

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/145147 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)  
B01J 27/24 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061661
- (22) 国際出願日: 2007年6月8日 (08.06.2007)
- (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2006-167695 2006年6月16日 (16.06.2006) JP  
特願2007-120566 2007年5月1日 (01.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 純  
(MARUYAMA, Jun) [JP/JP]; 〒6060911 京都府京都  
市左京区松ヶ崎泉川町15番地8 Kyoto (JP). 安部  
郁夫 (ABE, Ikuo) [JP/JP]; 〒5928342 大阪府堺市西区  
浜寺船尾町西4丁目385番地 Osaka (JP). 岡村 淳志  
(OKAMURA, Junji) [JP/JP]; 〒6728043 兵庫県姫路市  
飾磨区上野田3丁目24-1002 Hyogo (JP). 宮崎  
邦典 (MIYAZAKI, Kuninori) [JP/JP]; 〒6728039 兵庫  
県姫路市飾磨区阿成渡場222-202 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒  
5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号  
フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IRON-CONTAINING CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 鉄含有炭素材料の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for easily producing a low-cost carbon material having high catalytic activity which can be used in place of a platinum carbon material, or enables to significantly reduce the amount of platinum conventionally used in electrode catalyst material for solid polymer electrolyte fuel cells. Also disclosed are an oxygen reduction electrode containing an iron-containing carbon material produced by the method, and a solid polymer fuel cell having such an oxygen reduction electrode. Specifically disclosed is a method for producing an iron-containing carbon material, which comprises a step for mixing an iron salt, a nitrogen-containing compound and a carbohydrate, and a step for heat-treating the mixture in an inert atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、固体高分子電解質形燃料電池の電極触媒材料として従来用いられている白金の使用量を著しく低減でき、または白金炭素材料に代えて使用できるものであり、触媒活性が高く且つ安価な炭素材料を簡便に製造できる方法を提供することを目的とする。また、本発明は、当該方法で製造した鉄含有炭素材料を含む酸素還元電極、および当該酸素還元電極を有する固体高分子形燃料電池を提供することも目的とする。本発明に係る鉄含有炭素材料の製造方法は、鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合する工程；および、不活性雰囲気中で混合物を熱処理する工程；を含むことを特徴とする。



WO 2007/145147 A1

## 明 細 書

### 鉄含有炭素材料の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、鉄を含有する炭素材料の製造方法、並びに当該鉄含有炭素材料を構成成分とする酸素還元電極および固体化高分子形燃料電池に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 燃料電池は、環境に調和した高効率な発電システムとして注目を集めている。特にフッ素系イオン交換膜を電解質として使用する固体高分子電解質形燃料電池は、常温での作動が可能であり且つ高出力密度であるため、排気ガスフリーの電気自動車用電源や家庭用電熱併給システムの電源等として幅広い実用化が期待されている。

[0003] このような燃料電池の実用化と普及のためには、低コスト化が大きな課題となっている。既存の固体高分子電解質形燃料電池では、一般に電極触媒の成分に高価な白金を含むため、低コスト化のためには白金使用量を低減する工夫が求められる。また、白金の埋蔵量や生産量にも限りがあり、将来的に普及が進んだ場合には白金価格が高騰することも予想されるため、白金を用いない安価な電極触媒材料の開発も課題となっている。

[0004] 白金を用いない有望な正極触媒材料のひとつに、資源的に豊富な鉄を利用した触媒が挙げられる。この触媒は、窒素原子を介して鉄原子が炭素材料表面上に結合した構造を有し、この部分が触媒の活性点として機能する。

[0005] 本発明者らは、この様な触媒作用を有する鉄含有炭素材料の製造方法として、カタラーゼやヘモグロビンなど鉄を含有する天然化合物を不活性雰囲気下で熱処理する方法を開発している(特開2004-217507号公報)。また、A. van der Puttenら, J. Electroanal. Chem. , 205, 第233～244頁(1986年)には、鉄やコバルトを含むフタロシアニンまたはジベンゾテトラアザヌレンを不活性雰囲気下で熱分解する方法が記載されている。しかし、鉄を含有するこれら天然物については、燃料電池の普及に必要と考えられる大規模な入手経路が現時点では未だ確立されていない。

[0006] その他、S. Guptaら, J. Appl. Electrochem. , 19, 第19～27頁(1989年)には、ポリアクリロニトリルとコバルト塩または鉄塩、および広表面積カーボンを熱処理する炭素材料の製造方法が開示されている。また、G. Lalandeら, Electrochim. Acta, 42, 第1379～1388頁(1987年)には、鉄を含むポリビニルフェロセン等をカーボンブラック上に担持し、アセトニトリル蒸気中で熱分解する炭素材料の製造方法が記載されている。さらにM. Lefevreら, J. Phys. Chem. B 106, 第8705～8713(2002年)には、ペリレンテトラカルボン酸無水物を熱分解することにより得た炭素材料へ鉄の酢酸塩または鉄-ポルフィリンを担持し、熱分解するという炭素材料の製造方法が開示されている。しかし、これら方法では事前に特別な炭素材料を調製しなければならず、コストや手間がかかる。

#### 発明の開示

[0007] 上述した様に、従来、固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極用の触媒として用いることができる炭素材料として、高価な白金の代わりに鉄を含むものは知られていた。しかし、従来の鉄含有炭素材料は天然有機化合物を材料とするものであったり、或いは事前に特殊な炭素材料の調製を要するものであるなど、安価で簡便に製造できるものではなかった。

