



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104040766 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201280066888. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 19

*H01M 4/90* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B01J 27/24* (2006. 01)

2012-005243 2012. 01. 13 JP

*B01J 37/08* (2006. 01)

*H01M 4/88* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/068343 2012. 07. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/105292 JA 2013. 07. 18

(71) 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 手冢记庸 堀北雅挥 吉村真幸

伊藤祐司 佐藤孝志

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘航 段承恩

权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

氧还原催化剂及其制造方法

(57) 摘要

本发明为一种氧还原催化剂,其包含钛化合物的一次粒子分散在碳的结构体中的复合粒子,其特征在于,具有钛、碳、氮、以及氧来作为构成元素,上述各元素的原子数的比,在将钛设为1的情况下,碳的比大于2且为5以下、氮的比大于0且为1以下,氧的比为1以上3以下,且拉曼光谱中的D带的峰强度相对于G带的峰强度的强度比即D/G比为0.4~1.0。本发明的氧还原催化剂具有良好的初期性能,且起动停止耐久性优异。

1. 一种氧还原催化剂,是包含复合粒子的氧还原催化剂,所述复合粒子是钛化合物的一次粒子分散在碳的结构体中而成的,所述氧还原催化剂的特征在于,

所述复合粒子,具有钛、碳、氮、以及氧作为构成元素,所述各元素的原子数的比,在将钛设为 1 的情况下,碳的比大于 2 且为 5 以下、氮的比大于 0 且为 1 以下,氧的比为 1 以上 3 以下,

且拉曼光谱中的 D 带的峰强度相对于 G 带的峰强度的强度比即 D/G 比为 0.4 ~ 1.0。

2. 根据权利要求 1 所述的氧还原催化剂,复合粒子进一步包含选自铁、镍、铬、钴以及锰中的至少 1 种元素 M2,且元素 M2 的总量相对于钛的原子数的比为 0.3 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的氧还原催化剂,复合粒子在使用 Cu-K $\alpha$  射线的 X 射线衍射 (XRD) 测定中,在占有下述记载的  $2\theta$  范围的区域 A ~ D 的每一个中具有峰,且在区域 A 具有在衍射图案中所显现的全部峰之中具有最大的强度的峰,

A :26 ~ 28° ;

B :35 ~ 37° ;

C :40 ~ 42° ;

D :53 ~ 55° 。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的氧还原催化剂,复合粒子的由透射法 X 射线吸收微细结构分析 (透射法 XAFS) 求得的钛的价数大于 3 且低于 4。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的氧还原催化剂,进而具有担载于所述复合粒子上的由贵金属或贵金属的合金构成的粒子。

6. 根据权利要求 5 所述的氧还原催化剂,贵金属是选自铂、钯、铑、铱以及钌中的至少 1 种贵金属。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的氧还原催化剂,贵金属的合金是贵金属彼此的合金、或者由贵金属与选自铁、镍、铬、钴、钛、铜、钒以及锰中的至少 1 种金属构成的合金。

8. 一种燃料电池用催化剂层制作用墨,其特征不在于,包含权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的氧还原催化剂。

9. 一种燃料电池用催化剂层,其特征不在于,是使用权利要求 8 所述的燃料电池用催化剂层制作用墨制作的。

10. 一种燃料电池用电极,其特征不在于,具备权利要求 9 所述的燃料电池用催化剂层。

11. 一种膜电极接合体,是由阴极催化剂层、阳极催化剂层、和配置于所述两催化剂层之间的高分子电解质膜构成的膜电极接合体,其特征不在于,所述阴极催化剂层和 / 或所述阳极催化剂层是权利要求 9 所述的燃料电池用催化剂层。

12. 一种燃料电池,其特征不在于,具备权利要求 11 所述的膜电极接合体。

13. 一种氧还原催化剂的制造方法,是权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的氧还原催化剂的制造方法,其特征不在于,包括:

将含钛化合物 (1)、含氮有机化合物 (2) 以及溶剂混合,得到催化剂前驱体溶液的工序 1;

从所述催化剂前驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣的工序 2;

将在工序 2 中得到的固体成分残渣在 700°C ~ 1400°C 的温度热处理,得到热处理物的工序 3;和

将在工序 3 中得到的热处理物用提供氧原子的氧化剂进行氧化处理的工序 4，所述含钛化合物 (1) 和所述含氮有机化合物 (2) 之中至少一方具有氧原子，工序 4 的氧化被调整，使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0 的范围。

14. 根据权利要求 13 所述的氧还原催化剂的制造方法，提供氧原子的氧化剂是选自水、过氧化氢、高氯酸和过乙酸中的至少 1 种。

15. 根据权利要求 13 所述的氧还原催化剂的制造方法，在工序 3 开始的同时或开始后，工序 4 与工序 3 重叠地进行。

16. 根据权利要求 15 所述的氧还原催化剂的制造方法，在与工序 3 重叠的工序 4 中使用的氧化剂是水。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的氧还原催化剂的制造方法，工序 3 结束后，工序 4 仍被进行。

18. 根据权利要求 17 所述的氧还原催化剂的制造方法，在工序 4 之中工序 3 结束后所进行的部分中所使用的氧化剂，是选自过氧化氢、高氯酸和过乙酸中的至少 1 种。

## 氧还原催化剂及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧还原催化剂及其制造方法,更详细地讲,涉及给出初期性能和起/停止耐久性优异的燃料电池的氧还原催化剂及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 固体高分子型燃料电池 (PEFC),是具有将固体高分子电解质用阳极和阴极夹持,向阳极供给燃料,向阴极供给氧或空气,在阴极氧被还原,从而获取电的形式的燃料电池。燃料主要使用氢或甲醇等。以往,为了提高燃料电池的反应速度,提高燃料电池的能量变换效率,在燃料电池的阴极表面和/或阳极表面设有包含催化剂的层。作为该催化剂,一般使用贵金属,在贵金属中,主要使用在高电位稳定且活性高的铂。另外,作为担载该催化剂金属的载体,以往使用了炭黑。

[0003] 可是,该 PEFC,在起/停的反复运行中,阴极暂时性地处于高电位、例如 1.5V 左右。已知在那样的高电位下,在水的存在下作为载体的碳被氧化腐蚀,引起载体的分解以及劣化。由于载体的劣化,PEFC 的发电性能降低。而且,由于载体的劣化,贵金属的凝聚被促进,发电性能进一步降低。因此,需求对与起/停相伴的高电位具有耐性的载体或催化剂、以及使用它的燃料电池用电极催化剂。

[0004] 专利文献 1 记载了将包含含氮有机物和金属的原料碳化而得到的催化剂担载用载体。专利文献 2 记载了一种燃料电池用电极催化剂,其是采用下述制造方法制造的,所述制造方法的特征在于,包括:将含过渡金属化合物、含氮有机化合物以及溶剂混合,得到催化剂前驱体(前体)溶液的工序 1;从上述催化剂前驱体溶液除去溶剂的工序 2;以及,将固体成分残渣在 500~1100℃ 的温度热处理,得到电极催化剂的工序 3,上述含过渡金属化合物的一部分或全部,是作为过渡金属元素含有选自周期表第 4 族以及第 5 族的元素中的过渡金属元素 M1 的化合物。专利文献 3 记载了一种催化剂,其是采用下述制造方法制造的,所述制造方法包括:使含有选自钛、铁、铈、锆以及钽中的金属元素 M 的化合物的气体、烃气体、氮化合物气体以及氧化合物气体在 600~1600℃ 反应的工序。专利文献 4 记载了一种由作为金属含有铈等的金属碳氮氧化物形成的催化剂用载体。

[0005] 但是,上述任何的载体或催化剂都不具有相对于与起/停相伴的高电位的充分的耐性。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 日本特开 2011-115760 号公报

[0009] 专利文献 2W02011/099493 号公报

[0010] 专利文献 3W02010/126020 号公报

[0011] 专利文献 4W02009/104500 号公报

### 发明内容

[0012] 本发明以解决这样的以往技术中的问题为课题,本发明的目的在于提供具有良好的初期性能、且起动停止耐久性优异的氧还原催化剂,进而提供其制造方法。

[0013] 本发明人为解决上述以往技术的问题而刻苦研究的结果发现,包含具有钛化合物的一次粒子分散在碳结构体中的结构的复合粒子,钛、碳、氮以及氧为构成元素,碳相对于钛的原子数比为一定以上,且从拉曼光谱定量的类非晶碳相对于类石墨碳的相对比率为一定以下的催化剂,具有良好的初期性能,且起动停止耐久性优异,从而完成了本发明。

[0014] 本发明涉及例如以下的 [1] ~ [18]。

[0015] [1] 一种氧还原催化剂,是包含复合粒子的氧还原催化剂,所述复合粒子是钛化合物的一次粒子分散在碳的结构体中而成的,所述氧还原催化剂的特征在于,

[0016] 上述复合粒子,具有钛、碳、氮、以及氧来作为构成元素,上述各元素的原子数的比,在将钛设为 1 的情况下,碳的比大于 2 且为 5 以下、氮的比大于 0 且为 1 以下,氧的比为 1 以上 3 以下,

[0017] 且拉曼光谱中的 D 带的峰强度相对于 G 带的峰强度的强度比 (D/G 比) 为 0.4 ~ 1.0。

[0018] [2] 根据上述 [1] 所述的氧还原催化剂,复合粒子进一步包含选自铁、镍、铬、钴以及锰中的至少 1 种元素 M2,且元素 M2 的总量相对于钛的原子数的比为 0.3 以下。

[0019] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的氧还原催化剂,复合粒子,在使用 Cu-K $\alpha$  射线的 X 射线衍射 (XRD) 测定中,占有下述记载的  $2\theta$  范围的区域 A ~ D 的每一个中具有峰,且在区域 A 具有在衍射图案中所显现的全部峰之中具有最大的强度的峰,

[0020] A : 26 ~ 28° ;

[0021] B : 35 ~ 37° ;

[0022] C : 40 ~ 42° ;

[0023] D : 53 ~ 55° 。

[0024] [4] 根据上述 [1] ~ [3] 的任一项所述的氧还原催化剂,复合粒子的由透射法 X 射线吸收微细结构分析 (透射法 XAFS) 求得的钛的价数大于 3 且低于 4。

[0025] [5] 根据上述 [1] ~ [4] 的任一项所述的氧还原催化剂,进而具有担载于上述复合粒子上的由贵金属或贵金属的合金构成的粒子。

[0026] [6] 根据上述 [5] 所述的氧还原催化剂,贵金属是选自铂、钯、铱、铑以及钌中的至少 1 种贵金属。

[0027] [7] 根据上述 [5] 或 [6] 所述的氧还原催化剂,贵金属的合金是由贵金属与选自铁、镍、铬、钴、钛、铜、钒以及锰中的至少 1 种金属构成的合金。

[0028] [8] 一种燃料电池用催化剂层制作用墨,其特征在于,包含上述 [1] ~ [7] 的任一项所述的氧还原催化剂。

[0029] [9] 一种燃料电池用催化剂层,其特征在于,是使用上述 [8] 所述的燃料电池用催化剂层制作用墨制作的。

[0030] [10] 一种燃料电池用电极,其特征在于,具备上述 [9] 所述的燃料电池用催化剂层。

[0031] [11] 一种膜电极接合体,是由阴极、阳极、和配置于该阴极和该阳极之间的高分子电解质膜构成的膜电极接合体,其特征在于,上述阴极催化剂层和 / 或上述阳极催化剂层

是上述 [9] 所述的燃料电池用电极层。

[0032] [12] 一种燃料电池,其特征就在于,具备上述 [11] 所述的膜电极接合体。

[0033] [13] 一种氧还原催化剂的制造方法,是上述 [1] ~ [7] 的任一项所述的氧还原催化剂的制造方法,其特征就在于,包括:

[0034] 将含钛化合物 (1)、含氮有机化合物 (2) 以及溶剂混合,得到催化剂先驱体溶液的工序 1;

