

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5403799号
(P5403799)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 31/02	(2006.01) CO 1 B 31/02 1 O 1 B
CO 7 F 15/02	(2006.01) CO 7 F 15/02
CO 7 F 15/06	(2006.01) CO 7 F 15/06
HO 1 M 4/96	(2006.01) HO 1 M 4/96 B
HO 1 M 4/90	(2006.01) HO 1 M 4/90 B

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-152145 (P2009-152145)	(73) 特許権者 000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成21年6月26日 (2009.6.26)	(73) 特許権者 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(65) 公開番号	特開2011-6294 (P2011-6294A)	(73) 特許権者 504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(43) 公開日	平成23年1月13日 (2011.1.13)	(73) 特許権者 000004374 日清紡ホールディングス株式会社 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番1 1号
審査請求日	平成24年6月12日 (2012.6.12)	(74) 代理人 100080609 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

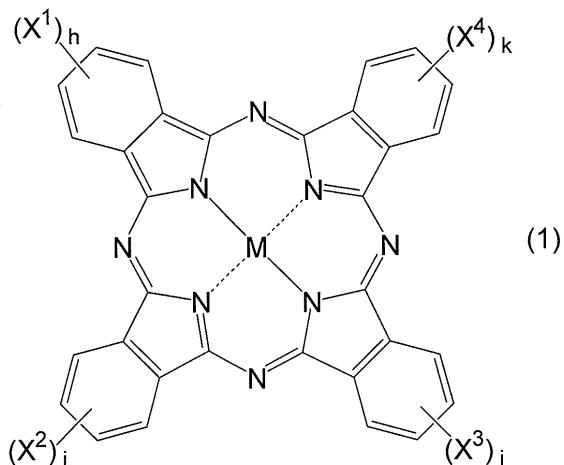
(54) 【発明の名称】炭素材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリロニトリル成分を50質量%以上有し、該アクリロニトリル成分のアイソタクテイックトライアド含量が、全アクリロニトリル成分基準で30モル%以上であるアクリロニトリル(共)重合体100質量部と、
下記一般式(1)

【化1】



(上記一般式(1)において、Mは Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Ni^{2+} よりなる群から選ばれる金属イオンであり、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシリル基であり、h、i、j及びkは、それぞれ、0～4の整数である。)

で表される金属フタロシアニン1～150質量部とからなるアクリロニトリル(共)重合体組成物を、不活性ガス雰囲気下、500～1,500にて焼成して得られることを特徴とする、炭素材料。

【請求項2】

上記アクリロニトリル(共)重合体におけるアクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が、全アクリロニトリル成分基準で40モル%以上である、請求項1に記載の炭素材料。

【請求項3】

上記アクリロニトリル(共)重合体が、アクリロニトリルの単独重合体又はアクリロニトリルとメタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、イタコン酸、イタコン酸エステル、アミノスチレン、ビニルビリジン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、シアノ酢酸エステル、ビニルフタルイミド、ビニルピラジン、ビニルトリアジン類及びビニルエーテル類よりなる群から選択される少なくとも1種との共重合体である、請求項1又は2に記載の炭素材料。

【請求項4】

上記一般式(1)におけるMが Fe^{2+} 又は Co^{2+} である、請求項1～3のいずれか一項に記載の炭素材料。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の炭素材料を製造する方法であって、アクリロニトリル成分を50質量%以上有し、該アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が、全アクリロニトリル成分基準で30モル%以上であるアクリロニトリル(共)重合体100質量部と、上記一般式(1)で表される金属フタロシアニン1～150質量部とからなるアクリロニトリル(共)重合体組成物を、不活性ガス雰囲気下、500～1,500にて焼成することを特徴とする、炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、炭素材料及びその製造方法に関する。更に詳しくは、特定のアクリロニトリル(共)重合体と金属フタロシアニンとからなる組成物を焼成して得られる炭素材料及びその製造方法に関する。該炭素材料は良好な酸素還元作用を有し、特に燃料電池用電極触媒として好適である。