[0008] そこで本発明が解決すべき課題は、固体高分子電解質形燃料電池の電極触媒材料として従来用いられている白金の使用量を著しく低減でき、または白金炭素材料に代えて使用できるものであり、触媒活性が高く且つ安価な炭素材料を簡便に製造できる方法を提供することにある。また、本発明は、当該方法で製造した鉄含有炭素材料を含む酸素還元電極、および当該酸素還元電極を有する固体高分子形燃料電池を提供することも目的とする。

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、使用する材料を工夫すれば、天然有機化合物や特殊な炭素材料などの高価な材料を使用せずとも高い触媒作用を有する炭素材料を製造できることを見出して本発明を完成した。

[0010] 本発明に係る鉄含有炭素材料の製造方法は、鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合する工程;および、不活性雰囲気中で混合物を熱処理する工程;を含むことを特徴とする。

- [0011] 本発明の鉄含有炭素材料は、上記本発明方法により製造されたことを特徴とする。  
また、本発明の酸素還元電極は、上記方法により製造された鉄含有炭素材料を含むことを特徴とし、本発明の固体化高分子形燃料電池は、当該酸素還元電極を有することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]実施例1、2、3および比較例1で形成した電極触媒層の酸素還元活性の指標となる電流 $I_K$ と電極電位Eの関係を示す図である。  
[図2]実施例4、5及び比較例2で形成した電極触媒層の酸素還元活性の指標となる電流 $I_K$ と電極電位Eの関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明に係る鉄含有炭素材料の製造方法は、鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合する工程;および、不活性雰囲気で混合物を熱処理する工程;を含むことを特徴とする。以下、実施の順番に従って、本発明方法につき説明する。
- [0014] 本発明方法で原材料として用いる鉄塩は、本発明に係る炭素材料中で白金の代わりに触媒作用を発揮する鉄の供給源として重要である。その種類は特に制限されず、二価鉄の塩、三価鉄の塩のいずれも用いることができる。例えば、二価鉄の塩または三価鉄の塩の区別なく、フッ化鉄、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄のハロゲン化物;硝酸鉄、硫酸鉄、リン酸鉄などの鉄の無機酸塩;酢酸鉄、クエン酸鉄、グルコン酸鉄、シュウ酸鉄、乳酸鉄などの鉄の有機酸塩を用いることができる。また、鉄塩は1種を選択して用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。好適には、乳酸鉄(I)またはグルコン酸鉄(II)を用いる。
- [0015] また、鉄塩に加えて、その他の安価な金属塩を用いてもよい。鉄塩以外の安価な金属塩をさらに加えることによって、炭素材料の触媒性能を改良できる可能性がある。その様な金属塩としては、例えば、銅、ニッケル、コバルト、クロム、マンガン、およびバナジウムの、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物;硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの無機酸塩;酢酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩、シュウ酸塩、乳酸塩などの有機酸塩を挙げることができる。
- [0016] 本発明で用いる窒素含有化合物は、本発明に係る炭素材料中で鉄を捕捉するた

めの窒素原子を供給するものとして重要である。かかる窒素含有化合物の種類は特に制限されないが、本発明では安価で簡便に鉄含有炭素材料を製造することを目的としていることから、例えばタンパク質などのように精製にコストや手間がかかったり、元来高価である化合物は用いないことが好ましい。窒素含有化合物としては、例えばアミノ酸；アデニンやグアニン等のプリン塩基；ウラシル、チミン、シトシンなどのピリミジン塩基を挙げることができる。

[0017] 本発明で用いる炭水化物は、窒素含有化合物のみでは不足しがちな炭素を十分に供給するという役割を有する。炭水化物は糖の別名として用いられることもあるが、本発明では、グルコサミンなど窒素を含むアミノ糖を範囲から除外して窒素含有化合物と区別する意図で、炭水化物の語を用いることとした。よって、一般的には炭水化物にはアミノ糖も含まれると解釈される場合もあるが、本発明の炭水化物は、炭素原子、水素原子および酸素原子で構成されるものとする。但し、本発明の炭水化物は一般式： $(\text{CH}_2\text{O})_n$  で表されるものに限定されず、 $(\text{CH}_2\text{O})_n$  では表されない糖アルコールなども含むものとする。かかる炭水化物としては、例えば、フルクトースやグルコースなどの単糖類；スクロース、マルトース、ラクトースなどのオリゴ糖類；ソルビトールやキシリトールなどの糖アルコール類；グルクロン酸などの糖酸類を挙げることができる。これらの中では、安価であるなどの理由からグルコースが好適である。

[0018] 窒素含有化合物の使用量は、炭水化物100質量部に対して通常は1質量部以上、1000質量部以下とすることが好ましい。窒素含有化合物量が炭水化物100質量部に対して1質量部以上であれば、炭素材料における窒素原子の割合が十分であって十分量の鉄を結合することができ、また、1000質量部以下であれば、炭素材料に占める窒素原子の量が過剰になることはないと考えられる。窒素含有化合物のより好適な使用量は、炭水化物100質量部に対して10質量部以上、500質量部以下である。

[0019] 鉄塩の使用量または鉄塩と他の金属塩との合計使用量は、窒素含有化合物と炭水化物の合計の100質量部に対して通常は0.01質量部以上、100質量部以下とすることが好ましい。鉄塩量が窒素含有化合物と炭水化物の合計の100質量部に対して0.01質量部以上であれば、本発明に係る炭素材料において触媒作用を発揮する

