



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년03월02일  
 (11) 등록번호 10-1834109  
 (24) 등록일자 2018년02월23일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>CO1B 31/00</i> (2006.01) <i>CO9D 11/00</i> (2014.01)<br/> <i>HO1M 4/90</i> (2006.01) <i>HO1M 8/1018</i> (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>CO1B 32/00</i> (2017.08)<br/> <i>CO9D 11/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7023698<br/>             (22) 출원일자(국제) 2015년03월11일<br/>             심사청구일자 2016년08월29일<br/>             (85) 번역문제출일자 2016년08월29일<br/>             (65) 공개번호 10-2016-0114679<br/>             (43) 공개일자 2016년10월05일<br/>             (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/057105<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2015/137377<br/>             국제공개일자 2015년09월17일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2014-047414 2014년03월11일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>             KR1020080044313 A*<br/>             WO2012161335 A1*<br/>             *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>             아사히 가세이 가부시카가이샤<br/>             일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치</p> <p>(72) 발명자<br/>             이치하라 다케오<br/>             일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105<br/>             히나고 히데노리<br/>             일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105<br/>             다나카 사야<br/>             일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105</p> <p>(74) 대리인<br/>             김진희, 김태홍</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

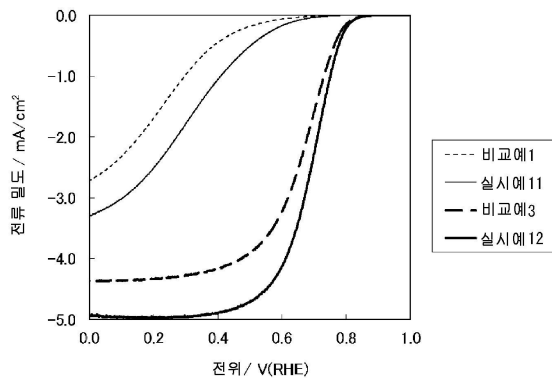
심사관 : 최영희

**(54) 발명의 명칭 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조방법, 및 슬러리, 잉크, 및 연료 전지용 전극**

**(57) 요약**

질소 원자와, 탄소 원자와, 금속 원소 X를 포함하고, 상기 질소 원자와 상기 탄소 원자의 원자비(N/C)가 0.005~0.3이고, 상기 금속 원소 X의 함유량이 0.1~20 질량%이고, 평균 입자경이 1~300 nm인, 질소 함유 탄소 재료.

**대표도**



도 1 전기 화학 측정의 결과

(52) CPC특허분류

**H01M 4/9091** (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

질소 원자와, 탄소 원자와, 금속 원소 X를 포함하고,

상기 금속 원소 X는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 질소 원자와 상기 탄소 원자의 원자비(N/C)가 0.005~0.3이고,

상기 금속 원소 X의 함유량이 0.1~20 질량%이고,

평균 입자경이 1~100 nm인, 질소 함유 탄소 재료.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 금속 원소 X가 철 및 코발트 중 하나 이상을 포함하는, 질소 함유 탄소 재료.

**청구항 3**

탄소 원료와, 질소 원료와, 금속 원소 X 원료를 포함하는 전구체를 조제하는 공정(a)와,

상기 공정(a)에서 얻어진 상기 전구체를 열처리하여 질소 함유 탄소 재료를 얻는 공정(b)를 갖고,

상기 금속 원소 X 원료는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 공정(a) 전에, 상기 탄소 원료, 상기 질소 원료, 및 상기 금속 원소 X 원료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-1),

상기 공정(a) 후, 상기 공정(b) 전에, 상기 전구체를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-2), 및

상기 공정(b) 후에, 상기 질소 함유 탄소 재료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-3) 중 하나 이상을 더 갖고,

상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및 상기 공정(c-3) 중 하나 이상에 있어서, 비드밀을 이용하여 분쇄하는,

제1항에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및 상기 공정(c-3) 중 하나 이상에 있어서, 10~300 μm의 비드 직경을 갖는 비드를 사용하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 7**

제3항 또는 제6항에 있어서, 상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및 상기 공정(c-3) 중 하나 이상에 있어서, 하기 식 (1)을 만족하는 조건으로 비드밀을 운전하고, 상기 평균 입자경을 1~100 nm의 범위로 조정하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

$$2,200 \leq dDv \leq 17,000 \quad (1)$$

(d: 비드의 진비중[ $g/cm^3$ ], D: 비드 직경[ $\mu m$ ], v: 원주 속도[m/s])

**청구항 8**

제3항 또는 제6항에 있어서, 상기 공정(b)가

상기 전구체를 불활성 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-1)과,

상기 전구체를 암모니아 함유 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-2)를 갖는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 공정(b)가

상기 전구체를 불활성 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-1)과,

상기 전구체를 암모니아 함유 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-2)를 갖는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 10**

제3항 또는 제6항에 있어서, 상기 공정(a)에 있어서 얻어지는 상기 전구체가 아줄름산 및 디아미노말레오니트릴 중 하나 이상을 포함하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 공정(a)에 있어서 얻어지는 상기 전구체가 아줄름산 및 디아미노말레오니트릴 중 하나 이상을 포함하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 상기 공정(a)에 있어서 얻어지는 상기 전구체가 아줄름산 및 디아미노말레오니트릴 중 하나 이상을 포함하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 상기 공정(a)에 있어서 얻어지는 상기 전구체가 아줄름산 및 디아미노말레오니트릴 중 하나 이상을 포함하는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는 슬러리.

**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는 잉크.

**청구항 16**

제1항 또는 제2항에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 연료 전지용 전극.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조방법, 및 슬러리, 잉크, 및 연료 전지용 전극에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고체 고분자형 연료 전지는, 발전 효율이 높고, 출력 밀도가 높고, 급속한 기동 정지가 가능하고, 소형 경량화가 가능하다는 이점을 가져, 휴대용 전원, 이동용 전원, 소형 정지용 발전기 등으로의 적용이 기대되고 있다.

[0003] 고체 고분자형 연료 전지에서는, 그 정극에서 발생하는 산소 환원 반응을 촉진하기 위해, 일반적으로 백금 또는 백금 합금이 촉매로서 이용되지만, 백금의 자원량이 매우 적고, 또한 고가이기 때문에 실용화에 대한 큰 장벽이 되고 있다. 그래서, 백금 등의 귀금속을 필요로 하지 않는 연료 전지용 전극 촉매로서 질소 및/또는 전이 금속을 함유함으로써 산소 환원 활성을 발현한 탄소 촉매가 주목을 모으고 있다.

[0004] 산소 환원 활성을 향상시키는 시도로서, 예컨대, 특허문헌 1에서는 평균 입경 10~20 nm의 셀형 구조의 탄소화체가 비응집 상태로 집합하여 형성된 탄소 촉매를 합성하고 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 입자 형상을 제어한 고분자를 탄소화함으로써 평균 입자경 317~451 nm의 탄소 촉매를 합성하고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2007-207662호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 W02012/161335호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 탄소 촉매의 산소 환원 활성은 여전히 불충분하다. 또, 특허문헌 1에 있어서의 「셀형 구조의 평균 입경」이란, 투과형 전자 현미경으로 관찰되는 1차 입자 내에 존재하는 셀형 구조의 사이즈이고, 본 명세서에 있어서의 「평균 입자경」은 1차 입자의 평균 입자경이기 때문에 양자는 상이하다. 「1차 입자」란, 주사형 전자 현미경 관찰에 있어서 단독 입자로서 확인할 수 있는 최소 단위의 입자를 의미한다.

[0007] 그래서, 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 산소 환원 활성이 높은 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조방법, 및 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 슬러리, 잉크, 및 연료 전지용 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 소정의 금속 원소 X 원소를 포함하는 질소 함유 탄소 재료를 평균 입자경 300 nm 이하로 함으로써, 연료 전지용 전극 등의 용도에 있어서, 산소 환원 활성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0010] [1]

[0011] 질소 원자와, 탄소 원자와, 금속 원소 X를 포함하고,

[0012] 상기 금속 원소 X는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

[0013] 상기 질소 원자와 상기 탄소 원자의 원자비(N/C)가 0.005~0.3이고,

[0014] 상기 금속 원소 X의 함유량이 0.1~20 질량%이고,

[0015] 평균 입자경이 1~300 nm인, 질소 함유 탄소 재료.

