



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218495 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131569

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/88 (2006.01)*

H01M4/94 (2006.01)

H01M4/96 (2006.01)

H01M8/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/02 日本

2010-196730

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松永忠史 MATSUNAGA, TADAFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 42 頁

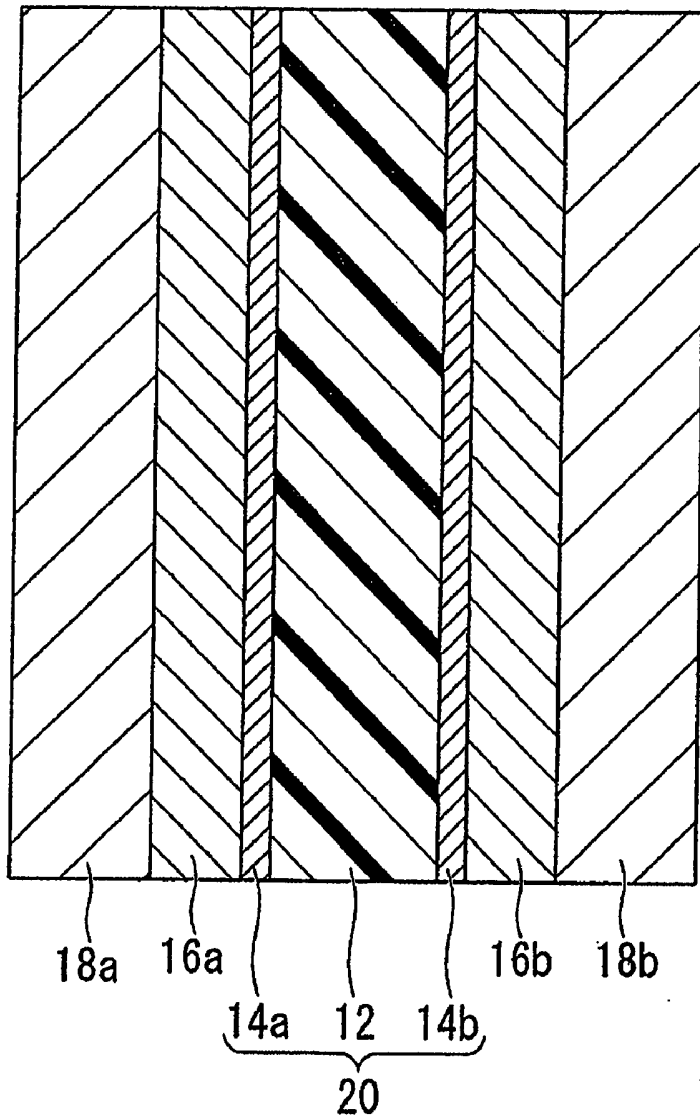
(54)名稱

改質物及含氮導電性碳

DENATURED MATERIAL AND NITROGEN-CONTAINING ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON

(57)摘要

本發明提供一種由於伴隨電子轉移之氧化還原反應中之氧還原活性優異，故而可較佳地用作燃料電池之電極觸媒之形成材料的改質物。該改質物可藉由對使導電性碳之官能基或多重鍵與含氮化合物反應所形成之含氮導電性碳與金屬錯合物的混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。



10

- 10：燃料電池
- 12：電解質膜(質子傳導膜)
- 14a：觸媒層
- 14b：觸媒層
- 16a：氣體擴散層
- 16b：氣體擴散層
- 18a：隔板
- 18b：隔板
- 20：膜電極接合體(MEA)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218495 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131569

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/88 (2006.01)*

H01M4/94 (2006.01)

H01M4/96 (2006.01)

H01M8/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/02 日本

2010-196730

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松永忠史 MATSUNAGA, TADAFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 42 頁

(54)名稱

改質物及含氮導電性碳

DENATURED MATERIAL AND NITROGEN-CONTAINING ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON

(57)摘要

本發明提供一種由於伴隨電子轉移之氧化還原反應中之氧還原活性優異，故而可較佳地用作燃料電池之電極觸媒之形成材料的改質物。該改質物可藉由對使導電性碳之官能基或多重鍵與含氮化合物反應所形成之含氮導電性碳與金屬錯合物的混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種改質物。進而本發明係關於一種含有改質物之燃料電池用觸媒組合物、使用該燃料電池用觸媒組合物而形成之燃料電池用電極觸媒、使用該觸媒之膜電極接合體、燃料電池及用於改質物之含氮導電性碳。

本申請案係基於2010年9月2日於日本提出申請之日本專利特願2010-196730號並主張優先權，將其內容引用於此處。

【先前技術】

承載金屬之碳材料可作為不均勻觸媒而於工業上作為氧化添加反應、氧化偶合反應、脫氫反應、氫添加反應、氧化物分解反應等伴隨電子轉移之氧化還原反應中之觸媒(氧化還原觸媒)發揮作用，而用於有機化合物之製造。進而亦可用於添加劑、改質劑、電池、感測器之材料、吸附劑、除臭劑、填料等各種用途。

尤其是燃料電池用電極觸媒通常利用將鉑之微粒子承載於導電性碳上而成者。然而，由於鉑非常昂貴，於燃料電池之普及、實用化之方面成為較大之障礙，故而正進行鉑承載量縮減或鉑代替材料之研究。

於上述研究中，報告有可藉由將過渡金屬化合物、熱硬化性樹脂及含有氮之化合物混合並於惰性環境下進行熱處理而合成具有氧還原能力之觸媒(專利文獻1)。

又，報告有藉由對含有金屬錯合物與氮成分之樹脂進行

熱處理而獲得之觸媒(專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2008-282725號公報

[專利文獻2]日本專利特開2007-26746號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，該等觸媒與先前之鉑觸媒相比氧還原活性不充分，故而迫切期望開發氧還原活性較高之觸媒。

本發明係鑒於上述情況而成者，其目的在於提供一種氧還原活性優異且可較佳地用作電極觸媒之改質物。又，其目的在於提供一種含有該改質物之燃料電池用觸媒組合物、使用該燃料電池用觸媒組合物而形成之燃料電池用電極觸媒、使用該觸媒之膜電極接合體及燃料電池。進而，其目的在於提供一種可較佳地用於改質物之含氮導電性碳。

[解決問題之技術手段]

本發明提供一種改質物，其係藉由對使導電性碳之官能基或多重鍵與含氮化合物反應所形成之含氮導電性碳與金屬錯合物的混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。

於本發明中，上述含氮化合物較理想為具有胺基。

於本發明中，上述含氮導電性碳較理想為含有1質量%以上之氮原子。

於本發明中，上述含氮導電性碳較理想為使醛、N-單取代- α -胺基酸及上述導電性碳混合並反應而形成。

於本發明中，上述組合物較理想為上述N-單取代- α -胺基酸為N-單取代甘胺酸。

於本發明中，上述醛較理想為芳香族醛。

於本發明中，改質物較理想為以如下方式獲得：將上述醛、上述N-單取代- α -胺基酸及上述導電性碳混合，於80°C以上且300°C以下加熱並進行反應而生成上述含氮導電性碳後，將該含氮導電性碳與上述金屬錯合物混合並進行上述改質處理。

於本發明中，上述含氮導電性碳之導電率較理想為 1×10^{-2} S/cm。

於本發明中，上述改質處理較理想為600°C以上且1200°C以下之加熱處理。

於本發明中，上述金屬錯合物較理想為含有吡咯骨架或吡啶骨架、或者該等之兩者。

於本發明中，上述金屬錯合物較理想為含有選自鐵及鈷中之1種以上之金屬原子。

又，本發明提供一種燃料電池用電極觸媒組合物，其含有上述改質物。

於本發明中，燃料電池用觸媒組合物較理想為含有上述改質物、與碳及高分子中之任一者或兩者。

又，本發明提供一種燃料電池用電極觸媒，其係由上述燃料電池用觸媒組合物所形成。

又，本發明提供一種膜電極接合體，其係於電解質膜之兩側具備含有燃料電池用電極觸媒之觸媒層者，且該等觸媒層中之至少一者為上述燃料電池用電極觸媒。

又，本發明提供一種燃料電池，其具有上述膜電極接合體。

又，本發明提供一種含氮導電性碳，其係將醛、N-單取代- α -胺基酸及導電性碳混合並於80°C以上且300°C以下進行加熱而獲得。

[發明之效果]

