

(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  
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/199880 A1**

- (51) 国際特許分類:  
B01J 37/08 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)  
B01J 23/06 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)  
B01J 23/745 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)  
B01J 23/75 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)  
B01J 23/755 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064831
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 4 日(04.06.2014)
- (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 2013-126098 2013 年 6 月 14 日(14.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日清紡ホールディングス株式会社(NIS-SHINBO HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目 3 1 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今城 靖雄(IMASHIRO, Yasuo); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 窪田裕次(KUBOTA, Yuji); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 平 安希子(TAIRA, Akiko); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所(HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1600023 東京都新宿区西新宿三丁目 1 番 4 号 ウエル新都心ビル 4 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, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: POROUS CARBON CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SAME, ELECTRODE AND BATTERY

(54) 発明の名称: 多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池

|    |         | EO <sub>2</sub> | i-0.7  |
|----|---------|-----------------|--------|
| AA | 実施例 1-1 | 0.80            | -0.313 |
| AA | 実施例 1-2 | 0.79            | -0.364 |
| AA | 実施例 1-3 | 0.58            | -0.003 |
| AA | 実施例 1-4 | 0.65            | -0.004 |

AA Example

(57) Abstract: Provided are: a porous carbon catalyst which exhibits excellent catalytic activity; a method for producing this porous carbon catalyst; an electrode; and a battery. A porous carbon catalyst according to the present invention is able to be obtained by carbonizing an organic polymer porous body having a skeleton that contains a metal inside. This porous carbon catalyst may have a skeleton that contains a metal inside, and the skeleton may be formed like a particle assembly. A method for producing a porous carbon catalyst according to the present invention comprises a process for carbonizing an organic polymer porous body having a skeleton that contains a metal inside.

(57) 要約: 優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池を提供する。本発明に係る多孔質炭素触媒は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することにより得られる。この多孔質炭素触媒は、内部に金属を含む骨格を有することとしてもよく、粒子集合体様の前記骨格を有することとしてもよい。本発明に係る多孔質炭素触媒の製造方法は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することを含む。



WO 2014/199880 A1

## 明 細 書

発明の名称：

多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、例えば、特許文献 1 において、ポリアクリロニトリルを含む多孔質体を焼成して、焼成された多孔質体を得ることが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第 2 0 1 1 / 1 3 8 9 3 7 号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献 1 において、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒については何ら記載されていない。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池を提供することをその目的の一つとする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る多孔質炭素触媒の製造方法は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することを含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒の製造方法を提供することができる。

[0007] 前記方法において、前記有機ポリマー多孔質体は、有機ポリマー及び前記金属を含む溶液中における析出により形成されたものであることとしてもよ

い。

[0008] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る多孔質炭素触媒は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られたことを特徴とする。本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒を提供することができる。

[0009] 前記多孔質炭素触媒について、前記有機ポリマー多孔質体は、有機ポリマー及び前記金属を含む溶液中における析出により形成されたこととしてもよい。

[0010] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る多孔質炭素触媒は、内部に金属を含む骨格を有することを特徴とする。本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒を提供することができる。

[0011] また、前記多孔質炭素触媒は、内部に前記金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られたものであることとしてもよい。また、前記多孔質炭素触媒は、粒子集合体様の前記骨格を有することとしてもよい。

[0012] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電極は、前記いずれかの多孔質炭素触媒を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒を含む電極を提供することができる。

[0013] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電池は、前記電極を有することを特徴とする。本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒を含む電池を提供することができる。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、優れた触媒活性を示す多孔質炭素触媒及びその製造方法並びに電極及び電池を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1A]本発明の一実施形態に係る実施例1において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

[図1B]図1Aの一部を拡大して示す説明図である。

[図2A]本発明の一実施形態に係る実施例 1 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

[図2B]図 2 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図3A]本発明の一実施形態に係る実施例 1 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果のさらに他の例を示す説明図である。

[図3B]図 3 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図4A]本発明の一実施形態に係る実施例 1 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果のさらに他の例を示す説明図である。

[図4B]図 4 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る実施例 1 において多孔質炭素触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

[図6]本発明の一実施形態に係る実施例 1 において多孔質炭素触媒の触媒活性を評価した結果の一例を示す説明図である。

[図7A]本発明の一実施形態に係る実施例 2 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

[図7B]図 7 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図8A]本発明の一実施形態に係る実施例 2 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

[図8B]図 8 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図9A]本発明の一実施形態に係る実施例 2 において多孔質炭素触媒を走査型電子顕微鏡で観察した結果のさらに他の例を示す説明図である。

[図9B]図 9 A の一部を拡大して示す説明図である。

[図10]本発明の一実施形態に係る実施例 2 において多孔質炭素触媒の触媒活性を評価した結果の一例を示す説明図である。

[図11]本発明の一実施形態に係る実施例 3 において多孔質炭素触媒の触媒活性を評価した結果の一例を示す説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形

態で示す例に限られない。

[0017] まず、本実施形態に係る多孔質炭素触媒（以下、「本触媒」という。）の概要について説明する。本触媒は、多孔質炭素触媒である。すなわち、本触媒は、多孔質構造を有する炭素触媒である。より具体的に、本触媒は、内部に多数の孔が形成されるよう三次元的に形成された骨格を有する。この骨格は、後述する有機ポリマー多孔質体の炭素化により形成された炭素構造を含む。また、本触媒の多孔質構造は、独立気泡を有する発泡成形体のように独立した孔が形成された多孔質構造ではなく、連通した孔が形成された多孔質構造である。

[0018] 本触媒は、例えば、0.45以上の空隙率を有する多孔質炭素触媒である。本触媒の空隙率は、例えば、0.50以上であることとしてもよく、0.55以上であることとしてもよく、0.60以上であることとしてもよく、0.65以上であることとしてもよい。本触媒の空隙率の上限値は、1.0未満であれば特に限られないが、例えば、0.95以下であることとしてもよい。

[0019] 本触媒の空隙率は、上記いずれかの下限値と、上記いずれかの上限値とで規定される範囲内であることとしてもよい。なお、本触媒の空隙率は、本触媒の真密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）及び嵩密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を測定した結果に基づき、次の式により算出される：空隙率＝1－（嵩密度／真密度）。

[0020] また、本触媒は、触媒活性を示す。すなわち、本触媒は、例えば、その表面に金属触媒（例えば、白金等の貴金属触媒）を担持することなく、それ自身が触媒活性を示す炭素化材料である。

[0021] 本触媒は、触媒活性として、例えば、酸素還元活性を示す。本触媒の酸素還元活性は、例えば、酸素還元開始電位により評価される。酸素還元開始電位は、例えば、本触媒を塗布した作用電極を有する回転リングディスク電極装置を用いて電位を掃引印加し、このとき得られる電圧と電流密度との関係を示すデータ（酸素還元ボルタモグラム）に基づき、 $-10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が流れたときの電圧（ $E_{O_2}$ ）として求められる。

[0022] 次に、本実施形態に係る多孔質炭素触媒の製造方法（以下、「本方法」という。）及び本触媒の詳細について説明する。本方法は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することを含む。この場合、本触媒は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた多孔質炭素触媒である。

[0023] 有機ポリマー多孔質体は、多孔質構造を有する有機ポリマー体である。より具体的に、有機ポリマー多孔質体は、内部に多数の孔が形成されるよう三次元的に形成された骨格を有する、有機ポリマーの多孔質体である。この骨格は、有機ポリマー多孔質体の原料として使用された有機ポリマーを含む。

[0024] 有機ポリマー多孔質体を構成する有機ポリマーは、炭素化されるものであれば、特に限られない。有機ポリマーは、例えば、ホモポリマーを含むこととしてもよく、コポリマーを含むこととしてもよい。

[0025] 具体的に、有機ポリマーは、例えば、アクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリカーボネート及び天然ポリマーからなる群より選択される１種以上を含むこととしてもよい。

[0026] アクリル系ポリマーは、例えば、アクリル酸系ポリマー、メタクリル酸系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー及びアクリルアミド系ポリマーからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0027] アクリル酸系ポリマーは、例えば、アクリル酸とアクリロニトリルとのコポリマーであることとしてもよい。また、アクリル酸系ポリマーは、例えば、アクリル酸エステル系ポリマーであることとしてもよい。アクリル酸エステル系ポリマーは、例えば、アクリル酸エステルとアクリロニトリルとのコポリマーであることとしてもよい。

[0028] メタクリル酸系ポリマーは、例えば、メタクリル酸とアクリロニトリルとのコポリマーであることとしてもよい。また、メタクリル酸系ポリマーは、例えば、メタクリル酸エステル系ポリマーであることとしてもよい。メタクリル酸エステル系ポリマーは、例えば、メタクリル酸エステルとアクリロニ

トリルとのコポリマーであることとしてもよい。

[0029] アクリロニトリル系ポリマーは、例えば、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとアクリル酸とのコポリマー、アクリロニトリルとアクリル酸エステルとのコポリマー、アクリロニトリルとメタクリル酸とのコポリマー及びアクリロニトリルとメタクリル酸エステルとのコポリマーからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

[0030] アクリルアミド系ポリマーは、例えば、ポリアクリルアミド、アクリルアミドとアクリル酸とのコポリマー、アクリルアミドとアクリル酸エステルとのコポリマー、アクリルアミドとメタクリル酸とのコポリマー及びアクリルアミドとメタクリル酸エステルとのコポリマーからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

[0031] ビニル系ポリマーは、例えば、ポリビニルアルコール及びポリフッ化ビニリデンからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。オレフィン系ポリマーは、例えば、炭素数3～10のポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、炭素数3～10のオレフィンの2種以上を含むコポリマー及び炭素数3～10のオレフィンとオレフィン以外のモノマー（アクリル系モノマー、ビニル系モノマー等）とのコポリマーからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。また、オレフィン系ポリマーは結晶性であることとしてもよい。

[0032] エステル系ポリマーは、例えば、ポリエステル系ポリマーであることとしてもよい。ポリエステル系ポリマーは、例えば、ポリ乳酸であることとしてもよい。ウレタン系ポリマーは、例えば、ポリウレタンであることとしてもよい。天然ポリマーは、例えば、セルロース系ポリマー（セルロース等）及びタンパク質（シルク等）からなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

