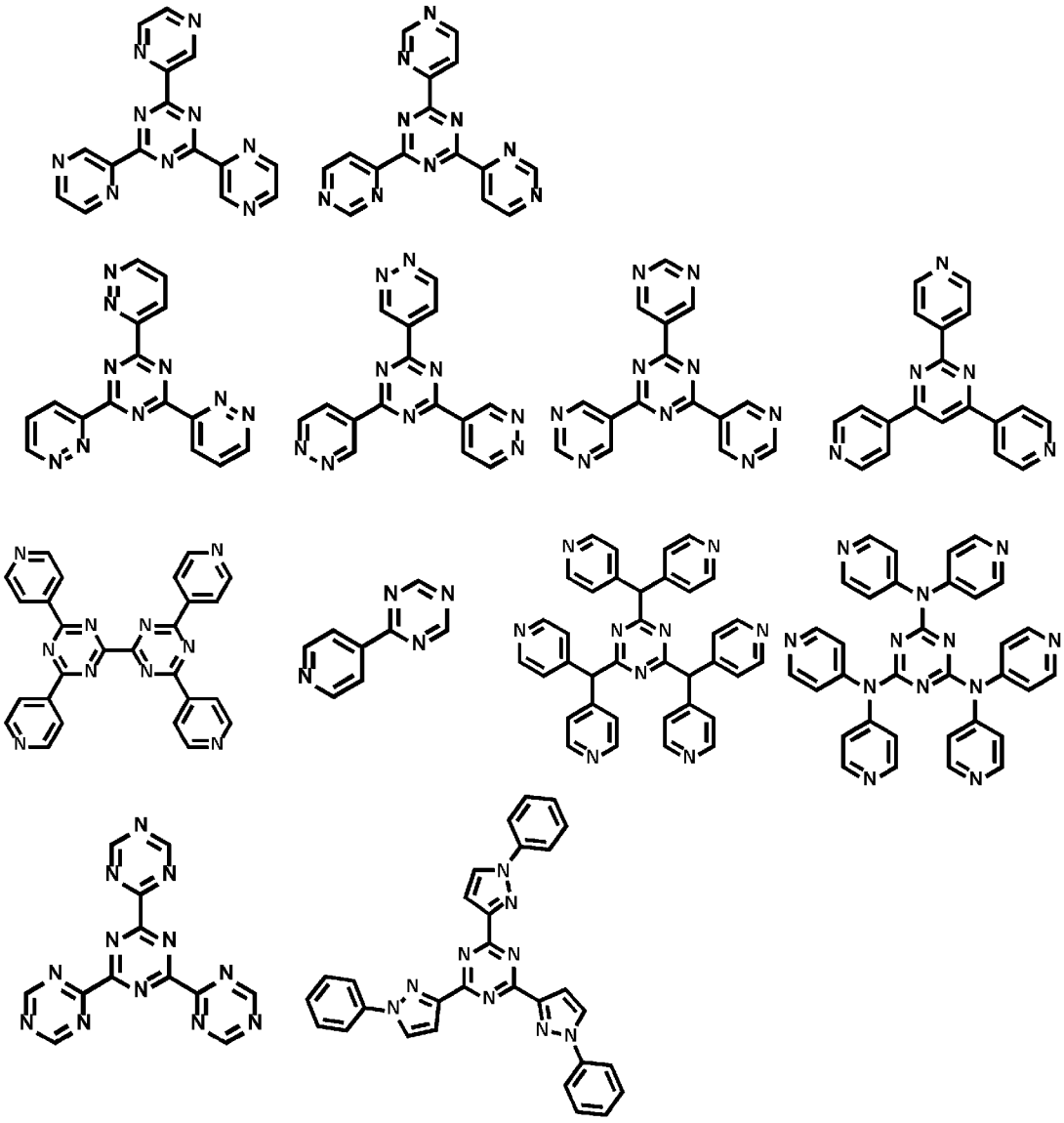
[0065] [化27]





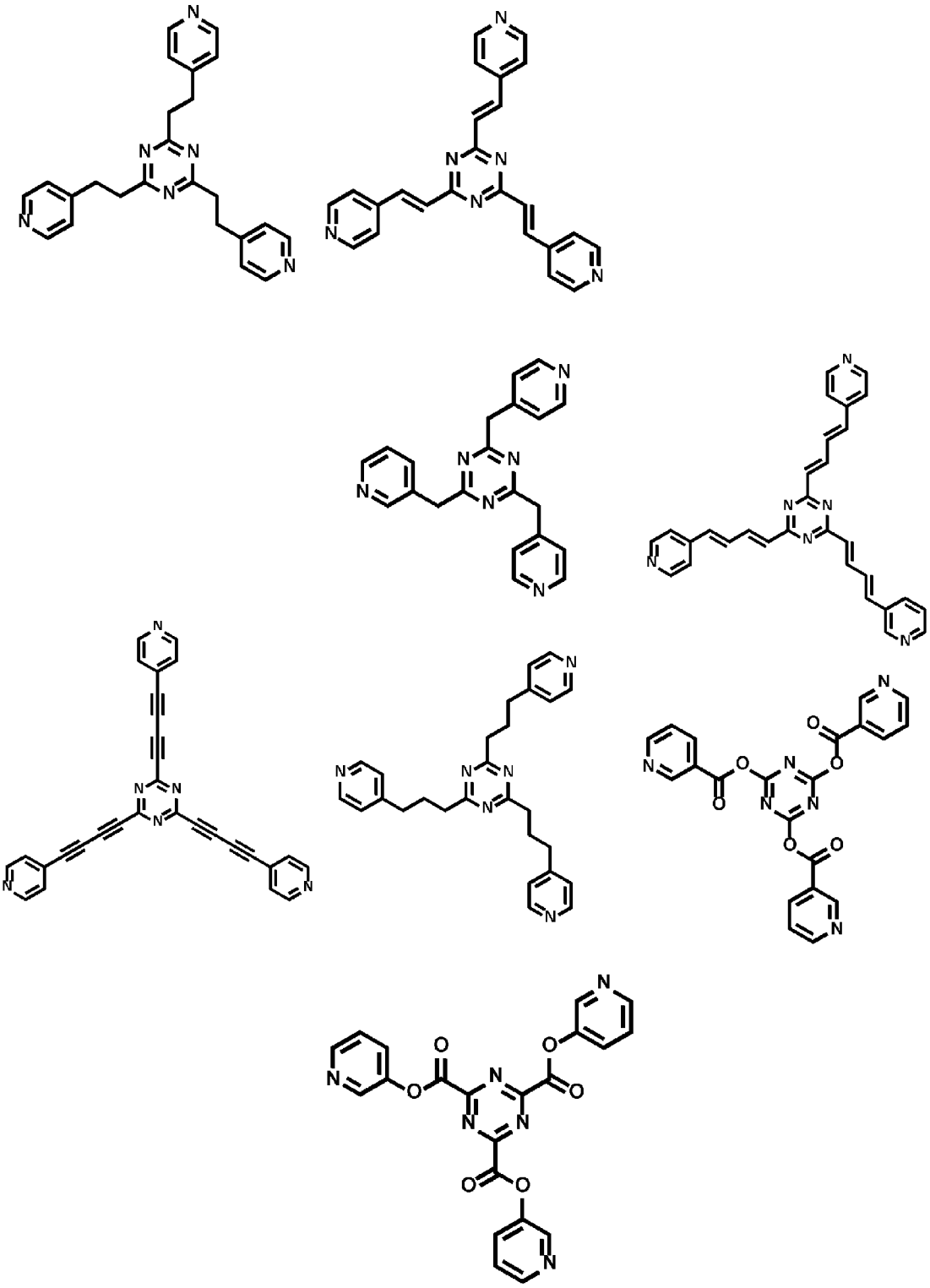
[0066]

[化28]



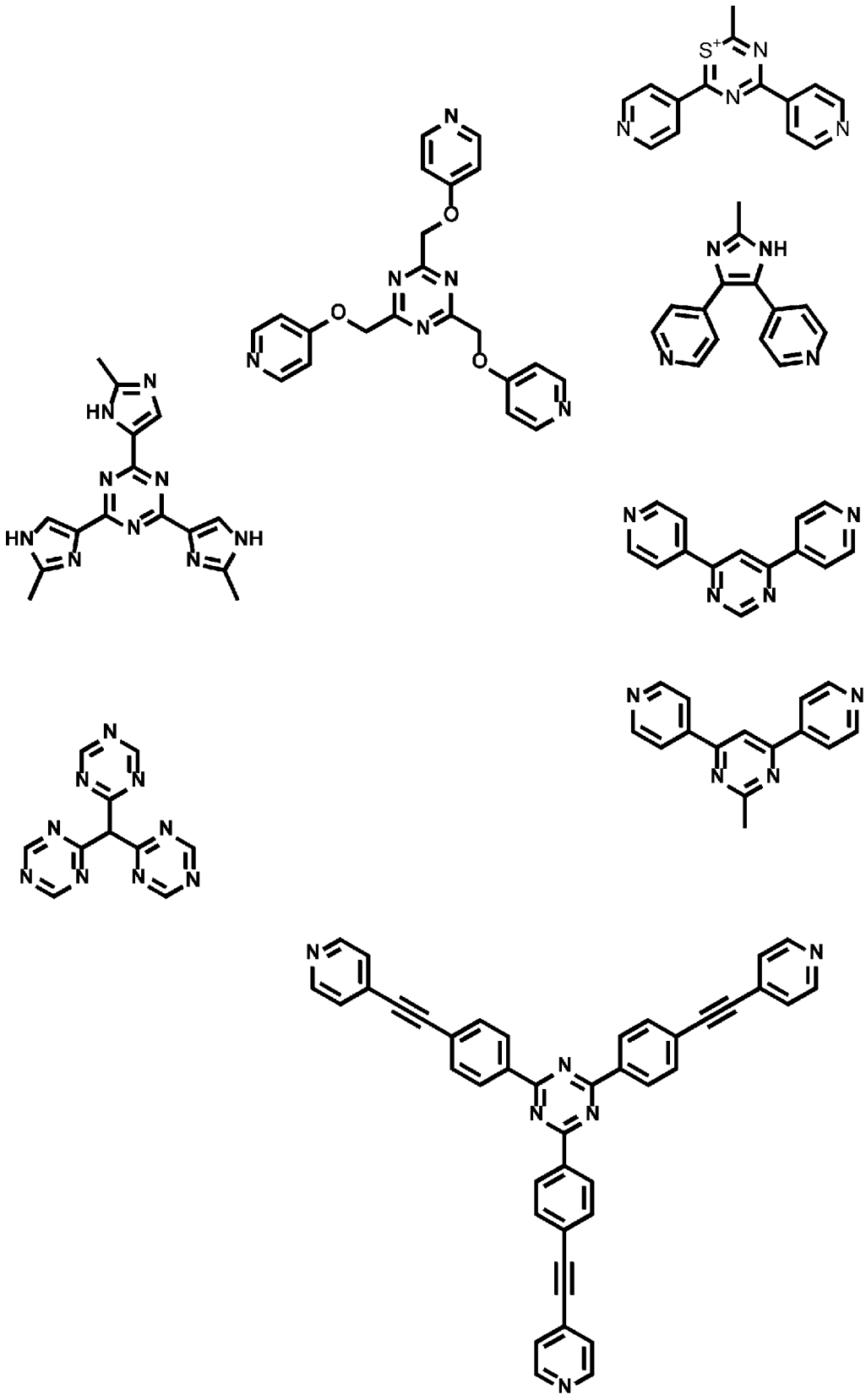
[0067]

[化29]

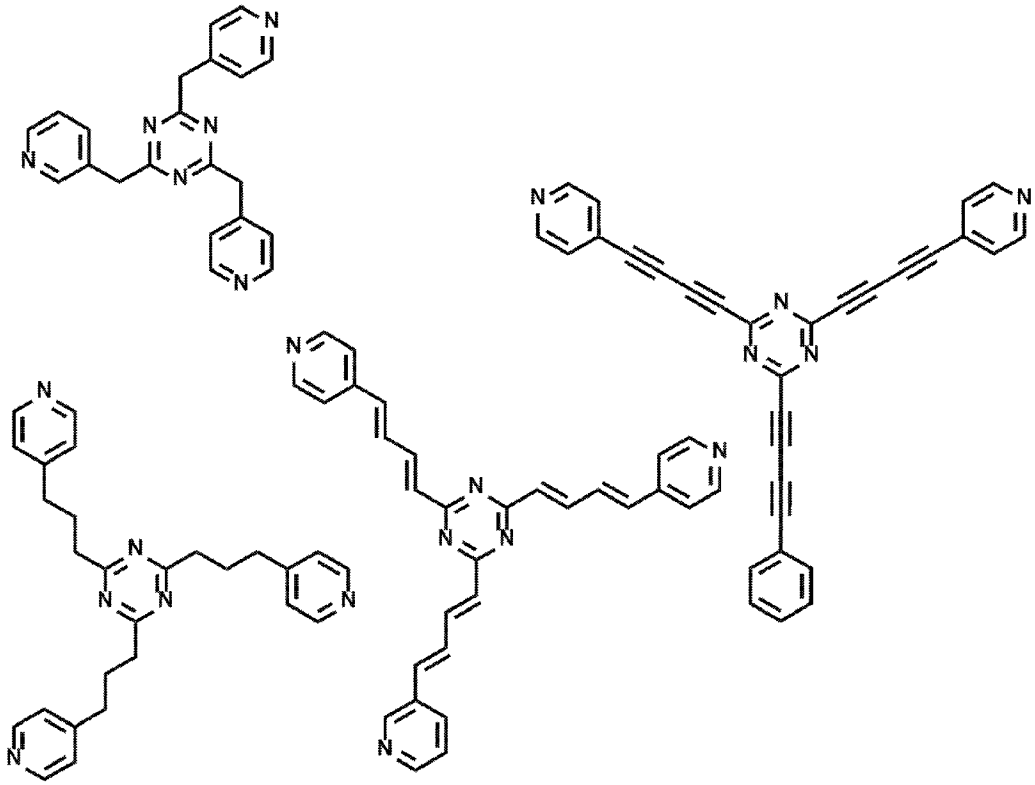


[0068]

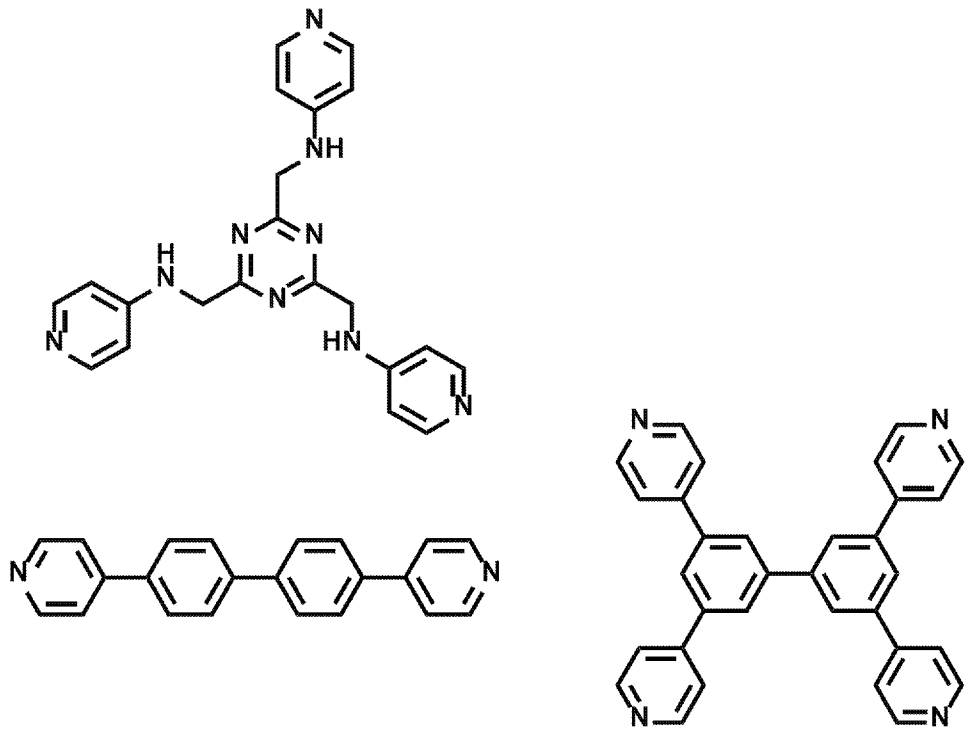
[化30]



[0069] [化31]

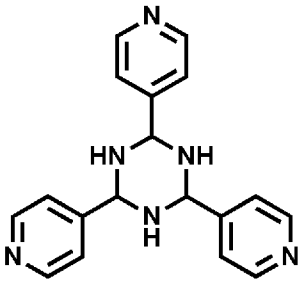


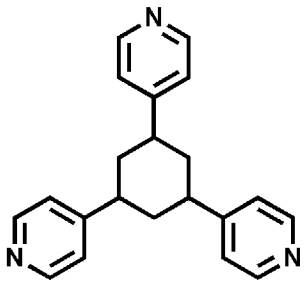
[0070] [化32]