【背景技術】**【0002】**

高効率、無公害の燃料電池、特に電気自動車(FCEV)や定置用電熱併供システム(CG-FCC)に用いられる固体高分子型燃料電池の実用化は、地球温暖化及び環境汚染問題に対する重要な解決策の一つとして注目されている。しかし、燃料電池においては、そのカソードで起こる酸素還元反応を促進するために、資源量が少なく極めて高価な白金を触媒として多量に使用する必要があり、このことが燃料電池の実用化の大きな障壁になっている。そこで白金等の高価な貴金属を必要としない、燃料電池用電極触媒の開発が大きな注目を集め、わが国はもとより米国をはじめとする世界中で精力的にその研究開発が行われている。それらの研究の主流は鉄やコバルト等の卑金属を活性中心とする電極触媒の開発であるが、得られる電極触媒の発電性能は十分ではなく、また耐久性の面でも問題があり実用化に至ってはいない。

例えば特許文献1は、炭素材料の原料となる有機物として熱硬化性樹脂類を用いて、貴金属以外の遷移金属及び窒素が添加された炭素材料を調製し、この炭素材料を用いた燃料電池用電極触媒及びその製造方法が開示されている。この電極触媒は、従来のものに比べて優れた性能を示してはいるが、白金を使用した電極触媒にはまだ及ばず、より優れた活性を有する電極触媒及びその材料が求められている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2007-26746号公報

【非特許文献】**【0004】**

【非特許文献1】D. M. Whiteら、J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5671

【非特許文献2】Y. Nakanoら、Polym. Int., 1994, 35(3), 249-55

【非特許文献3】H. Kuwaharaら、Polymer Preprints, 2002, 43(2), 978

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記の事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、高価な白金や白金合金等の貴金属及びその合金を含まない、燃料電池用電極触媒等に好適な炭素材料及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本願発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のアクリロニトリル(共)重合体と金属フタロシアニンとからなる組成物を焼成して得られる炭素材料が、優れた酸化還元活性を有し燃料電池用電極触媒として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によると、本発明の上記目的及び利点は、第一に、
アクリロニトリル成分を50質量%以上有するアクリロニトリル(共)重合体100質量

10

20

30

40

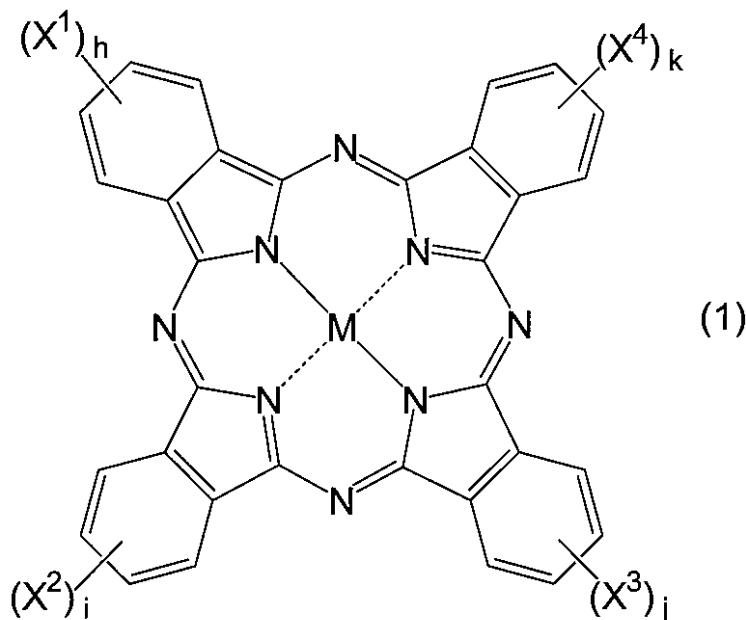
50

部と、

下記一般式(1)

