

(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 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208740 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067220
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 27 日(27.06.2014)
- (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 2013-136547 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田邊 順(TANABE Jun); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 畠山 直也(HATAKEYAMA Naoya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 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, 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 PRODUCING 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



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a nitrogen-containing carbon alloy which has a higher oxygen reduction activity; and a method for producing the nitrogen-containing carbon alloy. The present invention relates to a method for producing a nitrogen-containing carbon alloy, which comprises a step for firing a precursor that contains an inorganic metal salt and at least one substance that is selected from among heteroaromatic ring compounds having a nitrogen-containing aromatic group represented by general formula (1), salts thereof and hydrates thereof. In general formula (1), A represents an atomic group configured of a 5-11 membered non-fused heteroaromatic ring; L represents a single bond or a (x + 1)-valent linking group; each B represents a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted aromatic group, or a substituted or unsubstituted nitrogen-containing aromatic group, and at least one of the B moieties represents a substituted or unsubstituted nitrogen-containing aromatic group; and in at least one nitrogen-containing aromatic group, one or both of the ring atoms in the 3-position and the 4-position relative to the binding site with L are nitrogen atoms.

(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、及びその製造方法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、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、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。

WO 2014/208740 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。

[0004] また、非特許文献1には、2-ピリジルトリアジンのFe錯体 $[\text{Fe}(\text{TPZ})_2]$ 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。

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

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] そこで本発明者らは、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を製造することを目的として検討を進めた。さらに、本発明者らは、含窒素カーボンアロイの収量を高め、生産性を高めることも目的として検討を進めた。

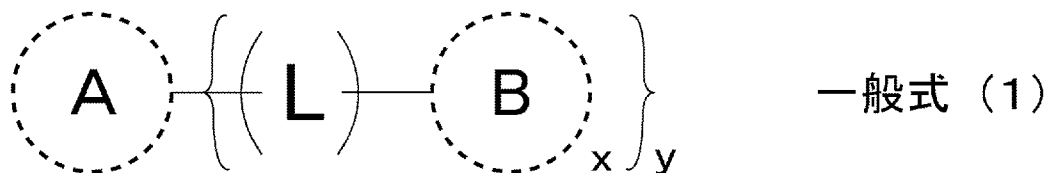
課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、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無機金属塩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、酸素還元活性を十分に高めることができることを見出した。さらに、本発明者らは含窒素カーボンアロイの収量を高めることにも成功し、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、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；

[化1]



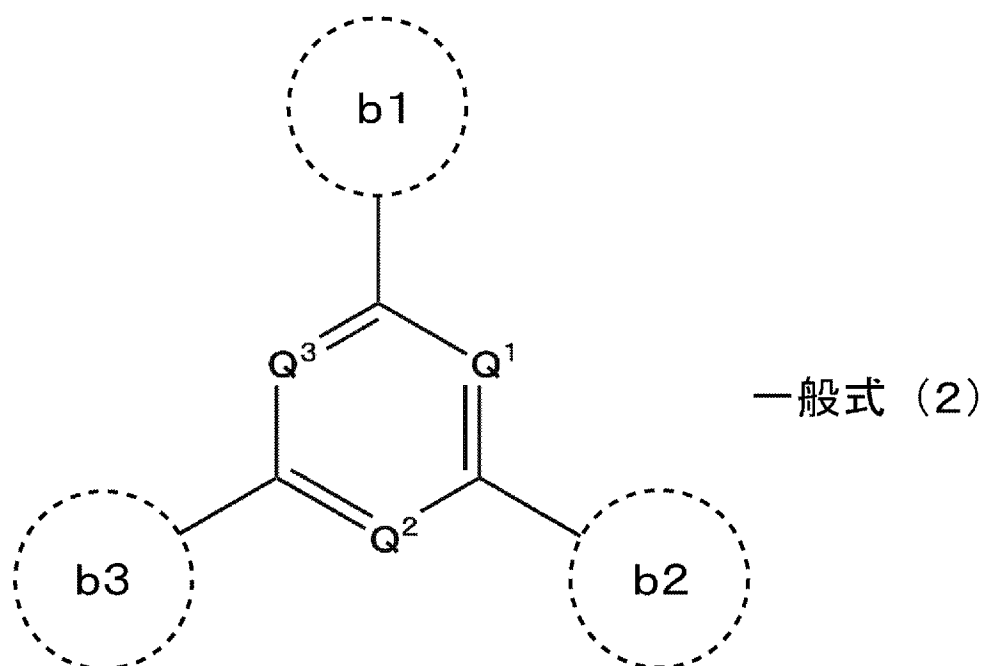
一般式(1)中、Aは5～11員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Lは単結合または $(x+1)$ 価の連結基を表し、Bは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも1つのBは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも1つにおいて、Lとの結合部位に対して3位及び4位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Aの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Bの含窒素芳香族基1つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。また、 x および y はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

[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] 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は、下記一般式(2)で表される[1]または[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) 中、 $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、 $Q^1 \sim Q^3$ のうち少なくとも 1 つは窒素原子であり、 $b_1 \sim b_3$ 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、 $b_1 \sim b_3$ 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。 $Q^1 \sim Q^3$ を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、 $b_1 \sim b_3$ 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、 $Q^1 \sim Q^3$ 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。

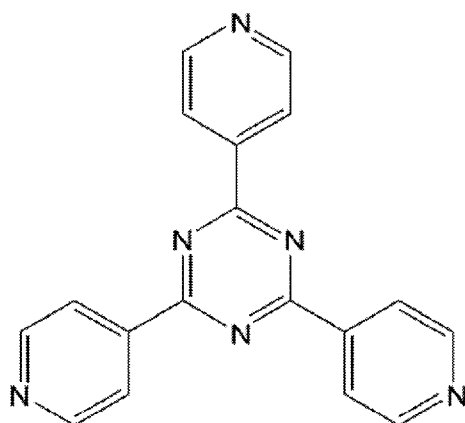
[5] 一般式 (2) において、 $b_1 \sim b_3$ は 6 員の置換または無置換の含窒素芳香族基である [3] または [4] に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[6] 一般式 (2) において、 $b_1 \sim b_3$ はピリジル基またはピリミジル基

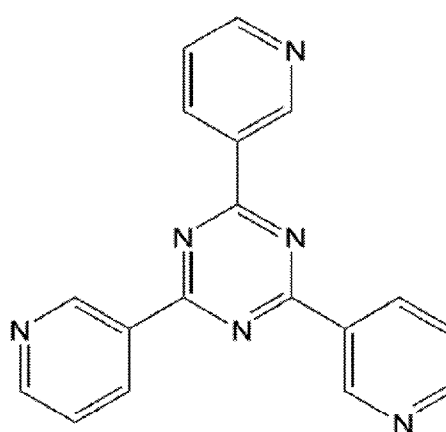
である〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔７〕含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物は、下記式（３）または（４）で表される化合物である〔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〕



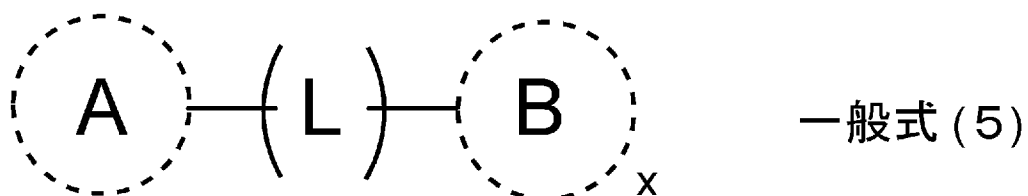
式（３）



式（４）

〔８〕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は、下記一般式（５）で表される〔１〕または〔２〕に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

〔化４〕



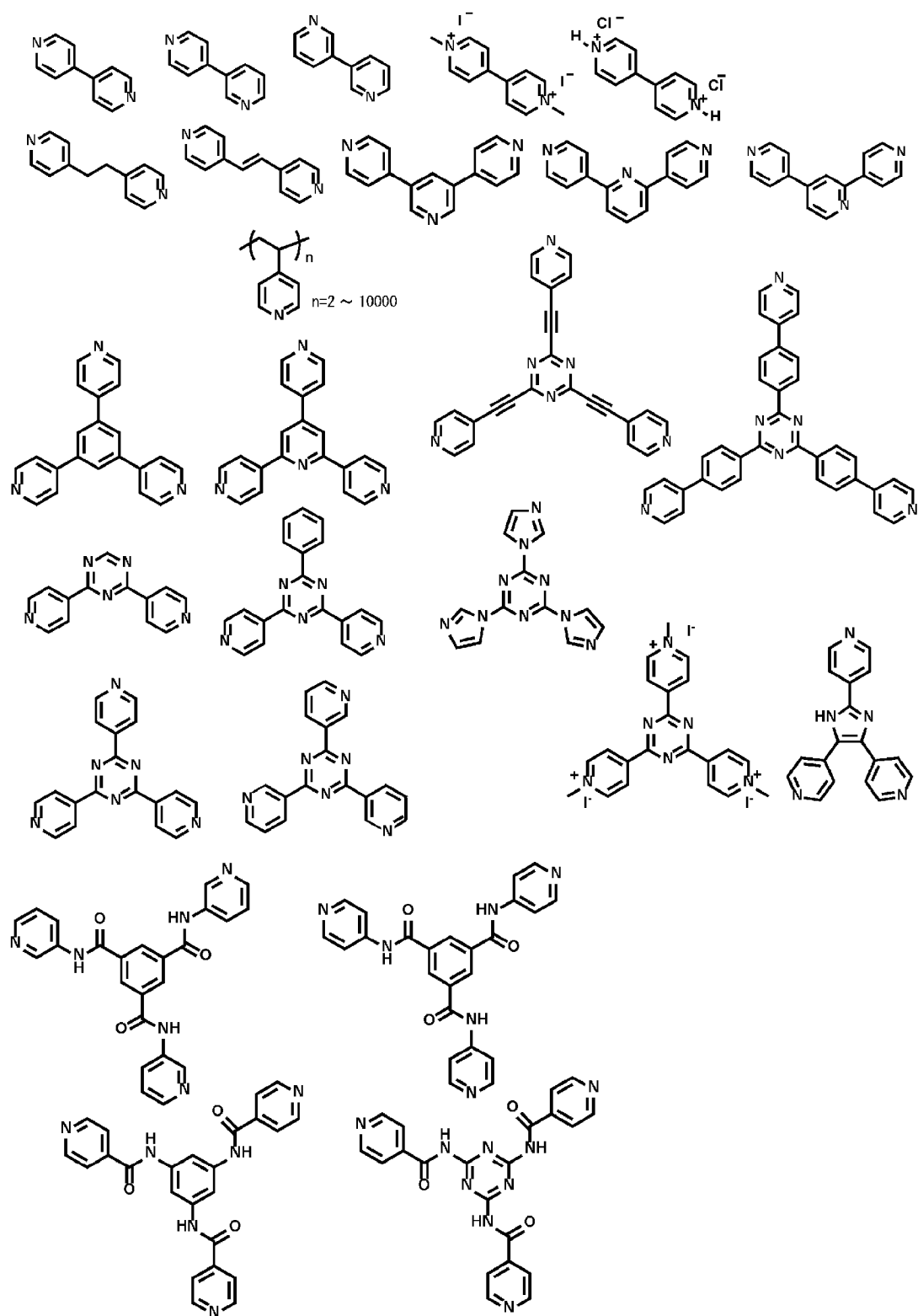
一般式（５）中、Ａは５～１１員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Ｌは単結合、または（ $x+1$ ）価の連結基を表し、Ｂは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基であり、少なくとも１つのＢは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも１つにおいて、Ｌとの結合部位に対して３位及

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。また、 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]または[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〕有機金属錯体をさらに含む〔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、金属アセタート錯体、またはβ-ジケトン金属錯体である〔１４〕に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔１６〕有機金属錯体は、アセチルアセトン鉄（ⅠⅠ）錯体である〔１４〕または〔１５〕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４００℃以上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〕焼成する工程は、前駆体を７００～１０００℃で焼成する工程である〔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〕焼成する工程の前に、前駆体を粉砕する工程をさらに含む〔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〕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酸で洗浄する酸洗浄工程を含む〔１〕～〔１９〕のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔２１〕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〕～〔２０〕のいずれかに記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔２２〕再焼成する工程は、１０００～１５００℃で焼成する工程である〔２１〕に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔２３〕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〔２１〕又は〔２２〕に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

〔２４〕〔１〕～〔２３〕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。

〔25〕〔24〕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および上限値として含む範囲を意味する。

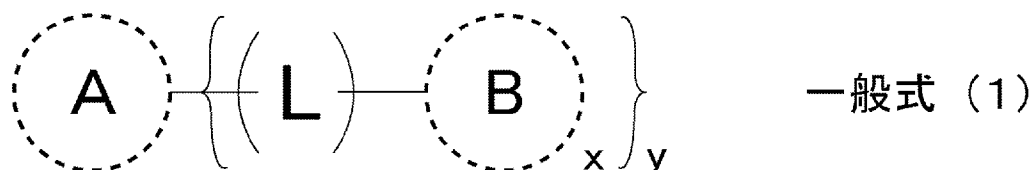
[0014] 本発明は、特定の構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物、その塩及びその水和物から選択される少なくとも一種と、無機金属塩を含む前駆体を焼成する工程を含む含窒素カーボンアロイの製造方法に関する。以下では、含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物と無機金属塩等について詳細に説明する。

[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]



[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。また、 x および 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または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、アリーールスルフィニル基、脂肪族スルホニル基、アリーールスルホニル基、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および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。

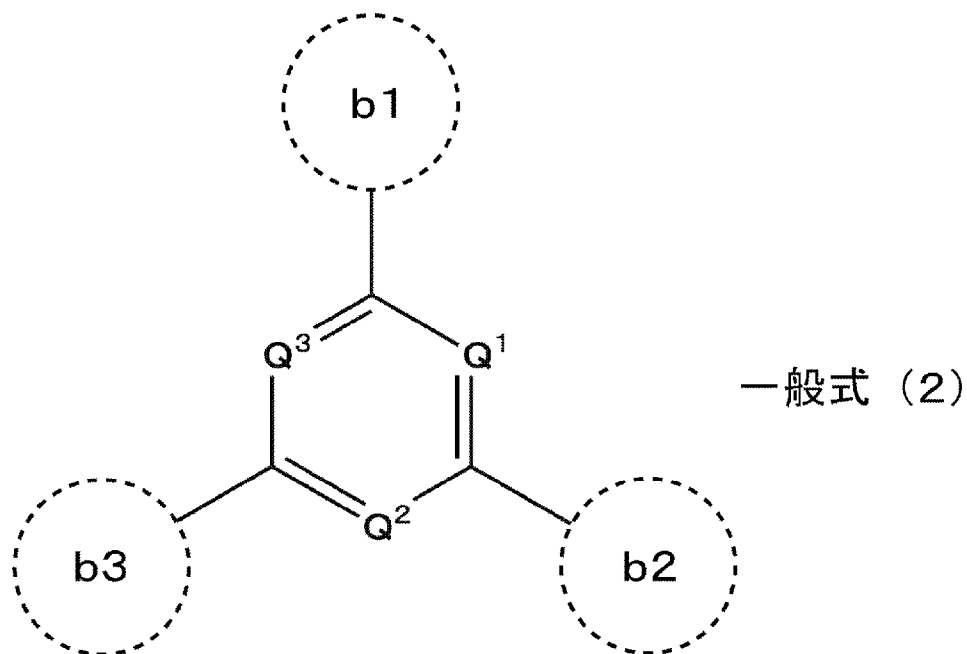
[0026] 本発明では、上述した構造を有する含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物を用いることにより、無機金属またはその塩に含窒素芳香族基が配位して、多孔性構造を形成する。これらの化合物をさらに昇温加熱することで複素芳香環化合物の中心の原子団が熱分解して、酸素還元反応（ORR）活性部位を形成し、高活性な含窒素カーボンアロイを得ることができる。本発明では、一般式（1）におけるAを5～11員の非縮合複素芳香環から構成することにより、非縮合複素芳香部（中心の原子団）の熱分解を容易に進行させることができる。これにより、酸素還元反応（ORR）活性部位の形成を促進することができ、より高活性な含窒素カーボ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。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] 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は、下記一般式（2）で表されることが好ましい。

[0029]

[化7]



[0030] 一般式 (2) 中、 $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、 $Q^1 \sim Q^3$ のうち少なくとも 1 つは窒素原子であり、 $b1 \sim b3$ 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、 $b1 \sim b3$ 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。 $Q^1 \sim Q^3$ を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、 $b1 \sim b3$ 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、 $b1 \sim b3$ の結合部位とは、 $b1 \sim b3$ と、 $Q^1 \sim Q^3$ 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、 $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、 $Q^1 \sim Q^3$ のうち少なくとも 1 つは窒素原子を表す。 $Q^1 \sim Q^3$ 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、 $Q^1 \sim Q^3$ 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、 $Q^1 \sim Q^3$ 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、 $Q^1 \sim$

Q³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。

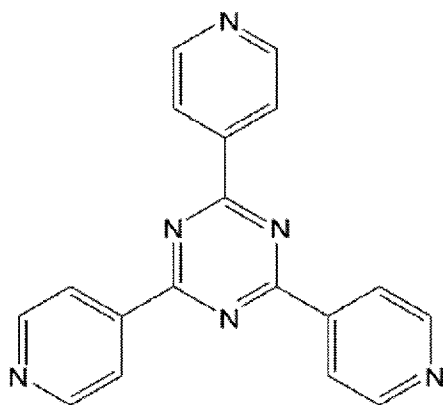
[0034] 含窒素芳香族基の少なくとも1つにおいては、Lとの結合部位に対して3位及び4位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。また、本発明では、Q¹～Q³の全てが窒素原子である場合、b¹～b³において、結合部位に対して2位の環骨格構成原子は窒素原子ではないことが好ましい。なお、b¹において2位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q¹およびQ³は炭素原子であることが好ましく、b²において2位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q¹およびQ²は炭素原子であることが好ましく、b³において2位の環骨格構成原子が窒素原子である場合、Q²およびQ³は炭素原子であることが好ましい。すなわち、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、Q¹～Q³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、Q¹～Q³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

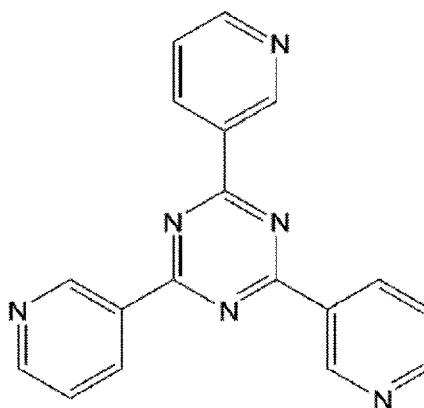
けるヘテロ原子数を表す。

[0036] 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は、下記式（３）または（４）で表される化合物であることが好ましい。

[0037] [化8]



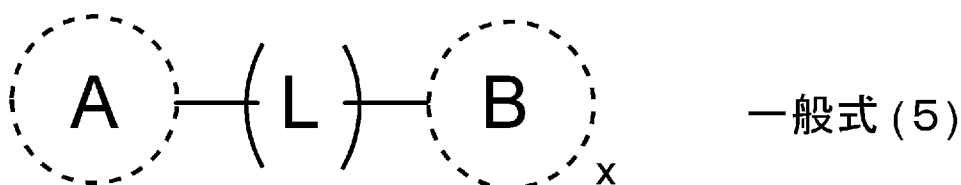
式(3)



式(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]



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

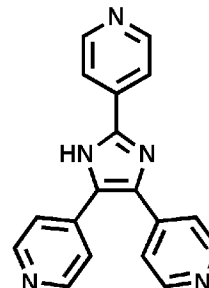
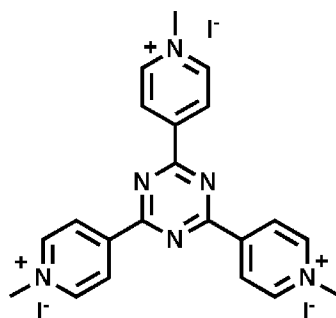
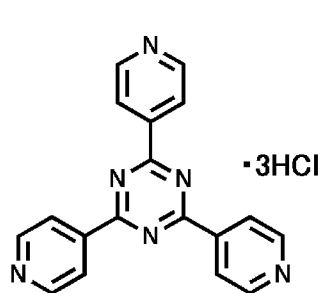
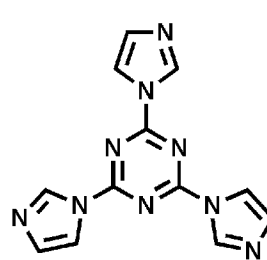
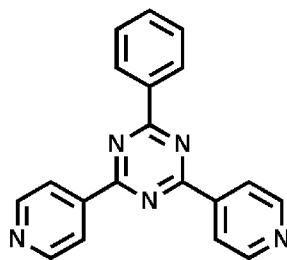
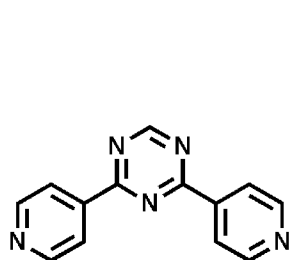
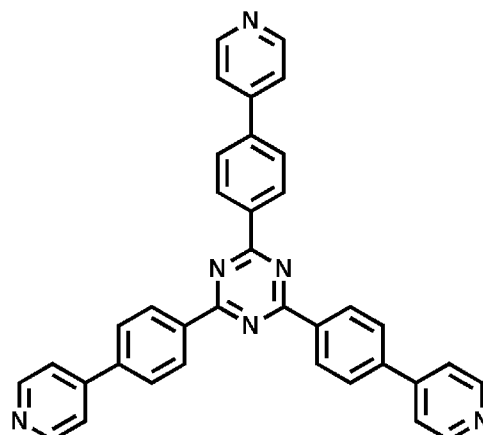
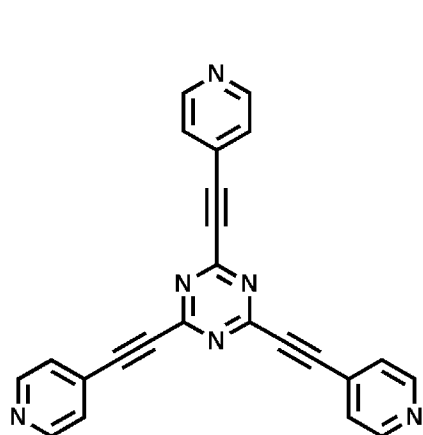
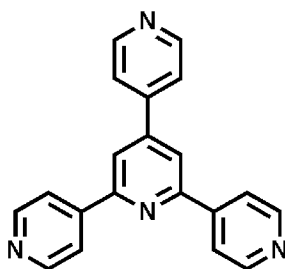
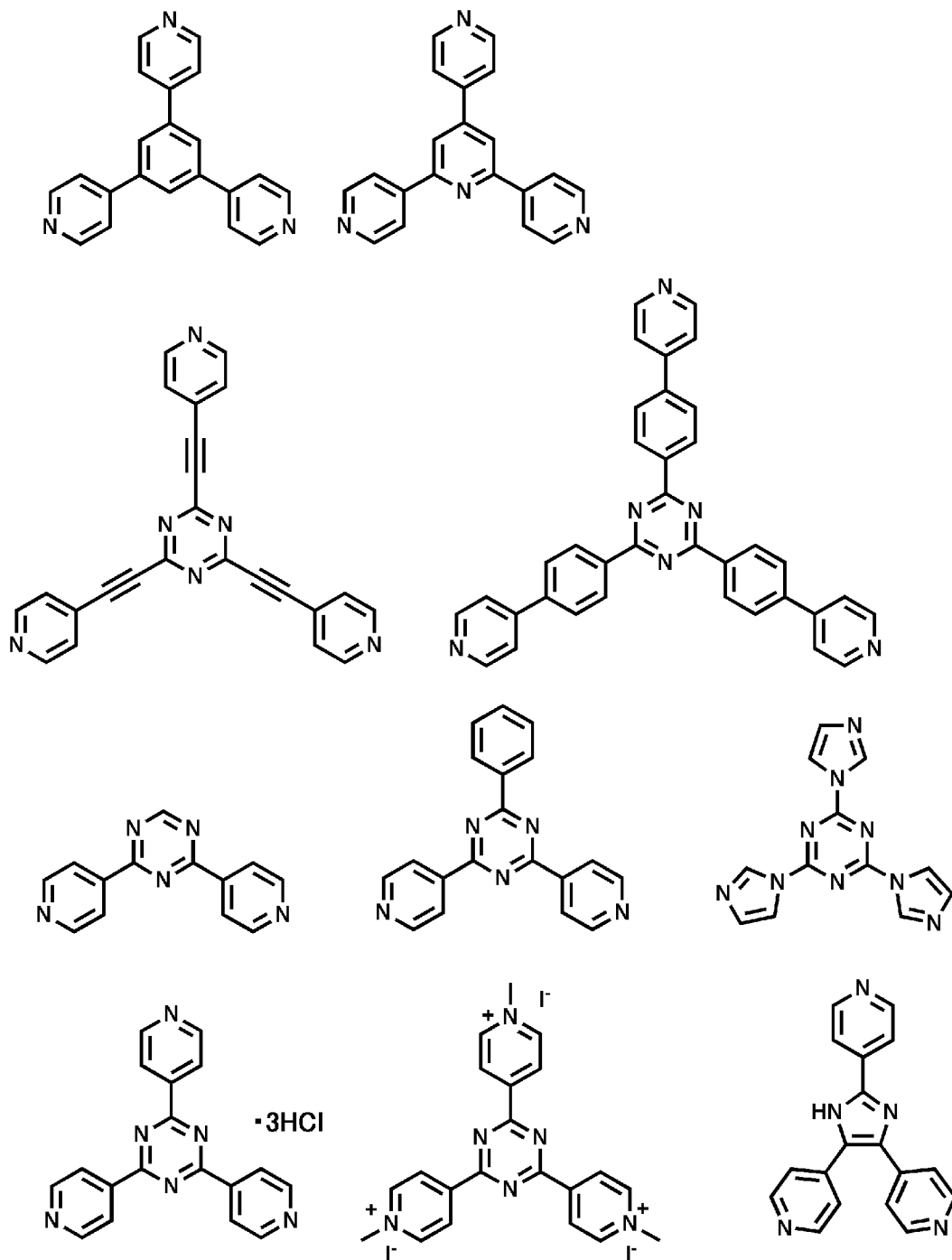
[0045] 一般式（５）において、Ａの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Ｂの含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。ここで、Ｂの含窒素芳香族基が複数ある場合は、全ての含窒素芳香族基１つ当たりにおけるヘテロ原子数が上記の条件を満たす。