[0016] [2]

[0017] 상기 금속 원소 X가 철 및/또는 코발트를 포함하는, [1]에 기재된 질소 함유 탄소 재료.

[0018] [3]

[0019] 탄소 원료와, 질소 원료와, 금속 원소 X 원료를 포함하는 전구체를 조제하는 공정(a)와,

[0020] 상기 공정(a)에서 얻어진 상기 전구체를 열처리하여 질소 함유 탄소 재료를 얻는 공정(b)를 갖고,

- [0021] 상기 금속 원소 X 원료는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는
- [0022] [1] 또는 [2]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0023] [4]
- [0024] 상기 공정(a) 전에, 상기 탄소 원료, 상기 질소 원료, 및 상기 금속 원소 X 원료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-1),
- [0025] 상기 공정(a) 후, 상기 공정(b) 전에, 상기 전구체를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-2), 및/또는,
- [0026] 상기 공정(b) 후에, 상기 질소 함유 탄소 재료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-3)을 더 갖는, [3]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0027] [5]
- [0028] 상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및/또는, 상기 공정(c-3)에 있어서, 비드밀을 이용하여 분쇄하는, [4]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0029] [6]
- [0030] 상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및/또는, 상기 공정(c-3)에 있어서, 10~300  $\mu\text{m}$ 의 비드 직경을 갖는 비드를 사용하는, [5]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0031] [7]
- [0032] 상기 공정(c-1), 공정(c-2), 및/또는, 상기 공정(c-3)에 있어서, 하기 식(1)을 만족하는 조건으로 비드밀을 운전하고, 상기 평균 입자경을 1~300 nm의 범위로 조정하는, [4]~[6] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0033]  $2,200 \leq dDv \leq 17,000$  (1)
- [0034] (d: 비드의 진비중[g/cm<sup>3</sup>], D: 비드 직경[ $\mu\text{m}$ ], v: 원주 속도[m/s])
- [0035] [8]
- [0036] 상기 공정(b)가,
- [0037] 상기 전구체를 불활성 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-1)과,
- [0038] 상기 전구체를 암모니아 함유 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-2)를 갖는, [3]~[7] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0039] [9]
- [0040] 상기 공정(a)에 있어서 얻어지는 상기 전구체가, 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함하는, [3]~[8] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0041] [10]
- [0042] [1] 또는 [2]에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 슬러리.
- [0043] [11]
- [0044] [1] 또는 [2]에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 잉크.
- [0045] [12]
- [0046] [1] 또는 [2]에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 연료 전지용 전극.
- [0047] [13]
- [0048] 질소 원자와 탄소 원자의 원자비(N/C)가 0.005~0.3이고,
- [0049] 평균 입자경이 1~100 nm인, 질소 함유 탄소 재료.

- [0050] [14]
- [0051] 전이 금속을 더 포함하는, [13]에 기재된 질소 함유 탄소 재료.
- [0052] [15]
- [0053] 상기 전이 금속이 철 및/또는 코발트를 포함하는, [14]에 기재된 질소 함유 탄소 재료.
- [0054] [16]
- [0055] 상기 전이 금속의 함유량이 0.1~20 질량%인, [14] 또는 [15]에 기재된 질소 함유 탄소 재료.
- [0056] [17]
- [0057] 탄소 원료와, 질소 원료를 포함하는 전구체를 열처리하여, [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 얻는 열처리 공정을 갖는, 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0058] [18]
- [0059] 상기 전구체가 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함하는, [17]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법.
- [0060] [19]
- [0061] 상기 열처리 공정이, 상기 전구체를 불활성 가스 분위기하에서 열처리하는 제1 공정과, 상기 전구체를 암모니아 함유 가스 분위기하에서 열처리하는 제2 공정을 갖는, [17] 또는 [18]에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0062] [20]
- [0063] 상기 질소 함유 탄소 재료를 분쇄하는 입자경 조정 공정을 더 갖는, [17]~[19] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법.
- [0064] [21]
- [0065] [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 슬러리.
- [0066] [22]
- [0067] [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 잉크.
- [0068] [23]
- [0069] [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 연료 전지용 전극.

**발명의 효과**

- [0070] 본 발명에 의하면, 산소 환원 활성이 높은 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조방법, 및 질소 함유 탄소 재료를 포함하는, 슬러리, 잉크, 및 연료 전지용 전극을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0071] 도 1은, 실시예 11 및 12, 및 비교예 1 및 3의 전기 화학 측정 결과를 나타내는 그래프이다.  
 도 2는, 실시예 1의 주사형 전자 현미경 사진이다.  
 도 3은, 실시예 11의 주사형 전자 현미경 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0072] 이하, 필요에 따라 도면을 참조하면서, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 간단히 「본 실시형태」라고 함)에 관해서 상세히 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 그 요지를 벗어나지 않는 범위에서 여러가지 변형이 가능하다.
- [0073] [질소 함유 탄소 재료]

- [0074] 본 실시형태의 질소 함유 탄소 재료는,
- [0075] 질소 원자와, 탄소 원자와, 금속 원소 X를 포함하고,
- [0076] 상기 금속 원소 X는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,
- [0077] 상기 질소 원자와 상기 탄소 원자의 원자비(N/C)가 0.005~0.3이고,
- [0078] 상기 금속 원소 X의 함유량이 0.1~20 질량%이고,
- [0079] 평균 입자경이 1~300 nm이다.
- [0080] 종래의 질소 함유 탄소 재료는, 서브미크론의 입자 합성의 곤란성이라는 관점에서, 비교적 입자경이 크다. 이에 대하여, 본 발명은, 입자경을 작게 하고, 질소 원자와 탄소 원자의 원자비(N/C) 및 금속 원소 X의 함유량을 소정의 범위로 함으로써, 산소 환원 활성을 향상시키는 것이다.
- [0081] [원자비(N/C)]
- [0082] 질소 함유 탄소 재료 중의 질소 원자와 탄소 원자의 원자비(N/C)는, 0.005~0.3이고, 바람직하게는 0.01~0.2이고, 보다 바람직하게는 0.02~0.15이다. 원자비(N/C)가 상기 범위 내인 것에 의해, 산소 환원 활성이 보다 높아진다. 원자비(N/C)는, 후술하는 질소 함유 탄소 재료의 제조방법에 있어서, 탄소 원료와 질소 원료의 비율을 조정함으로써 제어할 수 있다. 또한, 원자비(N/C)는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0083] [금속 원소 X 원자의 함유량]
- [0084] 질소 함유 탄소 재료는, 금속 원소 X를 포함한다. 질소 및 금속 원소 X를 포함함으로써 높은 산소 환원 활성이 발휘된다. 금속 원소 X의 함유량은, 질소 함유 탄소 재료의 총량에 대하여, 0.1~20 질량%이고, 바람직하게는 0.5~15 질량%이고, 보다 바람직하게는 1~10 질량%이다. 금속 원소 X의 함유량이 상기 범위 내인 것에 의해, 산소 환원 활성이 보다 높아지는 경향이 있다.
- [0085] 금속 원소 X는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, 및/또는 Cr이 바람직하고, Fe, Co, 및/또는 Cu가 보다 바람직하고, Fe, 및/또는 Co가 더욱 바람직하다. 이러한 금속 원소 X를 이용함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0086] [평균 입자경]
- [0087] 본 실시형태의 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경은, 1 nm~300 nm이다. 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경의 하한치는, 바람직하게는 5 nm 이상이고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상, 더욱 바람직하게는 20 nm 이상이다. 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경의 상한치는, 바람직하게는 290 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 280 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하, 더욱더 바람직하게는 80 nm 이하, 특히 바람직하게는 60 nm 이하이다. 질소 함유 탄소 재료를 전극으로서 이용하는 경우, 전극으로서의 성능을 효율적으로 발휘하기 위해서는, 그 평균 입자경을 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, 화상 해석법에 의해 각 입자의 투영 면적을 측정하고, 그 면적으로부터 계산된 원 상당 직경을 면적 평균한 것을 평균 입자경으로 한다. 평균 입자경이 300 nm 이하인 것에 의해, 전극의 비활성이 보다 향상된다. 또한, 평균 입자경이 1 nm 이상인 것에 의해, 질소 함유 탄소 재료 입자끼리의 과도한 응집이 억제되고, 물질 수송의 저해가 억제된다. 여기서, 「물질 수송의 저해」란, 예컨대, 고체 고분자형 연료 전지의 정극 촉매로서 이용하는 경우, 산소 분자가 활성점에 공급되기 어려워지는 것 등을 들 수 있다. 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경은, 후술하는 입자경 조정 공정에 의해 조정할 수 있다. 또한, 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 또, 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경이란 1차 입자의 평균 입자경을 말한다. 1차 입자란, 주사형 전자 현미경 관찰에 있어서 단독 입자로서 확인할 수 있는 최소 단위의 입자를 의미하며, 2차 입자란, 이 1차 입자가 응집하여 모인 응집 입자를 의미한다.
- [0088] [질소 함유 탄소 재료의 제조방법]
- [0089] 본 실시형태에 관련된 질소 함유 탄소 재료의 제조방법은,
- [0090] 탄소 원료와, 질소 원료와, 금속 원소 X 원료를 포함하는 전구체를 조제하는 공정(a)와,