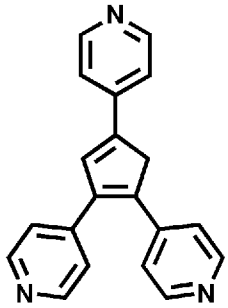


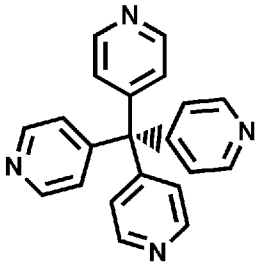
[0071]

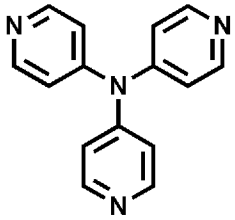
[化33]

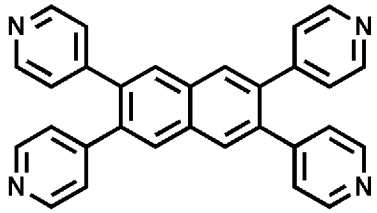


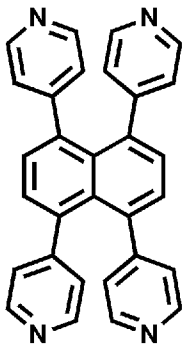


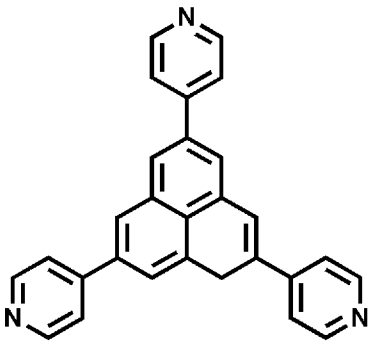


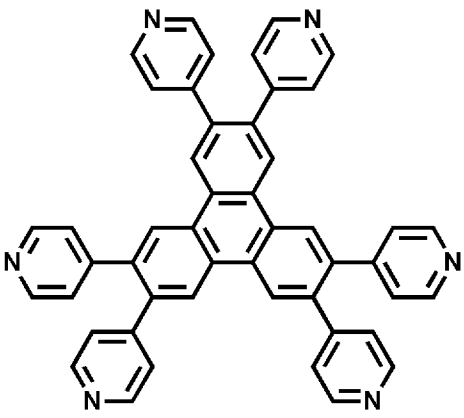










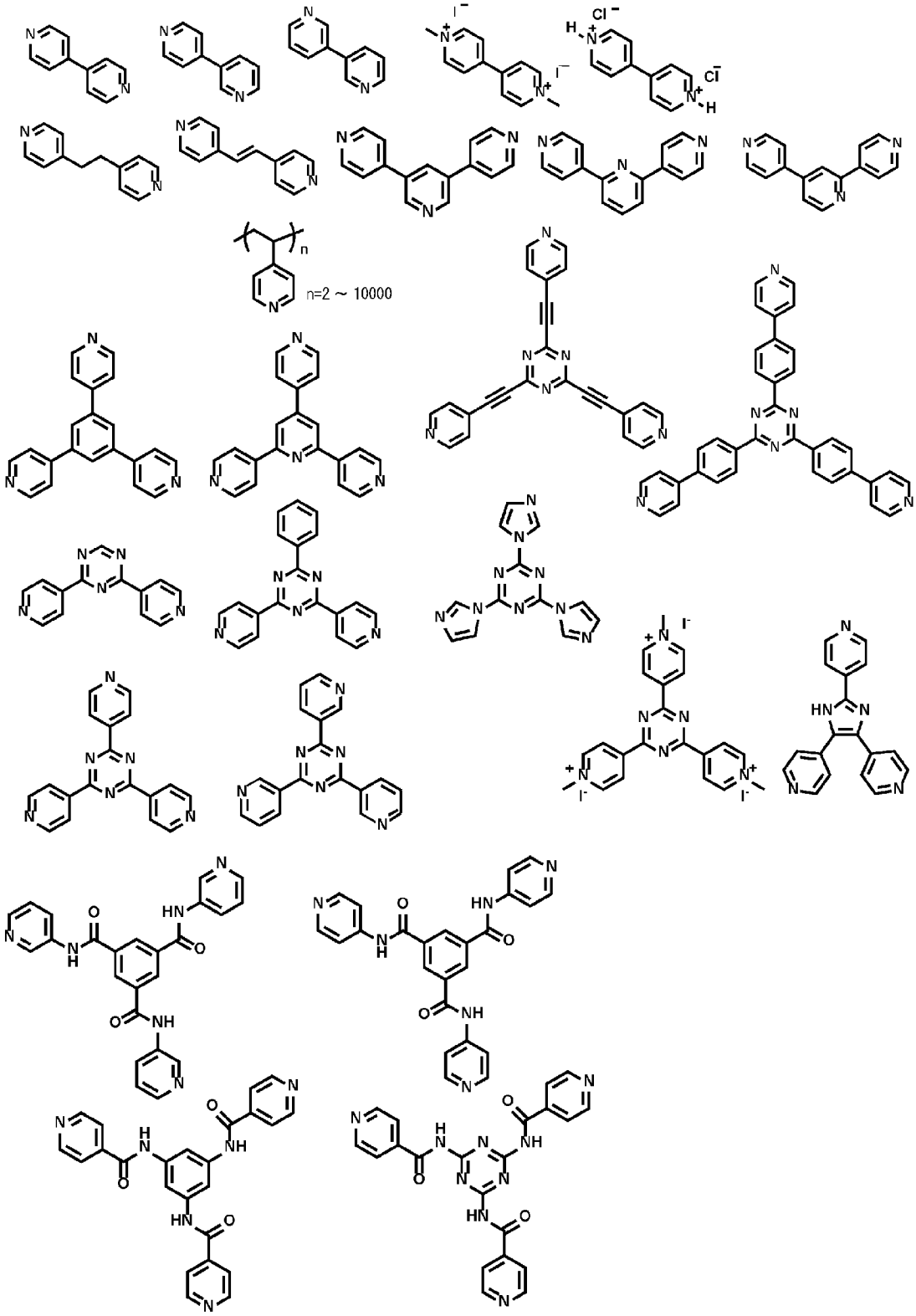


[0072] なお、中心部にベンゼン環を有する化合物については、末端部の含窒素芳香族基が一般式（１）のＡで表される非縮合複素芳香環に該当し、ベンゼン環を含む連結部が一般式（１）のＬで表される連結基に相当する。

[0073] 一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物としては、上記の化合物の中でも下記の化合物は好ましく用いられる。

[0074]

[化34]



[0075] 上述した含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、π－π相互作用、配位結合、電荷移動相互作用および水素結合より選択される２つ以上の結合

又は相互作用により結晶構造を形成していることが好ましい。結晶構造を形成した低分子化合物を用いることにより分子間相互作用を向上させて、含窒素カーボンアロイを得る際の焼成時の気化を抑制することができるためである。

ここで言う結晶構造とは結晶中の分子の配列様式・配置様式のことをいう。言い換えると、結晶構造は単位格子の繰り返し構造からなり、分子はこの単位胞内の任意の部位に配置して、配向をしている。また、結晶中において、分子は均一な様体をなしている。すなわち、結晶中の官能基の配置が均一であるため、分子の各相互作用は、単位胞内もしくは単位胞外で同一である。たとえば、積層構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物の場合、芳香環、複素環、縮合多環、縮合複素多環、不飽和基（ニトリル基、ビニル基、アリル基、アセチレン基）等には相互作用（例えば芳香環はｆａｃｅ－ｔｏ－ｆａｃｅでπ－π相互作用（π－πスタック））が生じる。これらの環や基における不飽和結合由来の炭素のＳＰ^{2}軌道もしくはＳＰ軌道が分子間で規則正しく等間隔で重なることで積層し、積層カラム構造を形成する。

[0076] さらにこの積層カラム構造において、隣接する積層カラム間は水素結合またはファンデルワールス相互作用により、分子間距離が規定された均一な構造を有する。このため、結晶内の熱伝達が容易に達成される効果を有する。

[0077] 本発明に用いる含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は結晶性を有していることが好ましい。含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は結晶性が結晶性を有することにより、化合物は焼成時に配向が制御できることから、均一な炭素材料となるため好ましい。

[0078] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、さらに融点が２５℃以上であることが好ましい。融点が２５℃以上であると、焼成時に耐熱性に寄与する空気層が存在し、温度と蒸気圧の関係から沸騰もしくは突沸を防ぐことができ、炭素材料が得られやすくなる。

[0079] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、特に限定されないが、低分

子化合物、オリゴマー及びポリマーから選択される少なくとも１種であることが好ましく、低分子化合物及びオリゴマーから選択される少なくとも１種であることがより好ましく、低分子化合物であることがさらに好ましい。含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物の分子量は限定されないが、低分子化合物またはオリゴマーの場合６０～２０００であることが好ましく、１００～１５００であることがより好ましく、１３０～１０００であることが特に好ましい。分子量を上記範囲とすることで、焼成前の精製が容易となる。

含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物がポリマーの場合、数平均分子量が２０００～１００万であることが好ましく、２０００～１０万であることがより好ましい。分子量分布（分散度＝重量平均分子量/数平均分子量）は特に限定されないが、３．０以下が好ましく、２．０以下がより好ましく、１．５以下がさらに好ましい、上記範囲とすることで得られる炭素材料の導電性が向上するため好ましい。

重量平均分子量及び数平均分子量の測定方法としては日本工業規格（ＪＩＳ　Ｋ　７２５２（プラスチックーサイズ排除クロマトグラフィーによる高分子の平均分子量及び分子量分布の求め方）が挙げられ、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）法およびその他の測定方法により得られたデータから、数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、Ｚ平均分子量（Ｍｚ）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）及び分子量１，０００未満成分の含有率を求めることができる。

[0080] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は上記例示化合物中のＰｏｌｙ（４－ＶｉｎｙｌＰｙｒｉｄｉｎｅ）のようなポリマー、低分子化合物またはオリゴマーであってもよい。ポリマーの場合、重合度ｎは２０～１．０×10^4であることが好ましく、２０～１．０×10^3であることがより好ましく、２０～１．０×10^2であることがさらに好ましい。低分子化合物またはオリゴマーの場合、重合度ｎは２～２０であることが好ましく、４～１０であることがより好ましい。

含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物がポリマーである場合、含窒素芳香族基が共有結合により配置されているため、重合度を上記範囲とすることにより、焼成時に近傍の炭素同士が結合しやすくなり、導電性が向上するため好ましい。

含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物が低分子化合物またはオリゴマーの場合、含窒素芳香族基が共有結合により結合しているため、重合度を上記範囲とすることにより、焼成時、含窒素芳香族基が金属と配向し、含窒素芳香族基が配列しやすくなり、空孔を形成しやすいので好ましい。

[0081] 本発明では、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、前駆体中の全質量に対して０．５質量％を超えて含まれることが好ましく、１～９５質量％含まれることがより好ましく、５～７０質量％含まれることがさらに好ましい。含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物を上記範囲内含有させることにより、より高い酸素還元活性を有するカーボンアロイが生成し得る。

[0082] なお、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。また、後述する無機金属塩以外の含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物中の金属含有量は１０ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0083] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物の窒素含率は、０．１～５５質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましく、さらに４～２０質量％であることが特に好ましい。上記範囲で窒素原子（Ｎ）を含有する化合物を使用することにより、別途窒素源となる化合物を導入する必要がなく、結晶エッジに規則正しく窒素原子と金属が均一に位置して、窒素と金属が相互作用しやすくなる。これにより窒素原子と金属の組成比がより高酸素還元活性を有する組成比となり得る。

[0084] また、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、窒素雰囲気下で４００℃におけるＡＴＧが－９５％～－０．１％である難揮発性化合物であることが好ましく、－９５％～－１％である難揮発性化合物であることがより好ましく、－９０％～－５％であることが特に好ましい。含窒素芳香族基を有

する複素芳香環化合物は、焼成時に気化しないで、炭素化する難揮発性化合物であることが好ましい。

ここで、ΔＴＧは含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種との混合物のＴＧ－ＤＴＡ測定において、窒素を毎分１００ｍＬ流通下、３０℃から１０００℃まで毎分１０℃で昇温した際、室温（３０℃）における質量を基準にした４００℃での質量減少率を指す。

[0085] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、一般式（１）で表される構造の顔料であることも好ましい。

顔料は分子間でπ－π相互作用により、積層カラム構造を形成し、積層カラム間を水素結合又はファンデルワールス相互作用により、分子間距離が規定された均一な構造を有するため、結晶内の熱伝達が容易に達成される効果を有する。また、結晶性を有し、熱に対してフォノン（量子化された格子振動）することにより振動緩和され耐熱性を有する。そのため分解温度が炭素化温度まで保持され、分解物の気化が低減されて炭素化が達成される効果を有する。

なかでも、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キナクリドン系顔料、オキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、キノフタロン系顔料、および上記顔料をラテント化したラテント顔料、また染料を金属イオンで顔料化したレーキ顔料等の顔料が好ましく、ジケトピロロピロール系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、および上記顔料をラテント化したラテント顔料（後述）がより好ましい。これらの顔料を焼成すると分解生成するベンゾニトリル（Ｐｈ－ＣＮ）骨格が反応活性種となり、より高い酸素還元反応活性を有するカーボンアロイ触媒が生成するからである。また金属種（Ｍ）が共存することによりＰｈ－ＣＮ…Ｍの錯体を形成し、さらに高酸素還元反応活性なカーボンアロイが生成する。

[0086] （共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料）

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法にける前駆体の調製には、共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ：Ｃｏｖａｌｅｎｔ　ｏｒｇａｎｉｃ　ｆｒａｍｅｗｏｒｋ）及び金属有機骨格材料（ＭＯＦ：Ｍｅｔａｌ－ｏｒｇａｎｉｃ　ｆｒａｍｅｗｏｒｋ）から選択される少なくとも一種が用いられる。共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）及び金属有機骨格材料（ＭＯＦ）は多孔性材料であり、構造内部には数ｎｍの細孔が無数に存在している。多孔性材料は、内部に細孔を有する構造体であればよく、有機骨格材料又は金属有機骨格材料などを好ましく用いることができる。

[0087] 本発明で用いる多孔性材料の細孔径は０．１～１００ｎｍであることが好ましく、０．２～１０ｎｍであることがより好ましい。多孔性材料は、細孔径が２ｎｍ以下のマイクロポア、２ｎｍ～５０ｎｍのメソポア、５０ｎｍ以上マクロポアのいずれか１つ以上を有しているものが好ましく、メソポアを有しているものがより好ましい。細孔径をこの範囲とした場合、作用点の数が多くなり、生成した水の排出しやすくなるため好ましい。また、多孔性材料の内部空孔に細孔容積を有し、酸素と相互作用しやすくなるため好ましい。

[0088] 本発明では、共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）及び金属有機骨格材料（ＭＯＦ）を添加することにより、添加した材料の細孔の内で、無機金属塩又は有機金属錯体と含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物とが配位し、細孔の形態を鋳型とした形で多孔性含窒素カーボンアロイを形成し得る。

[0089] 本発明では、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種は、前駆体中の全質量に対して５質量％を超えて含まれることが好ましく、　１０～９５質量％含まれることがより好ましく、２０～７０質量％含まれることがさらに好ましい。共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種を上記範囲内含有させることにより、より高い酸素還元活性を有するカーボンアロイが生成し得る。

[0090] 共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）は、有機骨格のみを利用した結晶性の

多孔性構造を有する材料である。多孔性構造は、共有結合により結合した有機化合物の二次元又は三次元ネットワークから形成されている。共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）は、少なくとも１つの炭素以外の元素の原子、例えば、水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素又は硫黄を含むものであることが好ましい。

[0091] 共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）としては、特に特定されないが、例えば、Ｓｃｉｅｎｃｅ,２００５，３１０,１１６６．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００７，１２９，１２９１４．，Ｓｃｉｅｎｃｅ,２００７，３１６,２６８．、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００９，１３１，４５７０．、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｔｅｒ，２００６，１８，５２９６．，Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．，Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２００８，４７，８８２６．、米国特許公開ＵＳ２００６／０１５４８０７　Ａ１号公報、特表２０１０－５１６８６９号公報に掲載されている共有結合性有機骨格材料（ＣＯＦ）が好適に用いられる。