本發明之改質物係氧還原活性優異且可較佳地用作燃料電池用電極觸媒。

【實施方式】

以下，說明本發明之一實施形態。

[改質物]

本實施形態之改質物係藉由對含氮導電性碳與金屬錯合物之混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。以下，依序進行說明。

(含氮導電性碳)

首先，詳細地說明含氮導電性碳。於本實施形態中，所謂含氮導電性碳，係指藉由元素分析而測得含有0.5質量%以上之氮原子之導電性碳。

於含氮導電性碳中，含氮率為1質量%以上之碳易與金屬錯合物相互作用，故而較佳。該含氮率更佳為2質量%以上，進而較佳為3質量%以上，特佳為4質量%以上。

又，若含氮率過高，則有導電性下降之情況，故而含氮率較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

又，於含氮導電性碳中，較佳為顯示 1×10^{-2} S/cm以上之導電率之含氮導電性碳，更佳為顯示 1×10^{-1} S/cm以上之導電率之含氮導電性碳，進而較佳為顯示1 S/cm以上之導電率之含氮導電性碳，尤佳為顯示10 S/cm以上之導電率之含氮導電性碳。

具有此種物性之含氮導電性碳可以含氮化合物與導電性碳作為原料而製作。即，由於導電性碳於表面存在有不飽和鍵、羰基、羥基、羧基等，故而藉由使該等不飽和鍵或官能基與含氮化合物反應而利用含氮化合物對表面進行修飾，可製作具有較高之導電性之含氮導電性碳。

作為含氮化合物，由於胺基可有效地導入氮原子，故而較佳為具有胺基之含氮化合物。為了獲得該含氮化合物，例如如「高分子功能電極」(學會出版中心出版，1983年初版)中所記載般，使表面之羧基與胺化合物反應而醯胺化。

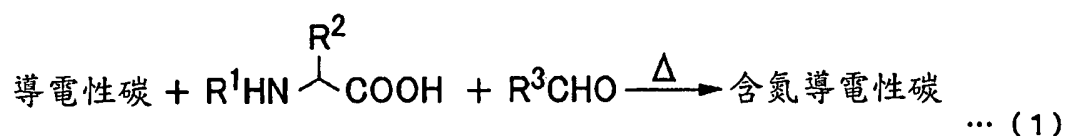
作為向導電性碳中導入氮原子之方法，除此以外已知有使羰基與苯基胼反應之方法、使羥基與鹵化三聚氰反應之方法等。

於本實施形態中，較佳為使含氮化合物與可具有導電性碳之雙鍵反應而產生化學鍵，藉此製作具有源自含氮化合物之氮原子之含氮導電性碳。

作為向導電性碳中導入氮原子之方法，例如較佳為將N-單取代- α -胺基酸、醛及導電性碳混合並進行反應之方法。

獲得本實施形態之含氮導電性碳之反應例如由下述式(1)表示。

[化1]



式(1)中，N-單取代- α -胺基酸具有之 R^1 係選自氫原子或甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、正己基、環己基、降萘基、正壬基、環壬基、正癸基、3,7-二甲基辛基、金剛烷基、正十二烷基、環十二烷基、正十五烷基、正十八烷基、正二十二烷基等直鏈狀之碳數1~50之一價飽和烴基、或者分支狀或環狀之碳數3~50之一價飽和烴基，苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基等碳數6~60之芳基中的取代基。

式(1)中，N-單取代- α -胺基酸具有之 R^2 係選自氫原子或胺基羧甲基、胺基丙基、羧甲基、巰基、胺基羧乙基、羧乙基、4-咪唑基甲基、2-丁基、異丁基、胺基丁基、甲基硫乙基、苯基甲基、羥甲基、2-羥乙基、3-吡啶基、4-羥基苯甲基、異丙基中之取代基。

於上述N-單取代- α -胺基酸中，由於易進行反應，故而

較佳為N-甲基甘胺酸、N-苯基甘胺酸、N-乙基甘胺酸、N-甲基組胺酸、異白胺酸、白胺酸、賴胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、色胺酸、酪胺酸、纈胺酸，更佳為N-甲基甘胺酸、N-苯基甘胺酸、N-乙基甘胺酸，尤佳為N-甲基甘胺酸、N-苯基甘胺酸。

式(1)中，具有醛之 R^3 係選自甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、正己基、環己基、降萘基、正壬基、環壬基、正癸基、3,7-二甲基辛基、金剛烷基、正十二烷基、環十二烷基、正十五烷基、正十八烷基、正二十二烷基等直鏈狀之碳數1~50之一價飽和烴基、或者分支狀或環狀之碳數3~50之一價飽和烴基，苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基等碳數6~60之芳基，吡咯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡嗪基、噻嗪基、噁唑基、喹啉基、茶啖基等雜環基中之取代基。

於上述醛中，較佳為上述式(1)中之 R^3 為芳基、雜環基之芳香族醛，更佳為 R^3 為苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、吡咯基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、喹啉基、茶啖基之醛。

作為上述導電性碳，可例示：石墨、無定形碳、碳黑、 C_{60} 、 C_{70} 等富勒烯，奈米碳管、碳奈米角等碳纖維。該等之中，於用作載體之情形時，較佳為碳黑。作為碳黑，較佳為Norit(註冊商標)、科琴黑(註冊商標)、Vulcan(註冊商標)、Black Pearl(註冊商標)、乙炔黑(註冊商標)等導電性

碳，更佳為科琴黑、Vulcan、乙炔黑。

可藉由將上述導電性碳與上述N-單取代- α -胺基酸及醛混合而合成含氮導電性碳。於混合時，作為導電性碳、N-單取代- α -胺基酸及醛之混合方式，可採用乾式及濕式之任一混合方式，但為了能夠更好地混合，較佳為採用濕式混合方式。

又，於混合時，於乾式及濕式之任一混合方式中，可將導電性碳、N-單取代- α -胺基酸及醛於室溫下混合，亦可加熱而混合，但為了易進行反應，較佳為於加熱條件下混合。作為加熱溫度，較佳為80℃以上且300℃以下，更佳為100℃以上且200℃以下，尤佳為120℃以上且200℃以下。

於以濕式進行混合之情形時，使用適當之分散介質，使導電性碳、N-單取代- α -胺基酸及醛分散及溶解而混合。

作為使用之分散介質，具體而言可例示：水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、丙酮、氯仿、二氯苯、乙腈、苯甲腈、三乙胺、吡啶、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷。

該等之中，若使用高沸點之分散介質，則可於更高之溫度下進行反應，故而作為沸點為100℃以上之分散介質，具體而言，較佳為水、異丙醇、丁醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、

二甲基亞碲、二氯苯、苯甲腈。更佳為N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞碲、二氯苯、苯甲腈，尤佳為N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯甲腈、二甲基亞碲。

於以乾式進行混合之情形時，可使用乳鉢等進行混合，但為了能夠更好地混合，較佳為使用球磨機進行混合。

於本實施形態中，可以此種方式將導電性碳、N-單取代- α -胺基酸及醛作為原料而製作含氮導電性碳。

以上述方式獲得之含氮導電性碳適合作為下述改質物之原料。

(金屬錯合物)

其次，對金屬錯合物進行說明。於本實施形態中，所謂金屬錯合物，係指具有金屬原子(包含金屬離子之狀態。以下相同)與有機配位子，且於與鍵結有機配位子之原子之一部分與金屬原子之間具有配位鍵的化學物種。再者，所謂多核金屬錯合物，係指於1個分子中含有2個以上金屬原子之金屬錯合物，作為本發明所使用之金屬錯合物，較佳為使用多核金屬錯合物。