鉄の量は十分に確保でき、100質量部以下であれば炭素材料における鉄の量が過剰になることはないと考えられる。鉄塩のより好適な使用量は、窒素含有化合物と炭水化物の合計の100質量部に対して0.1質量部以上、10質量部以下である。

[0020] 使用する鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物は、混合前或いは混合後に問わず粉砕することが好ましい。各成分が細かい方が熱処理効率は高まるからである。

[0021] 鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合した後は、当該混合物を不活性雰囲気中で熱処理する。不活性雰囲気とは、原料における炭素が酸化されてしまう程度の量の酸素を含まない雰囲気をいう。かかる不活性雰囲気としては特に限定されないが、例えば、下記(i)～(v)のような雰囲気が挙げられる：

- (i) アルゴン、窒素等の不活性ガスからなる不活性雰囲気、
- (ii) 水素等の還元性ガスからなる還元性雰囲気、
- (iii) 一般に活性炭の賦活処理に用いられる雰囲気であって、窒素やアルゴン等の不活性ガス中に水蒸気や二酸化炭素等を加えた雰囲気、
- (iv) 一般に活性炭の賦活処理に用いられる上記(iii)以外の雰囲気であって、有機天然物を燃焼させない程度まで酸素量を制限した雰囲気、
- (v) 一般の蒸し焼き時の雰囲気。

[0022] 上記不活性ガス及び還元性ガスについては、単独又は2種以上を混合し上記不活性雰囲気として使用することもできる。特に、上記(iii)又は(iv)の雰囲気で熱処理する場合には賦活効果も得られるため、他の雰囲気で熱処理するよりも比表面積の大きな炭素材料が得られる。

[0023] 熱処理温度は特に限定されないが、通常400～1500℃、好ましくは600～1000℃程度である。熱処理温度が低過ぎると炭素構造が未発達で電極触媒として必要な電気伝導性が低くなり、熱処理温度が高過ぎると収率が悪くなる。

[0024] 予め低温での予備炭化処理を行って予備炭化物を形成した後に、上記熱処理を行ってもよい。予備炭化処理温度は、通常は100～400℃程度が好ましく、150～350℃程度がより好ましい。予備炭化処理温度が低過ぎると適切な予備炭化物が形成されない場合がある一方で、予備炭化処理温度が高過ぎると炭化が過剰に進行して適切な予備炭化物が得られない可能性があることに加え、収率が低下するおそれ

がある。

[0025] 熱処理時間は温度条件に応じて適宜設定できるが、通常は30分～5時間、好ましくは1～3時間程度である。但し、熱処理時間は原料である鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物の量や種類などに応じて適宜調整でき、必ずしも上記範囲に限定されない。

[0026] 上記熱処理の結果、窒素原子を介して鉄が結合している炭素材料が得られる。なお本発明の製造方法では、上記熱処理後に水蒸気賦活法などの公知の賦活法により炭素材料を賦活処理してもよい。また原料である鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物へ、予め塩化亜鉛や炭酸ナトリウムなど公知の賦活剤を配合してもよい。これにより、得られる炭素材料の比表面積をより一層増大し、触媒としての性能をさらに高めることができる。

[0027] 本発明の鉄含有炭素材料は、鉄原子が炭素材料表面に安定に結合している特徴を活かして各種用途に適用できる。例えば、酸素還元電極の材料や固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極の電極触媒材料などが挙げられる。以下、これらの代表的な用途について説明する。

[0028] ・酸素還元電極の材料

本発明の鉄含有炭素材料は、酸素還元電極の材料として有用である。本発明の鉄含有炭素材料を用いた酸素還元電極の製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、本発明の鉄含有炭素材料とテトラフルオロエチレン等の公知のバインダー等を混合した後、圧縮成形等して各種形状の酸素還元電極を得ることができる。

[0029] また、本発明の鉄含有炭素材料に導電剤などを加えて電極活性を高め、酸素還元電極とすることもできる。上記導電剤としては、一般にカーボンブラックが用いられる。カーボンブラックとしては、好ましくはその平均粒子径が70nm以下、より好ましくは10～60nm程度のものを用いることができる。導電剤の使用量は特に限定されないが、炭素材料100重量部に対して通常は1～200重量部、より好ましくは5～100重量部程度とする。

[0030] なお、必要に応じて金属成分を添加することもできる。金属成分とは金属であれば

何れのものであってもよいが、好ましくは白金や白金合金である。また、本発明の炭素材料を白金等の担体として用い、電極触媒とすることもできる。但し、白金等を配合する場合であっても、本発明の鉄含有炭素材料は優れた触媒作用を有するので、従来の白金電極触媒に比べて白金等の使用量を顕著に低減できる。

[0031] ・固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極の電極触媒材料

本発明の鉄含有炭素材料は、特に固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極の電極触媒材料として有用である。本発明の鉄含有炭素材料は、そのまま触媒として用いることもできるが、場合によっては他の成分を添加することもできる。例えば、導電性の向上を目的としてカーボンブラックなどの導電剤を添加する場合などである。また本発明の鉄含有炭素材料を触媒活性を有する担体として用い、さらに金属や貴金属を担持することもできる。

