

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-48368  
(P2018-48368A)

(43) 公開日 平成30年3月29日(2018.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23C 16/26 (2006.01)</b>	C23C 16/26	4G146
<b>C01B 32/15 (2017.01)</b>	C01B 31/02	4G169
<b>C01B 32/18 (2017.01)</b>	B01J 21/18	4K030
<b>C01B 32/182 (2017.01)</b>	B01J 37/34	5H018
<b>B01J 21/18 (2006.01)</b>	HO1M 4/90	5H026

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-183910 (P2016-183910)	(71) 出願人 304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1
(22) 出願日 平成28年9月21日 (2016.9.21)	(74) 代理人 100107984 弁理士 廣田 雅紀
特許法第30条第2項適用申請有り (1) 平成28年6月9日に公開のPRIME2016オンラインプログラム URL: https://ecs.confex.com/ecs/230/webprogram/Session15558.html 1 (2) 平成28年6月9日に公開のPRIME2016講演要旨 URL: https://ecs.confex.com/ecs/230/webprogram/Paper89450.html 1 (3) 平成28年6月9日に公開のPRIME2016ミーティングプログラム URL: https://issuu.com/ecs1902/docs/2016-ecs-prime?e=15319453/37847425 1	(74) 代理人 100102255 弁理士 小澤 誠次
	(74) 代理人 100096482 弁理士 東海 裕作
	(74) 代理人 100188352 弁理士 松田 一弘
	(74) 代理人 100131093 弁理士 堀内 真
	(74) 代理人 100150902 弁理士 山内 正子

最終頁に続く

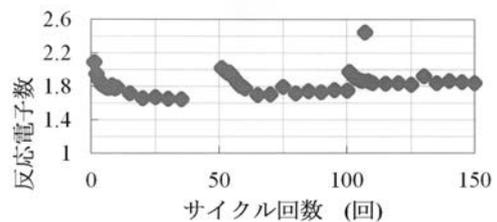
(54) 【発明の名称】 アモルファスカーボンの製造方法及びアモルファスカーボン

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、酸素還元反応の活性が高く、耐久性の高い触媒材料を提供することにある。

【解決手段】特定の構造を有するニトリル、アミド及びアミンである第1の化合物と、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む複素環式化合物である第2の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを前記反応容器内で反応させて、窒素を含有するアモルファスカーボンを反応容器内に設置した基板上に堆積させることを特徴とする窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

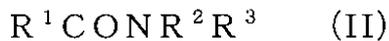
式 (I)、(II) 又は (III) で表される第 1 の化合物と、環内に窒素原子を 1 個又は 2 個以上含む複素環式化合物である第 2 の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを前記反応容器内で反応させて、窒素を含有するアモルファスカーボンを反応容器内に設置した基板上に堆積させることを特徴とする窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法。

## 【化 1】

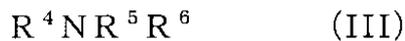


10

## 【化 2】



## 【化 3】



(式 (I) ~ (III) 中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、H 又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、それぞれの式中で同一でも異なってもよい。)

20

## 【請求項 2】

原料ガスをプラズマ化させることを特徴とする請求項 1 記載のアモルファスカーボンの製造方法。

## 【請求項 3】

第 2 の化合物が、六員環からなる単環式芳香族化合物又は 2 個若しくは 3 個の六員環の縮合環からなる二環式若しくは三環式芳香族化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のアモルファスカーボンの製造方法。

## 【請求項 4】

第 2 の化合物が、ピリジン、ピラジン及びトリアジンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアモルファスカーボンの製造方法。

30

## 【請求項 5】

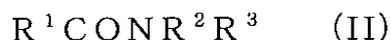
式 (I)、(II) 又は (III) で表される第 1 の化合物と、環内に窒素原子を 1 個又は 2 個以上含む複素環式化合物である第 2 の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを反応容器内でプラズマ化して反応させ、反応容器内に設置した基板上に堆積させて得られる窒素を含有するアモルファスカーボン。

## 【化 4】

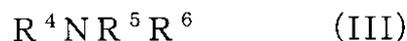


40

## 【化 5】



## 【化 6】



(式 (I) ~ (III) 中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、H 又は置換基

50

を有してもよいアルキル基を表し、それぞれの式中で同一でも異なってもよい。)

【請求項 6】

キノリジニウム構造を有し、対流ボルタンメトリー測定から算出される酸素還元反応に対する反応電子数が 1.5 以上であることを特徴とする窒素を含有するアモルファスカーボン。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の窒素を含有するアモルファスカーボンを含む触媒。