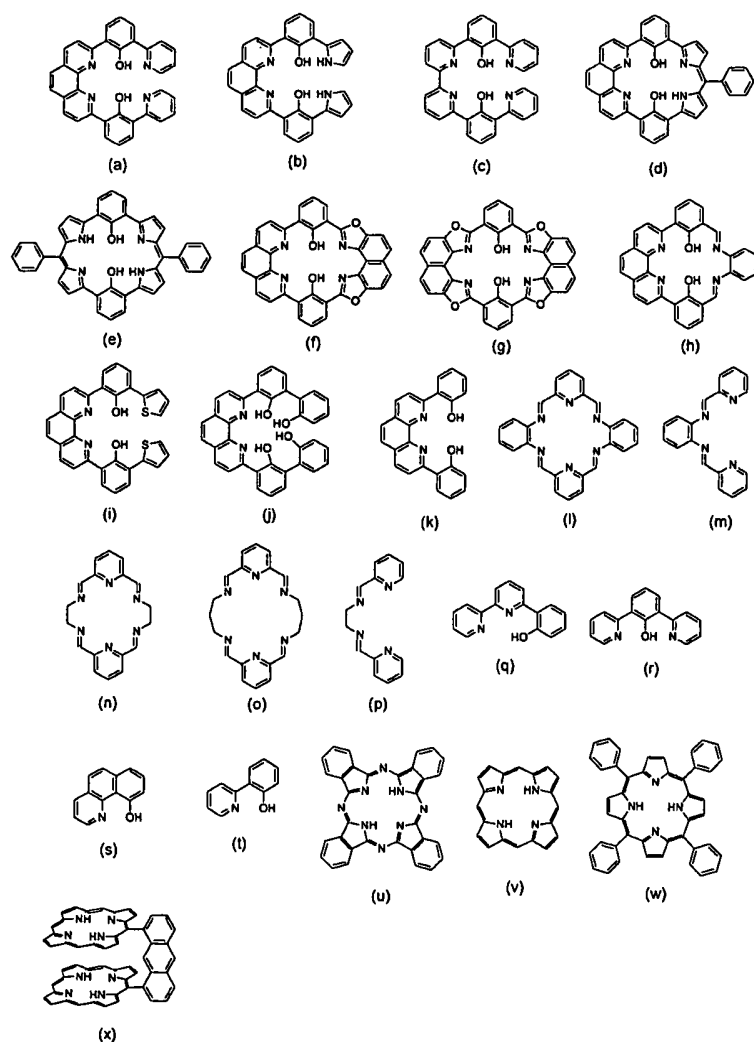
首先，對構成金屬錯合物之有機配位子進行說明。

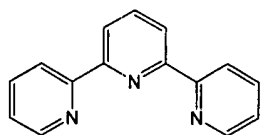
作為構成金屬錯合物之有機配位子，可使用含氮化合物。作為該含氮化合物，含有吡咯骨架或吡啶骨架或者該等兩者之含氮化合物由於金屬錯合物之穩定性提高，故而較佳。所謂吡咯骨架，係指吡咯及具有含有吡咯之結構之

化合物。吡啶骨架亦相同。作為構成金屬錯合物之有機配位子，較佳為，希夫鹼、卟啉、酞菁、杯吡咯等巨環化合物，聯吡啶、啡啉、三聯吡啶等可利用雙牙以上進行配位之配位子，較佳為含有希夫鹼、卟啉、酞菁、聯吡啶、啡啉之配位子。

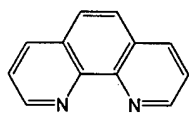
作為構成金屬錯合物之有機配位子，具體而言較佳為以下結構式(a)~(z)所示之化合物。

[化2]





(y)



(z)

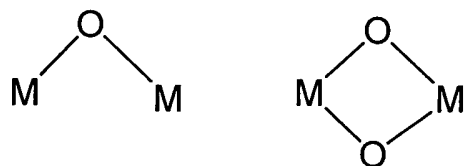
該等之中，較佳為式(a)~(k)、(q)~(z)所示之化合物，更佳為式(a)~(k)、(u)~(z)所示之化合物，進而較佳為式(a)~(k)所示之化合物，尤佳為式(a)~(g)所示之化合物。

上述結構式(a)~(x)所示之化合物亦可具有取代基。作為該取代基，可列舉：氟基、氯基、溴基、碘基等鹵代基；羥基；羧基；巰基；磺酸基(磺基)；硝基；膦酸基；具有碳數1~4之烷基之矽烷基；甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、正己基、環己基、降萘基、正壬基、環壬基、正癸基、3,7-二甲基辛基、金剛烷基、正十二烷基、環十二烷基、正十五烷基、正十八烷基、正二十二烷基等直鏈狀之碳數1~50之一價飽和烴基、或分支狀或環狀之碳數3~50之一價飽和烴基；甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、環己氧基、降萘氧基、正癸氧基、正十二烷基氧基等直鏈狀之碳數1~50之烷氧基、或分支狀或環狀之碳數3~50之烷氧基；苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基等碳數6~60之芳基等。

該等之中，較佳為鹵代基、巰基、羥基、羧基、碳數1~20之一價飽和烴基、碳數1~10之烷氧基、碳數6~30之芳基，更佳為氯基、溴基、羧基、甲基、乙基、第三丁基、環己基、降萘基、金剛烷基、甲氧基、乙氧基、苯基。

上述配位子係藉由雜原子與金屬原子配位鍵結而形成金屬錯合物。又，於金屬錯合物中存在2個以上金屬原子之情形時，該金屬原子彼此亦可經由雜原子而交聯配位。以下僅對金屬原子與氧原子例示雜原子為氧原子且金屬原子及金屬離子合計為2個之情形時之交聯配位之狀態。

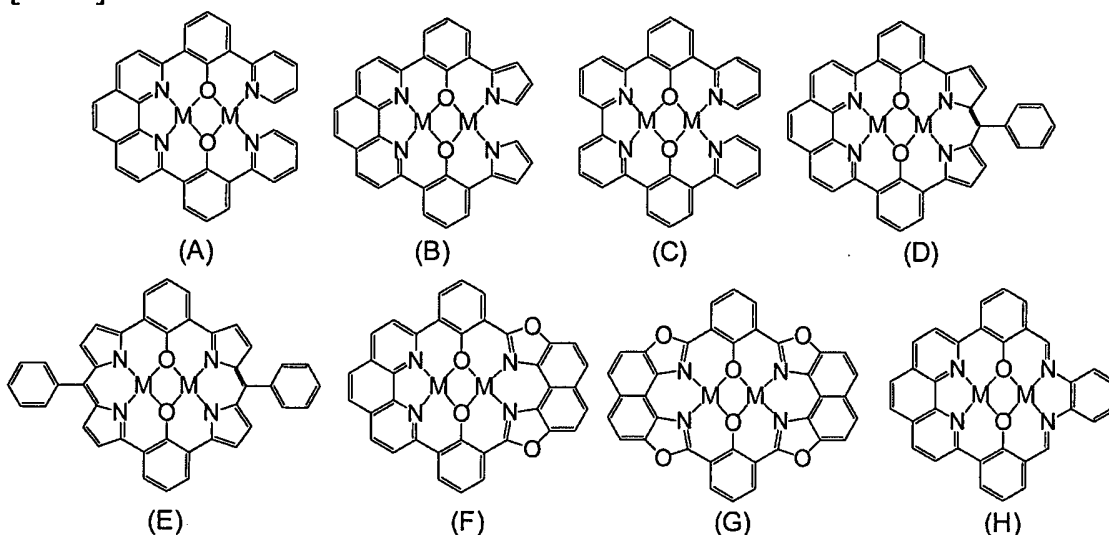
[化3]