【0007】

【化1】



10

20

【0008】

(上記一般式(1)において、Mは Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Ni^{2+} よりなる群から選ばれる金属イオンであり、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシリル基であり、h、i、j及びkは、それぞれ、0～4の整数である。)

で表される金属フタロシアニン1～150質量部と

からなるアクリロニトリル(共)重合体組成物を、

30

不活性ガス雰囲気下、500～1,500にて焼成して得られる炭素材料によって達成される。上記記アクリロニトリル(共)重合体におけるアクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量は、全アクリロニトリル成分基準で30モル%以上である。

本発明の上記目的及び利点は、第二に、

アクリロニトリル成分を50質量%以上有するアクリロニトリル(共)重合体100質量部と、

上記一般式(1)で表される金属フタロシアニン1～150質量部と

からなるアクリロニトリル(共)重合体組成物を、

不活性ガス雰囲気下、500～1,500にて焼成する炭素材料の製造方法によって達成される。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明の炭素材料は、高い酸素還元活性を有し、燃料電池用電極触媒として用いられるほか、各種化学反応の触媒として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態の例について述べるが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

<アクリロニトリル(共)重合体>

50

本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体は、アクリロニトリル成分を50質量%以上含有するアクリロニトリル(共)重合体である。ここでアクリロニトリル成分とは、アクリロニトリル(共)重合体の分子鎖中において、原料モノマーとして使用したアクリロニトリルに由来する繰り返し単位のことをいう。

本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体におけるアクリロニトリル成分の割合は、50質量%以上であり、70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。アクリロニトリル成分の割合が50質量%未満であると、後述する焼成処理後に得られる炭素材料の収率を減ずるほか、必要とする酸素還元特性が十分に発現されない等、目的とする炭素材料の触媒特性改善に十分な効果が発現しないことになり、好ましくない。

本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体は、アクリロニトリルの単独重合体又はアクリロニトリルと他のモノマーとの共重合体であることができる。

【0011】

ここで使用することのできる他のモノマーとしては、重合性不飽和化合物であれば従来公知のものを用いることができ、そのようなモノマーとして、例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アミド、芳香族ビニル化合物、複素環式ビニル化合物等を挙げることができる。

これらのうち、特に本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体に適した他のモノマーとして、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、イタコン酸、イタコン酸エステル、アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、シアノ酢酸エステル、ビニルフタルイミド、ビニルピラジン、ビニルトリアジン類及びビニルエーテル類よりなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。これらのうち、より好ましくはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びイタコン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、特に、炭素数1~6のアルキル基を有するアクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル及びイタコン酸のアルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。ここで、炭素数1~6のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、三級ブチル基等を挙げることができる。

アクリロニトリル(共)重合体におけるポリマー組成(各モノマーの共重合率)は、¹_H-NMRにより知ることができる。

【0012】

本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体は、アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が全アクリロニトリル成分基準で30モル%以上のものであり、この値が35モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることが更に好ましい。

ここで、アイソタクティックトライアドとは、付加重合系ポリマーにおいてポリマー中の連続した3個のモノマー単位を考えたときに、中央のモノマー単位が隣り合うモノマー単位といずれも互いにメソ(以下、「m」と略記する。)配置の関係にあることをいう。即ち上記のアイソタクティックトライアド含量とは、全アクリロニトリル連鎖に占めるm連鎖の割合である。本明細書において、このアイソタクティックトライアド含量を、以下「mm含量」と略記することがある。mm含量が30モル%未満である場合、後述する焼成処理後に得られる炭素材料の収率を減ずる場合があるほか、必要とする酸素還元特性が十分に発現されない等、目的とする炭素材料の触媒特性改善に十分な効果が発現しない場合がある。

アクリロニトリル(共)重合体におけるアイソタクティックトライアド含量は、¹³_C-NMRにより知ることができる。

【0013】

本発明で使用されるアクリロニトリル(共)重合体としては、アクリロニトリル成分

を 50 質量 % 以上有するアクリロニトリル (共) 重合体であって、好ましくは該アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が全アクリロニトリル成分基準で 30 モル % 以上のものであれば、アクリロニトリル成分の割合 (共重合率) や該アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が異なる複数の水準のアクリロニトリル (共) 重合体の混合物でもよい。