[0035] 从上述催化剂先驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣的工序 2;

[0036] 将在工序 2 中得到的固体成分残渣在 700°C ~ 1400°C 的温度热处理,得到热处理物的工序 3;和

[0037] 将在工序 3 中得到的热处理物用提供氧原子的氧化剂进行氧化处理的工序 4,

[0038] 上述含钛化合物 (1) 和上述含氮有机化合物 (2) 之中至少一方具有氧原子,工序 4 的氧化被调整,使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0 的范围。

[0039] [14] 根据上述 [13] 所述的氧还原催化剂的制造方法,提供氧原子的氧化剂是选自水、过氧化氢、高氯酸和过乙酸中的至少 1 种。

[0040] [15] 根据上述 [13] 所述的氧还原催化剂的制造方法,在工序 3 开始的同时或开始后,工序 4 与工序 3 重叠地进行。

[0041] [16] 根据上述 [15] 所述的氧还原催化剂的制造方法,在与工序 3 重叠的工序 4 中使用的氧化剂是水。

[0042] [17] 根据上述 [15] 或 [16] 所述的氧还原催化剂的制造方法,工序 3 结束后,工序 4 仍被进行。

[0043] [18] 根据上述 [17] 所述的氧还原催化剂的制造方法,在工序 4 之中工序 3 结束后所进行的部分中所使用的氧化剂,是选自过氧化氢、高氯酸和过乙酸中的至少 1 种。

[0044] 本发明的氧还原催化剂,具有良好的初期性能,且起动停止耐久性优异。本发明的氧还原催化剂的制造方法,能够效率良好地制造上述氧还原催化剂。

## 附图说明

[0045] 图 1 是在比较例 12 中使用的反应器 (1) 的模式图。

[0046] 图 2(a) 是在实施例 1 中得到的催化剂 (1) 的透射型电子显微镜像。图 2(b) 是在实施例 6 中得到的催化剂 (6) 的透射型电子显微镜像。图 2(c) 是在比较例 2 中得到的催化剂 (9) 的透射型电子显微镜像。

[0047] 图 3 是在实施例 1 中得到的催化剂 (1) 的粉末 X 射线衍射图案。

[0048] 图 4 是表示在起动停止耐久性试验中施加的三角波电位循环的时间与电压的关系的图。

## 具体实施方式

[0049] <氧还原催化剂>

[0050] 本发明涉及的氧还原催化剂,是包含复合粒子的氧还原催化剂,所述复合粒子是钛化合物的一次粒子分散在碳的结构体中而成的,

[0051] 具有钛、碳、氮、以及氧来作为构成元素,上述各元素的原子数的比,在将钛设为 1

的情况下,碳大于 2 且为 5 以下、氮大于 0 且为 1 以下,氧为 1 以上 3 以下,

[0052] 且拉曼光谱中的 D 带的峰强度相对于 G 带的峰强度的强度比 (D/G 比) 为 0.4 ~ 1.0。

[0053] 复合粒子,也可以具有钛、碳、氮、以及氧来作为构成元素,并含有第二金属元素 M2。碳、氮、以及氧的原子数的比,在将钛设为 1 的情况下,碳的比大于 2 且为 5 以下,优选为 2.5 ~ 5,更优选为 3 ~ 5,氮的比大于 0 且为 1 以下,优选为 0.01 ~ 0.4,更优选为 0.02 ~ 0.2,氧的比为 1 ~ 3,优选为 1 ~ 2.5,更优选为 1.2 ~ 2.2。当各元素的比在上述范围内时,氧还原催化剂的初期性能变得良好,且起动停止耐久性变得良好。

[0054] 当复合粒子含有第二金属元素 M2 时,氧还原催化剂的性能提高。作为第二金属元素 M2,能够举出选自例如铁、镍、铬、钴以及锰中的至少 1 种,其中,从成本和催化剂的性能的平衡的观点出发,优选铁以及铬,特别优选铁。M2 相对于钛的原子数的比,优选为 0.3 以下,更优选为 0.05 ~ 0.2。M2 相对于钛的原子数的比在上述范围时,氧还原催化剂的性能更加提高。

[0055] 复合粒子,拉曼光谱中的 D 带的峰强度相对于 G 带的峰强度的强度比 (D/G 比) 为 0.4 ~ 1.0,优选为 0.5 ~ 0.95,更优选为 0.6 ~ 0.9。当 D/G 比为 1.0 以下时,氧还原催化剂的初期性能变得良好,且起动停止耐久性变得良好。即使 D/G 比小于 0.4,也能得到良好的初期性能以及良好的起动停止耐久性,但从费用效果的观点来看并不有效。

[0056] 优选:复合粒子在使用 Cu-K $\alpha$  射线的 X 射线衍射 (XRD) 测定中,占有下述记载的 2 $\theta$  范围的区域 A ~ D 的每一个中具有峰,且在区域 A 具有在衍射图案中所显现的全部峰之中具有最大的强度的峰,

[0057] A:26 ~ 28° ;

[0058] B:35 ~ 37° ;

[0059] C:40 ~ 42° ;

[0060] D:53 ~ 55° 。

[0061] 满足这样的条件的催化剂,可以认为具有金红石型氧化钛来作为主相。当本发明的氧还原催化剂满足这样的条件时,初期性能以及起动停止耐久性变得更良好。

[0062] 优选:复合粒子由钛的透射法 X 射线吸收微细结构分析 (透射法 XAFS) 求得的钛的价数大于 3 且低于 4。当上述钛的价数在上述范围内时,复合粒子的导电性提高,氧还原催化剂的初期性能变得更良好。

[0063] 复合粒子的采用 BET 法算出的比表面积,优选为 100m<sup>2</sup>/g 以上、更优选为 100 ~ 600m<sup>2</sup>/g、进一步优选为 150 ~ 600m<sup>2</sup>/g。

[0064] 优选:本发明的氧还原催化剂,包含上述复合粒子,还具有担载于该复合粒子上的由贵金属或贵金属的合金构成的粒子。当本发明的氧还原催化剂为具有这样的粒子的复合催化剂时,在燃料电池单元电池的起动停止耐久性试验中显示优异的耐久性,且初期性能也良好。

[0065] 作为上述贵金属,能够列举选自例如铂、金、钯、铱、铑以及钌中的至少 1 种。其中,优选是选自铂、钯以及铱中的至少一种,更优选铂。作为上述贵金属的合金,能够列举出上述贵金属彼此的合金、或者由上述贵金属与选自例如铁、镍、铬、钴、钛、铜、钒以及锰中的至少 1 种金属的合金。其中,特别优选为选自铁、钴以及镍中的至少一种与铂的合金。

[0066] 上述贵金属的担载量,作为氧还原催化剂中的含量,优选为 5 ~ 50 质量%、更优选为 20 ~ 40 质量%。当本发明的氧还原催化剂以这样的比例含有上述贵金属时,在燃料电池单元电池的起动停止耐久性试验中显示优异的初期性能,且耐久性也良好。

[0067] 本发明的氧还原催化剂能够采用例如下述的制造方法制造。

[0068] <氧还原催化剂的制造方法>

[0069] 本发明的氧还原催化剂的制造方法为上述氧还原催化剂的制造方法,包括:将含钛化合物(1)、含氮有机化合物(2)以及溶剂混合,得到催化剂前驱体溶液的工序1;从上述催化剂前驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣的工序2;对上述固体成分残渣实施热处理的工序3、以及实施氧化处理的工序4,上述含钛化合物(1)以及上述含氮有机化合物(2)之中至少一方具有氧原子。

[0070] 该氧还原催化剂的制造方法,其特征在于,通过对将由含钛有机络合物以及有机化合物构成的前驱体烧成而得到的钛碳氮氧化物实施氧化处理,或者,将上述前驱体一边烧成一边实施氧化处理,来使非晶碳的量减少,使 D/G 比降低。

[0071] 作为本发明的氧还原催化剂的制造方法,具体而言,能够列举例如以下的 3 个方式。

[0072] [第 1 方式]

[0073] 本发明的制造方法为氧还原催化剂的制造方法,其特征在于,包括:

[0074] 将含钛化合物(1)、含氮有机化合物(2)以及溶剂混合,得到催化剂前驱体溶液的工序 1;

[0075] 从上述催化剂前驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣的工序 2;

[0076] 将在工序 2 中得到的固体成分残渣在 700°C ~ 1400°C 的温度热处理,得到热处理物的工序 3a;和

[0077] 将在工序 3a 中得到的热处理物用提供氧原子的氧化剂进行氧化处理的工序 4a,

[0078] 上述含钛化合物(1)和上述含氮有机化合物(2)之中至少一方具有氧原子,工序 4 的氧化被调整,使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0 的范围。

[0079] 其中,将在工序 3a 结束后开始工序 4a 的方式作为第 1 方式在下面进行说明。

[0080] (工序 1)

[0081] 在工序 1 中,混合至少含钛化合物(1)、含氮有机化合物(2)以及溶剂,得到催化剂前驱体溶液。在调制含有第二金属元素 M2 的复合粒子的情况下,将作为进一步含有第 2 金属元素 M2 的化合物的、含有选自铁、镍、铬、钴以及锰中的至少 1 种金属元素 M2 的化合物(以下也称为「含 M2 化合物(3)」。)添加到上述催化剂前驱体溶液中即可。添加这些材料的顺序并不特别限定。

[0082] 为了顺畅地进行反应,优选混合是一边搅拌溶剂一边进行。在该时,上述化合物难以溶解于溶剂的情况下,也可以加温。另外,在混合时急剧地发热的情况下,一边冷却一边混合,或者,各少量地进行混合。

[0083] 含钛化合物(1)

[0084] 含钛化合物(1),优选具有选自氧原子和卤原子中的至少 1 种,作为其具体例,可举出钛络合物、以及钛的磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐、有机酸盐、氧卤化物(卤化物的中间水解物)、醇盐、酯、卤化物、高卤酸盐以及次卤酸盐,更优选地列举出:选自钛的醇盐、酯、乙酰

丙酮络合物、氯化物、溴化物、碘化物、氯化物、溴氧化物、碘氧化物以及硫酸盐中的至少一种,从向上述液相中的溶剂的溶解性的观点来看,进一步优选地列举出醇盐或乙酰丙酮络合物。它们可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0085] 作为含钛化合物 (1) 的具体例,可举出四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、四异丁氧基钛、四戊氧基钛、四乙酰丙酮钛、二乙酰丙酮氧钛、氯化三(乙酰丙酮)钛 ( $[\text{Ti}(\text{acac})_3]_2[\text{TiCl}_6]$ )、四氯化钛、三氯化钛、氯化钛、四溴化钛、三溴化钛、溴氧化钛、四碘化钛、三碘化钛、碘氧化钛等的钛化合物。它们可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0086] 按照前述的那样,当复合粒子包含第二金属元素 M2 时,氧还原催化剂的性能提高。

[0087] 作为含 M2 化合物 (3) 的具体例,可举出:

[0088] 氯化铁 (II)、氯化铁 (III)、硫酸铁 (III)、硫化铁 (II)、硫化铁 (III)、亚铁氰化钾、铁氰化钾、亚铁氰化铵、铁氰化铵、亚铁氰化铁、硝酸铁 (II)、硝酸铁 (III)、草酸铁 (II)、草酸铁 (III)、磷酸铁 (II)、磷酸铁 (III)、二茂铁、氢氧化铁 (II)、氢氧化铁 (III)、氧化铁 (II)、氧化铁 (III)、四氧化三铁、乙二胺四乙酸铁 (II) 铵、乙酸铁 (II)、乳酸铁 (II)、柠檬酸铁 (III) 等的铁化合物;

[0089] 氯化镍 (II)、硫酸镍 (II)、硫化镍 (II)、硝酸镍 (II)、草酸镍 (II)、磷酸镍 (II)、二茂镍、氢氧化镍 (II)、氧化镍 (II)、乙酸镍 (II)、乳酸镍 (II) 等的镍化合物;