【請求項 8】

キノリジニウム構造を有するアモルファスカーボン酸素還元触媒。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 記載の触媒を備える電極。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法、該製造方法により得られるアモルファスカーボン、及び該アモルファスカーボンを含む触媒等に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、高活性かつ低コストな光・電気化学触媒材料の開発は、エネルギー問題や環境問題の進展に伴い急務となっている。例えば、酸素と水素を使用し生成物が水だけであるため、クリーンな発電装置として期待されている固体高分子燃料電池 (PFFC) では、一般的に白金が触媒として使われている。しかし、白金表面での酸素還元反応速度 ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ) は比較的低いため、多量の白金触媒が必要となる。燃料電池自動車为例にとると 1 台あたり 100g の白金が必要とされ、これは、コストが高く経済的な面及び資源的な面からみて現実的な値ではなく、固体高分子燃料電池の実用化に向けての大きな障害となっている。また、白金は有機物などによって被毒されてしまい、電極として利用した場合に反応性の低下が起こり長期作動信頼性にも問題がある。そこで、白金を使用しない触媒の開発が望まれている。

20

【0003】

そのため、炭素粒子に白金を担持した触媒が提案されているが、これは白金を使用することにかわりはなく大きなコスト低下は期待できない。また、炭素材料そのものを触媒として使用することも検討され、グラフェンのエッジにキノリジニウム構造を導入した材料が報告されている (非特許文献 1)。しかし、グラフェンやグラフェンが積層したグラファイトでは、エッジの数が少なく、酸素還元反応の反応点となるキノリジニウム構造を多く導入することができない。また、グラファイトは層間が酸化され剥離するため、長時間の使用に対する耐久性が低い等の問題がある。一方、ダイヤモンドライクカーボンに窒素を添加して導電性を付与することが提案されているが (非特許文献 2、特許文献 1)、得られるダイヤモンドライクカーボンの酸素還元反応性は低く、触媒として使用することは難しかった。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 189997 号公報

【0005】

【非特許文献 1】Haibo Wang et al. ACS Catal., 2, 781 - 794, (2012)

【非特許文献 2】Yoriko Tanaka et al., Electrochimica Acta, 56 (3), 1172 - 1181 (2011)

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の課題は、上記問題を解決し、酸素還元反応の活性が高く、耐久性の高い触媒材料を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者は、従来から炭素材料の研究を行ってきた。そして、アモルファスカーボンに窒素を添加すると導電性を付与できることを見いだした（特許文献1）。そこで、白金を使用しない酸素還元触媒の開発を行うにあたり、アモルファスカーボンに触媒活性を付与できないかと考え様々な検討を行った。その結果、 $sp^2$ 混成軌道結合からなる相（グラファイト構造相）と $sp^3$ 混成軌道結合からなる相（ダイヤモンド構造相）とからなるアモルファスカーボンの合成時に、 $sp^2$ 混成軌道結合からなるクラスター相（以下、 $sp^2$ Cクラスターともいう。）にキノリジニウム構造を導入できることを見いだした。そして、合成過程の条件を調整することにより、 $sp^2$ クラスターの大きさとキノリジニウム構造の導入割合を調整することができ、酸素還元反応の活性が高いアモルファスカーボンが得られることを見いだした。また、こうして得られたアモルファスカーボンは、酸素還元反応の活性が高く、耐久性に優れた触媒として使用できることを見いだした。

10

## 【0008】

すなわち、本発明は以下に示す事項により特定されるものである。

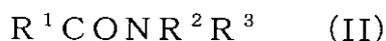
(1) 式(I)、(II)又は(III)で表される第1の化合物と、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む複素環式化合物である第2の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを前記反応容器内で反応させて、窒素を含有するアモルファスカーボンを反応容器内に設置した基板上に堆積させることを特徴とする窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法。

20

## 【化1】

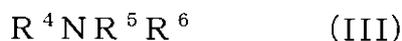


## 【化2】



30

## 【化3】



(式(I)~(III)中、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、H又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、それぞれの式中で同一でも異なってもよい。)

(2) 原料ガスをプラズマ化させることを特徴とする上記(1)記載のアモルファスカーボンの製造方法。

40

(3) 第2の化合物が、六員環からなる単環式芳香族化合物又は2個若しくは3個の六員環の縮合環からなる二環式若しくは三環式芳香族化合物であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載のアモルファスカーボンの製造方法。

(4) 第2の化合物が、ピリジン、ピラジン及びトリアジンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のアモルファスカーボンの製造方法。

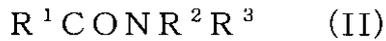
(5) 式(I)、(II)又は(III)で表される第1の化合物と、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む複素環式化合物である第2の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを反応容器内でプラズマ化して反応させ、反応容器内に設置した基板上に堆積させて得られる窒素を含有するアモルファスカーボン。

50

【化 4】



【化 5】



【化 6】



10

(式(I)~(III)中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、H又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、それぞれの式中で同一でも異なってもよい。)

(6)キノリジニウム構造を有し、対流ボルタンメトリー測定から算出される酸素還元反応に対する反応電子数が1.5以上であることを特徴とする窒素を含有するアモルファスカーボン。

