

(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
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/121031 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/082 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054606
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012)
- (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 2011-047851 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人 熊本大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目 3 9
番 1 号 Kumamoto (JP). 株式会社クラレ(KUR-
ARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市
酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 真下 茂
(MASHIMO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊
本市黒髪二丁目 3 9 番 1 号 国立大学法人熊本
大学内 Kumamoto (JP). エミル オムルザク ウ
ル(EMIL, Omurzak Uulu) [KG/JP]; 〒8608555 熊本県
熊本市黒髪二丁目 3 9 番 1 号 国立大学法人熊
本大学内 Kumamoto (JP). 岡本 真人(OKAMOTO,
Makoto) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島
7 4 7 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 弘田
恭幸(HIROTA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県
倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 株式会社クラレ内
Okayama (JP). 安田 佳明(YASUDA, Yoshiaki)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番

地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎
秀治(IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山
県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラ
レ内 Okayama (JP).

- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒
1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号
新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事
務所 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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: NITROGEN-CONTAINING CARBON COMPOUND

(54) 発明の名称: 含窒素炭素化合物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to efficiently supply on an industrial scale a novel nitrogen-containing carbon compound which has a graphite structure. Provided is a nitrogen-containing carbon compound having a graphite structure, said compound containing 1-20 wt% inclusive of nitrogen and showing an interplanar spacing (d002), measured by powder X-ray diffractometry, of 3.40-4.00 Å inclusive. This nitrogen-containing carbon compound is produced by discharging electricity between carbon electrodes in a nitrogen-containing organic compound.

(57) 要約: 本発明は、グラファイト構造を有する新規な含窒素炭素化合物を工業的規模で効率的に供給することを目的・課題とする。そして、本発明によれば、1 重量%以上 20 重量%以下の窒素が含有され、粉末 X 線回折法により測定される d002 面の間隔が 3.40 Å 以上 4.00 Å 以下であるグラファイト構造を有する含窒素炭素化合物が提供される。この含窒素炭素化合物は、含窒素有機化合物中で炭素電極間に放電することにより製造される。



WO 2012/121031 A1

明 細 書

発明の名称： 含窒素炭素化合物

技術分野

[0001] 本発明は、新規な含窒素炭素化合物、およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、グラファイト構造を有する新規な含窒素炭素化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化水素系液体媒体中に炭素電極を浸漬し、アセチレンおよび水素の混合ガスを供給しながら該炭素電極間に放電状態を発生させると、カーボンナノチューブのようなグラファイト構造を有する炭素化合物が生成することが知られている（特許文献1参照）。

[0003] また、近年、白金などの貴金属系触媒を代替し、種々の化学反応を効果的に促進することができる非貴金属系触媒の開発を指向して、新規な炭素系材料（特に、炭素のほかに窒素などの異種元素を含有する人工的な炭素系材料）の探索が行われており、グラファイト構造を構成する炭素の一部が窒素で置換された構造をとる含窒素炭素化合物の製造方法が報告されている。例えば、フェノールとキノリノールとの共重合体を配位子とする高分子金属錯体を1000℃で焼成し炭素化する方法（特許文献2参照）や、石炭系バインダーピッチと含窒素高分子化合物との混合物を1000℃の高温下で焼成して得る方法（特許文献3参照）、ピロールを電解重合後、800℃以上の高温下で焼成して得る方法が公知である（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-169159号公報

特許文献2：特開2008-282725号公報

特許文献3：特開2009-090287号公報

特許文献4：特開平08-165111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の中に、含窒素炭素化合物の製造方法に関する言及はない。他方、特許文献2、特許文献3および4に挙げられた方法では、炭素の供給源となる原料化合物として高分子ポリマーが使用されているため、グラファイト構造の成長を期待し難いこと、製造に約1000℃の高温を使用する必要があること、含窒素炭素化合物の生成反応中にガスが発生するために反応装置に比較的大規模な付帯設備を設置する必要があること、などの問題点があった。さらに、得られた含窒素化合物はグラファイト構造が少なく、アモルファス構造を多く有するため、対酸素耐性が低いという問題点があった。

[0006] 本発明は上記の問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、グラファイト構造を有する新規な含窒素炭素化合物を効率よく工業的な規模で供給することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、含窒素有機化合物を含有する有機液体媒体中で炭素電極間に放電することによって、グラファイト構造を有する新規な含窒素炭素化合物を製造できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下のものを提供する。

[1] 1重量%以上20重量%以下の窒素が含有され、粉末X線回折法により測定されるd002面の間隔が3.40Å以上4.00Å以下であるグラファイト構造を有する含窒素炭素化合物。

[2] ラマンスペクトルにおいて、Dバンド由来のピーク強度とGバンド由来のピーク強度の比D/Gが0.30以上0.80以下の範囲である[1]に記載の含窒素炭素化合物。

[3] ラマンスペクトルにおいて、1200～1600cm⁻¹のラマンシフトの波数範囲内に少なくとも3つピークを有する上記[1]または[2]に記載の含窒素炭素化合物。

[4]含窒素有機化合物中で炭素電極間に放電することによって製造することを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の含窒素炭素化合物。

[5]上記[1]に記載の含窒素炭素化合物の製造方法であって、有機液体媒体中で炭素電極間に放電して該液体媒体中に前記含窒素炭素化合物を生成させる工程を含み、前記有機液体媒体が少なくとも1種類の含窒素有機化合物を成分として含むことを特徴とする製造方法。

[6]含窒素有機化合物が含窒素芳香族有機化合物である、上記[5]に記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、簡易な製造設備を使用して、グラファイト構造を有する新規な含窒素炭素化合物が効率的に得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例1から得られた含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを示す。