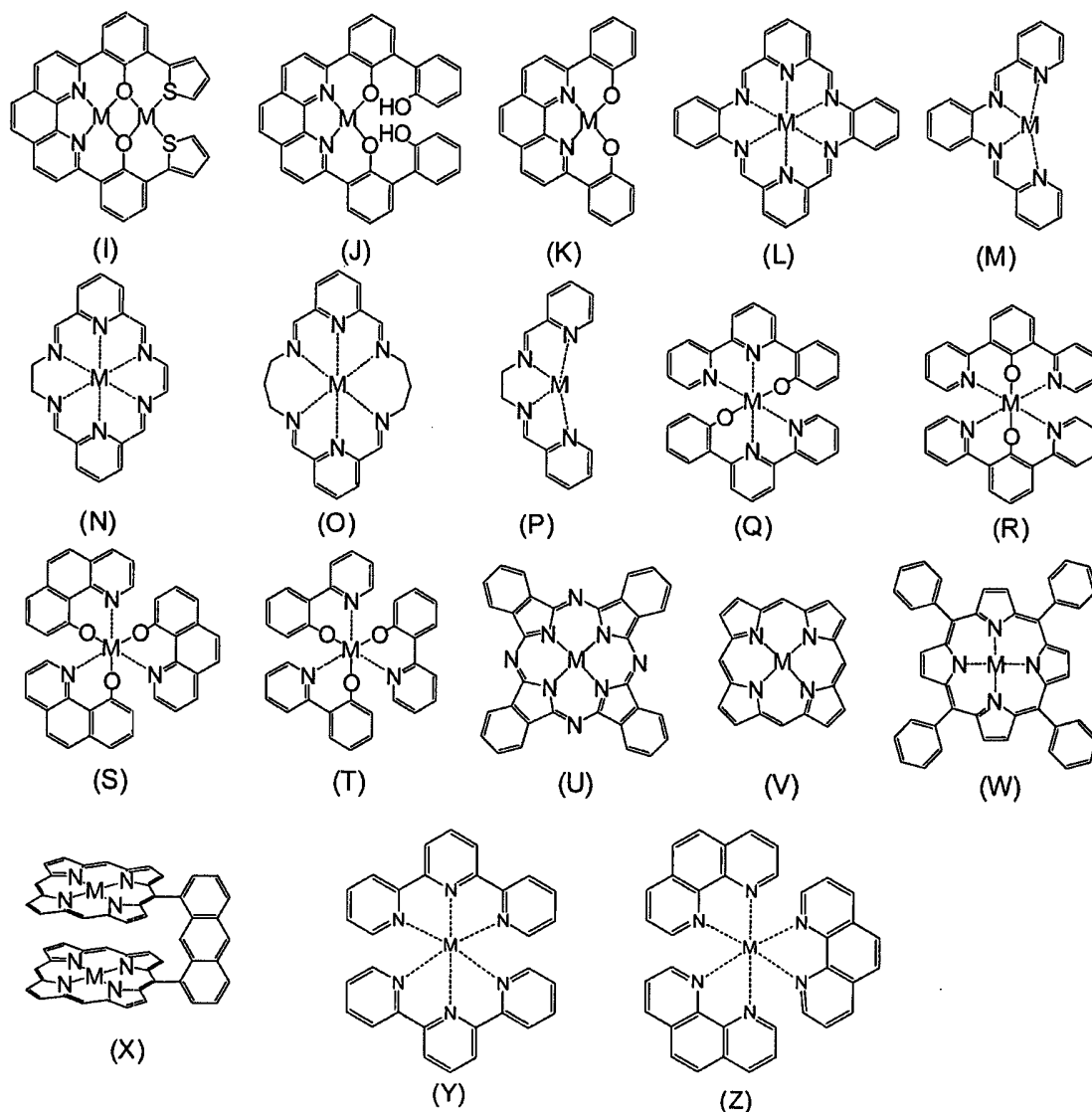


(M表示金屬原子或金屬離子，2個M可相同，亦可不同。以下相同)

以下，表示可用於本發明之較佳之金屬錯合物之例。下述金屬錯合物亦可具有取代基。再者，省略金屬錯合物之電荷。

[化4]





再者，於上述金屬錯合物中，於因配位子之鍵結位置而存在幾何異構物或光學異構物之情形時，該等異構物亦可用於本發明。於此情形時，每個異構物可單離使用，亦可使用幾何異構物之混合物或光學異構物之消旋物。

其次，對構成金屬錯合物之金屬原子進行說明。

該金屬原子可為原子之狀態，亦可為離子之狀態。作為金屬原子，可列舉數種金屬，較佳為第4週期之金屬原子，其中，更佳為鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅，進而較佳為鈮、錳、鐵、鈷、鎳、銅，尤佳為鐵、鈷。

該金屬錯合物亦可進而具有中性分子、使金屬錯合物之

電性成為中性之抗衡離子。

作為上述中性分子，可列舉溶劑化而形成溶劑化鹽之分子等，較佳為水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇、第三丁醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、丙酮、氯仿、乙腈、苯甲腈、三乙胺、吡啶、二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、4,4'-聯吡啶、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷，更佳為水、甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、氯仿、乙腈、苯甲腈、三乙胺、吡啶、二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、4,4'-聯吡啶、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷。

於上述金屬錯合物為錯離子之情形時，形成該金屬錯合物與錯鹽之抗衡離子係使該金屬錯合物之電性成為中性之陽離子或陰離子。

於錯離子帶正電之情形時，作為抗衡離子，例如可列舉氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、硫化物離子、氧化物離子、氫氧化物離子、氫化物離子、亞硫酸離子、磷酸離子、氰化物離子、乙酸離子、碳酸離子、硫酸離子、硝酸離子、碳酸氫離子、三氟乙酸離子、硫氰化物離子、三氟甲烷磺酸離子、乙醯丙酮、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、四苯基硼酸離子，較佳為氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、氧化物離子、氫氧化物離子、氫化物離子、磷酸離子、氰化物離子、乙酸離子、碳

酸離子、硫酸離子、硝酸離子、乙醯丙酮、四苯基硼酸離子。再者，於存在複數個抗衡離子之情形時，該等可相同，亦可不同。又，中性分子與離子亦可共存。

於錯離子帶負電之情形時，作為抗衡離子，例如可列舉：鹼金屬離子、鹼土類金屬離子、四(正丁基)銨離子、四乙基銨離子等四烷基銨離子；四苯基鎘離子等四芳基鎘離子。

該等之中，較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銣離子、銫離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、鋇離子、四(正丁基)銨離子、四乙基銨離子、四苯基鎘離子，更佳為四(正丁基)銨離子、四乙基銨離子、四苯基鎘離子，進而較佳為四(正丁基)銨離子、四乙基銨離子。

(金屬錯合物之製造方法)

上述金屬錯合物例如可如下所述般藉由包括以有機化學方式合成成為配位子之化合物(以下，有時稱作「配位子化合物」)並將其與賦予金屬原子或金屬離子之反應劑(以下，稱作「金屬賦予劑」)混合的步驟之方法而製造。作為上述金屬賦予劑，例如可列舉上述金屬原子之乙酸鹽、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硫酸鹽、碳酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、過氯酸鹽、三氟乙酸鹽、三氟甲烷磺酸、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、四苯基硼酸鹽，較佳為乙酸鹽。作為乙酸鹽，例如可列舉乙酸鈷(II)、乙酸鐵(II)、乙酸錳(II)、乙酸錳(III)、乙酸鎳(II)、乙酸銅(II)、乙酸鋅(II)，較佳為乙酸鈷(II)。

上述金屬賦予劑亦可為水合物。作為水合物，例如可列舉：乙酸鈷(II)四水合物、乙酸錳(II)四水合物、乙酸錳(III)二水合物、乙酸銅(II)一水合物。

上述配位子化合物例如可如「Journal of Organic Chemistry, 69, 5419 (2004)」中所記載般藉由包括使具有醛基之苯酚化合物與具有胺基之化合物於醇等溶劑中反應的步驟之方法而製造。又，例如亦可如「Australian Journal of Chemistry, 23, 2225 (1970)」中所記載般藉由於反應時添加金屬鹽或酸之方法而製造目標配位子化合物。又，亦可如「Tetrahedron., 1999, 55, 8377.」中所記載般藉由包括進行向有機金屬反應劑之雜環之加成及氧化反應、進行鹵化反應、其次進行使用過渡金屬觸媒之交叉偶合反應的步驟之方法而製造目標配位子化合物。又，亦可藉由包括使用雜環之鹵化物階段性地進行交叉偶合反應之步驟的方法而製造目標配位子化合物。

將上述配位子化合物及金屬賦予劑混合之步驟係於適當之溶劑之存在下進行。

作為上述溶劑，例如可列舉水、乙酸、氨水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇、1-丁醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷、四氫呋喃、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、均四甲苯、十氫萘、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯、1,2-二氯苯、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、丙酮、乙腈、苯

甲腈、三乙胺、吡啶，較佳為可溶解上述配位子化合物及金屬賦予劑之溶劑。

上述溶劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

上述配位子化合物及金屬賦予劑之混合溫度通常為 -10°C 以上且 200°C 以下，較佳為 0°C 以上且 150°C 以下，更佳為 0°C 以上且 100°C 以下。混合時間通常為1分鐘以上且1週以下，較佳為5分鐘以上且24小時以下，更佳為1小時以上且12小時以下。再者，上述混合溫度及混合時間可考慮上述配位子化合物及金屬賦予劑之種類而加以調節。

生成之上述金屬錯合物藉由自公知之再結晶法、再沈澱法、層析法中選擇適當之方法而使用，可自上述溶劑中取出，此時亦可組合複數種上述方法。再者，根據上述溶劑之種類，有時生成之上述金屬錯合物會析出，於此情形時，只要利用過濾分離等將析出之上述金屬錯合物分離後進行洗滌、乾燥等即可。