- [0091] 상기 공정(a)에서 얻어진 상기 전구체를 열처리하여 질소 함유 탄소 재료를 얻는 공정(b)를 갖고,
- [0092] 상기 금속 원소 X 원료는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다.
- [0093] [전구체 조제 공정(a)]
- [0094] 전구체 조제 공정(a)는, 탄소 원료와, 질소 원료와, 금속 원소 X 원료를 복합화하여 전구체를 조제하는 공정이다.
- [0095] (전구체)
- [0096] 전구체는, 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료를 복합화한 것이다. 전구체는, 필요에 따라 다른 성분도 포함할 수 있다. 다른 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 붕소 및/또는 인을 함유하는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0097] 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료는, 각각 탄소 원자, 질소 원자, 금속 원소 X를 함유하고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 1종류의 화합물을 이들 복수의 원자의 원료로 해도 좋고, 이들 원자의 원료로서 복수의 화합물을 이용해도 좋다. 예컨대, 탄소 원자, 질소 원자 및 금속 원소 X를 함유하는 금속 프탈로시아닌만을 전구체로 해도 좋고, 탄소 원자를 함유하는 카본 블랙과 탄소 원자와 질소 원자를 함유하는 폴리아닐린과 금속 원소 X 원소를 함유하는 염화철(III)을 복합화한 것을 전구체로 해도 좋다.
- [0098] 여기서, 「복합화한 것」이란, 탄소 원료, 질소 원료 및 금속 원소 X 원료가 물리적으로 혼합되어 있는 상태여도 좋고, 탄소 원료, 질소 원료 및 금속 원소 X 원료가 화학 결합을 형성하고 있는 상태여도 좋지만, 각각이 균일하게 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [0099] (탄소 원료)
- [0100] 탄소 원료로는, 탄화 수율이 높은 유기 화합물 및 탄소 재료 자체를 들 수 있다. 여기서, 「탄화 수율이 높은」이란, 질소 가스 유통하에서, 1000℃, 1시간 열처리를 실시하여 얻어지는 탄소 재료의 수율이 1 질량% 이상인 것을 말한다. 탄화 수율이 높은 유기 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 페놀 수지, 폴리푸르푸릴알콜, 푸란, 푸란 수지, 페놀포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 폴리염화비닐리덴, 폴리티오펜, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄, 폴리에스테르, 폴리락트산, 폴리에테르, 폴리에테르에테르케톤, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 리그닌, 피치, 폴리카르바졸, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 폴리메타크릴산에스테르 및 폴리메타크릴산을 들 수 있다. 탄소 재료 자체로는, 예컨대, 흑연, 활성탄, 아모르퍼스 카본, 카본 블랙, 석탄, 목탄, 코크스, 카본 나노튜브, 풀러린 및 그래핀을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.
- [0101] (질소 원료)
- [0102] 질소 원료로는, 질소 원자를 갖는 저분자의 유기 화합물, 질소 원자를 갖는 고분자의 유기 화합물을 이용할 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물이어도 좋다. 질소 원자를 갖는 저분자의 유기 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 질소 원자를 갖는 수 평균 분자량 1000 미만의 유기 화합물을 들 수 있다. 이러한 유기 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 디아미노말레오니트릴, 프탈로시아닌, 포르피린, 페난트롤린, 멜라민, 아크릴로니트릴, 피롤, 피리딘, 비닐피리딘, 아닐린, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 벤조이미다졸, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 퀴놀살린, 피라졸, 모르폴린, 히드라진, 히드라지드, 우레아, 살렌, 트리아진 및 시아누르산을 들 수 있다.
- [0103] 질소 원자를 갖는 고분자의 유기 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 질소 원자를 갖는 수 평균 분자량 1000 이상의 유기 화합물을 들 수 있다. 이러한 유기 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 아줄름산, 디아미노말레오니트릴 중합체, 멜라민 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴-폴리메타크릴산 공중합체, 폴리피롤, 폴리비닐피롤, 폴리비닐피리딘, 폴리아닐린, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드, 키틴, 키토산, 폴리아미노산, 견, 모, 핵산, DNA, RNA, 폴리우레탄, 폴리아미드아민, 폴리카르보디이미드, 폴리비스말레이미드 및 폴리아미노비스말레이미드를 들 수 있다. 이러한 질소 원료를 이용함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 원자비(N/C)를 적절한 범위 내로 유지할 수 있다.
- [0104] 이 중에서도, 질소 원료 및 탄소 원료로서, 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함하는 것이 바람직하

고, 디아미노말레오니트릴이 보다 바람직하다. 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 용매에 대한 용해성이 보다 높은 디아미노말레오니트릴을 포함함으로써, 금속 원소 X와 질소 원료 및 탄소 원료의 착체 형성이 적합하게 진행되고, 나아가서는, 금속 원소 X가 보다 균등하게 분산된 질소 함유 탄소 재료가 얻어지기 때문에, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0105] 전구체 조제 공정(a)에 있어서 얻어지는 전구체는, 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함하는 것이 바람직하고, 디아미노말레오니트릴이 보다 바람직하다. 아줄름산 및/또는 디아미노말레오니트릴을 포함함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 용매에 대한 용해성이 보다 높은 디아미노말레오니트릴을 포함함으로써, 전구체 중에 있어서의, 금속 원소 X와 질소 원료 및 탄소 원료의 착체 형성이 적합하게 진행되고, 나아가서는, 금속 원소 X가 보다 균등하게 분산된 질소 함유 탄소 재료가 얻어지기 때문에, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0106] (금속 원소 X 원료)