[0033] 有機ポリマーは、例えば、含窒素有機ポリマーを含むこととしてもよい。含窒素有機ポリマーは、その分子内に1以上の窒素原子を含み、炭素化されるものであれば特に限られない。

- [0034] 有機ポリマーは、例えば、アクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリカーボネート及び天然ポリマーからなる群より選択される１種以上を含み、含窒素有機ポリマーを含むこととしてもよい。この場合、有機ポリマーに含まれる上記群より選択される１種以上が含窒素有機ポリマーを含むこととしてもよいし、有機ポリマーは上記群より選択される１種以上以外の含窒素有機ポリマーを含むこととしてもよい。
- [0035] 有機ポリマーは、例えば、含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよい。含酸素有機ポリマーは、その分子内に１以上の酸素原子を含み、炭素化されるものであれば特に限られない。
- [0036] 有機ポリマーは、例えば、アクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリカーボネート及び天然ポリマーからなる群より選択される１種以上を含み、含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよい。この場合、有機ポリマーに含まれる上記群より選択される１種以上が含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよいし、有機ポリマーは上記群より選択される１種以上以外の含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよい。
- [0037] 有機ポリマーは、例えば、含窒素有機ポリマーを含み、含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよい。すなわち、有機ポリマーは、例えば、アクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリカーボネート及び天然ポリマーからなる群より選択される１種以上を含み、含窒素有機ポリマーを含み、含酸素有機ポリマーを含むこととしてもよい。この場合、有機ポリマーは、含窒素有機ポリマーであって且つ含酸素有機ポリマーでもある有機ポリマーを含むこととしてもよい。
- [0038] 有機ポリマー多孔質体の骨格の内部に含まれる金属は、当該金属を使用して得られた本触媒が触媒活性を示すものであれば、特に限られない。すなわち、金属は、例えば、周期表の３族元素、４族元素、５族元素、６族元素、

7 族元素、8 族元素、9 族元素、10 族元素、11 族元素、12 族元素、13 族元素、14 族元素、15 族元素及び16 族元素からなる群より選択される1 種以上であることとしてもよく、遷移金属（周期表の3 族から12 族）であることが好ましく、周期表の3 族から12 族の第4 周期に属する遷移金属であることがより好ましい。

[0039] 具体的に、金属は、例えば、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、ランタノイド（セリウム（Ce）等）及びアクチノイドからなる群より選択される1 種以上であることとしてもよい。

[0040] 金属としては、当該金属の単体を使用することとしてもよく、当該金属の化合物を使用することとしてもよい。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭素化物又は金属錯体を使用することとしてもよく、金属塩、金属酸化物、金属硫化物又は金属錯体を使用することが好ましい。

[0041] 有機ポリマー多孔質体は、その骨格の内部に、有機ポリマー及び金属以外にさらに他の成分を含むこととしてもよい。すなわち、有機ポリマー多孔質体の骨格は、例えば、導電性炭素材料をさらに含むこととしてもよい。

[0042] 導電性炭素材料は、本方法により製造される多孔質炭素触媒に導電性を付与し又は当該多孔質炭素触媒の導電性を向上させるものであれば特に限られず、例えば、導電性を有し、それ自身では触媒活性を有しない炭素材料であることとしてもよい。

[0043] 具体的に、導電性炭素材料は、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンファイバー、カーボンフィブリル及び黒鉛粉末からなる群より選択される1 種以上であることとしてもよい。

[0044] 有機ポリマー多孔質体を形成する方法は、特に限られないが、有機ポリマ

一多孔質体は、例えば、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により形成されたものであることとしてもよい。

[0045] すなわち、本触媒は、例えば、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により形成された内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた多孔質炭素触媒であることとしてもよい。

[0046] なお、本方法は、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により有機ポリマー多孔質体を形成することを含むこととしてもよいし、当該有機ポリマー多孔質体を形成することは含まないこととしてもよい。本方法が有機ポリマー多孔質体を形成することを含まない場合、本方法においては、予め形成された有機ポリマー多孔質体を用意し、当該有機ポリマー多孔質体を炭素化する。

[0047] 有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により有機ポリマー多孔質体を形成する方法は、特に限られないが、例えば、第一の条件において、当該有機ポリマー及び金属を溶媒に溶解して、当該有機ポリマー及び金属を含む溶液を調製し、その後、当該第一の条件と異なる第二の条件において、当該溶液中で有機ポリマー多孔質体を析出させることとしてもよい。

[0048] より具体的に、例えば、まず、有機ポリマーと溶媒との組み合わせを、第一の条件において当該有機ポリマーが当該溶媒に溶解し、第二の条件において当該有機ポリマーが当該溶媒中で析出して有機ポリマー多孔質体を形成するように選択する。

[0049] 次いで、第一の条件において、選択された溶媒中に、選択された有機ポリマー及び金属を溶解して、当該有機ポリマー及び金属を含む溶液を調製し、その後、条件を第一の条件から第二の条件に変えて、当該溶液中で相分離を起こさせ、有機ポリマー多孔質体を析出させる。なお、有機ポリマー及び金属を含む溶液の調製は、当該有機ポリマーと、当該金属（金属単体及び／又は金属化合物）と、溶媒とを、例えば攪拌等の操作により、混合することにより行う。この混合により、有機ポリマー及び金属が溶液中にほぼ均一に分散される。

[0050] 第一の条件及び第二の条件は、例えば、第一の温度、及び当該第一の温度より低い第二の温度であることとしてもよい。具体的に、例えば、有機ポリマー及び金属を第一の温度に加熱された溶媒に溶解して、当該有機ポリマー及び金属を含む溶液を調製し、その後、当該溶液を当該第一の温度より低い第二の温度まで冷却して、当該溶液中で有機ポリマー多孔質体を析出させることとしてもよい。

[0051] 溶媒は、例えば、有機ポリマーの貧溶媒と、当該有機ポリマーの良溶媒とを混合して調製されたものであることとしてもよい。有機ポリマーの貧溶媒は、例えば、その1 Lに対して、当該有機ポリマー50 g以上が溶解しない溶媒であることとしてもよく、当該有機ポリマー30 g以上が溶解しない溶媒であることとしてもよく、当該有機ポリマー10 g以上が溶解しない溶媒であることとしてもよい。有機ポリマーの良溶媒は、例えば、その1 Lに対して、当該有機ポリマー10 g以上が溶解する溶媒であることとしてもよく、当該有機ポリマー30 g以上が溶解する溶媒であることとしてもよく、当該有機ポリマー50 g以上が溶解する溶媒であることとしてもよい。すなわち、溶媒は、例えば、その1 Lに対して、当該有機ポリマー50 g以上が溶解しない貧溶媒と、その1 Lに対して、当該有機ポリマー50 g以上が溶解する良溶媒とを混合して調製されたものであることとしてもよく、その1 Lに対して、当該有機ポリマー30 g以上が溶解しない貧溶媒と、その1 Lに対して、当該有機ポリマー30 g以上が溶解する良溶媒とを混合して調製されたものであることとしてもよく、その1 Lに対して、当該有機ポリマー10 g以上が溶解しない貧溶媒と、その1 Lに対して、当該有機ポリマー10 g以上が溶解する良溶媒とを混合して調製されたものであることとしてもよい。貧溶媒と良溶媒との混合比率は、上述したように有機ポリマーが第一の条件で溶解し、第二の条件で析出するように適宜調節される。

[0052] また、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により有機ポリマー多孔質体を形成した後、当該溶液の溶媒を、当該有機ポリマーの貧溶媒に置換することとしてもよい。すなわち、この場合、例えば、第一の条件にお

いて、有機ポリマー及び金属を第一の溶媒（例えば、当該有機ポリマーの貧溶媒と当該有機ポリマーの良溶媒とを混合して調製された溶媒）に溶解して、当該有機ポリマー及び金属を含む溶液を調製し、次いで、第二の条件において、当該溶液中で有機ポリマー多孔質体を析出させ、その後、当該第一の溶媒を、当該有機ポリマーの貧溶媒である第二の溶媒に置換して、当該有機ポリマー多孔質体を得ることとしてもよい。

[0053] ここで、第一の溶媒が、有機ポリマーの第一の貧溶媒と当該有機ポリマーの良溶媒とを混合して調製された溶媒である場合、第二の溶媒は、当該第一の貧溶媒とは異なる当該有機ポリマーの貧溶媒であることとしてもよい。溶媒を置換する方法は、特に限られないが、例えば、有機ポリマー及び金属を第一の溶媒に溶解して調製した溶液から有機ポリマー多孔質体を取り出し、当該有機ポリマー多孔質体を第二の溶媒で洗浄することにより行うこととしてもよい。

[0054] また、有機ポリマー及び金属を含む溶液の溶媒を、当該有機ポリマーの貧溶媒に置換する場合、当該溶媒の置換に先立って、金属の不溶化処理を行うこととしてもよい。すなわち、この場合、例えば、第一の条件において、有機ポリマー及び金属を第一の溶媒に溶解して、当該有機ポリマー及び金属を含む溶液を調製し、次いで、第二の条件において、当該溶液中で有機ポリマー多孔質体を析出させ、その後、当該第一の溶媒を、当該有機ポリマーの貧溶媒である第二の溶媒に置換して、当該有機ポリマー多孔質体を得る場合において、当該有機ポリマー多孔質体の析出後、当該溶媒の置換前に、当該第二の溶媒に対する当該金属の不溶化処理を行うこととしてもよい。

[0055] 予め第二の溶媒に対する金属の不溶化処理を行うことにより、溶媒を当該第二の溶媒に置換する際及び当該置換後において、有機ポリマー多孔質体から当該第二の溶媒中への金属の漏出が効果的に抑制される。

[0056] 金属の不溶化処理は、特に限られないが、例えば、アルカリ処理であることとしてもよい。アルカリ処理は、例えば、アルカリと金属とを接触させる処理であることとしてもよい。すなわち、金属の不溶化処理は、例えば、溶