[0092] 金属有機骨格材料（ＭＯＦ）は、金属イオンと有機物の配位結合を利用した多孔性構造を有する材料である。金属有機骨格材料（ＭＯＦ）においては、少なくとも１種の金属イオンに配位結合した有機化合物が多孔性構造を形成する。金属有機骨格材料（ＭＯＦ）を構成する金属イオンは周期表のほとんどすべての金属で可能であるが、中でも、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}又はZn^{2+}であることが好ましく、Zn^{2+}であることがより好ましい。金属イオンと配位結合を形成する有機物としては、３－ピリジルトリアジン、４－ピリジルトリアジン、アルキルイミダゾール、ビピリジン、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、又は１，３，５－ベンゼントリカルボン酸であることが好ましく、３－ピリジルトリアジン、４－ピリジルトリアジン、アルキルイミダゾール、又はビピリジンであることがさらに好ましく、３－ピリジルトリアジン、４－ピリジルトリアジン、又はアルキルイミダゾールであることが特に好ましい。中でも、金属有機骨格材料（ＭＯＦ）は、等網目状金属有機骨格材料（ＩＲＭＯＦ）、ゼオライト型イミ

ダゾール骨格材料（ＺＩＦ）であることが特に好ましい。

[0093] 金属イオンは、金属有機骨格材料（ＭＯＦ）のコアとなり、コアは連結リガンド又は連結部分を用いて連結される。ここで、コアとは、骨格中に見いだされる繰り返し単位（単数または複数）を指す。このような骨格は均一な繰り返しコア構造又は不均一な繰り返しコア構造を含んでもよい。コアは金属または金属クラスターおよび連結部分を含み、互いに連結された複数のコアにより骨格が規定される。なお、ここで、金属クラスターとは、２個以上の金属原子が結合したものである。

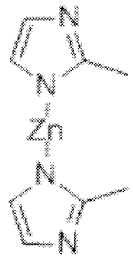
[0094] 連結部分とは、連結クラスターを介して、それぞれ金属または複数の金属を結合する単座または多座化合物を指す。一般に、連結部分は、炭素数１～２０の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のアリール基を含む。また、連結部分には、炭素原子の他に窒素、酸素、硫黄、ホウ素、リン、ケイ素またはアルミニウムを含んでもよい。

[0095] 連結クラスターとは、連結部分構造と金属との間、又は連結部分構造と別の連結部分構造との間に結合を形成することができる原子を含む、縮合可能な1個以上の反応種を指す。このような種の例は、ホウ素、酸素、炭素、窒素、およびリン原子からなる群より選択されることが好ましい。連結クラスターは、例えば、－ＣＯＯＨ、－CS_2H、－NO_2、－SO_3H、－Ｓｉ（ＯＨ）$_3$、－Ｇｅ（ＯＨ）$_3$、－Ｓｎ（ＯＨ）$_3$、－Ｓｉ（ＳＨ）$_4$、－Ｇｅ（ＳＨ）$_4$、－Ｓｎ（ＳＨ）$_4$、－PO_3H、－AsO_3H、－AsO_4H、－Ｐ（ＳＨ）$_3$、－Ａｓ（ＳＨ）$_3$、－ＣＨ（ＲＳＨ）$_2$、－Ｃ（ＲＳＨ）$_3$、－ＣＨ（ＲNH_2）$_2$、－Ｃ（ＲNH_2）$_3$、－ＣＨ（ＲＯＨ）$_2$、－Ｃ（ＲＯＨ）$_3$、－ＣＨ（ＲＣＮ）$_2$、－Ｃ（ＲＣＮ）$_3$、－ＣＨ（ＳＨ）$_2$、－Ｃ（ＳＨ）$_3$、－ＣＨ（NH_2）$_2$、－Ｃ（NH_2）$_3$、－ＣＨ（ＯＨ）$_2$、－Ｃ（ＯＨ）$_3$、－ＣＨ（ＣＮ）$_2$又は－Ｃ（ＣＮ）$_3$を含んでもよい。なお、上記のＲは炭素数１～２０のアルキル基、またはアリール基である。

[0096] 金属有機骨格材料（ＭＯＦ）としては、例えば、米国特許第５６４８５０

８号公報、米国特許第７１９６２１０号公報、欧州特許公開ＥＰ０７９０２５３　Ａ２号公報、Ｍ．Ｏ’Ｋｅｅｆｆｅら、Ｊ．Ｓｏｌ．Ｓｔａｔｅ Ｃｈｅｍ．，１５２（２０００）、３～２０頁、Ｈ．Ｌｉら、Ｎａｔｕｒｅ４０２，（１９９９）、２７６頁、Ｍ．Ｅｄｄａｕｄｉら，Ｔｏｐｉｃｓ、ｉｎ、Ｃａｔａｌｙｓｉｓ ９，（１９９９），１０５～１１１頁、Ｂ．Ｃｈｅｎら，Ｓｃｉｅｎｃｅ ２９１，（２００１），１０２１～１０２３頁、ドイツ特許公開ＤＥ１０１１１２３０　Ａ１号公報、欧州特許公開ＥＰ１７８５４２８　Ａ１号公報、国際公開ＷＯ２００７／０５４５８１号公報、国際公開ＷＯ２００５／０４９８９２号公報及び国際公開ＷＯ２００７／０２３１３４号公報に記載されている材料を用いることができる。中でも、ＺＩＦ－８（Ｚｎ（２－Ｍｅｔｈｙｌｉｍｉｄａｚｏｌｅ））が好ましい。

[0097] [化35]



[0098] 金属有機骨格材料（ＭＯＦ）としては、多孔性構造が無限に拡がらずむしろ多面体の構造を有する制限骨格材料を用いてもよい。このような材料は有機化合物を特別に選択することで形成される。例えば、Ａ．Ｃ．Ｓｕｄｉｋら，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１２７（２００５），７１１０－７１１８には、このような特定の骨格材料が記載され、特に金属有機多面体(ＭＯＰ)と呼ばれている。本発明では、このような金属有機多面体(ＭＯＰ)も好ましく用いられる。

[0099] （無機金属塩及び有機金属錯体）

＜無機金属塩＞

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法にける前駆体の調製には、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種が用いられる。無機

金属塩としては、特に限定はされないが、水酸化物、酸化物、窒化物、亜硫酸化物、硫化物、スルホン化物、カルボニル化物、硝酸化物、亜硝酸化物、ハロゲン化物等を用いることができる。好ましくは対イオンがハロゲンイオン、又は硝酸イオンである。対イオンがハロゲンイオン、硝酸イオン又は硫酸イオンであるハロゲン化物、又は硝酸化物であれば、加熱分解時に生成した炭素表面で炭素と結合し、比表面積を増大させることができるため好ましい。

本発明では、無機金属塩がハロゲン化物であることが好ましく、無機金属塩化物であることが特に好ましい。

[0100] また、無機金属塩は結晶水を含むことができ、無機金属塩は含水塩であることが好ましい。無機金属塩が結晶水を含むことにより熱伝導率が向上するため、均一に焼成可能になる点で好ましい。結晶水を含む無機金属塩としては、例えば、塩化コバルト（ＩＩＩ）含水塩、塩化鉄（ＩＩＩ）含水塩、塩化コバルト（ＩＩ）含水塩、塩化鉄（ＩＩ）含水塩を好適に使用することができる。

[0101] 無機金属塩の金属種は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｎおよびＣｒのうち少なくとも１種類であることが好ましく、ＦｅまたはＣｏであることがより好ましい。Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒの塩は、炭素触媒の触媒活性を向上させるナノサイズのシェル構造を形成することに優れ、その中でも特に、Ｃｏ、Ｆｅは、ナノサイズのシェル構造を形成することに優れるため好ましい。また、炭素触媒に含有されたＣｏ、Ｆｅは、炭素触媒中において触媒の酸素還元活性を向上させることができる。遷移金属として最も好ましくはＦｅである。Ｆｅ含有含窒素カーボンアロイは立上り電位が高く、反応電子数がＣｏよりも高く、燃料電池の耐久性を比較的向上させることができる。なお、炭素触媒の活性を阻害しない限り、遷移金属以外の元素（例えば、Ｂ、アルカリ金属（Ｎａ，Ｋ，Ｃｓ）、アルカリ土類（Ｍｇ，Ｃａ，Ｂａ）、鉛、スズ、インジウム、タリウム等）が１種類以上含まれてもよい。

[0102] なお、本発明では、焼成前の有機材料において、含窒素芳香族基を有する

複素芳香環化合物と無機金属塩は均一分散させる必要がないという利点を有する。すなわち、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物が焼成分解した際に、その分解生成物と無機金属塩等の気化物が接触していれば、酸素還元反応活性を有する活性種が形成すると考えられるため、室温での複素芳香環化合物と無機金属塩との混合状態にカーボンアロイの酸素還元反応活性は影響を受けない。

[0103] なお、無機金属塩の粒径は、直径０．００１～１００μｍであることが好ましい。より好ましくは０．０１～１０μｍである。無機金属塩の粒径をこの範囲内にすることで、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と均一に混合させることが可能となり、複素芳香環化合物が分解生成時に錯体を形成しやすくなる。

[0104] ＜有機金属錯体＞

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法において、前駆体は無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種を含む。前駆体に有機金属錯体を添加することにより、高いＯＲＲ活性が得られることに加えて、高反応電子数を有するカーボンアロイ触媒を得ることができる。

有機金属錯体としては、基礎錯体工学研究会編、錯体化学－基礎と最新の話題－、講談社サイエンティフィク（１９９４）に記載されている化合物を例示することができ、具体的には金属イオンに配位子が配位した化合物を好ましく例示することができ、金属アセタート錯体、またはβ－ジケトン金属錯体を好ましく用いることができる。なお、有機金属錯体は、多様な配位子の配位数をとることができ、配位幾何異性体でもよいし、金属イオンの価数が異なってもよい。また、有機金属錯体は、金属－炭素結合を有する有機金属化合物でもよい。

[0105] 金属イオンとして好ましいものは、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｎおよびＣｒのイオンである。配位子として好ましいものは、単座配位子（ハロゲン化物イオン、シアン化物イオン、アンモニア、ピリジン（ｐｙ）、トリフェニルホスフィン、カルボン酸等）、二座配位子（エチレンジアミン（ｅｎ）、β－

ジケトナート（アセチルアセトナート（ａｃａｃ）、ピバロイルメタン（ＤＰＭ）、ジイソブトキシメタン（ＤＩＢＭ）、イソブトキシピバロイルメタン（ＩＢＰＭ）、テトラメチルオクタジオン（ＴＭＯＤ））、トリフルオロアセチルアセトナート（ＴＦＡ）、ビピリジン（ｂｐｙ）、フェナントレン（ｐｈｅｎ）等）、多座配位子（エチレンジアミンテトラ酢酸イオン（ｅｄｔａ））等）である。

[0106] 上述した金属錯体として用いることができるものとしては、β－ジケトン金属錯体（ビス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$］、トリス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩＩ）［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_3$］、ビス（アセチルアセトナト）コバルト（ＩＩ）［Ｃｏ（ａｃａｃ）$_2$］、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ａｃａｃ）$_3$］、ビス（ジピバロイルメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＤＰＭ）$_2$］、トリス（ジピバロイルメタン）鉄（ＩＩＩ）［Ｆｅ（ＤＰＭ）$_3$］、トリス（ジピバロイルメタン）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ＤＰＭ）$_3$］、ビス（ジイソブトキシメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＤＩＢＭ）$_2$］、トリス（ジイソブトキシメタン）鉄（ＩＩＩ）［Ｆｅ（ＤＩＢＭ）$_3$］、トリス（ジイソブトキシメタン）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ＤＩＢＭ）$_3$］、ビス（イソブトキシピバロイルメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＩＢＰＭ）$_2$］、トリス（イソブトキシピバロイルメタン）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ＩＢＰＭ）$_3$］、ビス（テトラメチルオクタジオン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＴＭＯＤ）$_2$］）、トリス（テトラメチルオクタジオン）鉄（ＩＩＩ）［Ｆｅ（ＴＭＯＤ）$_3$］、トリス（テトラメチルオクタジオン）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ＴＭＯＤ）$_3$］）、トリス（１，１０－フェナントロリナート）鉄（ＩＩＩ）塩化物［Ｆｅ（ｐｈｅｎ）$_3$］Ｃｌ$_2$、トリス（１，１０－フェナントロリナート）コバルト（ＩＩＩ）塩化物［Ｃｏ（ｐｈｅｎ）$_3$］Ｃｌ$_2$、Ｎ，Ｎ’－エチレンジアミンビス（サリチリデンアミナト）酸鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ｓａｌｅｎ）］、Ｎ，Ｎ’－エチレンジアミンビス（サリチリデンアミナト）酸コバルト（ＩＩ）［Ｃｏ（ｓａｌｅｎ）］、トリス（２，２’－ビピリジン）鉄（ＩＩ）塩化物［Ｆｅ（ｂｐｙ）$_3$］Ｃｌ$_2$

、トリス（２，２’－ビピリジン）コバルト（ＩＩ）塩化物［Ｃｏ（ｂｐｙ）$_3$］Ｃｌ$_2$、鉄フタロシアニン（ＭＰｃ）及び酢酸鉄［Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$］を挙げることができる。

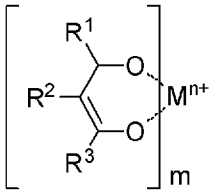
その中でもβ－ジケトン金属錯体（ビス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$］、トリス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩＩ）［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_3$］、ビス（ジピバロイルメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＤＰＭ）$_2$］、ビス（ジイソブトキシメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＤＩＢＭ）$_2$］、ビス（イソブトキシピバロイルメタン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＩＢＰＭ）$_2$］、ビス（テトラメチルオクタジオン）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＴＭＯＤ）$_2$］）、Ｎ，Ｎ’－エチレンジアミンビス（サリチリデンアミナト）酸鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ｓａｌｅｎ）］、トリス（２，２’－ビピリジン）鉄（ＩＩ）塩化物［Ｆｅ（ｂｐｙ）$_3$］Ｃｌ$_2$、鉄フタロシアニン（ＭＰｃ）又は酢酸鉄［Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$］が好ましく、アセチルアセトン鉄（ＩＩ）錯体であるビス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$］は好ましく用いられる。

[0107] （β－ジケトン金属錯体）

有機金属錯体としては、β－ジケトン金属錯体を含むことが好ましい。有機金属錯体としてβ－ジケトン金属錯体を単独で用いてもよく、β－ジケトン金属錯体と他の有機金属錯体を混合して用いてもよい。β－ジケトン金属錯体は、下記一般式（６）で表される化合物およびその互変異性体を示す。

[0108] [化36]

一般式（６）



[0109] 一般式（６）中、Ｍは金属を示し、Ｒ^{1}およびＲ^{3}はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、また、Ｒ^{2}は水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^{3}は、それぞれ互いに結合

して環を形成していてもよい。ｎは０以上の整数を示し、ｍは１以上の整数を示す。この化合物においては、金属Ｍの原子又はイオンに対して、β－ジケトン又はそのイオンが配位又は結合している。

[0110] 好ましい金属としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｎおよびＣｒを挙げることができ、より好ましくはＦｅ、Ｃｏであり、さらに好ましくはＦｅである。

[0111] Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]の置換基を有していてもよい炭化水素基における「炭化水素基」としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式（ヘテロ環式）炭化水素基、およびこれらが複数個結合した基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ヘキシル基などのアルキル基（C_{1-6}アルキル基等）；アリル基などのアルケニル基（C_{2-6}アルケニル基等）などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基（３～１５員のシクロアルキル基等）；シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基（３～１５員のシクロアルケニル基等）；アダマンチル基などの橋かけ炭素環式基（炭素数６～２０程度の橋かけ炭素環式基等）などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～２０程度の芳香族炭化水素基（アリール基）などが挙げられる。複素環式（ヘテロ環式）炭化水素基としては、例えば、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基等の含窒素五員環炭化水素基；ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基の含窒素六員環炭化水素基；ピロリジジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、イソインインドリニル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、キノリニル基、ナフチリジニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基等の含窒素縮合二環系炭化水素基；カルバゾリル基、β－カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、アンチリジニル基等の含窒素縮合三環系炭化水素基；含酸素単環系、含酸素多環系、含硫黄系、

含セレン・テルル環系炭化水素基などが挙げられる。

[0112] 炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ、ｔ－ブチルオキシ基などのアルコキシ基（C_{1-4}アルコキシ基等）；ヒドロキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基（C_{1-4}アルコキシ－カルボニル基等）；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基（C_{1-10}アシル基等）；シアノ基；ニトロ基などが挙げられる。

[0113] R^1、R^2、R^3が、それぞれ互いに結合して形成する環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環などの５～１５員のシクロアルカン環又はシクロアルケン環などが挙げられる。