[0090] 氯化铬 (II)、氯化铬 (III)、硫酸铬 (III)、硫化铬 (III)、硝酸铬 (III)、草酸铬 (III)、磷酸铬 (III)、氢氧化铬 (III)、氧化铬 (II)、氧化铬 (III)、氧化铬 (IV)、氧化铬 (VI)、乙酸铬 (II)、乙酸铬 (III)、乳酸铬 (III) 等的铬化合物;

[0091] 氯化钴 (II)、氯化钴 (III)、硫酸钴 (II)、硫化钴 (II)、硝酸钴 (II)、硝酸钴 (III)、草酸钴 (II)、磷酸钴 (II)、二茂钴、氢氧化钴 (II)、氧化钴 (II)、氧化钴 (III)、四氧化三钴、乙酸钴 (II)、乳酸钴 (II) 等的钴化合物;

[0092] 氯化锰 (II)、硫酸锰 (II)、硫化锰 (II)、硝酸锰 (II)、草酸锰 (II)、氢氧化锰 (II)、氧化锰 (II)、氧化锰 (III)、乙酸锰 (II)、乳酸锰 (II)、柠檬酸锰等的锰化合物。它们可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0093] 含氮有机化合物 (2)

[0094] 作为本发明的制造方法中所使用的含氮有机化合物 (2),优选能够成为能与含钛化合物 (1) 中的钛原子配位的配位体的化合物,进一步优选能够成为多齿配位体 (优选 2 齿配位体或 3 齿配位体) 的 (能形成螯合物的) 化合物。

[0095] 含氮有机化合物 (2),可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0096] 含氮有机化合物 (2),优选具有氨基、腈基、酰亚胺基、亚胺基、硝基、酰胺基、叠氮基、氮丙啶基、偶氮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、肟基、重氮基、亚硝基等官能团、或吡咯环、卞啉环、咪唑环、吡啶环、嘧啶环、吡嗪环等环 (将这些官能团和环统称为「含氮分子团」)。

[0097] 含氮有机化合物 (2),若在分子内具有含氮分子团,则可以认为经由工序 1 中的混合,能够通过来源于含钛化合物 (1) 的钛原子强力地配位。

[0098] 在上述含氮分子团中,更优选氨基、亚胺基、酰胺基、吡咯环、吡啶环和吡嗪环,进

一步优选氨基、亚胺基、吡咯环和吡嗪环,从得到的氧还原催化剂的活性特别地变高的方面出发,特别优选氨基和吡嗪环。

[0099] 含氮有机化合物(2),优选具有羟基、羧基、醛基、酰卤基、磺酸基、磷酸基、酮基、醚基或酯基(也将它们统称为「含氧分子团」)。含氮有机化合物(2),若在分子内具有含氧分子团,则可以认为经过工序1中的混合,能够通过来源于含钛化合物(1)的钛原子强力地配位。

[0100] 在上述含氧分子团之中,从得到的氧还原催化剂的活性变得特别高的方面出发,特别优选羧基和醛基。

[0101] 作为具有上述含氮分子团和上述含氧分子团的化合物,优选具有氨基和羧基的氨基酸、以及其衍生物。

[0102] 作为上述氨基酸,优选:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、正缬氨酸、双甘氨酸、三甘氨酸和四甘氨酸。除了上述氨基酸等以外,还可举出乙酰吡咯等的酰基吡咯类、吡咯羧酸、乙酰咪唑等的酰基咪唑类、羰基二咪唑、咪唑羧酸、吡唑、乙酰苯胺、吡嗪羧酸、哌啶羧酸、哌嗪羧酸、吗啉、嘧啶羧酸、烟酸、2-吡啶羧酸、2,4-吡啶二羧酸、8-喹啉醇、以及聚乙烯吡咯烷酮,从得到的氧还原催化剂的活性高的方面出发,优选能成为2齿配位体的化合物,具体而言,优选吡咯-2-羧酸、咪唑-4-羧酸、2-吡嗪羧酸、2-哌啶羧酸、2-哌嗪羧酸、烟酸、2-吡啶羧酸、2,4-吡啶二羧酸、以及8-喹啉醇。在上述之中,更优选丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、酪氨酸、2-吡嗪羧酸、2-吡啶羧酸。

[0103] 为了将复合粒子中的碳原子的含量容易调整为上述优选的范围,在工序1中使用的含氮有机化合物(2)的碳的总原子数B相对于在工序1中使用的含钛化合物(1)的钛元素的原子数A的比(B/A),优选为2~200、更优选为3~100、进一步优选为5~50。

[0104] 为了将复合粒子中的氮原子的含量容易调整为上述优选的范围,在工序1中使用的含氮有机化合物(2)的氮的总原子数C相对于在工序1中使用的含钛化合物(1)的钛元素的原子数A的比(C/A),优选为1~28、更优选为2~17、进一步优选为3~12。

[0105] 当将在工序1中使用的含钛化合物(1)与含M2化合物(3)的比例换算成钛(M1)原子与金属元素M2的原子的摩尔比(M1:M2),表示为M1:M2=1:a时,a的范围优选为0.3以下、更优选为0.05~0.2。

#### [0106] 溶剂

[0107] 作为上述溶剂,可列举例如水、乙酸、乙酰丙酮、醇类以及它们的混合溶剂。作为醇类,优选乙醇、甲醇、丁醇、丙醇和乙氧基乙醇,进一步优选乙醇和甲醇。为了增加溶解性,优选使上述含有酸,作为酸,优选乙酸、硝酸、盐酸、磷酸和柠檬酸,进一步优选乙酸和硝酸。这些溶剂,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

#### [0108] (工序2)

[0109] 在工序2中,从在工序1中得到的催化剂前驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣。关于除去溶剂的方法,没有特别限定,可举出使用例如喷雾干燥器、旋转式蒸发器等的方法。

[0110] 根据溶剂的除去方法、或者含钛化合物(1)或含氮有机化合物(2)的性状,有时在

工序 2 中得到的固体成分残渣的组成或凝聚状态不均一。在这样的情况下,如果在工序 3 中使用将固体成分残渣混合、碎解,制成更均匀且微细的粉末后的粉末,则能够得到粒径更均匀的催化剂。

[0111] 为了将固体成分残渣混合、碎解,可举出使用例如乳钵、自动混炼乳钵、或者球磨机的方法,在固体成分残渣为多量、并进行连续的混合、碎解处理的情况下,可举出使用喷磨机等方法。

[0112] (工序 3a)

[0113] 在工序 3a 中,将在上述工序 2 中得到的固体成分残渣热处理,得到热处理物。

[0114] 该热处理时的温度为 700℃~1400℃,优选为 800℃~1300℃。为了在复合粒子中以金红石型氧化钛为主相,需要 700℃以上的温度。另外,若超过 1400℃,则难以使复合粒子中的碳、氮以及氧的含量在上述范围内。

[0115] 作为上述热处理的方法,可举出例如静置法、搅拌法、落下法、粉末捕捉法。

[0116] 在用上述静置法进行热处理的情况下,升温速度不特别限定,但优选为 1℃/分~100℃/分左右,进一步优选为 5℃/分~50℃/分。另外,加热时间优选为 0.1~10 小时、更优选为 0.5 小时~5 小时、进一步优选为 0.5~3 小时。在静置法中在红外线镀金聚焦炉(infrared gold image furnace)等的红外线炉或管状炉中进行加热的情况下,加热时间为 0.1~10 小时、优选为 0.5 小时~5 小时。上述加热时间在上述范围内时,具有能形成均匀的热处理物粒子的倾向。

[0117] 使用旋转窑等的方法所代表的上述搅拌法的情况下,上述固体成分残渣的加热时间,通常为 0.1~5 小时,优选为 0.5~2 小时。在该方法中,使炉倾斜等等来连续地进行加热的情况下,将由恒常的炉内的样品流量计算出的平均滞留时间作为上述加热时间。

[0118] 上述落下法的情况下,上述固体成分残渣的加热时间通常为 0.5~10 分,优选为 0.5~3 分。上述加热时间在上述范围内时,具有能形成均匀的热处理物粒子的倾向。

[0119] 上述粉末捕捉法的情况下,上述固体成分残渣的加热时间为 0.2 秒~1 分、优选为 0.2~10 秒。上述加热时间在上述范围内时,具有能形成均匀的热处理物粒子的倾向。

[0120] 为了使复合粒子的各构成元素的含量容易在上述范围内,优选使用能够实现严格的温度控制的、以电为热源的电炉和红外线镀金聚焦炉等的红外线炉。

[0121] 作为进行上述热处理时的气氛,为了使复合粒子的各构成元素的含量容易在上述范围内,优选为非氧化性气氛。在其意思上,优选其主成分为非氧化性气体气氛。在非氧化性气体之中,从比较廉价、容易购得的方面来看,优选氮气、氩气、氦气、氢气,更优选氮气和氩气,进一步优选这些气体与氢气的混合气体。这些非氧化性气体,可以单独使用 1 种,也可以将 2 种以上混合而使用。

[0122] 在上述热处理的气氛中含有氢气的情况下,氢气的浓度为例如 100 体积%以下、优选为 1~20 体积%、更优选为 1~5 体积%。

[0123] 在上述热处理中得到的热处理物,可以原样地用于下道工序,也可以进一步碎解后用于下道工序。再者,在本说明书中,将碎解、破碎等的将热处理物弄细的操作,不作特别区别而表述为「碎解」。若进行碎解,则有时能够改善使用所得到的氧还原催化剂制造电极时的可加工性、和所得到的电极的特性。该碎解能够使用例如辊转动磨机、球磨机、小径球磨机(珠磨机)、介质搅拌磨机、气流粉碎机、乳钵、自动混炼乳钵、槽式碎解机或喷磨机。

[0124] (工序 4a)

[0125] 在工序 4a 中,将在工序 3a 中得到的热处理物用提供氧原子的氧化剂进行氧化处理,使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0 的范围。

[0126] 作为提供氧原子的氧化剂,能够列举过氧化氢、高氯酸、过乙酸以及水等。上述水可以以水蒸气的形式使用。

[0127] D/G 比,通过调整氧化的程度而能够处于上述范围内。通过进行氧化,能够使 D/G 比降低,但过量的氧化处理反倒招致 D/G 比的增加。通过预实验来求得达到上述 D/G 比的范围内的氧化的条件即可。氧化的程度,可通过适当选择氧化剂的种类、氧化剂的量、氧化处理温度以及氧化处理时间等来调整,特别是氧化处理温度的调节很重要。

[0128] [第 2 方式]

[0129] 第 2 方式是下述方式:进行上述第 1 方式的工序 1 以及工序 2 后,在上述工序 3 开始的同时或其开始后,上述工序 4 与上述工序 3 重叠地进行(以下将工序 3 之中与工序 4 重叠地进行的部分也记为「工序 3b」),优选在重叠的上述工序 4(即工序 3b)中使用的氧化剂为水。第 2 方式是工序 4 与工序 3 同时地结束的方式。

[0130] 更具体而言,是下述的氧还原催化剂的制造方法,该方法包含:

[0131] 将含钛化合物(1)、含氮有机化合物(2)以及溶剂混合,得到催化剂前驱体溶液的工序 1;

[0132] 从上述催化剂前驱体溶液除去溶剂,得到固体成分残渣的工序 2;以及,

[0133] 将在工序 2 中得到的固体成分残渣在 700°C ~ 1400°C 的温度,一边导入水一边进行热处理,得到热处理物的工序 3b,

[0134] 上述含钛化合物(1)以及上述含氮有机化合物(2)之中至少一方具有氧原子。

[0135] 第 2 方式中的工序 1 以及工序 2,分别与第 1 方式中的工序 1 以及工序 2 同样。第 2 方式中的工序 3 之中的、开始工序 4 之前的部分,与第 1 方式中的工序 3a 同样。以下对工序 3b 进行说明。