[0032] 本発明の鉄含有炭素材料を用いた固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極の形成方法は特に限定されず、常法に従って形成できる。例えば、本発明の鉄含有炭素材料を触媒とし、これをプロトン伝導性物質やアニオン伝導性物質からなる固体高分子電解質膜に塗布して電極とすることができる。以下にプロトン伝導性物質を用いた電極の製造例を示すが、電極の性能や形態によっては他の常法による製造方法を排除するものではない。

[0033] (1) 本発明の炭素材料とプロトン伝導性物質とを媒体中で混合してペースト状の電極触媒層形成用材料とし、これをプロトン伝導性膜に直接塗布した後に塗付層を乾燥させることにより酸素還元電極を形成することもできる。

[0034] 上記のプロトン伝導性物質としてはプロトンを伝達できる材料であれば特に制限なく使用することができる。例えば、ナフィオン(デュポン社製)、フレミオン(旭硝子社製)、アシプレックス(旭化成社製)などのスルホン酸基を有する含フッ素系イオン交換樹脂である。

[0035] プロトン伝導性膜としては、電極触媒層形成用材料として用いるプロトン伝導性物質と同様の材料、即ちスルホン酸基を有するフッ素系樹脂などから形成された膜を使用することができる。

[0036] (2) 本発明の炭素材料と、カーボンブラック等の公知の導電剤と、プロトン伝導性物

質とを媒体中で混合しペースト状の電極触媒層形成用材料とし、これをプロトン伝導性膜に直接塗付して塗付層を乾燥させることにより酸素還元電極を形成することもできる。

[0037] 電極触媒層を形成する方法としては、上記のように、1)プロトン伝導性膜表面に直接ペースト状電極触媒層形成用材料を塗付する方法(塗布法)だけでなく、2)テトラフルオロエチレンシート等のシート状基材上にペースト状電極触媒層形成用材料を塗布して電極触媒層を形成した後、プロトン伝導性膜側に電極触媒層を転写する方法(転写法)等も利用できる。

[0038] 導電剤としては、前記(酸素還元電極の材料)の項目で説明したものが使用できる。このように導電剤を配合する場合には、より活性を高めることができる。なお、必要に応じて金属成分を添加することもできる。金属成分とは金属であれば何れのものであってもよいが、好ましくは白金や白金合金である。また、本発明の炭素材料を白金等の担体として用い、電極触媒とすることもできる。

[0039] 上記媒体としては、本発明の鉄含有炭素材料やプロトン伝導性物質に対して媒体として作用するものであれば何れのものであってもよく、例えば、アルコールや水、またはこれらの混合溶液などを使用できる。なお、媒体中で本発明の炭素材料等を均一組成のペースト状電極触媒層形成用材料を調製するためには、特に超音波振動攪拌等を行うのが好ましい。

[0040] 次いで、形成された電極触媒層とカーボンペーパー等の多孔質導電性シート状基材とを接合することにより固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極を作製することができる。なお、多孔質導電性シート状基材上にペースト状電極触媒層形成用材料を塗布して電極触媒層を形成後、電極触媒層の面をプロトン伝導性膜と接合する方法を採用してもよい。

[0041] このようにして製造された固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極は、従来触媒成分として用いられている白金を含まなくても、酸素還元反応に対して高活性を示す。また、燃料電池の効率の低下、材料の劣化等の原因となり得る中間体の過酸化水素の生成量が少なく、白金を用いた電極と同様に酸素を直接水まで還元する能力を有する点で非常に優れている。特にアルカリ環境下で高い触媒性能を発揮でき

るため、例えばアニオン交換型固体高分子電解質を用いた固体高分子形燃料電池において、優れた酸素還元性能を発揮できる。

## 実施例

[0042] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

### [0043] 実施例1

#### (1) 鉄含有炭素材料の製造

鉄塩として乳酸鉄(II)3水和物、窒素含有化合物としてアミノ酸であるグリシン、炭水化物としてグルコースを用い、それらを乳鉢で混合、粉碎した。グリシンとグルコースのモル比は1:1とし、混合物中の鉄含有量を1重量%とした。一般的な糖類の炭化前にしばしば行われる脱水を、空气中、150℃で24時間保持することにより行った。得られた前駆体を粉碎後、不活性ガスであるアルゴン中、昇温速度5℃/minで1000℃まで加熱後、1000℃で2時間熱処理を行った。熱処理前後の質量変化から収率を求めた。得られた鉄含有炭素材料を粉碎後、沸騰した硫酸水溶液中で処理し、不要な可溶性の鉄分を除去した。得られた鉄含有炭素材料表面の炭素、窒素、酸素、鉄の原子数比をX線光電子分光分析法により求めた。これらの結果を下記表1に示す。

#### [0044] (2) 電極触媒層の形成

鉄を含有する上記炭素材料50mgを、カーボンブラック(商標名「Vulcan XC-72R」キャボット社製)5mgとともに、5重量%パーフルオロスルホン酸樹脂溶液(アルドリッチ社製)0.5mlを超純水で1mlに溶解した溶液に加え、超音波により分散させて触媒ペーストを調製した。

[0045] 上記触媒ペースト2μlを回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布面積:0.071cm<sup>2</sup>で塗布し、十分に乾燥して電極触媒層を形成した。

[0046] 電極触媒層を形成した回転電極を酸素で飽和した0.1mol/l過塩素酸水溶液中に浸漬し、可逆水素電極(RHE)を参照極として酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図1に示す。