[0107] 금속 원소 X 원료로는, 금속 원소 X 염, 금속 원소 X 착체를 이용할 수 있고, 이들의 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다. 금속 원소 X로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr이 바람직하고, Fe, Co, Cu가 보다 바람직하고, Fe, Co가 더욱 바람직하다. 금속 원소 X 염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 금속 원소 X의 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산화물, 황산화물, 인산화물, 아세트산화물, 시안화물을 들 수 있다. 금속 원소 X 착체로는, 예컨대, 금속 원소 X의 아세틸아세톤 착체, 시클로펜타디에닐 착체, 프탈로시아닌 착체, 포르피린 착체, 페난트롤린 착체를 들 수 있다. 이러한 금속 원소 X를 이용함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0108] 구체적인 철염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 염화철(II), 염화철(II) 4수화물, 염화철(III), 염화철(III) 6수화물, 브롬화철(II), 브롬화철(II) 6수화물, 브롬화철(III), 브롬화철(III) 6수화물, 헥사시아노철(II)산암모늄 3수화물, 헥사시아노철(II)산칼륨 3수화물, 헥사시아노철(III)산암모늄, 헥사시아노철(III)칼륨, 헥사시아노철(II)산나트륨 10수화물, 헥사시아노철(III)산나트륨 1수화물, 질산철(II) 6수화물, 질산철(III) 9수화물, 티오시아나철(III), 탄산철(II), 탄산철(II) 1수화물, 헥사클로로철(III)산메틸암모늄, 테트라클로로철(II)산테트라메틸암모늄, 펜타시아노니트로실철(III)산칼륨 2수화물, 헥사시아노철(II)산칼륨철(III) 수화물, 펜타시아노니트로실철(III)산나트륨 2수화물, 암민펜타시아노철(II)산나트륨 3수화물, 아쿠아펜타시아노철(II)산나트륨 7수화물, 티오시아나철(II) 3수화물, 아세트산철, 옥살산철(III) 5수화물, 옥살산철(II) 2수화물, 시트르산철(III) 3수화물, 요오드화철(II), 요오드화철(II) 4수화물, 황산철(III), 황산철(III) 9수화물, 테트라클로로철(II)산암모늄, 과염소산철(II) 6수화물, 과염소산철(III) 6수화물, 아쿠아펜타플루오로철(III)산칼륨, 황산칼륨철(III) 12수화물, 비스(술포트)철(II)이암모늄 6수화물, 트리스(황산)철(III)산나트륨 3수화물, 인산철(III) 2수화물, 인산철(II) 8수화물, 황산철(II) 7수화물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 염화철(II), 염화철(III), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 질산철(III) 9수화물이 바람직하다.

[0109] 구체적인 코발트염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 헥사시아노코발트(III)산칼륨, 질산코발트(II) 6수화물, 불화코발트(II), 브롬화코발트(II), 브롬화코발트(II) 6수화물, 탄산코발트(II), 티오시아나코발트(II) 3수화물, 아세트산코발트(II) 4수화물, 아세트산코발트(III), 염화코발트(II), 염화코발트(II) 6수화물, 테트라클로로코발트(II)산세슘, 헥사플루오로코발트(III)산칼륨, 요오드화코발트(II), 요오드화코발트(II) 6수화물, 헥사니트로코발트(III)산칼륨, 인산코발트(II), 인산코발트(II) 8수화물, 황산코발트(II), 황산코발트(II) 7수화물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 염화코발트(II), 브롬화코발트(II), 질산코발트(II) 6수화물이 바람직하다.

[0110] 전구체 중의 금속 원소 X의 함유량은, 바람직하게는 0.01 질량%~10 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.03 질량%~5 질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.05 질량%~3 질량%이다. 금속 원소 X의 함유량이 상기 범위 내인 것에 의해, 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0111] 또한, 이용하는 탄소 원료 및 질소 원료에 따라, 열처리 공정(b)에 의해 얻어지는 질소 함유 탄소 재료 중의 질소 함유량이 크게 상이하기 때문에, 질소 함유 탄소 재료의 질소 원자와 탄소 원자의 원자비(N/C)가 상기 범위가 되도록 탄소 원료와 질소 원료의 비율을 조정하는 것이 바람직하다. 원자비(N/C)는, 원자비(N/C)가 높은 질소 원료를 이용하는 것 및/또는 전구체 중의 질소 원료의 비율을 높이는 것에 의해 크게 제어할 수 있고, 원자비(N/C)가 낮은 질소 원료를 이용하는 것 및/또는 전구체 중의 질소 원료의 비율을 낮추는 것에 의해 작게 제어할 수 있다.

- [0112] 질소 원료, 탄소 원료, 및 금속 원소 X 원료의 복합화 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 각 원료가 미리 복합화된 원료를 전구체로서 이용하는 방법, 각 원료를 용매에 녹인 후에 증발 건조하는 방법, 각 원료를 볼밀 등으로 물리 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 복합화 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 하나의 용매에 모든 원료를 용해시켜도 좋지만, 각각 상이한 용매에 각 원료를 용해시킨 후에 각 용매를 혼합해도 좋다. 「각 원료가 미리 복합화된」이란, 예컨대 철프탈로시아닌 착체와 같이 단독의 화합물로 질소 원료, 탄소 원료 및 금속 원소 X 원료가 되는 것을 전구체로서 이용하는 경우를 가리킨다.
- [0113] 용매로서 이용할 수 있는 것으로는, 특별히 한정되지 않지만, 각 원료의 용해도가 높은 것을 바람직하게 이용할 수 있다. 용매는, 1종류의 용액 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상의 용액을 병용해도 좋다.
- [0114] [열처리 공정(b)]
- [0115] 열처리 공정(b)는, 탄소 원료와, 질소 원료를 포함하는 전구체를 열처리하여, 질소 함유 탄소 재료를 얻는 공정이다. 열처리 공정(b)는, 1단계의 열처리여도 좋지만, 2단계 이상의 열처리여도 좋다. 이 중에서도, 열처리 공정(b)가, 전구체를 불활성 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-1)과, 전구체를 암모니아 함유 가스 분위기하에서 열처리하는 공정(b-2)를 갖는 것이 바람직하고, 공정(b-1) 및 공정(b-2)를 이 순서로 행하는 것이 바람직하다. 불활성 가스 분위기하에 있어서의 열처리는 주로 탄소화를 목적으로 하는 것이고, 암모니아 함유 가스 분위기하에 있어서의 열처리는 주로 부활화를 목적으로 하는 것이고, 이러한 열처리 공정(b)를 행함으로써, 산소 환원 활성이 보다 우수한 질소 함유 탄소 재료가 얻어지는 경향이 있다.
- [0116] (공정(b-1))
- [0117] 상기 불활성 가스로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 질소, 회가스, 진공 등을 이용할 수 있다. 불활성 가스 분위기하에 있어서의 열처리 온도는, 바람직하게는 400~1500℃이고, 보다 바람직하게는 500~1200℃이고, 더욱 바람직하게는 550~1000℃이다. 열처리 온도가 400℃ 이상인 것에 의해, 전구체의 탄소화가 충분히 진행되는 경향이 있다. 또한, 열처리 온도가 1500℃ 이하인 것에 의해, 충분한 수율이 얻어지는 경향이 있다.
- [0118] 불활성 가스 분위기하에 있어서의 열처리 시간은, 바람직하게는 5분~50시간이고, 보다 바람직하게는 10분~20시간이고, 더욱 바람직하게는 20분~10시간이다. 열처리 시간이 5분 이상인 것에 의해, 전구체의 탄소화가 충분히 진행되는 경향이 있다. 또한, 열처리 시간이 50시간 이하인 것에 의해, 충분한 수율이 얻어지는 경향이 있다.
- [0119] (공정(b-2))
- [0120] 암모니아 함유 가스로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 암모니아만, 또는 암모니아를 질소나 회가스로 희석한 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 암모니아 함유 가스 분위기하에 있어서의 열처리 온도는, 바람직하게는 600~1200℃이고, 보다 바람직하게는 700~1100℃이고, 더욱 바람직하게는 800~1050℃이다. 열처리 온도가 600℃ 이상인 것에 의해, 전구체의 부활화가 충분히 진행되고, 산소 환원 활성이 보다 우수한 질소 함유 탄소 재료가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 열처리 온도가 1200℃ 이하인 것에 의해, 충분한 수율이 얻어지는 경향이 있다.
- [0121] 암모니아 함유 가스 분위기하에 있어서의 열처리 시간은, 바람직하게는 5분~5시간이고, 보다 바람직하게는 10분~3시간이고, 더욱 바람직하게는 15분~2시간이다. 열처리 시간이 5분 이상인 것에 의해, 전구체의 부활화가 충분히 진행되고, 산소 환원 활성이 보다 우수한 질소 함유 탄소 재료가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 열처리 시간이 5시간 이하인 것에 의해, 충분한 수율이 얻어지는 경향이 있다.
- [0122] 불활성 가스 분위기하에 있어서의 열처리 및/또는 암모니아 함유 가스 분위기하에 있어서의 열처리의 전후에는, 염산이나 황산 등을 이용하여 계 중으로부터 금속 원소 X의 일부를 제거해도 좋다. 특히, 열처리에 의해 금속 원소 X 입자가 생성되는 경우에는, 결정화도 증대의 억제 관점에서, 계 중으로부터 금속 원소 X 입자를 제거하는 것이 바람직하다. 금속 원소 X 입자의 생성 용이성은 금속 원소 X의 종류, 농도, 분산성, 또는 열처리 온도 등에 따라 변화된다. 또한, 금속 원소 X 입자의 제거율을 높이기 위해, 불활성 가스 분위기하에서의 열처리 및/또는 암모니아 함유 가스 분위기하에서의 열처리의 공정을 복수로 분할하고, 금속 원소 X의 제거를 반복해서 행하는 것이 바람직하다.
- [0123] [입자경 조정 공정(c)]
- [0124] 평균 입자경의 조정 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 공정(a) 전에, 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-1); 공정(a) 후, 공정(b) 전에, 전구체를 분쇄하여