[図2]図2は、実施例1から得られた含窒素炭素化合物の粉末X線回折パターンを示す。

[図3]図3は、実施例2から得られた含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを示す。

[図4]図4は、実施例2から得られた含窒素炭素化合物の粉末X線回折パターンを示す。

[図5]図5は、実施例3から得られた含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを示す。

[図6]図6は、実施例3から得られた含窒素炭素化合物の粉末X線回折パターンを示す。

[図7]図7は、実施例4から得られた含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを示す。

[図8]図8は、実施例4から得られた含窒素炭素化合物の粉末X線回折パターンを示す。

[図9]図9は、比較例1から得られた含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを示す。

[図10]図10は、比較例1から得られた含窒素炭素化合物の粉末X線回折パターンを示す。

[図11]図11は、含窒素炭素化合物を試験電極とした酸素還元活性を測定するための3極回転電極セルを示す。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の含窒素炭素化合物は、含窒素有機化合物を含有する有機液体媒体中で、炭素電極間に放電することにより得られる。該有機液体媒体は液体であれば前記含窒素有機化合物のみであってもよい。使用される含窒素有機化合物としては、放電を行う温度および圧力下で液体であることが好ましく、ピリジン、キノリン、イソキノリン、メチルピリジン、ルチジン、アミノピリジン、ピロールなどの含窒素芳香族化合物、アニリン、モノメチルアニリン、モノエチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリンなどの芳香族アミン、ピペリジン、ピロリジンなどの含窒素環式化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族アミン類、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコールなどを使用することができる。これらの中でも含窒素有機化合物の安定性および生成物である含窒素炭素化合物のグラファイト構造の成長の容易性を考慮して、含窒素芳香族化合物、芳香族アミンなどを使用するのが好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0011] 本発明で用いる有機液体媒体は、含窒素有機化合物以外の有機化合物(すなわち窒素を含有しない有機化合物)を含有してもよい。該窒素を含有しない有機化合物は、放電を行う温度および圧力下で液体であることが好ましく、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール

ルなどのアルコール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどのエーテルが挙げられる。生成物である含窒素炭素化合物を構成するグラファイト構造の成長の容易性を考慮すると、芳香族炭化水素を使用するのが好ましい。該窒素を含有しない有機化合物は、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。含窒素有機化合物と窒素を含有しない有機化合物との混合比率としては、特に限定されるものではないが、生成物である含窒素炭素化合物への窒素導入量を考慮して、通常モル比として含窒素化合物：窒素を含有しない有機化合物が1：10～10000：1の範囲、好ましくは1：1～1000：1の範囲で混合する。

[0012] 本発明では、放電のための電極として炭素電極を使用する。電極に用いる炭素材料の種類としては、グラファイト、アモルファスカーボン、グラッシーカーボンのいずれを用いてもよい。陽極および陰極の各電極の材料には、同一または相異なる炭素材料を使用してよい。放電効率、電極の材料にかかるコストを考慮して、グラファイトを電極に使用することが好ましい。

[0013] 炭素電極の形状に特に限定はなく、板状、棒状、針状などのものを使用できる。電極のサイズも特に限定はなく、板状の場合、一辺10mm～1mの長さの平面と0.2mm～20mmの厚みを有するもの、棒状の場合、一辺1mm～30mmの角状の断面、または1mmφ～3mmφの円形の断面で長さ1mm～1mのものを使用できる。

[0014] 炭素電極の純度は、生成する含窒素炭素化合物中に取り込まれる不純物の含有量に影響するため、金属や他の元素を含まないものが好ましく、通常は99%以上、より好ましくは99.9%以上の純度のものを用いる。

[0015] 本発明では、炭素電極間に電圧を印加して放電させる。このときの電圧は特に制限されず、含窒素化合物を含有する有機液体媒体中で放電させることが可能な電圧であればよい。通常、10～800Vの範囲であり、好ましくは20～500Vの範囲内であり、より好ましくは50～300Vの範囲内である。過大な電圧を加えると、目的とする含窒素炭素化合物の生成速度が

律速となり、エネルギー効率が低くなる。電圧が低過ぎると放電が安定せず、生成効率が低くなるため好ましくない。

[0016] 電流は生成物の生成量に関係しており、通常5～200Aの範囲内であり、好ましくは10～180Aの範囲内であり、より好ましくは、20～160Aの範囲内である。過剰な電流を流すと、目的とする含窒素炭素化合物の生成速度が律速となり、エネルギー効率が低下する。電流値が少ないと、得られる含窒素炭素化合物の収量が減少し、生産性が低下する。

[0017] 放電時の電流および電圧のパターンは、特に限定されるものではなく、正弦波、矩形波、三角波などいずれの波形を用いてもよい。反応場に放電が迅速且つ均一に発生し、得られる含窒素炭素化合物の構造および組成の均一性が高まることから、矩形波を用いることが好ましい。

[0018] 電流の種類としては、直流電流または交流電流のいずれを用いても構わない。電流を矩形波とする場合、直流電流を用いる方が波形制御が容易であり好ましい。

[0019] 放電の方式は、パルス放電および連続放電のいずれの方式を採用してもよい。放電の持続時間は特に限定されず、パルス放電および連続放電のいずれの方式を採用するかによっても異なる。含窒素炭素化合物のグラファイト構造を比較的大きく成長させるには放電持続時間を長く保った方がよく、反対に、グラファイト構造をできるだけ小さくするためには放電持続時間を短くした方がよい。

[0020] パルス放電を採用する場合、放電持続時間を1 μ 秒以上とすることが好ましく、放電をより安定させるためには10 μ 秒以上になるようにパルス幅を設定することがより好ましい。また、パルス休止時間は通常1 μ 秒～100m秒の範囲、より好ましくは、2 μ 秒～50m秒の範囲で実施される。パルス休止時間が長すぎる場合、含窒素炭素化合物の生成量が少なくなる一方、パルス休止時間が短すぎる場合、得られる含窒素炭素化合物の構造や組成の均一性が低下するため好ましくない。