[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。

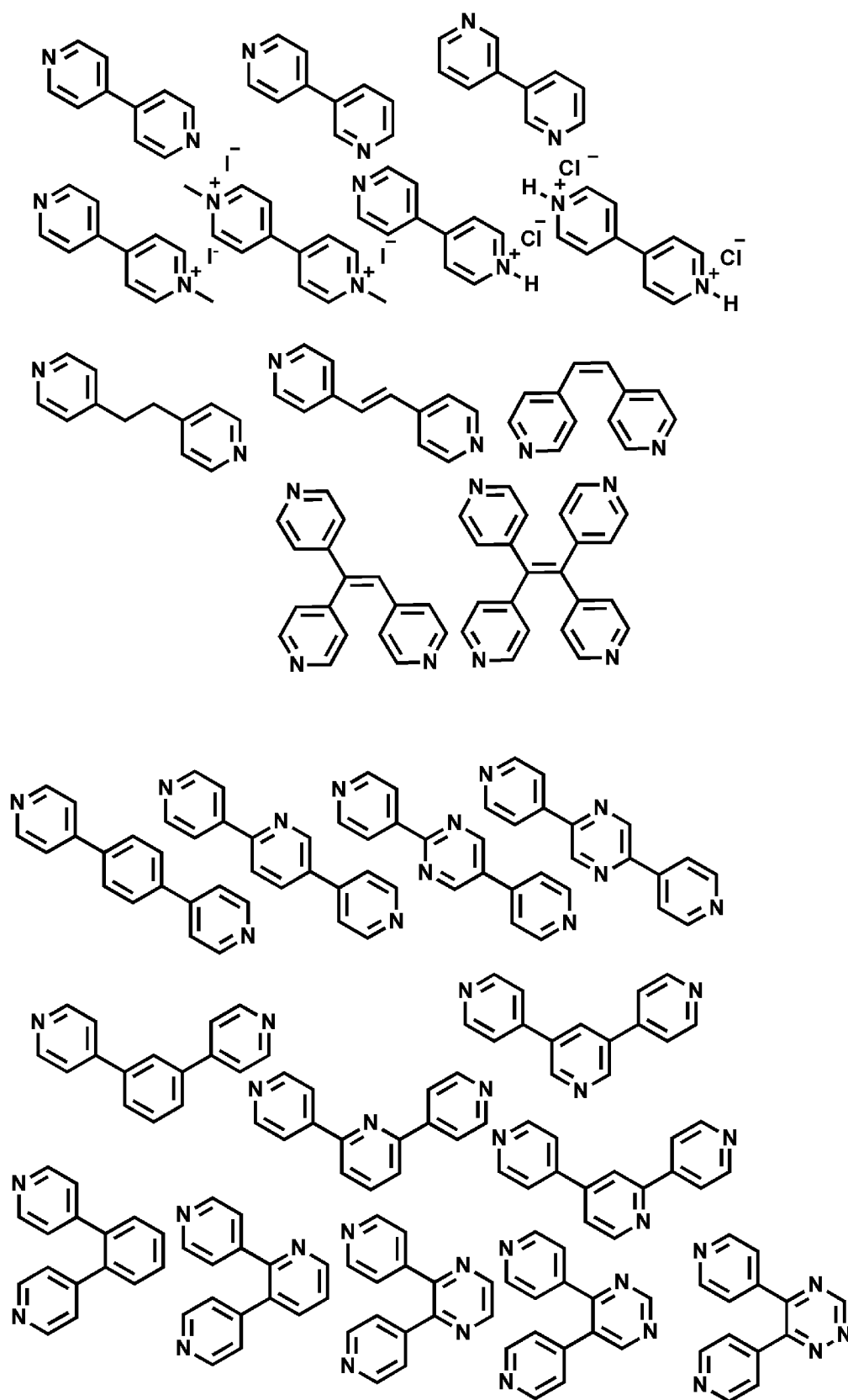
[0047] 一般式（１）で表される含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の具体例により限定されるものではない。

[0048] [化10]



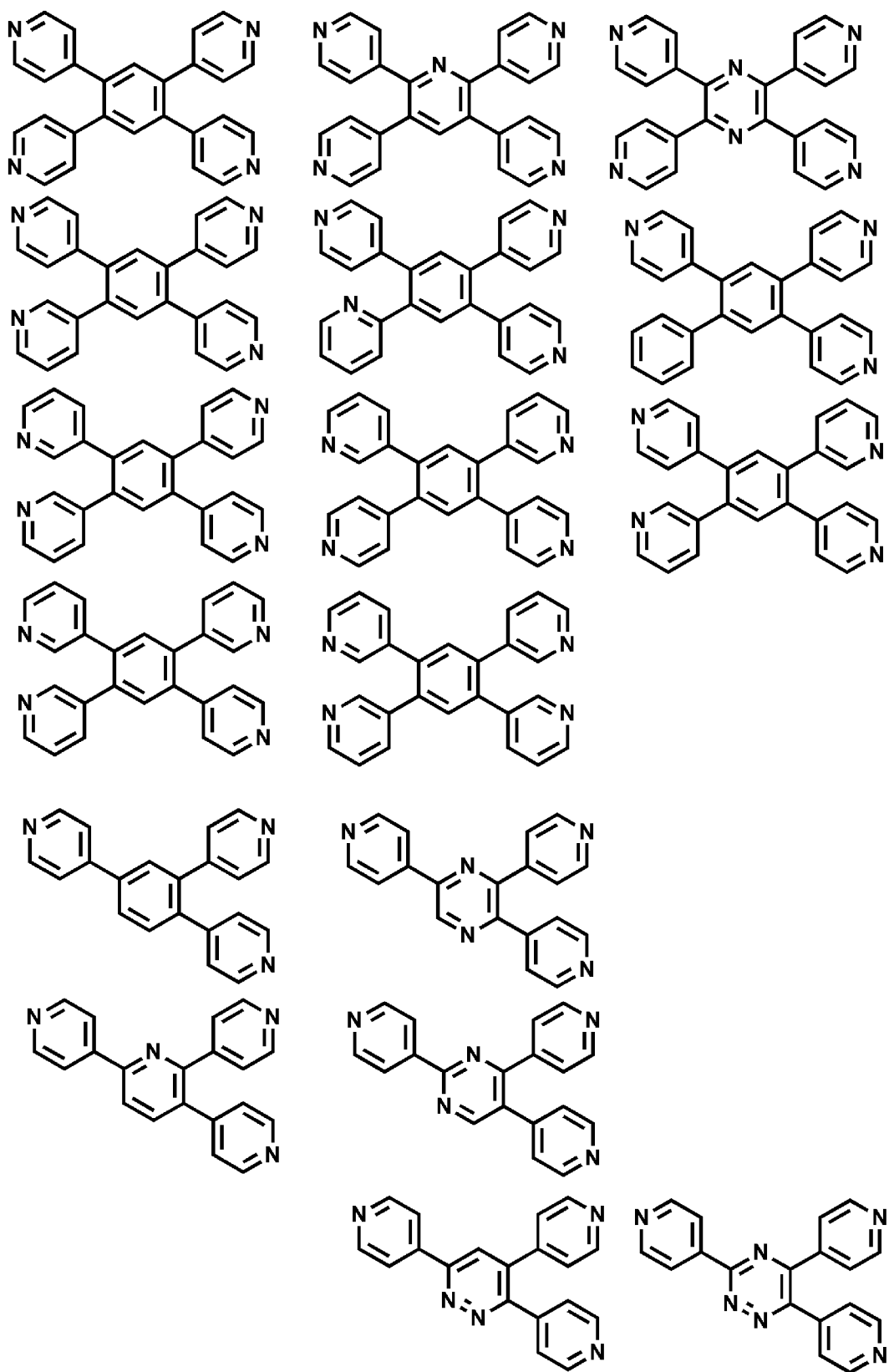
[0049]

[化11]



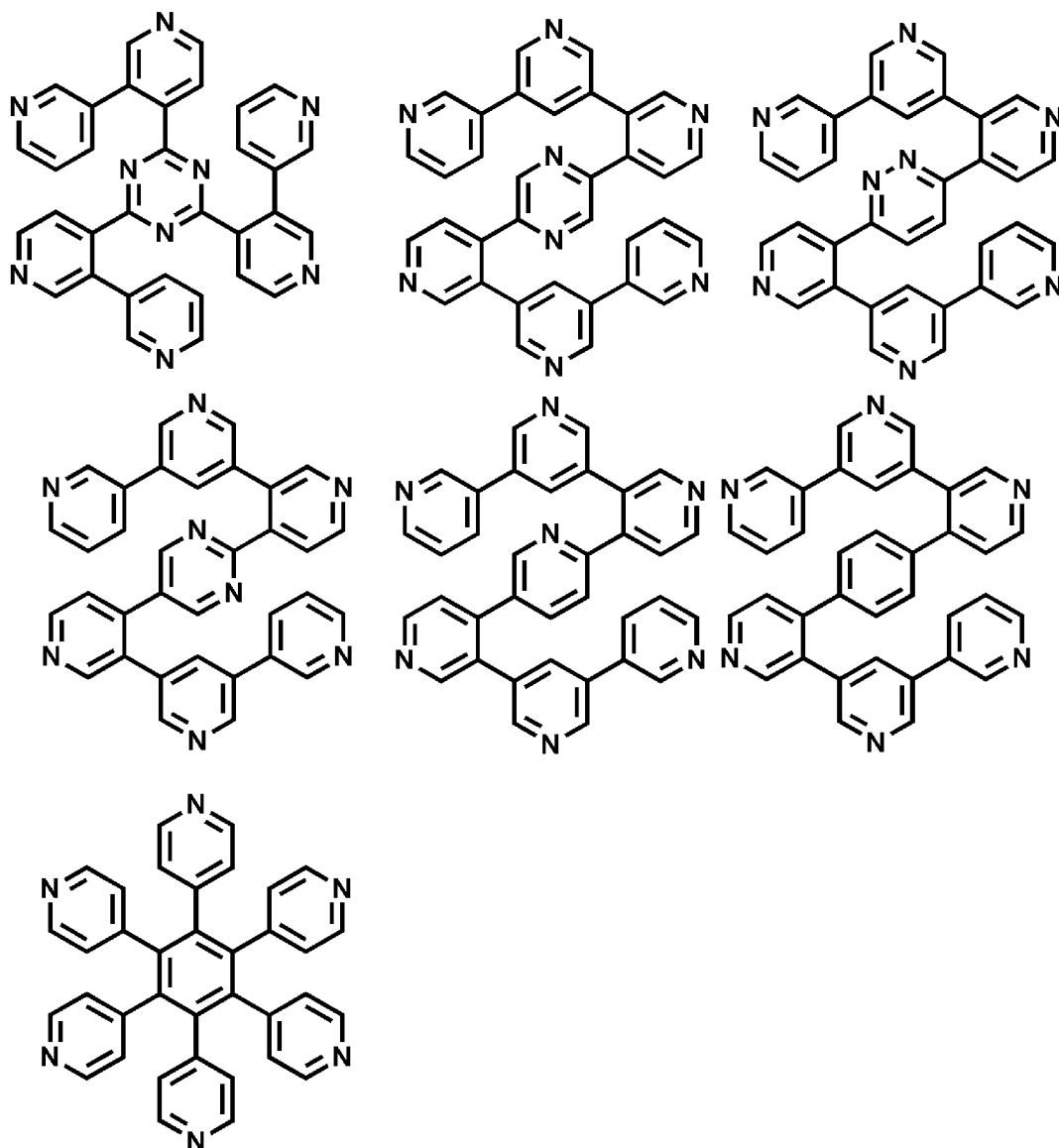
[0050]

[化12]



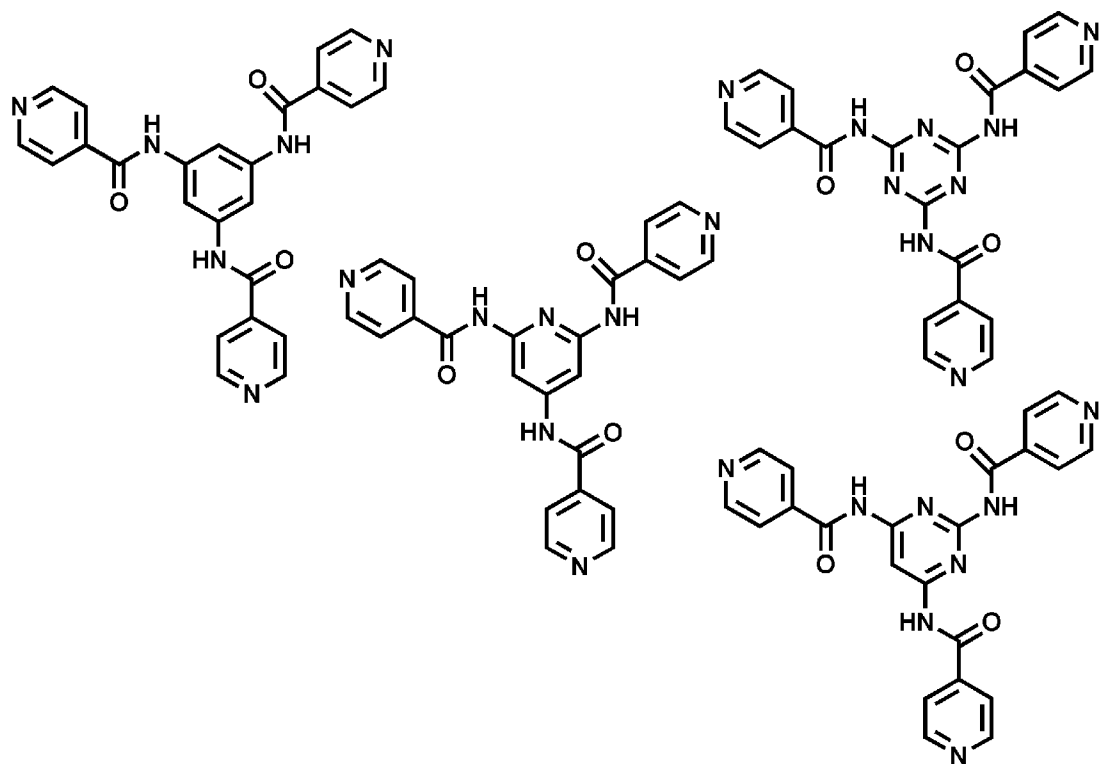
[0051]

[化13]



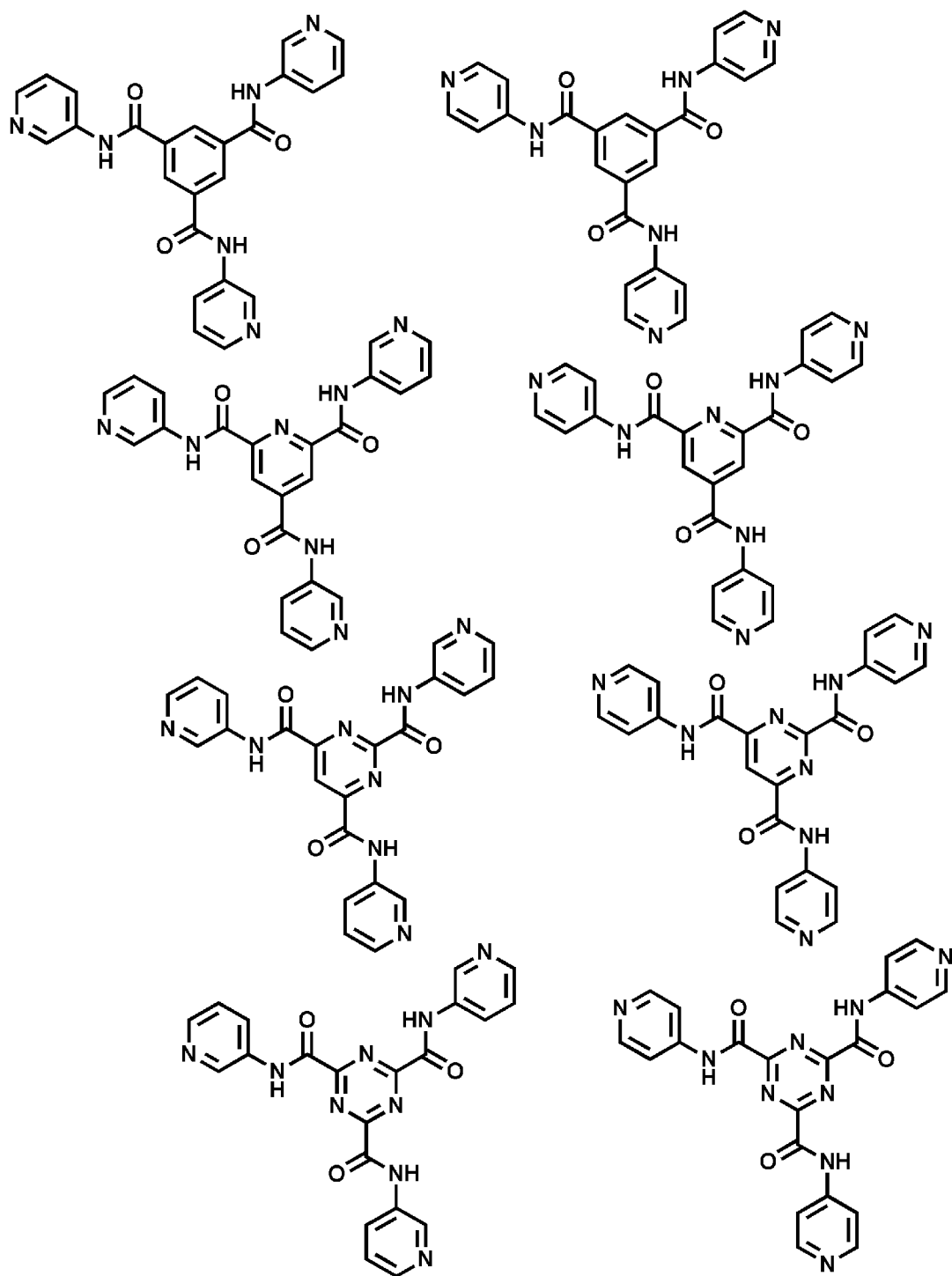
[0052]

[化14]



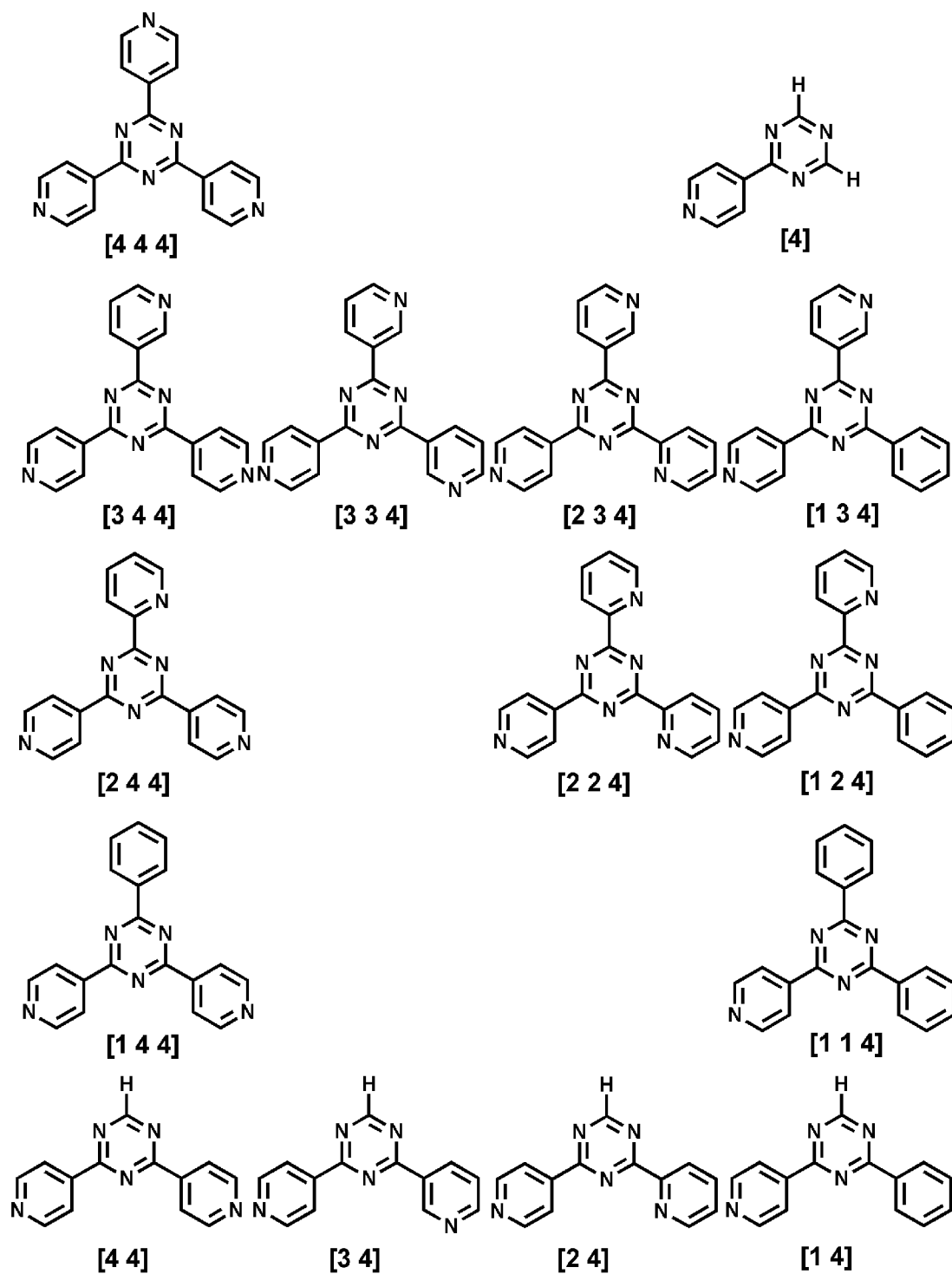
[0053]

[化15]



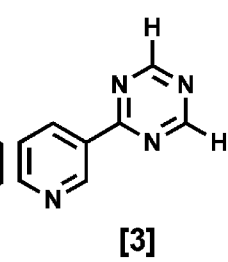
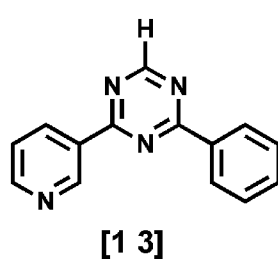
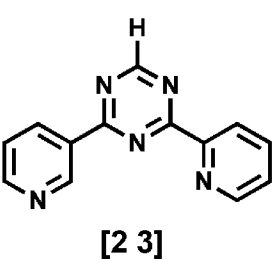
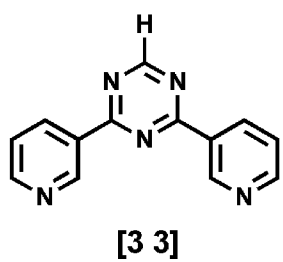
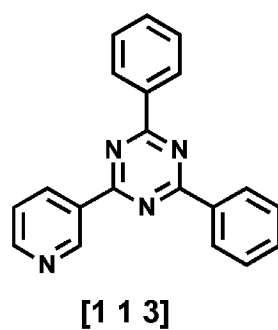
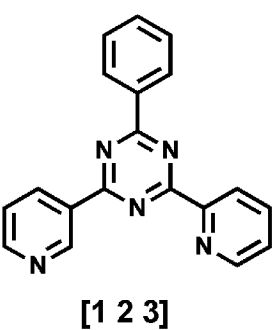
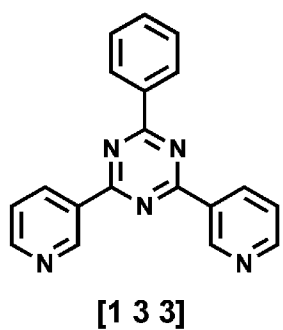
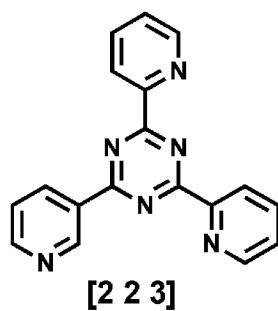
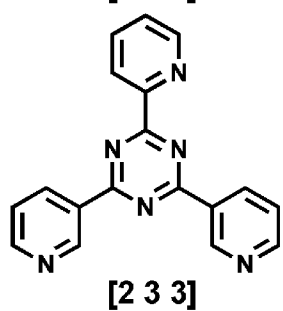
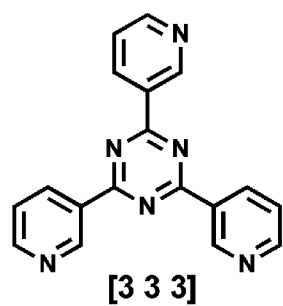
[0054]