液から取り出した有機ポリマー多孔質体を、アルカリを含む溶液に浸漬することにより行うこととしてもよいし、当該有機ポリマー多孔質体を含む溶液中に、アルカリを添加することにより行うこととしてもよい。アルカリは、例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0057] また、本方法は、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化すること、及び粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒を得ることを含むこととしてもよい。すなわち、この場合、有機ポリマー多孔質体は、粒子集合体様の骨格を有し、当該骨格の内部に金属を含む。

[0058] また、この場合、本触媒は、粒子集合体様の骨格を有する。また、本触媒は、例えば、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒であることとしてもよい。さらに、本触媒は、例えば、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒であることとしてもよい。

[0059] 粒子集合体様の骨格は、例えば、電子顕微鏡で観察した場合に、粒子が集合して形成されたような外観を呈する、多孔質構造の骨格である（本願の図面で示す電子顕微鏡写真参照）。この粒子集合体様の骨格は、例えば、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により好ましく形成される。

[0060] なお、日本国特許出願の出願公開公報であるJP 2009-30017 A、JP 2011-236292 A及びJP 2012-251057 Aや、国際特許出願の国際公開パンフレットであるW02012/063591 A1にも、粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体が開示されている。

[0061] また、本方法においては、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により形成された、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することとしてもよい。

[0062] この場合、本触媒は、例えば、有機ポリマー及び金属を含む溶液中におけ

る析出により形成された、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、内部に当該金属を含む粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒であることとしてもよい。

[0063] また、本方法においては、有機ポリマー多孔質体を乾燥させ、乾燥した有機ポリマー多孔質体を炭素化することとしてもよい。有機ポリマー多孔質体を乾燥させる温度は、特に限られないが、例えば、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度であることとしてもよい。有機ポリマー多孔質体を乾燥させる方法は、特に限られないが、例えば、当該有機ポリマー多孔質体を減圧下で乾燥することとしてもよい（例えば、真空乾燥）。

[0064] 有機ポリマー多孔質体を炭素化する方法は、当該有機ポリマー多孔質体に含まれる有機ポリマーが炭素化される方法であれば、特に限られない。すなわち、炭素化においては、有機ポリマー多孔質体を加熱して、当該有機ポリマー多孔質体を、当該有機ポリマー多孔質体が炭素化される温度（炭素化温度）で保持する。

[0065] 炭素化温度は、有機ポリマー多孔質体が炭素化される温度であれば特に限られず、例えば、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上であることとしてもよい。より具体的に、炭素化温度は、例えば、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上、 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下であることとしてもよく、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上、 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下であることとしてもよく、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上、 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下であることとしてもよい。

[0066] 有機ポリマー多孔質体を炭素化温度まで加熱する際の昇温速度は、特に限られず、例えば、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、 $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であることとしてもよい。有機ポリマー多孔質体を炭素化温度で保持する時間（炭素化時間）は、当該有機ポリマー多孔質体が炭素化されるために十分な時間であれば特に限られず、例えば、5分以上であることとしてもよい。より具体的に、炭素化時間は、例えば、5分以上、240分以下であることとしてもよく、20分以上、180分以下であることとしてもよい。炭素化は、窒素等の不活性ガス下（例えば、不活性ガスの流通下）で行うことが好ましい。

[0067] また、本方法においては、炭素化に先立って、不融化処理を行うこととし

てもよい。すなわち、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の不融化処理を行い、次いで、当該有機ポリマー多孔質体を炭素化することとしてもよい。炭素化に先立って有機ポリマー多孔質体の不融化処理を行うことにより、多孔質構造を効果的に維持した多孔質炭素触媒が確実に得られる。

[0068] 不融化処理は、有機ポリマー多孔質体に含まれる有機ポリマーを不融化する処理であれば特に限られない。不融化処理は、例えば、有機ポリマー多孔質体を炭素化温度より低い温度で加熱することとしてもよい。

[0069] すなわち、本方法においては、第一の温度で有機ポリマー多孔質体の不融化処理を行い、次いで、当該第一の温度より高い第二の温度で当該有機ポリマー多孔質体を炭素化することとしてもよい。

[0070] 有機ポリマー多孔質体を不融化する温度（不融化温度）は、当該有機ポリマー多孔質体に含まれる有機ポリマーが不融化される温度であれば特に限られず、例えば、100℃以上、500℃以下であることとしてもよい。より具体的に、例えば、不融化温度は、150℃以上、500℃以下であり、炭素化温度は、500℃以上、1500℃以下であって当該不融化温度より高い温度であることとしてもよい。

[0071] 不融化処理は、大気中で行うこととしてもよいが、窒素等の不活性ガス中（例えば、不活性ガスの流通下）で行うことが好ましい。不融化処理を不活性ガス中で行う場合、有機ポリマー多孔質体は、含酸素有機ポリマーを含むことが好ましい。

[0072] また、不融化処理は、不融化温度が異なる複数の段階で連続的に行うこととしてもよい。すなわち、この場合、例えば、有機ポリマー多孔質体を加熱して第一の温度で第一の不融化処理を行い、次いで、当該有機ポリマー多孔質体をさらに加熱して、当該第一の温度より高い第二の温度で第二の不融化処理を行い、続いて、当該有機ポリマー多孔質体をさらに加熱して、当該第二の温度より高い第三の温度で当該有機ポリマーを炭素化することとしてもよい。

[0073] 具体的に、例えば、第一の不融化処理を行う第一の不融化温度は、100℃以上、300℃以下であり、第二の不融化処理を行う第二の不融化温度は、300℃以上、500℃以下であって当該第一の不融化温度より高い温度であり、炭素化を行う炭素化温度は、500℃以上、1500℃以下であって当該第二の不融化温度より高い温度であることとしてもよい。また、第一の不融化処理を大気中で行い、第二の不融化及び炭素化を不活性ガス中で行うこととしてもよい。

[0074] 本方法においては、上述のような炭素化により生成された炭素化材料を、そのまま多孔質炭素触媒として得ることとしてもよい。すなわち、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することにより、内部に当該金属含む骨格を有し、触媒活性を示す、多孔質炭素化材料が得られる。そこで、この触媒活性を示す多孔質炭素化材料を本触媒として得ることとしてもよい。

[0075] また、本触媒は、上述のようにして得られた多孔質炭素化材料に、さらなる処理を施し、当該処理が施された多孔質炭素化材料を本触媒として得ることとしてもよい。すなわち、例えば、多孔質炭素化材料を粉砕し、粉砕された当該多孔質炭素化材料を本触媒として得ることとしてもよい。なお、例えば、粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒を粉砕した結果、当該骨格が粉砕されて、当該骨格を構成していた粒子からなる炭素触媒（粒子状炭素触媒）と、当該粒子集合体様の骨格を有する粉砕された多孔質炭素触媒とが混在することになってよい。

[0076] また、例えば、多孔質炭素化材料に金属除去処理を施し、当該金属除去処理後の多孔質炭素化材料を本触媒として得ることとしてもよい。金属除去処理は、多孔質炭素化材料に含まれる金属の一部又は全部を除去する処理である。金属除去処理は、例えば、酸による洗浄処理又は電解処理であることとしてもよい。

[0077] 酸による洗浄処理に使用する酸は、金属除去処理の効果が得られるものであれば特に限られず、例えば、塩酸（例えば、濃塩酸）、硝酸（例えば、濃

硝酸) 及び硫酸 (例えば、濃硫酸) からなる群より選択される 1 種以上を使用することとしてもよい。

[0078] 内部に金属を含む骨格を有する多孔質炭素化材料に金属除去処理を施して得られた本触媒は、例えば、依然として、その骨格の内部に金属を含むこととしてもよい。すなわち、この場合、金属除去処理によって、多孔質炭素化材料の骨格の表面に含まれている金属の少なくとも一部は除去される。しかしながら、多孔質炭素化材料の骨格の内部に含まれる金属の少なくとも一部は、金属除去処理によって除去されず、当該金属除去処理後も当該骨格の内部に残存する。

[0079] したがって、本触媒は、例えば、その骨格の内部に金属 (炭素化前の有機ポリマー多孔質体に由来する金属) を含み、当該骨格の表面には実質的に当該金属を含まないこととしてもよい。

[0080] また、例えば、本触媒において、その骨格の内部に含まれる金属の密度 (当該骨格の単位面積当たり又は単位体積当たりに含まれる当該金属の量) は、当該骨格の表面に含まれる当該金属の密度より大きいこととしてもよい。

[0081] なお、本触媒は、多孔質炭素化材料に金属除去処理を施すことを含む方法により製造されたか否かにかかわらず、その骨格の内部に金属を含むこととしてもよい。この場合、本触媒は、内部に金属を含む骨格を有する多孔質炭素触媒である。すなわち、本触媒は、多孔質構造を有し、当該多孔質構造の骨格の内部に金属を含む。したがって、例えば、本触媒の骨格の断面を観察した場合 (例えば、透過型電子顕微鏡で観察した場合) には、当該骨格の内部に相当する部分に、金属 (例えば、金属微粒子) の存在が確認される。本触媒が、その骨格の内部に金属を含む場合、本触媒は、さらに当該骨格の表面に当該金属 (有機ポリマー多孔質体に由来する金属) を含むこととしてもよい。

[0082] そして、この場合、本方法は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化すること、及び内部に当該金属を含む骨格を有する多孔質炭素触媒を得ることを含む。