평균 입자경을 조정하는 공정(c-2); 및/또는, 공정(b) 후에, 질소 함유 탄소 재료를 분쇄하여 평균 입자경을 조정하는 공정(c-3)을 행하는 방법을 들 수 있다. 또, 공정(c-1), 공정(c-2), 및 공정(c-3)을 총칭하여 입자경 조정 공정(c)라고도 한다.

[0125] 공정(c-1)은, 공정(a) 전에, 미리 원료를 분쇄함으로써, 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 입자경을 조정하는 공정이다. 보다 구체적으로는, 각 원료의 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 것이 바람직하다. 공정(c-1)을 행함으로써, 공정(a), 공정(b)의 후에 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0126] 또, 전구체 조제 공정(a)에 있어서 전구체의 평균 입자경을 제어하는 경우에는, 예컨대, 탄소 원료, 질소 원료 및 금속 원소 X 원료를 포함하는 용액을 스프레이 드라이어로 조립하는 방법이나, 중합에 의해 미립자를 얻는 방법을 이용할 수 있다.

[0127] 또한, 공정(c-2)는, 공정(a)의 후로서, 공정(b)의 전에, 전구체를 분쇄함으로써, 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 입자경을 조정하는 공정이다. 보다 구체적으로는, 전구체의 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 것이 바람직하다. 공정(c-2)를 행함으로써, 공정(b)의 후에 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0128] 공정(c-3)은, 공정(b)의 후에, 질소 함유 탄소 재료를 분쇄함으로써, 질소 함유 탄소 재료의 입자경을 조정하는 공정이다. 보다 구체적으로는, 질소 함유 탄소 재료의 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 것이 바람직하다. 공정(c-3)을 행함으로써, 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0129] 또, 공정(c-1), 공정(c-2), 및/또는, 공정(c-3)은, 조합하여 행해도 좋다. 이하, 입자경 조정 공정(c)(공정(c-1), 공정(c-2), 및/또는, 공정(c-3))에 있어서의 분쇄 방법에 관해서 기재한다.

[0130] 분쇄 방법으로는, 예컨대, 볼밀, 비드밀, 제트밀 등으로 분쇄하는 방법을 들 수 있다. 투입 가능한 입자경 및 분쇄 후의 입자경은 분쇄 장치에 따라 상이하기 때문에, 조립법이나 복수의 분쇄 장치를 조합하여 단계적으로 미립화하는 것이 바람직하다. 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 관점 및 분쇄 효율의 관점에서, 비드밀을 이용하여 분쇄하는 것이 바람직하고, 습식의 순환식 비드밀로 분쇄하는 것이 보다 바람직하다. 복수의 분쇄 장치를 조합하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 스프레이 드라이어에 의해 평균 입자경 10 μm의 전구체를 조정하고, 열처리 후의 질소 함유 탄소 재료를 볼밀로 평균 입자경 1 μm 정도까지 분쇄하고, 그 후 비드밀로 평균 입자경 300 nm 이하로 분쇄하는 공정을 들 수 있다.

[0131] 습식의 순환식 비드밀은, 분쇄실, 슬러리 탱크, 슬러리 펌프에 의해 구성된다. 습식의 순환식 비드밀의 분쇄 원리 및 조작 방법은 하기와 같다. 우선, 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료; 전구체; 또는 질소 함유 탄소 재료를 용매에 분산시킨 슬러리를 슬러리 탱크에 투입하고, 슬러리 펌프에 의해 분쇄실의 도입구에 도입한다. 분쇄실 내에는 교반 막대가 설치되어 있고, 분쇄실에 투입한 비드를 고속 교반함으로써 전구체 또는 질소 함유 탄소 재료는 분쇄된다. 슬러리는 분쇄실의 배출구로부터 배출되어, 슬러리 탱크로 되돌아간다. 이 순환을 반복함으로써, 균일하게 분쇄된 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료; 전구체; 또는 질소 함유 탄소 재료가 얻어진다. 또, 분쇄실의 도입구, 배출구는 비드가 새지 않는 구조로 되어 있다.

[0132] 비드밀로 질소 함유 탄소 재료 등을 분쇄하는 경우, 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 관점에서, 습식으로 분쇄하는 것이 바람직하다. 용매는, 탄소 원료, 질소 원료, 및 금속 원소 X 원료; 전구체; 또는 질소 함유 탄소 재료가 분산되기 쉬운 것이 바람직하고, 예컨대, 물, 에탄올, 이소프로필알콜이나 이들의 혼합 용매를 들 수 있다. 평균 입자경을 1 nm~300 nm로 조정하는 관점에서, 비드 직경 D[μm]는, 1 μm~300 μm인 것이 바람직하다. 비드의 재질로는 분쇄 효율의 관점에서, 진비중 d[g/cm<sup>3</sup>]가 크고, 경도가 높고, 마모되기 어려운 재료가 바람직하다. 구체적인 비드의 재질로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 지르코니아, 이트리아 안정화 지르코니아, 이트리아 부분 안정화 지르코니아, 칼시아 안정화 지르코니아, 칼시아 부분 안정화 지르코니아, 마그네시아 안정화 지르코니아, 마그네시아 부분 안정화 지르코니아, 세리아 안정화 지르코니아, 세리아 부분 안정화 지르코니아, 질화규소, 마노, 알루미늄, 텅스텐카바이드, 크롬강, 스테인리스강 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 이트리아 안정화 지르코니아, 이트리아 부분 안정화 지르코니아가 특히 바람직하다.

[0133] [비드밀의 운전 방법]

[0134] 비드밀에서는 운전 조건에 의해 분쇄력을 조정할 수 있는데, 분쇄력이 지나치게 약하면, 질소 함유 탄소 재료

등의 입자경을 소정의 범위로 조정할 수 없고, 한편, 분쇄력이 지나치게 강하면, 비드의 마모에 의해 불순물이 혼입되어 버릴 우려가 있다. 얻어지는 질소 함유 탄소 재료의 산소 환원 활성의 관점에서, 이러한 불순물의 혼입량은, 바람직하게는 3 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.

[0135] 비드의 진비중을  $d[\text{g}/\text{cm}^3]$ 로 하고, 비드 직경을  $D[\mu\text{m}]$ 로 하고, 원주 속도를  $v[\text{m}/\text{s}]$ 로 한 경우에 있어서,  $dDv$ 를 적절한 범위로 유지하여 운전함으로써 분쇄력을 적절한 범위로 조정할 수 있다.  $dDv$ 는, 바람직하게는 2,200~17,000이고, 보다 바람직하게는 2,300~16,000이고, 더욱 바람직하게는 2,400~14,400이다.

[0136] 여기서, 원주 속도  $v$ 란 습식의 순환식 비드밀의 분쇄실 내에 설치되어 있는 교반 막대의 선단의 회전 속도이다.