[化16]



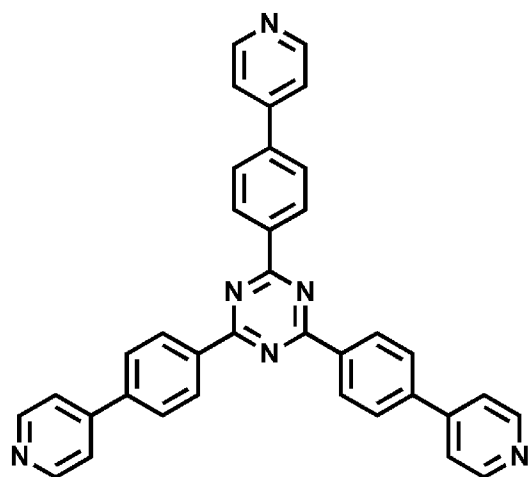
[0055]

[化17]

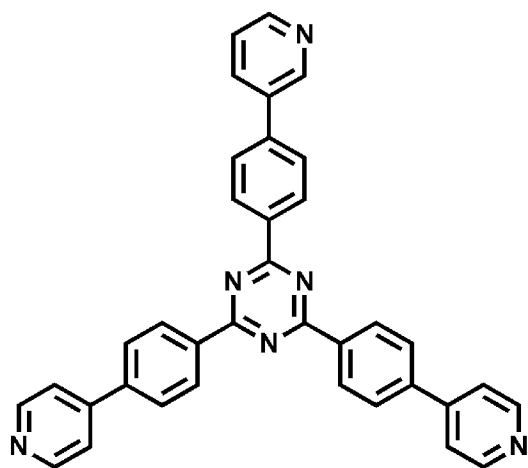


[0056]

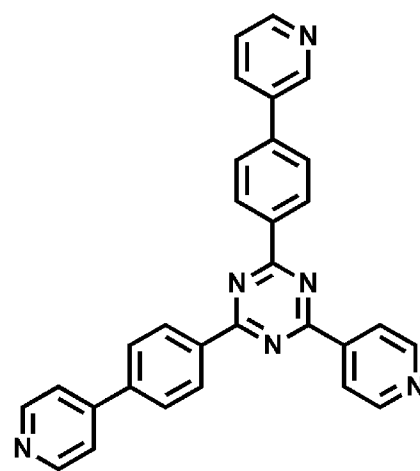
[化18]



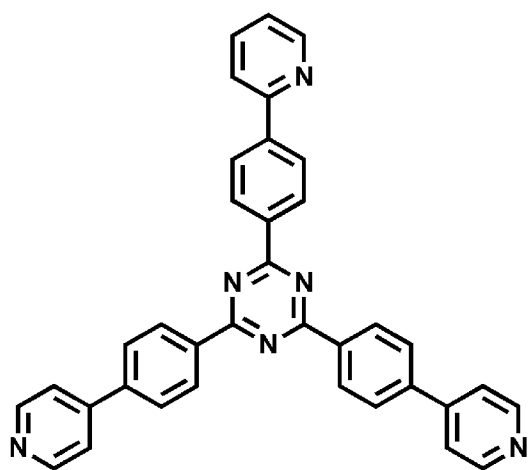
[41 41 41]



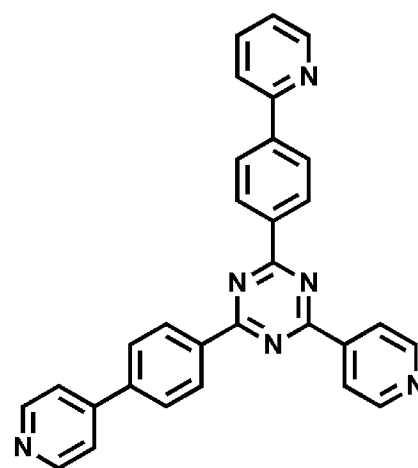
[31 41 41]



[31 4 41]



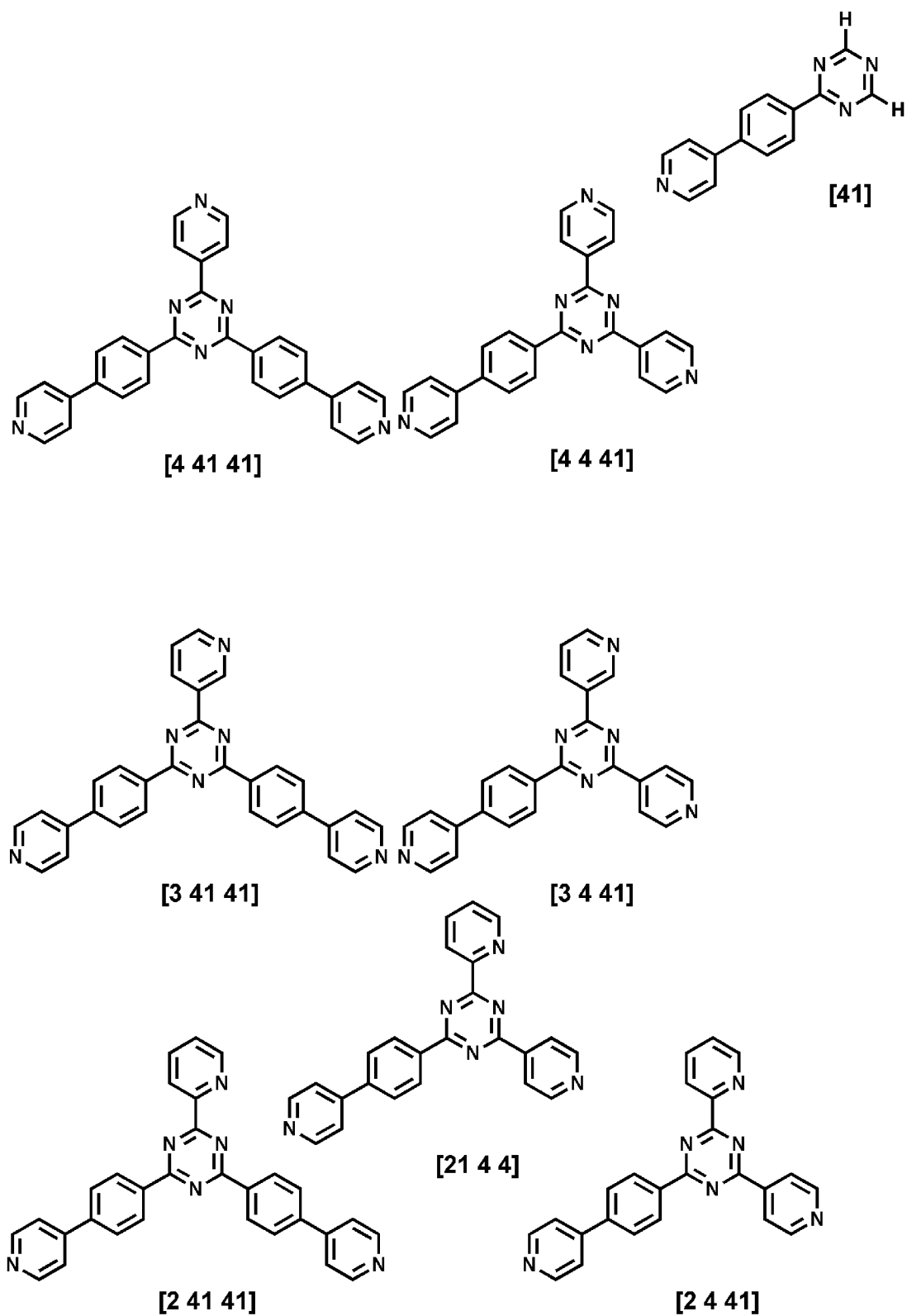
[21 41 41]



[21 4 41]

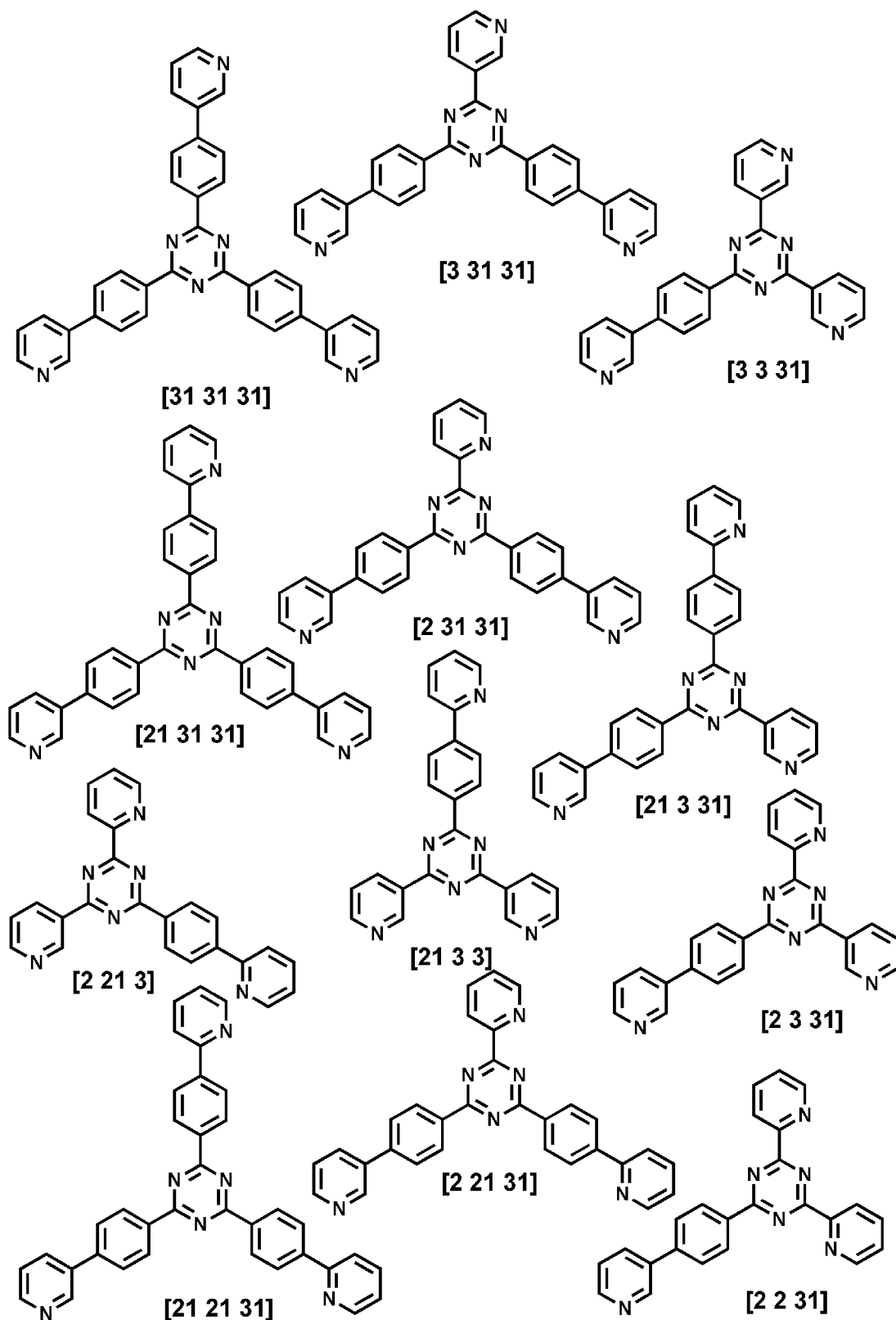
[0057]

[化19]



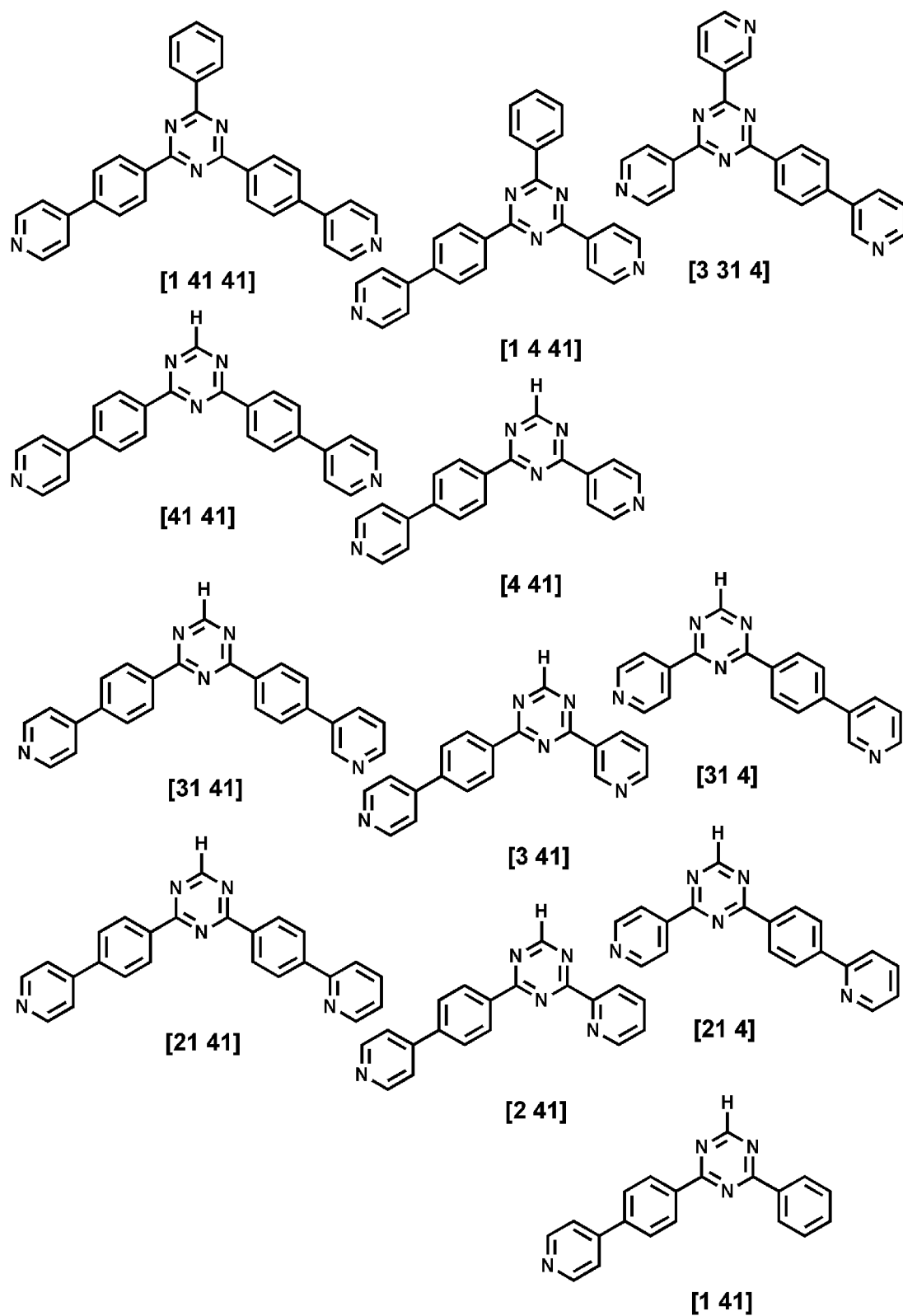
[0058]

[化20]



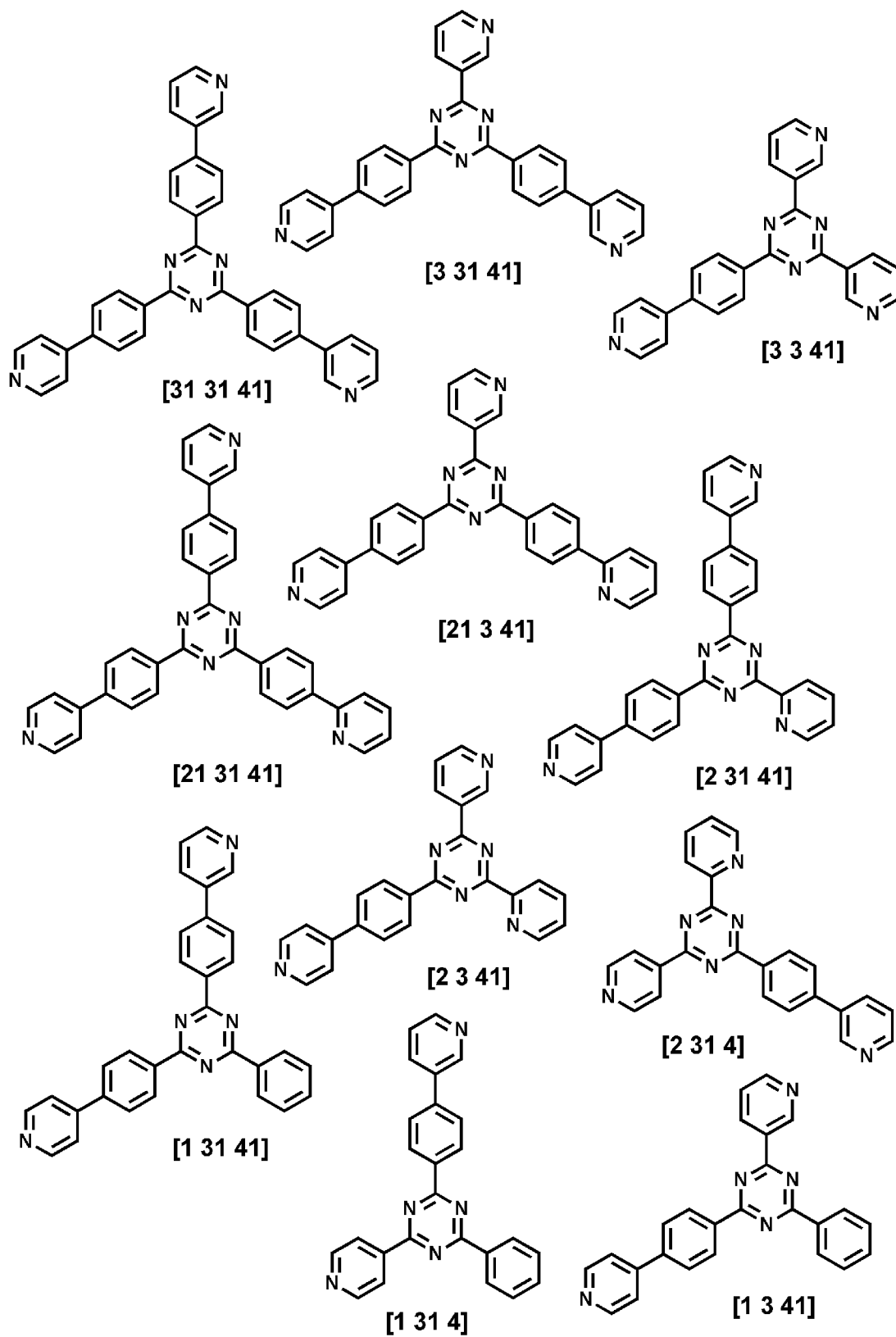
[0059]

[化21]



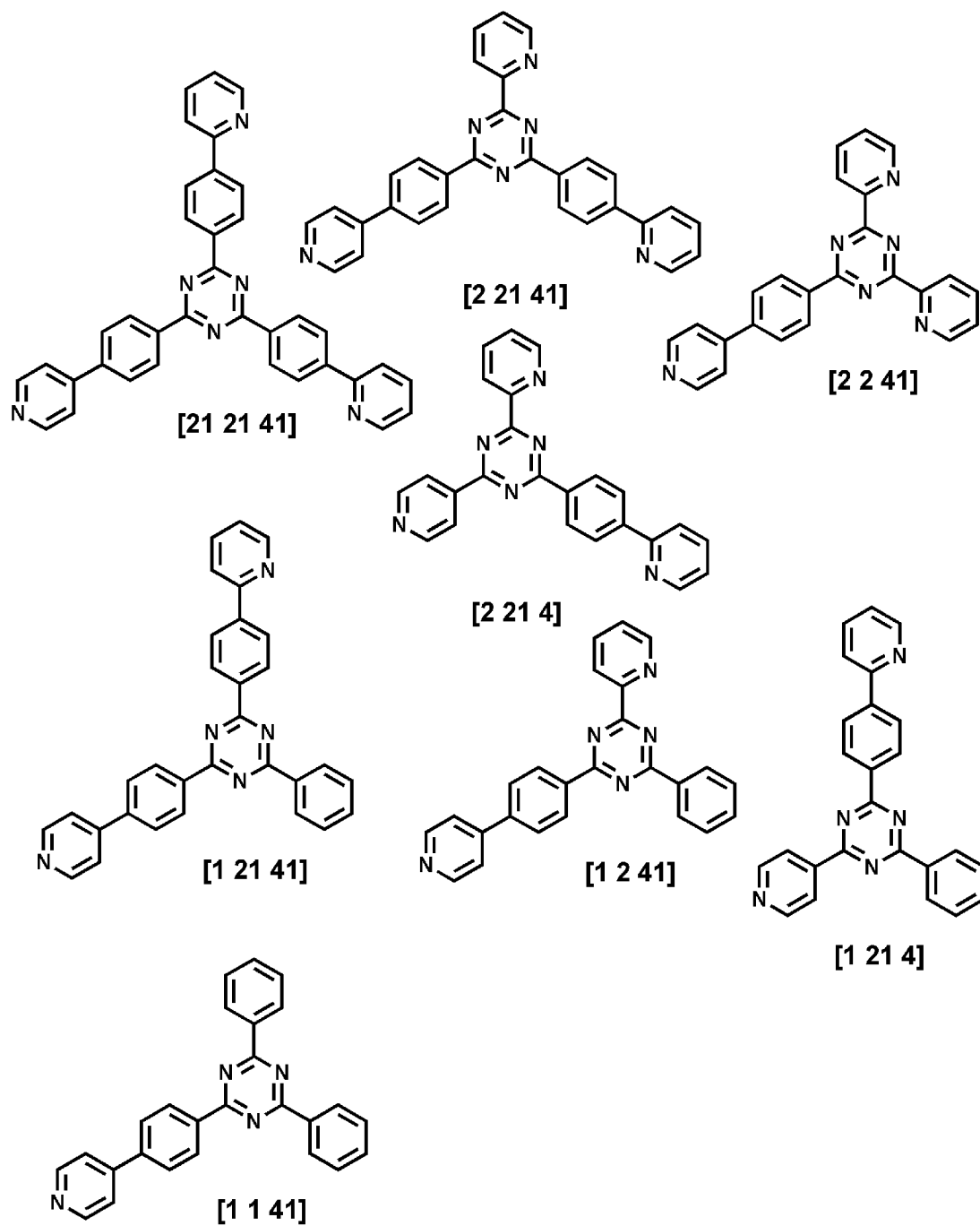
[0060]

[化22]



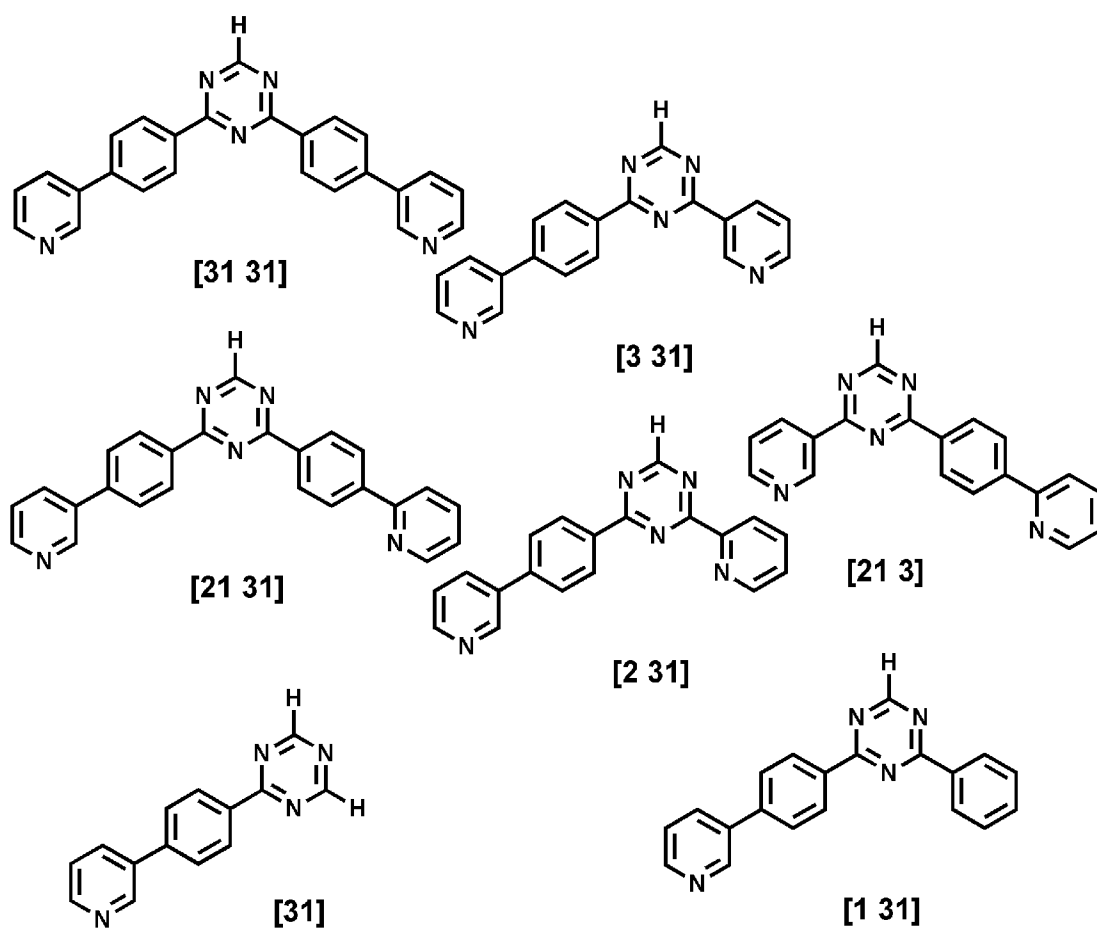
[0061]