於製備混合物時，以上金屬錯合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

(改質物之製造方法)

其次，對本實施形態之改質物之製造方法進行說明。本實施形態之改質物係藉由於製備上述含氮導電性碳與金屬錯合物之混合物後對該混合物進行改質處理而製造。

(混合物之製備方法)

作為將含氮導電性碳與金屬錯合物混合之方法，可為於分散於分散介質中之狀態下混合之濕式法，亦可為不使用

分散介質而將各成分混合且機械地混合之乾式法，亦可為藉由真空蒸鍍而使金屬錯合物承載於含氮導電性碳上之方法。就獲得更均質之混合物之方面而言，上述混合方法較佳為濕式法。

於為濕式法之情形時，可藉由將使含氮導電性碳及金屬錯合物分別個別地分散於適當之分散介質中所獲得之分散液混合而製備，亦可藉由於相同之分散介質中添加並混合含氮導電性碳及金屬錯合物而製備。

再者，於稱為混合物之表現中不包含分散介質。

作為上述分散介質，具體而言可例示：水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、丙酮、硝基甲烷、二氯甲烷、氯仿、二氯苯、乙腈、苯甲腈、三乙胺、吡啶、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷、戊烷、己烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、十氫萘。

其中，較佳為含氮導電性碳及金屬錯合物之兩者易分散之分散介質。具體而言，較佳為甲醇、乙醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二氯甲烷、氯仿、乙腈、三乙胺、吡啶、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷、己烷、辛烷、甲苯、二甲苯，尤佳為甲醇、

乙醇、正丙醇、異丙醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、氯仿、乙腈、苯甲腈、三乙胺、吡啶、甲苯。

於製備上述混合物時，金屬錯合物與含氮導電性碳之量係於將混合物設為100質量份時，金屬錯合物之量通常為1質量份以上，較佳為5質量份以上，更佳為10質量份以上。又，金屬錯合物之量之上限通常為70質量份，較佳為60質量份，更佳為50質量份。

於將混合物設為100質量份時，含氮導電性碳之量通常為30質量份以上，較佳為40質量份以上，更佳為50質量份以上。又，含氮導電性碳之量之上限通常為99質量份，較佳為95質量份，更佳為90質量份。

亦可於混合物中含有除金屬錯合物、含氮導電性碳以外之成分。

(改質處理方法)

其次對改質處理之方法進行說明。

於本實施形態中，所謂改質處理，係指藉由加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一方法對混合物進行處理。該等處理之中，較佳為加熱處理。加熱處理通常係藉由加熱而進行。

再者，較佳為於改質處理之前使上述混合物於15℃以上200℃以下且於加壓、常壓或減壓之任一條件下乾燥6小時以上。藉由進行此種事前乾燥而將利用濕式法進行混合之情形時所使用之分散介質等低分子量物質去除。事前乾燥時之壓力條件可根據設為去除對象之化合物之性質而選

擇。

改質處理只要進行至處理前後之質量減少率(即處理後所得之改質金屬錯合物之質量相對於處理前之混合物之質量的減少率)較佳為成為1%以上、更佳為成為2%以上、尤佳為成為5%以上為止即可。又，質量減少率之上限較佳為80%，更佳為70%，尤佳為60%。

又，若處理後之改質物之含碳率較高，則於使用所得之改質物作為電極觸媒之情形時，該電極觸媒之穩定性良好。因此，較佳為以該含碳率較佳為成為5質量%以上、更佳為成為10質量%以上、進而較佳為成為20質量%以上、尤佳為成為30質量%以上、尤其較佳為成為40質量%以上之方式進行上述改質處理。

此處，含碳率係定義為所得之改質物中所含之碳原子之質量相對於所得之改質物之質量的比例，為以質量%表示之值。含碳率可藉由元素分析而測定。

於改質處理為加熱處理之情形時，加熱溫度通常設為400℃以上，較佳為設為500℃以上，更佳為設為600℃以上，進而較佳為設為700℃以上，尤佳為設為800℃以上。加熱溫度之上限為1200℃，較佳為1150℃，更佳為1100℃，進而較佳為1050℃，尤佳為1000℃。

於加熱處理中，可根據進行改質處理之環境或加熱溫度而調整加熱時間。例如於在將混合物配置於進行改質處理之處理室內且使用以形成進行改質處理之環境的氣體密閉或通氣之狀態下，使室內溫度自室溫起緩緩地上升而進行

熱處理之情形時，亦可於室內溫度到達設為目標之上述處理條件之溫度(熱處理溫度)後立即冷卻。又，可藉由到達設為目標之熱處理溫度後將室內溫度維持於該溫度而對配置於處理室內之混合物持續加熱，若設為充分地進行改質之加熱時間，則更佳。

此處，到達設為目標之熱處理溫度後之保持時間較佳為30分鐘以上且100小時以下，更佳為1小時以上且40小時以下，進而較佳為1小時以上且10小時以下，尤佳為1小時以上且3小時以下。

於改質處理為加熱處理之情形時，加熱處理可於烘箱、爐(管狀爐等)、IH加熱板等裝置中進行。

又，加熱處理較佳為於氫氣、氮氣、氧氣、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、乙腈氣體之環境、或該等中之二種以上之混合氣體之環境下進行，更佳為於氫氣、氮氣、氮氣、氮氣、氧氣、氫氣、氫氣或該等中之二種以上之混合氣體之環境下進行，尤佳為於氫氣、氮氣、氮氣、氫氣或該等中之二種以上之混合氣體之環境下進行。

於改質處理為放射線照射處理之情形時，對混合物照射 α 射線、 β 射線、中子射線、電子束、 γ 射線、微波、X射線、電波、雷射等電磁波、粒子射線等放射線，較佳為照射微波、X射線、電子束、雷射，更佳為照射微波、雷射。

於改質處理為放電處理之情形時，可列舉對混合物進行電暈放電、輝光放電、電漿處理(包含低溫電漿處理)等之

情形，其中較佳為進行低溫電漿處理之情形。

放射線照射處理、放電處理通常可依據高分子膜之表面改質處理中所使用之機器、處理方法而進行，例如可使用文獻(日本接著學會編，「表面解析·改質之化學」，日刊工業報紙公司，2003年12月19日發行)等中所記載之方法。

放射線照射處理、放電處理通常係於10小時以內、較佳為3小時以內、更佳為1小時以內、尤佳為30分鐘以內進行。

以如上所述之方式，可製造本實施形態之改質物。

本實施形態之改質物係主要包含源自金屬錯合物之金屬原子、利用改質處理使金屬錯合物之配位子碳化而成之碳化物及含氮導電性碳者。

於改質物中，在金屬原子附近存在氮原子。可認為其原因在於：於混合物之狀態下含氮導電性碳中所含之氮原子或金屬錯合物之配位子中所含之氮原子與金屬錯合物中所含之金屬原子形成配位鍵，藉此於改質處理時在金屬原子附近配置有氮原子，且於此狀態下進行改質處理，故而於改質物中氮原子易存在於金屬原子附近。

因此，本實施形態之改質物係藉由具有於金屬原子附近存在氮原子之結構而獲得較高之氧還原活性。

[組合物]

本實施形態之改質物可直接單獨使用，亦可與其他成分併用而作為組合物使用。此處，作為與改質物併用之其他成分，例如可列舉碳、高分子化合物。再者，於本實施形

態之組合物中，各成分可分別單獨使用一種，亦可併用兩種以上。作為碳，例如可列舉上述導電性碳、含氮導電性碳。

於本實施形態之組合物中，其他成分之合計含量相對於本實施形態之改質物100質量份，較佳為10質量份以上且300質量份以下，更佳為30質量份以上且100質量份以下。

本實施形態之組合物中所使用之改質物、本實施形態之組合物均可進行加工而改變形狀。

本實施形態之改質物尤其是若作為於含有高分子化合物之組合物之態樣下形成燃料電池用電極觸媒之形成材料使用，則氧還原活性進而提高，故而較佳。該組合物中之本發明之改質物之量通常為25質量%以上且91質量%以下，較佳為33質量%以上且77質量%以下。上述高分子化合物或上述高分子化合物與上述其他成分之合計量通常為5質量%以上且75質量%以下。