[0137] [연료 전지용 전극]

[0138] 본 실시형태의 연료 전지용 전극은, 상기 질소 함유 탄소 재료를 포함한다. 본 실시형태에 관련된 질소 함유 탄소 재료로 이루어지는 연료 전지용 전극의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 질소 함유 탄소 재료, 아이오노머 및 용매로 이루어지는 잉크를 조제하고, 그 잉크를 전사 시트 또는 가스 확산 전극에 도포하고, 건조한다는 일반적인 방법을 이용할 수 있다. (예컨대, 일본 특허 공개 제2012-43612호 참조)

[0139] [슬러리]

[0140] 본 실시형태의 슬러리는, 상기 질소 함유 탄소 재료를 포함한다. 슬러리는, 필요에 따라, 용매, 분산제를 포함할 수 있다. 또한, 질소 함유 탄소 재료는 입자경 조정 공정을 거친 것이 바람직하다. 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 물, 에탄올, 이소프로필알콜이나 이들의 혼합 용매를 이용할 수 있다. 분산제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 비이온계, 음이온계, 양이온계의 계면 활성제를 들 수 있다.

[0141] [잉크]

[0142] 본 실시형태의 잉크는, 상기 질소 함유 탄소 재료를 포함한다. 잉크는, 필요에 따라, 아이오노머, 용매, 분산제를 포함할 수 있다. 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 물, 에탄올, 이소프로필알콜이나 이들의 혼합 용매를 이용할 수 있다. 예컨대, 비이온계, 음이온계, 양이온계의 계면 활성제를 들 수 있다.

[0143] [잉크의 제조방법]

[0144] (잉크화 공정)

[0145] 본 실시형태의 잉크의 제조방법은, 상기 슬러리와 아이오노머를 혼합하는 잉크화 공정을 갖는다. 아이오노머로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 고체 고분자형 연료 전지에서 일반적으로 이용되는 퍼플루오로술폰산계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질 등의, 이온 전도성 고분자 전해질을 들 수 있다. 퍼플루오로술폰산계 고분자 전해질로는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 나피온(등록 상표), 프레미온(등록 상표), 아시플렉스(등록 상표) 등을 들 수 있다. 탄화수소계 고분자 전해질로는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 방향족 폴리에테르술폰 등을 들 수 있다.

[0146] 잉크의 조제방법은 특별히 한정되지 않지만, 질소 함유 탄소 재료와 아이오노머를 효율적으로 접촉시키는 관점에서, 비드밀로 습식 분쇄한 슬러리에 아이오노머 또는 아이오노머 용액을 첨가하여 더욱 혼합하는 방법이 바람직하다. 비드밀로 습식 분쇄한 슬러리를 그대로 이용해도 좋지만, 필요에 따라 용매를 첨가하여 희석해도 좋고, 이배퍼레이터나 원심 분리 등으로 농축해도 좋다. 혼합 방법은, 교반 날개에 의한 혼합, 비드밀에 의한 혼합, 초음파 조사에 의한 혼합 등을 이용할 수 있다.

[0147] [용도]

[0148] 본 실시형태에 관련된 질소 함유 탄소 재료는, 연료 전지용 전극 등에 적합하게 이용할 수 있다. 질소 함유 탄소 재료를 포함하는 연료 전지용 전극은, 높은 산소 환원성을 갖는다. 산소 환원 촉매로부터 산소 환원 전극, 연료 전지 등을 얻는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 고체 고분자형 연료 전지의 제작법을 이용할 수 있다.

[0149] 실시예

[0150] 이하에 실시예 등을 들어 본 실시형태를 더욱 상세히 설명하지만, 이들은 예시적인 것으로, 본 실시형태는 이하의 실시예에 한정되지 않는다. 당업자는, 이하에 나타내는 실시예에 여러가지 변경을 가하여 본 실시형태로서

실시할 수 있고, 이러한 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

- [0151] 분석 방법은 이하와 같이 했다.
- [0152] (N/C 측정)
- [0153] JIS M8819 「석탄류 및 코크스류-기기 분석 장치에 의한 원소 분석 방법」에 따라, 실시예, 비교예, 및 참고예에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료 중의 탄소 및 질소의 질량 농도를 측정했다. 이것을 원자비로 환산한 것을 N/C로 했다.
- [0154] (금속의 함유량 측정)
- [0155] 실시예, 비교예, 및 참고예에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료를 공기 유통하 900℃에서 1시간 열처리하여 탄소 및 질소를 태워 날리고, 잔사를 왕수에 용해시켜 ICP 발광 분광 분석함으로써 금속 원소 X의 함유량을 측정했다.
- [0156] 또, 비드로서, 이트리아 안정화 지르코니아, 알루미늄을 이용했을 때의 마모에 의한 불순물의 혼입에 관해서는, Zr 원소, Y 원소, Al 원소의 함유량을, 각각 ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량으로 환산하고, 이것을 컨테미네이션을 (비드의 마모에 의한 불순물의 혼입률: 금속 원소 X 이외의 혼입률)로 했다.
- [0157] (평균 입자경 측정)
- [0158] 실시예, 비교예, 및 참고예에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료를 물/에탄올 혼합 용매 중에서 1차 입자까지 분산시키고, 이것을 구리 메시 상에서 건조시키고, 주사형 전자 현미경(히타치 제작소 제조, 제품명 S-4800)으로 사진 촬영했다. 이 중에서 무작위로 100개의 1차 입자를 추출하고, 각각의 원 상당 직경을 면적 평균한 것을 평균 입자경으로 했다.
- [0159] (전기 화학 측정)
- [0160] 전극 제작법 및 회전 전극법에 의한 리니어 스위프 볼탐메트리의 측정 방법(호쿠토 덴코(주) 제조의 회전 전극 장치 HR-500 및 전기 화학 측정 시스템 HZ-5000을 사용)을 이하에 나타낸다. 우선, 실시예, 비교예, 및 참고예에 기재된 방법으로 잉크를 제작했다. 잉크 중의 질소 함유 탄소 재료 농도는 1.55 질량%, 나피온(상품명) 농도는 0.72 질량%, 비중은 0.93 g/cm<sup>3</sup>가 되도록 조정했다. 이 잉크 2.72 μL를 칭량하여 취하고, 회전 전극의 유리형 탄소(0.1963 cm<sup>2</sup>)에 도포하고, 풍건했다. 질소 함유 건조 후의 회전 전극을 작용극으로 하고, 가역 수소 전극(RHE)을 참조극으로 하고, 탄소 전극을 대극으로 했다. 0.5 M 황산을 전해액으로 하고, 그 전해액에 산소를 30분간 버블링한 후, 소인 속도 5 mV/s, 회전 속도 1500 rpm으로 1.1 V로부터 0 V까지 소인하여 전기 화학 측정을 행했다. 0.6 V에 있어서의 전류 밀도의 값을 표 1에 나타낸다.
- [0161] [비교예 1]
- [0162] <전구체 조제 공정(a)>
- [0163] 2 L의 가지형 플라스크에 디아미노말레오니트릴 20 g, 염화철(II) 0.045 g 및 메탄올 500 g을 첨가하고, 실온에서 12시간 교반했다. 그 후, 50℃의 수욕 중에서, 로터리 이배퍼레이터를 이용하여 용매를 제거하고, 진공 건조기로 80℃에서 2시간 건조시켜 전구체를 얻었다.
- [0164] <열처리 공정(b)>
- [0165] 조제한 전구체 중 20 g을 알루미늄 보트에 올려놓고, 그것을 박스로에 수용했다. 노 내를 대기압, 1 NL/min의 질소 유통하에서 60분간에 걸쳐 실온으로부터 900℃까지 승온하고, 900℃인 채로 1시간 유지함으로써 4.1 g의 질소 함유 탄소 재료를 얻었다. 이 전구체 조제 공정(a) 및 열처리 공정(b)를 반복하여, 질소 함유 탄소 재료 20 g을 얻었다.
- [0166] <평균 입자경 조정 공정>
- [0167] 질소 함유 탄소 재료 20 g을 유성 볼밀(프리츄·재팬(주) 제조의 Pulverisette-5를 사용)로 직경 10 mm의 이트리아 안정화 지르코니아 볼((주)닛카토 제조)을 이용하여 건식 분쇄 및 분급함으로써, 평균 입자경이 980 nm인 질소 함유 탄소 재료를 얻었다. 이 질소 함유 탄소 재료를 이용하여 N/C 측정, 금속 원소 X의 함유량 측정, 평균 입자경 측정을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0168] <잉크 조제 공정>
- [0169] 바이알병에, 질소 함유 탄소 재료 5 mg을 칭량하여 취하고, 그곳에, 유리 비드를 약 50 mg, 5 질량% 나피온(상품명) 분산액(시그마알드리치 재팬 제조)을 50  $\mu$ L, 및 이온 교환수 및 에탄올을 각각 150  $\mu$ L씩 첨가하고, 이들의 혼합물에 20분간 초음파를 조사하여 슬러리를 제작했다. 이 잉크를 이용하여 전기 화학 측정을 행했다. 결과를 표 1에 나타내고, 도 1에 나타낸다.
- [0170] [실시예 1]
- [0171] <평균 입자경 조정 공정>
- [0172] 비교예 1에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료를 비드밀(고토부키 공업(주) 제조의 울트라 아펙스 밀을 사용)로 습식 분쇄했다. 구체적으로는 비교예 1에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료 10 g, 이온 교환수 300 mL, 에탄올 300 mL로 이루어지는 슬러리를 이트리아 안정화 지르코니아((주)넛카토 제조, 진비중  $d=6 \text{ g/cm}^3$ )제로, 비드 직경  $D=300 \mu\text{m}$ 의 비드를 이용하여, 원주 속도  $v=2 \text{ m/s}$ 로 6시간에 걸쳐 분쇄했다. 이 때,  $dDv$ 는 3,600이었다.
- [0173] <잉크 조제 공정>
- [0174] 바이알병에, 얻어진 슬러리 289  $\mu$ L를 칭량하여 취하고, 그곳에, 유리 비드를 스파출러 3회, 5 질량% 나피온(상품명) 분산액(시그마알드리치 재팬 제조)을 50  $\mu$ L 첨가하고, 이들의 혼합물에 20분간 초음파를 조사하여 잉크를 제작했다. 이 잉크를 이용하여 전기 화학 측정을 행했다. 결과를 표 1, 도 1에 나타낸다.
- [0175] <시료의 건조>
- [0176] 평균 입자경 조정 공정에서 얻어진 슬러리 중의 용매를, 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 제거하고, N/C 측정, 금속 원소 X의 함유량 및 컨태미네이션을 측정, 평균 입자경 측정을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