[化23]



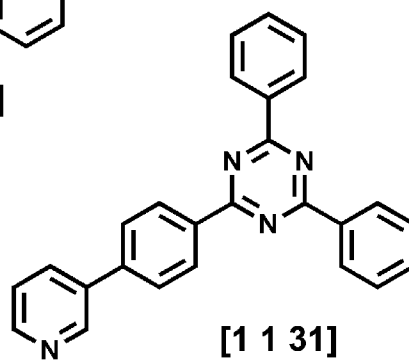
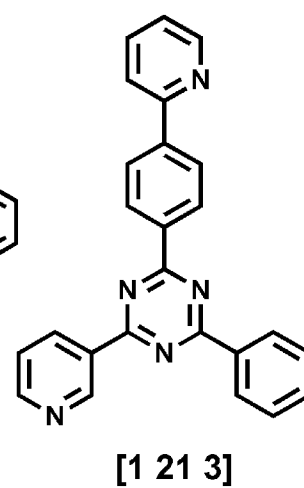
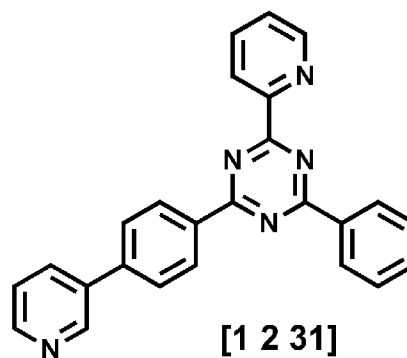
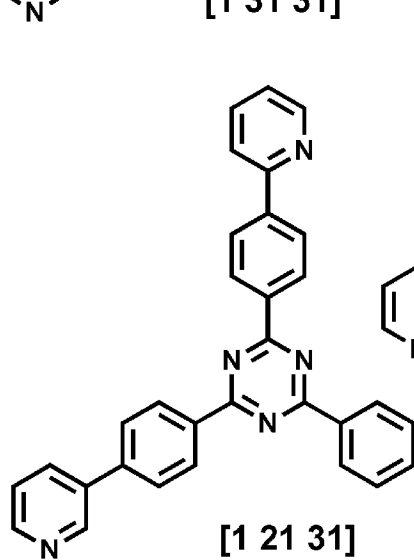
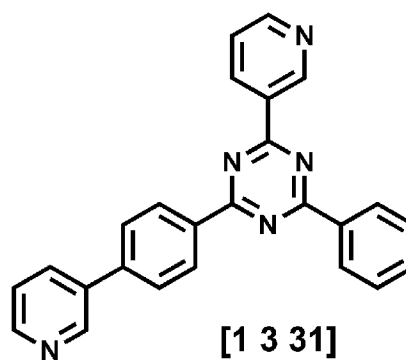
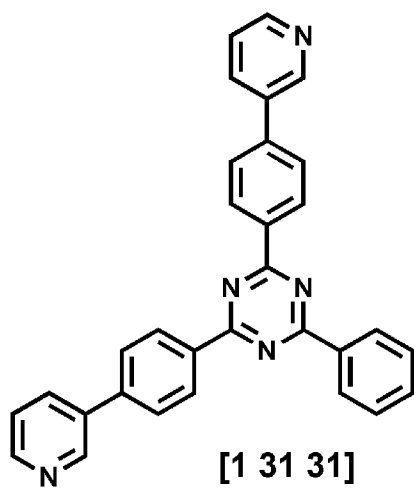
[0062]

[化24]



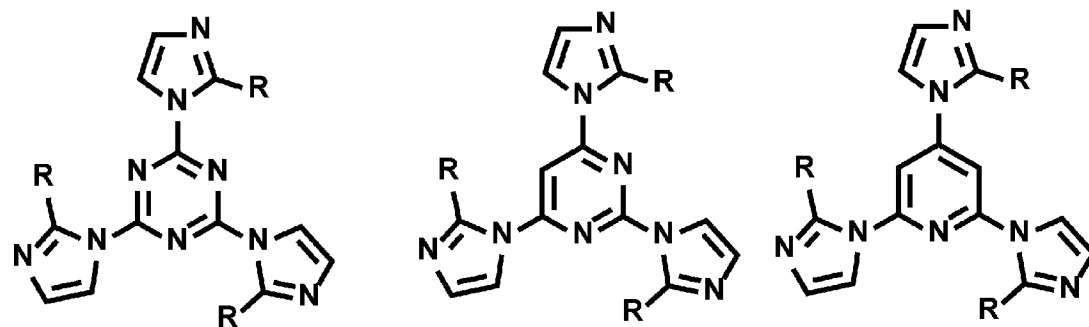
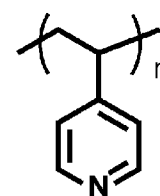
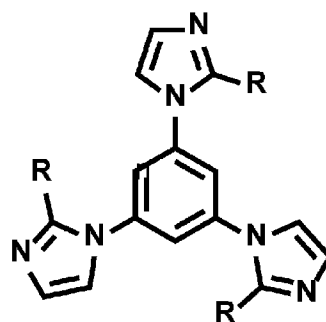
[0063]

[化25]

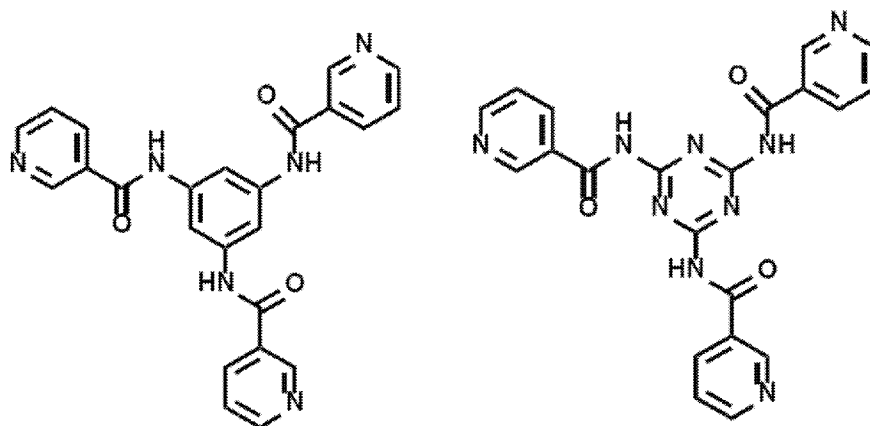


[0064]

[化26]

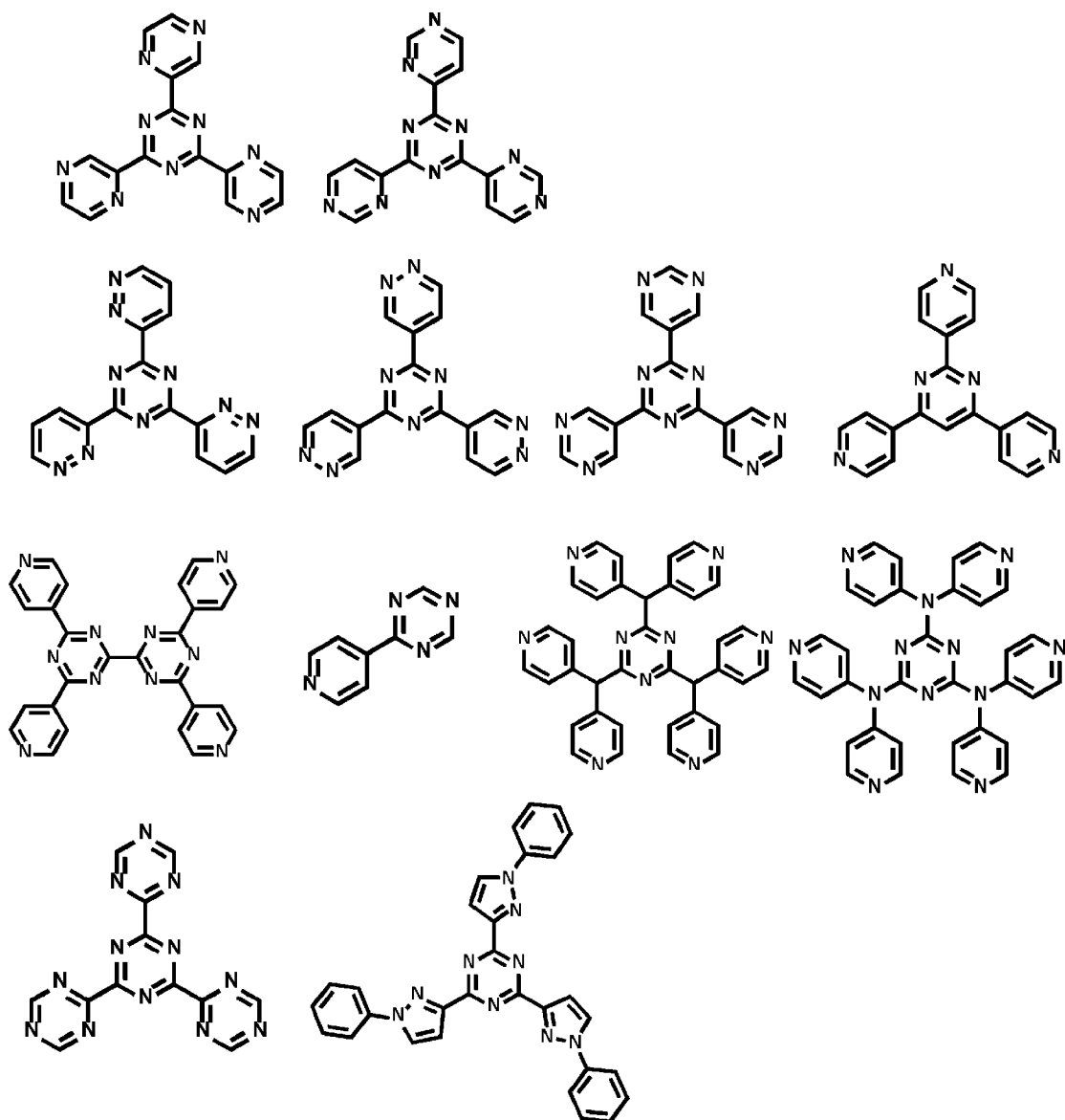
R=H, Me, Et, CH₂CH₂CN, PhPoly(4-VinylPyridine)
n=2~10000

[0065] [化27]



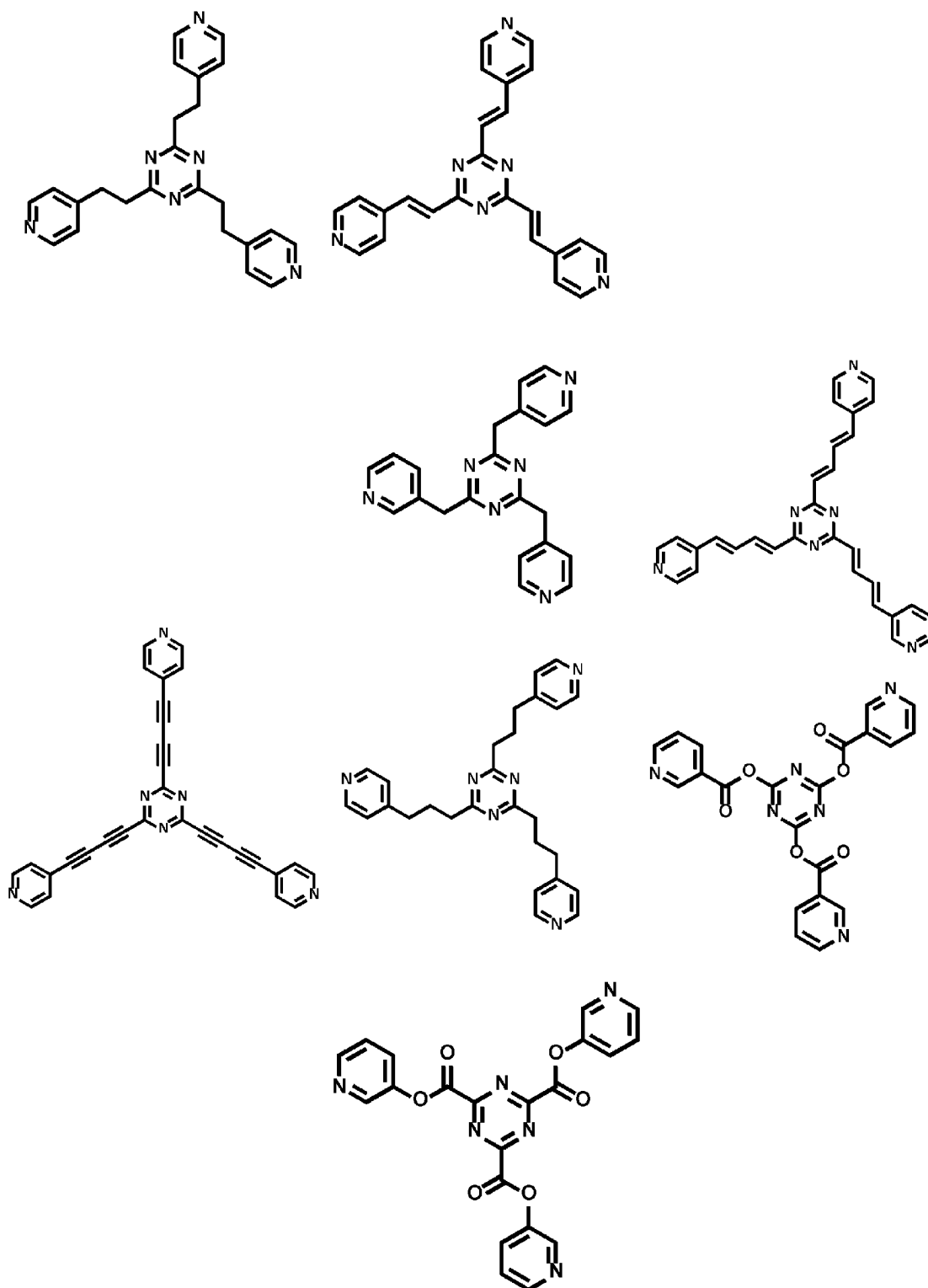
[0066]

[化28]



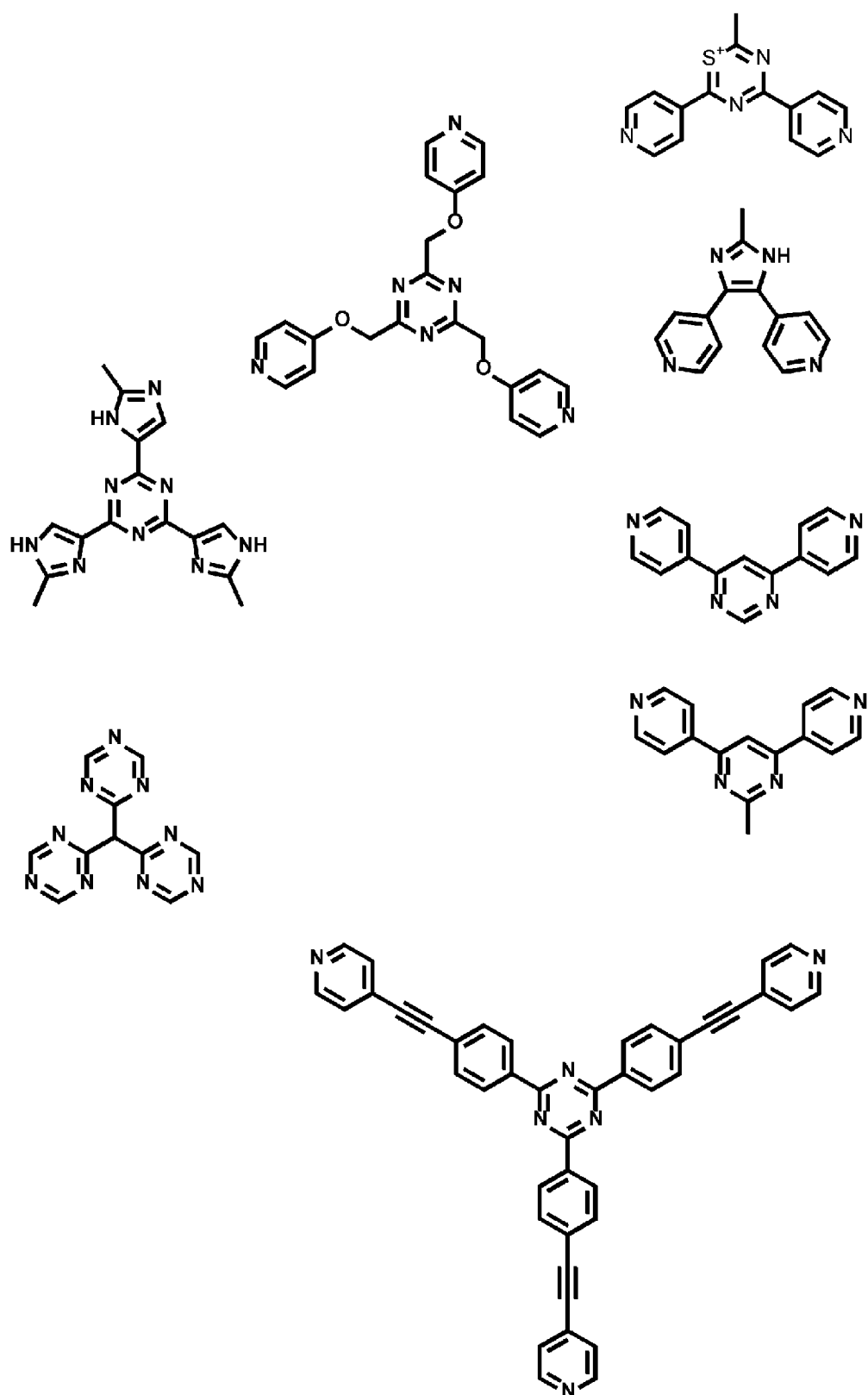
[0067]

[化29]



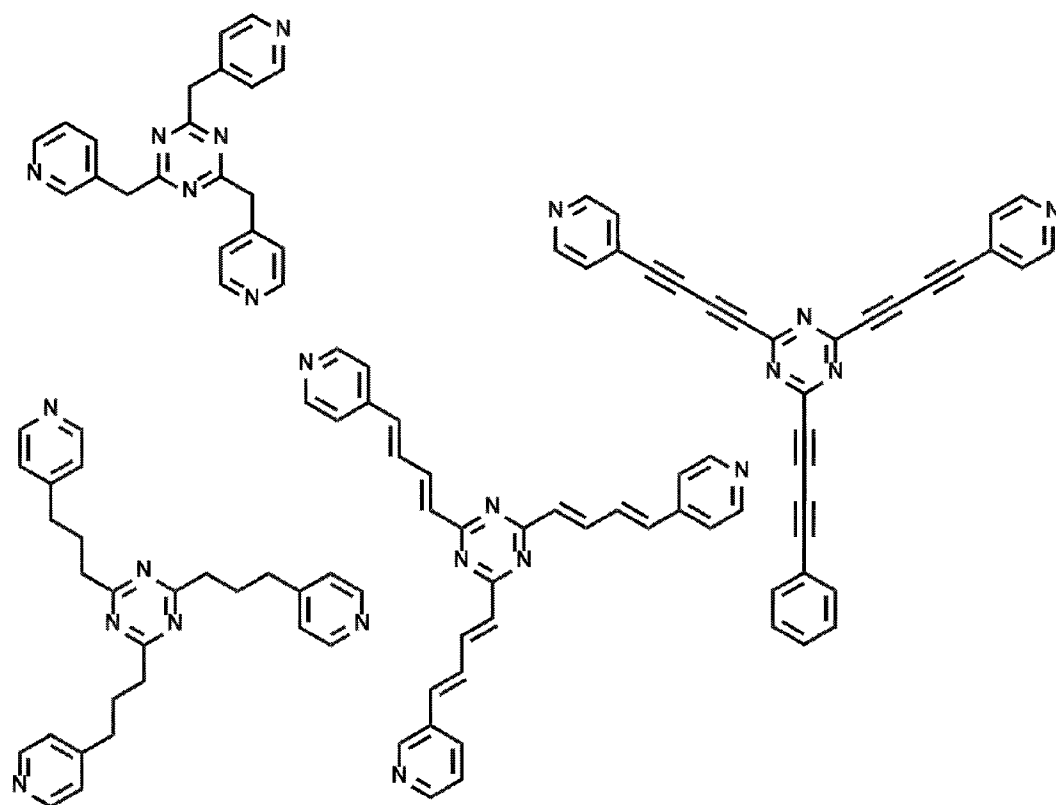
[0068]

[化30]

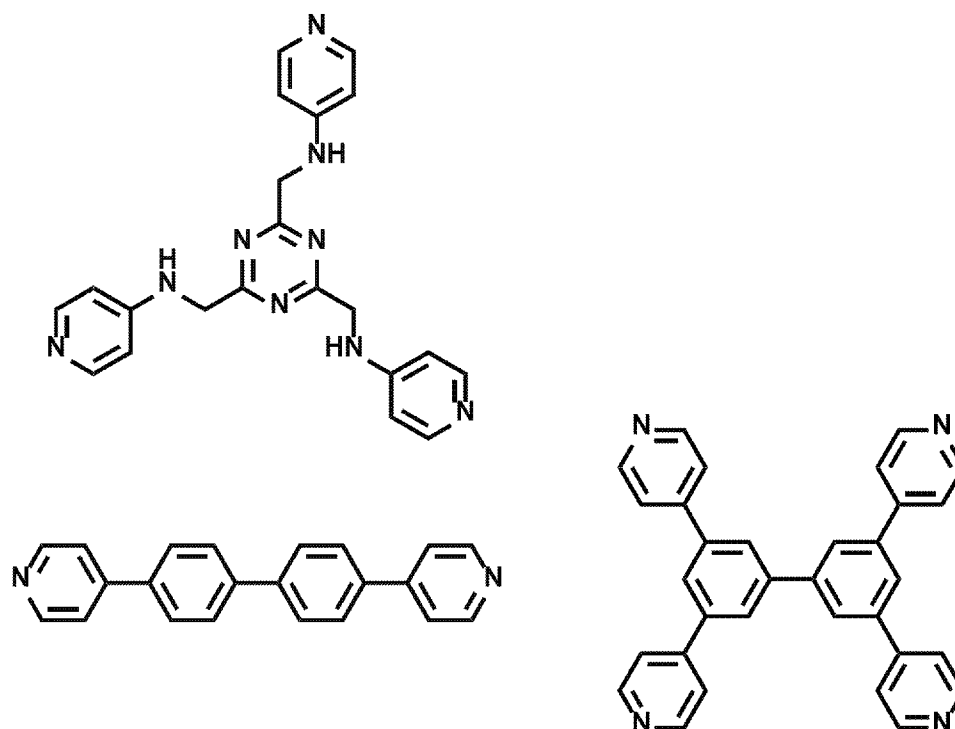


[0069]

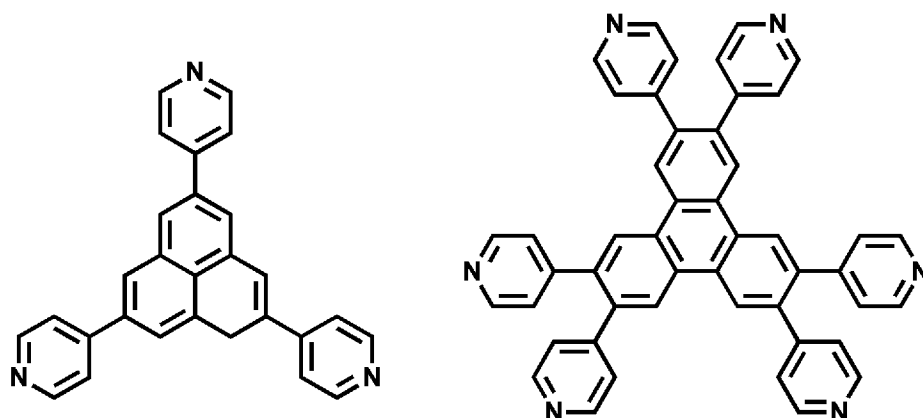
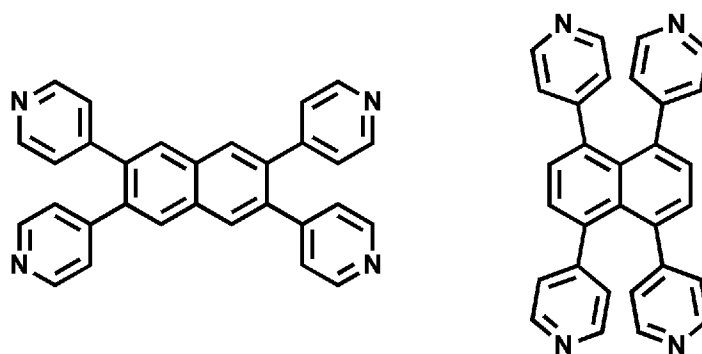
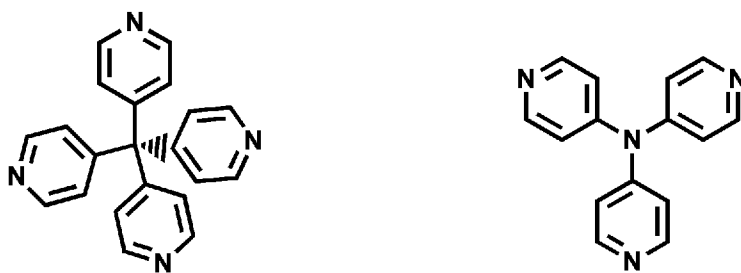
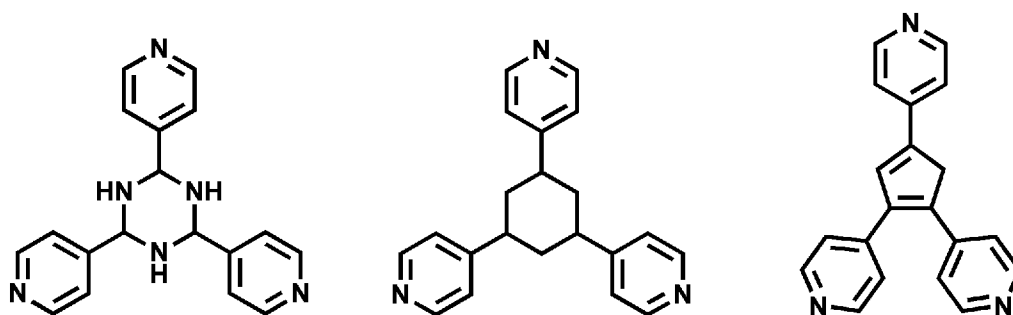
[化31]