また、該アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が全アクリロニトリル成分基準で 30 モル % 以上だが、アクリロニトリル成分が 50 質量 % 未満のアクリロニトリル (共) 重合体であっても、これを、アクリロニトリル成分を 50 質量 % 以上有し、該アクリロニトリル成分のアイソタクティックトライアド含量が全アクリロニトリル成分基準で 30 モル % 以上である別の水準のアクリロニトリル (共) 重合体と混合し、混合後のアクリロニトリル (共) 重合体全体でアクリロニトリル成分が 50 質量 % 以上有するものとすれば、本願発明に好ましく用いることができる。
10

【0014】

<アクリロニトリル (共) 重合体の製造方法>

上記の如きアクリロニトリル (共) 重合体の製造方法としては、アクリロニトリル又はアクリロニトリルと他のモノマーとの混合物を (共) 重合することが可能な方法であれば特に限定されるものではないが、得られるアクリロニトリル (共) 重合体におけるアクリロニトリル成分の mm 含量を高くすることが可能な方法であることが好ましい。本発明に用いられるアクリロニトリル (共) 重合体の製造に有効な方法として、例えば非特許文献 1 (D. M. White ら、 J. Am. Chem. Soc. , 1960 , 82 , 5671) に記載された尿素 / モノマー包摶錯体を用いた低温 (-78) における固相光重合法、非特許文献 2 (Y. Nakano ら、 Polymer Int. , 1994 , 35 (3) , 249 - 55) に記載された有機マグネシウム等を開始剤に用いるアニオン重合法、非特許文献 3 (H. Kuwahara ら、 Polymer Preprints , 2002 , 43 (2) , 978) に記載された塩化マグネシウム等を分子錫型兼担体に用いるラジカル重合法等を挙げることができる。
20

【0015】

<金属フタロシアニン>

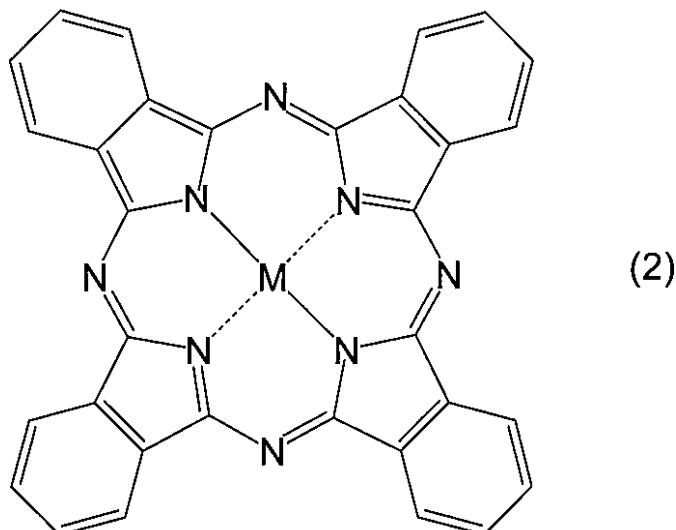
本発明において用いられる金属フタロシアニンは、上記一般式 (1) で表されるものである。
30

上記一般式 (1) における M は、 Fe^{2+} 又は Co^{2+} であることが好ましい。

本発明において用いられる金属フタロシアニンとしては、上記一般式 (1) における h 、 i 、 j 及び k がいずれも 0 であるか、あるいはこれらのうちの少なくとも 1 つが 0 ではなく且つ X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が塩素原子及び炭素数 1 ~ 8 のアルキル基よりなる群から選ばれる一種以上の同一又は異なる基であることがより好ましく、下記一般式 (2) で表されるものが更に好ましく、中でも下記一般式 (2) において M が Fe^{2+} 又は Co^{2+} であるものが特に好ましい。
30