[0136] (工序 3b)

[0137] 在工序 3b 中,将在工序 2 中得到的固体成分残渣一边热处理一边进行氧化处理。优选在工序 3 开始的同时重叠地进行工序 4,在工序 3b 中,将在工序 2 中得到的固体成分残渣在 700°C ~ 1400°C 的温度,一边导入水一边进行热处理,得到热处理物。通过该处理,热处理物被制造的同时,热处理物被氧化处理。其结果,能得到 D/G 比为 0.4 ~ 1.0 的氧还原催化剂。

[0138] 作为优选的热处理条件,与在第 1 方式的工序 3a 中列举的条件同样。

[0139] 为了一边导入水一边热处理,通过向在第 1 方式的工序 3a 中列举的气体气氛中混合水来实施。导入的水的量,只要上述氧化处理进行就没有特别限制,但以 0°C ~ 50°C 下的饱和水蒸气量包含在导入的气氛气体中时,容易操作,故优选。

[0140] 关于其他的条件,可采用与第 1 方式的工序 3a 同样的条件。

[0141] [第 3 方式]

[0142] 第 3 方式是在第 2 方式中工序 3b 结束后上述工序 4 仍被进行的方式。

[0143] 即,第 3 方式,是在第 2 方式中工序 3b 结束后,与上述工序 4a 同样的工序 4c 被进行。但是,该工序 3b 是未必需要进行氧化处理以使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0 的工序(以下

也记为「工序 3c」。 )。

[0144] 再者,第 1 方式中的工序 4(工序 4a)、以及第 3 方式中的工序 4 之中在工序 3 结束后进行的部分(工序 4c)中所使用的氧化剂,是选自过氧化氢、高氯酸以及过乙酸中的至少 1 种时,操作容易,故优选。

[0145] 第 3 方式中的工序 1 以及工序 2 分别与第 1 方式中的工序 1 以及工序 2 同样。

[0146] 在第 3 方式中,也可以在工序 3c 中进行氧化处理,以使得 D/G 比变为 0.4 ~ 1.0,进而为了调整为所希望的 D/G 比而在工序 4c 中进行氧化处理。

[0147] 当这样地在工序 3c 以及工序 4c 这 2 个阶段进行氧化处理的工序 4 时,具有 D/G 比的调整容易进行的优点。

[0148] 再者,在工序 3c 和工序 4c 之间,也可以设置破碎工序。该破碎工序与第 1 方式中的破碎工序同样。

[0149] [ 贵金属或贵金属的合金的负载 ]

[0150] 可以使上述复合粒子负载贵金属或贵金属的合金(以下也记为「贵金属等」。)(以下也记为「复合催化剂」。 )。

[0151] 作为负载这些贵金属等的方法,只要以能够供于实用的方式能够进行负载,就没有特别限制,但使用贵金属等的前驱体从而负载贵金属等的方法较合适。

[0152] 在此,所谓贵金属等的前驱体,是通过规定的处理能够成为上述贵金属等的物质,可举出氯铂酸、氯化铱、氯化钯以及它们的混合物等。

[0153] 作为使复合粒子负载该贵金属等的前驱体的方法,并不应该被特别限制,可利用应用了以往公知的催化剂金属负载技术的方法。例如,可列举出下述方法等等,但不限于这些方法。

[0154] (1) 方法,其包括:使复合粒子分散于贵金属等的前驱体溶液中并进行蒸发干固的阶段、和在其后施加热处理的阶段;

[0155] (2) 方法,其包括:通过使复合粒子分散于贵金属等的前驱体胶体溶液中,使贵金属等的前驱体胶体吸附于复合粒子,来使复合粒子负载贵金属等的阶段;

[0156] (3) 方法,其包括:通过调整含有 1 种或其以上的贵金属等的前驱体的溶液与复合粒子分散液的混合液的 pH 值,在得到金属氧化物、水合氧化物、金属氢氧化物的同时使它们吸附于复合粒子的阶段、将它们还原的阶段、和根据需要将其热处理的阶段。

[0157] [ 用途 ]

[0158] 本发明的氧还原催化剂,特别是在用途上并没有限制,能够合适地用于燃料电池用电极催化剂、空气电池用电极催化剂等。

[0159] 本发明的氧还原催化剂,能够作为代替以往的铂负载碳催化剂的催化剂使用。

[0160] ( 燃料电池用催化剂层 )

[0161] 能够由上述氧还原催化剂制造燃料电池用催化剂层。

[0162] 上述燃料电池用催化剂层有阳极催化剂层、阴极催化剂层,但上述氧还原催化剂,耐久性优异,氧还原能力大,因此优选用于阴极催化剂层。

[0163] 燃料电池用催化剂层包含上述氧还原催化剂和高分子电解质。为了更加降低上述催化剂层中的电阻,也可以使上述催化剂层中进一步含有电子传导性粒子。

[0164] 作为电子传导性粒子的材质,可列举碳、导电性高分子、导电性陶瓷、金属或氧化

钨或氧化铟等导电性无机氧化物。这些物质可以单独使用 1 种或者组合使用。特别是由碳构成的电子传导性粒子,比表面积大,另外,容易廉价地购得小粒径的粒子,耐化学药品性优异,因此优选单独的碳或碳与其他的电子传导性粒子的混合物。

[0165] 作为碳,可列举炭黑、石墨、活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角(nanohorn)、富勒烯、多孔体碳、石墨烯(graphene)等。由碳构成的电子传导性粒子的粒径,若过小,则难以形成电子传导通路,另外,若过大,则有燃料电池用催化剂层的气体扩散性降低、电极催化剂的利用率降低的倾向,因此优选为 10 ~ 1000nm,更优选为 10 ~ 100nm。

[0166] 在电子传导性粒子由碳构成的情况下,上述氧还原催化剂与电子传导性粒子的质量比(催化剂:电子传导性粒子),优选为 1:1 ~ 100:1。

[0167] 上述燃料电池用电极催化剂层,通常包含高分子电解质。作为上述高分子电解质,只要是在燃料电池用催化剂层中一般所使用的高分子电解质就没有特别限定。具体而言,可列举具有磺酸基的全氟碳聚合物(例如,ナフイオン(NAFION(注册商标))、具有磺酸基的烃系高分子化合物、掺杂了磷酸等无机酸的高分子化合物、一部分由质子传导性的官能团取代了的有机/无机杂化聚合物、使高分子基质中浸渗了磷酸溶液和/或硫酸溶液的质子导体等。其中,优选ナフイオン(NAFION(注册商标))。作为形成上述燃料电池用催化剂层时的ナフイオン(NAFION(注册商标))的供给源,可举出 5%ナフイオン(NAFION(注册商标))溶液(DE521,デュポン公司)等。

[0168] 作为燃料电池用催化剂层的形成方法,没有特别限制,例如可举出:将在溶剂中分散了前述的燃料电池催化剂层的构成材料的悬浮液涂布于后述的电解质膜或气体扩散层的方法。作为上述涂布的方法,可举出浸渍法、网版印刷法、辊涂法、喷涂法、绕线棒涂布法等。另外,可举出:将在溶剂中分散了前述的燃料电池催化剂层的构成材料的悬浮液通过涂布法或过滤法在基材上形成燃料电池用催化剂层后,采用转印法在电解质膜上形成燃料电池用催化剂层的方法。再者,将上述悬浮液作为「燃料电池用催化剂层制作用墨」。

[0169] (电极)

[0170] 电极由上述燃料电池用催化剂层和气体扩散层构成。以下将包含阳极催化剂层的电极称为阳极,将包含阴极催化剂层的电极称为阴极。

[0171] 所谓气体扩散层,是多孔质、辅助气体的扩散的层。作为气体扩散层,只要是具有电子传导性、气体的扩散性高、耐蚀性高的材料,则可以是任何的材料,但一般使用碳纸、碳布等的碳系多孔质材料、为了轻量化而被覆了不锈钢、耐蚀材的铝箔。

[0172] (膜电极接合体)

[0173] 膜电极接合体由阴极催化剂层、阳极催化剂层和配置于上述两催化剂层之间的高分子电解质膜构成。另外,上述膜电极接合体也可以具有气体扩散层。此时,作为阳极催化剂层,可使用以往公知的燃料电池用催化剂层,例如代替上述氧还原催化剂而含有铂担载碳催化剂的燃料电池用催化剂层。

[0174] 以下,在本说明书中,有时将膜电极接合体称为「MEA」。

[0175] 作为高分子电解质膜,一般使用例如采用全氟磺酸系高分子的高分子电解质膜或采用烃系高分子的高分子电解质膜等,但也可以使用使高分子微多孔膜浸渗了液体电解质的膜或向多孔质体填充了高分子电解质的膜等。

[0176] 上述膜电极接合体,可通过在电解质膜和/或气体扩散层上形成上述燃料电池用

催化剂层后,使阴极催化剂层以及阳极催化剂层为内侧,将电解质膜的两面用气体扩散层夹持,进行例如热压而得到。

[0177] <膜电极接合体的用途>

[0178] 上述膜电极接合体,由于催化能力以及催化剂耐久性高,因此能够用于燃料电池或空气电池的用途。

[0179] 燃料电池,根据所使用的电解质等的不同而被分为数种,有熔融碳酸盐型(MCFC)、磷酸型(PAFC)、固体氧化物型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)等。其中,上述膜电极接合体,优选用于固体高分子型燃料电池,作为燃料可使用氢、甲醇等。

[0180] (燃料电池)

[0181] 使用上述氧还原催化剂的燃料电池具有下述特征:性能高,特别是具有良好的初期性能,且起动停止耐久性优异。另外,使用本发明的氧还原催化剂的燃料电池,具有比使用以往的铂担载碳催化剂的燃料电池廉价这一特征。该燃料电池,能够提高具有选自发电功能、发光功能、发热功能、音响发生功能、运动功能、显示功能和充电功能中的至少一项功能且具备燃料电池的物品的性能。

[0182] <具备上述燃料电池的物品的具体例>

[0183] 作为可具备上述燃料电池的上述物品的具体例,可列举:大厦、住宅、帐篷等建筑物、荧光灯、LED等、有机EL、路灯、室内照明、信号机等照明器具、机械、包括车辆本身的汽车用设备、家电制品、农业设备、电子设备、包括便携式电话等的便携式信息终端、美容器械、便携式工具、浴室用品盥洗室用品等的卫生器械、家具、玩具、装饰品、广告牌、保温箱(cooler boxes)、室外发电机等的户外用品、教材、人造花(artificial flowers)、工艺品、心脏起搏器用电源、具备珀尔帖元件的加热和冷却器用的电源。

[0184] 实施例

[0185] 以下通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不被这些实施例限定。另外,实施例和比较例中的各种测定采用下述的方法进行。

[0186] [分析方法]

[0187] 1. 元素分析

[0188] 碳:量取试样约0.1g,用堀场制作所的EMIA-110进行测定。

[0189] 氮、氧:量取试样约0.1g,封入到Ni-Cup(Ni杯)中后,用LECO公司制的TC600进行测定。

[0190] 过渡金属元素(钛等):将试样约0.1g量取到铂皿中,添加酸,进行加热分解。将该加热分解物定容后,适当稀释,用ICP-OES(SII公司制VISTA-PRO)或ICP-MS(Agilent公司制HP7500)进行定量。

[0191] 2. 粉末X射线衍射测定

[0192] 使用PANalytical公司制X'Pert MPD,进行试样的粉末X射线衍射的测定。X射线光源示于Cu-K $\alpha$ 。

[0193] 各试样的粉末X射线衍射中的衍射线峰,将在信号(S)与噪声(N)的比(S/N)为2以上时能够检测出的信号看作1个峰来统计。再者,噪声(N)规定为基线的宽度。