[0070] [化32]



[0071] [化33]

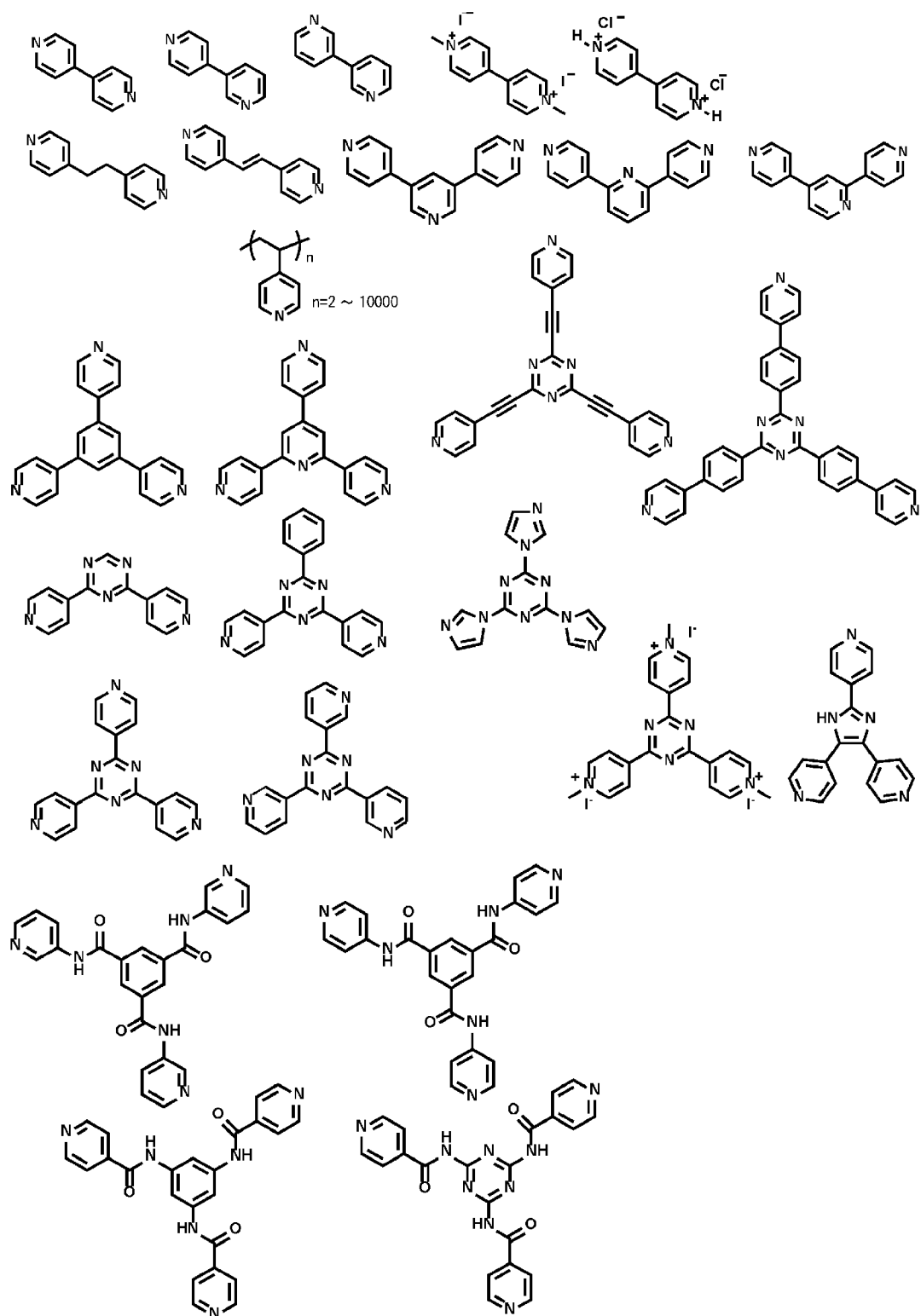


[0072] なお、中心部にベンゼン環を有する化合物については、末端部の含窒素芳香族基が一般式（１）のAで表される非縮合複素芳香環に該当し、ベンゼン環を含む連結部が一般式（１）のLで表される連結基に相当する。

[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、 $\pi-\pi$ 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性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 $\pi-\pi$ 相互作用（ $\pi-\pi$ 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°C 以上であることが好ましい。融点が 25°C 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、特に分子量に限定されない

が、低分子性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。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—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（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、Z平均分子量（ M_z ）、分散度（ M_w/M_n ）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-Vinyl Pyridine）のようなポリマー、低分子性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。低分子性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性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0.1質量%を超えて含まれることが好ましく、0.5～99質量%含まれることがより好ましく、5～90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、前駆体の全質量に対し、0.1質量%～55質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましく、さらに4質量%～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 $\Delta T G$ 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、 $\Delta T G$ は含窒素芳香族基を有する複素芳香環化合物および無機金属塩との混合物のT G-D T A測定において、窒素を毎分100 mL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 $\pi-\pi$ 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 $Ph-CN \cdots M$ 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] <無機金属塩>

上述した前駆体の調製には、無機金属塩が用いられる。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

等とすることができる。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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 本発明では、前駆体には、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の合計（但し、合計には水和水の質量を含める）に対して、無機金属塩（但し、ここでいう無機金属塩には水和水の質量を含める）は、5質量%を超えて含まれることが好ましい。これにより、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。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。

[0090] 本発明で得られる含窒素カーボンアロイ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の合計（但し、合計には水和水の質量を含める）に対して、無機金属塩（但し、ここでいう無機金属塩には水和水の質量を含める）が0.1質量%を超えて含まれることが好ましく、0.5質量%を超えて85質量%以下含まれることがより好ましく、1質量%を超えて70質量%以下含まれることがさらに好ましい。この範囲にすることによって、高い酸素還元反応活性（ORR活性）を有するカーボンアロイが生成し得る。

[0091] 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、0.05 mg/cm²の電極塗布量における電流密度値-1 mA/cm²の電位が、0.39 V以上が好ましく、0.43 V以上がより好ましく、0.45 V以上がさらに好ましい。

また、0.5 mg/cm²の電極塗布量における電流密度値-1 mA/cm²の電位が、0.70 V以上が好ましく、0.72 V以上がより好ましく、0.74 V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。0.5 mg/cm²における電位の値は、0.05 mg/cm²で示した触媒活性とカーボンアロイの導電性を加味した値であり、導電性に優れているため特に好ましい。

[0092] 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。

[0093] なお、無機金属塩の粒径は、直径0.001～100 μmであることが好ましい。より好ましくは0.01～10 μm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。

[0094] <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、前駆体はさらに少なくとも一種の有機金属錯体を含むことが好ましい。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、基礎錯体工学会編、錯体化学－基礎と最新の話題一、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。

[0095] 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、シアニ化物イオン、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（TMO））、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。

[0096] 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（アセチルアセトナート）鉄（II） $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ 、トリス（アセチルアセトナート）鉄（III） $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、ビス（アセチルアセトナート）コバルト（II） $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、トリス（アセチルアセトナート）コバルト（III） $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、ビス（ジピバロイルメタン）鉄（II） $[\text{Fe}(\text{DPM})_2]$ 、トリス（ジピバロイルメタン）鉄（III） $[\text{Fe}(\text{DPM})_3]$ 、トリス（ジピバロイルメタン）コバルト（III） $[\text{Co}(\text{DPM})_3]$ 、ビス（ジイソブトキシメタン）鉄（II） $[\text{Fe}(\text{DIBM})_2]$ 、トリス（ジイソブトキシメタン）鉄（III） $[\text{Fe}(\text{DIBM})_3]$ 、トリス（ジイソブトキシメタン）コバルト（III） $[\text{Co}(\text{DIBM})_3]$ 、ビス（イソブトキシピバロイルメタン）鉄（II） $[\text{Fe}(\text{IBPM})_2]$ 、トリス（イソブトキシピバロイルメタン）コバルト（III） $[\text{Co}(\text{IBPM})_3]$ 、ビス（テトラメチルオクタジオン）鉄（II） $[\text{Fe}(\text{TMO})_2]$ ）、トリス（テトラメチルオクタジオン）

鉄(III) $[\text{Fe}(\text{TMOD})_3]$ 、トリス(テトラメチルオクタジオン)コバルト(III) $[\text{Co}(\text{TMOD})_3]$ 、トリス(1, 10-フェナントロリナート)鉄(III)塩化物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ 、トリス(1, 10-フェナントロリナート)コバルト(III)塩化物 $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ 、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) $[\text{Fe}(\text{salen})]$ 、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) $[\text{Co}(\text{salen})]$ 、トリス(2, 2'-ビピリジン)鉄(II)塩化物 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 、トリス(2, 2'-ビピリジン)コバルト(II)塩化物 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 、鉄フタロシアニン(MPc)及び酢酸鉄 $[\text{Fe}(\text{OAc})_2]$ 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) $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ 、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、ビス(ジピバロイルメタン)鉄(II) $[\text{Fe}(\text{DPM})_2]$ 、ビス(ジイソブトキシメタン)鉄(II) $[\text{Fe}(\text{DIBM})_2]$ 、ビス(イソブトキシピバロイルメタン)鉄(II) $[\text{Fe}(\text{IBPM})_2]$ 、ビス(テトラメチルオクタジオン)鉄(II) $[\text{Fe}(\text{TMOD})_2]$ 、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) $[\text{Fe}(\text{salen})]$ 、トリス(2, 2'-ビピリジン)鉄(II)塩化物 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 、鉄フタロシアニン(MPc)又は酢酸鉄 $[\text{Fe}(\text{OAc})_2]$ 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) $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ は好ましく用いられる。

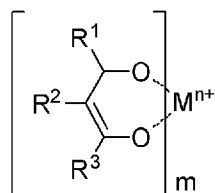
[0097] (β-ジケトン金属錯体)

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。

[0098]

[化35]

一般式 (6)



[0099] 一般式 (6) 中、Mは金属を示し、R¹およびR³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、R²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。R¹、R²、R³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。

[0100] 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。

[0101] R¹、R²、R³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（C₁₋₆アルキル基等）；アリル基などのアルケニル基（C₂₋₆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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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 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ようなものでも良い。

[0106] 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。

[0107] β -ジケトン鉄錯体の添加量は、通常0.001~50モル%、好ましくは0.01~20モル%、特に好ましくは0.1~10モル%程度である。

[0108] (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。

[0109] 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(NORI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。

[0110] 導電助剤の添加率は、前駆体の全体質量に対して、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.1質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～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。

[0111] <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、Fe、Co、Ni、MnおよびCrのうち1種類以上を含む無機金属塩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、粉碎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。

[0112] （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、上述した無機金属塩を混合して前駆体を調製する。

[0113] 含窒素カーボンアロイの製造工程において調整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。

[0114] （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無機金属塩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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] (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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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（コンタル線炉、イメージング炉）、マッフル炉、真空ガス置換炉、回転炉（ロ

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。

[0122] (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無機金属塩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価の状態を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。

[0123] 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も良い。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] （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、均一に粉碎して、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。

[0127] 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、700～1200℃であることが好ましく、700～1000℃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。

[0128] 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、このような雰囲気は、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。

[0129] 炭素化処理の処理時間は、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。

[0130] 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。

[0131] (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。

[0132] (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 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $\text{H}_2[\text{C}_2\text{O}_4]$ 、 HCO_2H 、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HBrO_4 、 HIO_3 、 HIO_4 、 FSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、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。

[0133] (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、O R R 活性を向上させることができる。

[0134] 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。

[0135] 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、0.01～5 MPa、好ましくは0.05～1 MPa、より好ましくは0.08～0.3 MPa、特に好ましくは、0.09～0.15 MPaである。高圧処理はs p³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。

[0136] 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。

[0137] 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、 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下が特に好ましい。

[0138] 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 10 rpm 以下、より好ましくは 5 rpm 以下である。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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、液相ドーピング法、気相ドーピング法、又は、気相-液相ドーピング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。

[0142] [含窒素カーボンアロイ]

本発明の含窒素カーボンアロイは、上述した含窒素カーボンアロイの製造方法で製造される。

[0143] 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。

[0144] 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.

0.2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。

[0145] 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 ($(\text{その他の原子}) / (C + N)$) は0.3以下であることが好ましい。

[0146] 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°C) 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 (0.162 cm^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。

[0147] 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。

[0148] カーボンアロイの比表面積は、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $670\text{ m}^2/\text{g}$ 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、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

[0149] 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。

[0150] 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 0.01 mg/cm^2 以上であることが好ましく、 $0.02 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 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。

[0151] <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。

[0152] (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。

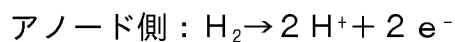
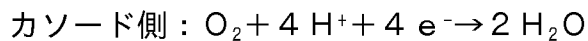
燃料電池10は、固体高分子電解質14を挟むように、対向配置されたセパレータ12、アノード電極触媒（燃料極）13、カソード電極触媒（酸化剤極）15及びセパレータ16とから構成される。固体高分子電解質14としては、パーフルオロスルホン酸樹脂膜を代表とするフッ素系陽イオン交換樹脂膜が用いられる。また、炭素触媒をアノード電極触媒13及びカソード電極触媒15として、固体高分子電解質14の双方に接触させることにより、アノード電極触媒13及びカソード電極触媒15に炭素触媒を備えた燃料電池10が構成される。上述の炭素触媒を固体高分子電解質の双方の面に形成し、アノード電極触媒13及びカソード電極触媒15を電極反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

[0153] 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。

[0154] 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、



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）は外部の負荷を通過し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。

[0155] （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 24 a

と外装ケース 24 b の中に收容されている。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 24 a と外装ケース 24 b 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 を介して電氣的に絶縁させた状態で、外装蓋 24 a と外装ケース 24 b 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。

[0156] 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、ナノシェルの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。

[0157] 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。

[0158] (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合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。

[0159] また、本発明の含窒素カーボンアロイは、広く化学反应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。

このような化学反应用の炭素触媒は、例えば、水素化反应用触媒、脱水素反应用触媒、酸化反应用触媒、重合反应用触媒、改質反应用触媒、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

[0160] 以下に実施例を挙げて本発明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。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は

質量基準である。

[0161] <含窒素カーボンアロイの物性評価方法>

(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-mini II（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。

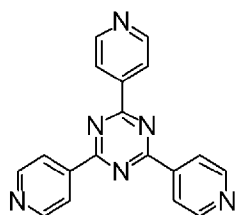
[0162] （実施例1）

<塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（1C）>

（（4-Py）₃-TAzの調製）

New J. Chem., 2006, 30, 1276-1281. を参考に、（4-Py）₃-TAzを調整した。4-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時間攪拌した。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7.1g得た。

[0163] [化36]



[0164] 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

[0165]（塩化鉄（ⅠⅠ）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の調製）

上述の（4-Py）₃-TAz 6.30g、塩化鉄（ⅠⅠ）4水和物6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、塩化鉄（ⅠⅠ）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物（1A）を得た。

[0166]（不融化及び炭素化处理）

塩化鉄（ⅠⅠ）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物（1A）3.1310g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300mL、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、炭素材料（1B）0.7923gを得た。

[0167]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（1B）をメノウ乳鉢で粉碎し、酸無洗浄炭素材料を得た。得られた酸無洗浄炭素材料の比表面積を、BET法により測定した結果を、下記表1の酸洗浄前の欄に記載した。

炭素材料（1B）をメノウ乳鉢で粉碎して得られた酸無洗浄炭素材料を、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（1C）0.5334gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（1C）を実施例1の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した結果を、下記表1の酸洗浄後の欄に記載した。

[0168] 1. 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10mg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）110mg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0.05mg/cm²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。

[0169]（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、作用極は上記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weep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weep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 -1 mA/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。

[0170] (実施例 2)

＜塩化コバルト (II) 6 水和物添加 (4-Py)₃-TAz 混合物の炭素材料合成 (2C)＞

上述の (4-Py)₃-TAz 1.60 g, コバルト (II) 6 水和物 1.60 g を添加後、機械粉碎・混合し、塩化コバルト (II) 6 水和物添加 (4-Py)₃-TAz 混合物 (2A) を得た。

[0171] (不融化及び炭素化处理)

塩化コバルト (II) 6 水和物添加 (4-Py)₃-TAz 混合物 (2A) 3.1559 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4.0 cm ϕ (内径 3.6 cm ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 300 mL、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、炭素材料 (2B) 1.0901 g を得た。

[0172] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (2B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 (2C) 0.6635 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (2C) を実施例 2 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を 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。

[0173] (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。

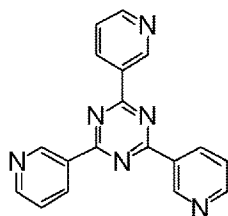
[0174] (実施例 3)

＜塩化鉄 (I) 4 水和物添加 (3-Py)₃-TAz 混合物の炭素材料合成 (3C)＞

((3-Py)₃-TAz の調製)

(4-Py)₃-TAz の調製法と同条件で行った。3-シアノピリジン 10 g, 18-クラウン-6 10 g, KOH 225 mg, デカリン 10 mL を混合し、200℃で 5 時間攪拌した。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 1 N 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 4.1 g で得た。

[0175] [化 37]



[0176] 分子式：C₁₈H₁₂N₆、分子量：312.33

元素分析 (計算値) : C, 69.22, H, 3.87, N, 26.91

[0177] (塩化鉄 (I) 4 水和物添加 (3-Py)₃-TAz 混合物の調製)

上述の (3-Py)₃-TAz 1.60 g, 塩化鉄 (I) 4 水和物 1.60 g を添加後、機械粉碎・混合し、塩化鉄 (I) 4 水和物添加 (3-Py)₃-TAz 混合物 (3A) を得た。

[0178] (不融化及び炭素化处理)

塩化鉄 (I) 4 水和物添加 (4-Py)₃-TAz 混合物 (3A) 3.1360 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4.0 cm φ (内径 3.6 cm φ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 300 mL、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、炭素材料(3B) 0.7259gを得た。

[0179] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(3B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(3C) 0.4564gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(3C)を実施例3の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0180] (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。

[0181] (実施例4)

<塩化コバルト(II) 6水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物の炭素材料合成(4C)>

(塩化コバルト(II) 6水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物の調製)

上述の(3-Py)₃-TAz 6.30g、塩化コバルト(II) 6水和物6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、塩化コバルト(II) 6水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物(4A)を得た。

[0182] (不融化及び炭素化处理)

塩化コバルト(II) 6水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物(4A) 3.1118g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300mL、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、炭素材料（4 B）1.0555 gを得た。

[0183]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（4 B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（4 C）0.6443 gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（4 C）を実施例4の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0184]（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。

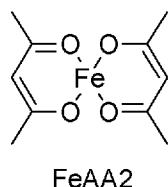
[0185]（実施例5）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（5 C）>

（FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の調製）

上述の（4-Py）₃-TAz 6.30 g、FeAA2 0.403 g、塩化鉄（II）4水和物6.30 gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物（5 A）を得た。

[0186] [化38]



[0187] 分子式： $C_{10}H_{14}FeO_4$ 、分子量：254.061

元素分析（計算値）：C，47.27；H，5.55；Fe，21.98；O，25.19

[0188]（不融化及び炭素化处理）

FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物（5A）3.1959g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300mL、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、炭素材料（5B）1.2519gを得た。

[0189]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（5B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（5C）0.6562gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（5C）を実施例5の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0190]（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。

[0191]（実施例6）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（6C）>

（不融化及び炭素化处理）

上述したFeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz

混合物（５Ａ）３．１７６９ｇ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３００ｍＬ、３０分間室温で流通させた。３０℃から８００℃まで毎分５℃昇温、８００℃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（６Ｂ）０．８９５５ｇを得た。

[0192]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（６Ｂ）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（６Ｃ）０．５９８８ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（６Ｃ）を実施例６の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0194]（実施例７）

<ＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅱ）４水和物添加（４－Ｐｙ）₃－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（７Ｃ）>

（不融化及び炭素化处理）

上述したＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅱ）４水和物添加（４－Ｐｙ）₃－ＴＡｚ混合物（５Ａ）３．１１３４ｇ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３００ｍＬ、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、炭素材料（７Ｂ）０．８１２２ｇを得た。

[0195]（粉碎・水洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（7 B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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、未酸洗浄炭素材料（7 C）を得た。得られた未酸洗浄炭素材料（7 C）を実施例7の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表1の酸洗浄前の欄に記載した。

[0196]（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。

[0197]（実施例8）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（8 C）>

[0198]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

上述の、未酸洗浄炭素材料（7 C）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（8 C）0.5040gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（8 C）を実施例8の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0200]（実施例9）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（9 C）>

(不融化及び炭素化处理)

上述した $\text{FeAA}2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(4-\text{Py})_3-\text{Taz}$ 混合物 (5A) 3.2067 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された $4.0\text{ cm } \phi$ (内径 $3.6\text{ cm } \phi$) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 300 mL 、30分間室温で流通させた。 30°C から 1000°C まで毎分 5°C 昇温、 1000°C 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 (9B) 0.8220 g を得た。

[0201] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (9B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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°C 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 (9C) 0.5407 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (9C) を実施例9の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0202] (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。

[0203] (実施例10)

< $\text{FeAA}2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(3-\text{Py})_3-\text{Taz}$ 混合物の炭素材料合成 (10C)>

($\text{FeAA}2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(3-\text{Py})_3-\text{Taz}$ 混合物の調製)

$(3-\text{Py})_3-\text{Taz}$ 6.30 g 、 $\text{FeAA}2$ 0.403 g 、塩化鉄(II) 4水和物 6.30 g を添加後、機械粉碎・混合し、 $\text{FeAA}2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(3-\text{Py})_3-\text{Taz}$ 混合物 (10A) を得た。

[0204] (不融化及び炭素化处理)

F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (3 - P y) ₃ - T A z 混合物 (1 0 A) 3. 1 9 3 6 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 3 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。

3 0 ° C から 7 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇温、7 0 0 ° C 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 (1 0 B) 1. 1 3 2 2 g を得た。

[0205] (粉砕・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (1 0 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 1 1 0 ° C 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 (1 0 C) 0. 6 2 3 4 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (1 0 C) を実施例 1 0 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 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。

[0206] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 1 0 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、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 1 に記載した。

[0207] (実施例 1 1)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (3 - P y) ₃ - T A z 混合物の炭素材料合成 (1 1 C) >

(不融化及び炭素化处理)

上述した F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (3 - P y) ₃ - T A z 混合物 (1 0 A) 3. 0 6 4 6 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 3 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。3 0 ° C から 8 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇温、8 0 0 ° C 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（１１Ｂ）０．８１８４ｇを得た。

[0208]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（１１Ｂ）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（１１Ｃ）０．５６４６ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１１Ｃ）を実施例１１の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0209]（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。

[0210]（実施例１２）

<ＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅱ）４水和物添加（３－Ｐｙ）_３－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（１２Ｃ）>

（不融化及び炭素化处理）

上述したＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅱ）４水和物添加（３－Ｐｙ）_３－ＴＡｚ混合物（１０Ａ）３．０１３１ｇ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３００ｍＬ、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、炭素材料（１２Ｂ）０．７３５３ｇを得た。

[0211]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（１２Ｂ）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（１２Ｃ）０．５１４１ｇを得

た。得られた酸洗浄済み炭素材料（12C）を実施例12の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0212]（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。

[0213]（実施例13）

＜FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（3-Py）₃-TAz混合物の炭素材料合成（13C）＞

（不融化及び炭素化处理）

上述したFeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（3-Py）₃-TAz混合物（10A）3.0748g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300mL、30分間室温で流通させた。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（13B）0.8436gを得た。

[0214]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（13B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（13C）0.5610gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（13C）を実施例13の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0215]（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。

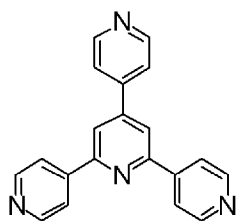
[0216] (実施例 14)

＜F e A A 2、塩化鉄（Ⅱ）4水和物添加（4-Py）₃-Py 混合物の炭素材料合成（14C）＞

（（4-Py）₃-Py の調製）

C r y s t E n g C o m m, 2011, 13, 6864-6870. を参考に、（4-Py）₃-Py を調整した。4-アセチルピリジン 1.21 g、ピリジン-4-カルボキシアルデヒド 0.54 g をエタノール 40 mL に溶解し、KOH 0.62 g、32%アンモニア水 20 mL を加え、24 時間室温で攪拌した。析出した固体をろ過し、水、エタノールで洗浄乾燥後、エタノールで再結晶し、（4-Py）₃-Py を 1.00 g 得た。

