

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5562497号
(P5562497)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/90 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 X
HO 1 M 4/88 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 M
BO 1 J 27/24 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 B
BO 1 J 37/08 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 Z
	HO 1 M 4/88 K
請求項の数 11 (全 33 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-553191 (P2013-553191)	(73) 特許権者	000002004
(86) (22) 出願日	平成24年7月19日 (2012. 7. 19)		昭和電工株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/068343		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(87) 国際公開番号	W02013/105292	(74) 代理人	110001070
(87) 国際公開日	平成25年7月18日 (2013. 7. 18)		特許業務法人 S S I N P A T
審査請求日	平成26年3月4日 (2014. 3. 4)	(72) 発明者	手塚 記庸
(31) 優先権主張番号	特願2012-5243 (P2012-5243)		東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
(32) 優先日	平成24年1月13日 (2012. 1. 13)		電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	堀北 雅揮
早期審査対象出願			東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
			電工株式会社内
		(72) 発明者	吉村 真幸
			東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
			電工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 酸素還元触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン化合物の一次粒子がカーボンの構造体中に分散した複合粒子を含む酸素還元触媒であって、

前記複合粒子が、チタン、炭素、窒素、および酸素を構成元素として有し、前記各元素の原子数の比が、チタンを1とした場合に、炭素の比が2より大きく5以下、窒素の比が0より大きく1以下、酸素の比が1以上3以下であり、

かつラマンスペクトルにおけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比（D/G比）が0.4～1.0であり、

さらに前記複合粒子に担持された貴金属または貴金属の合金からなる粒子を有する酸素還元触媒。

【請求項 2】

複合粒子が、鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の元素M2をさらに含み、かつ元素M2の総量のチタンに対する原子数の比が0.3以下である請求項1に記載の酸素還元触媒。

【請求項 3】

複合粒子が、Cu-K α 線をういたX線回折（XRD）測定において、下記記載の2 θ 範囲を占める領域A～D：

A：26～28°

B：35～37°

10

20

C : 40 ~ 42 °

D : 53 ~ 55 °

のそれぞれにピークを持ち、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークを領域Aに有する請求項1または2に記載の酸素還元触媒。

【請求項4】

複合粒子の、透過法X線吸収微細構造解析（透過法XAFS）から求めたチタンの価数が3より大きく、4未満である請求項1～3のいずれかに記載の酸素還元触媒。

【請求項5】

貴金属が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の貴金属である請求項1～4のいずれかに記載の酸素還元触媒。

10

【請求項6】

貴金属の合金が、貴金属同士の合金、または、貴金属と、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属とからなる合金である請求項1～5のいずれかに記載の酸素還元触媒。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の酸素還元触媒を含む燃料電池用触媒層作製用インク。

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の酸素還元触媒を含む燃料電池用触媒層。

【請求項9】

請求項8に記載の燃料電池用触媒層を備える燃料電池用電極。

20

【請求項10】

カソード触媒層とアノード触媒層と前記両触媒層の間に配置された高分子電解質膜で構成される膜電極接合体であって、前記カソード触媒層および/または前記アノード触媒層が、請求項8に記載の燃料電池用触媒層である膜電極接合体。

【請求項11】

請求項10に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素還元触媒およびその製造方法に関し、さらに詳しくは初期性能と起動停止耐久性に優れた燃料電池を与える酸素還元触媒およびその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池（PEFC）は、固体高分子電解質をアノードとカソードとで挟み、アノードに燃料を、カソードに酸素または空気を供給し、カソードで酸素が還元されることで電気を取り出す形式を有する燃料電池である。燃料には水素またはメタノールなどが主として用いられる。従来、燃料電池の反応速度を高め、燃料電池のエネルギー変換効率を高めるために、燃料電池のカソード表面やアノード表面には、触媒を含む層が設けられている。この触媒としては、一般的に貴金属が用いられており、貴金属の中でも高電位で安定かつ、活性が高い白金が主として用いられる。また、この触媒金属を担持する担体としては、従来カーボンブラックが使用されてきた。

40

【0003】

ところで、このPEFCでは、起動と停止との繰り返し運転中にカソードが一時的に高電位、例えば1.5Vくらいに曝される。そのような高電位下においては、水の存在下で担体であるカーボンが酸化腐食され、担体の分解および劣化が起こることが知られている。担体の劣化によりPEFCの発電性能は低下する。さらに、担体の劣化により貴金属の凝集が促進され、発電性能はさらに低下する。そのため、起動および停止にともなう高電位に耐性をもつ担体または触媒、およびそれを用いた燃料電池用電極触媒が求められていた。

【0004】

50

特許文献1には、窒素含有有機物と金属とを含む原料を炭素化して得られた触媒担持用担体が記載されている。特許文献2には、遷移金属含有化合物、窒素含有有機化合物および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程1、前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去する工程2、および固形分残渣を500～1100℃の温度で熱処理して電極触媒を得る工程3を含み、前記遷移金属含有化合物の一部または全部が、遷移金属元素として周期表第4族および第5族の元素から選ばれる遷移金属元素M1を含有する化合物であることを特徴とする製造方法によって製造された燃料電池用電極触媒が記載されている。特許文献3には、チタン、鉄、ニオブ、ジルコニウムおよびタンタルからなる群より選択される金属元素Mを含有する化合物のガス、炭化水素ガス、窒素化合物ガスならびに酸素化合物ガスを、600～1600℃で反応させる工程を含む製造方法によって製造された触媒が記載されている。特許文献4には、金属としてニオブ等を含む金属炭窒酸化物からなる触媒用担体が記載されている。