【0016】

【化2】



10

【0017】

(上記一般式(2)において、Mは上記一般式(1)におけるものと同義である。)

20

【0018】

<アクリロニトリル(共)重合体組成物及びその製造方法>

本発明におけるアクリロニトリル(共)重合体組成物は、上記の如きアクリロニトリル(共)重合体100質量部と、上記一般式(1)で表される金属フタロシアニン1~150質量部とからなる。金属フタロシアニンの割合としては、アクリロニトリル(共)重合体100質量部に対して、5~100質量部であることがより好ましく、8~50質量部であることが更に好ましい。

本発明におけるアクリロニトリル(共)重合体組成物を製造するには、溶媒の存在下において、上記アクリロニトリル(共)重合体と上記一般式(1)で表される金属フタロシアニンとを混合する方法によることが好ましい。ここで使用する溶媒としては、上記の如きアクリロニトリル(共)重合体の良溶媒として使用可能であるものであれば特に制限はないが、金属フタロシアニンをも溶解することが可能であり、且つ比較的に入手しやすいという点で、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン(NMP)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)、1,3-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、テトラメチルウレア(TMU)及びジメチルスルホキシド(DMSO)よりなる群から選択される1種類以上の非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

【0019】

アクリロニトリル(共)重合体と金属フタロシアニンとの混合方法としては、アクリロニトリル(共)重合体が溶解した溶液中に金属フタロシアニンを加える方法、アクリロニトリル(共)重合体が溶解した溶液中に金属フタロシアニンを分散させた分散液を加える方法、アクリロニトリル(共)重合体と金属フタロシアニンを同時に溶媒に加える方法等が好ましく用いられるが、この限りではない。

溶媒の使用割合は、溶媒並びにアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンの合計質量に対するアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンの合計質量が1~30質量%となる割合とすることが好ましく、この値が2~15質量%となる割合とすることよりが好ましい。

両者を混合するに際しては、例えばメカニカルスター、遊星攪拌機、1軸ルーダー、2軸ルーダー等の公知の混練装置を用いることができるほか、超音波分散によってもよ

30

40

50

い。

両者を混合後、混合液からアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンを取り出すことにより、アクリロニトリル(共)重合体組成物を得ることができる。混合液からアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンを取り出す方法としては、例えば上記混合液をそのまま用いて纖維状、フィルム状等に成型して溶媒を除去する方法、上記混合液中の溶媒を減圧にて留去する方法等によることができるが、上記混合液をアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンに対する貧溶媒(例えば水、メタノール等)と接触させてアクリロニトリル(共)重合体及び金属フタロシアニンを析出させ、更に該析出物を上記貧溶媒によって洗浄する方法によることが、簡便であることから好ましい。このようにして混合物から取り出され、洗浄されたアクリロニトリル(共)重合体組成物は、これを更に乾燥処理に供することが好ましい。この乾燥処理は、公知の方法にて行うことができ、例えば30~100程度に加温しながら1kPa以下まで減圧する方法等によることができる。

【0020】

<アクリロニトリル(共)重合体組成物の焼成方法>

上記のようにして調製したアクリロニトリル(共)重合体組成物を焼成して炭素化することにより、本発明の炭素材料(炭素化物)を得ることができる。この焼成の際の加熱温度としては500~1,500の温度が採用され、好ましくは600~1,200であり、より好ましくは650~1,000である。焼成時間は、1~300分であることが好ましく、10~180分であることがより好ましく、更に30~100分であることが好ましい。

焼成は、不活性ガス雰囲気下において行われる。ここで、好ましい不活性ガスとして窒素、アルゴン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。上記不活性ガスは、その酸素濃度が体積基準で100ppm以下であることが好ましく、20ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることが更に好ましい。