[0217] [化39]



[0218] 分子式：C₂₀H₁₄N₄、分子量：310.35

元素分析（計算値）：C, 77.40, H, 4.55, N, 18.05

[0219] (F e A A 2、塩化鉄（Ⅱ）4水和物添加（4-Py）₃-Py 混合物の調製）

上述の（4-Py）₃-Py 6.30 g, F e A A 2 0.403 g、塩化鉄（Ⅱ）4水和物 6.30 g を添加後、機械粉碎・混合し、F e A A 2、塩化鉄（Ⅱ）4水和物添加（4-Py）₃-Py 混合物（14A）を得た。

[0220] (不融化及び炭素化处理)

F e A A 2、塩化鉄（Ⅱ）4水和物添加（4-Py）₃-T A z 混合物（14A）3.2001 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4.0 cm φ（内径 3.6 cm φ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 30

0 mL、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、炭素材料（14B）1.5185gを得た。

[0221]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（14B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（14C）0.8111gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（14C）を実施例14の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0222]（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14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。

[0223]（実施例15）

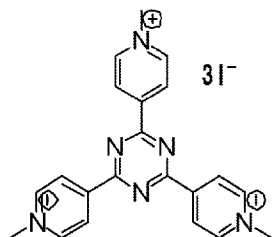
<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-MePy）₃-TAz/I混合物の炭素材料合成（15C）>

（FeAA2、（4-MePy）₃-TAz/Iの調製）

Liebigs Annalen der Chemie, 1991, 10, 1021-1028. を参考に、（4-MePy）₃-TAz/Iを調整した。実施例1に記載の（4-Py）₃-TAz 0.30g、MeI 0.54g, DMF 5mLをオートクレーブに入れ、90℃で4日間攪拌した。空冷後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄、乾燥後、（4-MePy）₃-TAz/Iを0.55g得た。

[0224]

[化40]

[0225] 分子式： $C_{21}H_{21}I_3N_6$ 、分子量：738.15

元素分析（計算値）：C, 34.17, H, 2.87, I, 51.58, N, 11.39

[0226] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-MePy)₃-TAz/I混合物の調製)

上述の(4-MePy)₃-TAz/I 6.30g, FeAA2 0.403g、塩化鉄(II)4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-MePy)₃-TAz/I混合物(15A)を得た。

[0227] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-MePy)₃-TAz/I混合物(15A) 2.0237g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300mL、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、炭素材料(15B) 0.5176gを得た。

[0228] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(15B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(15C) 0.3096gを得

た。得られた酸洗浄済み炭素材料（15C）を実施例15の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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15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16）

<FeA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（16C）>

（不融化及び炭素化处理 焼成方法A）

実施例5の酸洗浄済み炭素材料（5C）0.5179g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。なお、焼成方法Aは、窒素流通による置換のみを実施する焼成方法である。

昇温時に窒素を毎分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（16B）0.4254gを得た。

[0231]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（16B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（16C）0.3645gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（16C）を実施例16の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0232]（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16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、実施例１と同様に、含窒素カーボンアロイ分散液を調整し、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０．５ｍｇ／ｃｍ²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製造した以外は実施例１と同様に、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表１に記載した。

[0233] （実施例１７）

<ＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅲ）４水和物添加（４－Ｐｙ）₃－ＴＡｚ混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（１７Ｃ）>

（不融化及び炭素化处理 焼成方法Ｂ 真空ガス置換）

実施例５の酸洗浄済み炭素材料（５Ｃ）０．５０９５ｇ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排気し、窒素置換を３度繰返した。なお、焼成方法Ｂは真空ポンプで脱気した後、窒素置換する操作を３回繰返す焼成方法である。

その後、昇温時に窒素を毎分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（１７Ｂ）０．３９１５ｇを得た。

[0234] （粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（１７Ｂ）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（１７Ｃ）０．３６７７ｇを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（１７Ｃ）を実施例１７の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 17 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 16 と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R 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 18)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4 - P y) ₃ - T A z 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (18 C) >

(不融化及び炭素化处理 焼成方法 C 真空ガス置換回転炉)

実施例 5 の酸洗浄済み炭素材料 (5 C) 0. 21658 g 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. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 m L、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。なお、焼成方法 C は真空ポンプで脱気した後、窒素置換する操作を 3 回繰返し、回転炉で焼成時に 1. 3 r p m で試料管を回転させる焼成方法である。その後、窒素を毎分 20 m L 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 1. 3 r p m 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 (18 B) 0. 1704 g を得た。

[0237] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (18 B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 (18 C) 0. 1462 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (18 C) を実施例 18 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 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。

[0238] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 18 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 1

6と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R活性値を測定した。その結果を、下記表1に記載した。

[0239] (実施例19)

<F e A A 2、塩化鉄(Ⅱ)4水和物添加(4-P y)₃-T A z混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(19C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉)

実施例6の酸洗浄済み炭素材料(6C)0.2327g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1.3rpm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(19B)0.2121gを得た。

[0240] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(19B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(19C)0.1677gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(19C)を実施例19の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0241] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応(O R R)活性測定)

得られた実施例19の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R活性値を測定した。その結果を、下記表1に記載した。

[0242] (実施例20)

<F e A A 2、塩化鉄(Ⅱ)4水和物添加(4-P y)₃-T A z混合物の

炭素材料の再焼成および酸処理（20C）＞

（不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉）

実施例8の酸洗浄済み炭素材料（8C）0.3761g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1.3rpm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（20B）0.3210gを得た。

[0243]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（20B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（20C）0.2887gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（20C）を実施例20の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0244]（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20の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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。

[0245]（実施例21）

＜FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（21C）＞

（不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉）

実施例9の酸洗浄済み炭素材料（9C）0.3588g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3.6cm

φ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 20 mL 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 1.3 rpm 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 (21B) 0.3486 g を得た。

[0246] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (21B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 (21C) 0.3264 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (21C) を実施例 21 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を 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。

[0247] (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 21 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 16 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。

[0248] (実施例 22)

<FeAA2、塩化鉄 (II) 4 水和物添加 (3-Py)₃-TAz 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (22C)>

(不融化及び炭素化処理 焼成方法 C 真空ガス置換回転炉)

実施例 10 の酸洗浄済み炭素材料 (10C) 0.4830 g 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 4.0 cm φ (内径 3.6 cm φ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 20 mL 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 1.3 rpm 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（22B）0.4743gを得た。

[0249]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（22B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（22C）0.3832gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（22C）を実施例22の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0250]（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22の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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。

[0251]（実施例23）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（3-Py）₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（23C）>

（不融化及び炭素化処理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉）

実施例11の酸洗浄済み炭素材料（11C）0.4239g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1.3rpm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（23B）0.3752gを得た。

[0252]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（23B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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(23C) 0.3481gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(23C)を実施例23の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0253] (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23の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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。

[0254] (実施例24)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(24C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉)

実施例12の酸洗浄済み炭素材料(12C) 0.3881g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1.3rpm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(24B) 0.3848gを得た。

[0255] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(24B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(24C) 0.3104gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(24C)を実施例24の含窒素カーボン

アロイとした。その比表面積を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。

[0256] (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24の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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。

[0257] (実施例25)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(3-Py)₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(25C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉)

実施例13の酸洗浄済み炭素材料(13C)0.4201g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1.3rpm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(25B)0.3466gを得た。

[0258] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(25B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(25C)0.3019gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(25C)を実施例25の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0259] (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25の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例1

6と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R活性値を測定した。その結果を、下記表1に記載した。

[0260] (実施例26)

<F e A A 2、塩化鉄(Ⅱ)4水和物添加(4-P y)₃-P y混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(26C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉)

実施例14の酸洗浄済み炭素材料(14C)0.2360g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1.3rpm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(26B)0.1924gを得た。

[0261] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(26B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(26C)0.1370gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(26C)を実施例26の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0262] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応(O R R)活性測定)

得られた実施例26の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R活性値を測定した。その結果を、下記表1に記載した。

[0263] (実施例27)

<F e A A 2、塩化鉄(Ⅱ)4水和物添加(4-P y)₃-T A z混合物の

炭素材料の二酸化炭素賦活および酸処理（27C）＞

（不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉）

実施例8の酸洗浄済み炭素材料（8C）0.4060g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℃に到達したところで石英管を毎分1.3rpmで回転させた。1000℃で40分間保持したのち、窒素から、10%CO₂を混合した窒素（毎分20mL）に切り替え20分間保持した。その後、3時間かけて室温まで冷却し、炭素材料（27B）0.3053gを得た。

[0264]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（27B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（27C）0.2793gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（27C）を実施例27の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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）

得られた実施例27の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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]（実施例28）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）₃-TAz混合物の炭素材料のアンモニア賦活および酸処理（28C）＞

（不融化及び炭素化处理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉）

実施例8の酸洗浄済み炭素材料（8C）0.2093g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4.0 cm ϕ (内径3.6 cm ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分200 mL、1分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を3度繰返した。その後、窒素を毎分20 mLに下げて、30°Cから1000°Cまで毎分5°C昇温、1000°Cに到達したところで石英管を毎分1.3 rpmで回転させた。1000°Cで40分間保持したのち、窒素から、10% NH₃を混合した窒素(毎分20 mL)に切り替え20分間保持した。その後、3時間かけて室温まで冷却し、炭素材料(28B) 0.1176 gを得た。

[0267] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(28B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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°C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(28C) 0.1053 gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(28C)を実施例28の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0268] (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)

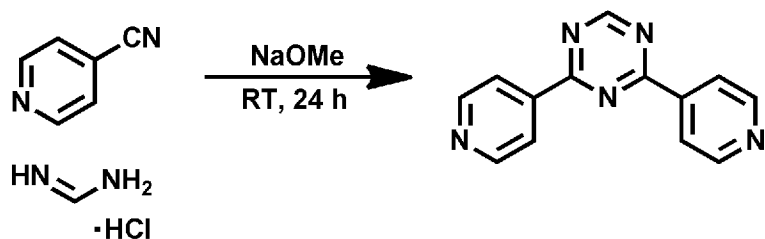
得られた実施例28の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ORR活性値を測定した。その結果を、下記表1に記載した。

[0269] (実施例30)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)₂-TAz混合物の炭素材料合成(30C)>

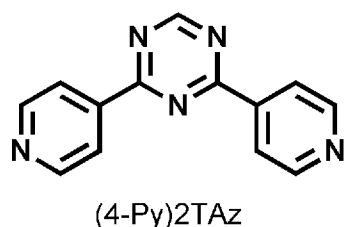
((4-Py)₂-TAzの調製)

[化41]



[0270] Tetrahedron, 1976, 32, 615. を参考に (4-Py)₂-TAz を合成した。2.60g の 4-シアノピリジン、59mg の NaOMe を 7.5mL の MeOH に溶解し、室温で 4 時間攪拌後、2.03g のホルムアミジン塩酸塩の DMF 溶液を滴下し、16 時間攪拌した。溶媒を留去後、125℃ で 16 時間攪拌した後、水 25mL を加え、析出した固体を、水洗、トルエンで洗浄し、2.5g の (4-Py)₂-TAz を得た。

[0271] [化42]



[0272] 分子式：C₁₃H₉N₅、分子量：235.24

元素分析（計算値）：C, 66.37, H, 3.86, N, 29.77

[0273] (FeAA2、塩化鉄(Ⅰ) 4水和物添加 (4-Py)₂-TAz 混合物の調製)

上述の (4-Py)₂-TAz 6.30g, FeAA2 0.403g、塩化鉄(Ⅰ) 4水和物 6.30g を添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(Ⅰ) 4水和物添加 (4-Py)₂-TAz 混合物 (30A) を得た。

[0274] (不融化及び炭素化处理)

F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4 - P y) ₂ - T A z 混合物 (3 0 A) 3 . 3 . 1 9 1 6 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4 . 0 c m ϕ (内径 3 . 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。

3 0 ° C から 8 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇温、8 0 0 ° C 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 (3 0 B) 0 . 6 7 0 8 g を得た。

[0275] (粉砕・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (3 0 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 1 1 0 ° C 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 (3 0 C) 0 . 4 5 7 3 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (3 0 C) を実施例 3 0 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0276] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 3 0 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、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 2 に記載した。

[0277] (実施例 4 0)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4 - P y) ₂ - T A z 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (4 0 C) >

(不融化及び炭素化処理 焼成方法 C 真空ガス置換回転炉)

実施例 3 0 の酸洗浄済み炭素材料 (3 0 C) 0 . 2 5 3 6 g 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 . 0 c m ϕ (内径 3 . 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 2 0 m L に下げて、3 0 ° C から 1 0 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇

温、 1000°C で1時間保持し、その際に石英管を毎分 1.3rpm 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(40B) 0.2617g を得た。

[0278] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(40B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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°C 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(40C) 0.1837g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(40C)を実施例40の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0279] (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)

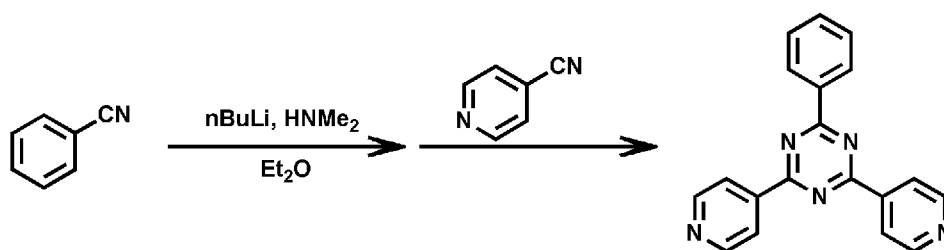
得られた実施例40の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ORR活性値を測定した。その結果を、下記表2に記載した。

[0280] (実施例31)

<FeAA2、塩化鉄(III)4水和物添加(4-Py)₂Ph-TAz混合物の炭素材料合成(31C)>

((4-Py)₂Ph-TAzの調製)

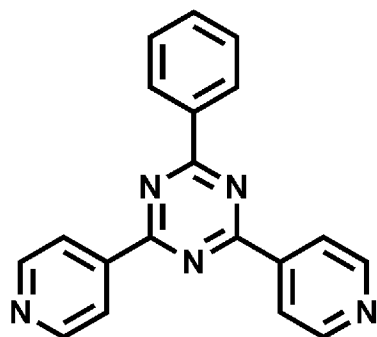
[化43]



[0281] Chem. Commun., 2002, 1356. を参考に、窒素気流下、 27.3mL の HNMe_2 (2M THF溶液)を 500mL のジエチルエーテルに溶解し、 -78°C で 21mL の $n\text{-BuLi}$ (2.6M ヘ

キサン溶液)を滴下した。0℃に昇温後、ベンゾニトリルを滴下、室温に戻し、15時間攪拌した。水を加え、析出した固体をろ過し、水、MeOHで洗浄乾燥後、(4-Py)₂PhTAzを8.5g得た。

[0282] [化44]



(4-Py)₂PhTAz

[0283] 分子式：C₁₉H₁₃N₅、分子量：311.34

元素分析(計算値)：C, 73.30, H, 4.21, N, 22.49

[0284] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)₂PhTAz混合物の調製)

上述の(4-Py)₂PhTAz 6.30g, FeAA2 0.403g、塩化鉄(II)4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)₂PhTAz混合物(31A)を得た。

[0285] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)₂PhTAz混合物(31A) 3.2291g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(31B) 0.6304gを得た。

[0286] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(31B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(31C)0.4526gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(31C)を実施例31の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0287] (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31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2に記載した。

[0288] (実施例41)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)₂Ph-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(41C)>

(不融化及び炭素化処理 焼成方法B 真空ガス置換)

実施例31の酸洗浄済み炭素材料(31C)0.1872g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(41B)0.1685gを得た。

[0289] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(41B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(41C)0.1496gを得

た。得られた酸洗浄済み炭素材料（４１Ｃ）を実施例４１の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をＢＥＴ法により測定した。その結果を、下記表２の酸洗浄後の欄に記載した。

[0290] （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）

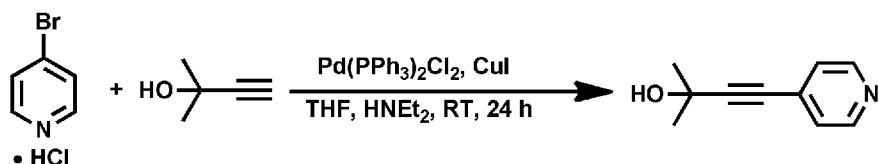
得られた実施例４１の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例１６と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ＯＲＲ活性値を測定した。その結果を、下記表２に記載した。

[0291] （実施例３２）

<ＦｅＡＡ２、塩化鉄（Ⅲ）４水和物添加（４－Ｐｙ－≡－）₃－ＴＡｚ混合物の炭素材料合成（３２Ｃ）>

（４－Ｐｙ－≡－ＯＨの調製）

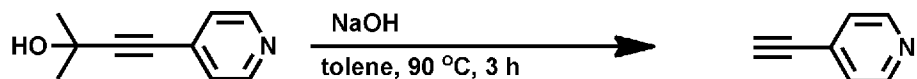
[化45]



[0292] JOC, 2001, 66, 7402. を参考に、４－Ｐｙ－≡－ＯＨを合成した。５．０１ｇの４－ｂｒｏｍｏｐｙｒｉｄｉｎｅ ｈｙｄｒｏｃｈｌｏｒｉｄｅ, １８０ｍｇのＰｄ（ＰＰｈ₃）₂Ｃｌ₂, ２９ｍｇのＣｕＩ、４３ｍＬのＴＨＦに溶解し、１７ｍＬのＮＨＥｔ₂を添加後、窒素気流下４５℃で４．５時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、クロロホルム、水で抽出洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー（クロロホルム：酢酸エチル＝１：１）にて精製し、クロロホルム、ヘキサンで再結晶し、４－Ｐｙ－≡－ＯＨを３．８０ｇ得た。

[0293] （４－Ｐｙ－≡の調製）

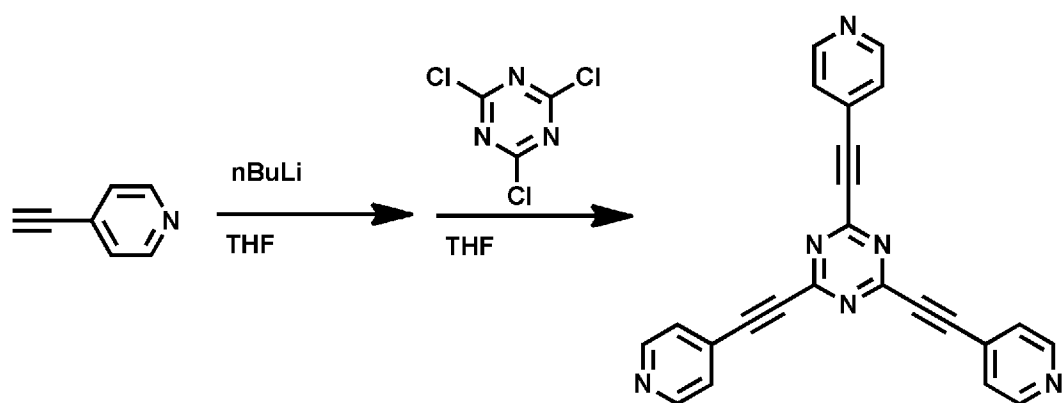
[化46]



[0294] J O C, 2001, 66, 7402. を参考に、4-Py-≡を合成した。3.00gの4-Py-≡-OH、0.80gのNaOH（粉砕）を90mLのトルエンに溶解し、3時間加熱還流した。残渣を除いた後、溶媒を減圧留去し、昇華精製により4-Py-≡を1.22g得た。

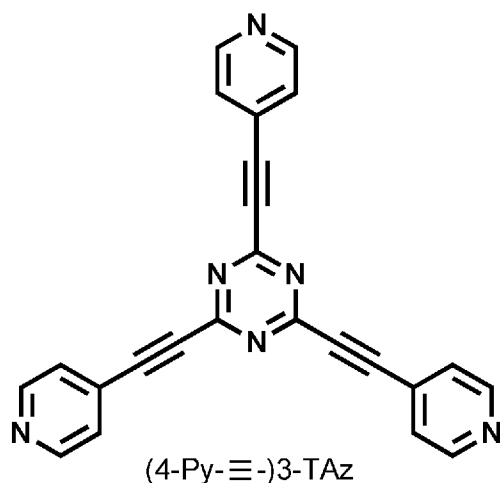
[0295] ((4-Py-≡)-)₃-TAzの調製)

[化47]



[0296] 2.41gの4-Py-≡を200mLのTHFに溶解し、窒素気流下78℃で、9.9mLの*n*-BuLi（2.6Mヘキサン溶液）を滴下、30分撹拌した後、1.08g塩化シアヌルの60mL THF溶液を滴下し、7時間撹拌後、水、酢酸エチルを加え、室温に戻し、析出した固体を濾過し、水、酢酸エチル、MeOHで洗浄後乾燥後、2.4gの((4-Py-≡)-)₃-TAz（黒色固体）を得た。

[0297] [化48]



[0298] 分子式： $C_{24}H_{12}N_6$ 、分子量：384.39

元素分析（計算値）：C, 74.99, H, 3.15, N, 21.86

[0299] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py- $\equiv$)₃-TAz混合物の調製)

上述の(4-Py- $\equiv$)₃-TAz 6.30g, FeAA2 0.403g、塩化鉄(II)4水和物6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py- $\equiv$)₃-TAz混合物(32A)を得た。

[0300] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py- $\equiv$)₃-TAz混合物(32A) 3.1443gを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された4.0cm ϕ （内径3.6cm ϕ ）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、炭素材料(32B) 1.1595gを得た。

[0301] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(32B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(32C) 0.7823gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(32C)を実施例32の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0302] (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32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 2 に記載した。

[0303] (実施例 4 2)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py-≡)₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(42C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法B 真空ガス置換)

実施例 3 2 の酸洗浄済み炭素材料(32C) 0.3465 g 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 4.0 cm φ (内径 3.6 cm φ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 20 mL 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(42B) 0.3331 g を得た。

[0304] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(42B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(42C) 0.3109 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(42C)を実施例 4 2 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を BET 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0305] (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 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 6 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 2 に記載した。

[0306] (実施例 3 3)

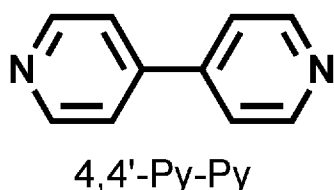
<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加4,4'-Py-Py混合物の炭素材料合成(33C)>

[0307] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加4,4'-Py-Py混合物の

調製)

上述の4, 4'-Py-Py 6.30g (和光純薬工業社製), FeAA 2 0.403g、塩化鉄(II) 4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA 2、塩化鉄(II) 4水和物添加4, 4'-Py-Py混合物(33A)を得た。

[0308] [化49]



[0309] 分子式: $C_{10}H_8N_2$ 、分子量: 156.18

元素分析(計算値): C, 76.90, H, 5.16, N, 17.94

[0310] (不融化及び炭素化处理)

FeAA 2、塩化鉄(II) 4水和物添加4, 4'-Py-Py混合物(33A) 3.1826g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、炭素材料(33B) 0.7579gを得た。

[0311] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(33B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(33C) 0.4257gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(33C)を実施例33の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記

表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0312] (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 33 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 2 に記載した。

[0313] (実施例 43)

<FeAA2、塩化鉄 (II) 4 水和物添加 4, 4'-Py-Py 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (43C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法 B 真空ガス置換)

実施例 33 の酸洗浄済み炭素材料 (33C) 0.3116 g 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 4.0 cm ϕ (内径 3.6 cm ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 20 mL に下げて、30°C から 1000°C まで毎分 5°C 昇温、1000°C 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 (43B) 0.2692 g を得た。

[0314] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (43B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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°C 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 (43C) 0.2123 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (43C) を実施例 43 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を BET 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0315] (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 43 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 16 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 2 に記載した。

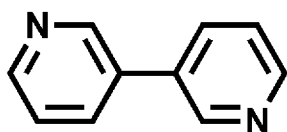
[0316] (実施例 3 4)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 3, 3' - P y - P y 混合物の炭素材料合成 (3 4 C) >

[0317] (F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 3, 3' - P y - P y 混合物の調製)

3, 3' - P y - P y 6. 3 0 g (東京化成社製), F e A A 2 0. 4 0 3 g、塩化鉄 (I I) 4 水和物 6. 3 0 g を添加後、機械粉碎・混合し、F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 3, 3' - P y - P y 混合物 (3 4 A) を得た。

[0318] [化50]



3,3'-Py-Py

[0319] 分子式 : C₁₀H₈N₂、分子量 : 1 5 6. 1 8

元素分析 (計算値) : C, 7 6. 9 0, H, 5. 1 6, N, 1 7. 9 4

[0320] (不融化及び炭素化处理)

F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 3, 3' - P y - P y 混合物 (3 4 A) 1. 2 0 0 0 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。

3 0 ° C から 7 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇温、7 0 0 ° C 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 (3 4 B) 0. 2 0 1 4 g を得た。

[0321] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (3 4 B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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(34C) 0.1562gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(34C)を実施例34の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0322] (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34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2に記載した。

[0323] (実施例44)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加3,3'-Py-Py混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(44C)>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法B 真空ガス置換)

実施例34の酸洗浄済み炭素材料(34C) 0.0886g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(44B) 0.0689gを得た。

[0324] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(44B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(44C) 0.0554gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(44C)を実施例44の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0325] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 4 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 6 と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 2 に記載した。

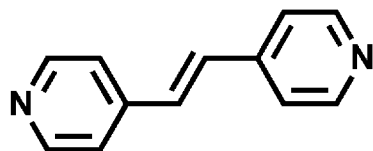
[0326] (実施例 3 5)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h y l e n e 混合物の炭素材料合成 (3 5 C) >