- [0083] すなわち、この場合、本触媒は、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、内部に当該金属を含む骨格を有する多孔質炭素触媒である。また、本触媒は、例えば、有機ポリマー及び金属を含む溶液中における析出により形成された内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、内部に当該金属を含む骨格を有する多孔質炭素触媒であることとしてもよい。
- [0084] また、本方法は、例えば、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化すること、及び内部に当該金属を含む粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒を得ることを含むこととしてもよい。
- [0085] この場合、本触媒は、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒である。すなわち、本触媒は、粒子集合体様の骨格を有し、当該骨格の内部に金属を含む。また、本触媒は、例えば、内部に金属を含む粒子集合体様の骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られ、内部に当該金属を含む粒子集合体様の骨格を有する多孔質炭素触媒であることとしてもよい。
- [0086] また、内部に金属を含む骨格を有する多孔質炭素化材料に金属除去処理を施して得られた本触媒は、例えば、その骨格に金属を含まないこととしてもよい。すなわち、この場合、金属除去処理によって、多孔質炭素化材料の骨格の表面に含まれている金属、及び当該骨格の内部に含まれている金属が、金属除去処理によって除去され、当該金属除去処理後の当該骨格には、もはや金属は残存しないこととなる。
- [0087] また、本方法においては、例えば、多孔質炭素化材料に金属除去処理を施し、次いで、当該多孔質炭素化材料に熱処理を施し、当該熱処理後の多孔質炭素化材料を本触媒として得ることとしてもよい。
- [0088] この場合、熱処理は、多孔質炭素化材料を所定の温度（熱処理温度）で保持することにより行う。熱処理温度は、300℃以上であることとしてもよい。より具体的に、熱処理温度は、例えば、300℃以上、1500℃以下であることとしてもよく、400℃以上、1500℃以下であることとして

もよく、500℃以上、1500℃以下であることとしてもよい。

[0089] 熱処理温度は、上述の炭素化温度と同一の温度であることとしてもよく、異なる温度であることとしてもよい。すなわち、熱処理温度は、炭素化温度より低い温度であることとしてもよく、炭素化温度より高い温度であることとしてもよい。

[0090] 上述のようにして得られる本触媒は、優れた触媒活性を示す。すなわち、例えば、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた本触媒は、内部に当該金属を含まず表面にのみ当該金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた多孔質炭素触媒に比べて、高い触媒活性（例えば、酸素還元活性）を示す。

[0091] また、例えば、内部に金属を含む骨格を有する本触媒は、内部に当該金属を含まず表面にのみ当該金属を含む骨格を有する多孔質炭素触媒（すなわち、内部に当該金属を含まず表面にのみ当該金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた多孔質炭素触媒）に比べて、高い触媒活性（例えば、酸素還元活性）を示す。

[0092] 本触媒がこのような優れた触媒活性を示すメカニズムは明らかではないが、例えば、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することにより、多孔質構造を維持しながら、当該金属の存在下で、活性点を含む炭素構造が効果的に形成されることが考えられる。

[0093] ここで、本触媒は、上述のとおり、その骨格の内部に金属を含むこととしてもよいが、本触媒の触媒活性は、骨格を構成する炭素構造自体によるものである。この点、例えば、後述する実施例2において、金属除去処理が施された本触媒の触媒活性と、当該金属除去処理が施されていない本触媒の触媒活性とに大差がないことが確認されている。

[0094] 上述のとおり、本触媒の骨格を構成する炭素構造が高い触媒活性を示すメカニズムは明らかではないが、例えば、内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化することにより、当該骨格の少なくとも内部において、当該金属の周囲に、活性点を有する特異な炭素構造が効果的に形成さ

れることが考えられる。そして、骨格から金属が除去された場合でも、炭素化により形成された炭素構造は、高い触媒活性を示すと考えられる。

[0095] このような優れた触媒活性を示す本触媒は、例えば、電池用電極触媒、過酸化水素分解触媒、環境触媒又は合成触媒であることとしてもよい。本触媒が電池用電極触媒である場合、本触媒は、例えば、燃料電池用電極触媒又は空気電池用電極触媒であることとしてもよい。

[0096] 本実施形態に係る電極（以下、「本電極」という。）は、本触媒を含む電極である。すなわち、本電極は、例えば、本触媒が担持された電極である。具体的に、本電極は、例えば、電極基材と、当該電極基材に担持された本触媒と、を有する電極である。

[0097] 本電極は、例えば、電池用電極である。すなわち、本電極は、例えば、燃料電池用電極又は空気電池用電極である。また、本電極は、例えば、カソード電極又はアノード電極であることとしてもよく、好ましくはカソード電極である。

[0098] 本実施形態に係る電池（以下、「本電池」という。）は、本電極を有する電池である。すなわち、本電池は、カソード電極及びアノード電極の一方又は両方として本電極を有する電池である。具体的に、本電池は、例えば、燃料電池又は空気電池である。また、本電池は、例えば、本電極を含む膜／電極接合体を有することとしてもよい。

[0099] 次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

## 実施例 1

[0100] [実施例 1 - 1]

ジメチルスルホキシド（DMSO）（良溶媒）と蒸留水（貧溶媒）とを 85 : 15 の体積比で混合して調製した溶媒（DMSO／水 = 85／15）38 g に、濃度が 5 wt % となる量のアクリロニトリルとメタクリル酸とのコポリマー（AN-MA コポリマー）と、10.6 mmol の塩化鉄六水和物（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）とを 90℃ で溶解させ、当該 AN-MA コポリマー及び鉄を含む溶液を調製した。

[0101] その後、AN-MAコポリマー及び鉄を含む溶液を室温20℃で静置して、当該溶液中で、ゲル状析出体である有機ポリマー多孔質体を形成した。次に、得られた有機ポリマー多孔質体をアンモニア水に30分浸漬した。

[0102] その後、有機ポリマー多孔質体をメタノール（貧溶媒）で洗浄し、DMSO／蒸留水（85／15）溶媒及びアンモニア水をメタノールに置換した。得られた有機ポリマー多孔質体を室温20℃で真空乾燥し、内部に鉄を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を得た。

[0103] そして、乾燥した有機ポリマー多孔質体を、まず大気中205℃で3時間加熱し、次いで窒素中450℃で30分加熱し、さらに続いて窒素中1000℃で1時間加熱して、当該有機ポリマー多孔質体を炭素化（焼成）した。

[0104] こうして、内部に鉄を含む骨格を有する多孔質炭素化材料である多孔質炭素触媒が得られた。さらに、得られた多孔質炭素触媒を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル内に直径が10mmの窒化ケイ素ボールをセットし、当該遊星ボールミルによって多孔質炭素触媒を回転速度650rpmで5分間粉砕する処理を10サイクル行った。その後、粉砕した多孔質炭素触媒を取り出し、目開き106μmの篩いを通過させ、当該篩を通過した多孔質炭素触媒を得た。

[0105] [実施例1-2]

上述の実施例1-1において、塩化鉄六水和物に代えて、塩化コバルト六水和物（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を使用したこと以外は同様にして、内部にコバルトを含む骨格を有する多孔質炭素触媒を得た。

[0106] [実施例1-3]

上述の実施例1-1において、塩化鉄六水和物に代えて、塩化ニッケル六水和物（ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を使用したこと以外は同様にして、内部にニッケルを含む骨格を有する多孔質炭素触媒を得た。

[0107] [実施例1-4]

上述の実施例1-1において、塩化鉄六水和物に代えて、塩化亜鉛（ $\text{ZnCl}_2$ ）を使用したこと以外は同様にして、内部に亜鉛を含む骨格を有する多

孔質炭素触媒を得た。

[0108] [電子顕微鏡による観察]

上述の実施例 1-1、実施例 1-2、実施例 1-3 及び実施例 1-4 で得られた多孔質炭素触媒の各々について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。また、実施例 1-2 で得られた多孔質炭素触媒については、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察も行った。

[0109] [酸素還元活性の評価]

上述の実施例 1-1、実施例 1-2、実施例 1-3 及び実施例 1-4 で得られた多孔質炭素触媒の各々について、酸素還元活性を評価した。すなわち、まず、触媒スラリーを調製した。具体的に、粉末状の多孔質炭素触媒を 5 mg 量り取り、これに 50  $\mu$ L のバインダー溶液 (ナフィオン (商標登録)、デュポン株式会社)、150  $\mu$ L の蒸留水、150  $\mu$ L のエタノール、スパチュラで 2 杯 (約 15 粒) のガラスビーズ (直径 1 mm) を混合し、10 分間超音波処理することにより、当該多孔質炭素触媒が均一に分散された触媒スラリーを調製した。

[0110] 次に、2.2  $\mu$ L の触媒スラリーをピペットで吸取り、回転リングディスク電極装置 (RRDE-3A Ver. 1.2、ビー・エー・エス株式会社製) のディスク電極 (0.1256 cm<sup>2</sup>) に塗布し、乾燥させることにより、作用電極を作製した。リング電極としては、白金電極を用いた。対電極として銀/塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を用いた。電解質溶液としては、0.5 M 硫酸水溶液に酸素を常温で溶解したものを用いた。

[0111] そして、電気化学アナライザー (CHI700D、株式会社 ALS 社製) を用いてリニアスイープボルタンメトリーを行った。リニアスイープボルタンメトリーにおいて、電位は、銀/塩化銀電極を用いて測定した値を標準水素電極 (NHE) 基準値に換算することにより算出した。

[0112] まず、25℃で酸素を 20 分間バブリングすることにより電解質溶液を酸素飽和させた後、測定を開始した。次いで、初期電位を 600 秒保持した後に、電極を回転速度 1500 rpm で回転させ、25℃にて、掃引速度 1 m

V/秒で0.8 V (v s. Ag/AgCl) から−0.2 V (v s. Ag/AgCl) まで電位を掃引し、作用電極に流れる電流値を測定した。すなわち、標準水素電極 (NHE) 基準値に換算すると、1.0 V (v s. NHE) から0 V (v s. NHE) まで電位を掃引した。

[0113] このときの電流を電位の関数として記録した。そして、得られた分極曲線から、 $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の還元電流が流れたときの電圧を、“酸素還元開始電位 ( $E_{O_2}$ )” (V v s. NHE) として記録した。また、0.7 V (v s. NHE) の電圧を印加したときの電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) も “ $i - 0.7$ ” として記録した。

[0114] [結果]

図1 A及び図1 Bは、実施例1-1で得られた、内部に鉄を含む骨格を有する多孔質炭素触媒のSEM写真である。図1 Bには、図1 Aの一部を拡大して示す。図2 A及び図2 Bは、実施例1-2で得られた、内部にコバルトを含む骨格を有する多孔質炭素触媒のSEM写真である。図2 Bには、図2 Aの一部を拡大して示す。図3 A及び図3 Bは、実施例1-3で得られた、内部にニッケルを含む骨格を有する多孔質炭素触媒のSEM写真である。図3 Bには、図3 Aの一部を拡大して示す。図4 A及び図4 Bは、実施例1-4で得られた、内部に亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒のSEM写真である。図4 Bには、図4 Aの一部を拡大して示す。