作為組合物中所含之高分子化合物，例如可列舉Nafion(註冊商標)、聚偏二氟乙烯、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚(伸芳基醚)、聚醯亞胺、聚苯硫醚、聚苯、聚苯乙炔、聚萘、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚噻吩及於其均聚物中導入有磺酸基之高分子化合物，較佳為導入有磺酸基之上述高分子化合物。

作為本實施形態之改質物、組合物之用途，可列舉：燃料電池用之電極觸媒或膜劣化防止劑(例如固體高分子電

解質型燃料電池用離子傳導膜或水電解用離子傳導膜之劣化防止劑)、過氧化氫等過氧化物之分解觸媒、芳香族化合物之氧化偶合觸媒、排氣、排水淨化用觸媒(例如脫硫、脫硝觸媒)、染料敏化太陽電池之氧化還原觸媒層、二氧化碳還原觸媒、改質氫製造用觸媒、氧感測器、醫農藥或食品之抗氧化劑等。

於使用本實施形態之改質物、組合物作為芳香族化合物之氧化偶合觸媒之情形時，可用作與聚苯醚或聚碳酸酯等聚合物製造相關之觸媒。作為使用形態，可列舉將上述觸媒直接添加於反應溶液中之方法、或者使上述觸媒承載於沸石或二氧化矽等上之方法。

於使用本實施形態之觸媒作為脫硫、脫硝觸媒之情形時，作為使用形態，可列舉填充於通入有來自工場之排氣之塔中的方法、或填充於汽車之消音器中之方法。

本實施形態之組合物可用作燃料電池用觸媒組合物。又，藉由使用本實施形態之組合物作為燃料電池用觸媒組合物，例如可用於膜電極接合體之製作。

本發明之膜電極接合體係於電解質膜之兩側具備上述含有燃料電池用電極觸媒之觸媒層者，且於該觸媒層之至少一面含有該燃料電池用電極觸媒。

此處，本發明之膜電極接合體例如可藉由以下之製造方法而製作。首先，使上述組合物分散於水、甲醇、乙醇、異丙醇或該等之混合液中後，利用狹縫擠壓式塗佈或噴霧而塗佈於Nafion(註冊商標)等電解質膜上。藉由使所得之

組合物成型為適當之大小後，熱轉印至上述電解質膜上而進行壓接。如此，可製作膜電極接合體。膜電極接合體可組合隔板、墊片、集電板並利用端板等進行固定而用作燃料電池單元。

[燃料電池用電極觸媒、膜電極接合體、燃料電池]

其次，基於隨附之圖式對包含本發明之改質物之燃料電池的較佳之一實施態樣進行說明。

圖1係本發明之較佳之一實施態樣之燃料電池之單元的縱剖面圖。於圖1中，燃料電池10具備由電解質膜12(質子傳導膜)及夾持電解質膜12之一對觸媒層14a、14b所構成之膜電極接合體20。燃料電池10係於膜電極接合體20之兩側以夾持膜電極接合體20之方式依序具備氣體擴散層16a、16b及隔板18a、18b(較佳為隔板18a於觸媒層14a側形成有成為燃料氣體等之流路之槽(未圖示)，隔板18b於觸媒層14b側形成有成為燃料氣體等之流路之槽(未圖示))。再者，包括電解質膜12、觸媒層14a、14b及氣體擴散層16a、16b之結構體通常稱作膜電極氣體擴散層接合體(MEGA)。

觸媒層14a及14b係作為燃料電池中之電極層而發揮功能之層，該等之一者成為陽極電極層，另一者成為陰極電極層。於上述觸媒層14a及14b中含有電極觸媒(即本發明之改質物)與Nafion(註冊商標)所代表之具有質子傳導性之電解質。本發明之燃料電池用電極觸媒適合用作陰極電極層(陰極電極)。於此情形時，作為陽極電極層(陽極電極)中

所使用之觸媒，較佳為使用通常用作燃料電池用觸媒之Pt觸媒或Pt合金觸媒等。

作為上述電解質膜(質子傳導膜)，例如可使用Nafion NRE211、Nafion NRE212、Nafion112、Nafion1135、Nafion115、Nafion117(均為Dupont公司製造)、Flemion(旭硝子公司製造)、Aciplex(旭化成公司製造)(均為商品名、註冊商標)等氟系電解質膜。又，作為烴系電解質膜，可使用包括聚伸芳基醚磺酸、聚苯乙烯磺酸、間規聚苯乙烯磺酸、聚苯醚磺酸、改質聚苯醚磺酸、聚醚砜磺酸、聚醚醚酮磺酸、聚苯硫醚磺酸等之烴系電解質膜。

氣體擴散層16a及16b係具有促進原料氣體向觸媒層14a及14b擴散之功能之層。該氣體擴散層16a及16b較佳為由具有電子電導性之多孔質材料構成。作為上述多孔質材料，多孔質性碳不織布、碳紙由於可將原料氣體有效地輸送至觸媒層14a及14b中，故而較佳。

隔板18a及18b係由具有電子電導性之材料形成。作為上述具有電子電導性之材料，例如可列舉碳、樹脂模碳、鈦、不鏽鋼。

其次，對燃料電池10之較佳之製造方法進行說明。

首先，將含有電解質之溶液與電極觸媒混合而形成漿料。藉由利用噴霧或網版印刷法將漿料塗佈於碳不織布或碳紙上，使溶劑等蒸發，而分別獲得於氣體擴散層16a上形成有觸媒層14a之積層體、於氣體擴散層16b上形成有觸媒層14b之積層體。以各自之觸媒層對向之方式而配置所

得之一對積層體，並且於一對積層體間配置電解質膜12，對該等進行壓接，藉此獲得MEGA。以一對隔板18a及18b夾持該MEGA而將該等接合，藉此獲得燃料電池10。該燃料電池10可利用氣體密封等進行密封。

再者，氣體擴散層16a上之觸媒層14a之形成及氣體擴散層16b上之觸媒層14b之形成例如可藉由在聚醯亞胺、聚(四氟乙烯)等基材上塗佈上述漿料，使其乾燥並形成觸媒層後，利用熱壓機將其轉印至氣體擴散層上而進行。

又，燃料電池10係固體高分子型燃料電池之最小單位，限制單一之燃料電池10(單元)之輸出。因此，為了獲得必要之輸出，較佳為串聯連接複數個燃料電池10而用作燃料電池堆。

於燃料為氫之情形時，本發明之燃料電池可作為固體高分子型燃料電池而工作，又，於燃料為甲醇之情形時，本發明之燃料電池可作為直接甲醇型燃料電池而工作。

本發明之電極觸媒可用作燃料電池用電極觸媒、水電解用觸媒，較佳為用作燃料電池用電極觸媒。使用本發明之電極觸媒之燃料電池係例如作為汽車用電源，家庭用電源，行動電話、攜帶用電腦等移動機器用小型電源而有用。

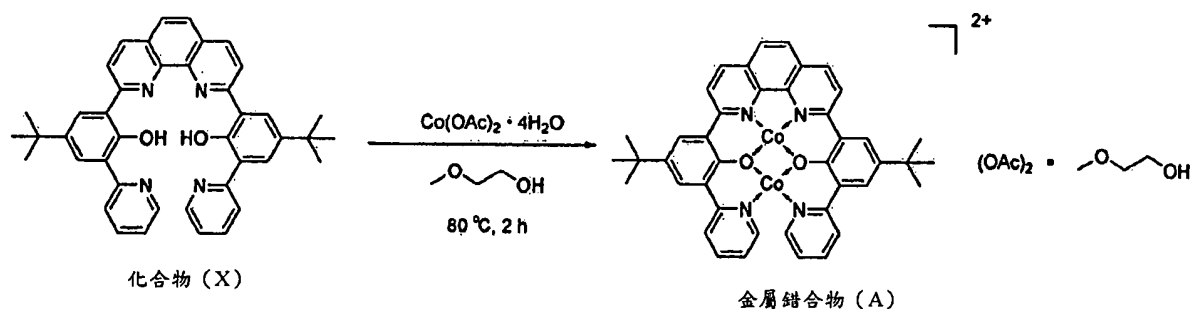
[實施例]

以下，基於實施例更詳細地說明本發明，本發明並不受實施例所限制。

·金屬錯合物(A)之合成

依據下述反應式而合成金屬錯合物(A)。

[化5]