[0327] (F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h y l e n e 混合物の調製)

1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h y l e n e 6. 3 0 g (A L D R I C H 社製), F e A A 2 0. 4 0 3 g、塩化鉄 (I I) 4 水和物 6. 3 0 g を添加後、機械粉碎・混合し、F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h y l e n e 混合物 (3 5 A) を得た。

[0328] [化51]



1,2-(4-Py)2Ethylene

[0329] 分子式: $C_{12}H_{10}N_2$ 、分子量: 182.22

元素分析 (計算値): C, 79.10, H, 5.53, N, 15.37

[0330] (不融化及び炭素化处理)

F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h y l e n e 混合物 (3 5 A) 3. 1 7 7 2 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。

3 0 ° C から 7 0 0 ° C まで毎分 5 ° C 昇温、7 0 0 ° C 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（35B）0.8691gを得た。

[0331]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（35B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（35C）0.4752gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（35C）を実施例35の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0332]（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35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2に記載した。

[0333]（実施例45）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加1，2-（4-Py）2-Ethylene混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（45C）>

（不融化及び炭素化处理 焼成方法B 真空ガス置換炉）

実施例35の酸洗浄済み炭素材料（35C）0.2146g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（45B）0.1867gを得た。

[0334]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（45B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（45C）0.1604gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（45C）を実施例45の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0335]（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45の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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2に記載した。

[0336]（実施例36）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加（4-Py）（2-Py）₂-TAz混合物の炭素材料合成（36C）>

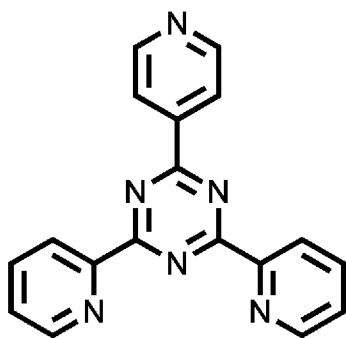
（（4-Py）（2-Py）₂-TAzの調整）

Chem. Comm, 2002, 1356-1357. を参考に、（4-Py）（2-Py）₂-TAzを調整した。

4-シアノピリジン 5g、2-シアノピリジン 5gにNaH 200mgを添加し、180℃で30分間加熱後、室温まで冷却し、トルエン 500mLに加熱溶解して、ろ過した。得られたトルエン溶液を脱イオン水

200mLにNiCl₂・6H₂O 3gを溶解した水溶液で抽出し、これにKCN 5gを添加し、得られた沈殿をろ過・乾燥し、エタノールで再結晶し、（4-Py）（2-Py）₂TAzを2g得た。

[0337] [化52]



[0338] 分子式： $C_{20}H_{14}N_4$ 、分子量：310.35

元素分析（計算値）：C, 77.40, H, 4.55, N, 18.05

[0339] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)(2-Py)₂-TAz混合物の調製)

上述の(4-Py)(2-Py)₂-TAz 6.30g、FeAA2 0.403g、塩化鉄(II)4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)(2-Py)₂-TAz混合物(36A)を得た。

[0340] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(4-Py)(2-Py)₂-TAz混合物(36A) 3.1877g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300mL、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、炭素材料(36B) 1.2970gを得た。

[0341] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(36B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(36C) 0.6788gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(36C)を実施例36の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0342] (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36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 2 に記載した。

[0343] (実施例 4 6)

<F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4 - P y) (2 - P y)₂-T A z 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (4 6 C) >

(不融化及び炭素化处理 焼成方法 B 真空ガス置換炉)

実施例 3 6 の酸洗浄済み炭素材料 (3 6 C) 0. 5 0 9 9 g 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. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 2 0 m L に下げて、3 0 °C から 1 0 0 0 °C まで毎分 5 °C 昇温、1 0 0 0 °C 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 (4 6 B) 0. 4 1 9 1 g を得た。

[0344] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (4 6 B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 1 1 0 °C 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 (4 6 C) 0. 3 8 4 0 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (4 6 C) を実施例 4 6 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0345] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

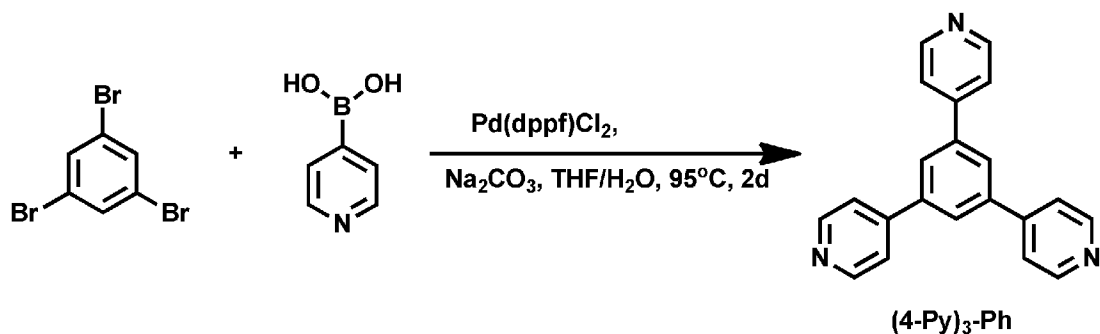
得られた実施例 4 6 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 1 6 と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 2 に記載した。

[0346] (実施例 5 0)

<F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4 - P y)₃P h - T A z 混合物の炭素材料合成 (5 0 C) >

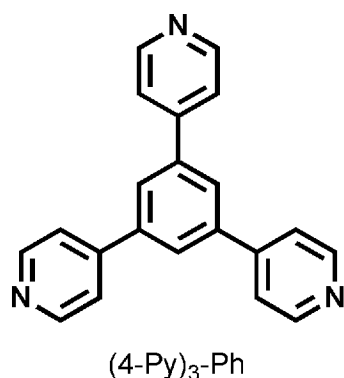
((4 - P y)₃-P h の調製)

[化53]



[0347] Organic Lett., 2008, 10, 2513. を参考に (4-Py)₃-Ph を合成した。157mg の 1, 3, 5-トリブロモベンゼン、250mg の 4-ピリジンボロン酸、80mg の Pd(dppf)Cl₂・CH₂Cl₂, 1.60g の炭酸ナトリウムを、20mL の 1, 4-ジオキサン、20mL の純水に溶解し、窒素バブリングで脱気した後、30時間加熱還流した。ジクロロメタンで抽出し溶媒留去した後、アルミナカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）で精製した。最後に、MeOH 吹き洗いによって、4.9g の (4-Py)₃-Ph を得た。

[0348] [化54]



[0349] 分子式：C₂₁H₁₅N₃、分子量：309.36

元素分析（計算値）：C, 81.53, H, 4.89, N, 13.58

[0350] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加 (4-Py)₃-Ph 混合物の調製)

上述の $(4-Py)_3-Ph$ 6.30 g, $FeAA2$ 0.403 g、塩化鉄(II) 4水和物 6.30 g を添加後、機械粉碎・混合し、 $FeAA2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(4-Py)_3-Ph$ 混合物 (50A) を得た。

[0351] (不融化及び炭素化处理)

$FeAA2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(4-Py)_3-Ph$ 混合物 (50A) 2.0432 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4.0 cm ϕ (内径 3.6 cm ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、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、炭素材料 (50B) 0.8524 g を得た。

[0352] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (50B) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 (50C) 0.5957 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (50C) を実施例 50 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を BET 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0353] (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 50 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 2 に記載した。

[0354] (実施例 60)

< $FeAA2$ 、塩化鉄(II) 4水和物添加 $(4-Py)_3-Ph$ 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (60C) >

(不融化及び炭素化处理 焼成方法 B 真空ガス置換)

実施例 50 の酸洗浄済み炭素材料 (50C) 0.3017 g 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（60B）0.2975gを得た。

[0355]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（60B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（60C）0.2314gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（60C）を実施例60の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0356]（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）

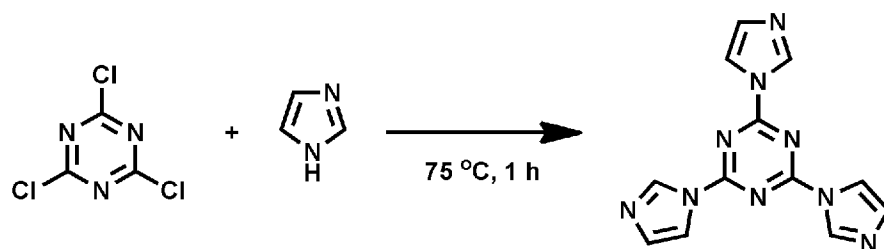
得られた実施例60の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16と同様にしてカーボンアロイ塗付電極を製造し、ORR活性値を測定した。その結果を、下記表2に記載した。

[0357]（実施例51）

<FeAA2、塩化鉄（III）4水和物添加（HIm）₃-TAz混合物の炭素材料合成（51C）>

（（HIm）₃-TAzの調製）

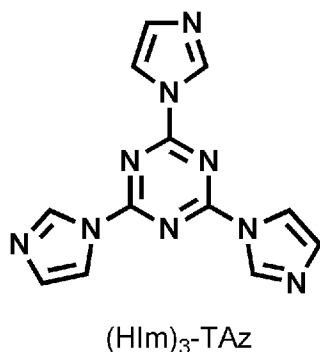
[化55]



[0358] Heterocycles, 2004, 63, 1897. を参考にして合

成した。1. 84 gのCyanuric chloride、4.08 gのimidazoleを入れ70℃で2分攪拌した。固体をクロロホルムと蒸留水で抽出洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し、得られた固体を酢酸エチルで再結晶し、2.4 gの(HIm)₃-TAzを得た。

[0359] [化56]



[0360] 分子式：C₁₂H₉N₉、分子量：279.26

元素分析（計算値）：C, 51.61, H, 3.25, N, 45.14

[0361] (FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(HIm)₃-TAz混合物の調製)

上述の(HIm)₃-TAz 6.30 g, FeAA2 0.403 g、塩化鉄(II)4水和物 6.30 gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(HIm)₃-TAz混合物(51A)を得た。

[0362] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(HIm)₃-TAz混合物(51A) 3.1936 gを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された4.0 cmφ（内径3.6 cmφ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分200 mL、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、炭素材料(51B) 0.8524 gを得

た。

[0363] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(51B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(51C)0.5107gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(51C)を実施例51の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0364] (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51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2に記載した。

[0365] (実施例61)

<FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(HIm)₃-TAz混合物の炭素材料の再焼成および酸処理(61C)>

(不融化及び炭素化処理 焼成方法C 真空ガス置換回転炉)

実施例51の酸洗浄済み炭素材料(51C)0.3101g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(61B)0.2077gを得た。

[0366] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(61B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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（61C）0.1959gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（61C）を実施例61の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0367] （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61の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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2に記載した。

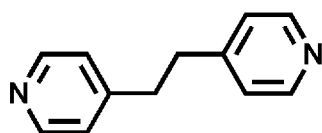
[0368] （実施例52）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加1, 2-（4-Py）2-Ethane混合物の炭素材料合成（52C）>

[0369] （FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加1, 2-（4-Py）2-Ethane混合物の調製）

1, 2-（4-Py）2-Ethane 6.30g（ALDRICH社製）、FeAA2 0.403g、塩化鉄（II）4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加1, 2-（4-Py）2-Ethane混合物（52A）を得た。

[0370] [化57]



1,2-(4-Py)₂Ethane

[0371] 分子式：C₁₂H₁₀N₂、分子量：182.22

元素分析（計算値）：C, 79.10, H, 5.53, N, 15.37

[0372] （不融化及び炭素化处理）

FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加1, 2-（4-Py）2-Ethane

h a n e 混合物 (5 2 A) 3. 1 9 8 4 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4. 0 c m ϕ (内径 3. 6 c m ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 2 0 0 m L、3 0 分間室温で流通させた。

3 0 $^{\circ}$ C から 7 0 0 $^{\circ}$ C まで毎分 5 $^{\circ}$ C 昇温、7 0 0 $^{\circ}$ C 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 (5 2 B) 0. 6 1 5 8 g を得た。

[0373] (粉碎・水洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (5 2 B) をメノウ乳鉢で粉碎し、水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を 1 1 0 $^{\circ}$ C 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、未酸洗浄炭素材料 (5 2 C) を得た。得られた未酸洗浄炭素材料 (5 2 C) を実施例 5 2 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄前の欄に記載した。

[0374] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 活性測定)

得られた実施例 5 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、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 2 に記載した。

[0375] (実施例 5 3)

< F e A A 2、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - P y) 2 - E t h a n e 混合物の炭素材料合成 (5 3 C) >

[0376] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

上述の未酸洗浄炭素材料 (5 2 C) をメノウ乳鉢で粉碎し、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 1 1 0 $^{\circ}$ C 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 (5 3 C) 0. 4 5 0 5 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (5 3 C) を実施例 5 3 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0377] (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 53 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 2 に記載した。

[0378] (実施例 62)

<FeAA2、塩化鉄 (II) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - Py) 2 - Ethane 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理 (62C) >

(不融化及び炭素化处理 焼成方法 B 真空ガス置換炉)

実施例 53 の酸洗浄済み炭素材料 (53C) 0.1546 g 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 4.0 cm ϕ (内径 3.6 cm ϕ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 200 mL、1 分間室温で流通させた。次に、真空ポンプで管内を排気し、窒素置換を 3 度繰返した。その後、窒素を毎分 20 mL に下げて、30°C から 1000°C まで毎分 5°C 昇温、1000°C 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 (62B) 0.1338 g を得た。

[0379] (粉碎・水洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料 (62B) をメノウ乳鉢で粉碎し、水で洗浄後、濾過・風乾した。さらに得られた炭素材料を 110°C 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、未酸洗浄炭素材料 (62C) を得た。得られた未酸洗浄炭素材料 (62C) を実施例 62 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を BET 法により測定した。その結果を、下記表 2 の酸洗浄後の欄に記載した。

[0380] (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 62 の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例 16 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 2 に記載した。

[0381] (実施例 63)

<FeAA2、塩化鉄 (II) 4 水和物添加 1, 2 - (4 - Py) 2 - Et

h a n e 混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（63C）＞

[0382]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

上述の未酸洗浄炭素材料（62C）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（63C）0.1109gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（63C）を実施例63の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0383]（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63の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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2に記載した。

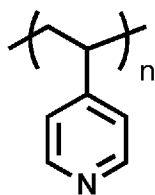
[0384]（実施例54）

＜FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Poly（4-VinylPyridine）混合物の炭素材料合成（54C）＞

[0385]（FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Poly（4-VinylPyridine）混合物の調製）

Poly（4-VinylPyridine）6.30g（ALDRICH社製、メーカーコード523291）、FeAA2 0.403g、塩化鉄（II）4水和物6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Poly（4-VinylPyridine）混合物（54A）を得た。

[0386] [化58]



Poly(4-Vinylpyridine)

[0387] 分子式：(C₇H₇N)_n、式量：105.14

分子量：M_w（重量平均分子量）5000， M_n（数平均分子量）4800， 分子量分布（分散度＝重量平均分子量/数平均分子量）1.04.

元素分析（計算値）：C， 79.97， H， 6.71， N， 13.32

[0388]（不融化及び炭素化处理）

FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Poly（4-Vinyl Pyridine）混合物（54A）3.1925g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、炭素材料（54B）1.3570gを得た。

[0389]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（54B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（54C）0.6881gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（54C）を実施例54の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0390]（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54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2に記載した。

[0391]（実施例64）

<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Poly（4-Vinyl Pyridine）混合物の炭素材料の再焼成および酸処理（64C）>

(不融化及び炭素化处理 焼成方法B 真空ガス置換炉)

実施例54の酸洗浄済み炭素材料(54C) 0.3244g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(64B) 0.2626gを得た。

[0392] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(64B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(64C) 0.2116gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(64C)を実施例64の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積をBET法により測定した。その結果を、下記表2の酸洗浄後の欄に記載した。

[0393] (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64の含窒素カーボンアロイ材料を用いた以外は実施例16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2に記載した。

[0394] なお、高分子量($M_w 60 \times 10^3$, 160×10^3)、2%Divinyl Benzeneまたは10%Ethyl Vinyl Benzeneを架橋剤として用いたPoly(4-Vinyl Pyridine) (いずれもALDRICH社製)場合、同様に、BET法による比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 塗布した電極を用いたORR測定で $-1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ のときの電圧がいずれも0.7V以上であることを確認した。

[0395] (比較例1)

<塩化鉄(II)4水和物添加PhCN混合物の炭素材料合成(C1C)>

(塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加PhCN混合物の調製)

PhCN 6.30g (東京化成工業社製), 塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物 6.30g を混合し、塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加PhCN混合物を焼成したが、炭化物は得られなかった。

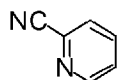
[0396] (比較例2)

<塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加2-PyCN混合物の炭素材料合成(C2C)>

(塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加2-PyCN混合物の調製)

2-PyCN 1.60g (東京化成工業社製), 塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物 1.60g を添加・混合し、塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加2-PyCN混合物(C2A)を得た。

[0397] [化59]



[0398] 分子式: $C_6H_4N_2$ 、分子量: 104.11

元素分析(計算値): C, 69.22, H, 3.87, N, 26.91

[0399] (不融化及び炭素化处理)

塩化鉄(ⅠⅠ) 4水和物添加2-PyCN混合物(C2A) 3.0820g 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300mL、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、炭素材料(C2B) 0.4897gを得た。

[0400] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(C2B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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°C 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 (C 2 C) 0.0709 g を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料 (C 2 C) を比較例 2 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 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。

[0401] (カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応 (O R R) 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、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 1 に記載した。

[0402] (比較例 3)

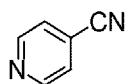
<塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 4 - P y C N 混合物の炭素材料合成 (C 3 C) >

(塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 4 - P y C N 混合物の調製)

4 - P y C N 1.60 g (東京化成工業社製), 塩化鉄 (I I) 4 水和物 1.60

g を添加後、機械粉碎・混合し、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 4 - P y C N 混合物 (C 3 A) を得た。

[0403] [化60]



[0404] 分子式: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ 、分子量: 104.11

元素分析 (計算値): C, 69.22 , H, 3.87 , N, 26.91

[0405] (不融化及び炭素化处理)

塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 4 - P y C N 混合物 (C 3 A) 3.0242 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された $4.0\text{ cm } \phi$ (内径 $3.6\text{ cm } \phi$) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 300 mL 、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、炭素材料（C3B）2.9133gを得た。

[0406]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（C3B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（C3C）0.0696gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（C3C）を比較例3の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0407]（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。

[0408]（比較例4）

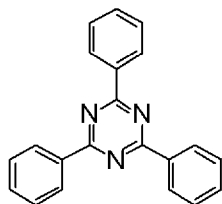
<FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Ph₃-TAz混合物の炭素材料合成（C4C）>

（FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Ph₃-TAz混合物の調製）

Ph₃-TAz 6.30g（シグマアルドリッチ社製），FeAA2 0.403g、

塩化鉄（II）4水和物 6.30gを添加後、機械粉碎・混合し、FeAA2、塩化鉄（II）4水和物添加Ph₃-TAz混合物（C4A）を得た。

[0409] [化61]



[0410] 分子式： $C_{21}H_{15}N_3$ 、分子量：309.36

元素分析（計算値）：C, 81.53, H, 4.89, N, 13.58

[0411]（不融化及び炭素化处理）

FeAA2、塩化鉄（III）4水和物添加 Ph_3-TAz 混合物（C4A）3.1811gを石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された4.0cm ϕ （内径3.6cm ϕ ）の石英管の中央に設置し、窒素を毎分300mL、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、炭素材料（C4B）0.2199gを得た。

[0412]（粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定）

炭素材料（C4B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（C4C）0.0107gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（C4C）を比較例4の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0413]（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。

[0414]（比較例5）

<塩化鉄（III）4水和物添加（4- HN_2Ph ）₃-TAz混合物の炭素材料合成（C5C）>

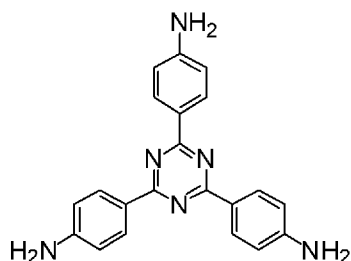
（（4- HN_2Ph ）₃-TAzの調製）

国際公開2004/106311A2を参考に、（4- HN_2Ph ）₃-TA

z を調整した。トリフルオロ酢酸 31.7 g をクロロホルム 50 mL に溶解し、4-アミノフェニルベンゾニトリル 25 g に滴下し、室温で 24 時間攪拌した。分液し、下層を氷水に滴下し、生成した固体をろ過し、水で洗浄・乾燥し (4-HN₂Ph)₃-TAz を 9.8 g 得た。

(塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4-HN₂Ph)₃-TAz 混合物の調製) (4-HN₂Ph)₃-TAz 6.30 g (、塩化鉄 (I I) 4 水和物 6.30 g を添加後、機械粉砕・混合し、塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4-HN₂Ph)₃-TAz 混合物 (C5A) を得た。

[0415] [化62]



[0416] 分子式: C₂₁H₁₈N₆、分子量: 354.41

元素分析 (計算値): C, 71.17, H, 5.12, N, 23.71

[0417] (不融化及び炭素化处理)

塩化鉄 (I I) 4 水和物添加 (4-HN₂Ph)₃-TAz 混合物 (C5A) 2.5315 g を石英ボートに測り取り、管状炉内に挿入された 4.0 cm φ (内径 3.6 cm φ) の石英管の中央に設置し、窒素を毎分 300 mL、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、炭素材料 (C5B) 0.9188 g を得た。

[0418] (粉砕・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料（C 5 B）をメノウ乳鉢で粉碎し、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（C 5 C）を得た。得られた酸洗浄済み炭素材料（C 5 C）を比較例 5 の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を B E T 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。

[0419] （カーボンアロイ塗付電極の作製・酸素還元反応（O R R）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、O R R 活性値を測定した。その結果を、下記表 1 に記載した。

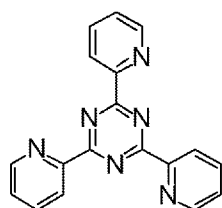
[0420] （比較例 6）

< F e A A 2、塩化鉄（I I）4水和物添加（2-P y）₃-T A z 混合物の炭素材料合成（C 6 C） >

[0421] （F e A A 2、塩化鉄（I I）4水和物添加（2-P y）₃-T A z 混合物の調製）

（2-P y）₃-T A z 6.30 g（S I G M A A L D R I C H 社製），
F e A A 2 0.403 g、塩化鉄（I I）4水和物 6.30 g を添加後、
機械粉碎・混合し、F e A A 2、塩化鉄（I I）4水和物添加（2-P y）₃-T A z 混合物（C 6 A）を得た。

[0422] [化63]



[0423] 分子式：C₁₈H₁₂N₆、分子量：312.33

元素分析（計算値）：C, 69.22, H, 3.87, N, 26.91

[0424] (不融化及び炭素化处理)

FeAA2、塩化鉄(II)4水和物添加(2-Py)₃-TAz混合物(C6A)3、1901g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300mL、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、炭素材料(C6B)1.6200gを得た。

[0425] (粉碎・酸洗浄処理・比表面積測定)

炭素材料(C6B)をメノウ乳鉢で粉碎し、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(C6C)1.1290gを得た。得られた酸洗浄済み炭素材料(C6C)を比較例6の含窒素カーボンアロイとした。その比表面積を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。

[0426] (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。

[0427]

[表1]

	含窒素カーボンアロ製造条件							含窒素カーボンアロ特性		カーボンアロ 窒付電圧特性	収率 (%)		
	植素芳香環化合物 (基質)	無機金属塩、 有機金属錯体		触媒2の割合 (mol% 対基質)		無機金属塩の 割合 (質量% 対基質+触媒)	焼成→ 再焼成 温度(°C)	気体、 流量 (mL/min)	脱気窒素 置換、 焼成炉			酸洗浄	
		触媒1	触媒2	触媒2の割合 (mol% 対基質)									
実施例1	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	202	312	0.487 a	17.0
実施例2	(4-Py) ₃ -TAz	CoCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	266	402	0.518 a	21.0
実施例3	(3-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	180	318	0.494 a	14.6
実施例4	(3-Py) ₃ -TAz	CoCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	215	382	0.546 a	20.7
実施例5	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	244	1097	0.640 a	20.5
実施例6	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	800	N ₂ ,200	A	有り	162	949	0.647 a	18.8
実施例7	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	900	N ₂ ,200	A	無し	208	—	0.438 a	26.1
実施例8	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	900	N ₂ ,200	A	有り	208	895	0.626 a	16.2
実施例9	(4-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	1000	N ₂ ,200	A	有り	162	825	0.618 a	16.9
実施例10	(3-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	235	978	0.642 a	19.5
実施例11	(3-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	800	N ₂ ,200	A	有り	213	770	0.666 a	18.4
実施例12	(3-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	900	N ₂ ,200	A	有り	186	695	0.639 a	17.1
実施例13	(3-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	1000	N ₂ ,200	A	有り	163	676	0.613 a	18.2
実施例14	(4-Py) ₃ -Py	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	173	999	0.521 a	25.3
実施例15	[(4-MePy) ₃ -TAz] ⁴⁺ ·4I ⁻	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	283	1015	0.725 a	15.3
実施例16	実施例5の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	700→1000	N ₂ ,50	A	有り	—	771	0.784 b	70.4
実施例17	実施例5の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	815	0.789 b	72.2
実施例18	実施例5の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	700→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	923	0.798 b	67.5
実施例19	実施例6の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	800→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	972	0.793 b	72.1
実施例20	実施例8の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	900→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	930	0.801 b	76.8
実施例21	実施例9の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	1000→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	844	0.784 b	90.9
実施例22	実施例10の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	700→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	728	0.787 b	79.4
実施例23	実施例11の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	800→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	707	0.801 b	74.6
実施例24	実施例12の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	900→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	728	0.787 b	80.0
実施例25	実施例13の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	1000→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	696	0.786 b	71.9
実施例26	実施例14の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	700→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	903	0.755 b	58.0
実施例27	実施例8の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	900→1000	CO ₂ ,50	C	有り	—	953	0.810 b	68.8
実施例28	実施例8の含窒素カーボンアロ	—	—	—	48	900→1000	NH ₃ ,50	C	有り	—	950	0.808 b	50.3
比較例1	PhCN	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	N.D.	—	—	N.D.
比較例2	2-PyCN	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	25	41	0.208 a	2.3
比較例3	4-PyCN	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	15	25	0.339 a	2.5
比較例4	Ph ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	45	240	0.377 a	0.3
比較例5	(4-HN ₂ Ph) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	—	—	50	700	N ₂ ,200	A	有り	85	271	<0.001 a	19.7
比較例6	(2-Py) ₃ -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	36	382	0.407 a	35.4