[0047] 電極触媒層の酸素還元反応に対する活性評価と酸素1分子あたりの反応電子数

の測定を、回転電極法に準拠して行った。回転電極法は、例えば「ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサイエティー、第145巻、1998年、第3713頁」や「ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサイエティー、第146巻、1999年、第1296頁」等において、固体高分子電解質形燃料電池の電極触媒活性の評価に有効であり、且つ、燃料電池性能と良好な相関性があることが報告されている。酸素1分子あたりの反応電子数を下記表2に示す。

[0048] 実施例2

(1) 鉄含有炭素材料の製造

窒素含有化合物としてグリシンに代えてプリン塩基であるアデニンを用いた以外は実施例1と同様にして、鉄含有炭素材料を製造した。熱処理前後の質量変化から収率を求めた。得られた鉄含有炭素材料を粉碎後、沸騰した硫酸水溶液中で処理し、不要な可溶性の鉄分を除去した。得られた鉄含有炭素材料表面の炭素、窒素、酸素、鉄の原子数比をX線光電子分光分析法により求めた。これらの結果を下記表1に示す。

[0049] (2) 電極触媒層の形成

実施例1と同様に電極触媒層を形成した。

[0050] 実施例1と同様にして、電極触媒層を形成した回転電極について酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図1に示す。

[0051] 実施例1と同様にして、電極触媒層の酸素1分子あたりの反応電子数を測定した。酸素1分子あたりの反応電子数を下記表2に示す。

[0052] 実施例3

(1) 金属含有炭素材料の製造

鉄塩として乳酸鉄(II) 3水和物に代えてグルコン酸鉄(II) 2水和物を用い、さらに銅を含有する化合物としてグルコン酸銅(II)を用いた以外は実施例2と同様にして、金属含有炭素材料を製造した。ここで、グルコン酸鉄(II) 2水和物とグルコン酸銅のモル比を1:1とし、出発物質混合物中の金属含有量を1重量%とした。熱処理前後の質量変化から収率を求めた。得られた金属含有炭素材料を粉碎後、沸騰した硫酸水溶液中で処理して不要な可溶性の金属分を除去した。得られた鉄含有炭素材料表

面の炭素、窒素、酸素、鉄、銅の原子数比をX線光電子分光分析法により求めた。これらの結果を下記表1に示す。

[0053] (2) 電極触媒層の形成

実施例1と同様に電極触媒層を形成した。

[0054] 実施例1と同様にして、電極触媒層を形成した回転電極について酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図1に示す。

[0055] 実施例1と同様にして、電極触媒層の酸素1分子あたりの反応電子数を測定した。酸素1分子あたりの反応電子数を下記表2に示す。

[0056] [表1]

|                    |      | 実施例1                         | 実施例2                         | 実施例3                                          |
|--------------------|------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
| 原料                 |      | 乳酸鉄(II)3水和物<br>グリシン<br>グルコース | 乳酸鉄(II)3水和物<br>アデニン<br>グルコース | グルコン酸鉄(II)2水和物<br>グルコン酸銅(II)<br>アデニン<br>グルコース |
| 収率<br>(%)          | 脱水過程 | 58.1                         | 77.5                         | 76.5                                          |
|                    | 熱処理  | 15.4                         | 8.9                          | 10.8                                          |
|                    | 全体   | 8.9                          | 6.9                          | 8.3                                           |
| 表面の<br>原子数比<br>(%) | C    | 97.21                        | 95.37                        | 95.07                                         |
|                    | N    | 0.54                         | 0.71                         | 0.73                                          |
|                    | O    | 2.15                         | 3.78                         | 4.14                                          |
|                    | Fe   | 0.1                          | 0.14                         | 0.05                                          |
|                    | Cu   | —                            | —                            | 0.01                                          |

[0057] [表2]

|                               | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|-------------------------------|------|------|------|
| 酸素1分子あたりの反応電子数<br>(電極電位:0.1V) | 3.3  | 3.6  | 3.4  |

[0058] 比較例1

(1) 電極触媒層の形成

カーボンプラック(商標名「Vulcan XC-72R」キャボット社製)10mgのみを5重量%パーフルオロスルホン酸樹脂溶液(アルドリッチ社製)1ml中に入れて超音波により分散させることにより触媒ペーストを調製した。

[0059] 触媒ペースト1 $\mu$ lを回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布面積0.071cm<sup>2</sup>で塗布し、十分に乾燥して電極触媒層を形成した。

[0060] 実施例1と同様にして、電極触媒層を形成した回転電極について酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図1に示す。

## [0061] 実施例4

## (1) 電極触媒層の形成

実施例1で得られた鉄含有炭素材料10mgを、カーボンブラック(商標名「Vulcan XC-72R」キャボット社製)1mgとともに2.5重量%アニオン交換樹脂溶液に加え、超音波により分散させて触媒ペーストを調製した。触媒ペーストを回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布し、室温で十分に乾燥して電極触媒層を形成した。

[0062] 電極触媒層を形成した回転電極を酸素で飽和した1mol/l水酸化カリウム水溶液中に浸漬し、可逆水素電極(RHE)を参照極として酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図2に示す。また、酸素1分子あたりの反応電子数を表3に示す。

## [0063] 実施例5

## (1) 電極触媒層の形成

実施例2で得られた鉄含有炭素材料10mgを、カーボンブラック(商標名「Vulcan XC-72R」キャボット社製)1mgとともに2.5重量%アニオン交換樹脂溶液に加え、超音波により分散させて触媒ペーストを調製した。触媒ペーストを回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布し、室温で十分に乾燥して電極触媒層を形成した。