(7)上記(5)又は(6)記載の窒素を含有するアモルファスカーボンを含む触媒。

(8)キノリジニウム構造を有するアモルファスカーボン酸素還元触媒。

(9)上記(7)又は(8)記載の触媒を備える電極。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明のアモルファスカーボンの製造方法は、アモルファスカーボンにキノリジニウム構造を効果的に導入することができ、酸素還元反応の活性が高いアモルファスカーボンを製造することができる。また、本発明のアモルファスカーボンは、酸素還元反応の活性が高く、耐久性が高い。そのため酸素還元反応の活性が高く、耐久性に優れた触媒として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明のアモルファスカーボンに導入されたキノリジニウム構造部位への酸素吸着を示す模式図である。

30

【図2】実施例8で得られたアモルファスカーボンのXPS測定結果を示す図である。

【図3】実施例8で得られたアモルファスカーボンのXPS測定結果を示す図である。

【図4】実施例8で得られたアモルファスカーボンのラマンスペクトルを示す図である。

【図5】実施例7で得られたアモルファスカーボンについて、対流ボルタンメトリー測定を1セットを50回サイクルとして3セット行った結果を示す図である。

【図6】実施例8及び比較例1でそれぞれ得られたアモルファスカーボン、並びにグラッシーカーボン及びプラチナを用いた対流ボルタンメトリー測定の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

40

本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法は、式(I)、(II)又は(III)で表される第1の化合物と、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む複素環式化合物である第2の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを反応容器内で反応させて、窒素を含有するアモルファスカーボンを反応容器内に設置した基板の上に堆積させることを特徴とする。

【0012】

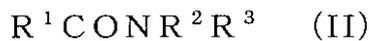
【化 7】



50

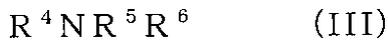
【 0 0 1 3 】

【 化 8 】



【 0 0 1 4 】

【 化 9 】



10

【 0 0 1 5 】

式 ( I ) ~ ( III ) 中、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、 $H$  又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、それぞれの式中で同一でも異なってもよい。前記アルキル基は、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基を挙げることができる。炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $t$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基等を挙げることができる。前記置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等を挙げることができる。本発明では、第 1 の化合物は、アモルファスカーボンを合成しやす

くするだけでなく、アモルファスカーボン中に 3 つの  $sp^3$  混成炭素と結合する窒素を導入し、前記窒素上に余る電子によるホッピング伝導を利用してアモルファスカーボンに導電性を付与する働きをする。触媒として固体高分子燃料電池等の電極に使用する場合、導電性が高い方が電極としての性能が向上すると考えられる。そのため、第 1 の化合物としては、窒素原子を含み  $sp^3$  混成炭素からなる化合物が好ましく、ニトリル、アミド及びアミンにおいて、有機基をアルキル基とした式 ( I ) ~ ( III ) で表される化合物を使用している。また、炭素数が小さい方が窒素を導入しやすい傾向があるため、式 ( I ) で表される化合物における  $R$ 、式 ( II ) で表される化合物における  $R^1 \sim R^3$  の少なくとも一つ、及び式 ( III ) で表される化合物における  $R^4 \sim R^6$  の少なくとも一つは、メチル基、エチル基、又はプロピル基であることが好ましい。

20

30

【 0 0 1 6 】

第 1 の化合物である式 ( I ) ~ ( III ) で表される化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、式 ( I ) で表される化合物としては、シアン化水素、アセトニトリル、エタンシアニド、プロパンシアニド等を挙げることができ、式 ( II ) で表される化合物としては、ホルムアミド、アセトアミド等を挙げることができ、式 ( III ) で表される化合物としては、メチルアミン、エチルアミン等を挙げることができる。なかでも、アセトニトリル、メチルアミンが好ましい。

【 0 0 1 7 】

第 2 の化合物としては、環内に窒素原子を 1 個又は 2 個以上含む複素環式化合物であれば、特に限定されるものではなく、窒素原子を 1 個含んでもよく、2 個以上含んでもよい。また、単環式化合物及び多環式化合物のいずれでもよく、多環式化合物は縮合環式化合物であってもよい。また、置換基を有してもよい。本発明では、第 2 の化合物は、アモルファスカーボン中の  $sp^2$  C クラスタにキノリジニウム構造を形成する働きをする。 $sp^2$  C クラスタを形成し、キノリジニウム構造を形成しやすくする観点から、不飽和結合を有する複素環式芳香族化合物が好ましく、六員環を有する化合物が好ましい。六員環中で炭素と窒素が  $sp^2$  結合で結合しつつ、分子サイズが小さいものの方が窒素原子を  $sp^2$  C クラスタ中に導入しやすいとの観点から、六員環からなる化合物又は 2 個若しくは 3 個の六員環の縮合環からなる化合物が好ましい。一個の六員環からなる、環内に窒素原子を 1 個又は 2 個以上含む単環式の複素環式芳香族化合物としては、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、テトラジン等を挙げる

40

50

ことができる。また、二個の六員環の縮合環からなる、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む二環式の複素環式芳香族化合物としては、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン等を挙げることができ、三個の六員環の縮合環からなる、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む三環式の複素環式芳香族化合物としては、フェナントロリン、アクリジン等を挙げることができる。なかでも、ピリジン、ピラジン及びトリアジンが好ましい。