[0021] 連続放電を採用する場合、必要に応じて、放電持続時間を秒単位、分単位

ないし時間単位で任意に設定することができるが、1秒以上の持続時間が好ましく、高電流を流す際の機器への負荷制限を考慮して1分以下の持続時間が好ましい。

[0022] 本発明の製造方法における反応系内の雰囲気に関して特に制限はなく、加圧状態から減圧状態まで任意の圧力条件下で製造可能であるが、圧力調整のための付帯設備の増加は、反応装置の操作性・簡便性を損うため、好ましくない。また、気体の反応性が高い場合には、操作上の安全性を考慮する必要が生じるため、好ましくない。したがって、通常、大気圧下にて、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で実施される。

[0023] 本発明の製造方法における反応系内の温度は、使用する有機液体媒体の種類、性質、状態に依存するが、通常、0～200℃の範囲、好ましくは5～160℃の範囲、操作性、安全性を考慮して、より好ましくは10～140℃の範囲に設定する。

[0024] 本発明の含窒素炭素化合物は、ろ過および／または有機液体媒体の留去などにより容易に分離し回収することができる。

[0025] 本発明の含窒素炭素化合物の窒素含有量は、通常1重量%以上20重量%以下であり、好ましくは2重量%以上15重量%以下であり、より好ましくは3重量%以上12重量%以下であり、さらに好ましくは3.5重量%以上10重量%以下である。

[0026] 本発明の含窒素炭素化合物は、粉末X線回折法により測定される回折強度のピークトップの2θ値から、d002面の間隔が3.40 Å以上4.00 Å以下であり、好ましくは3.40 Å以上3.90 Å以下であり、より好ましくは3.45 Å以上3.80 Å以下であり、さらに好ましくは3.50 Å以上3.76 Å以下であるようなグラファイト構造を有することが確認できる。

[0027] また、本発明の含窒素炭素化合物のラマンスペクトルを測定すると、1200～1600 cm⁻¹のラマンシフトの波数範囲内に少なくとも3つのピークが存在することが確認できる（図1、図3、図5および図7）。この波数

領域に出現するピークは、グラファイト構造の存在に加え、グラファイト構造に構成原子として取り込まれている窒素の存在にも由来する。本発明の製造方法により得られる含窒素炭素化合物の化学構造を特徴付けるものといえる。

- [0028] また、本発明の含窒素炭素化合物のラマンスペクトルにおいて、 1350 cm^{-1} 付近に現れるDバンドに由来するピーク強度が、 1550 cm^{-1} 付近に現れるGバンドに由来するピーク強度に対して一定以下の割合であることは、本発明の製造方法により得られる含窒素炭素化合物のアモルファスの割合が少なく、グラファイト構造の割合が多い結晶性の高さを特徴付けるものといえる。Dバンドに由来するピーク強度のGバンドに由来するピーク強度に対する比(D/G)は0.80以下であることが好ましく、0.75以下であることがより好ましい。また、工業生産性の観点からD/Gは0.30以上が好ましく、0.35以上がより好ましい。本明細書において、ラマンスペクトルのピーク強度は、 1000 cm^{-1} のピーク強度を基準とした値、すなわち 1000 cm^{-1} におけるピーク強度との差を意味する。

実施例

- [0029] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0030] 粉末X線回折測定は、リガクRINT-2500VHF (CuK α)を使用して行った。
- [0031] ラマン分光スペクトルの測定は、堀場製作所製顕微レーザーラマン分光装置LabRAM ARAMISを使用して行った。
- [0032] 炭素電極は、C Rod C-072621 (株式会社ニラコ製、8mm ϕ 、長さ100mm)を使用した。
- [0033] [実施例1]

ピリジン(和光純薬製、特級試薬)50mlを100mlビーカーに取り、8mm ϕ 炭素電極と10mm $\times$ 5mm $\times$ 2mmの炭素板電極をピリジンに浸漬し、極間距離を1mmとして、各電極を直流電源に接続した。反応器を

窒素ボックスに入れ、ボックス内を窒素置換した後、両極間に200Vを印加した。放電持続時間を250 μ 秒、休止時間を30m秒にそれぞれ設定して矩形波で60Aの電流を流した。放電回数をオシロスコープと放電カウンターで算出し、10万回の放電を行った。反応液をろ過することで、含窒素炭素化合物100.5mgが得られ、元素分析の結果、炭素84.6重量%、水素0.7重量%、窒素6.2重量%を含有することが判明した。

[0034] 得られた含窒素炭素化合物のラマン分光スペクトルを測定したところ、図1に示すスペクトルが得られ、1200~1600 cm^{-1} のラマンシフトの波数範囲内に3つのピークが存在することが確認された。図1中、矢印で示したピークのラマンシフト波数は1520 cm^{-1} であった。Dバンド(1350 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度とGバンド(1550 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度の比D/Gが0.70であった。

[0035] また、粉末X線回折測定の結果、図2に示す回折強度パターンが得られた。回折強度のピークトップの位置(2θ)が、24.8°であり、グラファイトのピーク($2\theta=26.5^\circ$)より低角側に現れた。上記のピークトップの 2θ 値から、d002面間隔は3.59Åと算出できる。

[0036] [実施例2]

アニリン(和光純薬製、特級試薬)50mlを100mlビーカーに取り、8mm ϕ 炭素電極と10mm $\times$ 5mm $\times$ 2mmの炭素板電極をアニリンに浸漬し、極間距離を1mmとして、各電極を直流電源に接続した。反応器を窒素ボックスに入れ、ボックス内を窒素置換した後、両極間に200Vを印加した。放電持続時間を250 μ 秒、休止時間を30m秒にそれぞれ設定して矩形波で60Aの電流を流した。放電回数をオシロスコープと放電カウンターで算出し、10万回の放電を行った。反応液をろ過することで、含窒素炭素化合物166.1mgが得られ、元素分析の結果、炭素86.9重量%、水素0.5重量%、窒素4.4重量%を含有することが判明した。

[0037] 得られた含窒素炭素化合物のラマン分光スペクトルを測定したところ、図3に示すスペクトルが得られ、1200~1600 cm^{-1} のラマンシフトの

波数範囲内に3つのピークが存在することが確認された。図3中、矢印で示したピークのラマンシフト波数は 1515 cm^{-1} であった。Dバンド(1350 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度とGバンド(1550 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度の比D/Gが0.37であった。