[0064] 電極触媒層を形成した回転電極を酸素で飽和した1mol/l水酸化カリウム水溶液中に浸漬し、可逆水素電極(RHE)を参照極として酸素還元電流と電極電位との関係を調べた。当該関係を図2に示す。また、酸素1分子あたりの反応電子数を表3に示す。

## [0065] 比較例2

## (1) 電極触媒層の形成

市販のAg系触媒(E-TEK社製、Ag担持量:60質量%、担体:カーボンブラック Vulcan XC-72)10mgを2.5重量%アニオン交換樹脂溶液に加え、超音波により分散させて触媒ペーストを調製した。触媒ペーストを回転グラッシーカーボンディスク電極に塗布し、室温で十分に乾燥して電極触媒層を形成した。

[0066] 電極触媒層を形成した回転電極を酸素で飽和した1mol/l水酸化カリウム水溶液中に浸漬し、可逆水素電極(RHE)を参照極として酸素還元電流と電極電位との関

係を調べた。当該関係を図2に示す。また、酸素1分子あたりの反応電子数を表3に示す。

[0067] [表3]

|                               | 実施例4 | 実施例5 | 比較例2 |
|-------------------------------|------|------|------|
| 酸素1分子あたりの反応電子数<br>(電極電位:0.1V) | 2.7  | 3.1  | 2.5  |

[0068] 結果の考察

表1からは、本発明の鉄含有炭素材料は、大部分が炭素分であるがその表面に酸素原子を含む官能基を有し、さらに、表面上に鉄原子と窒素原子が存在し活性点となっていることが示唆される。

[0069] 表2からは、酸性環境下での酸素1分子あたりの反応電子数が、直接水まで還元される場合の反応電子数である4と比較すると、本発明の鉄含有炭素材料を用いた酸素還元電極では、反応電子数2に相当する中間体の過酸化水素の生成が少なく、酸素を直接水まで還元する能力を有していることが分かる。

[0070] 表3からは、本発明の鉄含有炭素材料を酸素還元電極の材料として用いた場合、市販のAg系触媒よりも酸素1分子当たりの反応電子数が高いことから、本発明の鉄含有炭素材料は酸素を直接水まで還元する触媒能力に優れていることが分かる。

[0071] 図1からは、本発明の鉄含有炭素材料を含む電極触媒層が酸性環境下において優れた酸素還元性能を有していることが分かる。

[0072] 図2からは、本発明の鉄を含有する炭素材料を含む電極触媒層がアルカリ環境下においても優れた酸素還元性能を有していることが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0073] 本発明の製造方法により得られる鉄含有炭素材料は、鉄と窒素原子が熱処理中に炭素材料中に取り込まれて酸素還元反応に対する安定な活性点を形成し、好ましい酸素還元電極の材料となる。本発明の炭素材料を含有する酸素還元電極は、酸素還元反応に対して高活性を示す。また、本発明の鉄含有炭素材料は、酸素還元電極の材料として用いた場合に、電池効率の低下や材料の劣化等の原因となり得る中間体である過酸化水素の生成量が少ない点でも優れている。かかる酸素還元電極は、例えばアルカリ形燃料電池やリン酸形燃料電池等の電極として有用である。その