[0114] R^1、R^3としては、アルキル基（C_{1-6}アルキル基等）、アルケニル基（C_{2-6}アルケニル基等）、シクロアルキル基（３～１５員のシクロアルキル基等）、シクロアルケニル基（３～１５員のシクロアルケニル基等）、アリール基（C_{6-15}アリール基等）、置換基を有するアリール基（ｐ－メチルフェニル基、ｐ－ヒドロキシフェニル基などの置換基を有するC_{6-15}アリール基等）などが好ましい。R^2としては、水素原子、アルキル基（C_{1-6}アルキル基等）、アルケニル基（C_{2-6}アルケニル基等）、シクロアルキル基（３～１５員のシクロアルキル基等）、シクロアルケニル基（３～１５員のシクロアルケニル基等）、アリール基（C_{6-15}アリール基等）、置換基を有するアリール基（ｐ－メチルフェニル基、ｐ－ヒドロキシフェニル基などの置換基を有するC_{6-15}アリール基等）などが好ましい。

[0115] 一般式（６）で表される化合物において、金属の価数ｎは、０価、１価、２価、３価等のいずれであってもよいが、通常２価または３価である。金属が２価又は３価の場合には、β－ジケトンは、対応するアニオンであるβ－ジケトナートとして配位する。金属の価数をｎとした場合、通常、配位数ｍは同一である。ただし、金属に溶媒等を軸配位させても良く、その場合、金

属の価数ｎと配位数ｍが異なっても良い。

軸配位しても良い溶媒として、ピリジン、アセトニトリル、アルコール等が例示されるが、軸配位するものであればどの様なものでも良い。

[0116] β－ジケトン鉄錯体は、市販のものをそのまま、または精製して使用してもよいし、調製して使用してもよい。また、反応系中で発生させて使用することもできる。反応系中で発生させる場合には、例えば、鉄の塩化物、水酸化物とアセチルアセトン等のβ－ジケトンを添加すればよい。この際、必要に応じてアンモニア、アミン類、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩、カルボン酸塩などの塩基を添加することができる。

[0117] 本発明では、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種は、前駆体中に含まれる含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩又は有機金属錯体の合計（但し、合計には水和水の質量を含める）に対して０．1質量％を超えて含まれることが好ましく、０．５～８５質量％含まれることがより好ましく、１～７０質量％含まれることがさらに好ましい。無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種を上記範囲内含有させることにより、窒素原子との相互作用によって、より高い酸素還元活性を有するカーボンアロイが生成し得る。

[0118] 酸素還元活性（ＯＲＲ活性）は、実施例にて詳述する方法により電位を求め、これをＯＲＲ活性値として測定することができる。高出力を得るために、酸素還元する際の電位の値が高いことが好ましく、具体的には、０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の電極塗布量における電流密度値－２ｍＡ／ｃｍ^{2}における電位が、０．６７Ｖ以上が好ましく、０．７０Ｖ以上がより好ましく、０．７３Ｖ以上がさらに好ましい。塗布量と電流密度は直線的に増加するが、塗布量が増すとカーボンアロイ粒子間の抵抗の増加、酸素および水の拡散抵抗の増加等により電流密度が想定した直線から低くなる。オームの法則により、塗布量と電位の関係においても、同様に、塗布量と電位は直線的からずれて低くなる。０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}における電位の値は、０．０５ｍｇ／ｃｍ^{2}における触媒活性を示す電位とカーボンアロイの導電性を加味した値であり、この電

位の範囲にすることにより導電性に優れているため特に好ましい。

[0119] 含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物を含む有機材料を焼成することにより、複素芳香環化合物が分解し、生成した分解生成物が気相中で含窒素カーボンアロイ触媒が形成される。その際に、気相中に金属が近傍に存在すると、分解生成物は金属と相互作用（錯体を形成）し、含窒素カーボンアロイ触媒の性能がさらに向上する。また、窒素原子（Ｎ）を構成元素として含む含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物に添加されている特定の遷移金属化合物の触媒作用等により、窒素原子（Ｎ）が炭素触媒表面に高濃度に固定化された含窒素カーボンアロイを形成し、この窒素原子（Ｎ）と相互作用した遷移金属化合物を含んだ炭素微粒子が形成されることが好ましい。なお、後述する酸処理によって一部の窒素原子（Ｎ）と相互作用した遷移金属化合物は脱落してもよい。

[0120] （導電助剤）

本発明では、前駆体に導電助剤を添加して焼成しても良いし、カーボンアロイに添加してもよい。導電助剤が均一に分散されるため好ましくは導電助剤を添加して焼成する方が好ましい。

[0121] 導電助剤としては、特に限定はされないが、例えば、ノーリット（ＮＯＲＩＴ社製）、ケッチェンブラック（Ｌｉｏｎ社製）、バルカン（Ｃａｂｏｔ社製）、ブラックパール（Ｃａｂｏｔ社製）、アセチレンブラック（Ｃｈｅｖｒｏｎ社製）（いずれも商品名）等のカーボンブラック、黒鉛をはじめ、Ｃ６０やＣ７０等のフラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボン繊維等の炭素材料が挙げられる。

[0122] 導電助剤の添加率は、前駆体の全体質量に対して、０．０１～５０質量％であることが好ましく、０．１～２０質量％であることがより好ましく、１～１０質量％であることがさらに好ましい。導電助剤を多く添加しすぎると、系中で無機金属塩から生成する金属の凝集・成長が不均一になり目的とする多孔性含窒素炭素を得ることができないため、不適である。

[0123] ＜含窒素カーボンアロイの製造方法＞

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法において、前駆体を焼成する工程は、

（１）含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種を混合して前駆体を調製する工程と、

（２）前駆体を不活性雰囲気下で室温から炭素化温度まで毎分１～２０００℃で昇温する昇温工程と、

（３）４００～２０００℃で、０．１～１００時間保持する炭素化工程と、

（４）炭素化温度から室温まで冷却する冷却工程を含んでいることが好ましい。

また、前駆体を焼成する工程では、

（５）炭素化処理後に、カーボンアロイを室温まで冷却した後、粉砕処理を行ってもよい。

さらに、本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法は焼成工程の後に、

（６）焼成された含窒素カーボンアロイを酸で洗浄する工程を含むことが好ましく、

（７）酸洗浄工程の後に、酸洗浄された含窒素カーボンアロイを再焼成する工程を含むことがより好ましい。

以下、本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法について、以上の（１）～（７）の工程を順に説明する。

[0124] （１）前駆体の調製工程

前駆体の調製工程では、上述した含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種を混合して前駆体を調製する。

[0125] 含窒素カーボンアロイの製造工程において調製された前駆体はその後焼成されるが、焼成工程の前に前駆体を粉砕する工程をさらに含むことが好まし

い。

[0126] （２）昇温工程、（３）炭素化工程および（４）冷却工程

本発明の製造方法においては、特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を炭素化温度まで昇温し、加熱処理後、室温まで冷却することが好ましい。

[0127] また、昇温工程の昇温処理や後述の再焼成工程では、多段階で昇温しても良い。

多段階の昇温処理のうち、後段の昇温処理は、前段の昇温処理の終了後に、温度保持しても、そのまま温度を上げて昇温処理を行ってもよい。また、一旦室温まで冷却した後に温度を上げ、後段の昇温処理を行ってもよい。

また、前段の昇温処理後に室温まで冷却した際には、後述の（５）粉砕処理により、処理後の試料を均一に粉砕してもよいし、さらに成形してもよい。また、後述の、（６）酸洗浄工程により、処理後の試料を酸洗浄して金属を除去してもよい。

[0128] 昇温処理においては、処理前の試料を炭化装置等に挿入した後に常温から所定温度まで昇温してもよいし、或いは、所定温度の炭化装置等へ処理前の試料を挿入することで昇温してもよい。

好ましくは、処理前の試料を常温から所定温度まで昇温するのがよい。所定温度まで昇温する場合には、昇温速度を一定にすることが好ましい。より具体的には、昇温速度は毎分１～２０００℃で昇温することが好ましく、毎分１～１０００℃で昇温することがより好ましく、毎分１～５００℃で昇温することがさらに好ましい。

[0129] （予備炭化物）

細孔を形成した予備炭化物を得るために、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩等とを含む有機材料の前段の処理は、比較的低温で行うことが好ましい。また、このような低温処理においては、一定温度を保

持してもよい。こうすることにより、熱に安定な構造だけを保持し、不安定な不純物成分、溶媒等を除去できる。

[0130] 比較的低温で行う昇温処理は、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩等とを含む有機材料を１００℃～１５００℃まで昇温することが好ましく、１５０℃～１０５０℃まで昇温することがより好ましく、２００℃～１０００℃まで昇温することがさらに好ましい。こうすることにより、均一な予備炭化物が得られる。

[0131] 上記の昇温処理は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。不活性雰囲気とは、窒素ガスや希ガス雰囲気下などのガス雰囲気をいう。なお、酸素が含まれていたとしても、被処理物を燃焼させない程度まで酸素量を制限した雰囲気であればよい。不活性雰囲気は、閉鎖系又は新たなガスを流通させる流通系の何れであってもよく、好ましくは流通系である。流通系とする場合には、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０１～２．０リットル／分のガスを流通させることが好ましく、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０５～１．０リットル／分のガスを流通させることがより好ましく、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．１～０．５リットル／分のガスを流通させることが特に好ましい。

[0132] 昇温処理後、温度保持の時間は、０．１時間～１００時間であり、好ましくは０．２時間～１０時間であり、より好ましくは０．５時間～５時間である。１００時間を超えて炭素化処理しても処理時間に相応する効果は得られない場合がある。

[0133] 上記の昇温処理で使用する加熱装置は、特に限定されないが、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、真空ガス置換炉、回転炉（ロータリーキルン）、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、トンネル炉、流動焼成炉等を用いることが好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、回転炉（ロータリーキルン）、流動焼成炉を用いることがより好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉を用いることが特に好ましい。

[0134] （不融体）

炭素化温度までの加熱処理において、昇温処理の部分をまとめて不融化処理とする。不融体を得るためには、前段の特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体の昇温処理に引き続き、後段の昇温処理を連続して行うことが好ましい。これにより、前段の余熱を利用することができ、有機材料の分解反応と炭素化反応を連続して行うことができ、分解生成物と金属とが相互作用して、金属をより活性が高い状態で安定化することができる。なお、金属としては、鉄イオンを、２価の状態で含むものを用いることが好ましい。その結果、高い酸素還元性能を有するカーボンアロイを製造することができる。

[0135] 後段の昇温処理は、不活性雰囲気下で行うことが好ましく、不活性雰囲気は、閉鎖系又は新たなガスを流通させる流通系の何れであってもよく、好ましくは流通系である。流通系とする場合には、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０１ミリリットル～２．０リットル／分のガスを流通させることが好ましく、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０２ミリリットル～１．０リットル／分のガスを流通させることがより好ましく、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０５ミリリットル～０．５リットル／分のガスを流通させることが特に好ましい。なお、後段のガス流量は、前段でのガス流量と異なっていても良い。

[0136] 昇温処理後、温度保持の時間は、０．１時間～１００時間であり、好ましくは０．２時間～１０時間であり、より好ましくは０．５時間～５時間である。１００時間を超えて炭素化処理しても処理時間に相応する効果は得られない場合がある。

[0137] 上記の昇温処理で使用する加熱装置は、特に限定されないが、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、真空ガス置換炉、回転炉（ロータリーキルン）、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、ト

ンネル炉、流動焼成炉等を用いることが好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、回転炉（ロータリーキルン）、流動焼成炉を用いることがより好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉を用いることが特に好ましい。

[0138]（炭化物）

炭化物を得るために、前段の昇温処理後、室温まで冷却し、均一に粉砕して、酸洗浄を行い後段の昇温処理をすることが好ましい。こうすることにより、炭素化処理における処理温度を上げることができ、炭素構造の規則性がより高められたカーボンアロイを得ることが可能になる。その結果、カーボンアロイの導電性が向上し、高い酸素還元性能が得られ、また、触媒としての耐久性も向上する。

また、前段から直接高温度での炭素化処理を行うことも好ましい。こうすることにより、カーボンアロイの収率が低減する場合があるが、得られるカーボンアロイの結晶子サイズが揃い、そのため金属が均一に分布し、活性が高い状態が保持される。結果として、優れた酸素還元性能を有するカーボンアロイの製造が可能となる。なお、このような処理温度は、炭素化温度を超えないことが好ましく、このような温度範囲で炭素化処理を行うことにより、適切なカーボンアロイを得ることができる。

[0139] 特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩とを含む前駆体の炭素化処理の焼成温度は、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物が熱分解及び炭素化する温度であれば特に制限されないが、炭素化温度の上限は２０００℃である必要がある。

無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種を含む前駆体の場合、反応温度の下限は４００℃であることが好ましく、５００℃であることがより好ましく、６００℃であることがさらに好ましく、７００℃であることがよりさらに好ましい。反応温度を上記範囲内とすることによって、炭化が進んで高い触媒性能を有するカーボンアロイが得られる。また、反応温度が２０００℃以下であれば炭素骨格中に窒素が残留し、所望のＮ／Ｃ原

子比とすることでき、十分な酸素還元反応活性が得られる。

焼成温度は、６００～１５００℃であることが好ましく、７００～１２００℃であることがより好ましく、７００～１０５０℃であることが特に好ましい。この範囲内で炭素化処理を行うと、カーボンアロイの収率が低減する場合があるが、得られるカーボンアロイの結晶子サイズが揃い、そのため金属が均一に分布し、活性が高い状態が保持される。結果として、優れた酸素還元性能を有するカーボンアロイの製造が可能となる。また、上記範囲内で炭素化処理を行うことにより、生成した無機金属の作用に炭素骨格中に窒素が残留し易くなり、酸素還元反応活性を高めることができる。

[0140] 昇温処理は、不活性ガスまたは非酸化性ガス流通下で行うことが好ましく、これらの雰囲気は、閉鎖系又は新たなガスを流通させる流通系の何れであってもよく、好ましくは流通系である。流通系とする場合には、ガスの流速は、内径３６ｍｍφ当たり０．０１ミリリットル～２．０リットル／分であることが好ましく、内径３６ｍｍφ当たり０．０２ミリリットル～１．０リットル／分であることがより好ましく、内径３６ｍｍφ当たり０．０５ミリリットル～０．５リットル／分のガスを流通させることが特に好ましい。流速がこの範囲であると、好適に目的とする含窒素カーボンアロイを得ることができるので好ましい。

[0141] 炭素化処理の処理時間は、０．１～１００時間であり、好ましくは０．２～１０時間であり、より好ましくは０．５～５時間である。１００時間を超えて炭素化処理しても処理時間に相応する効果は得られない場合がある。

[0142] 上記の昇温処理で使用する加熱装置は、特に限定されないが、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、真空ガス置換炉、回転炉（ロータリーキルン）、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、トンネル炉、流動焼成炉等を用いることが好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、回転炉（ロータリーキルン）、流動焼成炉を用いることがより好ましく、管状炉（カンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉を用いることが特に好ましい。

[0143] （５）粉砕処理

また、炭素化処理後に、カーボンアロイを室温まで冷却した後、粉砕処理を行ってもよい。粉砕処理は当業者に公知のいずれの方法でも行うことができ、例えば、ボールミル（Ｂａｌｌ　Ｍｉｌｌ）、メノウ粉砕、機械粉砕等を用いて粉砕することができる。

[0144] （６）酸洗浄工程

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法は、焼成工程の後に、焼成された含窒素カーボンアロイを酸で洗浄する酸洗浄工程を含んでもよい。生成したカーボンアロイ触媒の表面上の金属を酸洗浄することにより、ＯＲＲ活性を向上させることができる。いかなる理論に拘泥するものでもないが、この酸洗浄処理により、最適な多孔性を有する多孔性含窒素カーボンアロイを得ることができるためと予想される。

酸洗浄処理においては、ｐＨ７以下の強酸又は弱酸を含む、任意の水性ブロンステッド（プロトン）酸を酸洗浄工程内で用いることができる。さらに、無機酸（鉱酸）又は有機酸を用いることができる。好適な酸の例としては、ＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＩ、H_2SO_4、H_2SO_3、HNO_3、$HClO_4$、$[HSO_4]^-$、$[HSO_3]^-$、$[H_3O]^+$、$H_2[C_2O_4]$、HCO_2H、$HClO_3$、$HBrO_3$、$HBrO_4$、HIO_3、HIO_4、FSO_3H、CF_3SO_3H、CF_3CO_2H、CH_3CO_2H、Ｂ（ＯＨ）$_3$、など（これらの任意の組み合わせを含む）が挙げられるが、これらに限定されない。また、特表２０１０－５２４１９５号公報に記載の方法を本発明でも用いることができる。

[0145] （７）再焼成工程

本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法は、焼成工程の後に、焼成された含窒素カーボンアロイを粉砕する工程と再焼成する工程をさらに含むことが好ましい。より好ましくは酸洗浄工程の後に、酸洗浄された含窒素カーボンアロイを再焼成する工程を含む。このような再焼成工程により、含窒素カーボンアロイを電極に塗布したときの塗布量の増加に伴って電位を向上させることができ、ＯＲＲ活性を向上させることができる。

[0146] 再焼成工程は炭素の黒鉛化を促進する目的で、焼成工程以上の高温で行う必要があるため、再焼成工程の焼成温度は５００～２０００℃であることが好ましく、６００～１５００℃であることがより好ましく、１０００～１５００℃であることがさらに好ましい。