#### 【0018】

本発明の製造方法では、式(I)、(II)又は(III)で表される第1の化合物と、環内に窒素原子を1個又は2個以上含む複素環式化合物である第2の化合物とを含む原料ガスを反応容器内に導入し、前記原料ガスを反応容器内で反応させて、窒素を含有するアモルファスカーボン

を反応容器内に設置した基板上に堆積させる。この方法は、CVD法といわれる方法であり、反応容器内への原料ガスの導入量、反応容器内の温度、圧力、基板の温度等は適宜選択できるが、プラズマを利用したプラズマCVD法が好ましい。本発明において原料ガスを反応容器内に導入するとは、第1の化合物と第2の化合物の両方を含む原料ガスを調製して反応容器内に導入すること、及び第1の化合物を含む原料ガスと、第2の化合物を含む原料ガスを別々に反応容器内に導入することにより、両者を含む原料ガスを反応容器内に導入することの両方を意味する。また、式(I)、(II)又は(III)で表される第1の化合物は、これらを単独で原料として用いてもよく、2種以上を原料として用いてもよい。第2の化合物も、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。第1の化合物と第2の化合物との混合比率は、特に限定されるものではないが、[第1の化合物]：[第2の化合物]が8：2～2：8が好ましく、6：4～3：7がより好ましい。また、プラズマCVD法の場合、添加ガスとして、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや水素などを原料ガスと共に反応容器内へ導入することが好ましい。電極に印加する電力(プラズマ出力)を低くするとアモルファス構造を維持できるが、キノリジニウム構造の導入割合を高くし難く、プラズマ出力を高くするとsp<sup>2</sup>Cクラスターを細分化できるが、高くしすぎるとsp<sup>2</sup>混成結合炭素化が進行し剥離しやすくなる。また、反応容器内の温度を高くするほど、sp<sup>2</sup>混成結合炭素比率が上昇しsp<sup>2</sup>Cクラスターが拡大してグラファイト化が進む。プラズマ出力及び反応容器内の温度は、これらを考慮して適宜選択することができる。アモルファス構造を維持したままsp<sup>2</sup>Cクラスターを細分化し、キノリジニウム構造の導入比率を高める観点から、プラズマ出力は、150～500Wが好ましく、成膜中の基板温度は、200～300℃が好ましい。

#### 【0019】

本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、本発明の製造方法により製造することができる。本発明の製造方法により得られる窒素を含有するアモルファスカーボンは、キノリジニウム構造を有し、優れた酸素還元反応活性を示す。これは、本発明の製造方法によると、窒素を含有させたアモルファスカーボンを合成する際に、サイズの小さなsp<sup>2</sup>Cクラスターを多数形成することができ、sp<sup>2</sup>Cクラスターのエッジ部に形成されるキノリジニウム構造の割合を多くできるためと考えられる。このため、本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、酸素4電子還元の活性サイト数が増加するので、優れた酸素還元反応活性を示す。図1に、本発明のアモルファスカーボンにおけるキノリジニウム構造と酸素の吸着に関する模式図を示す。本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、対流ポルタンメトリー測定の結果から算出される酸素還元反応に対する反応電子数が1.5以上が好ましく、1.8以上が更に好ましく、2.0以上がより好ましい。本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンにおけるsp<sup>2</sup>Cクラスターサイズは、キノリジニウム構造の割合を多くする観点及びアモルファス構造を維持する観点から、2～5nmが好ましく、3～4nmがより好ましい。また、本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンにおける三つのsp<sup>2</sup>混成結合炭素と結合した窒素(C-N(=C)-C；第4級窒素)の割合は、キノリジニウム構造の割合を多くする観点から0.4～4.0原子%が好ましく、0.6～3.0原子%がより好ましい。本発明のアモルファスカーボンにおけるsp<sup>2</sup>混成結合炭素(sp<sup>2</sup>C)とsp<sup>3</sup>混成結合炭素(sp<sup>3</sup>C)の比率(sp<sup>2</sup>

C : s p<sup>3</sup> C ) は 60 : 40 ~ 80 : 20 が好ましく、70 : 30 ~ 80 : 20 がより好ましい。前記反応電子数、s p<sup>2</sup> C クラスターサイズ、三つの s p<sup>2</sup> 混成結合炭素と結合した窒素の割合、及び s p<sup>2</sup> C と s p<sup>3</sup> C の比率は、実施例に記載した方法で測定及び算出することができる。また、本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、グラファイトのように剥離することなく耐久性に優れる。そのため、本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、酸素還元反応の活性が高く、長期間安定して使用できる触媒として用いることができる。本発明の触媒は、本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンを含み、該アモルファスカーボンのみからなってもよく、触媒活性に影響のない範囲で他の成分を含んでもよい。本発明の触媒は、固体高分子燃料電池等の電極に使用することができ、本発明の触媒を備えた電極は、酸素還元反応の活性が高く、長期間安定して使用できる。