[0115] これらSEM写真に示すように、いずれの多孔質炭素触媒も多孔質構造を有していた。この多孔質構造においては、多数の連通した孔が形成されていた。また、いずれの多孔質炭素触媒も粒子集合体様の骨格を有していた。なお、図示はしていないが、SEM観察により、炭素化前の有機ポリマー多孔質体もまた、多孔質炭素触媒に類似した多孔質構造（粒子集合体様の骨格を有する多孔質構造）を有していることが確認された。

[0116] 図5は、実施例1-2で得られた多孔質炭素触媒のTEM写真である。図5に示す矢印は、多孔質炭素触媒の骨格に含まれる金属の微粒子を指し示している。図5に示すように、多孔質炭素触媒の粒子集合体様の骨格の内部に

相当する部分（より具体的には、当該骨格を構成する粒子状の部分の内部に相当する部分）には、分散した黒い粒子として金属の微粒子が観察された。すなわち、図5において、多孔質炭素触媒の骨格の内部に金属が含まれていることが確認された。また、多孔質炭素触媒の骨格の内部において、金属は、分散して配置されていることも確認された。

[0117] 図6には、多孔質炭素触媒の酸素還元活性を評価した結果を示す。すなわち、図6には、実施例1-1、実施例1-2、実施例1-3及び実施例1-4で得られた多孔質炭素触媒の各々について、 $-10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が流れたときの電圧である酸素還元開始電位（V vs. NHE）（図中の“ $\text{E O}_2$ ”）と、 $0.7\text{ V}$ （vs. NHE）の電圧を印加したときの電流密度（ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）（図中の“ $i-0.7$ ”）とを測定した結果を示す。

[0118] 図6に示すように、内部に鉄、コバルト、ニッケル又は亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒はいずれも、優れた酸素還元活性を示すことが確認された。中でも、内部に鉄又はコバルトを含む骨格を有する多孔質炭素触媒（実施例1-1及び実施例1-2）は、特に優れた酸素還元活性を示すことが確認された。

[0119] すなわち、内部に鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選択される1種以上を含む骨格を有する多孔質炭素触媒は、優れた触媒活性を示すことが確認され、特に、内部に鉄及びコバルトからなる群より選択される1種以上を含む骨格を有する多孔質炭素触媒は、特に優れた触媒活性を示すことが確認された。

## 実施例 2

[0120] [実施例2-1]

DMSO／蒸留水（85／15）溶媒38gに、濃度が5wt%となる量のAN-MAコポリマーと、 $2.1\text{ mmol}$ の塩化鉄六水和物（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）と、 $8.5\text{ mmol}$ の塩化亜鉛（ $\text{ZnCl}_2$ ）とを $90^\circ\text{C}$ で溶解させ、当該AN-MAコポリマー、鉄及び亜鉛を含む溶液を調製した。

[0121] その後、AN-MAコポリマー、鉄及び亜鉛を含む溶液を室温 $20^\circ\text{C}$ で静

置して、当該溶液中で、内部に鉄及び亜鉛を含む骨格を有する、ゲル状析出体である有機ポリマー多孔質体を形成した。次に、得られた有機ポリマー多孔質体をアンモニア水に30分浸漬した。

[0122] その後、有機ポリマー多孔質体をメタノールで洗浄し、DMSO／蒸留水（85／15）溶媒及びアンモニア水をメタノールに置換した。得られた内部に鉄及び亜鉛を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を室温20℃で真空乾燥した。

[0123] そして、乾燥した有機ポリマー多孔質体を、まず大気中205℃で3時間加熱し、次いで窒素中450℃で30分加熱し、さらに続いて窒素中1000℃で1時間加熱して、当該有機ポリマー多孔質体を炭素化（焼成）した。こうして内部に鉄及び亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素化材料である多孔質炭素触媒が得られた。さらに、得られた多孔質炭素触媒を上述の実施例1-1と同様に粉碎した。

[0124] [実施例2-2]

上述の実施例2-1において、塩化亜鉛に代えて、塩化ニッケル六水和物（ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を使用したこと、及び多孔質体の段階的な焼成の最後の加熱において1000℃に代えて1100℃で加熱したこと以外は同様にして、内部に鉄及びニッケルを含む骨格を有する多孔質炭素触媒を得た。

[0125] [実施例2-3]

上述の実施例2-1において、塩化鉄六水和物に代えて、塩化コバルト六水和物（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を使用したこと以外は同様にして、内部にコバルト及び亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒を得た。

[0126] [電子顕微鏡による観察]

上述の実施例2-1、実施例2-2及び実施例2-3で得られた多孔質炭素触媒の各々について、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。

[0127] [酸素還元活性の評価]

上述の実施例2-1、実施例2-2及び実施例2-3で得られた多孔質炭素触媒の各々について、上述の実施例1と同様にして、酸素還元活性を評価

した。

[0128] [結果]

図 7 A 及び図 7 B は、実施例 2-1 で得られた、内部に鉄及び亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒の SEM 写真である。図 7 B には、図 7 A の一部を拡大して示す。図 8 A 及び図 8 B は、実施例 2-2 で得られた、内部に鉄及びニッケルを含む骨格を有する多孔質炭素触媒の SEM 写真である。図 8 B には、図 8 A の一部を拡大して示す。図 9 A 及び図 9 B は、実施例 2-3 で得られた、内部にコバルト及び亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒の SEM 写真である。図 9 B には、図 9 A の一部を拡大して示す。

[0129] これら SEM 写真で示すように、いずれの多孔質炭素触媒も多孔質構造を有していた。この多孔質構造においては、多数の連通した孔が形成されていた。また、いずれの多孔質炭素触媒の多孔質構造も粒子集合体様の骨格を有していた。

[0130] 図 10 には、多孔質炭素触媒の酸素還元活性を評価した結果を示す。すなわち、図 10 には、実施例 2-1、実施例 2-2、及び実施例 2-3 で得られた多孔質炭素触媒の各々について、 $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の還元電流が流れたときの電圧である酸素還元開始電位 ( $V$  vs. NHE) (図中の “ $\text{E}_{\text{O}_2}$ ”) を測定した結果を示す。

[0131] 図 10 に示すように、いずれの多孔質炭素触媒も優れた酸素還元活性を示すことが確認された。すなわち、内部に鉄及びコバルトからなる群より選択される 1 種以上を含む骨格を有する多孔質炭素触媒は、優れた触媒活性を示すことが確認された。より具体的に、内部に鉄及びコバルトからなる群より選択される 1 種以上を含む骨格を有する多孔質炭素触媒は、当該骨格の内部にさらにニッケル及び亜鉛からなる群より選択される 1 種以上を含む場合であっても、優れた触媒活性を示すことが確認された。また、上述の実施例 1 の結果を参照すれば、内部に鉄及びコバルトからなる群より選択される 1 種以上を含む骨格を有する多孔質炭素触媒は、例えば、当該骨格の内部にニッケル及び／又は亜鉛を含まない場合であっても、優れた触媒活性を示すこと

が確認された。

[0132] また、図示はしていないが、上述の実施例 2-1 で得られた多孔質炭素触媒に金属除去処理を施し、次いで、熱処理を施して得られた多孔質炭素触媒についても、同様に酸素還元活性を評価した。その結果、金属除去処理及び熱処理の有無によって、多孔質炭素触媒の酸素還元開始電位に大差はないことが確認された。

[0133] なお、金属除去処理としては、次のようにして、酸による洗浄処理を行った。すなわち、多孔質炭素触媒 1 g に 100 mL の濃塩酸を加え、1 時間撹拌した。次いで、多孔質炭素触媒を沈殿させ、濃塩酸を除去した後、濃塩酸と蒸留水とを 1 : 1 (体積比) で混合して調製した酸溶液を 100 mL 加え、1 時間撹拌した。さらに、多孔質炭素触媒を沈殿させ、酸溶液を除去した後、蒸留水を 100 mL 加え、1 時間撹拌した。その後、多孔質炭素触媒を含む酸溶液を、ろ過膜 (孔径 1.0  $\mu$ m、Millipore 製) を使用してろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された多孔質炭素触媒を 60℃ で 12 時間、真空乾燥させた。さらに、こうして金属除去処理を施した多孔質炭素触媒を石英管に入れ、窒素雰囲気下、700℃ で 1 時間加熱することにより、当該多孔質炭素触媒に熱処理を施した。

[0134] また、図示はしていないが、上述の実施例 2-1 で得られた多孔質炭素触媒と、有機ポリマー多孔質体を形成することなく非多孔質の有機ポリマー組成物を炭素化することにより得られた非多孔質炭素触媒とについて、空隙率を評価した。その結果、非多孔質炭素触媒の空隙率が 0.4 であったのに対し、多孔質炭素触媒の空隙率は 0.7 であった。

[0135] すなわち、多孔質炭素触媒の空隙率は、非多孔質炭素触媒のそれより大きいことが確認された。これは、多孔質炭素触媒の嵩密度が、非多孔質炭素触媒のそれより小さいことによるものであった。

[0136] なお、非多孔質炭素触媒は、次のようにして製造した。すなわち、上述の実施例 2-1 と同様に、DMSO/蒸留水 (85/15) 溶媒 38 g に、濃度が 5 wt % となる量の AN-MA コポリマーと、2.1 mmol の塩化鉄

六水和物 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) と、 $8.5\text{ mmol}$  の塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) とを  $90^\circ\text{C}$  で溶解させ、当該 AN-MMA コポリマー、鉄及び亜鉛を含む溶液を調製した。

[0137] ただし、その後、AN-MMA コポリマー、鉄及び亜鉛を含む溶液を冷却することなく、すなわち、析出により有機ポリマー多孔質体を形成することなく、当該溶液の溶媒を乾燥除去し、当該 PAN-MMA コポリマー、鉄及び亜鉛を含む有機ポリマー組成物を得た。この有機ポリマー組成物は、有機ポリマー多孔質体のような多孔質構造（より具体的には、粒子集合体様の骨格を有する多孔質構造）を有するものではなかった。