[0194] 3. 拉曼光谱测定

[0195] 采用日本分光制的NRS-5100进行显微拉曼测定。试样测定前,使用参考

(reference) 用硅基板进行装置的校正。试样测定,以晶格测定模式来进行,将 9 个部位的测定设为 1 次,在分别不同的试样位置,测定合计 5 次(共计 45 个部位)。将在各个测定中得到的光谱平均化,作为最终结果。再者,激励波长为 532nm,曝光时间以及累积次数,对于激光照射点 1 个部位,分别设为 3 秒以及 5 次。

[0196] 将得到的光谱用日本分光制的 Spectra Manager Version2 进行分析。即,进行适当的基线修正后,将光谱的  $850 \sim 2000\text{cm}^{-1}$  部位,使用在  $1340\text{cm}^{-1}$ 、 $1365\text{cm}^{-1}$ 、 $1580\text{cm}^{-1}$ 、 $1610\text{cm}^{-1}$  具有极大值的 4 个洛伦兹函数进行峰拟合。其结果,得到的  $1340\text{cm}^{-1}$  的峰(D带)与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰(G带)的强度比作为 D/G 比来算出。

[0197] 4. BET 比表面积测定

[0198] 采集 0.15g 试样,用全自动 BET 比表面积测定装置マックソーブ((株)マウンテック制)进行比表面积测定。预处理时间以及预处理温度分别设定为 30 分以及  $200^\circ\text{C}$ 。

[0199] 5. 透射型电子显微镜观察

[0200] 使用日立制作所制的 H9500(加速电压 300kV)进行透射型电子显微镜(TEM)观察。观察试样,通过将试样粉体超声波分散于乙醇中,将这样得到的分散液滴加到 TEM 观察用微网(microgrid)上来制作。另外,使用日立制作所制的 HD2300(加速电压 200kV)进行能量分散型荧光 X 射线分析を行った。

[0201] [实施例 1]

[0202] 1-1. 复合粒子的调制

[0203] 将四异丙氧基钛(纯正化学制)5mL 以及乙酰丙酮(纯正化学制)5mL 添加到乙醇(和光纯药制)15mL 与乙酸(和光纯药制)5mL 的溶液中,一边在室温搅拌一边作成了含钛混合物溶液。另外,将甘氨酸(和光纯药制)3.76g 以及乙酸铁(II)(Aldrich 公司制)0.31g 加到纯水 20mL 中,在室温搅拌,作成了完全溶解了的含甘氨酸混合物溶液。将含钛混合物溶液缓慢地添加到含甘氨酸混合物溶液中,得到透明的催化剂前驱体溶液。使用旋转式蒸发器,将水浴的温度设定为约  $80^\circ\text{C}$ ,一边将上述催化剂前驱体溶液加热且搅拌,一边使溶剂缓慢地蒸发。将使溶剂完全蒸发而得到的固体成分残渣用乳钵细且均匀地捣碎,得到粉末。

[0204] 将该粉末装入管状炉,在含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体气氛下以升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  加热到  $900^\circ\text{C}$ ,在  $900^\circ\text{C}$  进行 1 小时的热处理,由此得到含钛以及铁的碳氮氧化物粉末。将该粉末在异丙醇(纯正化学制)中经行星球磨机处理后,滤选,干燥,得到粉末。

[0205] 1-2. 过氧化氢处理

[0206] 将上述粉末 1.6g 添加到蒸馏水 800mL 与 30%过氧化氢水(关东化学制)800mL 的混合溶液中,一边搅拌一边在  $25^\circ\text{C}$  使其反应 2 小时。此后,滤选,干燥,得到粉末(以下也记为「催化剂(1)」)。

[0207] 1-3. 铂担载操作

[0208] 在蒸馏水 1250ml 中将催化剂(1)1.00g 以及碳酸钠(和光纯药制)363mg 用超声波洗涤机振荡 30 分钟。将该悬浮液在水浴中维持液温为  $80^\circ\text{C}$ ,搅拌 30 分钟。向其中用 10 分钟滴下了包含氯铂酸六水合物(和光纯药制)0.660g(相当于铂 0.250g)的蒸馏水 30mL(液温维持为  $80^\circ\text{C}$ )。其后,在液温  $80^\circ\text{C}$  搅拌 2 小时。接着,用 5 分钟向上述悬浮液滴下了 37% 甲醛水溶液(和光纯药制)21.5ml。其后,在液温  $80^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。反应结束后,冷却上述悬浮液,通过过滤,滤选出黑色粉末,干燥。

[0209] 将得到的粉末装入管状炉中,在含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体气氛下,以升温速度 10°C /min 加热到 800°C,在 800°C 进行 1 小时的热处理,由此得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂(1)」)。

[0210] 使用上述催化剂(1)以及复合催化剂(1),进行了后述的各评价。

[0211] [实施例 2]

[0212] 除了将过氧化氢处理的反应时间设为 30 分钟以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂(2)。进而,除了代替催化剂(1)而使用催化剂(2)以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂(2)」)。

[0213] 使用上述催化剂(2)以及复合催化剂(2),进行了后述的各评价。

[0214] [实施例 3]

[0215] 除了将过氧化氢处理的反应时间设为 8 小时以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂(3)。进而,除了代替催化剂(1)而使用催化剂(3)以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂(3)」)。

[0216] 使用上述催化剂(3)以及复合催化剂(3),进行了后述的各评价。

[0217] [实施例 4]

[0218] 除了将过氧化氢处理的反应温度设为 0°C 以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂(4)。进而,除了代替催化剂(1)而使用催化剂(4)以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂(4)」)。

[0219] 使用上述催化剂(4)以及复合催化剂(4),进行了后述的各评价。

[0220] [实施例 5]

[0221] 5-1. 复合粒子的调制

[0222] 将四异丙氧基钛(纯正化学制)5mL 以及乙酰丙酮(纯正化学制)5mL 添加到乙醇(和光纯药制)15mL 与乙酸(和光纯药制)5mL 的溶液中,一边在室温搅拌一边作成了含钛混合物溶液。另外,将甘氨酸(和光纯药制)3.76g 以及乙酸铁(II)(Aldrich 公司制)0.31g 添加到纯水 20mL 中,在室温搅拌,作成了完全溶解了的含甘氨酸混合物溶液。将含钛混合物溶液缓慢地添加到含甘氨酸混合物溶液中,得到透明的催化剂前驱体溶液。使用旋转式蒸发器,将水浴的温度设定为约 80°C,一边将上述催化剂前驱体溶液加热且搅拌,一边使溶剂缓慢地蒸发。将使溶剂完全蒸发而得到的固体成分残渣用乳钵细且均匀地捣碎,得到粉末。

[0223] 将该粉末装入管状炉中,在通过含有保持在 25°C 的蒸馏水的鼓泡器而使水蒸气饱和的、含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体气氛下,将炉内以升温速度 20°C /min 升温到 880°C,将粉末在 880°C 进行 1 小时的热处理,由此得到含有钛以及铁的碳氮氧化物粉末。将该粉末在异丙醇(纯正化学制)中经行星磨机处理后,滤选,干燥,得到粉末(以下也记为「催化剂(5)」)。

[0224] 5-2. 铂担载操作

[0225] 除了代替催化剂(1)而使用催化剂(5)以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,

得到含有 20 质量%铂的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (5)」。）。

[0226] 使用上述催化剂 (5) 以及复合催化剂 (5), 进行了后述的各评价。

[0227] [ 实施例 6]

[0228] 除了代替乙酸铁 (II) 而使用亚铁氰化铵（和光纯药制）以外, 与实施例 5 的 5-1 同样地进行, 调制了催化剂 (6)。进而, 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (6) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (6)」。）。

[0229] 使用上述催化剂 (6) 以及复合催化剂 (6), 进行了后述的各评价。

[0230] [ 实施例 7]

[0231] 与实施例 6 同样地进行, 调制了催化剂 (6)。接着, 与实施例 1 的 1-2 同样地将催化剂 (6) 进行过氧化氢处理, 得到催化剂 (7)。进而, 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (7) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (7)」。）。

[0232] 使用上述催化剂 (7) 以及复合催化剂 (7), 进行了后述的各评价。

[0233] [ 实施例 8]

[0234] 与实施例 7 同样地进行, 调制了催化剂 (7)。接着, 向蒸馏水 1250ml 中添加催化剂 (7) 1.00g、以及 1.0mol/L 氢氧化钠水溶液（和光纯药制）21mL, 用超声波洗涤机振荡 30 分钟。将该悬浮液在水浴中维持液温为 80°C, 搅拌 30 分钟。向其中用 10 分钟滴下包含氯铂酸六水合物（和光纯药制）0.718g（相当于铂 0.270g）、和氯化钴 (II) 六水合物（关东化学制）0.330g（相当于钴 81.7mg）的蒸馏水 30mL（液温维持为 80°C）。其后, 在液温 80°C 搅拌 2 小时。接着, 用 10 分钟向上述悬浮液滴下了含有 1.00g 的硼氢化钠（和光纯药制）的蒸馏水 100ml。其后, 在液温 80°C 搅拌 1 小时。反应结束后, 将上述悬浮液冷却, 通过过滤, 滤选黑色粉末, 干燥。

[0235] 将得到的粉末装入管状炉中, 在含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体气氛下以升温速度 10°C/min 加热到 600°C, 在 600°C 进行 1 小时的热处理, 由此, 得到含有 20 质量%的铂、且铂和钴以摩尔比 1:1 合金化了的、含有铂以及钴的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (8)」。）。

[0236] 使用上述催化剂 (7) 以及复合催化剂 (8), 进行了后述的各评价。

[0237] [ 实施例 9]

[0238] 与实施例 7 同样地进行, 调制了催化剂 (7)。接着, 向蒸馏水 1250ml 中添加催化剂 (7) 1.00g、以及 1.0mol/L 氢氧化钠水溶液（和光纯药制）21mL, 用超声波洗涤机振荡 30 分钟。将该悬浮液在水浴中维持液温为 80°C, 搅拌 30 分钟。向其中用 10 分钟滴下了包含氯铂酸六水合物（和光纯药制）0.718g（相当于铂 0.270g）、和氯化镍 (II) 六水合物（和光纯药制）0.331g（相当于镍 81.7mg）的蒸馏水 30mL（液温维持为 80°C）。其后, 在液温 80°C 搅拌 2 小时。接着, 用 10 分钟向上述悬浮液滴下了包含 1.00g 的硼氢化钠（和光纯药制）的蒸馏水 100ml。其后, 在液温 80°C 搅拌 1 小时。反应结束后, 将上述悬浮液冷却, 通过过滤来滤选黑色粉末, 干燥。

[0239] 将得到的粉末装入管状炉中, 在含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体气氛下, 以升温速度 10°C/min 加热到 600°C, 在 600°C 进行 1 小时的热处理, 由此, 得到含有 20 质量%

的铂、且铂和镍以摩尔比 1 :1 合金化了的、含有铂以及镍的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (9)」。）。

[0240] 使用上述催化剂 (7) 以及复合催化剂 (9), 进行了后述的各评价。

[0241] [比较例 1]

[0242] 1-1. 复合粒子的调制

[0243] 将四异丙氧基钛（纯正化学制）5mL 以及乙酰丙酮（纯正化学制）5mL 添加到乙醇（和光纯药制）15mL 和乙酸（和光纯药制）5mL 的溶液中，一边在室温搅拌，一边作成了含钛混合物溶液。另外，将甘氨酸（和光纯药制）3.76g 添加到纯水 20mL 中，在室温搅拌，作成了完全溶解了的含有甘氨酸的混合物溶液。将含钛混合物溶液缓慢地添加到含甘氨酸混合物溶液中，得到透明的催化剂前驱体溶液。使用旋转式蒸发器，将水浴的温度设定为约 80℃，一边将上述催化剂前驱体溶液加热且搅拌，一边使溶剂缓慢地蒸发。将使溶剂完全蒸发而得到的固体成分残渣用乳钵细且均匀地捣碎，得到粉末。