10

#### 【実施例】

#### 【0020】

実施例で得られたアモルファスカーボンは、以下の測定方法で評価した。

#### ( X P S 測定 )

実施例で得られたアモルファスカーボンの元素組成を X P S 測定装置 ( Thermo Scientific, Model. K-Alpha<sup>TM</sup>+ X-ray Photoelectron Spectrometer System ) を使用して X P S 法により調べた。X 線源は単色化された A l K 線 ( 1468.6 e V ) とし、測定角は 90 ° とした。結合エネルギー分解能は、0.5 e V であった。0 ~ 1100 e V の範囲を、10 e V / m i n ( 0.1 e V / s t e p ) の掃引速度で測定した。測定した結果、285 e V、398 e V 及び 531 e V の位置に、それぞれ C 1 s、N 1 s 及び O 1 s のピークが確認された。各ピーク強度から元素組成比を算出した。また、測定範囲を 391 ~ 408 e V の範囲とし、掃引速度を 1 e V / m i n とし、測定されたデータのピーク分離を行い、s p<sup>3</sup> 混成結合炭素と結合した窒素 ( N - C ; ピロール型窒素 )、s p 混成結合炭素と結合した窒素 ( N - C )、二つの s p<sup>2</sup> 混成結合炭素と結合した窒素 ( C - N - C ; ピリジン型窒素 ) 及び三つの s p<sup>2</sup> 混成結合炭素と結合した窒素 ( C - N ( = C ) - C ; 第 4 級窒素 ) の各ピークに分離し、アモルファスカーボンに含まれる窒素における第 4 級窒素の割合を算出した。各ピークのピーク位置は、それぞれ 398.3 e V、398.9 e V、399.9 e V、401.8 e V であり、実施例で得られたアモルファスカーボンの全てで 401.8 e V にキノリジニウム構造由来の成分が観測された。アモルファスカーボン中の窒素元素比 ( 原子 % ) に第 4 級窒素の割合を乗じてアモルファスカーボン中の第 4 級窒素元素比 ( 原子 % ) を算出した。

20

30

#### 【0021】

#### ( ラマンスペクトル測定 )

励起源として A r<sup>+</sup> レーザー ( 波長 514.5 n m ) を用いるラマン顕微鏡システム ( Jasco Cop. RPM-500 ) を使用して、実施例で得られたアモルファスカーボンのラマンスペクトルを得た。観察されたラマンスペクトルは、アモルファスカーボンで典型的に観察される G ピーク及び D ピークから構成されていた。これは、得られたアモルファスカーボンにおける s p<sup>2</sup> 混成結合炭素は、クラスターを形成していることを示す。s p<sup>2</sup> / s p<sup>3</sup> 混成結合炭素の元素比率は、次式 ( a ) により求め、s p<sup>2</sup> 混成結合炭素のクラスター ( 以下、s p<sup>2</sup> C クラスターともいう。 ) の直径は、次式 ( b ) により求めた。

40

式 ( a ) :  $s p^3 \text{ content} = 0.24 - 48.9 ( \nu_G - 0.1580 )$

ここで、 $\nu_G$  は、ラマン散乱測定において観測された G ピークのピーク位置を周波数に換算したものである。アモルファスカーボンでは、アモルファスカーボンを構成する s p<sup>2</sup> / s p<sup>3</sup> 炭素比とラマン散乱測定における G ピーク位置に相関性があり、式 ( a ) は様々な s p<sup>2</sup> / s p<sup>3</sup> 炭素比をもつアモルファスカーボンのラマン散乱測定における G ピーク位置のプロットから求められた経験的な等式として、当該技術分野で通常用いられている。ラマン測定で得られたスペクトルを、G ピークと D ピークにピーク分離し分離した G ピークのピーク位置を式 ( a ) に代入して s p<sup>3</sup> 分量を算出した。

式 ( b ) :  $L a = C ( I_D / I_G )^{-1}$

50

ここで、スケーリング係数  $C$  は、 $4.4$  である。アモルファスカーボン中の  $sp^2$  炭素凝集部分 ( $sp^2$  クラスター) の結晶化度が高いほど、 $G$  ピーク強度  $I_G$  は高くなり、これに反して  $sp^2$  カーボン部位の欠陥に比例する  $D$  ピークのピーク強度  $I_D$  は低くなる。したがって結晶化度は  $I_D / I_G$  に反比例する。式 (b) は、様々な  $sp^2$  クラスターサイズをもつアモルファスカーボンのラマン散乱測定より算出した  $I_D / I_G$  のプロットから求められた経験的な等式として、当該技術分野で通常用いられている。ラマン測定で得られたスペクトルを、 $G$  ピークと  $D$  ピークにピーク分離し、 $G$  ピークと  $D$  ピークのピーク強度を式 (b) に代入して  $sp^2$  クラスターサイズを算出した。

#### 【0022】

(対流ボルタンメトリー測定)