비드 비율	비드 직경	원주 속도	DDv	N/C	금속 원소 X의 함유율 [질량%]	컨터미네이션 물질 [질량%]	평균 입자경	0.6 V에서의 전류 밀도 [mA/cm <sup>2</sup> ]
[ $\mu\text{m}^{-2}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[m/s]					[nm]	
비교예 1	-	-	-	0.21	0.5	0.0	980	-0.06
실시예 1	6	2	3600	0.21	0.5	0.3	290	-0.15
실시예 1	6	12	3600	0.21	0.5	0.7	50	-0.17
비교예 3	-	-	-	0.07	2.9	0.0	990	-3.23
실시예 12	6	12	3600	0.07	2.9	0.6	50	-4.12
비교예 4	-	-	-	0.11	5.5	0.0	1150	-2.75
실시예 13	6	8	2400	0.11	5.5	0.5	73	-3.50
비교예 5	6	8	2400	0.001	0.0	0.8	64	-0.01

- [0177]
- [0178] [실시예 2]
- [0179] <평균 입자경 조정 공정>
- [0180] 원주 속도 v를 6 m/s로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0181] [실시예 3]
- [0182] <평균 입자경 조정 공정>
- [0183] 원주 속도 v를 8 m/s로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0184] [실시예 4]
- [0185] <평균 입자경 조정 공정>
- [0186] 원주 속도 v를 10 m/s로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0187] [실시예 5]
- [0188] <평균 입자경 조정 공정>
- [0189] 원주 속도 v를 12 m/s로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0190] [실시예 6]



- [0191] <평균 입자경 조정 공정>
- [0192] 비드 직경  $D$ 를 200  $\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0193] [실시예 7]
- [0194] <평균 입자경 조정 공정>
- [0195] 원주 속도  $v$ 를 12 m/s로 한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0196] [참고예 1]
- [0197] <평균 입자경 조정 공정>
- [0198] 비드 직경  $D$ 를 500  $\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0199] [참고예 2]
- [0200] <평균 입자경 조정 공정>
- [0201] 원주 속도  $v$ 를 6 m/s로 한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0202] [참고예 3]
- [0203] <평균 입자경 조정 공정>
- [0204] 원주 속도  $v$ 를 8 m/s로 한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0205] [참고예 4]
- [0206] <평균 입자경 조정 공정>
- [0207] 원주 속도  $v$ 를 10 m/s로 한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0208] [참고예 5]
- [0209] <평균 입자경 조정 공정>
- [0210] 원주 속도  $v$ 를 12 m/s로 한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0211] [비교예 2]
- [0212] <평균 입자경 조정 공정>
- [0213] 알루미늄(다이메이 화학 공업(주) 제조, 진비중  $d=3.6$ )제의 비드로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0214] [실시예 8]
- [0215] <평균 입자경 조정 공정>
- [0216] 원주 속도  $v$ 를 12 m/s로 한 것 이외에는 비교예 2와 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	비드 비중 d[g/cm <sup>3</sup> ]	비드 직경 D[ $\mu$ m]	원주 속도 v[m/s]	dDv	N/C	금속 원소 X의 컨테미네이션 함유율[질량%]	컨테미네이션 율[질량%]	평균 입자경 [nm]
비교예 1	-	-	-	-	0.21	0.5	0.0	960
실시예 1	6	300	2	3600	0.21	0.5	0.3	290
실시예 2	6	300	6	10800	0.21	0.5	0.8	280
실시예 3	6	300	8	14400	0.21	0.5	1.0	290
실시예 4	6	300	10	18000	0.21	0.5	7.0	270
실시예 5	6	300	12	21600	0.21	0.4	13.6	270
실시예 6	6	200	2	2400	0.21	0.5	0.1	290
실시예 7	6	200	12	14400	0.21	0.5	0.7	200
참고예 1	6	500	2	6000	0.21	0.5	0.8	500
참고예 2	6	500	6	18000	0.21	0.5	6.5	490
참고예 3	6	500	8	24000	0.21	0.4	17.3	470
참고예 4	6	500	10	30000	0.21	0.4	21.4	480
참고예 5	6	500	12	36000	0.21	0.4	25.3	480
비교예 2	3.6	300	2	2160	0.21	0.5	0.5	800
실시예 8	3.6	300	12	12960	0.21	0.5	1.8	280

[0217]

[0218] [참고예 6]

[0219] <평균 입자경 조정 공정>

[0220] 평균 입자경을 더욱 작게 하기 위해, 실시예 1에서 얻어진 슬러리를 재차 비드밀(고토부키 공업(주) 제조의 울트라 아펙스 밀을 사용)로 습식 분쇄했다. 구체적으로는 실시예 1에서 슬러리를 이트리아 안정화 지르코니아 ((주)닛카토 제조, 진비중 d=6 g/cm<sup>3</sup>)제로, 비드 직경 D=50  $\mu$ m의 비드를 이용하여, 원주 속도 v=2 m/s로 6시간에 걸쳐 분쇄했다. 이 때, dDv=600이다.

[0221] <시료의 건조>

[0222] 평균 입자경 조정 공정에서 얻어진 슬러리 중의 용매를, 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 제거하고, N/C 측정, 금속 원소 X의 함유량 및 컨테미네이션을 측정, 평균 입자경 측정을 행했다. 평균 입자경은 실시예 1과 다르지 않고, 분쇄가 진행되어 있지 않았다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0223] [참고예 7]

[0224] <평균 입자경 조정 공정>

[0225] 원주 속도 v=6 m/s로 한 것 이외에는 참고예 6과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 평균 입자경은 실시예 1과 다르지 않고, 분쇄가 진행되어 있지 않았다.