[0244] 将该粉末装入管状炉中，在含有 4 体积% 氢的氢和氮的混合气体气氛下，将炉内以升温速度 10℃ /min 升温到 900℃，将粉末在 900℃ 进行 1 小时的热处理，由此得到含钛的碳氮氧化物粉末。将该粉末在异丙醇（纯正化学）中经行星球磨机处理后，滤选，干燥，得到粉末（以下也记为「催化剂 (8)」。）。

[0245] 1-2. 铂担载操作

[0246] 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (8) 以外，与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行，得到含有 20 质量% 铂的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (10)」。）。

[0247] 使用上述催化剂 (8) 以及复合催化剂 (10), 进行了后述的各评价。

[0248] [比较例 2]

[0249] 2-1. 复合粒子的调制

[0250] 将四异丙氧基钛（纯正化学制）5mL 以及乙酰丙酮（纯正化学制）5mL 添加到乙醇（和光纯药制）15mL 和乙酸（和光纯药制）5mL 的溶液中，一边在室温搅拌一边作成了含钛混合物溶液。另外，将甘氨酸（和光纯药制）3.76g 以及乙酸铁 (II) (Aldrich 公司制) 0.31g 添加到纯水 20mL 中，在室温搅拌，作成了完全溶解的含甘氨酸混合物溶液。将含钛混合物溶液缓慢地添加到含甘氨酸混合物溶液中，得到透明的催化剂前驱体溶液。使用旋转式蒸发器，将水浴的温度设定为约 80℃，一边将上述催化剂前驱体溶液加热且搅拌，一边使溶剂缓慢地蒸发。将使溶剂完全蒸发而得到的固体成分残渣用乳钵细且均匀地捣碎，得到粉末。

[0251] 将该粉末装入管状炉中，在含有 4 体积% 氢的氢和氮的混合气体气氛下，将炉内以升温速度 10℃ /min 升温到 900℃，将粉末在 900℃ 进行 1 小时的热处理，由此，得到含有钛以及铁的碳氮氧化物粉末。将该粉末在异丙醇（纯正化学制）中经行星球磨机处理后，滤选，干燥，得到粉末（以下也记为「催化剂 (9)」。）。

[0252] 2-2. 铂担载操作

[0253] 除了代替催化剂 (1) 使用催化剂 (9) 以外，与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行，得到含有 20 质量% 铂的复合催化剂（以下也记为「复合催化剂 (11)」。）。

[0254] 使用上述催化剂 (9) 以及复合催化剂 (11), 进行了后述的各评价。

[0255] [比较例 3]

[0256] 除了将热处理时的管状炉设为 ULVAC-RIKO 公司制的红外线镀金聚焦炉，将热处

理温度代替 900℃ 设为 1100℃ 以外,与比较例 2 的 2-1 同样地进行,调制了催化剂 (10)。进而,除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (10) 以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (12)」)。

[0257] 使用上述催化剂 (10) 以及复合催化剂 (12),进行了后述的各评价。

[0258] [比较例 4]

[0259] 除了将过氧化氢处理的反应温度设为 40℃ 以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂 (11)。进而,除了代替催化剂 (1) 的而使用催化剂 (11) 以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (13)」)。

[0260] 使用上述催化剂 (11) 以及复合催化剂 (13),进行了后述的各评价。

[0261] [比较例 5]

[0262] 除了将过氧化氢处理的反应温度设为 60℃ 以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂 (12)。进而,除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (12) 以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (14)」)。

[0263] 使用上述催化剂 (12) 以及复合催化剂 (14),进行了后述的各评价。

[0264] [比较例 6]

[0265] 除了使过氧化氢处理的反应温度为 100℃ 以外,与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行,调制了催化剂 (13)。进而,除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (13) 以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (15)」)。

[0266] 使用上述催化剂 (13) 以及复合催化剂 (15),进行了后述的各评价。

[0267] [比较例 7]

[0268] 7-1. 复合粒子的调制

[0269] 将碳化钛(添川理化学制)5.10g、氧化钛(和光纯药制)0.80g、氮化钛(添川理化学制)0.31g 充分混合,在氮气中在 1800℃ 加热 3 小时,由此得到钛碳氮化物粉末。由于成为烧结体,因此用自动乳钵粉碎。

[0270] 通过一边流通含有 1 体积%氧气、且含有 4 体积%氢的氢和氮的混合气体,一边将上述的钛碳氮化物粉末在管状炉中在 1000℃ 加热 10 小时,得到钛碳氮氧化物(以下也记为「催化剂 (14)」)。

[0271] 7-2. 铂担载操作

[0272] 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (14) 以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (16)」)。

[0273] 使用上述催化剂 (14) 以及复合催化剂 (16),进行了后述的各评价。

[0274] [比较例 8]

[0275] 除了代替催化剂 (1) 而使用金红石型氧化钛(和光纯药制,以下也记为「催化剂 (15)」)以外,与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行,得到含有 20 质量%铂的复合催化剂(以下也记为「复合催化剂 (17)」)。

[0276] 使用上述催化剂 (15) 以及复合催化剂 (17),进行了后述的各评价。

[0277] [比较例 9]

[0278] 除了代替催化剂 (1) 而使用碳化钛 (添川理化学制, 以下也记为「催化剂 (16)」。) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (18)」。 )。

[0279] 使用上述催化剂 (16) 以及复合催化剂 (18), 进行了后述的各评价。

[0280] [比较例 10]

[0281] 除了代替催化剂 (1) 而使用氮化钛 (添川理化学制, 以下也记为「催化剂 (17)」。) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (19)」。 )。

[0282] 使用上述催化剂 (17) 以及复合催化剂 (19), 进行了后述的各评价。

[0283] [比较例 11]

[0284] 除了代替催化剂 (1) 而使用钛碳氮化物 (アライドマテリアル公司制、以下也记为「催化剂 (18)」。) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (20)」。 )。

[0285] 使用上述催化剂 (18) 以及复合催化剂 (20), 进行了后述的各评价。

[0286] [比较例 12]

[0287] 12-1. 复合粒子的调制

[0288] 向设定为 160°C 的加热管以 6g/h 供给四氯化钛 (纯正化学制), 而且以 1L/min 供给氮气, 得到四氯化钛气体和氮气的混合气体 (1)。将该混合气体 (1) 如图 1 所示那样供给到反应器 (1) 中。

[0289] 向设定为 120°C 的加热管以 0.1g/h 供给水, 而且以 100mL/min 供给氮气, 得到水蒸气和氮气的混合气体 (2)。

[0290] 将混合气体 (3) 与上述混合气体 (2) 的混合气体 (4) 如图 1 所示那样供给到反应器 (1) 中, 所述混合气体 (3) 是将氮气 6standard cc/min (以下记载为「sccm」。) 和甲烷气体 60sccm 用 100mL/min 的氮气稀释的混合气体。将反应器 (1) 从外部加温到 1200°C, 进行四氯化钛气体、氮气、甲烷气体、以及水蒸气的反应。

[0291] 该反应后, 将得到的黑灰色的生成物使用圆筒滤纸捕集, 水洗后, 真空干燥, 得到含钛的碳氮氧化物粉末 (以下也记为「催化剂 (19)」。 )。12-2. 铂担载操作

[0292] 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (19) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (21)」。 )。

[0293] 使用上述催化剂 (19) 以及复合催化剂 (21), 进行了后述的各评价。

[0294] [比较例 13]

[0295] 将田中贵金属工业制的铂担载碳催化剂 (TEC10E50E) 用于后述的各评价, 以代替上述复合催化剂。以下将上述铂担载碳催化剂记为 Pt/C。铂担载碳催化剂 Pt/C 的 D/G 比为 1.13, BET 比表面积为 344m<sup>2</sup>/g。

[0296] [比较例 14]

[0297] 按照专利文献 1 的实施例 1, 合成了碳化材料 IK(Co)1000°C AW。除了使用该碳化材料 (以下也记为「催化剂 (20)」。) 来代替催化剂 (1) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量%铂的催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (22)」。 )。

[0298] 得到的催化剂 (20) 的元素分析结果, 钴、碳、氮、氧的含量分别为 0.83 质量%、95 质量%、0.5 质量%、0.90 质量%。

[0299] 得到的催化剂 (20) 的 D/G 比为 0.63, BET 比表面积为  $178\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0300] 使用上述催化剂 (20) 以及复合催化剂 (22), 进行了后述的各评价。

[0301] [比较例 15]

[0302] 除了不添加四异丙氧基钛以外, 与上述比较例 2 的 2-1 同样地进行, 调制了催化剂 (21)。进而, 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (21) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量% 铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (23)」)。

[0303] 得到的催化剂 (21) 的元素分析结果, 铁、碳、氮、氧的含量分别为 8.5 质量%、78 质量%、1.6 质量%、8.2 质量%。

[0304] 得到的催化剂 (21) 的 D/G 比为 1.13, BET 比表面积为  $286\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0305] 使用上述催化剂 (21) 以及复合催化剂 (23), 进行了后述的各评价。

[0306] [比较例 16]

[0307] 除了不添加四异丙氧基钛以外, 与上述实施例 1 的 1-1、1-2 同样地进行, 调制了催化剂 (22)。进而, 除了代替催化剂 (1) 而使用催化剂 (22) 以外, 与上述实施例 1 的 1-3 同样地进行, 得到含有 20 质量% 铂的复合催化剂 (以下也记为「复合催化剂 (24)」)。

[0308] 得到的催化剂 (22) 的元素分析结果, 铁、碳、氮、氧的含量分别为 8.6 质量%、80 质量%、1.2 质量%、7.3 质量%。

[0309] 得到的催化剂 (22) 的 D/G 比为 1.03, BET 比表面积为  $287\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0310] 使用上述催化剂 (22) 以及复合催化剂 (24), 进行了后述的各评价。

[0311] [透射型电子显微镜观察]

[0312] 将催化剂 (1)、催化剂 (6)、以及催化剂 (9) 的透射型电子显微镜 (TEM) 观察像分别示于图 2 的 (a)、(b)、(c)。在图 2 中「5」为钛化合物的一次粒子, 「6」为类石墨碳, 「7」为类非晶碳。由上述 TEM 观察以及能量分散型荧光 X 射线分析, 在任一载体中都观察到类石墨、或者类非晶的碳结构体, 同时观察到钛化合物的一次粒子。在此, 未观察到钛化合物一次粒子的二次凝聚, 另外, 确认到上述钛化合物一次粒子分散于上述碳的结构体中的情形。应该说明的是, 与催化剂 (9) 比较, 催化剂 (1)、以及催化剂 (6) 中, 类非晶碳减少, 类石墨碳更鲜明地观察到。同样的倾向在催化剂 (2) ~ 催化剂 (5)、以及催化剂 (7) 中也被确认到。

[0313] [粉末 X 射线衍射]

[0314] 将以 Cu - K $\alpha$  为 X 射线光源的、催化剂 (1) 的粉末 X 射线衍射 (XRD) 图案示于图 3。从与作为参照系测定的标准样品金红石型  $\text{TiO}_2$  (和光纯药制) 的 XRD 图案的比较来看, 催化剂 (1) 的主相被鉴定为金红石型氧化钛。在此, 催化剂 (1) 以及金红石型  $\text{TiO}_2$  满足下述条件。即, 在占有下述记载的  $2\theta$  范围的区域 A ~ D 的每一个中具有峰, 且在衍射图案所显现的全部的峰之中具有最大的强度的峰位于区域 A,

[0315] A :  $26 \sim 28^\circ$  ;

[0316] B :  $35 \sim 37^\circ$  ;

[0317] C :  $40 \sim 42^\circ$  ;

[0318] D :  $53 \sim 55^\circ$  。

[0319] 在催化剂 (2) ~ 催化剂 (7) 的 XRD 图案中, 也观测到满足上述条件的、与催化剂

(1) 同样的衍射峰群,主相被鉴定为具有金红石结构的氧化钛。

[0320] [X 射线吸收光谱]