用作金屬錯合物(A)之配位子之化合物即反應式左邊所示之化合物(X)係使用Tetrahedron., 1999, 55, 8377中所記載之方法而合成。

於氮環境下，將含有化合物(X)1.39 g與乙酸鈷四水合物(Aldrich公司製造)1.245 g之2-甲氧基乙醇(TCI公司製造)200 ml溶液添加於500 ml圓底燒瓶中，一面加熱至80℃一面攪拌2小時後，生成褐色固體。

濾取該褐色固體，以2-甲氧基乙醇20 ml洗滌後進行乾燥，藉此獲得金屬錯合物(A)(產量1.54 g，產率74%)。

藉由進行元素分析及ESI-MS(電噴質量分析，Agilent 1100LC/MSD質量分析計)測定而確認產物為目標金屬錯合物(A)。

元素分析值(質量%)：

$C_{49}H_{50}Co_2N_4O_8$ 的計算值：C，62.56；H，5.36；N，5.96；Co，12.53。

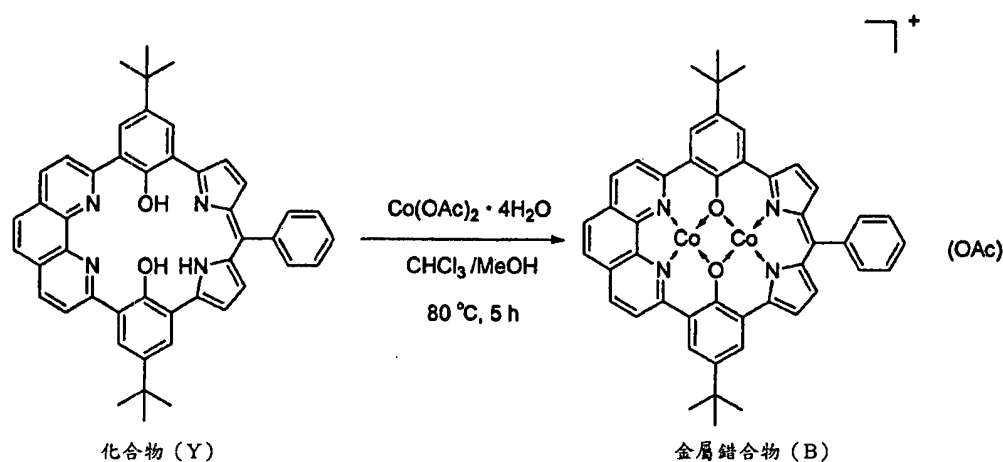
實測值：C，62.12；H，5.07；N，6.03；Co，12.74。

ESI-MS[M-CH₃COO]⁺：805.0

·金屬錯合物(B)之合成

依據下述反應式合成金屬錯合物(B)。

[化 6]



用作金屬錯合物(B)之配位子之化合物即反應式左邊所示之化合物(Y)係使用日本專利特開2009-173627號公報中所記載之方法而合成。

於氮環境下，將含有化合物(Y)0.045 g與乙酸鈷四水合物0.040 g之甲醇(和光純藥公司製造)3 ml與氯仿(和光純藥公司製造)3 ml之混合溶液添加於50 ml圓底燒瓶中，一面加熱至80℃一面攪拌5小時。藉由將所得之溶液濃縮並使其乾燥且固化而獲得藍色固體。

藉由以水洗滌該藍色固體而獲得金屬錯合物(B)。

藉由進行ESI-MS(電噴質量分析，Agilemt 1100LC/MSD質量分析計)測定而確認產物為目標金屬錯合物(B)。

ESI-MS[M⁺]: 866.0

<實施例 1>

·含氮導電性碳

於氮環境下，使科琴黑600JD(Lion公司製造)1.00 g、N-甲基甘胺酸(和光純藥公司製造)4.46 g及苯甲醛(Nacalai Tesque公司製造)1.06 g分散於100 ml之N,N'-二甲基甲醯胺(和光純藥公司製造)中。將分散液一面於130℃下加熱一面攪拌70小時。

其後，以N,N'-二甲基甲醯胺50 ml洗滌進行濾取而獲得之固體，於200 Pa之減壓下且於50℃下乾燥12小時，藉此獲得1.35 g含氮導電性碳(C)。

測定含氮導電性碳(C)之導電率，結果導電率為12 S/cm。再者，導電率之測定係使用三菱化學Analytech公司製造之粉體電阻測定系統(MCP-PD51及MCP-T610)。

元素分析值(質量%)：C，85.09；H，3.90；N，4.56。

<實施例2>

於氮環境下，於室溫下攪拌含有金屬錯合物(A)0.020 g之乙醇10 ml溶液，並於其中添加含氮導電性碳(C)。含氮導電性碳(C)係以含氮導電性碳(C)：金屬錯合物(A)=4：1之質量比混合。於室溫下攪拌所得之混合溶液後，於200 Pa之減壓下乾燥12小時，藉此製備混合物(F)。

其次，於氮環境下且在800℃下使用管狀爐將混合物(F)加熱1小時後，以0.1 M之鹽酸進行洗滌而獲得改質物(G)。將使用之管狀爐及加熱條件示於以下。又，將加熱(改質處理)前後之質量減少率與加熱、洗滌後之含碳率(元素分析值)、含氮率(元素分析值)一併示於表1中。

-測定裝置-

管狀爐：程式控制開閉式管狀爐EPKRO-14R，Isuzu製作所製造

-測定條件-

熱處理環境：氮氣流(200 ml/min)

升溫速度及降溫速度：200°C/h

<實施例3>

除於實施例2中使用金屬錯合物(B)代替金屬錯合物(A)以外，以與實施例2相同之方式製備混合物(以下，稱作「混合物(H)」)，進行加熱、洗滌，藉此獲得改質物(I)。將加熱(改質處理)前後之質量減少率、加熱、洗滌後之含碳率(元素分析值)、含氮率(元素分析值)一併示於表1中。

<比較例1>

於氮環境下，於室溫下攪拌含有金屬錯合物(A)0.020 g之乙醇溶液10 ml，於其中添加碳載體(商品名：科琴黑EC600JD，Lion製造)。碳載體係以碳載體：金屬錯合物(A)=4：1之質量比混合。於室溫下攪拌所得之混合溶液後，於200 Pa之減壓下乾燥12小時，藉此製備混合物(J)。

其次，以與實施例2同樣之方式使用管狀爐加熱混合物(J)而獲得改質物(K)。將加熱(改質處理)前後之質量減少率、加熱、洗滌後之含碳率(元素分析值)、含氮率(元素分析值)一併示於表1中。

[表 1]

	混合物	改質物	加熱溫度 (°C)	質量減少率 (%)	含碳率 (質量%)	含氮率 (質量%)
實施例2	(F)	(G)	800	47.69	87.62	1.57
實施例3	(H)	(I)		42.86	88.74	1.82
比較例1	(J)	(K)		16.67	93.70	0.72

<評價>

(電極之製作)

電極係使用圓盤部為玻璃石墨(直徑4.0 mm)、環狀部為鉑(環狀內徑5.0 mm，環狀外徑7.0 mm)之環狀圓盤電極。

於添加有各改質物2 mg之樣品瓶中分別添加水0.6 ml、乙醇0.4 ml、Nafion(註冊商標)溶液(Aldrich製造，5質量%之溶液)20 μ L後，利用超音波使其分散。

將所得之懸濁液4.4 μ L滴加至上述電極之圓盤部後，於室溫下乾燥12小時，藉此獲得使用各改質物所形成之測定用電極。

(藉由旋轉環狀圓盤電極之氧還原能力之評價)

藉由旋轉測定用電極而進行該時刻之氧還原反應之電流值之測定、評價。電流值之測定係於室溫下，分別於使氧飽和之狀態、使氮飽和之狀態下進行，自藉由使氧飽和之狀態下之測定所獲得的電流值中減去藉由使氮飽和之狀態下之測定所獲得之電流值，求出上述所得之值作為氧還原之電流值。再者，測定裝置及測定條件係如下所述。

-測定裝置-

BAS股份有限公司製造

RRDE-2旋轉環狀圓盤電極裝置

ALS模型 701C雙電氣化學分析儀

-測定條件-

單元溶液：0.05 mol/L之硫酸水溶液(氧飽和)

溶液溫度：25℃

參照電極：銀/氯化銀電極(飽和氯化鉀)