[0038] また、粉末X線回折測定の結果、図4に示す回折強度のパターンが得られた。回折強度のピークトップは、グラファイトのピーク($2\theta = 26.5^\circ$)より低角側の $2\theta = 24.6^\circ$ の位置に現れた。上記のピークトップの 2θ 値から、 $d002$ 面間隔は $3.58\text{ \AA}$ と算出できる。

[0039] [実施例3]

実施例1において、放電持続時間を $50\text{ }\mu\text{s}$ 、休止時間を 30 m 秒にそれぞれ設定して矩形波で 60 A の電流を流した以外は、実施例1と同様に行い、含窒素炭素化合物 90.1 mg が得られ、元素分析の結果、炭素 86.1 重量%、水素 0.9 重量%、窒素 7.8 重量%を含有することが判明した。

[0040] 得られた含窒素炭素化合物のラマン分光スペクトルを測定したところ、図5に示すスペクトルが得られ、 $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフトの波数範囲内に3つのピークが存在することが確認された。図5中、矢印で示したピークのラマンシフト波数は 1520 cm^{-1} であった。Dバンド(1350 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度とGバンド(1550 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度の比D/Gが0.69であった。

[0041] また、粉末X線回折測定の結果、図6に示す回折強度パターンが得られた。回折強度のピークトップが、グラファイトのピーク($2\theta = 26.5^\circ$)より低角側の $2\theta = 23.6^\circ$ の位置に現れた。上記のピークトップの 2θ 値から、 $d002$ 面間隔は $3.76\text{ \AA}$ と算出できる。

[0042] [実施例4]

実施例1において、放電持続時間を $1000\text{ }\mu\text{s}$ 、休止時間を 30 m 秒にそれぞれ設定して矩形波で 60 A の電流を流した以外は、実施例1と同様に行い、含窒素炭素化合物 178.3 mg が得られ、元素分析の結果、炭素 89.4 重量%、水素 0.6 重量%、窒素 3.9 重量%を含有することが判明

した。

[0043] 得られた含窒素炭素化合物のラマン分光スペクトルを測定したところ、図7に示すスペクトルが得られ、 $1200\sim1600\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフトの波数範囲内に3つのピークが存在することが確認された。図7中、矢印で示したピークのラマンシフト波数は 1520 cm^{-1} であった。Dバンド(1350 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度とGバンド(1550 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度の比D/Gが0.70であった。

[0044] また、粉末X線回折測定の結果、図8に示す回折強度パターンが得られた。回折強度のピークトップが、グラファイトのピーク($2\theta=26.5^\circ$)より低角側の $2\theta=26.2^\circ$ の位置に現れた。上記のピークトップの 2θ 値から、 d_{002} 面間隔は $3.40\text{ \AA}$ と算出された。

[0045] [比較例1]

ピロール(和光純薬製) 134 mg 、テトラエチルアンモニウムテトラフロボレート 4.34 g (和光純薬製)を溶解したアセトニトリル(和光純薬) 200 ml に、白金電極(幅 $10\text{ mm}\times$ 長さ $50\text{ mm}\times$ 厚さ 0.1 mm)を用いて、 27°C にて 8 mA の電流下、 120 分間、電界重合を行った。電解液をろ過し、アセトンで洗浄して、重合物 102 mg を得た。得られた重合物を窒素気流下、石英ガラスチューブオーブンにて 1000°C で 30 分間熱処理して、含窒素炭素化合物 48 mg を得た。元素分析の結果、炭素 90.1 重量%、水素 1.2 重量%、窒素 3.1 重量%を含有することがわかった。

[0046] 得られた含窒素炭素化合物のラマン分光スペクトルを測定したところ、図9に示すスペクトルが得られ、Dバンド(1350 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度とGバンド(1550 cm^{-1} 付近のピークトップ)のピーク強度の比D/Gが 1.45 であり、グラファイト構造の割合が少なく、アモルファスの割合が多いことがわかる。また、実施例1～4において認められた $1515\sim1520\text{ cm}^{-1}$ のピークは認められなかった。また、粉末X線回折測定の結果、図10に示す回折強度パターンが得られた。回折強度のピーク

ップが、グラファイトのピーク ($2\theta = 26.5^\circ$) より低角側の $2\theta = 26.1^\circ$ の位置に現れた。上記のピークトップの 2θ 値から、 $d\ 0\ 0\ 2$ 面間隔は $3.41\ \text{\AA}$ と算出された。

[0047] [参考例 1]

本発明の含窒素炭素化合物の燃料電池用の電極としての実用性を確認すべく、酸素還元活性を測定した。

(1) 試験用電極の作製

実施例 1 で作製した含窒素炭素化合物 50 mg を、カーボンブラック（キャボット社製、商標名「Vulcan XC-72R」） 5 mg とともに、 5 質量％パーフルオロスルホン酸樹脂溶液（アルドリッチ社製） 0.5 mL をイオン交換水で 1 mL に溶解させた溶液に加え、超音波により分散させて触媒ペーストを調製した。触媒ペースト $2\ \mu\text{L}$ を回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布面積 0.07 cm^2 で塗布し、十分に乾燥して、試験用電極（電極触媒層）とした。

(2) 測定装置

図 11 に示す 3 極回転電極セルを用いて測定した。この 3 極回転電極セルには、前記試験用電極からなる作用電極の両側に、参照電極（ Ag/AgCl ）と対極（ Pt ）を装着した。電極触媒層が形成されている作用電極を酸素で飽和した 0.1 mol/L 過塩素酸水溶液に浸漬し、サイクリックボルタンメトリーを用いて、操作速度 50 mV/s 、電位幅 $0.05\text{ V} \sim 1.02\text{ V}$ 、 25°C にて電流を測定し、酸化還元電位を求めた。CV 曲線から求めた電位が 0.7 V の時の還元電流密度を酸素還元活性値とした。得られた酸素還元活性値は、 -0.312 mA/cm^2 であった。