[0321] 采用大型放射光设施 SPring-8 进行催化剂 (1) ~ 催化剂 (7) 的 X 射线吸收光谱 (XAS) 测定。在钛的透射法 X 射线吸收微细结构分析 (透射法 XAFS) 中, X 射线吸收的阈值,是作为参照系测定的标准样品  $\text{TiO}_2$  (钛的价数 4) 和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (钛的价数 3) 之间的值。由此,催化剂 (1) ~ 催化剂 (7) 中含有的钛的价数估算为大于 3.0 且低于 4.0。

[0322] [元素分析、拉曼测定]

[0323] 将催化剂 (1) ~ 催化剂 (19) 的元素分析结果、对拉曼光谱进行峰拟合而得到的  $1340\text{cm}^{-1}$  附近的峰 (D 带) 相对于  $1580\text{cm}^{-1}$  附近的峰 (G 带) 的强度比 (D/G 比) 以及由 BET 法算出的比表面积示于表 1。

[0324] 上述各实施例涉及的催化剂 (1) ~ 催化剂 (7) 中含有的碳、氮、氧以及 M2 相对于钛的原子数的比,都在前述的优选范围的范围内。

[0325] 上述各实施例涉及的催化剂 (1) ~ 催化剂 (7) 的 D/G 比,都在 0.4 ~ 1.0 的范围内。

[0326] 上述各实施例涉及的催化剂 (1) ~ 催化剂 (7) 的由 BET 法算出的比表面积,都在  $150 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$  的范围内。

[0327] [燃料电池用膜电极接合体的制造和其发电特性的评价]

[0328] 1. 阴极用墨的调制

[0329] 将在上述实施例 1 中调制的复合催化剂 (1) 33.7mg、和作为电子传导性材料的石墨化炭黑 (GrCB-K、昭和电工制) 8.43mg 混合,进而添加含有质子传导性材料 (ナフイオン (NAFION(注册商标))) 25.3mg 的水溶液 (5% ナフイオン (NAFION(注册商标))) 水溶液、和光纯药制)) 0.506g、纯水 2.3mL、异丙醇 (纯正化学制) 2.3mL,在冰水中进行 30 分钟的超声波洗照射,由此调制了阴极用墨 (1)。

[0330] 使用复合催化剂 (2) ~ 复合催化剂 (7)、以及复合催化剂 (10) ~ 复合催化剂 (21),与上述同样地进行,分别调制了阴极用墨 (2) ~ 阴极用墨 (7)、以及阴极用墨 (10) ~ 阴极用墨 (21)。

[0331] 向在上述实施例 8 中调制的复合催化剂 (8) 60.0mg 添加含有质子传导性材料 (ナフイオン (NAFION(注册商标))) 6.0mg 的水溶液 (5% ナフイオン (NAFION(注册商标))) 水溶液、和光纯药制)) 0.120g、纯水 3.36mL、异丙醇 (纯正化学制) 3.36mL,在冰水中进行 30 分钟的超声波洗照射,由此调制了阴极用墨 (8)。

[0332] 使用复合催化剂 (9) 以及复合催化剂 (22),与上述同样地进行,调制了阴极用墨 (9) 以及阴极用墨 (22)。进而,使用复合催化剂 (7),与上述同样地进行,调制了阴极用墨 (23)。

[0333] 向上述 Pt/C (田中贵金属工业制 TEC10E50E) 90.0mg 添加含有质子传导性材料 (ナフイオン (NAFION(注册商标))) 37.5mg 的水溶液 (5% ナフイオン (NAFION(注册商标))) 水溶液、和光纯药制)) 0.75g、纯水 3.75mL、异丙醇 (纯正化学制) 3.75mL,在冰水中进行 30 分钟的超声波洗照射,由此调制了阴极用墨 (Pt/C)。

[0334] 2. 具有燃料电池用催化剂层的阴极电极的制作

[0335] 将气体扩散层 (碳纸 (TGP-H-060、东丽制)) 在丙酮 (和光纯药制) 中浸渍 30 秒

钟从而脱脂后,使其干燥,接着在 10%的聚四氟乙烯 (PTFE) 水溶液中浸渍 30 秒钟。

[0336] 将浸渍物在室温干燥后,在 350℃加热 1 小时,由此得到在碳纸内部分散有 PTFE、且具有憎水性的气体扩散层(以下也记为「GDL」)。

[0337] 接着,在 5cm×5cm 的大小的上述 GDL 的表面,通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制)在 80℃涂布上述阴极用墨(1),制作了 GDL 表面具有催化剂(1)和石墨化炭黑的总量为每单位面积 0.625mg/cm<sup>2</sup> 的阴极催化剂层的电极(以下也称为「阴极(1)」)。

[0338] 使用阴极用墨(2)~阴极用墨(7)以及阴极用墨(10)~阴极用墨(21),与上述同样地进行,分别调制了阴极(2)~阴极(7)以及阴极(10)~阴极(21)。

[0339] 另一方面,在 5cm×5cm 的大小的上述 GDL 的表面,通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制)在 80℃涂布上述阴极用墨(8),制作了 GDL 表面具有催化剂(8)的总量为每单位面积 0.500mg/cm<sup>2</sup> 的阴极催化剂层的电极(以下也称为「阴极(8)」)。

[0340] 使用阴极用墨(9)、阴极用墨(22)以及阴极用墨(23),与上述同样地进行,调制了阴极(9)、阴极(22)以及阴极(23)。

[0341] 另外,在 5cm×5cm 的大小的上述 GDL 的表面,通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制)在 80℃涂布上述阴极用墨(Pt/C),制作了 GDL 表面具有上述 Pt/C 的总量为每单位面积 0.200mg/cm<sup>2</sup> 的阴极催化剂层的电极(以下也称为「阴极(Pt/C)」)。

[0342] 再者,上述各阴极中的每单位面积的贵金属量都设为 0.1mg/cm<sup>2</sup>。

[0343] 3. 阳极用墨的调制

[0344] 向纯水 50ml 中加入含有铂担载碳催化剂(田中贵金属工业制 TEC10E70TPM)0.6g 和质子传导性材料(ナフイオン(NAFION(注册商标))0.25g 的水溶液(5%ナフイオン(NAFION(注册商标))水溶液、和光纯药制))5g,用超声波分散机混合 1 小时,由此调制了阳极用墨(1)。

[0345] 4. 具有燃料电池用催化剂层的阳极电极的制作

[0346] 将气体扩散层(碳纸(TGP-H-060、东丽制))在丙酮(和光纯药制)中浸渍 30 秒钟从而进行脱脂后,使其干燥,接着在 10%的聚四氟乙烯 (PTFE) 水溶液中浸渍 30 秒钟。

[0347] 将浸渍物在室温干燥后,在 350℃加热 1 小时,由此得到在碳纸内部分散有 PTFE、且具有憎水性的气体扩散层(以下也记为「GDL」)。

[0348] 接着,在 5cm×5cm 的大小的上述 GDL 的表面,通过自动喷雾涂布装置(サンエイテック公司制)在 80℃涂布上述阳极用墨(1),制作了 GDL 表面具有铂担载碳催化剂的总量为每单位面积 1.00mg/cm<sup>2</sup> 的阳极催化剂层的电极(以下也称为「阳极(1)」)。

[0349] 5. 燃料电池用膜电极接合体的制作

[0350] 作为电解质膜准备ナフイオン(NAFION(注册商标))膜(NR-212、DuPont 公司制),作为阴极准备上述阴极(1),作为阳极准备阳极(1)。

[0351] 如以下那样制作了在上述阴极和上述阳极之间配置了上述电解质膜的燃料电池用膜电极接合体(以下也称为「MEA」)。

[0352] 将上述电解质膜用上述阴极(1)和上述阳极(1)夹住,使用热压机在温度 140℃、压力 1MPa 下用 7 分钟对它们进行热压接,使得阴极催化剂层(1)以及阳极催化剂层(1)与上述电解质膜密着,从而制作了 MEA(1)。

[0353] 使用阴极(2)~阴极(23)以及阴极(Pt/C),与上述同样地进行,分别制作了

MEA (2) ~ MEA (23) 以及 MEA (Pt/C)。

#### [0354] 6. 单元电池的制作

[0355] 将在上述 5 中制作的 MEA (1) 用 2 个密封件 (密封垫)、2 个带气体流路的隔板、2 个集电板以及 2 个橡胶加热器 (rubber heater) 夹住, 用螺栓固定, 将它们紧固使得达到规定的面压力 (4N), 制作了固体高分子型燃料电池的单元电池 (以下也称为「单元电池 (1)」)。(单元电池面积:  $5\text{cm}^2$ )。

[0356] 使用 MEA (2) ~ MEA (23) 以及 MEA (Pt/C), 与上述同样地进行, 分别制作了单元电池 (2) ~ 单元电池 (23) 以及单元电池 (Pt/C)。

[0357] 除了代替复合催化剂 (1) 而使用复合催化剂 (23) 以外, 其他与上述单元电池 (1) 全部同样地进行, 制作了单元电池 (24)。

[0358] 除了代替复合催化剂 (1) 而使用复合催化剂 (24) 以外, 其他与上述单元电池 (1) 全部同样地进行, 制作了单元电池 (25)。

#### [0359] 7. 起动停止耐久性试验

[0360] 将上述单元电池 (1) 温度调节为  $80^\circ\text{C}$ 、阳极加湿器温度调节为  $80^\circ\text{C}$ 、阴极加湿器温度调节为  $80^\circ\text{C}$ 。此后, 向阳极侧供给作为燃料的氢, 并向阴极侧供给空气, 评价了单元电池 (1) 的电流 - 电压 (I-V) 特性。

[0361] 此后, 在将上述单元电池 (1) 温度调节为  $80^\circ\text{C}$ 、阳极加湿器温度调节为  $80^\circ\text{C}$ 、阴极加湿器温度调节为  $80^\circ\text{C}$  的状态下, 一边向阳极侧供给氢, 并向阴极侧供给氮, 一边施加 20000 次的如图 4 所示的、由 1.0V-1.5V、以及、1.5V-1.0V 构成的三角波电位循环。

[0362] 在施加 20000 次上述三角波电位循环之后, 在上述的条件下进行 I-V 测定。

[0363] 使用单元电池 (2) ~ 单元电池 (25) 以及单元电池 (Pt/C), 进行与上述同样的起动停止试验。

[0364] [ 燃料电池用膜电极接合体的起动停止试验结果 ]

[0365] 在上述起动停止试验中, 由施加 20000 次三角波电位循环之后的 I-V 测定得到的、 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的电压值相对于由施加三角波电位循环之前的 I-V 测定得到的、 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的电压值 (以下也记为「初期电压」) 的比 (%) 定义为电压保持率。

[0366] 在燃料电池的 I-V 特性中, 某个一定的电流密度下的电压值成为该燃料电池的性能的指标。即, 上述初期电压越高, 意味着燃料电池的初期性能越高, 进而, 表示氧还原催化剂的活性越高。另外, 上述电压保持率越高, 表示燃料电池、进而氧还原催化剂的起动停止耐久性越高。

[0367] 由上述起动停止试验得到的、 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的初期电压以及、施加 20000 次的三角波电位循环之后的  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的电压保持率示于表 2。

[0368] 上述各实施例涉及的单元电池 (1) ~ 单元电池 (9) 以及单元电池 (23),  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的初期电压为 0.5V 以上, 显示了良好的初期性能。特别是上述实施例 7 涉及的单元电池 (7), 显示出比使用上述比较例 13 涉及的 Pt/C 的单元电池 (Pt/C) 高的初期性能。