[0138] そして、乾燥した有機ポリマー組成物を、まず大気中  $205^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱し、次いで窒素中  $450^\circ\text{C}$  で 30 分加熱し、さらに続いて窒素中  $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して、当該混合物を炭素化（焼成）し、非多孔質炭素化材料である非多孔質炭素触媒を得た。この非多孔質炭素触媒もまた、多孔質炭素触媒のような多孔質構造（より具体的には、粒子集合体様の骨格を有する多孔質構造）を有するものではなかった。

[0139] また、空隙率は次のようにして評価した。すなわち、嵩密度測定装置 (micromeritics 社製) を使用して、多孔質炭素触媒及び非多孔質炭素触媒のそれぞれの真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 及び嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を測定した。そして、この測定結果に基づき、次の式により、多孔質炭素触媒及び非多孔質炭素触媒の空隙率をそれぞれ算出した：空隙率 =  $1 - (\text{嵩密度} / \text{真密度})$ 。

### 実施例 3

[0140] [実施例 3-1]

上述の実施例 2-1 と同様にして、内部に鉄及び亜鉛を含む骨格を有する多孔質炭素触媒を製造した。

[0141] [比較例 3-1]

一方、比較の対照である多孔質炭素触媒を製造した。すなわち、DMSO / 蒸留水 (85 / 15) 溶媒 38 g に、濃度が 5 wt % となる量の AN-MMA コポリマーを  $90^\circ\text{C}$  で溶解させ、当該 AN-MMA コポリマーを含む溶液を

調製した。

[0142] その後、AN-MAコポリマーを含む溶液を室温20℃で静置して、当該溶液中で、ゲル状析出体である有機ポリマー多孔質体を形成した。次に、有機ポリマー多孔質体をメタノールで洗浄し、DMSO／蒸留水（85／15）溶媒及びアンモニア水をメタノールに置換した。得られた有機ポリマー多孔質体を室温20℃で真空乾燥した。

[0143] 乾燥した有機ポリマー多孔質体を、塩化鉄六水和物（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）及び塩化亜鉛（ $\text{ZnCl}_2$ ）をメタノールに溶解することにより調製された溶液に含浸し、その後、室温で真空乾燥して、表面に鉄及び亜鉛が担持された骨格を有する有機ポリマー多孔質体を得た。

[0144] そして、乾燥した有機ポリマー多孔質体を、まず大気中205℃で3時間加熱し、次いで窒素中450℃で30分加熱し、さらに続いて窒素中1000℃で1時間加熱して、当該有機ポリマー多孔質体を炭素化（焼成）し、多孔質炭素触媒を得た。

[0145] [酸素還元活性の評価]

上述の実施例3-1及び比較例3-1で得られた多孔質炭素触媒の各々について、上述の実施例1と同様にして、酸素還元活性を評価した。

[0146] [結果]

図11には、多孔質炭素触媒の酸素還元活性を評価した結果を示す。すなわち、図11には、実施例3-1及び比較例3-1で得られた多孔質炭素触媒の各々について、 $-10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が流れたときの電圧である酸素還元開始電位（V vs. NHE）（図中の“ $\text{EO}_2$ ”）を測定した結果を示す。

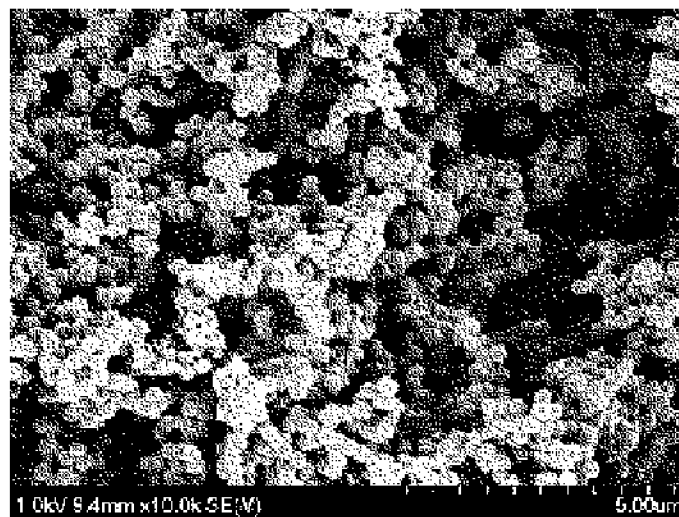
[0147] 図11に示すように、実施例3-1で得られた多孔質炭素触媒の酸素還元活性は、比較例3-1で得られた多孔質炭素触媒のそれに比べて優れていることが確認された。なお、図示はしていないが、SEM観察により、比較例3-1で得られた多孔質炭素触媒もまた、実施例3-1で得られた多孔質炭素触媒に類似した形状の多孔質構造（粒子集合体様の骨格を有する多孔質構

造)を有していることが確認された。

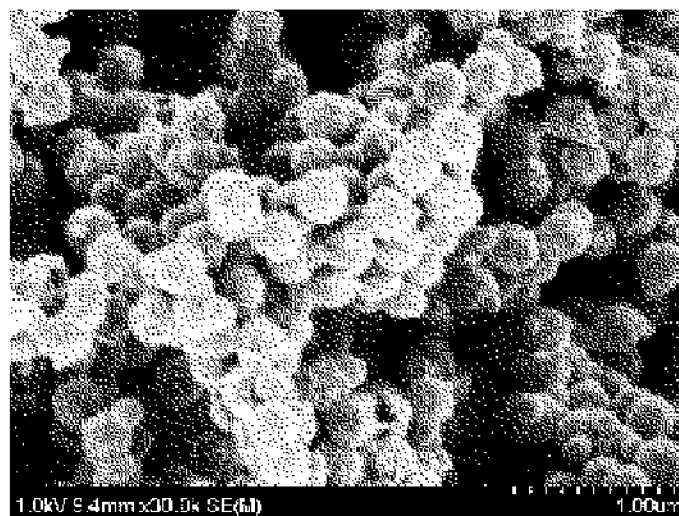
## 請求の範囲

- [請求項1] 内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体を炭素化すること  
を含む  
ことを特徴とする多孔質炭素触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記有機ポリマー多孔質体は、有機ポリマー及び前記金属を含む溶液中における析出により形成された  
ことを特徴とする請求項1に記載の多孔質炭素触媒の製造方法。
- [請求項3] 内部に金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた  
ことを特徴とする多孔質炭素触媒。
- [請求項4] 前記有機ポリマー多孔質体は、有機ポリマー及び前記金属を含む溶液中における析出により形成された  
ことを特徴とする請求項3に記載の多孔質炭素触媒。
- [請求項5] 内部に金属を含む骨格を有する  
ことを特徴とする多孔質炭素触媒。
- [請求項6] 内部に前記金属を含む骨格を有する有機ポリマー多孔質体の炭素化により得られた  
ことを特徴とする請求項5に記載の多孔質炭素触媒。
- [請求項7] 粒子集合体様の前記骨格を有する  
ことを特徴とする請求項5又は6に記載の多孔質炭素触媒。
- [請求項8] 請求項3乃至7のいずれかに記載の多孔質炭素触媒を含む  
ことを特徴とする電極。
- [請求項9] 請求項8に記載の電極を有する  
ことを特徴とする電池。

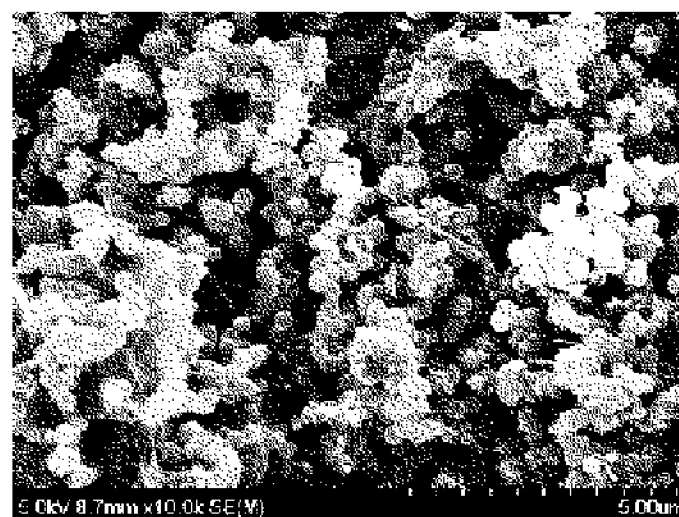
[図1A]



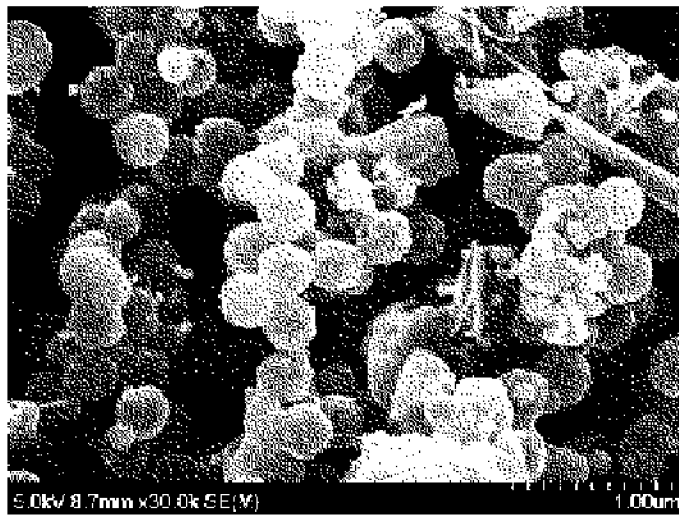
[図1B]