<炭素材料>

本発明の炭素材料は、その酸素還元開始電位が0.7V以上、更には0.8~1.0Vと高いものである。そのため、本発明の炭素材料は、燃料電池用電極触媒として好適に使用することができるほか、各種化学反応、例えば酸化物の還元反応等の触媒として好適に用いることができる。

【実施例】

【0021】

以下、実施例により本発明方法を更に詳しく具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本発明の範囲が限定されるものではない。

以下において、アクリロニトリル(共)重合体の数平均分子量及び立体規則性、アクリロニトリル(共)重合体を焼成した際の炭素化収率並びに得られた炭素材料の酸素還元活性は、それぞれ、以下のようにして求めた。

(1) アクリロニトリル(共)重合体の数平均分子量(Mn)

ゲル浸透クロマトグラム(測定装置: RI-101(昭和電工(株)製)、カラム: TSKgel Super AW3000+Super AW2500(東ソー(株)製)、溶媒:ジメチルホルムアミド)により測定し、単分散ポリエチレングリコールによる校正を行って求めた。

(2) アクリロニトリル(共)重合体の立体規則性(タクティシティー)

アクリロニトリル(共)重合体の試料をDMSO-d₆溶媒に溶解し、日本電子データム(株)製核磁気共鳴分析装置JNR-EX-270(270MHz)による¹³C-NMR分析を行ってトライアドタクティシティー、即ち全アクリロニトリル成分基準のアイソタクティックトライアド(mm)、シンジオタクティックトライアド(rr)及びヘテロタクティックトライアド(mr)の含量を決定した。

(3) 炭素化収率

炭素化収率は、焼成後の炭素化物の重量及び焼成前のアクリロニトリル(共)重合体組

10

20

30

40

50

成物の重量から、下記式(i)により求めた。

炭素化収率(%) = (焼成後の炭素化物の重量) / (焼成前のアクリロニトリル(共重合体組成物の重量) × 100) (i)

【 0 0 2 2 】

(4) 酸素還元活性

酸素還元活性は、回転電極法によりリニアスイープボルタンメトリーを行って測定した酸素還元開始電位として求めた。

なお、リニアスイープボルタンメトリーの手順は以下 A ~ E に示したとおりである。
A . プラスチックバイアルに、焼成により得られた炭素材料 5 mg をとり、ガラスピーブをスパチュラ一杯、ナフィオン 50 μ L 並びに蒸留水及びエタノールをそれぞれ 150 μ L ずつ加え、20 分間超音波をあててスラリーとした。 10

B . 上記スラリーを 4 μ L とり、回転電極のガラス状炭素上に塗付し、飽和水蒸気雰囲気下で乾燥した。

C . 乾燥後の回転電極を作用極とし、Ag / AgCl 電極を参照極とし、白金線を対極とした。電解液である 0.5 M 硫酸に酸素を 30 分バブリングした後、自然電位を測定した。

D . 次いで、600 s 初期電位を印加した後に、掃引速度 1 mV / s 、回転速度 1,500 rpm で、0.8 V vs. Ag / AgCl から -0.2 V vs. Ag / AgCl まで測定を行った。 20

E . 上記測定で、-10 μ A \cdot cm $^{-2}$ における電圧値を酸素還元開始電位として算出した。なお、酸素還元開始電位は、銀 / 塩化銀 (Ag / AgCl) 電極を用いて測定した値を標準水素電極 (NHE) 基準値に換算して示した。

【 0 0 2 3 】

調製例 1

乾燥窒素を満たした 100 mL ナシ型フラスコに、モノマーであるアクリロニトリル 10.6 質量部 (塩化マグネシウムに対して 1 モル等量) 及び開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN 、和光純薬工業 (株) 製) 0.33 質量部 (アクリロニトリルに対して 0.002 モル等量) をとり、AIBN をアクリロニトリルに溶解したものを準備した。これを 5 ~ 10 に保ちながら、100 mL ニロナシ型フラスコ中で、乾燥窒素気流下に無水塩化マグネシウム 19 質量部と混合し、攪拌した。これを 5 にて 1 時間、次いで室温で 2 時間静置することにより、アクリロニトリル及び塩化マグネシウムからなる粉状錯体を調製した。次いでこれを 60 に保った恒温槽中に 24 時間保持することにより、重合反応を行った。重合反応終了後、反応混合物をメタノール 300 mL に投入し、生成した白色沈殿をろ取して回収し、1 規定塩酸、脱イオン水、次いでアセトンの順にそれぞれ十分洗浄して一夜真空乾燥することにより、重合体を得た。 30