[0369] 而且, 上述各实施例涉及的单元电池 (1) ~ 单元电池 (9) 以及单元电池 (23), 施加 20000 次的三角波电位循环之后的  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的电压保持率为 60% 以上, 显示出良好的起动停止耐久性。应该说明的是, 它们都呈现出比使用上述比较例 13 涉及的 Pt/C 的单元电池 (Pt/C) 高的电压保持率, 特别是上述实施例 7 ~ 9 涉及的单元电池 (7) ~ 单元电池 (9)

以及单元电池 (23), 显示出 80% 以上的极高的电压保持率。

[0370] 由以上的结果可以说, 在上述各实施例中调制的氧还原催化剂具有良好的初期性能, 且启动停止耐久性优异。

[0371] 表 1 (表 1-1)

[0372]

	催化剂	元素组成*					D/G 比	BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
		Ti	Fe	C	N	O		
实施例 1	(1)	1	0.09	2.58	0.16	1.44	0.88	237
		41.7	4.49	27	2.00	20		
实施例 2	(2)	1	0.09	2.69	0.18	1.37	0.83	225
		41.5	4.32	28.0	2.2	19.0		
实施例 3	(3)	1	0.09	2.57	0.16	1.56	0.81	186
		40.3	4.42	26.0	1.9	21.0		
实施例 4	(4)	1	0.09	2.73	0.17	1.34	0.99	228
		42.4	4.50	29.0	2.1	19.0		
实施例 5	(5)	1	0.11	4.00	0.04	2.09	0.83	192
		32.9	4.05	33	0.37	23		
实施例 6	(6)	1	0.11	3.30	0.02	1.92	0.82	176
		37.4	4.61	31	0.27	24		
实施例 7	(7)	1	0.11	3.24	0.03	2.10	0.74	166
		35.7	4.40	29	0.32	25		
实施例 8	(7)	同上					同上	同上
实施例 9	(7)	同上					同上	同上
比较例 1	(8)	1	-	2.35	0.05	1.40	1.18	273
		47.9	-	28.2	0.70	22.4		
比较例 2	(9)	1	0.10	2.83	0.18	1.39	1.09	221
		40.9	4.60	29	2.10	19		
比较例 3	(10)	1	0.10	1.62	0.23	1.16	1.39	257
		46.6	5.29	19	3.18	18		
比较例 4	(11)	1	0.10	2.77	0.16	1.85	1.07	231
		38.9	4.50	27.0	1.8	24.0		
比较例 5	(12)	1	0.11	3.00	0.14	2.69	1.32	86
		34.5	4.30	26	1.40	31		

[0373] 表 1 之续 (表 1-2)

[0374]

比较例6	(13)	1	0.11	2.79	0.15	2.77	2.17	83
		35.7	4.40	25	1.60	33		
比较例7	(14)	1	-	0.10	0.01	1.84	1.10	4.2
		61.7		1.53	0.25	37.9		
比较例8	(15)	1	-	-	0.001	1.95	-	7.1
		59.8			0.012	39		
比较例9	(16)	1	-	1.05	-	0.001	0.89	4.8
		79.4		21		0.030		
比较例10	(17)	1	-	0.02	1.10	0.03	-	2.1
		74.7		0.32	24.0	0.65		
比较例11	(18)	1	-	0.52	0.54	0.04	-	1.4
		76.2		10	12.0	0.95		
比较例12	(19)	1	-	0.12	0.15	1.25	0.89	22
		67.0		2.02	2.94	28		

[0375] \* 上段是将钛原子数设为 1 的情况下的原子数比。下段为质量%。

[0376] 表 2

[0377]

	单元 电池	初期电压 (V)	电压保持率 (%)
实施例1	(1)	0.501	65.3
实施例2	(2)	0.536	66.3
实施例3	(3)	0.527	71.6
实施例4	(4)	0.502	61.7
实施例5	(5)	0.600	70.7
实施例6	(6)	0.580	68.4
实施例7	(7)	0.659	81.0
	(2 3)	0.636	90.9
实施例8	(8)	0.603	88.4
实施例9	(9)	0.613	87.3
比较例1	(10)	0.549	56.9
比较例2	(11)	0.445	51.3
比较例3	(12)	0.518	21.2
比较例4	(13)	0.484	53.2
比较例5	(14)	0.418	30.4
比较例6	(15)	0.422	38.0
比较例7	(16)	0.263	0.0
比较例8	(17)	0.087	0.0
比较例9	(18)	0.0	—*
比较例10	(19)	0.0	—*
比较例11	(20)	0.0	—*
比较例12	(21)	0.318	0.0
比较例13	P t / C	0.648	54.1
比较例14	(22)	0.488	76.5
比较例15	(24)	0.0	—*
比较例16	(25)	0.0	—*

[0378] \* 在起动停止试验前后,  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$  下的电压值都为 0V。

[0379] 附图标记说明

[0380] 1: 反应器 (1);

[0381] 2: 四氯化钛气体和氮气的混合气体 (1);

[0382] 3: 甲烷、氨、水和氮的混合气体 (4);

[0383] 4: 反应物 (趋向被捕集);

[0384] 5: 钛化合物的一次粒子;

[0385] 6: 类石墨碳 (Graphite-like carbon);

[0386] 7:类非晶碳 (Amorphous-like carbon)。

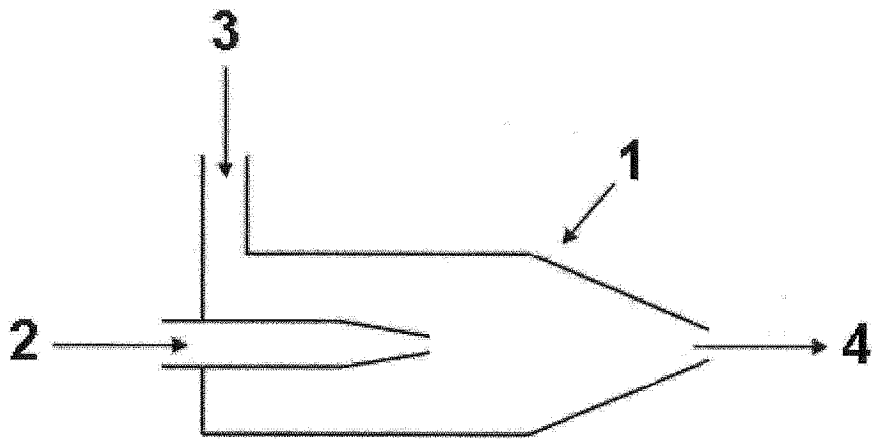


图 1

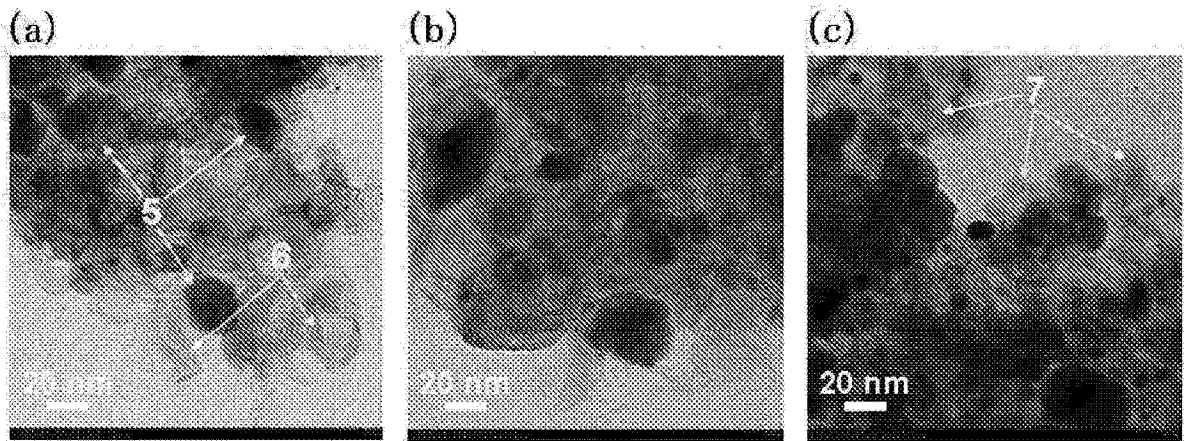


图 2

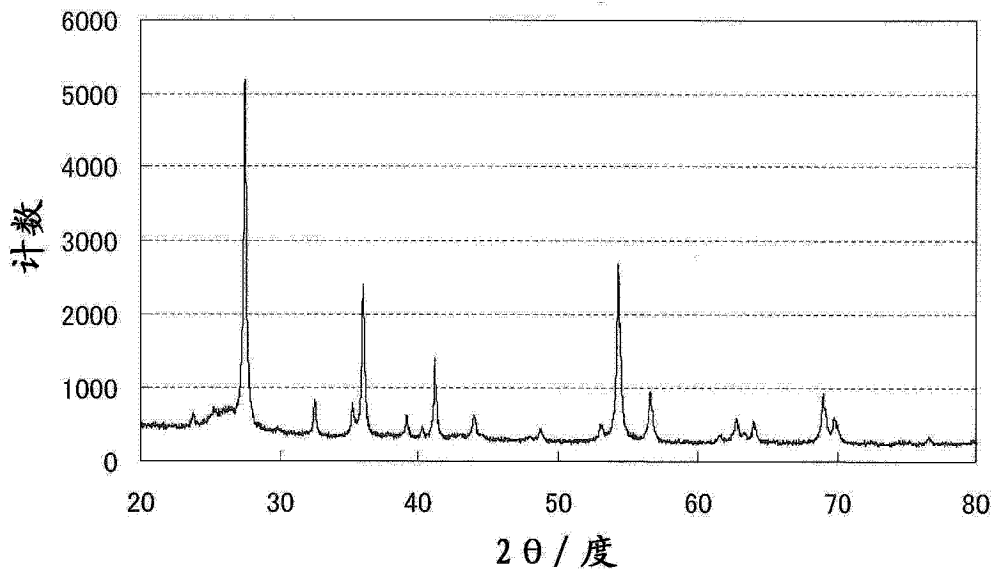


图 3

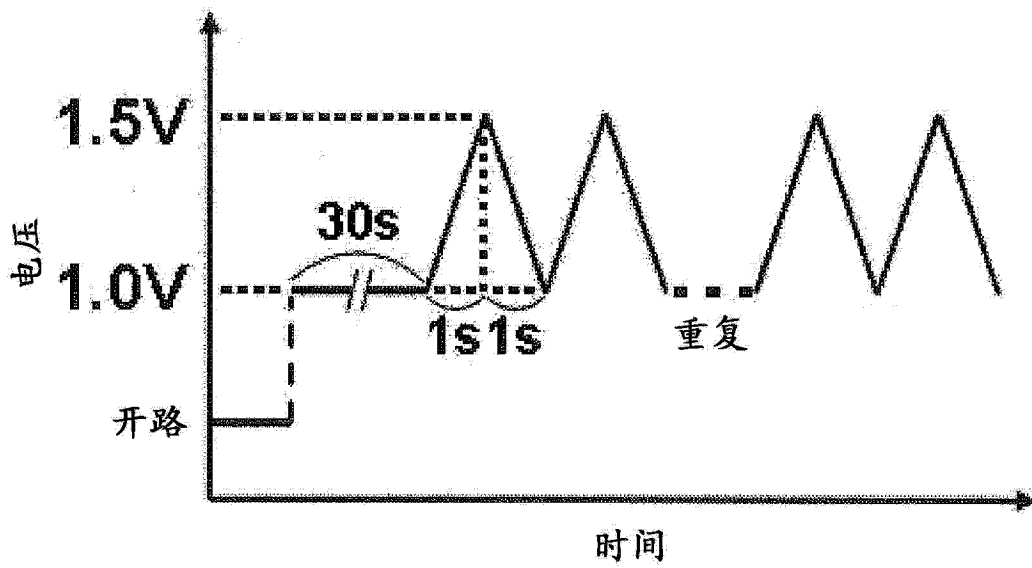


图 4