[0048] [参考例 2]

参考例 1 において、比較例 1 で作製した含窒素炭素化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様に行って、試験用電極を作製した。参考例 1 と同様に、サイクリックボルタンメトリーを用いて、操作速度 50 mV/s 、電位幅 $0.05\text{ V} \sim 1.02\text{ V}$ 、 25°C にて電流を測定したが、CV 曲線が得られなかつ

た。測定液が褐色化したため、測定を停止し、試験用電極を観察したところ、電極触媒層が消失していた。電極触媒層が通電によって酸化分解したものと考えられ、燃料電池用の電極として実用性の低いものであることがわかった。

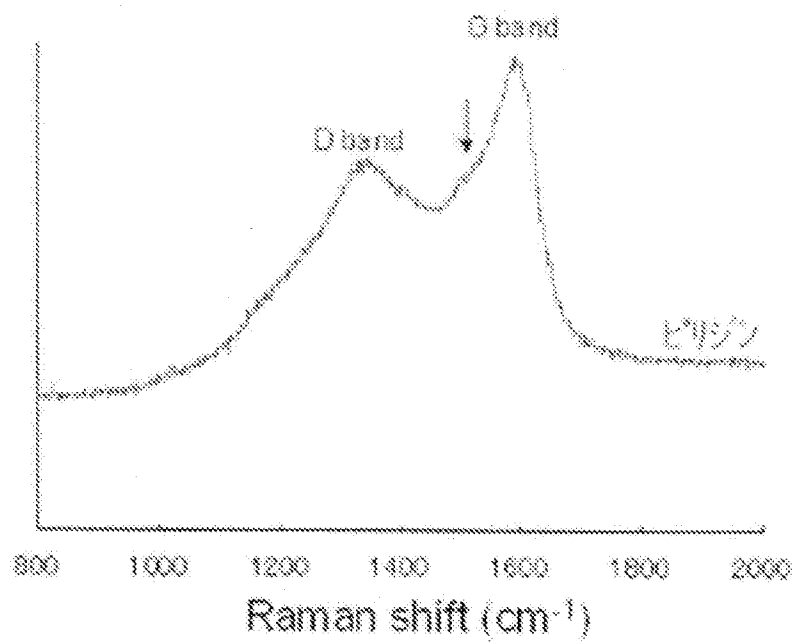
産業上の利用可能性

[0049] 本発明は、新規な含窒素炭素化合物、およびその簡便かつ効率的な製造法を提供するものであり、白金などの貴金属系触媒を代替する非金属系触媒の開発が望まれている技術分野において有用である。

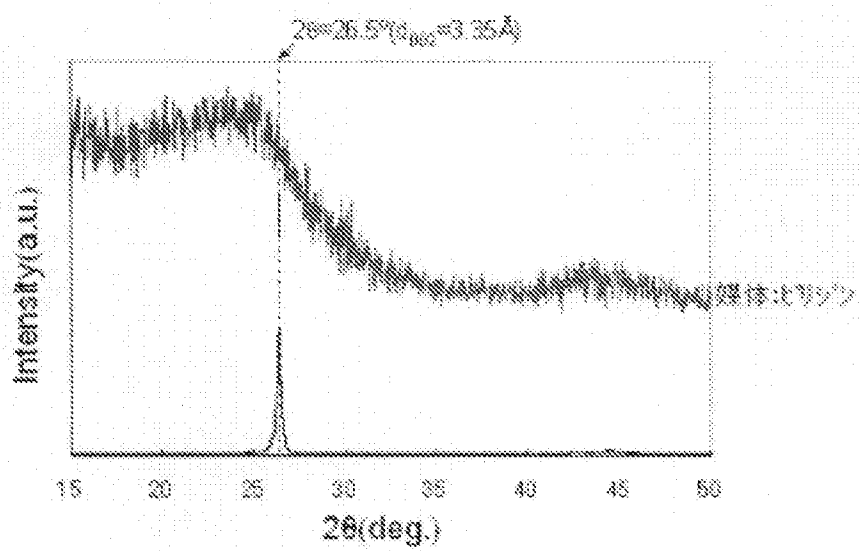
請求の範囲

- [請求項1] 1重量%以上20重量%以下の窒素が含有され、粉末X線回折法により測定される d_{002} 面の間隔が $3.40\text{ \AA}$ 以上 $4.00\text{ \AA}$ 以下であるグラファイト構造を有する含窒素炭素化合物。
- [請求項2] ラマンスペクトルにおいて、Dバンド由来のピーク強度とGバンド由来のピーク強度の比D/Gが 0.30 以上 0.80 以下の範囲である請求項1に記載の含窒素炭素化合物。
- [請求項3] ラマンスペクトルにおいて、 $1200\sim1600\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフトの波数範囲内に少なくとも3つピークを有する請求項1または2に記載の含窒素炭素化合物。
- [請求項4] 含窒素有機化合物中で炭素電極間に放電することによって製造することを特徴とする請求項1～3のいずれ1項に記載の含窒素炭素化合物。
- [請求項5] 請求項1に記載の含窒素炭素化合物の製造方法であって、有機液体媒体中で炭素電極間に放電して該液体媒体中に前記含窒素炭素化合物を生成させる工程を含み、前記有機液体媒体が少なくとも1種類の含窒素有機化合物を成分として含むことを特徴とする製造方法。
- [請求項6] 含窒素有機化合物が含窒素芳香族有機化合物である、請求項5に記載の製造方法。