[0147] 焼成の際にカーボンアロイ中の窒素原子の含有割合を高く保持しながら炭素の黒鉛化を進行させる観点から、反応時に加圧状態で焼成しても良い。ガス排出口を水でトラップして背圧がかかる状態で焼成しても良い。

炭素化工程の圧力は、０．０１～５ＭＰａ、好ましくは０．０５～１ＭＰａ、より好ましくは０．０８～０．３ＭＰａ、特に好ましくは、０．０９～０．１５ＭＰａである。高圧処理はsp^3軌道によって構成されるダイヤモンド構造となるために好ましくない。

[0148] 再焼成工程の方法は、特に限定されないが、好ましくは管状炉、回転炉（ロータリーキルン）、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、真空ガス置換炉、トンネル炉、流動焼成炉等を用い、より好ましくは回転炉（ロータリーキルン）、真空ガス置換炉、真空ガス置換回転炉（ロータリーキルン）、トンネル炉、流動焼成炉を用い、特に好ましくは真空ガス置換回転炉（真空ガス置換式ロータリーキルン）を用いる。

[0149] 再焼成する工程の前には、脱気及び窒素置換する工程をさらに含むことが好ましい。このような工程を設けることで、酸素濃度を低減させることができる。脱気及び窒素置換する工程では、真空ポンプで脱気した後、窒素ガス置換することが好ましい。特に、真空ポンプで脱気した後、窒素ガス置換する操作を複数回繰り返すことが好ましい。この際、脱気用いる装置は、脱気が可能な装置であれば特に限定されないが、真空ガス置換炉、真空ガス置換回転炉（ロータリーキルン）を用いることが好ましい。真空脱気時の圧力は特に限定されないが、４×１０^{4}Ｐａ以下が好ましく、４×１０^{3}Ｐａ以下がより好ましく、２×１０^{2}Ｐａ以下が特に好ましい。

[0150] カーボンアロイの再焼成時、カーボンアロイの性能を均一化させる目的でカーボンアロイを流動させることが好ましい。この際用いられる装置は、カ

ーボンアロイを流動させることが可能な装置あれば特に限定されないが、回転炉（ロータリーキルン）、真空ガス置換回転炉（ロータリーキルン）、流動焼成炉を用いることが好ましい。

回転炉（ロータリーキルン）、真空ガス置換回転炉（ロータリーキルン）を用いる場合、焼成時、試料管を回転させるが、回転速度、速度変化等に限定されない。回転速度は好ましくは１０ｒｐｍ以下、より好ましくは５ｒｐｍ以下である。

[0151] 本発明の含窒素カーボンアロイの製造方法は、賦活剤の存在下で炭素化処理を行うことが好ましい（賦活工程）。賦活剤の存在下、高温で炭素化処理することにより、カーボンアロイの細孔が発達して表面積が増大し、カーボンアロイの表面における金属の露出度が向上することにより、触媒としての性能が向上する。なお、炭化物の表面積は、N_2吸着量により測定することができる。

[0152] 使用できる賦活剤としては、特に制限されないが、例えば、二酸化炭素、アンモニアガス、水蒸気、空気、酸素ガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス、アルカリ金属水酸化物、塩化亜鉛、及びリン酸からなる群より選択される少なくとも１種を用いることができ、さらに好ましくは、二酸化炭素、アンモニアガス、水蒸気、空気、酸素ガスからなる群より選択される少なくとも１種を用いることができる。

気体賦活剤は、不活性ガスで希釈することが好ましく、希釈する不活性ガスとしては、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。

気体賦活剤は、炭素化処理の雰囲気中に２～８０モル％、好ましくは１０～６０モル％含有させればよい。２モル％以上であれば十分な賦活効果が得られる一方で、８０モル％を超える場合には賦活効果が顕著になり炭化物の収率が著しく低減し、効率よく炭化物を製造することができなくなるおそれがある。また、アルカリ金属水酸化物等の固体賦活剤は、固体の状態で被炭化物と混合してもよく、或いは、水等の溶媒で溶解又は希釈した後、被炭化

物を含浸するか、或いはスラリー状にして被炭化物に練り込んでもよい。液体賦活剤は、水等で希釈した後、被炭化物を含浸するか或いは被炭化物に練り込めばよい。

熱処理の際、気相の圧力は、常圧、加圧、減圧のいずれであってもよいが、高温下で加圧していることが好ましい。

ガスは静止していても流通していてもよいが、生成した不純物を排出する観点から、流通していることが好ましい。

[0153] 炭素化後に窒素原子を導入することもできる。このとき、窒素原子を導入する方法としては、液相ドープ法、気相ドープ法、又は、気相－液相ドープ法を用いて行うことができる。例えば、カーボンアロイに窒素源であるアンモニア雰囲気下で２００～１２００℃、５～１８０分保持することにより、熱処理して、炭素触媒の表面に窒素原子を導入することができる。

[0154] （含窒素カーボンアロイ）

本発明は、上述した含窒素カーボンアロイの製造方法で製造された含窒素カーボンアロイに関する。

[0155] 上記前駆体の焼成により得られた本発明の含窒素カーボンアロイは、窒素が導入されている含窒素カーボンアロイである。本発明の含窒素カーボンアロイには、炭素がsp^2混成軌道により化学結合し、二次元に広がった六角網面構造を持つ炭素原子の集合体であるグラフェンが存在することが好ましい。

[0156] さらに、本発明の含窒素カーボンアロイにおいて、炭素触媒中の表面窒素原子の含有量は表面の炭素に対して原子比（Ｎ／Ｃ）で０．０２～０．３であることがより好ましい。窒素原子と炭素原子との原子比（Ｎ／Ｃ）が０．０２未満の場合には、金属と結合する有効な窒素原子の数が減少し、十分な酸素還元触媒特性が得られなくなる。また、窒素原子と炭素原子との原子比（Ｎ／Ｃ）が０．３を超える場合には、カーボンアロイの炭素骨格の強度が低下し、また電気伝導性が低下する。

[0157] また、カーボンアロイの骨格は、少なくとも炭素原子及び窒素原子により

形成されていればよく、その他の原子として水素原子や酸素原子等を含んでいてもよい。その場合、その他の原子と炭素原子及び窒素原子との原子比（（その他の原子）／（Ｃ＋Ｎ））は０．３以下であることが好ましい。

[0158] 比表面積分析は、カーボンアロイを所定の容器に入れて液体窒素温度（－１９６℃）に冷却し、容器内に窒素ガスを導入して吸着させ、その吸着等温線から単分子吸着量と吸着パラメーターを算出し、窒素の分子占有断面積（０．１６２ｃｍ^2）から試料の比表面積を算出して求めるＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）法により求めることができる。

[0159] カーボンアロイの細孔形状は特に制限されず、例えば、表面のみに細孔が形成されていても、表面のみならず内部にも細孔が形成されていてもよい。内部にも細孔が形成されている場合には、例えば、トンネル状に貫通したものであってもよく、また、球状又は六角柱状等の多角形状の空洞が互いに連結したような形状を有していてもよい。

[0160] カーボンアロイの比表面積は、９０ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、３５０ｍ^2／ｇ以上であることがより好ましく、５６０ｍ^2／ｇ以上であることが特に好ましい。ただし、触媒活性部位（少なくともＣとＮと金属イオンを構成要件とする金属配位物、あるいは配置空間（場））が高密度に生成・形成した場合は上記範囲外でもよい。

細孔奥まで酸素が十分に行き届き、十分な酸素還元触媒特性が得られる観点からは、カーボンアロイの比表面積は、３０００ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、２０００ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましく、１５００ｍ^2／ｇ以下であることが特に好ましい。

[0161] 本発明の含窒素カーボンアロイの形状は、酸素還元反応活性を有する限り特に限定はされない。例えば、シート状、繊維状、板状、柱状、ブロック状、粒子状、球状以外の多くの楕円、扁平、角型など、大きく歪んだ構造等が挙げられる。分散がし易いという観点から、好ましくはブロック状、粒子状であるが、後述のスラリーを塗布して乾燥させる場合、チキソ性を付与する観点から好ましくは繊維状、板状、柱状である。

[0162] さらに、本発明の含窒素カーボンアロイを溶媒に分散させることにより、カーボンアロイを含有するスラリーを作製することができる。これにより、例えば、燃料電池の電極触媒や、蓄電装置の電極材の作製を容易する際に、カーボンアロイが溶媒に分散されたスラリーを支持材料に塗布して焼成、乾燥させて、任意の形状に加工した炭素触媒を形成することができる。このようにカーボンアロイをスラリーとすることにより、炭素触媒の加工性が向上し、容易に電極触媒や電極材として用いることができる。

本発明の燃料電池用カーボンアロイ触媒は、含窒素カーボンアロイの乾燥後の塗布量が０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、０．０２～１００ｍｇ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、０．０５～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であることが特に好ましい。

溶媒としては、燃料電池の電極触媒や、蓄電装置の電極材を作製する際に用いられる溶媒を適宜選択して使用することができる。例えば蓄電装置の電極材を作製する際に用いられる溶媒としては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）等一般的な極性溶媒を単独又は複数混合して使用することができる。また、燃料電池の電極触媒を作製する際に用いられる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン等を挙げることができる。

[0163]（含窒素カーボンアロイの用途）

本発明の含窒素カーボンアロイの用途は、構造材料、電極材料、ろ過材料、触媒材料など特に限定されないが、キャパシタやリチウム二次電池などの蓄電装置の電極材料として用いることが好ましく、高い酸素還元反応活性を有する燃料電池や亜鉛空気電池、リチウム空気電池などの炭素触媒として用いることがより好ましい。また、固体高分子電解質膜と、固体高分子電解質

膜に接して設けられた触媒層とを備えた電極膜接合体において、上記触媒を触媒層に含むことができる。さらに、上記電極膜接合体は、燃料電池に備えることができる。

[0164] （燃料電池）

図１に本発明の含窒素カーボンアロイから成る炭素触媒を用いた燃料電池１０の概略構成図を示す。炭素触媒はアノード電極及びカソード電極に適用されている。

燃料電池１０は、固体高分子電解質１４を挟むように、対向配置されたセパレータ１２、アノード電極触媒（燃料極）１３、カソード電極触媒（酸化剤極）１５及びセパレータ１６とから構成される。固体高分子電解質１４としては、パーフルオロスルホン酸樹脂膜を代表とするフッ素系陽イオン交換樹脂膜が用いられる。また、炭素触媒をアノード電極触媒１３及びカソード電極触媒１５として、固体高分子電解質１４の双方に接触させることにより、アノード電極触媒１３及びカソード電極触媒１５に炭素触媒を備えた燃料電池１０が構成される。上述の炭素触媒を固体高分子電解質の双方の面に形成し、アノード電極触媒１３及びカソード電極触媒１５を電極反応層側で固体高分子電解質１４の両主面にホットプレスにより密着することにより、ＭＥＡ（Ｍｅｍｂｒａｎｅ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ａｓｓｅｍｂｌｙ）として一体化させる。

[0165] 従来の燃料電池では、集電体としての機能も有する多孔質のシート（例えば、カーボンペーパー）からなるガス拡散層を、セパレータとアノード及カソード電極触媒との間に介在させていた。これに対して図１の燃料電池１０では、比表面積が大きく、さらに、気体の拡散性が高い炭素触媒がアノード及びカソード電極触媒として用いることができる。上述の炭素触媒を電極として使用することにより、ガス拡散層が無い場合にも炭素触媒にガス拡散層の作用を持たせ、アノード及びカソード電極触媒１３，１５とガス拡散層とを一体化した燃料電池を構成することができるため、ガス拡散層を省略することによる燃料電池の小型化や、コストの削減が可能となる。

[0166] 上記セパレータ１２，１６は、アノード及びカソード電極触媒層１３，１５を支持すると共に燃料ガスH_2や酸化剤ガスO_2等の反応ガスの供給・排出を行う。そして、アノード及びカソード電極触媒１３，１５にそれぞれ反応ガスが供給されると、両電極に備えられた炭素触媒と固体高分子電解質１４との境界において、気相（反応ガス）、液相（固体高分子電解質膜）、固相（両電極が持つ触媒）の三相界面が形成される。そして、電気化学反応を生じさせることで直流電力が発生する。

上記電気化学反応において、

カソード側：$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

アノード側：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

の反応が起こり、アノード側で生成されたH^+イオンは固体高分子電解質１４中をカソード側に向かって移動し、e^-（電子）は外部の負荷を通ってカソード側に移動する。一方、カソード側では酸化剤ガス中に含まれる酸素と、アノード側から移動してきたH^+イオン及びe^-とが反応して水が生成される。この結果、上述の燃料電池は、水素と酸素とから直流電力を発生し、水を生成することになる。

[0167]（蓄電装置）

次に、本発明の含窒素カーボンアロイから成る炭素触媒を電極材に適用した蓄電装置について説明する。図２に含窒素カーボンアロイから成る炭素触媒を用いた、蓄電容量に優れた電気二重層キャパシタ２０の概略構成図を示す。

図２に示した電気二重層キャパシタ２０は、セパレータ２３を介して、分極性電極である第１の電極２１及び第２の電極２２が対向し、外装蓋２４ａと外装ケース２４ｂの中に収容されている。また、第１の電極２１及び第２の電極２２は、それぞれ集電体２５を介して、外装蓋２４ａと外装ケース２４ｂに接続されている。また、セパレータ２３には、電解液が含浸されている。そして、ガスケット２６を介して電気的に絶縁させた状態で、外装蓋２４ａと外装ケース２４ｂとをかしめて密封させて電気二重層キャパシタ２０

が構成されている。

[0168] 図２の電気二重層キャパシタ２０において、上述の含窒素カーボンアロイから成る炭素触媒を第１の電極２１及び第２の電極２２に適用することができる。そして、電極材に炭素触媒が適用された電気二重層キャパシタを構成することができる。上述の炭素触媒は、ナノシェル炭素が集合した繊維状の構造を有し、さらに、繊維径がナノメートル単位であるため比表面積が大きく、キャパシタにおいて電荷が蓄積する電極界面が大きい。さらに、上述の炭素触媒は、電解液に対して電気化学的に不活性であり、適度な電気導電性を有する。このため、キャパシタの電極として適用することにより、電極の単位体積あたりの静電容量を向上させることができる。

[0169] また、上述のキャパシタと同様に、例えば、リチウムイオン二次電池の負極材等のように、炭素材料から構成される電極材として上述の炭素触媒を適用することができる。そして、炭素触媒の比表面積が大きいことにより、蓄電容量の大きな二次電池を構成することができる。

[0170] （環境触媒）

次に、本発明の含窒素カーボンアロイを、白金等の貴金属を含む環境触媒の代替品として使用する例について説明する。

汚染空気に含まれる汚染物質を（主にガス状物質）等を分解処理により除去するための排ガス浄化用触媒として、白金等の貴金属系の材料が単独又は複合化物されて構成された触媒材料による環境触媒が用いられている。これらの白金等の貴金属を含む排ガス浄化用触媒の代替品として、上述の炭素触媒を使用することができる。上述の炭素触媒は、酸素還元反応触媒作用が付与されているため、汚染物質等の被処理物質の分解機能を有する。このため、上述の炭素触媒を用いて環境触媒を構成することにより、白金等の高価な貴金属類を使用する必要がないため、低コストの環境触媒を提供することができる。また、比表面積が大きいことにより、単位体積あたりの被処理物質を分解する処理面積を大きくすることができ、単位体積あたりの分解機能が優れた環境触媒を構成できる。

なお、上述の炭素触媒を担体として、従来の環境触媒に使用されている白金等の貴金属系の材料が単独又は複合化物を担持させることにより、より分解機能等の触媒作用に優れた環境触媒を構成することができる。なお、上述の炭素触媒を備える環境触媒は、上述の排ガス浄化用触媒だけでなく、水処理用の浄化触媒として用いることもできる。

[0171] また、本発明の含窒素カーボンアロイは、広く化学反応用の触媒として使用することができ、中でも白金触媒の代替品として使用することができる。つまり、白金等の貴金属を含む化学工業用の一般的なプロセス触媒の代替品として、上述の炭素触媒を使用することができる。このため、上述の炭素触媒によれば、白金等の高価な貴金属類を使用することなく、低コストの化学反応プロセス触媒を提供することができる。さらに、上述の炭素触媒は、比表面積が大きいことにより、単位体積あたりの化学反応効率に優れた化学反応プロセス触媒を構成することができる。

このような化学反応用の炭素触媒は、例えば、水素化反応用触媒、脱水素反応用触媒、酸化反応用触媒、重合反応用触媒、改質反応用触媒、水蒸気改質用触媒等に適用することができる。さらに具体的には、「触媒調製（講談社）白崎高保、藤堂尚之共著、１９７５年」等の触媒に関する文献を参照し、各々の化学反応に炭素触媒を適用することが可能である。