不導体被覆金属棒の先端に、中心に直径  $1\text{ cm}$  の円形の穴のあいたポリプロピレンキャップにより実施例で得られたアモルファスカーボンを装着し、金属棒の導体部分とアモルファスカーボンの導通をとって回転電極を作製した。アモルファスカーボンは直径  $1\text{ cm}$  の円形の穴部分で溶液と接し、アモルファスカーボン層の厚みは  $1\text{ }\mu\text{m}$  であった。作製した電極を回転ディスク電極測定ユニット (Hokuto, Dynamic electrode system; HR-201 and 202, Potentio/Galvanostat; HSV-100) に装着して、酸素で過飽和された  $0.1\text{ M KOH}$  溶液中に室温で浸漬し、対極に白金線を用いて、回転速度  $500\text{ rpm}$  で回転させながら、掃引レート  $5\text{ mV s}^{-1}$  で電極電位  $0.5\text{ V vs. Ag|AgCl}$  から  $3.0\text{ V vs. Ag|AgCl}$  まで掃引しボルタモグラムを得た。同じ実験を  $10$  回繰り返し、 $-1.7\text{ V vs. Ag|AgCl}$  における電流値の  $10$  回の平均値を試料の  $i_L$  として式 (c) に代入し、酸素の還元に対する電子数  $n$  を算出した。

$$\text{式 (c): } i_L = 0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1} \cdot 5 C^*$$

ここで、 $i_L$  は観測される電流値、 $A$  は電極面積、 $D$  は電解液中の酸素分子の拡散係数、 $\nu$  は電解液の粘度、 $C^*$  は電解液中の酸素飽和濃度、 $\omega$  は回転電極の回転周波数、 $F$  はファラデー定数 ( $9.6485 \times 10^4\text{ C/mol}$ ) であり、式 (c) はこれらの関係を表す式として当該技術分野で通常用いられる式である。電極面積  $A$  は  $0.785\text{ cm}^2$ 、電解液中の酸素分子の拡散係数  $D$  は  $1.9 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ 、電解液の粘度  $\nu$  は  $0.01\text{ cm}^2/\text{s}$ 、電解液中の酸素飽和濃度  $C^*$  は  $1.2 \times 10^{-6}\text{ mol/cm}^2$  であった。

#### 【0023】

[実施例 1]

窒素を含有するアモルファスカーボンを、カソードカップリング型高周波プラズマ励起化学蒸着 (RF-PECVD) 装置 ( $13.56\text{ MHz}$ , SAMCO Co., Ltd. Model BP-1) により調製した。アセトニトリルとピリジンをモル比で  $8:2$  に混合した混合物を原料として用い、アルゴンガスを添加ガスとして用いて、温度  $50$ 、原料ガスの流量  $1\text{ sccm}$ 、アルゴンガスの流量  $20\text{ sccm}$  で反応容器内に導入した。高周波出力を  $175\text{ W}$  として、原料ガスをプラズマ化し反応させて、基板の上にアモルファスカーボンを堆積させた。反応容器内の圧力は  $20\text{ Pa}$  であり、反応中の基板温度は  $250$  であった。堆積時間は  $40$  分とした。堆積された薄膜の厚みは  $2.70\text{ }\mu\text{m}$  であった。

#### 【0024】

[実施例 2 ~ 4]

原料として用いるアセトニトリルとピリジンの混合比を、それぞれモル比で  $6:4$ 、 $4:6$  及び  $2:8$  とした以外は実施例 1 と同じ条件でアモルファスカーボンを堆積させて、実施例 2 ~ 4 の窒素ドーパアモルファスカーボンを調製した。実施例 1 ~ 4 で得られたアモルファスカーボンの  $sp^2$  混成結合炭素 ( $sp^2\text{ C}$ ) 及び  $sp^3$  混成結合炭素 ( $sp^3\text{ C}$ ) の元素比率 (%)、 $sp^2$  クラスターサイズ (nm)、第 4 級窒素 ( $sp^2\text{ CNC}$ ) の元素比率 (%) 及び反応電子数を表 1 に示す。

#### 【0025】

10

20

30

40

【表 1】

	アセトニトリル：ピリジン	sp <sup>2</sup> C (%)	sp <sup>3</sup> C (%)	sp <sup>2</sup> C クラスタースイズ (nm)	sp <sup>2</sup> CNCC (%)	反応電子数
実施例 1	8 : 2	72	28	3.56	1.26	1.54
実施例 2	6 : 4	73	27	4.34	1.7	1.65
実施例 3	4 : 6	72	28	3.23	1.36	2.09
実施例 4	2 : 8	72	28	3.5	2.59	1.54

10

【0026】

[実施例 5 ~ 8]