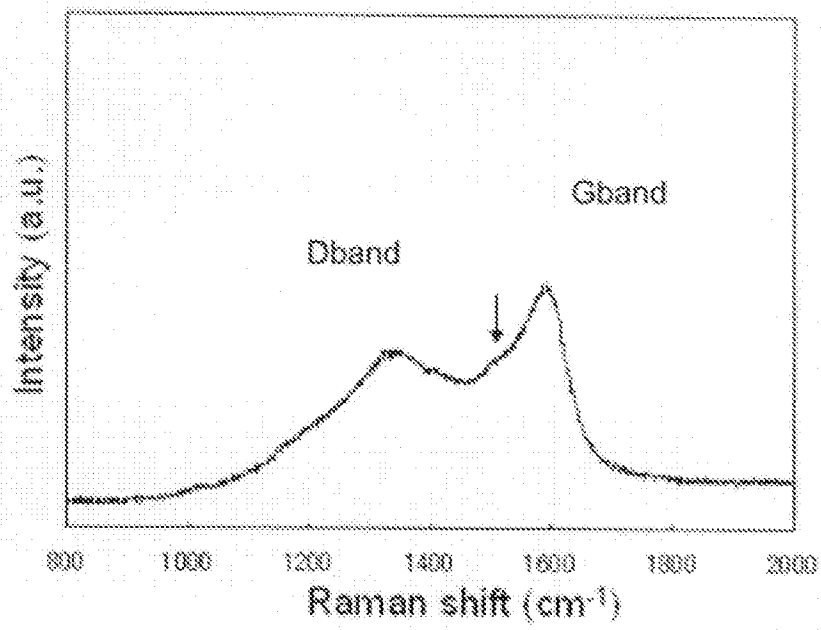
[図1]



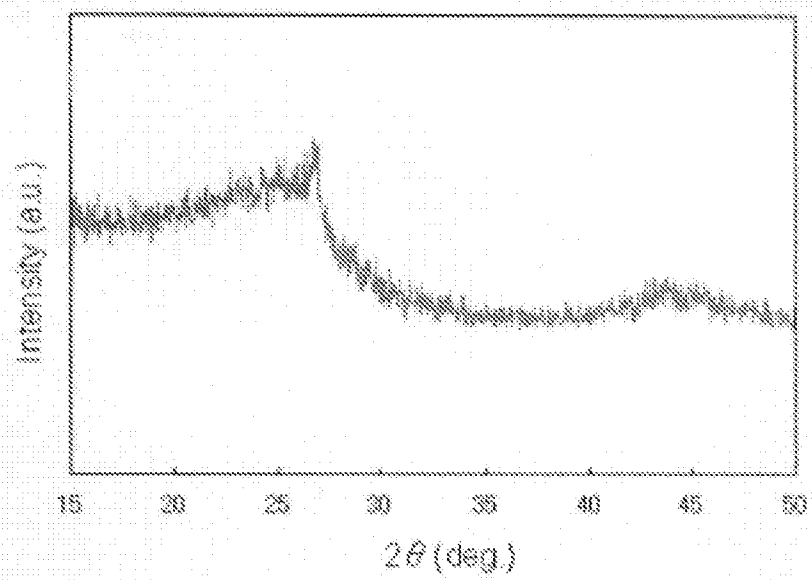
[図2]



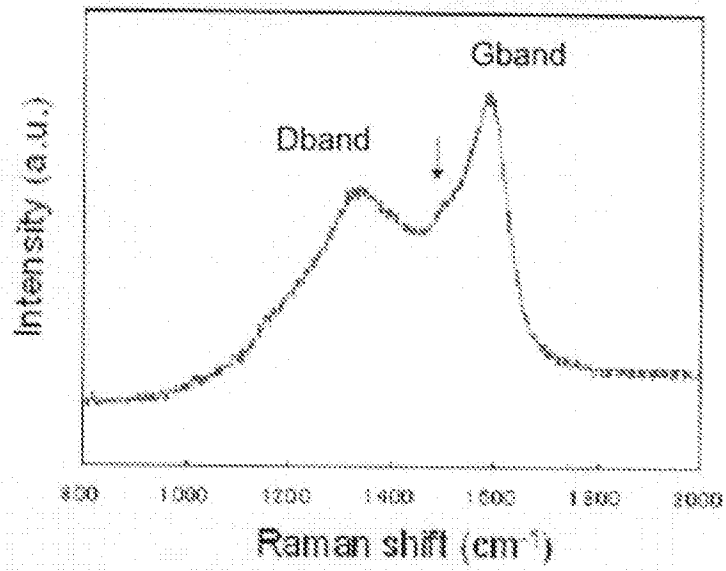
[図3]



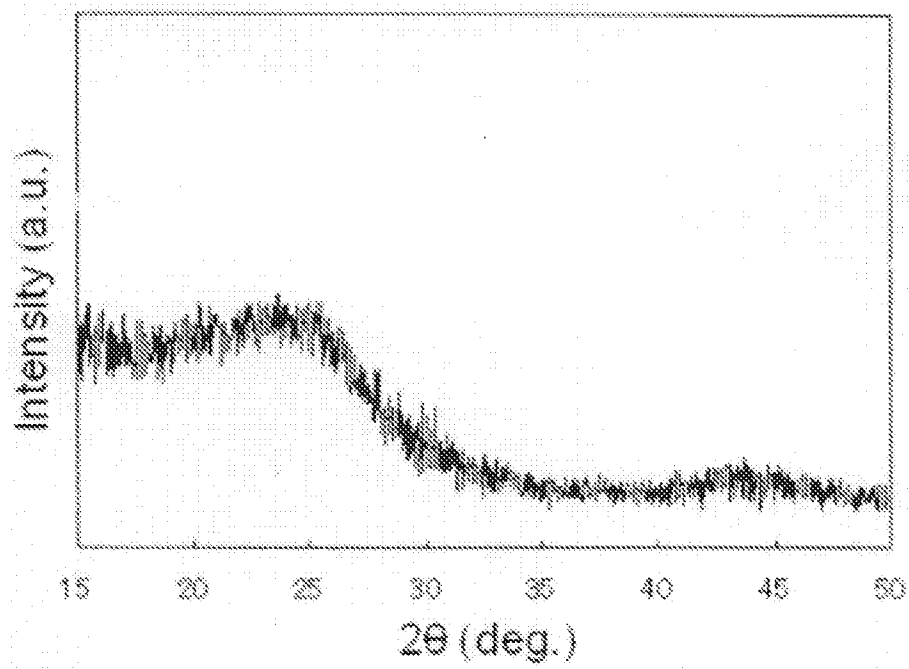
[図4]