実施例

[0172] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0173] （実施例１）

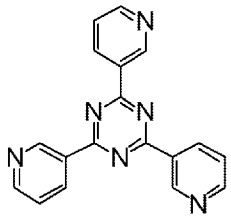
＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１Ｅ）＞

[0174] （（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚの調製）

Ｎｅｗ Ｊ．Ｃｈｅｍ．，２００６，３０，１２７６－１２８１．を参考

に、（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚを調製した。３－シアノピリジン１０ｇ，１８－クラウン－６　１０ｇ、ＫＯＨ　２２５ｍｇ，デカリン１０ｍＬを混合し、２００℃で５時間撹拌した。室温まで空冷後、反応物を濾過し、ピリジンで煮沸洗浄した。得られた固体を１Ｎ塩酸に溶解し、アンモニア水によって固体を析出させ、濾過後、水で洗浄乾燥させ、（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚを収量４．１ｇで得た。

[0175] [化37]



[0176] 分子式：$C_{18}H_{12}N_6$、分子量：３１２．３３

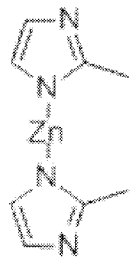
元素分析（計算値）：Ｃ，　６９．２２，　Ｈ，　３．８７，　Ｎ，　２６．９１

[0177] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）［Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$］３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１Ａ）を得た。

[0178]

[化38]

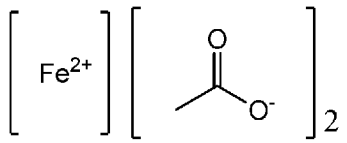


ＺＩＦ－８

[0179] 分子式：$C_8H_{10}N_4Zn_1$、分子量：２２７．５７

元素分析（計算値）：Ｃ，４２．２２；Ｈ，４．４３；Ｎ，２４．６２；Ｚｎ，２８．７３

[0180] [化39]



[0181] 分子式：$C_4H_6Fe_1O_4$、分子量：１７３．９３

元素分析（計算値）：Ｃ，２７．６２；Ｈ，３．４８；Ｆｅ，３２．１１；Ｏ，３６．７９

[0182] （焼成・粉砕・酸洗浄処理）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１Ａ）０．７９９４ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から１０５０℃まで毎分５００℃昇温、１０５０℃で１時間保持した。その後、５分間で９５０℃まで降温し、NH_3ガスに切替え、９５０℃で１５分間焼成した。

その後、３０分間で室温まで冷却し、炭素前駆体（１Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（１Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さ

らに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（１Ｅ）を０．２０４８ｇ得た。

[0183] ＜含窒素カーボンアロイの評価方法＞

１．ＢＥＴ法による比表面積測定

酸洗浄前の含窒素カーボンアロイ試料、および酸洗浄後に単離した含窒素カーボンアロイ試料について、試料前処理装置（日本ベル社製、ＢＥＬＰＲＥＰ－ｆｌｏｗ（商品名））を用いて、含窒素カーボンアロイ試料を２００℃、３時間、真空下で乾燥した。

自動比表面積／細孔分布測定装置（日本ベル社製、ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉｉ（商品名））を用いて、含窒素カーボンアロイの比表面積を簡易測定条件で測定した。

比表面積は、装置備え付けの解析プログラムを用いて、ＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）法により求めた。その結果を、下記表１に記載した。

[0184] ２．カーボンアロイ塗付電極の酸素還元反応（ＯＲＲ）活性

（カーボンアロイ塗付電極の作製）

得られた実施例１の含窒素カーボンアロイ材料２５ｍｇに、バインダーとしてナフィオン溶液（５％アルコール水溶液）２２０ｍｇと溶媒としての水２．４ｍＬ、１－プロパノール（ＩＰＡ）１．６ｍＬを加え、７ｍｍφのアタッチメントを接続した超音波ホモジナイザー（日精社製、ＵＳ－１５０Ｔ（商品名））で３０分間分散させた。回転リングディスク電極（北斗電工社製ＨＲ２－ＲＤ１－Ｐｔ８／ＧＣ５（商品名））を用い、含窒素カーボンアロイ分散液を含窒素カーボンアロイが０．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるようにカーボン電極上に塗布し、室温で乾燥させて、カーボンアロイ塗付電極を得た。

[0185] （カーボンアロイ塗付電極の酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

Ａｕｔｏｍａｔｉｃ Ｐｏｌａｒｉｚａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍ（北斗電工（株）社製、ＨＺ－３０００（商品名））に回転電極装置（北斗電工（株）社製、ＨＲ－２０１（商品名））を接続し、作用極は上述した方法で得ら

れたカーボンアロイ塗付電極、対極と参照極はそれぞれ白金電極と飽和カロメル電極（ＳＣＥ）を用いて以下の手順により測定した。

Ａ．カーボンアロイ材料塗付電極のクリーニングのため、２０℃、アルゴンを３０分以上バブリングした０．１Ｍ硫酸水溶液中で掃引電位０．９４６～－０．２０４Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）、掃引速度５０ｍＶ／ｓ、１０サイクルのサイクリックボルタンメトリーを測定した。

Ｂ．ブランク測定のため、２０℃、アルゴンを３０分以上バブリングした０．１Ｍ硫酸水溶液中で掃引電位０．７４６～－０．２０４Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）、掃引速度５ｍＶ／ｓ、電極回転速度１５００ｒｐｍでリニアースイープボルタンメトリーを測定した。

Ｃ．酸素還元活性測定のため、酸素を３０分以上バブリングした０．５Ｍ硫酸水溶液中で掃引電位０．７４６～－０．２０４Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）、掃引速度５ｍＶ／ｓ、電極回転数１５００ｒｐｍでリニアースイープボルタンメトリーを測定した。

Ｄ．Ｃの測定データからＢの測定データを減算し、真の酸素還元活性として採用した。得られたボルタモグラム（電圧－電流密度曲線）から、電流密度－２．００ｍＡ／ｃｍ^{2}の時の電圧（Ｖ　ｖｓ．ＲＨＥ）を求め、これをＯＲＲ活性値とした。

得られた結果を下記表１に記載した。

[0186] （実施例２）

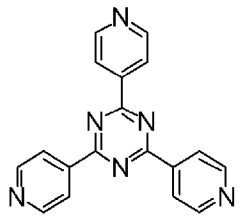
＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（２Ｅ）＞

[0187] （（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚの調製）

Ｎｅｗ　Ｊ．Ｃｈｅｍ．，２００６，３０，１２７６－１２８１．を参考に、（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚを調製した。３－シアノピリジン１０ｇ，１８－クラウン－６　１０ｇ、ＫＯＨ　２２５ｍｇ，デカリン１０ｍＬを混合し、２００℃で５時間撹拌した。室温まで空冷後、反応物を濾過し、ピリジンで煮沸洗浄した。得られた固体を１Ｎ塩酸に溶解し、アンモニア水によって固

体を析出させ、濾過後、水で洗浄乾燥させ、（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚを収量４．１ｇで得た。

[0188] [化40]



[0189] 分子式：$C_{18}H_{12}N_6$、分子量：３１２．３３

元素分析（計算値）：Ｃ，　６９．２２，　Ｈ，　３．８７，　Ｎ，　２６．９１

[0190] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（２Ａ）を得た。

[0191] （焼成・粉砕・酸洗浄処理）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（２Ａ）０．７７２８ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から１０５０℃まで毎分５００℃昇温、１０５０℃で１時間保持した。その後、５分間で９５０℃まで降温し、NH_3ガスに切替え、９５０℃で１５分間焼成した。

その後、３０分間で室温まで冷却し、炭素前駆体（２Ｂ）を得た。得られた

炭素前駆体（２Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（２Ｅ）を０．１８４９ｇ得た。

[0192] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（２Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0193] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例２の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0194] （実施例３）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（３Ｅ）＞

[0195] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、酢酸鉄（ＩＩ）添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（３Ａ）を得た。

[0196] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（３Ａ）０．８３０５ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（３Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（３Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（３Ｃ）０．２７８５ｇを得た。

[0197] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（３Ｃ）０．１６４７ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（３Ｄ）を得た。炭素材料（３Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（３Ｅ）０．１１５６ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（３Ｅ）を実施例３の含窒素カーボンアロイとした。

[0198] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（３Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0199] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例３の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0200] （実施例４）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（４Ｅ）＞

[0201] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、酢酸鉄（ＩＩ）添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（４Ａ）を得た。

[0202] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（４Ａ）０．７７９８ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（４Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（４Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（４Ｃ）を０．２６９２ｇ得た。

[0203] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（４Ｃ）０．１５５９ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した

。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（４Ｄ）を得た。　炭素材料（４Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（４Ｅ）０．０９７９ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（４Ｅ）を実施例４の含窒素カーボンアロイとした。

[0204] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（４Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0205] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例４の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

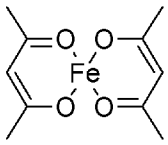
[0206] （実施例５）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（５Ｅ）＞

[0207] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$４７ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９５％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（５Ａ）を得た。

[0208] [化41]



FeAA2

[0209] 分子式：$C_{10}H_{14}Fe_1O_4$、分子量：２５４．０６１

元素分析（計算値）：Ｃ，４７．２７；Ｈ，５．５５；Ｆｅ，２１．９８；Ｏ，２５．１９

[0210] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（５Ａ）０．８５３２ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（５Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（５Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（５Ｃ）０．３１８６ｇを得た。

[0211] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（５Ｃ）０．２０５２ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換／回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×10^1Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（５Ｄ）を

得た。炭素材料（５Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（５Ｅ）０．１３６４ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（５Ｅ）を実施例５の含窒素カーボンアロイとした。

[0212]（ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（５Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0213]（カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例５の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0214]（実施例６）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（６Ｅ）＞

[0215]（ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$４７ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９５％（残存金属量基準））をメノウ乳鉢に添加後、粉砕・混合し、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（６Ａ）を得た。

[0216]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（６Ａ）０．９９７４ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（６Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（６Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（６Ｃ）０．３５５８ｇを得た。

[0217]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｃ　真空ガス置換炉）

上述の炭素前駆体（６Ｃ）０．２３５０ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を３．０×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（６Ｄ）を得た。

炭素材料（６Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（６Ｅ）０．１６６８ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（６Ｅ）を実施例６の含窒素カーボンアロイとした。

[0218]（ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（６Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0219]（カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例６の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0220]（実施例７）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（７Ｅ）＞

[0221] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　１．００ｇ、ＺＩＦ８　９．００ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$０．４７ｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９５％（残存金属量基準））を、ワーリング社製Ｘ－ＴＲＥＭＥ　ＭＸ１２００ＸＴＭ容器に添加し、グローボックス内で窒素置換の後、１００００ｒｐｍ、４０秒間混合し、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（７Ａ）を得た。

[0222] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（７Ａ）２．０２２３ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（７Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（７Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（７Ｃ）０．７４３７ｇを得た。

[0223] （焼成・粉砕・水洗浄処理　２回目　焼成方法Ｃ　真空ガス置換炉）

上述の炭素前駆体（７Ｃ）０．６２３４ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を３．０×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、

炭素材料（７Ｄ）を得た。

炭素材料（７Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（７Ｅ）０．４６９３ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（７Ｅ）を実施例７の含窒素カーボンアロイとした。

[0224] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

未酸洗浄の炭素材料（７Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0225] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例７の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0226] （実施例８）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（８Ｅ）＞

[0227] （酸洗浄処理）

上述の炭素材料（７Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（８Ｅ）０．４６６７ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（８Ｅ）を実施例８の含窒素カーボンアロイとした。

[0228] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（８Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0229] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例８の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と

同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0230]（実施例９）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（９Ｅ）＞

[0231]（ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　１．００ｇ、ＺＩＦ８　９．００ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$０．４７ｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９５％（残存金属量基準））を、ワーリング社製Ｘ－ＴＲＥＭＥ　ＭＸ１２００ＸＴＭ容器に添加し、グローボックス内で窒素置換の後、１００００ｒｐｍ、４０秒間混合し、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（９Ａ）を得た。

[0232]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（９Ａ）１．０３８２ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から７００℃まで毎分５℃昇温、７００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（９Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（９Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（９Ｃ）０．４５１７ｇを得た。

[0233]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｃ　真空ガス置換炉）

上述の炭素前駆体（９Ｃ）０．１５８５ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空

ポンプで管内を３．０×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（９Ｄ）を得た。

炭素材料（９Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（９Ｅ）０．０７４５ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（９Ｅ）を実施例９の含窒素カーボンアロイとした。

[0234] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済みの炭素材料（９Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0235] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例９の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0236] （実施例１０）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_{2}$添加（４－Ｐｙ）$_{3}$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１０Ｅ）＞

[0237] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（９Ｃ）０．１８２５ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換／回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（１０Ｄ）

を得た。

炭素材料（１０Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（１０Ｅ）０．０７５４ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１０Ｅ）を実施例１０の含窒素カーボンアロイとした。

[0238] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済みの炭素材料（１０Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0239] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例１０の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0240] （実施例１１）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１１Ｅ）＞

[0241] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　１．００ｇ、ＺＩＦ８　９．００ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$０．４７ｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９５％（残存金属量基準））を、ワーリング社製Ｘ－ＴＲＥＭＥ　ＭＸ１２００ＸＴＭ容器に添加し、グローボックス内で窒素置換の後、１００００ｒｐｍ、４０秒間混合し、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１１Ａ）を得た。

[0242] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ａｃａｃ）$_2$添加（３－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１１Ａ）０．７６５０ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ

、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（１１Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（１１Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（１１Ｃ）を０．３１１７ｇ得た。

[0243] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（１１Ｃ）０．１９１６ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換／回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（１１Ｄ）を得た。

炭素材料（１１Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（１１Ｅ）０．１２５１ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１１Ｅ）を実施例１１の含窒素カーボンアロイとした。

[0244] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済みの炭素材料（１１Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0245] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例１１の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１

と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0246] （実施例１２）

＜ＺＩＦ８、ＦｅＣｌ$_2$・４Ｈ$_2$Ｏ添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１２Ｅ）＞

[0247] （ＺＩＦ８、ＦｅＣｌ$_2$・４Ｈ$_2$Ｏ添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　１．００ｇ、ＺＩＦ８　９．００ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、ＦｅＣｌ$_2$・４Ｈ$_2$Ｏ　０．３７ｇ（和光純薬工業社製、９９．９％）を、ワーリング社製Ｘ－ＴＲＥＭＥ　ＭＸ１２００ＸＴＭ容器に添加し、グローボックス内で窒素置換の後、１００００ｒｐｍ、４０秒間混合し、ＺＩＦ８、ＦｅＣｌ$_2$・４Ｈ$_2$Ｏ添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１２Ａ）を得た。

[0248] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、ＦｅＣｌ$_2$・４Ｈ$_2$Ｏ添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１２Ａ）０．８３４１ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から７００℃まで毎分５℃昇温、７００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（１２Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（１２Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（１２Ｃ）を０．２６５１ｇ得た。

[0249] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（１２Ｃ）０．１５８５ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換／回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次

に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（１２Ｄ）を得た。

炭素材料（１２Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（１２Ｅ）０．１０１１ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１２Ｅ）を実施例１２の含窒素カーボンアロイとした。

[0250] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済みの炭素材料（１２Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0251] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例１２の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0252] （実施例１３）

＜$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１３Ｅ）＞

[0253] （$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$の調製）

Ｎａｔｕｒｅ Ｃｈｅｍ．，２０１０，Ｐｕｂｌｉｓｈｅｄ Ｏｎｌｉｎｅ：２５ Ｊｕｌｙ ２０１０｜ＤＯＩ：１０．１０３８/ＮＣＨＥＭ．７４２を参考に、$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$を調製した。４－ピリジルトリアジン６．３ｇをｏ－ジクロロベンゼン １．０Ｌに溶解し、Ｃｏ（ＳＣＮ）$_2$） ７．０ｇのメタノール５００ｍＬ溶液を上方から２層になるように滴下した。３日で結晶が生成し、ろ過単離し、ＸＲＤでＭＯＦであること

を確認し目的の$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$を得た。

[0254] $(((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　１．００ｇ、上述の$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$　９．００ｇ、酢酸鉄（ＩＩ）０．４７ｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））を、ワーリング社製Ｘ－ＴＲＥＭＥ　ＭＸ１２００ＸＴＭ容器に添加し、グローボックス内で窒素置換の後、１００００ｒｐｍ、４０秒間混合し、$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１３Ａ）を得た。

[0255] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

$((4-Py)_3-TAz)_1(Co(SCN)_2)$、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（４－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（１３Ａ）０．５３４２ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（１３Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（１３Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（１３Ｃ）を０．１８７０ｇ得た。

[0256] （焼成・粉砕・水洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（１３Ｃ）０．１３４２ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換／回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×10^1Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎

分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（１３Ｄ）を得た。

炭素材料（１３Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（１３Ｅ）０．０７２９ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１３Ｅ）を実施例１３の含窒素カーボンアロイとした。

[0257] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

未酸洗浄の炭素材料（１３Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0258] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた実施例１３の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0259] （比較例１）