[0226] [실시예 9]

[0227] <평균 입자경 조정 공정>

[0228] 원주 속도 v를 8 m/s로 한 것 이외에는 참고예 6과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0229] [실시예 10]

[0230] <평균 입자경 조정 공정>

[0231] 원주 속도 v를 10 m/s로 한 것 이외에는 참고예 6과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0232] [실시예 11]

[0233] <평균 입자경 조정 공정>

[0234] 원주 속도 v를 12 m/s로 한 것 이외에는 참고예 6과 동일하게 분쇄를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0235] <잉크 조제 공정>

[0236] 바이알병에, 얻어진 슬러리 289  $\mu$ L를 칭량하여 취하고, 그곳에, 유리 비드를 스파출러 3회, 5 질량% 나피온(상품명) 분산액(시그마알드리치 재팬 제조)을 50  $\mu$ L 첨가하고, 이들의 혼합물에 20분간 초음파를 조사하여 잉크를 제작했다. 이 잉크를 이용하여 전기 화학 측정을 행했다. 결과를 표 1, 도 1에 나타낸다.

표 3

	비드 비중 d[g/cm <sup>3</sup> ]	비드 직경 D[μm]	원주 속도 v[m/s]	dDv	N/C	금속 원소 X의 함유율[질량%]	컨테미네이션 평균 입자경 울[질량%]	입자경 [nm]
실시예 1	6	300	2	3600	0.21	0.5	0.3	290
참고예 6	6	50	2	600	0.21	0.5	0.5	290
참고예 7	6	50	6	1800	0.21	0.5	0.6	290
실시예 9	6	50	8	2400	0.21	0.5	0.7	100
실시예 10	6	50	10	3000	0.21	0.5	0.7	70
실시예 11	6	50	12	3600	0.21	0.5	0.7	50

[0237]

[0238]

[비교예 3]

[0239]

<열처리 공정(b)>

[0240]

비교예 1에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료 2.0 g을 석영 보트에 올려놓고, 그것을 내경 36 mm의 석영 관상로에 수용했다. 노 내를 대기압, 1 NL/min의 암모니아 가스 유통하에서 60분간에 걸쳐 실온으로부터 975℃까지 승온하고, 975℃인 채로 1시간 유지하여, 질소 함유 탄소 재료를 0.26 g 얻었다. 각 측정은 비교예 1과 동일하게 행했다. 결과를 표 1, 도 1에 나타낸다.

[0241]

[실시예 12]

[0242]

비교예 3에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료를 실시예 11과 동일한 방법으로 평균 입자경을 조정했다. 각 측정은 실시예 1과 동일하게 행했다. 결과를 표 1, 도 1에 나타낸다.

[0243]

[비교예 4]

[0244]

2 L의 가지형 플라스크에 피롤 20 g, 염화철(III) 0.58 g 및 디에틸에테르 500 g을 첨가하고, 실온에서 8시간 교반했다. 그 후, 실온의 수욕 중에서, 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 용매를 제거하고, 진공 건조기로 80℃에서 2시간 건조시켜 전구체를 얻었다. 열처리 공정(b), 평균 입자경 조정 공정, 잉크 조제 공정은 비교예 3과 동일하게 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0245]

[실시예 13]

[0246]

비교예 4에서 얻어진 질소 함유 탄소 재료를 실시예 9와 동일한 방법으로 평균 입자경을 조정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0247]

[비교예 5]

[0248]

2 L의 가지형 플라스크에 피롤 10 g, 피옥소이황산암모늄 20 g 및 이온 교환수 500 g을 첨가하고, 실온에서 8시간 교반했다. 그 후, 60℃의 수욕 중에서, 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 용매를 제거하고, 진공 건조기로 80℃에서 2시간 건조시켜 전구체를 얻었다. 열처리는 온도를 1200℃로 하는 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 행했다. 평균 입자경 조정 공정, 잉크 조제 공정은 실시예 9와 동일하게 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0249]

실시예 1~5에서는, 원주 속도가 빨라짐에 따라, 비드에서 유래되는 컨테미네이션율이 많아지는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 또한, 참고예 1~5는, 원주 속도 v를 변화시킨 경우의 전체적인 경향을 나타내는 예이고, 참고예 6~7 및 실시예 9~11은, 재분쇄한 경우의 경향을 나타내는 예이다.

[0250]

본 출원은, 2014년 3월 11일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원(특원 2014-047414)에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들인다.

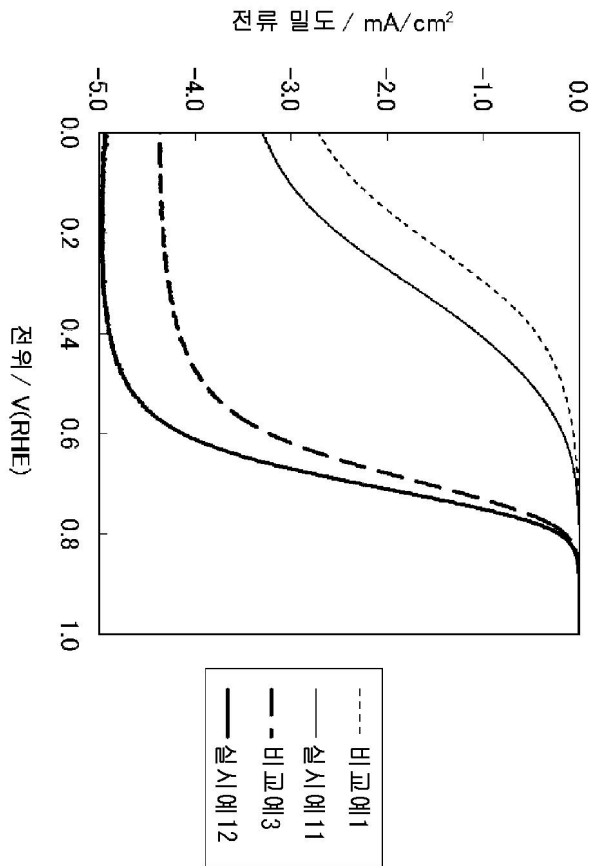
[0251]

산업상 이용 가능성

[0252]

본 발명의 질소 함유 탄소 재료는, 연료 전지용 전극 재료 등으로서 산업상의 이용 가능성을 갖는다.

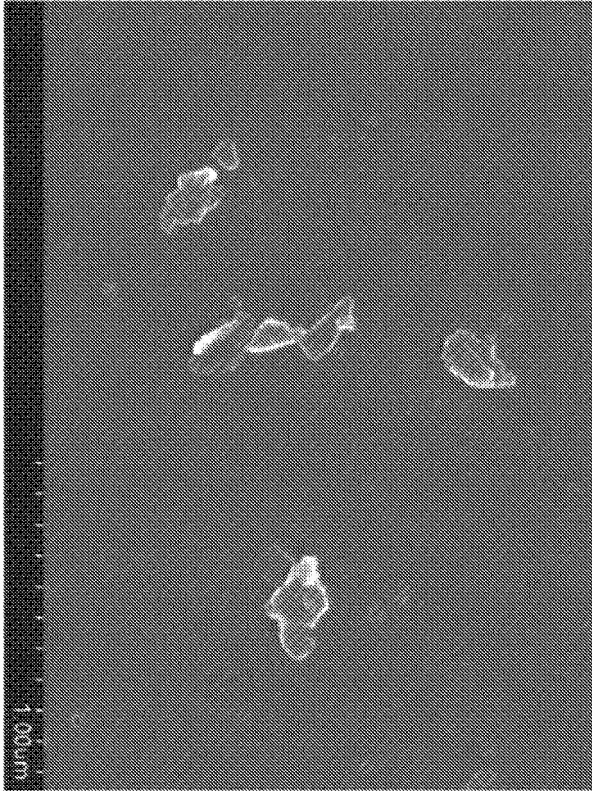
도면  
도면1



도 1 전기 화학 측정의 결과

도면2

도 2 실시예 1의 주사형 전자 현미경의 사진



도면3

도 3 실시예 11의 주사형 전자 현미경의 사진