他、食塩電解層や空気亜鉛電池等の構成要素としても有用である。

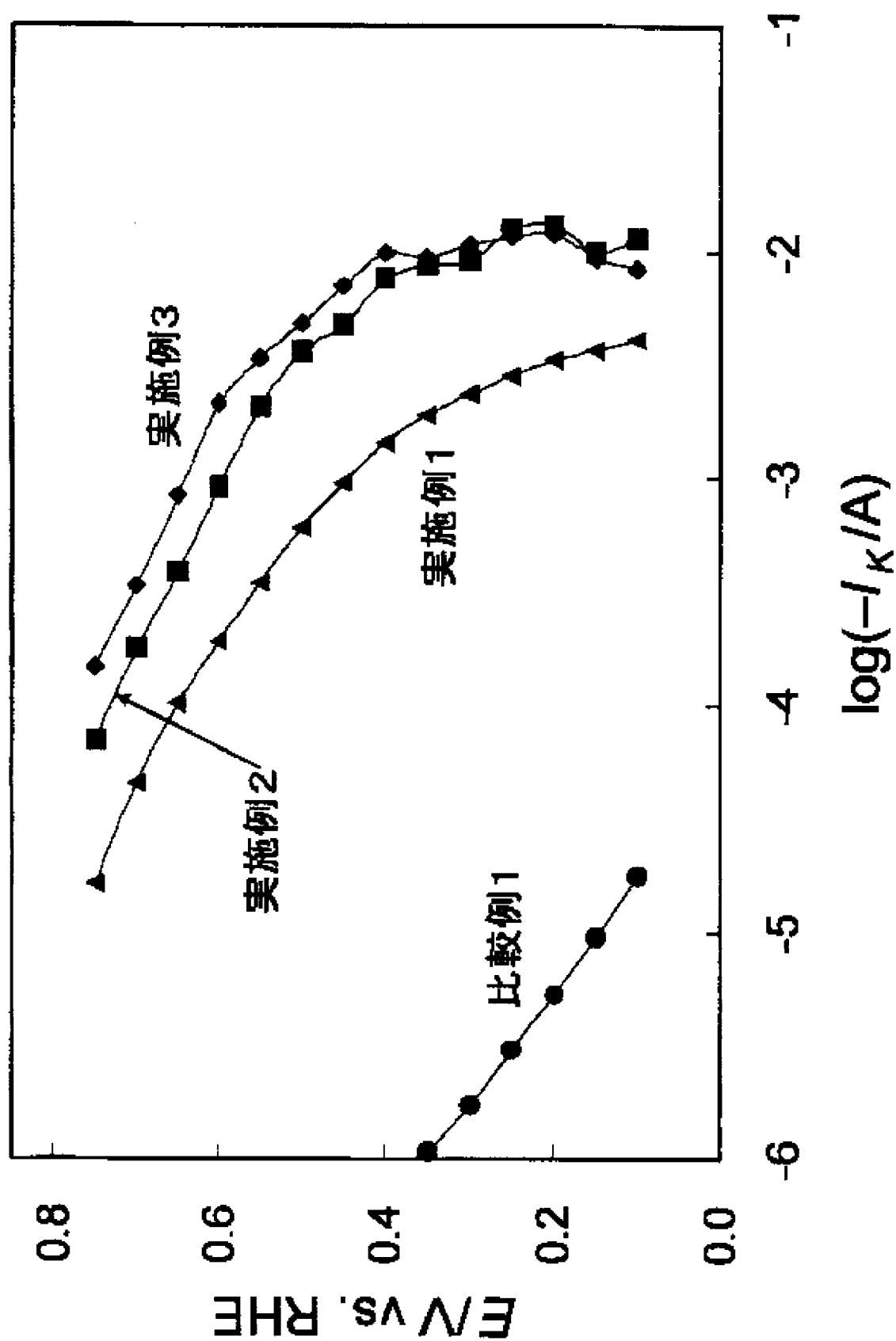
[0074] 本発明の鉄含有炭素材料は、特に固体高分子電解質形燃料電池の酸素還元電極の電極触媒材料としても有用である。本発明の炭素材料を電極触媒に用いた固体高分子形電解質燃料電池の酸素還元電極は、電極触媒材料として従来用いられている白金を含まなくても酸素還元反応に対して高活性を示す。また、燃料電池の効率の低下や材料の劣化などの原因となり得る中間体である過酸化水素の生成量が少なく、白金を用いた電極と同様に酸素を水まで直接還元する能力を有する点で非常に優れている。特にアルカリ環境下で高い触媒性能を発揮できるため、例えばアニオン交換型固体高分子電解質を用いた固体高分子形燃料電池において、優れた酸素還元性能を発揮できる。

[0075] 本発明の製造方法によれば、高価な原料や調製に手間のかかる原料などを用いることなく、安価で簡便に上記の鉄含有炭素材料を製造することができる。従って本発明は、燃料電池の実用化に寄与できるものとして、産業上極めて有用である。