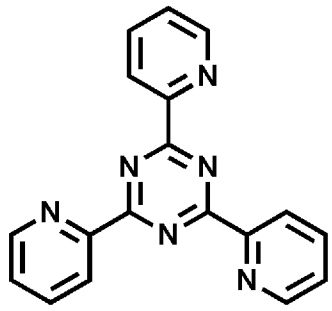
＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（Ｃ１-Ｅ）＞

[0260] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ（東京化成工業社製）、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（Ｃ１-Ａ）を得た。

[0261]

[化42]



$(2\text{-Py})_3\text{TAz}$

[0262] 分子式：$C_{18}H_{12}N_6$、分子量：３１２．３３

元素分析（計算値）：Ｃ，　６９．２２，　Ｈ，　３．８７，　Ｎ，　２６．９１

[0263]（焼成・粉砕・酸洗浄処理）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（Ｃ１-Ａ）０．８５２０ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から１０５０℃まで毎分５００℃昇温、１０５０℃で１時間保持した。その後、５分間で９５０℃まで降温し、NH_3ガスに切替え、９５０℃で１５分間焼成した。

その後、３０分間で室温まで冷却し、炭素前駆体（Ｃ１-Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（Ｃ１-Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（Ｃ１-Ｅ）を０．２２３７ｇ得た。

[0264]（ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（Ｃ１-Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0265] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた比較例１の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0266] （比較例２）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（Ｃ２-Ｅ）＞

[0267] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物の調製）

上述の（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ　０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、酢酸鉄（ＩＩ）添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（Ｃ２-Ａ）を得た。

[0268] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加（２－Ｐｙ）$_3$－ＴＡｚ混合物（Ｃ２-Ａ）０．７７２８２ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（Ｃ２-Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（Ｃ２-Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（Ｃ２-Ｃ）を０．２４８２ｇ得た。

[0269] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（Ｃ２-Ｃ）０．１４２１ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}ＰａまでＰａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（Ｃ２-Ｄ）を得た。　炭素材料（Ｃ２-Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（Ｃ２-Ｅ）０．１１８８ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（Ｃ２-Ｅ）を比較例２の含窒素カーボンアロイとした。

[0270] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（Ｃ２-Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0271] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた比較例２の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0272] （比較例３）

＜ＺＩＦ８（Ｃ３-Ｅ）＞

[0273] ＺＩＦ８（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）２．０ｇを粉砕させずに、石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、脱気窒素置換を３回した後、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から１００℃まで毎分５℃昇温、１００℃で２４時間乾燥し、その

後、１２時間かけて室温まで冷却し、比較例３のＺＩＦ８（Ｃ３-Ｅ）とした。

[0274]（ＢＥＴ法による比表面積測定）

活性化したＺＩＦ８（Ｃ３-Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0275]（比較例４）

＜ＺＩＦ８の炭素材料合成（Ｃ４-Ｅ）＞

[0276]（ＺＩＦ８粉砕品の調製）

ＺＩＦ８　１．００ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８粉砕品（Ｃ４-Ａ）を得た。

[0277]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

上述のＺＩＦ粉砕品（Ｃ４-Ａ）　３．１９１６ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。

３０℃から９００℃まで毎分５℃昇温、９００℃で１時間保持した。

その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（Ｃ４-Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（Ｃ４-Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（Ｃ４-Ｃ）を得た。

[0278]（焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（Ｃ４-Ｃ）０．２５３６ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に

、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（Ｃ４-Ｄ）を得た。　炭素材料（Ｃ４-Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（Ｃ４-Ｅ）０．１８３７ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（Ｃ４-Ｅ）を比較例４の炭素材料とした。

[0279] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（Ｃ４-Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0280] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた比較例４の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

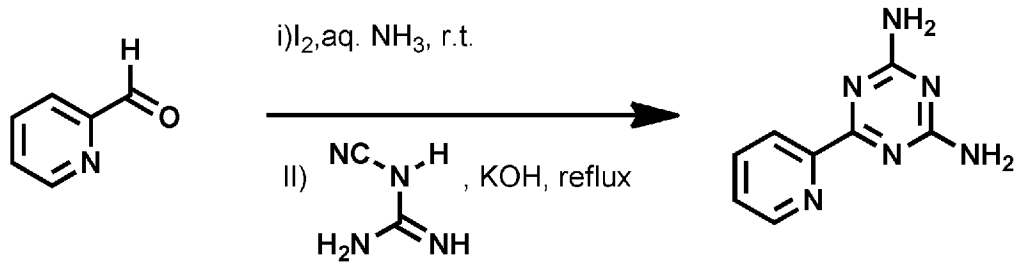
[0281] （比較例５）

＜ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_{2}$添加２－ＰｙＴＡｚ（ＮＨ$_{2}$）$_{2}$混合物の炭素材料合成（Ｃ５－Ｅ）＞

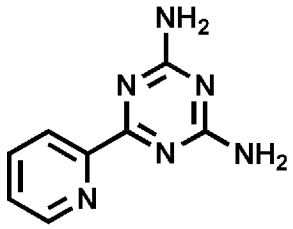
[0282] （２－ＰｙＴＡｚ（ＮＨ$_{2}$）$_{2}$の調製）

Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，２００３，６８，１１５８．を参考に、２－ＰｙＴＡｚ（ＮＨ$_{2}$）$_{2}$を調製した。２－ピリジルカルゴキシアルデヒド　１０７.1ｍｇ（東京化成工業社製），ヨウ素　５００ｍｇを、２８％アンモニア水　９ｍＬとＴＨＦ　１ｍＬの混合溶媒に添加し、室温で１時間撹拌した。これにジシアノジアミド１００ｍｇ（東京化成工業社製）とＫＯＨ　１２０ｍｇの混合物を添加して、１８時間加熱還流し、生成した沈殿をろ過、Ｅｔ２Ｏで洗浄乾燥し２－ＰｙＴＡｚ（ＮＨ$_{2}$）$_{2}$を８０ｍｇ得た。

[化43]



[0283] [化44]



[0284] 分子式：$C_8H_8N_6$、分子量：１８８．１９

元素分析（計算値）：Ｃ，　５１．０６，　Ｈ，　４．２８，　Ｎ，　４４．６６

[0285] （ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加２－ＰｙＴＡｚ（NH_2）$_2$混合物の調製）

上述の２－ＰｙＴＡｚ（NH_2）$_2$０．１０ｇ、ＺＩＦ８　０．９０ｇ（商品名　Ｂａｓｏｌｉｔｅ　Ｚ１２００、ＢＡＳＦ社製）、酢酸鉄（ＩＩ）３２ｍｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、＞９９．９９％（残存金属量基準））、ＳＵＳ３０４鋼球２０個をジルコニア製４５ｃｃ容器（フリッチュ製）に入れ、真空脱気窒素置換後、オバーポットで密閉した。遊星型ボールミル　クラッシクラインＰ－７（フリッチュ製）で、４００ｒｐｍ、３時間粉砕し、金属メッシュでＳＵＳ３０４鋼球を除き、ＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加２－ＰｙＴＡｚ（NH_2）$_2$混合物（Ｃ５－Ａ）を得た。

[0286] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　１回目）

上述のＺＩＦ８、Ｆｅ（ＯＡｃ）$_2$添加２－ＰｙＴＡｚ（NH_2）$_2$混合物（Ｃ５－Ａ）２．５３１５ｇを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。３０℃から９００℃まで毎分５℃昇

温、９００℃で１時間保持した。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素前駆体（Ｃ５−Ｂ）を得た。得られた炭素前駆体（Ｃ５−Ｂ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素前駆体（Ｃ５−Ｃ）を０．４９９４ｇ得た。

[0287] （焼成・粉砕・酸洗浄処理　２回目　焼成方法Ｂ　真空ガス置換／回転炉）

上述の炭素前駆体（Ｃ５−Ｃ）０．３０６９ｇを石英ボートに測り取り、真空ガス置換回転炉内に挿入された４．０ｃｍφ（内径３．６ｃｍφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分２００ｍＬ、１分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を１．９×１０^{1}Ｐａまで排気し、窒素置換を３度繰返した。その後、窒素を毎分２０ｍＬに下げて、３０℃から１０００℃まで毎分５℃昇温、１０００℃で１時間保持し、その際に石英管を毎分２．０ｒｐｍで回転させた。その後、３時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（Ｃ５−Ｄ）を得た。　炭素材料（Ｃ５−Ｄ）をメノウ乳鉢で粉砕し、濃塩酸洗浄・遠心ろ過・上澄み液の除去を着色がなくなるまで繰返した。水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を１１０℃で３時間真空乾燥し、室温まで放置し、そのまま一晩放置して、酸洗浄済み炭素材料（Ｃ５−Ｅ）０．２０４８ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（Ｃ５−Ｅ）を比較例５の炭素材料とした。

[0288] （ＢＥＴ法による比表面積測定）

酸洗浄済み炭素材料（Ｃ５－Ｅ）の比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表１の酸洗浄後の欄に記載した。

[0289] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（ＯＲＲ）活性測定）

得られた比較例５の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0290]

[表1]

	含窒素カーボンアロイ製造条件								含窒素カーボンアロイ特性		カーボンアロイ塗付電極特性	収率(%)
	共有結合性有機骨格材料又は金属有機骨格材料	複素芳香環化合物(塩基)	無機金属塩又は有機金属錯体(触媒)	無機金属塩又は有機金属錯体の割合(質量%対塩基+触媒)	前駆体粉砕法	焼成→再焼成温度(℃)	脱気窒素置換、焼成炉	酸洗浄	BET法による比表面積(m^2/g) 酸洗浄前	BET法による比表面積(m^2/g) 酸洗浄後に単離した含窒素カーボンアロイ	ORR電圧(V@-2mA/cm^2)	
比較例1	ZIF-8	(2-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	Ball Mill	1050→950	A	有り	–	588	0.645	26.3
比較例2	ZIF-8	(2-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	–	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	725	0.676	15.4
比較例3	ZIF-8	–	–	–	–	100	–	–	1668	–	–	–
比較例4	ZIF-8	–	–	–	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	998	0.627	22.5
比較例5	ZIF-8	(2-Py)-TAz$(NH_2)_2$	$Fe(OAc)_2$	–	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	725	0.508	13.1
実施例1	ZIF-8	(3-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	Ball Mill	1050→950	A	有り	–	567	0.759	25.6
実施例2	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	Ball Mill	1050→950	A	有り	–	621	0.767	23.9
実施例3	ZIF-8	(3-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	646	0.796	23.5
実施例4	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	648	0.798	21.7
実施例5	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	Ball Mill	900→AW→1000	B	有り	–	707	0.798	24.8
実施例6	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	メノウ粉砕	900→AW→1000	C	有り	–	718	0.789	25.3
実施例7	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	機械粉砕	900→AW→1000	C	無し	732	–	0.796	27.7
実施例8	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	機械粉砕	900→AW→1000	C	有り	–	650	0.792	23.1
実施例9	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	機械粉砕	700→AW→1000	C	有り	–	696	0.790	20.4
実施例10	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	機械粉砕	700→AW→1000	B	有り	–	966	0.799	18.0
実施例11	ZIF-8	(3-Py)$_3$-TAz	$Fe(acac)_2$	1	機械粉砕	900→AW→1000	B	有り	–	798	0.802	27.0
実施例12	ZIF-8	(4-Py)$_3$-TAz	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	1	機械粉砕	900→AW→1000	B	有り	–	690	0.806	41.7
実施例13	$((4\text{-Py})_3\text{-TAz})_1(Co(SCN)_2)_2$	(4-Py)$_3$-TAz	$Fe(OAc)_2$	1	機械粉砕	900→AW→1000	B	有り	–	ND	0.730	19.0

AW: 酸洗浄工程

A:ガス流通炉
B:真空ガス置換/回転炉
C:真空ガス置換炉

[0291] 上記表１より、実施例の含窒素カーボンアロイは、触媒性能を示すＯＲＲ電圧が十分に高いことがわかった。さらに、含窒素カーボンアロイの収率も良好であった。

一方、比較例の含窒素カーボンアロイは、ＯＲＲ電圧が低く、触媒として性能が劣るものであった。また、比較例２及び５は収率も劣るものであった。

[0292] （燃料電池発電性能評価）

（１）触媒インクの調製

（１）－１　カソード用触媒インクの調製

各実施例の含窒素カーボンアロイ材料０．１ｇと、１．０ｇの５質量％ナフィオン（登録商標）溶液（溶媒：水と低級アルコールの混合物、ＷＡＫＯ番号３２１－８６７０３）、０．２５ｍＬの水（イオン交換水）、及び０．５ｍＬの１－プロパノールを、超音波分散機で２．５時間分散し、カソード用非白金触媒インクを得た。

[0293] （１）－２　アノード用触媒インクの調製

５０質量％白金が担持された白金担持カーボン（ＴＥＣ１０Ｖ５０Ｅ、田中貴金属工業（株）社製）０．５ｇをガラス容器に秤取り、０．８ｍＬの水を加えた後、セプタムシールでガラス容器を封管し、容器内を窒素置換した。上述した５質量％ナフィオン４．３ｍＬと１－プロパノール１ｍＬをガラス容器内に注入し、超音波を２．５時間照射することでアノード用触媒インクを得た。

[0294] （２）転写用触媒塗布膜の作製

（２）－１　カソード用触媒膜の調製

（１）－１で調製したカソード用触媒インクをテフロン（登録商標）シートベース上に、２００μｍクリアランスのアプリケータで塗布し、２４時間かけてゆっくり乾燥させた。乾燥後、５ｃｍ×５ｃｍサイズの正方形にカットした。この塗布膜の重量からベース重量を差し引いた塗布物重量は、４７．６ｍｇ（１．９ｍｇ／ｃｍ^2）であった。

[0295] （２）－２　アノード用触媒膜の調製

（１）－２で調製したアノード用触媒インクをテフロン（登録商標）シートベース上に、３００μｍクリアランスのアプリケータで塗布し、２４時間かけてゆっくり乾燥させた。乾燥後、５ｃｍ×５ｃｍサイズの正方形にカットした。この塗布膜の重量からベース重量を差し引いた塗布物重量は、２１．５ｍｇ（０．８６ｍｇ／ｃｍ^2）であった。

[0296] （３）転写用プロトン伝導膜の調製

ナフィオン膜（ＮＲ２１１、デュポン社製）を８ｃｍ×８ｃｍサイズの正方形にカットしたものを、１ｍｏｌ／ＬのＣｓＣｌ水溶液に１０時間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、乾燥し、転写用プロトン伝導膜を得た。

[0297] （４）電極複合膜の調製

１０ｃｍ×１０ｃｍサイズの正方形にカットした２枚のポリイミド膜（ユーピレックス７５：宇部興産社製）の間に、（２）－１で調製した触媒膜、（３）で調製したプロトン伝導膜、（２）－２で調製した触媒膜の順に重ね合わせた。この際、触媒膜がプロトン伝導膜の中央で、塗布面がプトロン伝導膜に接する向きとした。この重ね合わせたシートを２１０℃、１５ＭＰａで１０分間プレスした。２枚のポリイミド膜から、熱圧着された膜を取り出し、カソード塗布膜とアノード塗布膜のベースであるテフロン（登録商標）シートを剥離することにより、プロトン伝導膜の両面に触媒層が転写された電極複合膜を得た。この電極複合膜を０．５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液に１０時間浸漬した後、イオン交換水で水洗し、乾燥後、目的の電極複合膜を得た。

[0298] （５）評価用燃料電池の組立て

（４）で得た電極複合膜を、５ｃｍ×５ｃｍサイズの正方形にカットした２枚のカーボンクロス（ガス拡散層ＥＬＡＴ　ＢＡＳＦ社製）で挟み、２００μｍ厚みのガスケット（テプロン製）を使用して、ＪＡＲＩ標準セル（エフシー開発（株）社製）に組み込み、触媒有効面積２５ｃｍ^{2}の燃料電池セルを得た。

[0299] （６）発電性能評価

この燃料電池セルを８０℃に保ちながら、アノードに加湿水素、カソードに加湿空気を供給した。水素及び空気の加湿は、水を貯めたバブラーに各ガスを通すことで行った。水素用バブラーの水温は８０℃、空気用バブラーの水温は８０℃とした。ここで、水素のガス流量は１０００ｍｌ／分、空気のガス流量は２５００ｍｌ／分とし、常圧下で測定した。燃料電池セルの電流値を０Ａから７．５Ａまで、３０秒毎に変化させ、各電流での安定した電圧を計測することにより、電流－電圧曲線を得た。

産業上の利用可能性

[0300] 本発明によれば、十分に高い酸素還元活性を有する含窒素カーボンアロイを得ることができる。このため、本発明の製造方法により得られた含窒素カーボンアロイは、炭素触媒として使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、含窒素カーボンアロイの収量を高めることができ、生産性を高めることができる。このような炭素触媒は、燃料電池や環境触媒に好ましく用いられ産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0301] １０　燃料電池、