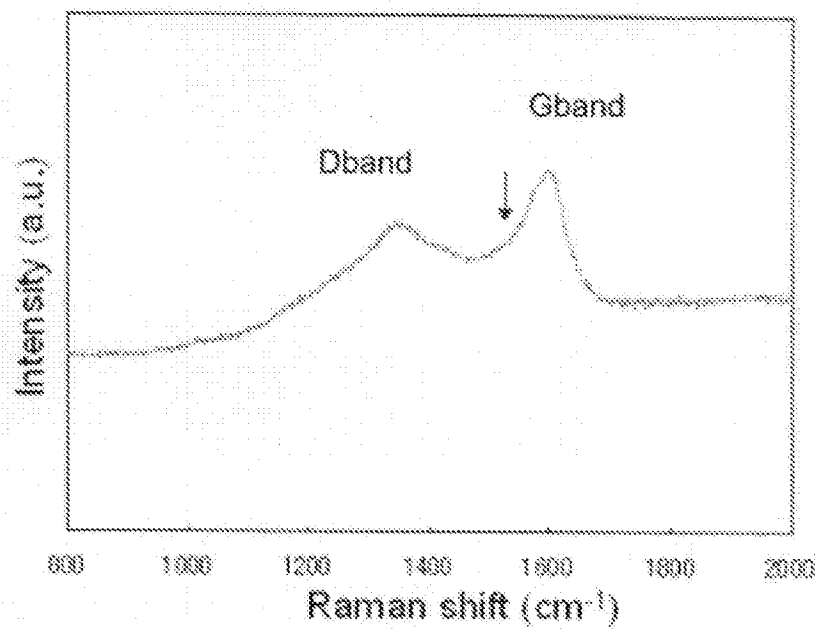
[図5]



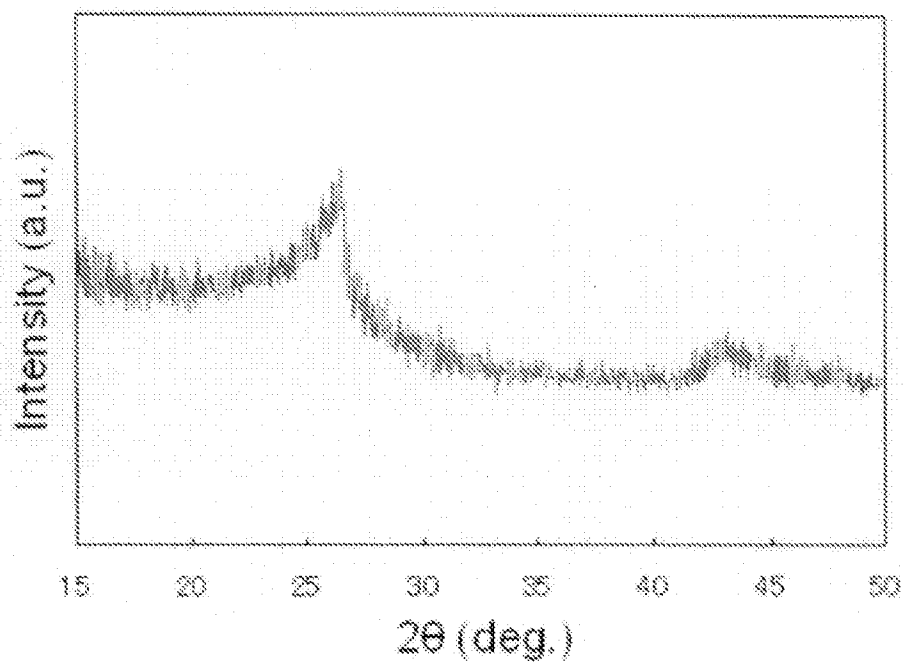
[図6]



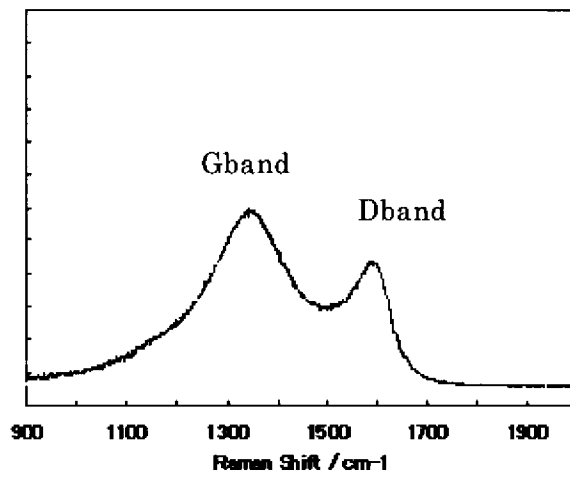
[図7]



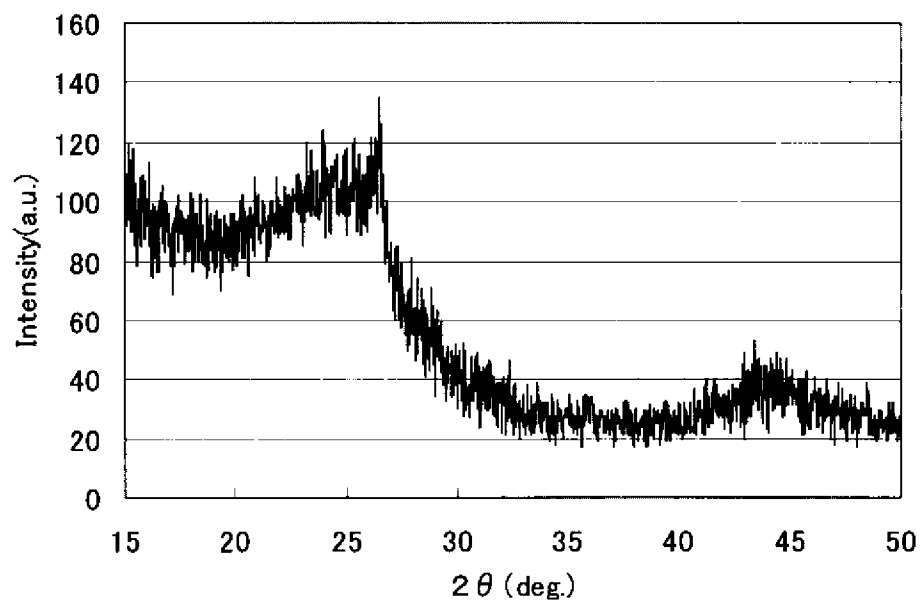
[図8]