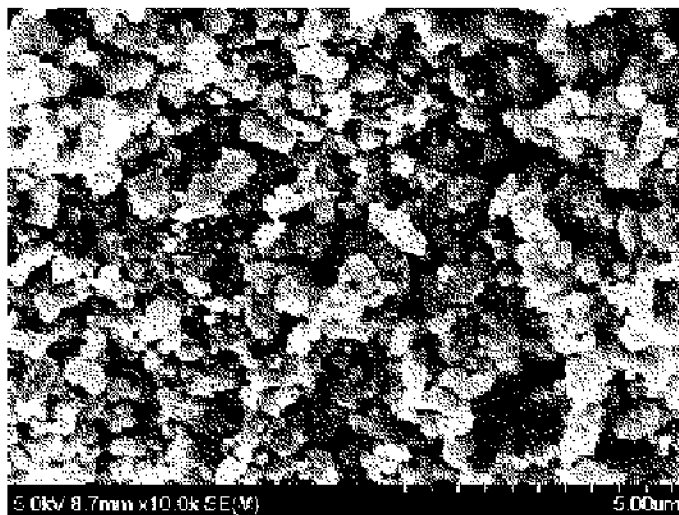
[図2A]



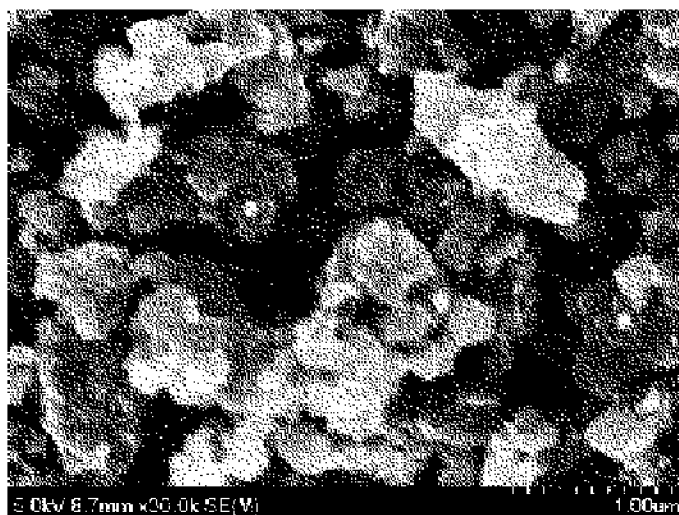
[図2B]



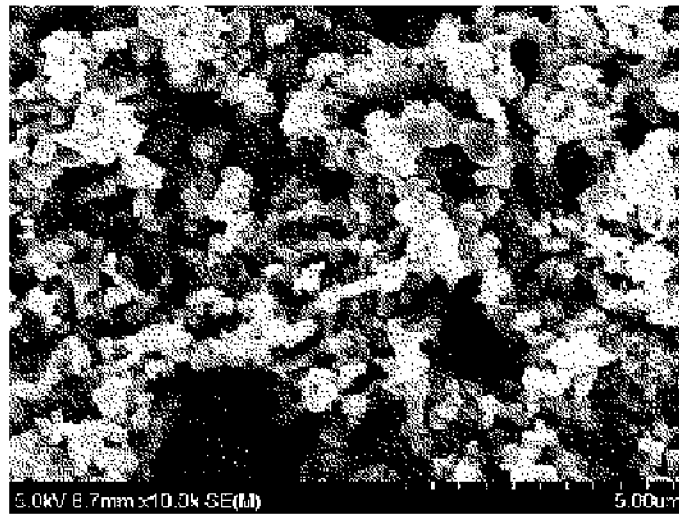
[図3A]



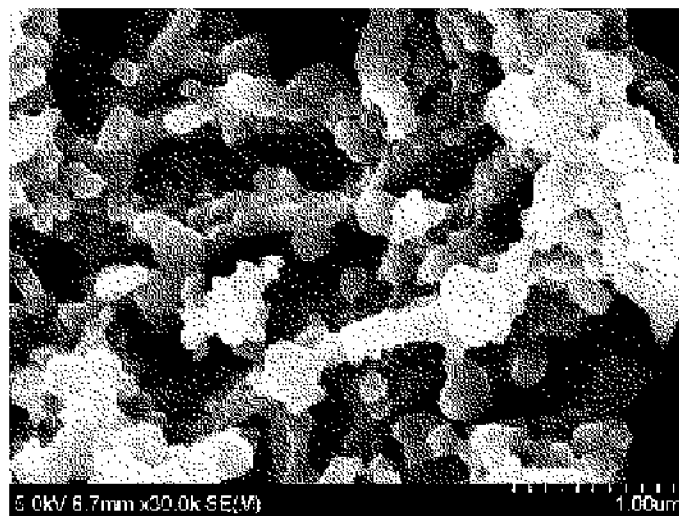
[図3B]



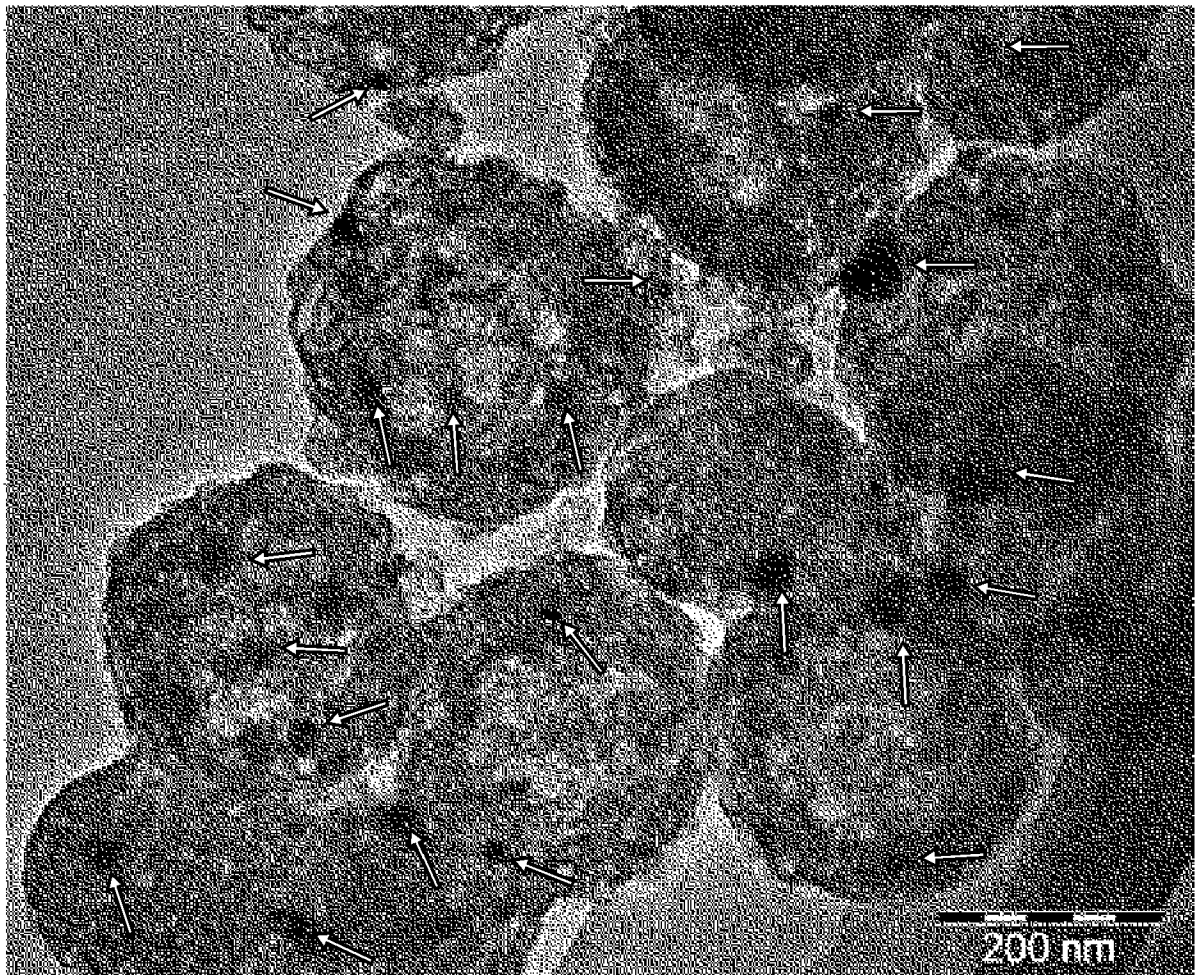
[図4A]



[図4B]



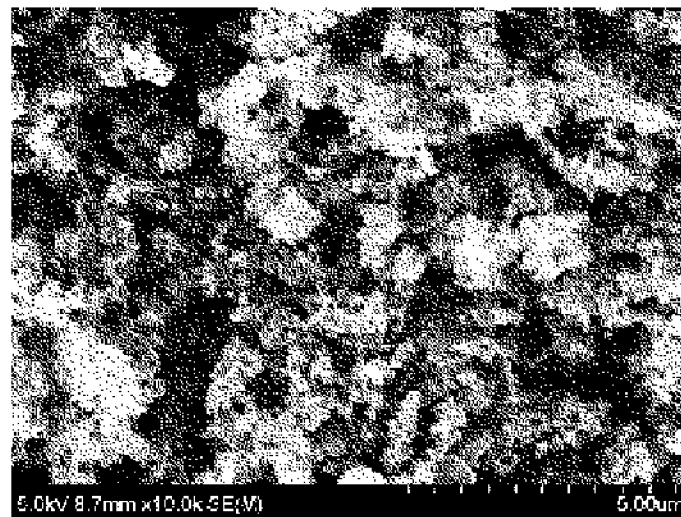
[図5]



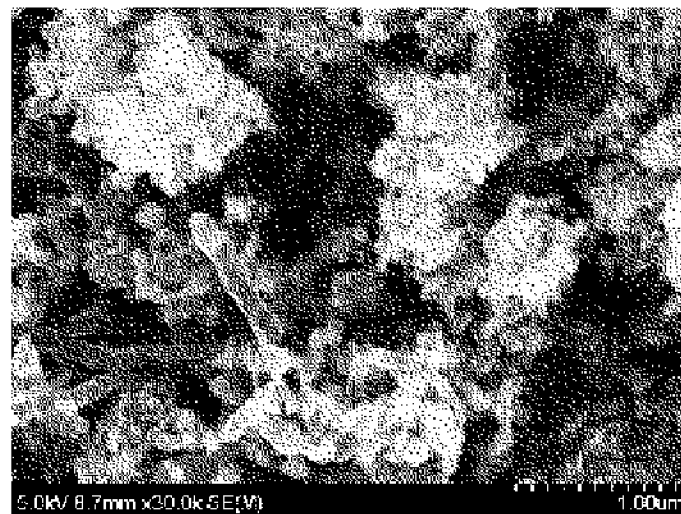
[図6]

|         | $EO_2$ | $i-0.7$ |
|---------|--------|---------|
| 実施例 1-1 | 0.80   | -0.313  |
| 実施例 1-2 | 0.79   | -0.364  |
| 実施例 1-3 | 0.58   | -0.003  |
| 実施例 1-4 | 0.65   | -0.004  |