アセトニトリルとピリジンの混合比をモル比で 4 : 6 とし、高周波出力をそれぞれ 150 W、200 W、250 W 及び 300 W とした以外は実施例 1 と同じ条件でアモルファスカーボンを堆積させて、実施例 5 ~ 8 の窒素ドーパアモルファスカーボンを調製した。実施例 5 ~ 8 で得られたアモルファスカーボンの sp<sup>2</sup>C (%)、sp<sup>3</sup>C (%)、sp<sup>2</sup>C クラスタースイズ (nm)、sp<sup>2</sup> CNCC (%) 及び反応電子数を表 2 に示す。表 3 に、実施例 5 ~ 8 で得られたアモルファスカーボンにおける C、N、O の元素組成比 (原子%) 及び前記 N 中の第 4 級 N (sp<sup>2</sup> CNCC) の元素組成比 (アモルファスカーボンにおける原子%) を示し、表 4 に、対流ボルタンメトリー試験の結果を示す。また、0 ~ 1100 eV の範囲を、10 eV/min (0.1 eV/step) の掃引速度で XPS 測定した結果、391 ~ 408 eV の範囲を、1 eV/min の掃引速度で XPS 測定した結果とピーク分離した結果、及びラマンスペクトルを実施例 8 で得られたアモルファスカーボンについて、図 2 ~ 図 4 にそれぞれ示す。

20

【0027】

【表 2】

	高周波出力 (W)	sp <sup>2</sup> C (%)	sp <sup>3</sup> C (%)	sp <sup>2</sup> C クラスタースイズ (nm)	sp <sup>2</sup> CNCC (%)	反応電子数
実施例 5	150	72	28	3.55	1.97	1.54
実施例 6	200	72	28	3.52	0.95	1.59
実施例 7	250	74	26	3.15	2.90	2.30
実施例 8	300	75	25	3.22	2.60	2.82

30

【0028】

40

【表 3】

	元素組成比 (原子%)			
	C	N	O	第4級N
実施例 5	85.9546	7.17807	6.86734	1.97
実施例 6	82.9181	5.70917	11.3727	0.95
実施例 7	65.8870	6.77731	27.3357	2.90
実施例 8	85.5152	8.38116	6.10364	2.60

10

【0029】

【表 4】

	電流密度 (-1.7V vs. Ag   AgCl) (mA/cm <sup>2</sup> )	反応電子数	オンセットポテンシャル (-0.05mA cm <sup>-2</sup> ) (V vs. Ag   AgCl)
実施例 5	-0.950	1.54	-0.525
実施例 6	-0.931	1.59	-0.505
実施例 7	-1.503	2.30	-0.425
実施例 8	-1.603	2.82	-0.489

20

【0030】

[実施例 9、10]

アセトニトリルとピラジンを原料として用い、アセトニトリルとピラジンの混合比をモル比で 8 : 2 とし、高周波出力を 175 W とした以外は実施例 1 と同じ条件でアモルファスカーボン を堆積させて、実施例 9 の窒素ドーパアモルファスカーボンを調製した。また、アセトニトリルとトリアジンを原料として用い、アセトニトリルとトリアジンの混合比をモル比で 8 : 2 とし、高周波出力を 150 W とした以外は実施例 1 と同じ条件でアモルファスカーボンを堆積させて、実施例 10 の窒素ドーパアモルファスカーボンを調製した。実施例 9 及び 10 で得られたアモルファスカーボンの  $sp^2C$  (%)、 $sp^3C$  (%)、 $sp^2C$  クラスタサイズ (nm)、 $sp^2CNCC$  (%) 及び反応電子数を表 5 に示す。

30

【0031】

【表 5】

	$sp^2C$ (%)	$sp^3C$ (%)	$sp^2C$ クラスタ サイズ (nm)	$sp^2$ CNCC (%)	反応 電子数
実施例 9	79	21	4.61	0.72	2.05
実施例 10	72	28	3.56	0.45	1.80

40

【0032】

実施例 1 ~ 10 で得られたアモルファスカーボンは、いずれも反応電子数が 1.5 以上

50

であり少なくとも2電子還元反応活性を示し、さらに実施例3、7、8及び9で得られたアモルファスカーボンは、反応電子数が2.0以上であり4電子還元反応活性を示した。また、実施例7で得られたアモルファスカーボンについて、対流ボルタンメトリー測定を1セットを50回サイクルとして、3セット行った。その結果を図5に示す。対流ボルタンメトリー測定を150サイクル行っても酸素還元反応の活性が失われず、電気化学反応に対する安定性を有していた。

【0033】

[比較例1]

原料をアセトニトリルとした以外は、実施例1と同じ条件でアモルファスカーボンを堆積させて、比較例1の窒素ドーパアモルファスカーボンを調製した。比較例1で得られたアモルファスカーボンについても、実施例と同様にXPS測定、ラマンスペクトル測定及び対流ボルタンメトリー測定を行い、 $sp^2C$ (%)、 $sp^3C$ (%)、 $sp^2C$ クラスターサイズ(nm)、 $sp^2CNCC$ (%)及び反応電子数を求めた。その結果を表6に示す。比較例1で得られたアモルファスカーボンでは、 $sp^2CNCC$ 結合はみられるものの、極めて少ない反応電子数しか観察されなかった。これは、窒素が $sp^2C$ クラスターのエッジ部ではなく、内部の炭素と置換しているため酸素還元反応の反応点となるキノリジニウム構造が形成できなかつたためとみられる。