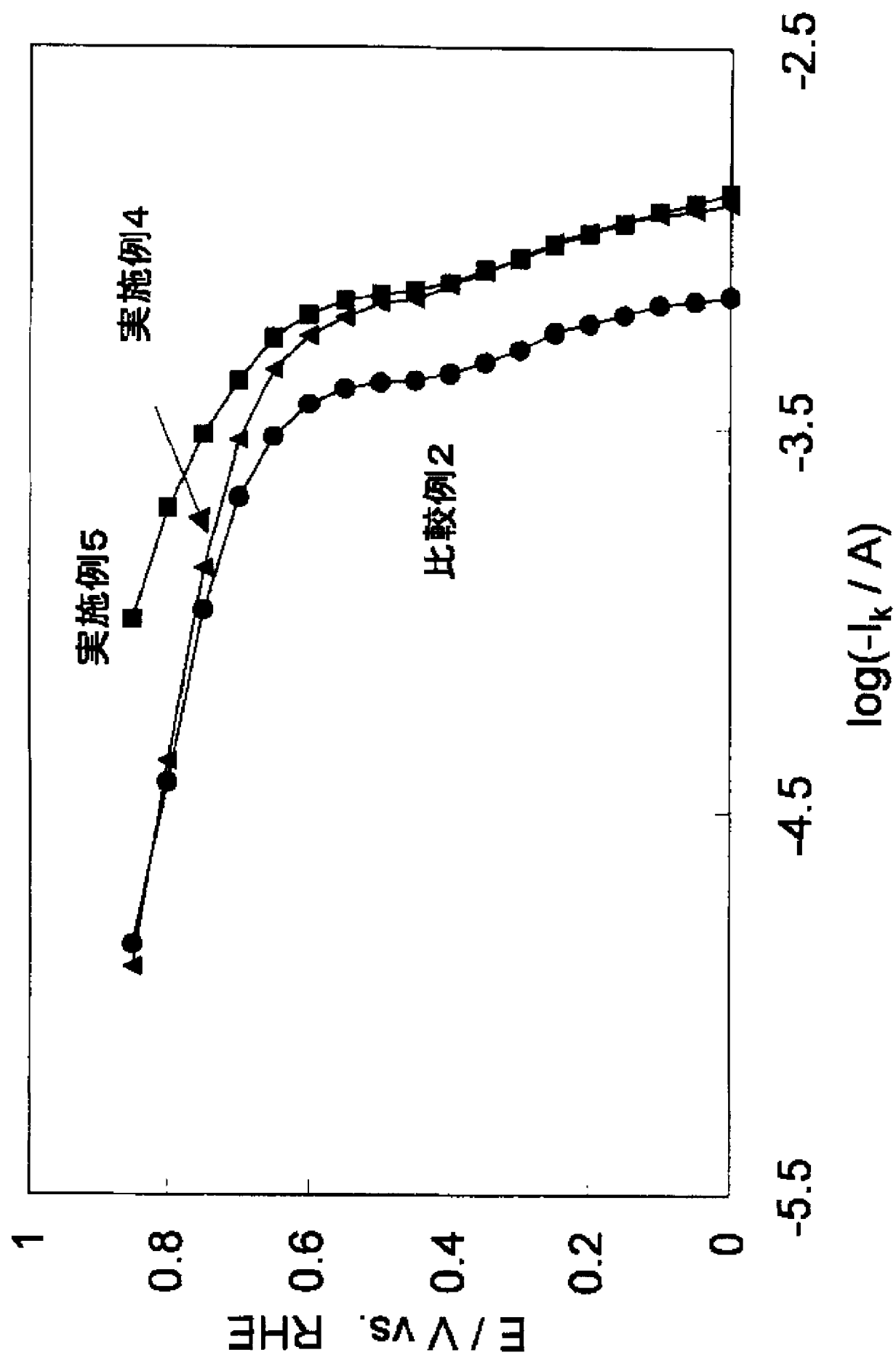
## 請求の範囲

- [1] 鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合する工程;および  
不活性雰囲気で上記混合物を熱処理する工程;  
を含むことを特徴とする鉄含有炭素材料の製造方法。
- [2] 鉄塩、窒素含有化合物および炭水化物を混合する工程において、鉄塩に加え、さらに銅塩、ニッケル塩、コバルト塩、クロム塩、マンガン塩、およびバナジウム塩からなる群より選択される少なくとも1種以上を混合する請求項1に記載の鉄含有炭素材料の製造方法。
- [3] 請求項1または2に記載の方法により製造されたことを特徴とする鉄含有炭素材料。  
。
- [4] 請求項3に記載の鉄含有炭素材料を含むことを特徴とする酸素還元電極。
- [5] 請求項4に記載の酸素還元電極を有することを特徴とする固体化高分子形燃料電池。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061661

## 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, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02, B01J27/24, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/96, 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 | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

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

CAPLUS(STN), Science Direct, WPI, JSTPlus(JDream2)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | C. MEDARD et al., Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports, Electrochimica Acta, 10 April 2006, Vol.51, No.16, pp.3202-3213 | 1-5                   |
| A         | G. LALANDE et al., Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?, Electrochimica Acta, 1997, Vol.42, No.9, pp.1379-1388                                                                   | 1-5                   |
| A         | JP 7-155587 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),<br>20 June, 1995 (20.06.95),<br>(Family: none)                                                                                                                                                            | 1-5                   |



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, 2007 (27.08.07)

Date of mailing of the international search report

11 September, 2007 (11.09.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 7-249508 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>26 September, 1995 (26.09.95),<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 10-335189 A (Furukawa Kikai Kinzoku Kabushiki Kaisha),<br>18 December, 1998 (18.12.98),<br>(Family: none)                       | 1-5                   |
| A         | JP 2002-362912 A (JEOL Ltd.),<br>18 December, 2002 (18.12.02),<br>& US 2006/0057052 A1 & EP 1264797 A1                             | 1-5                   |
| A         | JP 2004-217507 A (Osaka-Shi),<br>05 August, 2004 (05.08.04),<br>(Family: none)                                                     | 1-5                   |
| A         | JP 2005-126292 A (Araco Corp.),<br>19 May, 2005 (19.05.05),<br>(Family: none)                                                      | 1-5                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C01B31/02, B01J27/24, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/96, 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<br>日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年<br>日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年<br>日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年<br>日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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）<br>CAplus(STN), Science Direct, WPI, JSTPlus(JDream2)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                            | 関連する<br>請求の範囲の番号                                                    |             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | C. MEDARD et al., Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports, Electrochimica Acta, 10 April 2006, Vol.51, No.16, pp.3202-3213 | 1-5                                                                 |             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | G. LALANDE et al., Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?, Electrochimica Acta, 1997, Vol.42, No.9, pp.1379-1388                                                                   | 1-5                                                                 |             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                     |             |
| 国際調査を完了した日<br>2 7 . 0 8 . 2 0 0 7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                              | 国際調査報告の発送日<br>1 1 . 0 9 . 2 0 0 7                                   |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                              | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>横山 敏志<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6 | 4 G 2 9 2 7 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                             |                  |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                           | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 7-155587 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1995.06.20 (ファミリーなし)                             | 1-5              |
| A                     | JP 7-249508 A (工業技術院長) 1995.09.26 (ファミリーなし)                                 | 1-5              |
| A                     | JP 10-335189 A (古河機械金属株式会社) 1998.12.18 (ファミリーなし)                            | 1-5              |
| A                     | JP 2002-362912 A (日本電子株式会社) 2002.12.18 & US 2006/0057052 A1 & EP 1264797 A1 | 1-5              |
| A                     | JP 2004-217507 A (大阪市) 2004.08.05 (ファミリーなし)                                 | 1-5              |
| A                     | JP 2005-126292 A (アラコ株式会社) 2005.05.19 (ファミリーなし)                             | 1-5              |