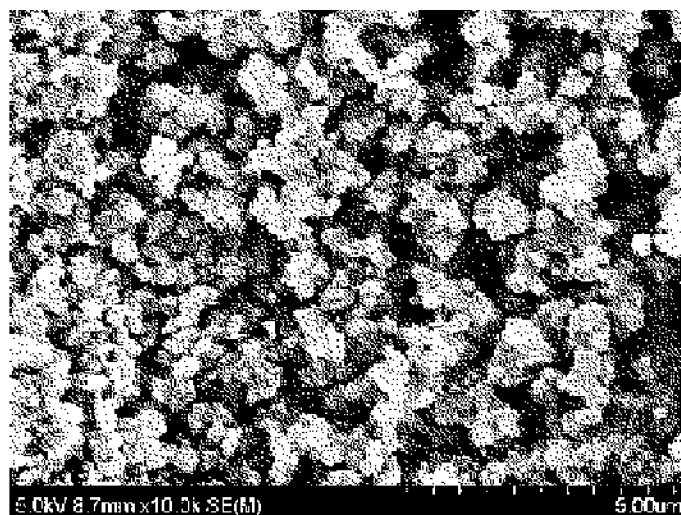
[図7A]



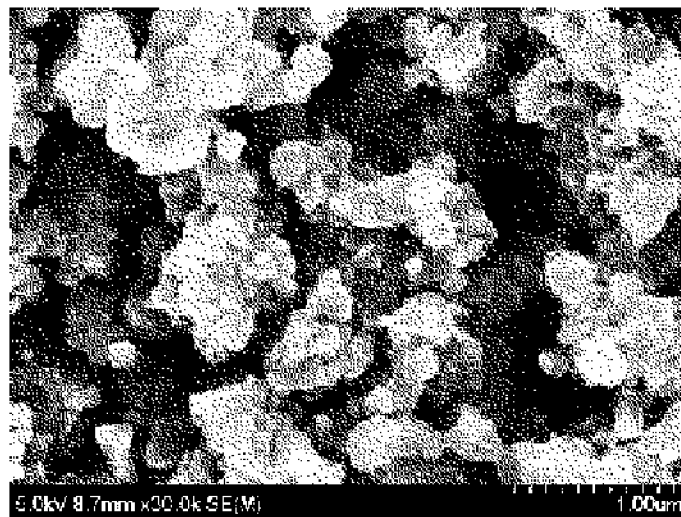
[図7B]



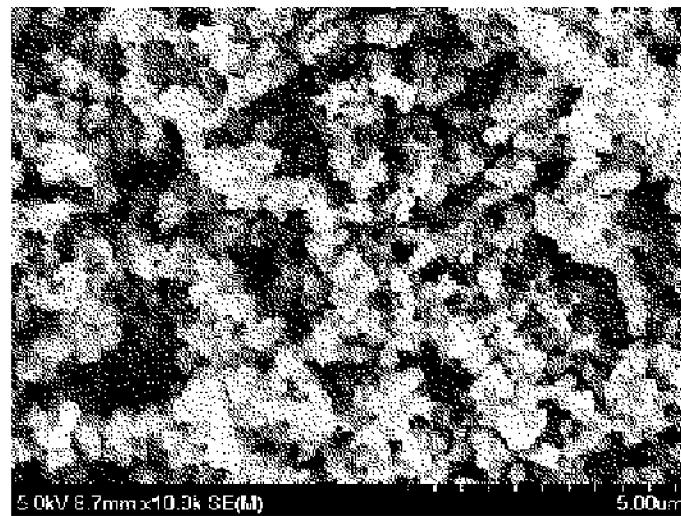
[図8A]



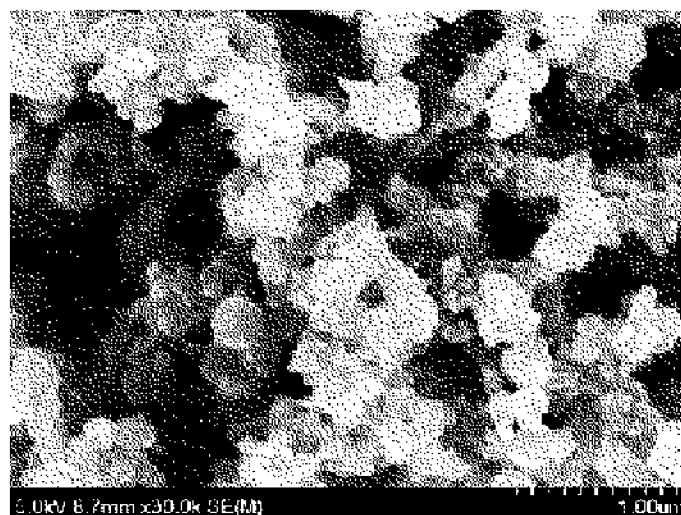
[図8B]



[図9A]



[図9B]



[図10]

|         | EO <sub>2</sub> |
|---------|-----------------|
| 実施例 2-1 | 0.80            |
| 実施例 2-2 | 0.78            |
| 実施例 2-3 | 0.79            |

[図11]

|         | EO <sub>2</sub> |
|---------|-----------------|
| 実施例 3-1 | 0.80            |
| 比較例 3-1 | 0.74            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064831

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>B01J37/08(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i</i><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><i>B01J37/08, B01J23/06, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755, B01J35/04, C01B31/02, H01M4/88, H01M4/90</i><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014</i><br><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014</i><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                  |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                      | Relevant to claim No.                                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2006-512265 A (BASF AG.),<br>13 April 2006 (13.04.2006),<br>claims; paragraphs [0040], [0041], [0061];<br>examples<br>& US 2006/0014908 A1 & EP 1542941 A<br>& WO 2004/026792 A1                     | 1-9                                                                              |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2009-291706 A (Seizo MIYATA),<br>17 December 2009 (17.12.2009),<br>claims; paragraphs [0033] to [0064]; examples<br>& US 2011/0136036 A1 & US 2013/0288888 A1<br>& EP 2298443 A1 & WO 2009/148115 A1 | 3-9<br>1,2                                                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                  |
| Date of the actual completion of the international search<br>31 July, 2014 (31.07.14)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br>12 August, 2014 (12.08.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                         | Authorized officer                                                               |
| Facsimile No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                         | Telephone No.                                                                    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | WO 2012/063681 A1 (National University Corporation Gunma University),<br>18 May 2012 (18.05.2012),<br>claims; paragraphs [0019] to [0087]; examples<br>& US 2013/0217567 A1 & EP 2638963 A1<br>& CA 2817237 A & CN 103221129 A<br>& KR 10-2013-0058078 A | 3-9<br>1, 2           |
| A         | JP 2011-032117 A (Sony Corp.),<br>17 February 2011 (17.02.2011),<br>entire text; drawings<br>(Family: none)                                                                                                                                              | 1-9                   |
| A         | JP 2006-012840 A (SAFT),<br>12 January 2006 (12.01.2006),<br>claims; paragraphs [0011] to [0016], [0021]<br>& US 2005/0287421 A1 & EP 1610404 A1<br>& FR 2872347 A                                                                                       | 1-9                   |
| A         | JP 3750024 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>01 March 2006 (01.03.2006),<br>claims; paragraphs [0031] to [0101]; examples;<br>drawings<br>& US 2004/0202602 A1 & WO 2004/028966 A1                                                       | 1-9                   |

|                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                    |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                    |                |
| Int.Cl. B01J37/08(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(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. B01J37/08, B01J23/06, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755, B01J35/04, C01B31/02, H01M4/88, H01M4/90                                                                                                                      |                                                                                                                                                    |                |
| 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 4 年                                                                                                                                |                |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                    | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年                                                                                                                                |                |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                    | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                    |                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                    |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                                                                                                                                                                                                                              | JP 2006-512265 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2006.04.13, 特許請求の範囲, 【0040】, 【0041】, 【0061】, 実施例 & US 2006/0014908 A1 & EP 1542941 A & WO 2004/026792 A1  | 1-9            |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                         | JP 2009-291706 A (宮田清蔵) 2009.12.17, 特許請求の範囲, 【0033】<br>— 【0064】, 実施例 & US 2011/0136036 A1 & US 2013/0288888 A1 & EP 2298443 A1 & WO 2009/148115 A1 | 3-9<br>1, 2    |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 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                                                                                                                                         |                |
| 3 1 . 0 7 . 2 0 1 4                                                                                                                                                                                                            | 1 2 . 0 8 . 2 0 1 4                                                                                                                                |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>後藤 政博<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6                                                                                | 4 G 8 9 2 6    |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                  |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X<br>A                | WO 2012/063681 A1 (国立大学法人群馬大学) 2012.05.18, 請求の範囲, 【0019】－【0087】, 実施例 & US 2013/0217567 A1 & EP 2638963 A1 & CA 2817237 A & CN 103221129 A & KR 10-2013-0058078 A | 3-9<br>1, 2    |
| A                     | JP 2011-032117 A (ソニー株式会社) 2011.02.17, 全文、図面 (ファミリーなし)                                                                                                           | 1-9            |
| A                     | JP 2006-012840 A (サフト) 2006.01.12, 特許請求の範囲, 【0011】－【0016】, 【0021】 & US 2005/0287421 A1 & EP 1610404 A1 & FR 2872347 A                                            | 1-9            |
| A                     | JP 3750024 B2 (松下電器産業株式会社) 2006.03.01, 特許請求の範囲, 【0031】－【0101】, 実施例, 図面 & US 2004/0202602 A1 & WO 2004/028966 A1                                                  | 1-9            |