10

【0034】

【表6】

	$sp^2C$ (%)	$sp^3C$ (%)	$sp^2C$ クラスター サイズ(nm)	$sp^2$ CNCC (%)	反応 電子数
比較例1	74	26	4.17	0.84	0.57

20

【0035】

図6に、実施例8で得られたアモルファスカーボン、比較例1で得られたアモルファスカーボン、グラッシーカーボン及びプラチナを用いて対流ボルタンメトリー測定を行った結果を示す。実施例8で得られた本発明のアモルファスカーボンは、プラチナとほぼ同様の酸素還元反応活性を有していた。

30

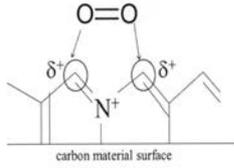
【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンの製造方法は、窒素を含有し、酸素還元反応の活性が高く、耐久性の高いアモルファスカーボンを製造することができる。そのため、酸素還元触媒等の触媒として好適に用いることのできるアモルファスカーボンを製造できる。本発明の窒素を含有するアモルファスカーボンは、酸素還元反応の活性が高く、耐久性が高く長期安定性に優れるため、触媒、特に酸素還元反応活性が求められる用途の触媒として好適に用いることができる。特に、固体高分子燃料電池等の燃料電池の電極用の触媒として好適に用いることができる。

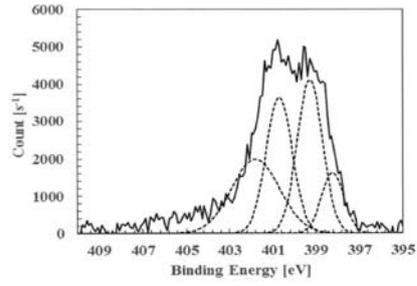
40

【 図 1 】

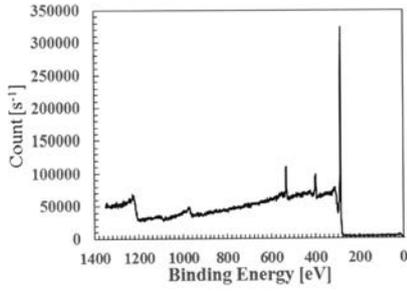


a-C 表面へ導入したキノリジニウム基への酸素吸着のイメージ図

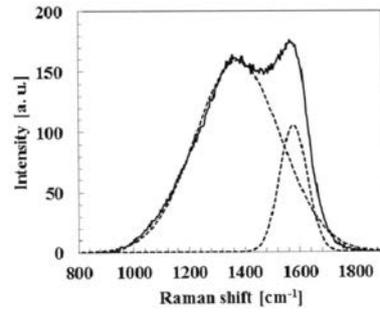
【 図 3 】



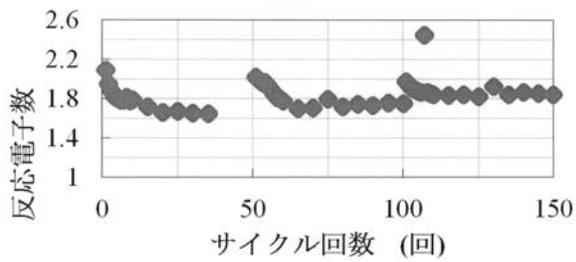
【 図 2 】



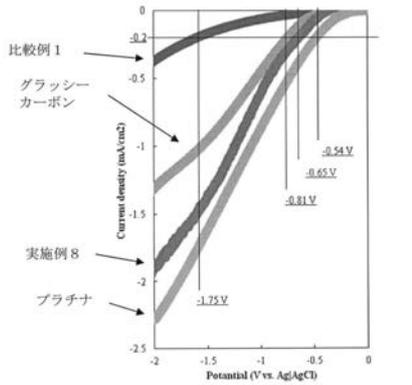
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



各種触媒電極における酸素還元反応に対する  
ハイドロダイナミックボルタモグラム

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J 37/34 (2006.01)</b>		H 0 1 M	8/10	5 H 1 2 6
<b>H 0 1 M 4/90 (2006.01)</b>				
<b>H 0 1 M 8/10 (2016.01)</b>				

(74)代理人 100141391  
弁理士 園元 修一

(74)代理人 100198074  
弁理士 山村 昭裕

(74)代理人 100145920  
弁理士 森川 聡

(74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行

(72)発明者 本多 謙介  
山口県山口市吉田 1 6 7 7 - 1 国立大学法人山口大学理学部内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB07 AC02B AC15B AC16B AC17B AC30A AC30B AD02  
AD23 AD35 BA11 BC08 BC09 BC16 BC23 BC27 BC32B  
4G169 AA02 AA08 AA09 AA12 BA08A BA08B BA21C BD06A BD06B BE14C  
BE16C BE18C BE19C BE38C CC32 DA05 EA08 EB15Y EC27 FA01  
FB03 FB58 FC02  
4K030 AA09 AA16 AA17 BA27 BB05 FA03  
5H018 AA06 AS03 EE05  
5H026 AA06  
5H126 BB06