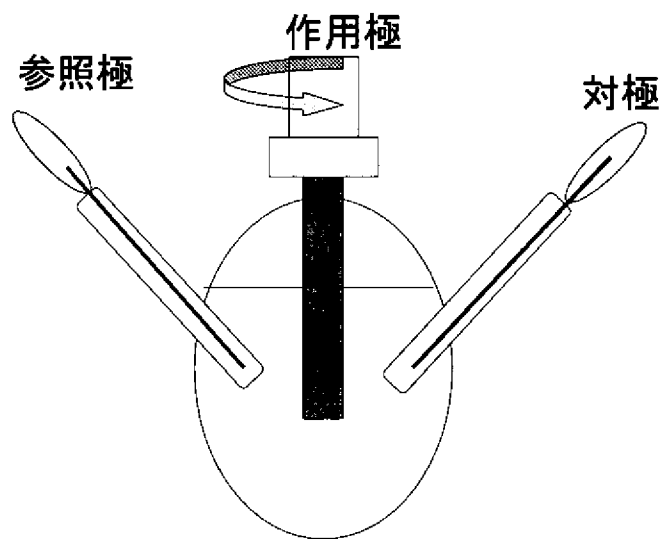
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/082(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i

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)

C01B21/00-21/50, 31/00-31/36

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-080914 A (Sony Corp.), 27 March 2001 (27.03.2001), claim 1; paragraph [0011]; examples; table 1 (Family: none)	1 2-6
X A	JP 10-021911 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998), claim 1; paragraph [0004]; examples; tables 1 to 3 (Family: none)	1 2-6

☒ 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
24 April, 2012 (24.04.12)Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-235111 A (Toray Industries, Inc.), 09 September 1997 (09.09.1997), claims 1, 2; paragraphs [0009], [0013], [0019]; examples & US 5773167 A & EP 0746047 A1 & CN 1148739 A	1 2-6
X A	JP 09-169512 A (Unitika Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), claim 1; paragraphs [0008], [0022], [0023]; examples; table 1 (Family: none)	1 2-6
A	JP 07-201317 A (Toshiba Corp.), 04 August 1995 (04.08.1995), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 08-236118 A (Sharp Corp.), 13 September 1996 (13.09.1996), entire text & US 4863814 A & EP 0239410 A2	1-6
A	JP 2003-031220 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 January 2003 (31.01.2003), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-169159 A (Rosseter Holdings Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text & US 2004/0258604 A1 & US 2002/0122754 A1 & US 2004/0241077 A1 & WO 2003/022739 A2 & WO 2003/029141 A1 & CA 2459410 A1 & CA 2461578 A1 & KR 10-2005-0026372 A	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054606

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the following documents 1-4, and does not have a special technical feature.

Among the inventions of claims 1-6, the inventions of claims 1-4 are relevant to a main invention group.

Document 1: JP 2001-080914 A (Sony Corp.), 27 March 2001 (27.03.2001)

Document 2: JP 10-021911 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998)

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054606

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: JP 09-235111 A (Toray Industries, Inc.), 09 September 1997 (09.09.1997)

Document 4: JP 09-169512 A (Unitika Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C01B21/082(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C01B21/00-21/50, 31/00-31/36

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
X A	JP 2001-080914 A（ソニー株式会社）2001.03.27, 請求項 1, 段落【0011】, 実施例, 表 1 （ファミリーなし）	1 2-6
X A	JP 10-021911 A（松下電器産業株式会社）1998.01.23, 請求項 1, 段落【0004】, 実施例, 表 1-3 （ファミリーなし）	1 2-6

☒ 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

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田澤 俊樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 8 3 6

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
X A	JP 09-235111 A (東レ株式会社) 1997. 09. 09, 請求項 1, 2, 段落【0009】 , 【0013】 , 【0019】 , 実施例 & US 5773167 A & EP 0746047 A1 & CN 1148739 A	1 2-6
X A	JP 09-169512 A (ユニチカ株式会社) 1997. 06. 30, 請求項 1, 段落【0008】 , 【0022】 , 【0023】 , 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1 2-6
A	JP 07-201317 A (株式会社東芝) 1995. 08. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 08-236118 A (シャープ株式会社) 1996. 09. 13, 全文 & US 4863814 A & EP 0239410 A2	1-6
A	JP 2003-031220 A (旭硝子株式会社) 2003. 01. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-169159 A (ロゼッター、ホールディングス、リミテッド) 2007. 07. 05, 全文 & US 2004/0258604 A1 & US 2002/0122754 A1 & US 2004/0241077 A1 & WO 2003/022739 A2 & WO 2003/029141 A1 & CA 2459410 A1 & CA 2461578 A1 & KR 10-2005-0026372 A	1-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、以下の文献1-4に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。

そして、請求項1-6に係る発明のうち、主発明は請求項1-4に係る発明である。

文献1：JP 2001-080914 A（ソニー株式会社）2001.03.27
文献2：JP 10-021911 A（松下電器産業株式会社）1998.01.23
文献3：JP 09-235111 A（東レ株式会社）1997.09.09
文献4：JP 09-169512 A（ユニチカ株式会社）1997.06.30

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。