[0428]

[表2]

含窒素カーボン製造条件										酸洗浄	脱気窒素置換、 焼成炉	含窒素カーボン特性	カーボン/電極特性	収率 (%)
複素芳香環化合物 (基質)	無機金属塩、 有機金属錯体		無機金属塩の割合 (質量% 対基質+触媒)	焼成→ 再焼成 温度(℃)	気体、 流量 (mL/min)	BET法による 比表面積(m ² /g)		ORR 電圧 (V@-1mA/cm ²)						
	触媒1	触媒2				触媒2の割合 (mol% 対基質)	酸洗浄前		酸洗浄後 に単離した 含窒素 カーボン					
実施例30	(4-Py) ₂ TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	800	N ₂ ,200	A	有り	—	1370	0.636 a	14.3	
実施例31	(4-Py) ₂ PnTAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	1000	N ₂ ,200	A	有り	—	1136	0.648 a	14.0	
実施例32	(4-Py-3- <i>y</i> -TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	900	N ₂ ,200	A	有り	—	871	0.636 a	24.9	
実施例33	4,4'-Py-Py	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	—	1401	0.653 a	13.4	
実施例34	3,3'-Py-Py	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	—	975	0.576 a	13.0	
実施例35	1,2-(4-Py) ₂ Ethylene	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	—	963	0.581 a	15.0	
実施例36	(4-Py)(2-Py) ₂ TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	136	1067	0.603 a	18.5	
実施例40	実施例36の含窒素カーボン				48	800→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	1421	0.804 b	72.4	
実施例41	実施例31の含窒素カーボン				48	1000→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	1143	0.784 b	79.9	
実施例42	実施例32の含窒素カーボン				48	900→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	853	0.787 b	89.7	
実施例43	実施例33の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	1013	0.790 b	68.1	
実施例44	実施例34の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	ND	0.778 b	62.5	
実施例45	実施例35の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	758	0.775 b	74.7	
実施例46	実施例36の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	811	0.783 b	69.3	
実施例50	(4-Py) ₃ -Ph	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	900	N ₂ ,200	A	有り	258	662	0.533 a	29.2	
実施例51	(Hlm) ₃ TAz	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	187	440	0.513 a	16.0	
実施例52	1,2-(4-Py) ₂ Ethane	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	無し	166	—	0.568 a	19.3	
実施例53	1,2-(4-Py) ₂ Ethane	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	—	771	0.584 a	14.1	
実施例54	Poly(4-VinylPyridine)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Fe(AcAc) ₂	5	48	700	N ₂ ,200	A	有り	285	1044	0.503 a	21.6	
実施例60	実施例50の含窒素カーボン				48	900→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	667	0.742 b	76.7	
実施例61	実施例51の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	C	有り	—	732	0.729 b	63.2	
実施例62	実施例53の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	無し	667	—	0.792 b	86.6	
実施例63	実施例53の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	—	0.776 b	71.7	
実施例64	実施例54の含窒素カーボン				48	700→1000	N ₂ ,50	B	有り	—	902	0.761 b	65.2	

a 0.05 mg/cm²b 0.5 mg/cm²

A ガス流通炉

B 真空ガス置換炉

C 真空ガス置換回転炉

[0429] 上記表 1 より、実施例 1 ～ 28、実施例 30 ～ 36、実施例 40 ～ 46、実施例 50 ～ 54 及び実施例 60 ～ 64 の含窒素カーボンアロイは、比表面積が十分に大きく触媒性能を示す O R R 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ることがわかった。また、製造時に、有機金属錯体を添加した含窒素カーボンアロイにおいては、より高い O R R 電圧が得られていることがわかった。

また、再焼成工程を設けることにより、より高い O R R 電圧が得られていることがわかる。さらに再焼成工程を設けることにより、収率についてもより良化している。

一方、比較例は比表面積の増大が不十分で、触媒性能を示す電圧が低く、不十分であることがわかった。

[0430] (燃料電池発電性能評価)

(1) 触媒インクの調整

(1) - 1 カソード用触媒インク (28E) の調製

0.1 g の実施例 28 の含窒素カーボンアロイ材料 (28C)、1.0 g 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)、0.25 mL の水 (イオン交換水)、及び 0.5 mL 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 (28E) を得た。

[0431] (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) 0.5 g をガラス容器に秤取り、0.8 mL 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 4.3 mL と 1-プロパノール 1 mL 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。

[0432] (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、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 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、 47.6 mg ($1.9\text{ mg}/\text{cm}^2$) であった。

[0433] (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、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 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、 21.5 mg ($0.86\text{ mg}/\text{cm}^2$) であった。

[0434] (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 $8\text{ cm}\times 8\text{ cm}$ サイズの正方形にカットしたものを、 1 mol/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。

[0435] (4) 電極複合膜の調製

$10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 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、塗布面がプロト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°C 、 15 MPa 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 0.5 mol/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。

[0436] (5) 評価用燃料電池の組立て

(4) で得た電極複合膜を、5 cm×5 cmサイズの正方形にカットした2枚のカーボクロス（ガス拡散層E L A T B A S F社製）で挟み、200 μm厚みのガスケット（テフロン製）を使用して、J A R I標準セル（エフシー開発（株）社製）に組み込み、触媒有効面積25 cm²の燃料電池セル（C e l l - 1）を得た。

[0437] (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1000 ml/分、空気のガス流量は2500 ml/分とし、常圧下で測定した。

燃料電池セルの電流値を0 Aから7.5 A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。

[0438] 上記(1)から(5)と同様の手順で、(1)－1で用いた変性物(28 E)の代わりに、本発明の含窒素カーボンアロイ材料から調整したカソード用非白金触媒インク(21 E)、(24 E)、(27 E)および、比較例のカソード用炭素材料インク(C3 E)、(C5 E)を用い、評価用電池(C e l l - 2)～(C e l l - 6)を組立て、(6)と同様に電流－電圧計測を行なった。電流値2 Aにおける電圧を表2に示した。

[0439] [表3]

Cell 番号	炭素材料	2 Aの電池電圧[V]	備考
1	28 E	0.51	本発明
2	21 E	0.50	本発明
3	24 E	0.49	本発明
4	27 E	0.46	本発明
5	C3 E	0.08	比較例
6	C5 E	0.01	比較例

産業上の利用可能性

[0440] 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。

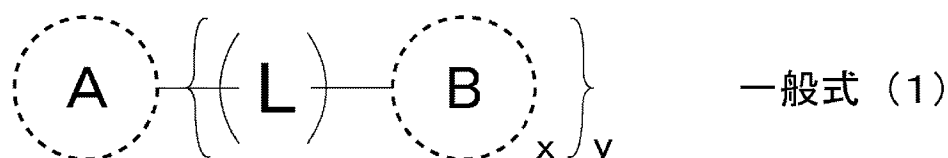
符号の説明

- [0441] 1 0 燃料電池、
1 2 セパレータ、
1 3 アノード電極触媒、
1 4 固体高分子電解質、
1 5 カソード電極触媒、
1 6 セパレータ、
2 0 電気二重層キャパシタ、
2 1 第 1 の電極、
2 2 第 2 の電極、
2 3 セパレータ、
2 4 a 外装蓋、
2 4 b 外装ケース、
2 5 集電体、
2 6 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、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；

[化1]

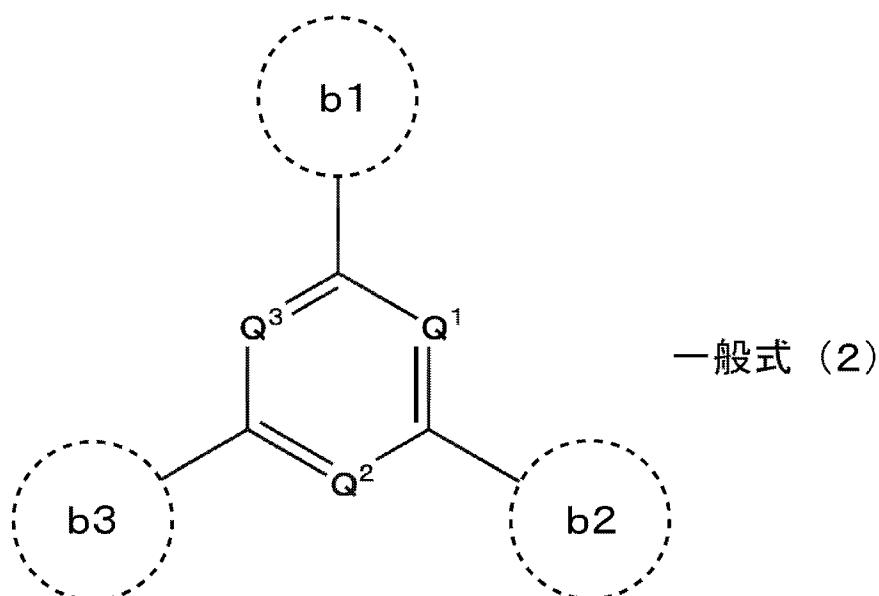


一般式（１）中、Aは5～11員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Lは単結合または（x+1）価の連結基を表し、Bは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基を表し、少なくとも1つのBは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも1つにおいて、Lとの結合部位に対して3位及び4位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Aの非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、Bの含窒素芳香族基1つ当たりにおけるヘテロ原子数と同じであるか又は多い。また、xおよびyはそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

[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は、下記一般式（２）で表される請求項1または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) 中、 $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にヘテロ原子又は炭素原子を表し、 $Q^1 \sim Q^3$ のうち少なくとも1つは窒素原子であり、 $b1 \sim b3$ 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、 $b1 \sim b3$ 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。 $Q^1 \sim Q^3$ を含む非縮合複素芳香環におけるヘテロ原子数は、 $b1 \sim b3$ 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、 $Q^1 \sim Q^3$ 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。

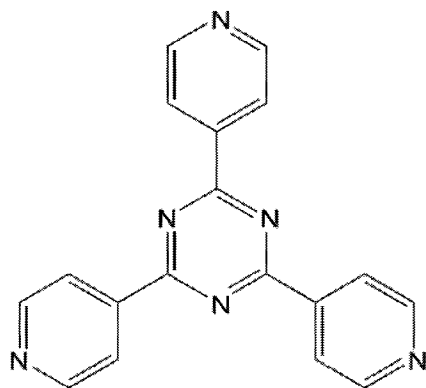
[請求項5] 前記一般式 (2) において、 $b1 \sim b3$ は6員の置換または無置換の含窒素芳香族基である請求項3または4に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

[請求項6] 前記一般式 (2) において、 $b1 \sim b3$ 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。

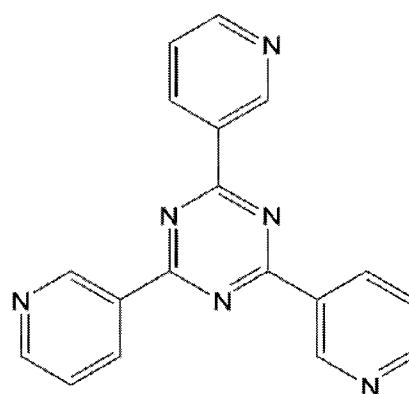
ロイの製造方法。

[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、下記式(3)または(4)で表される化合物である請求項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]



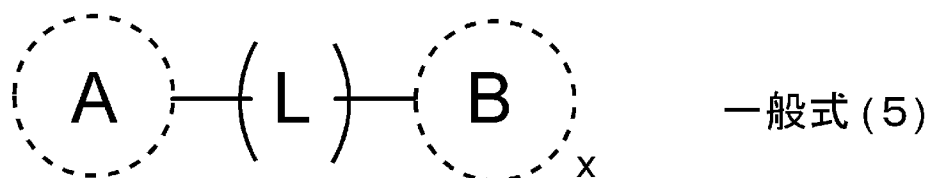
式(3)



式(4)

[請求項8] 前記一般式(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は、下記一般式(5)で表される請求項1または2に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法；

[化4]



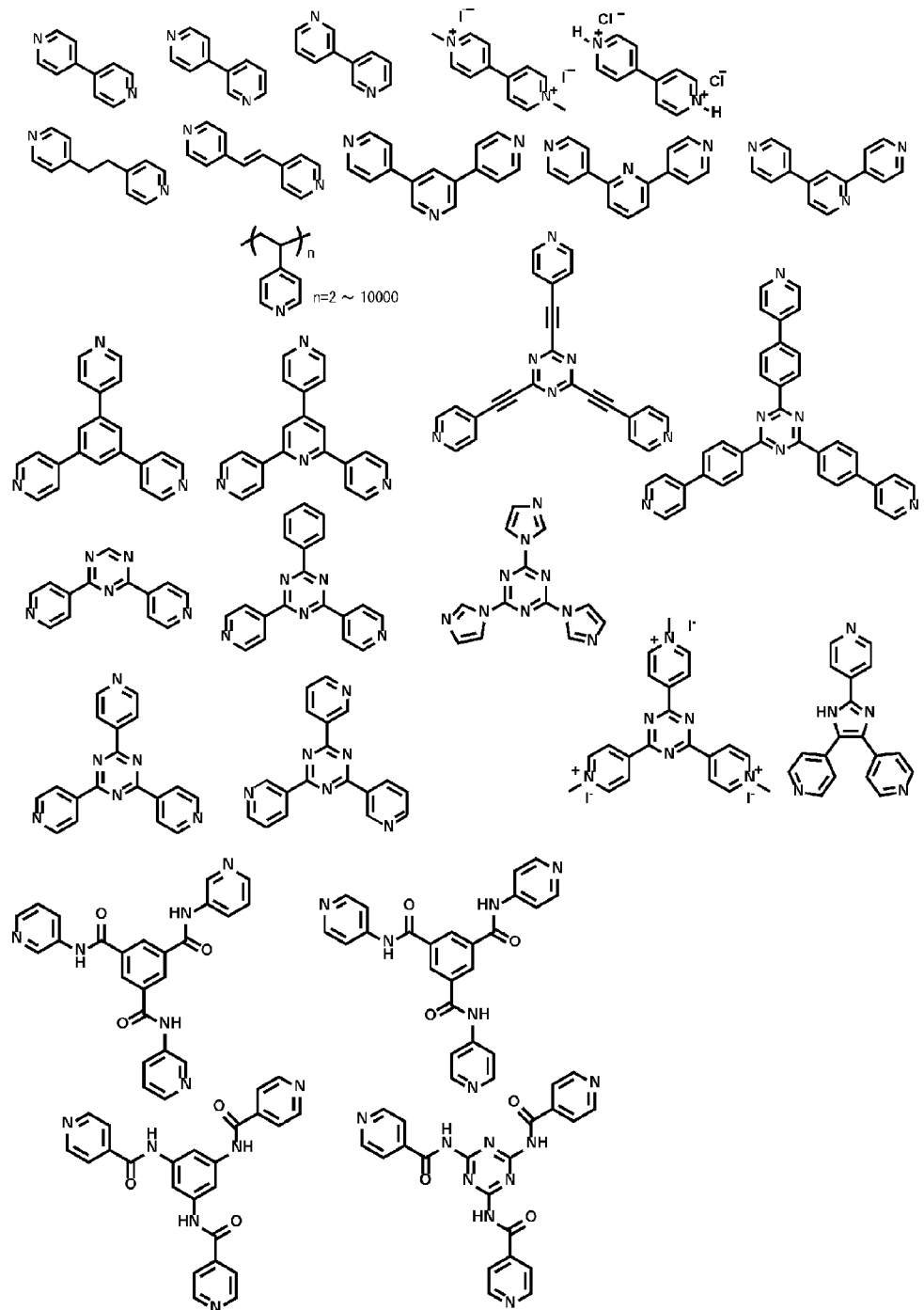
一般式(5)中、Aは5～11員の非縮合複素芳香環から構成される原子団を表し、Lは単結合、または $(x+1)$ 価の連結基を表し、Bは水素原子、置換または無置換の芳香族基、又は置換または無置換の含窒素芳香族基であり、少なくとも1つのBは、置換または無置換の含窒素芳香族基であり、含窒素芳香族基の少なくとも1つにおいて、Lとの結合部位に対して3位及び4位の環骨格構成原子のいずれか一方又は両方は窒素原子である。Aの非縮合複素芳香環におけるヘテ

口原子数は、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 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または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。

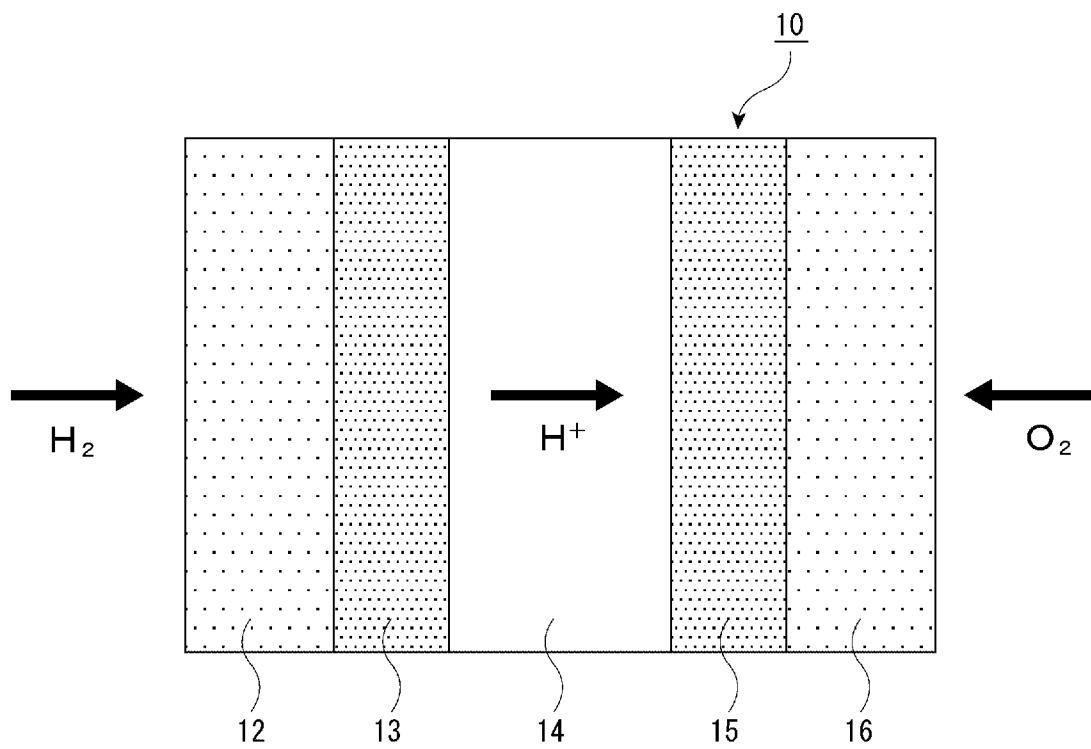
[請求項13] 前記無機金属塩は、含水塩である請求項1～12のいずれか1項に

記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。

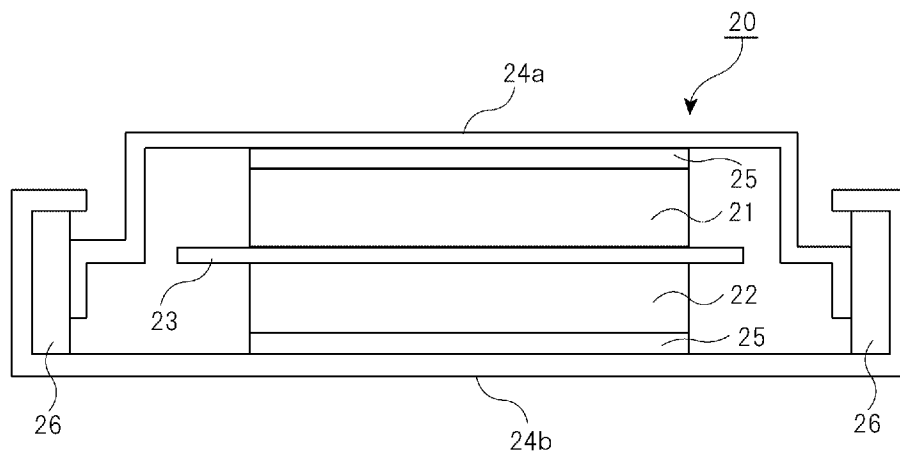
- [請求項14] 有機金属錯体をさらに含む請求項1～13のいずれか1項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項15] 前記有機金属錯体は、金属アセタート錯体、または β -ジケトン金属錯体である請求項14に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項16] 前記有機金属錯体は、アセチルアセトン鉄(II)錯体である請求項14または15に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項17] 前記焼成する工程は、前記前駆体を400℃以上で焼成する工程である請求項1～16のいずれか1項に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項18] 前記焼成する工程は、前記前駆体を700～1000℃で焼成する工程である請求項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前に、前記前駆体を粉砕する工程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酸で洗浄する酸洗浄工程を含む請求項1～19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21] 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1～20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22] 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21に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項23] 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21または22に記載の含窒素カーボンアロイの製造方法。
- [請求項24] 請求項1～23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25] 請求項 2 4 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/JP2014/067220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J27/24(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)

C01B31/02, B01J27/24, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. KOBAYASHI et al., Novel N-Doped Carbon Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte	1, 2, 8-12, 17-20, 24, 25
Y	Membrane Fuel Cells Formed on Carbon Black,	13, 21-23
A	Chemistry Letters, 2009, 38, 396-397., Whole document	3-7, 14-16
Y	WO 2010/064555 A1 (Nisshinbo Holdings Inc.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims; paragraphs [0018] to [0067]; examples; drawings & US 2011/0243830 A1 & EP 2371448 A1 & CA 2745108 A	13, 21-23



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

27 August, 2014 (27.08.14)

Date of mailing of the international search report

09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M. LEFEVRE et al., ACTIVITY FOR O ₂ REDUCTION OF HEAT-TREATED FE/N/C CATALYSTS PREPARED WITH CARBON BLACK MODIFIED BY NITROGEN-BEARING FUNCTIONALITIES, ECS Transactions, 2006, 3(1), 201-210.	1-25
A	WO 2012/096023 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 July 2012 (19.07.2012), & JP 2013-38083 A & US 2013/0295483 A1 & EP 2665119 A1 & CN 103299464 A	1-25
P,A	WO 2013/125503 A1 (Fujifilm Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; examples & JP 2013-199423 A & JP 2013-232401 A	14-16
P,A	JP 2013-212970 A (M & S Kenkyu Kaihatsu Kabushiki Kaisha), 17 October 2013 (17.10.2013), (Family: none)	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067220

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 does not have novelty, since the invention is disclosed in the document 1 (R. KOBAYASHI et al., Chemistry Letters, 2009, 38, 396-397.) which is cited in this international search report.

Consequently, the following two groups of inventions are involved in claims.

Invention group 1: the inventions of claims 1-23

Invention group 2: the inventions of claims 24 and 25

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.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J27/24(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（I P C））

Int.Cl. C01B31/02, B01J27/24, 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	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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

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	R. KOBAYASHI et al., Novel N-Doped Carbon Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Formed on Carbon Black,	1, 2, 8-12, 17-20, 24, 25
Y	Chemistry Letters, 2009, 38, 396-397., Whole document	13, 21-23
A		3-7, 14-16
Y	WO 2010/064555 A1（日清紡ホールディングス株式会社）2010.06.10, 請求の範囲、[0018]～[0067]、実施例、図面 & US 2011/0243830 A1 & EP 2371448 A1 & CA 2745108 A	13, 21-23

☒ 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

2 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

山口 俊樹

4 G

5 0 7 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 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
A	M. LEFEVRE et al., ACTIVITY FOR O ₂ REDUCTION OF HEAT-TREATED FE/N/C CATALYSTS PREPARED WITH CARBON BLACK MODIFIED BY NITROGEN-BEARING FUNCTIONALITIES, ECS Transactions, 2006, 3(1), 201-210.	1-25
A	WO 2012/096023 A1 (昭和電工株式会社) 2012. 07. 19, & JP 2013-38083 A & US 2013/0295483 A1 & EP 2665119 A1 & CN 103299464 A	1-25
P, A	WO 2013/125503 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 08. 29, 請求の範囲、実施例 & JP 2013-199423 A & JP 2013-232401 A	14-16
P, A	JP 2013-212970 A (エムアンドエス研究開発株式会社) 2013. 10. 17, (ファミリーなし)	1-25

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（PCT17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PCT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、国際調査報告で引用された文献1（R. KOBAYASHI et al., Chemistry Letters, 2009, 38, 396-397.）に記載されているから、新規性を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の2群の発明が存在する。

発明1：請求項1～23に係る発明

発明2：請求項24、25に係る発明

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。