１２　セパレータ、

１３　アノード電極触媒、

１４　固体高分子電解質、

１５　カソード電極触媒、

１６　セパレータ、

２０　電気二重層キャパシタ、

２１　第１の電極、

２２　第２の電極、

２３　セパレータ、

２４ａ　外装蓋、

２４ｂ　外装ケース、

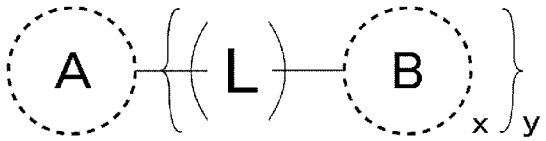
２５　集電体、

２６　ガスケット

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、その塩及びその水和物から選択される少なくとも一種と、共有結合性有機骨格材料及び金属有機骨格材料から選択される少なくとも一種と、無機金属塩及び有機金属錯体から選択される少なくとも一種とを含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化1]



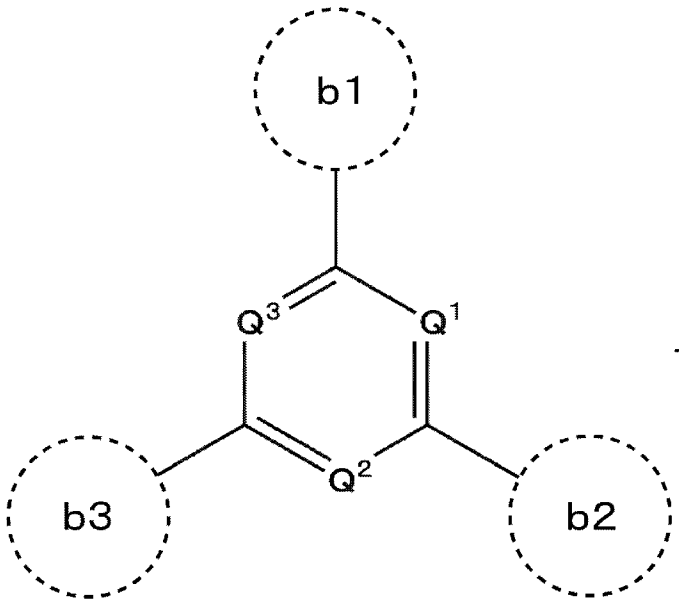
一般式（１）

一般式（１）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合又は（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ｘ及びｙはそれぞれ独立に１以上の整数を表す。

[請求項2] 前記一般式（１）において、ｘは１～３の整数を表し、ｙは１～５の整数を表す請求項１に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項3] 前記含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（２）で表される請求項１又は２に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化2]



一般式（２）

一般式（２）中、Ｑ[1]～Ｑ[3]はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、Ｑ[1]～Ｑ[3]のうち少なくとも１つは窒素原子であり、ｂ１～ｂ３はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、ｂ１～ｂ３の少なくともいずれか１つは置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ｑ[1]～Ｑ[3]を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、ｂ１～ｂ３の含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。

[請求項4] 前記一般式（２）において、Ｑ[1]～Ｑ[3]は窒素原子である請求項３に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

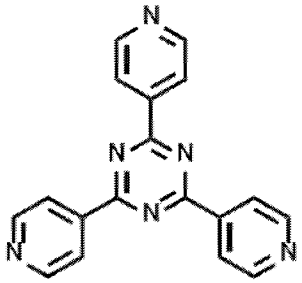
[請求項5] 前記一般式（２）において、ｂ１～ｂ３は６員の置換または無置換の含窒素芳香族基である請求項３又は４に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項6] 前記一般式（２）において、ｂ１～ｂ３はピリジル基またはピリミ

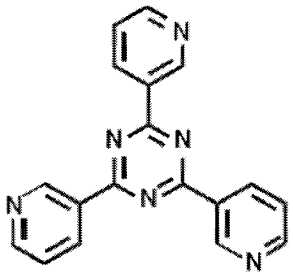
ジル基である請求項３～５のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項7] 前記含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記化合物（３）又は化合物（４）である請求項１～６のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[化3]



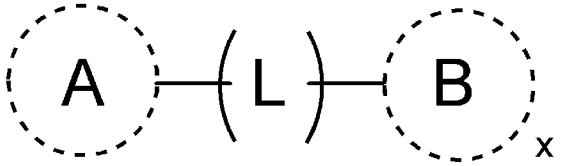
（３）



（４）

[請求項8] 前記含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記一般式（５）で表される請求項１又は２に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化4]



一般式（５）

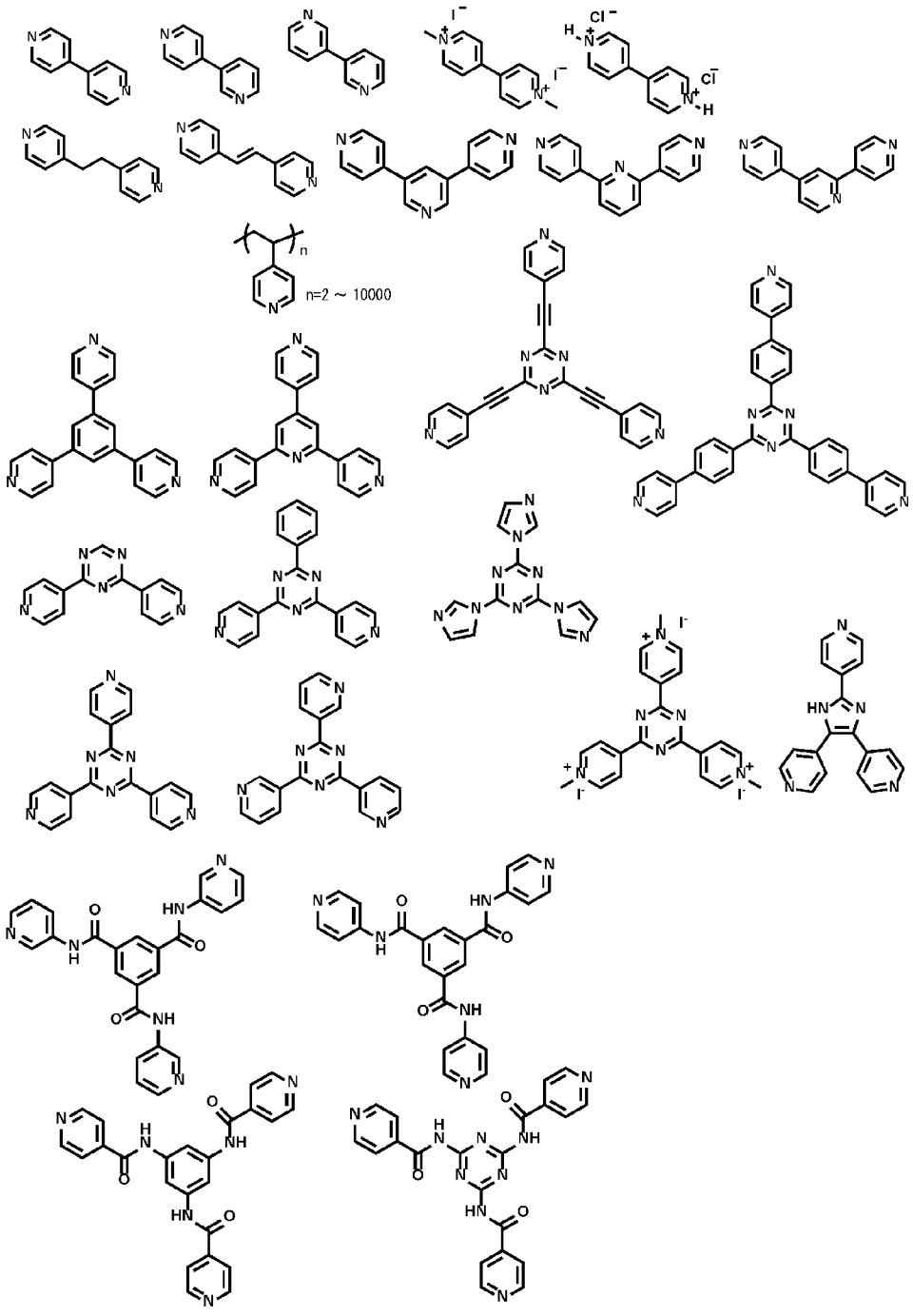
一般式（５）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合、または（ｘ＋１）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及び４位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と

同じであるか又は多い。ｘは１以上の整数を表す。

[請求項9] 前記一般式（５）において、ｘは１～５の整数を表す請求項８に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項10] 前記含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記化合物群より選択される化合物である請求項１又は２に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[化5]



[請求項11] 前記無機金属塩は、無機金属塩化物である請求項１～１０のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項12] 前記無機金属塩の金属種が、ＦｅまたはＣｏである請求項１～１１のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項13] 前記無機金属塩は、含水塩である請求項１～１２のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項14] 前記有機金属錯体は、金属アセタート錯体、またはβ－ジケトン金属錯体である請求項１～１３のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項15] 前記有機金属錯体は、アセチルアセトン鉄（ＩＩ）錯体である請求項１～１４のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項16] 前記焼成する工程は、前記前駆体を４００℃以上で焼成する工程である請求項１～１５のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項17] 前記焼成する工程は、前記前駆体を７００～１０５０℃で焼成する工程である請求項１～１６のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項18] 前記焼成する工程の前に、前記前駆体を粉砕する工程をさらに含む請求項１～１７のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項19] 前記焼成する工程の後に、焼成された含窒素カーボンアロイを粉砕する工程と、再焼成する工程とをさらに含む請求項１～１８のいずれか１項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

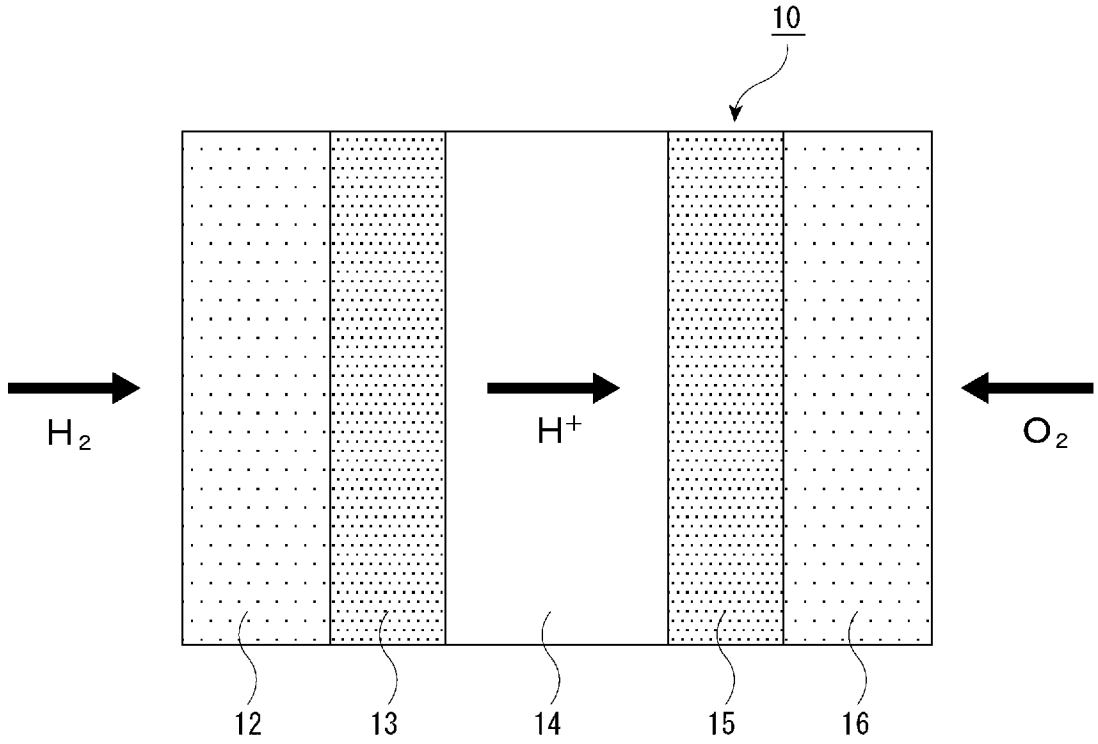
[請求項20] 前記再焼成する工程は、１０００～１５００℃で焼成する工程である請求項１９に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項21] 前記再焼成する工程の前に、脱気及び窒素置換する工程をさらに含む請求項１９又は２０に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

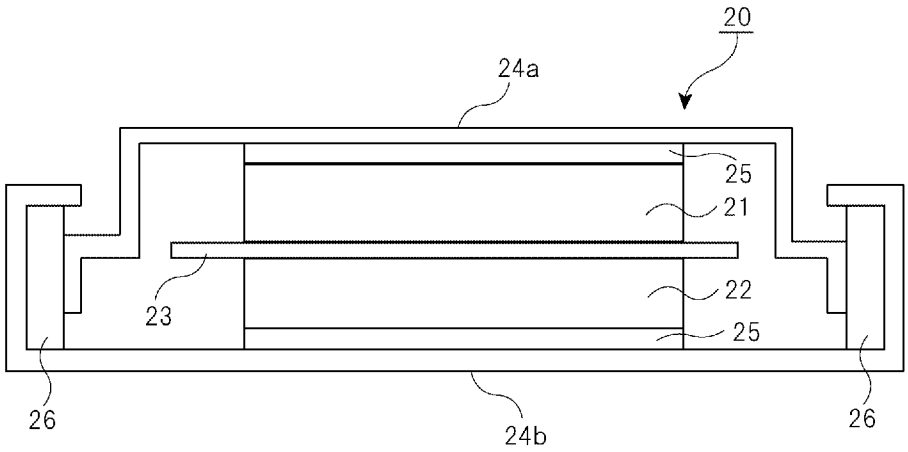
[請求項22] 請求項１～２１のいずれか１項に記載の方法で製造された含窒素カーボンアロイ。

[請求項23] 請求項２２に記載の含窒素カーボンアロイを用いた燃料電池触媒。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/22(2006.01)i, *H01M4/88*(2006.01)i, *H01M4/90*(2006.01)i, *H01M8/10*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J31/22, H01M4/88, H01M4/90, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. TIAN et al., Optimized Synthesis of Fe/N/C Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Matter of Iron-Ligand Coordination Strength, Angewandte Chemie International Edition, 2013.07.01, Vol.52, No.27, p.6867-6870	1-23
A	JP 2014-512251 A (Institut National de la Recherche Scientifique), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text; all drawings & WO 2012/107838 A1 & US 2014/0099571 A1 & EP 2673084 A & CN 103501901 A & KR 10-2014-0027106 A & CA 2826510 A1	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 September 2015 (02.09.15)	15 September 2015 (15.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/051619 A1 (Institut National de la Recherche Scientifique), 14 May 2010 (14.05.2010), entire text; all drawings & US 2011/0294658 A1 & US 2014/0011673 A1 & CA 2742549 A1	1-23
A	A. MOROZAN et al., Effect of Furfuryl Alcohol on Metal Organic Framework-based Fe/N/C Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Electrochimica Acta, 2014.02.10, Vol.119, p.192-205	1-23
A	D. S. SU et al., Nonprecious-Metal Catalysts for Low-Cost Fuel Cells, Angewandte Chemie International Edition, 2011.12.02, Vol.50, No.49, p.11570-11572	1-23
A	T. PALANISELVAM et al., Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)-Derived, Hollow-Core, Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures for Oxygen-Reduction Reactions in PEFCs, Chemistry - A European Journal, 2013.07.08, Vol.19, No.28, p.9335-9342	1-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６８１８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22, H01M4/88, H01M4/90, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), DWPI (Thomson Innovation)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	J. TIAN et al., Optimized Synthesis of Fe/N/C Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Matter of Iron-Ligand Coordination Strength, Angewandte Chemie International Edition, 2013.07.01, Vol.52, No.27, p.6867-6870	1-23
A	JP 2014-512251 A (アンスティチュ　ナショナル　ド　ラ　ルシェルシュ　シアンティフィーク) 2014.05.22, 全文、全図 & WO 2012/107838 A1 & US 2014/0099571 A1 & EP 2673084 A & CN 103501901 A & KR 10-2014-0027106 A & CA 2826510 A1	1-23

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０９．２０１５	１５．０９．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３７７３
壷内　信吾
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2010/051619 A1 (INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 2010.05.14, 全文、全図 & US 2011/0294658 A1 & US 2014/0011673 A1 & CA 2742549 A1	1-23
A	A. MOROZAN et al., Effect of Furfuryl Alcohol on Metal Organic Framework-based Fe/N/C Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Electrochimica Acta, 2014.02.10, Vol.119, p.192-205	1-23
A	D. S. SU et al., Nonprecious-Metal Catalysts for Low-Cost Fuel Cells, Angewandte Chemie International Edition, 2011.12.02, Vol.50, No.49, p.11570-11572	1-23
A	T. PALANISELVAM et al., Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)-Derived, Hollow-Core, Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures for Oxygen-Reduction Reactions in PEFCs, Chemistry - A European Journal, 2013.07.08, Vol.19, No.28, p.9335-9342	1-23