この重合体につき、上記の方法によって測定した数平均分子量 (Mn) 及び立体規則性 (タクティシティ) を表 1 に示した。

調製例 2 及び 3

モノマーとして、表 1 に記載の組成のモノマー混合物をそれぞれ使用したほかは上記調製例 1 と同様にして重合体を得た。 40

各重合体につき、上記の方法によって測定した数平均分子量 (Mn) 及び立体規則性 (タクティシティ) を表 1 に示した。

【 0 0 2 4 】

調製例 4

乾燥窒素気で内容置換した 300 mL ニロナシ型フラスコに、モノマーであるアクリロニトリル 21.2 質量部を仕込んだ。これを 5 ~ 10 に保ちつつ、ここに、脱水トルエン 80 質量部に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (和光純薬工業 (株) 製) 0.263 質量部 (モノマー全量に対して 0.4 モル %) を溶解した溶液をシリングにより加えた。このフラスコを、窒素雰囲気下、攪拌下に 60 に保ったオイルバス中に 4 時間攪拌保持して重合を行った。重合後、沈殿した粗ポリマーをメタノールに投入し、生成した 50

白色沈殿をろ取して回収し、1規定塩酸、脱イオン水、次いでアセトンの順に十分洗浄して50℃に設定した検体乾燥器にて一夜減圧乾燥することにより、重合体を得た。

この重合体につき、上記の方法によって測定した数平均分子量(M_n)及び立体規則性(タクティシティー)を表1に示した。

調製例5及び6

モノマーとして、表1に記載の組成のモノマー混合物をそれぞれ使用したほかは上記調製例4と同様にして重合体を得た。

各重合体につき、上記の方法によって測定した数平均分子量(M_n)及び立体規則性(タクティシティー)を表1に示した。

【0025】

実施例1～6(ただし、実施例4～6は参考例である。)

上記調製例1～6で得られた各アクリロニトリル(共)重合体2.36質量部を、それぞれ三角フラスコにとり、ジメチルスルホキシド20質量部を加えて加熱溶解した。

これとは別に、鉄フタロシアニン1.1質量部をビーカーにとり、ここにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)100質量部を加えて超音波により分散させた分散液を調製した。

これらを三ツ口フラスコ内にて混合し、70℃にて150分攪拌した。その後、得られた混合液を1Lのイオン交換水中に投入して組成物を析出させた。得られた組成物をろ取して回収し、水で2回及びメタノールで1回、順次に洗浄した後、70℃で一夜真空乾燥することにより、31.8質量%の鉄フタロシアニン(鉄原子に換算して3質量%)を含有する各種のアクリロニトリル(共)重合体組成物をそれぞれ得た。

上記各組成物のそれぞれにつき、窒素ガス雰囲気下、800℃で60分焼成して炭素化した後、ボールミルを用いて粉碎することにより、各種の炭素材料を得た。このときの炭素化収率及び得られた炭素材料の酸素還元開始電位の測定結果を、それぞれ表2に示した。

なお、実施例1～3において原料として使用したアクリロニトリル(共)重合体はアイソタクティシティーに富むものであり、一方、実施例4～6(参考例)において原料として使用したアクリロニトリル(共)重合体は構造を制御されていないランダムなアタクテイック連鎖からなるものである。