相對電極：鉑線

掃描速度：5 mV/s

電極旋轉速度：600 rpm

關於實施例2、3、比較例1之各改質物，將所得之結果示於表2中。再者，氧還原活性可將電流密度之值作為指標而進行評價。於表2中，相對於可逆氫電極而表示0.7 V下之電流密度。

[表2]

	改質物	電流密度 (mA/cm ²)@0.7 V
實施例2	(G)	0.551
實施例3	(I)	1.030
比較例1	(K)	0.381

根據測定之結果，與比較例之改質物相比，實施例之改質物顯示較高之電流密度。即，可知實施例之改質物與比較例之改質物相比氧還原能力更優異。藉此，可確認本發明之有用性。

[產業上之可利用性]

本發明提供一種氧還原活性優異且可較佳地用作燃料電池用電極觸媒之改質物、含有該改質物之燃料電池用觸媒組合物、使用該燃料電池用觸媒組合物而形成之燃料電池

用電極觸媒、使用該觸媒之膜電極接合體、燃料電池及用於上述改質物之製造之含氮導電性碳，該等於產業上極其有用。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之較佳之一實施態樣之燃料電池單元之縱剖面圖。

【主要元件符號說明】

10	燃料電池
12	電解質膜(質子傳導膜)
14a	觸媒層
14b	觸媒層
16a	氣體擴散層
16b	氣體擴散層
18a	隔板
18b	隔板
20	膜電極接合體(MEA)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100/21569

※ 申請日：100. 9. 1

※IPC 分類：H01B; H01M

H01M 4/88 (2006.01)
 4/84 (2006.01)
 4/86 (2006.01)
 4/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

改質物及含氮導電性碳

DENATURED MATERIAL AND NITROGEN-CONTAINING
ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON

二、中文發明摘要：

本發明提供一種由於伴隨電子轉移之氧化還原反應中之氧還原活性優異，故而可較佳地用作燃料電池之電極觸媒之形成材料的改質物。該改質物可藉由對使導電性碳之官能基或多重鍵與含氮化合物反應所形成之含氮導電性碳與金屬錯合物的混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。

三、英文發明摘要：

A denatured material which can suitably be used as a material for forming an electrode catalyst of a fuel cell, due to its superior oxygen reduction activity in a redox reaction accompanying electron transfer is provided. The denatured material can be obtained by conducting a denaturation treatment selected from any one of a heating treatment, a treatment of exposure to radiation or a discharge treatment on a mixture of a metal complex and a nitrogen-containing electrically conductive carbon formed by reacting a functional group or a multiple bond of an electrically conductive carbon with a nitrogen compound.

七、申請專利範圍：

1. 一種改質物，其係藉由對使導電性碳之官能基或多重鍵與含氮化合物反應所形成之含氮導電性碳、與金屬錯合物的混合物進行加熱處理、放射線照射處理及放電處理中之任一改質處理而獲得。
2. 如請求項1之改質物，其中上述含氮化合物具有胺基。
3. 如請求項1或2之改質物，其中上述含氮導電性碳含有1質量%以上之氮原子。
4. 如請求項1至3中任一項之改質物，其中上述含氮導電性碳係將醛、N-單取代- α -胺基酸及上述導電性碳混合並進行反應而形成。
5. 如請求項4之改質物，其中上述N-單取代- α -胺基酸為N-單取代甘胺酸。
6. 如請求項4或5之改質物，其中上述醛為芳香族醛。
7. 如請求項4至6中任一項之改質物，其係藉由如下方式獲得：將上述醛、上述N-單取代- α -胺基酸及上述導電性碳混合，於80°C以上且300°C以下加熱並進行反應而生成上述含氮導電性碳後，將該含氮導電性碳與上述金屬錯合物混合並進行上述改質處理。
8. 如請求項1至7中任一項之改質物，其中上述含氮導電性碳之導電率為 1×10^{-2} S/cm以上。
9. 如請求項1至8中任一項之改質物，其中上述改質處理為600°C以上且1200°C以下之加熱處理。
10. 如請求項1至9中任一項之改質物，其中上述金屬錯合物

含有吡咯骨架或吡啶骨架或者該等兩者。

11. 如請求項1至10中任一項之改質物，其中上述金屬錯合物含有選自鐵及鈷中之1種以上之金屬原子。
12. 一種燃料電池用觸媒組合物，其含有如請求項1至11中任一項之改質物。
13. 如請求項12之燃料電池用觸媒組合物，其含有上述改質物、與碳及高分子中之任一者或兩者。
14. 一種燃料電池用電極觸媒，其包括如請求項12或13之燃料電池用觸媒組合物。
15. 一種膜電極接合體，其係於電解質膜之兩側具備含有燃料電池用電極觸媒之觸媒層者，且該等觸媒層之至少一者含有如請求項14之燃料電池用電極觸媒。
16. 一種燃料電池，其具有如請求項15之膜電極接合體。
17. 一種含氮導電性碳，其係將醛、N-單取代- α -胺基酸及導電性碳混合並於80°C以上且300°C以下進行加熱而獲得。

八、圖式：

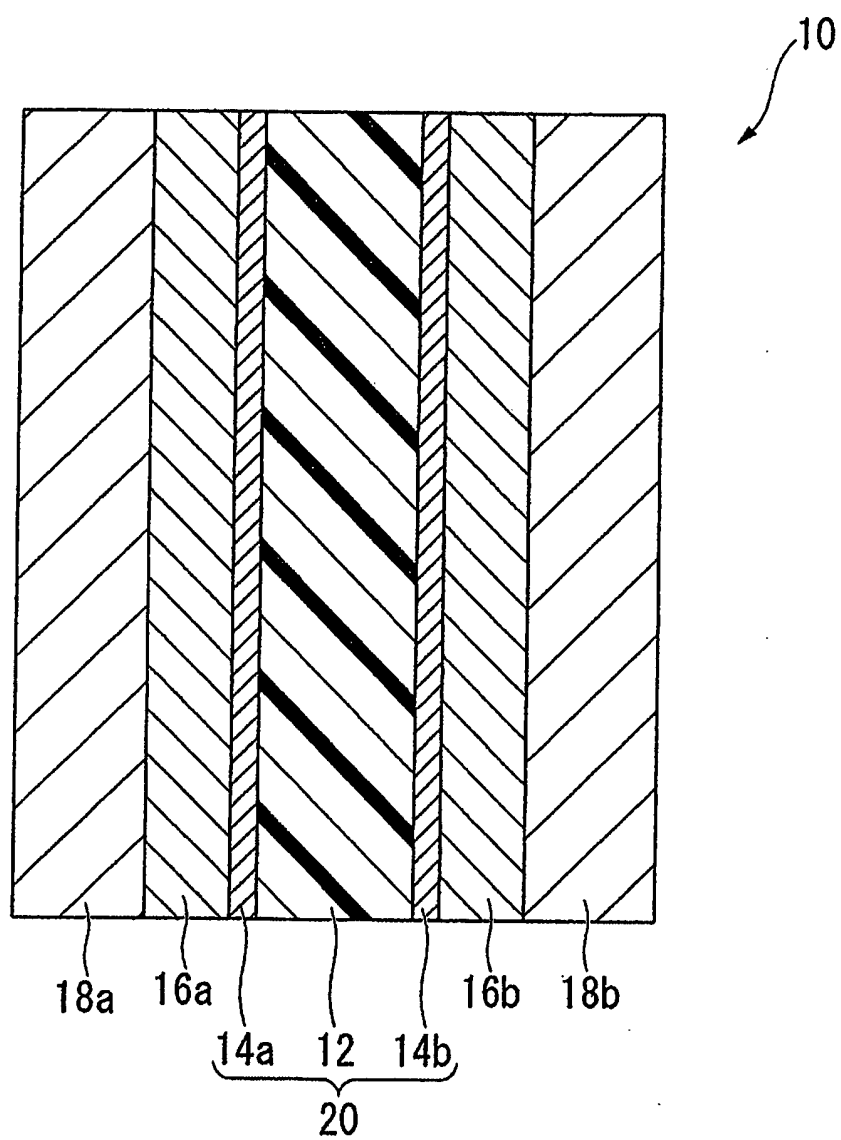


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	燃料電池
12	電解質膜(質子傳導膜)
14a	觸媒層
14b	觸媒層
16a	氣體擴散層
16b	氣體擴散層
18a	隔板
18b	隔板
20	膜電極接合體(MEA)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)