【0026】

比較例1

上記調製例1で得られたアクリロニトリル単独重合体を窒素ガス雰囲気下、800℃で60分焼成して炭素化した後、ボールミルを用いて粉碎することにより、炭素材料を得た。このときの炭素化収率及び得られた炭素材料の酸素還元開始電位の測定結果を、それぞれ表2に示した。

比較例2

上記調製例4で得られたアクリロニトリル単独重合体を窒素ガス雰囲気下、800℃で60分焼成して炭素化した後、ボールミルを用いて粉碎することにより、炭素材料を得た。このときの炭素化収率及び得られた炭素材料の酸素還元開始電位の測定結果を、それぞれ表2に示した。

【0027】

10

20

30

40

【表1】

アクリロニトリル(共) 重合体		モノマー組成 (モル%)	Mn	トライアドタクティシティー (%)		
				mm	mr	rr
調製例 1	AN(100)	AN(100)	45, 400	42.8	40.4	16.8
調製例 2	AN(95) : MA(4) : DBI(1)	AN(95) : MA(4) : DBI(1)	21, 300	46.4	41.0	12.6
調製例 3	AN(95) : 4AST(4) : DBI(1)	AN(95) : 4AST(4) : DBI(1)	16, 310	45.6	39.0	15.4
調製例 4	AN(100)	AN(100)	14, 300	26.4	50.6	23.0
調製例 5	AN(95) : MA(4) : DBI(1)	AN(95) : MA(4) : DBI(1)	33, 100	28.0	49.0	23.0
調製例 6	AN(95) : 4AST(4) : DBI(1)	AN(95) : 4AST(4) : DBI(1)	21, 400	25.8	49.0	25.2

【0028】

10

20

30

40

【表2】

モノマー組成(モル%)	アクリロニトリル(共)重合体組成物			炭素材料	
	mm含量(%)	鉄フタロシアニンの含有量(質量%)	炭素化収率(%)	酸素還元開始電位(V)	
実施例 1 AN(1 0 0)	4.2	8	31.8	4.8.	2
実施例 2 AN(9 5) : MA(4) : DBI(1)	4.6	4	31.8	5.5.	3
実施例 3 AN(9 5) : 4AS _t (4) : DBI(1)	4.5	6	31.8	5.9.	5
実施例 4 AN(1 0 0)	2.6	4	31.8	2.8.	3
実施例 5 AN(9 5) : MA(4) : DBI(1)	2.8	0	31.8	4.6.	0
実施例 6 AN(9 5) : 4AS _t (4) : DBI(1)	2.5	8	31.8	4.7.	4
比較例 1 AN(1 0 0)	4.2	8	0	4.7.	7
比較例 2 AN(1 0 0)	2.6	4	0	4.1.	0

【0029】

40

なお、表1及び2のモノマー組成の欄におけるモノマーの略称は、それぞれ以下の意味であり、各略称後のカッコ内の数字はモノマー全量に占める各モノマーの仕込み割合(モル%)である。

AN : アクリロニトリル

MA : メチルアクリレート

DBI : イタコン酸ジブチル

4AS_t : 4-アミノスチレン

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明の炭素材料は、燃料電池用の電極触媒、各種化学反応の触媒等として好適に用い

50

10

20

30

ることができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100122404
弁理士 勝又 秀夫

(74)代理人 100109287
弁理士 白石 泰三

(72)発明者 桑原 広明
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

(72)発明者 畠開 真之
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 守屋 彰悟
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 松林 克征
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 信田 剛
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 早川 晃鏡
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 難波江 裕太
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 黒木 重樹
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 柿本 雅明
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 尾崎 純一
群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内

(72)発明者 宮田 清藏
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平09-293511(JP, A)
特開2007-026746(JP, A)
特開2006-036908(JP, A)
国際公開第2004/065434(WO, A1)
特開昭58-075775(JP, A)
特開2009-129736(JP, A)
特開2009-291706(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01B31/00-31/36
C07F15/02
C07F15/06
H01M4/90
H01M4/96
Caplus(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
Cini