10

【0005】

しかし、上記いずれの担体または触媒も、起動および停止にともなう高電位に対する十分な耐性を有していなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-115760号公報

【特許文献2】WO2011/099493号公報

20

【特許文献3】WO2010/126020号公報

【特許文献4】WO2009/104500号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような従来技術における問題点の解決を課題としており、本発明の目的は、良好な初期性能を有し、かつ起動停止耐久性に優れた酸素還元触媒を提供することにある、さらに、その製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、チタン化合物の一次粒子が炭素構造体中に分散した構造を持つ複合粒子を含み、チタン、炭素、窒素および酸素が構成元素であり、チタンに対する炭素の原子数比が一定以上であり、かつラマンスペクトルから定量されるグラファイト様炭素に対するアモルファス様炭素の相対比率が一定以下である触媒が、良好な初期性能を有し、かつ起動停止耐久性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、例えば以下の[1]～[18]に関する。

【0010】

[1]

40

チタン化合物の一次粒子がカーボンの構造体中に分散した複合粒子を含む酸素還元触媒であって、

前記複合粒子が、チタン、炭素、窒素、および酸素を構成元素として有し、前記各元素の原子数の比が、チタンを1とした場合に、炭素の比が2より大きく5以下、窒素の比が0より大きく1以下、酸素の比が1以上3以下であり、

かつラマンスペクトルにおけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比(D/G比)が0.4～1.0であることを特徴とする酸素還元触媒。

【0011】

[2]

複合粒子が、鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンから選ばれる少なくとも

50

1種の元素M2をさらに含み、かつ元素M2の総量のチタンに対する原子数の比が0.3以下である前記〔1〕に記載の酸素還元触媒。

【0012】

〔3〕

複合粒子が、Cu-K α 線を用いたX線回折(XRD)測定において、下記記載の2 θ 範囲を占める領域A～D:

A: 26～28°

B: 35～37°

C: 40～42°

D: 53～55°

10

のそれぞれにピークを持ち、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークを領域Aに有する前記〔1〕または〔2〕に記載の酸素還元触媒。

【0013】

〔4〕

複合粒子の、透過法X線吸収微細構造解析(透過法XAFS)から求めたチタンの価数が3より大きく、4未満である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の酸素還元触媒。

【0014】

〔5〕

さらに前記複合粒子に担持された貴金属または貴金属の合金からなる粒子を有する前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の酸素還元触媒。

20

【0015】

〔6〕

貴金属が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の貴金属である前記〔5〕に記載の酸素還元触媒。

【0016】

〔7〕

貴金属の合金が、貴金属と、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属とからなる合金である前記〔5〕または〔6〕に記載の酸素還元触媒。

【0017】

〔8〕

前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の酸素還元触媒を含むことを特徴とする燃料電池用触媒層作製用インク。

30

【0018】

〔9〕

前記〔8〕に記載の燃料電池用触媒層作製用インクを用いて作製されることを特徴とする燃料電池用触媒層。

【0019】

〔10〕

前記〔9〕に記載の燃料電池用触媒層を備えることを特徴とする燃料電池用電極。

40

【0020】

〔11〕

カソードとアノードと該カソードおよび該アノードの間に配置された高分子電解質膜とで構成される膜電極接合体であって、前記カソード触媒層および/または前記アノード触媒層が、前記〔9〕に記載の燃料電池用電極層であることを特徴とする膜電極接合体。

【0021】

〔12〕

前記〔11〕に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池。

【0022】

〔13〕

50

前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の酸素還元触媒の製造方法であって、
チタン含有化合物（１）、窒素含有有機化合物（２）および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程１、

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る工程２、

工程２で得られた固形分残渣を $700^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理して熱処理物を得る工程３、および

工程３で得られる熱処理物を、酸素原子を供与する酸化剤で酸化処理を行う工程４

を含み、前記チタン含有化合物（１）および前記窒素含有有機化合物（２）のうち少なくとも１つが酸素原子を有し、工程４の酸化が D/G 比が $0.4\sim 1.0$ の範囲になるように調整されることを特徴とする酸素還元触媒の製造方法。

10

【００２３】

〔１４〕

酸素原子を供与する酸化剤が、水、過酸化水素、過塩素酸および過酢酸から選ばれる少なくとも１種である前記〔１３〕に記載の酸素還元触媒の製造方法。

【００２４】

〔１５〕

工程３の開始と同時または開始後に、工程４が工程３と重複して行われる前記〔１３〕に記載の酸素還元触媒の製造方法。

【００２５】

〔１６〕

工程３と重複した工程４で使用される酸化剤が水である前記〔１５〕に記載の酸素還元触媒の製造方法。

20

【００２６】

〔１７〕

工程３の終了後も工程４が行われる前記〔１５〕または〔１６〕に記載の酸素還元触媒の製造方法。

【００２７】

〔１８〕

工程４のうち工程３の終了後に行われる部分において用いられる酸化剤が過酸化水素、過塩素酸および過酢酸から選ばれる少なくとも１種である前記〔１７〕に記載の酸素還元触媒の製造方法。

30

【発明の効果】

【００２８】

本発明の酸素還元触媒は、良好な初期性能を有し、かつ起動停止耐久性に優れる。本発明の酸素還元触媒の製造方法は、前記酸素還元触媒を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】図１は、比較例１２で使用した反応器（１）の模式図である。

【図２】図２（ａ）は実施例１で得られた触媒（１）の透過型電子顕微鏡像である。図２（ｂ）は実施例６で得られた触媒（６）の透過型電子顕微鏡像である。図２（ｃ）は比較例２で得られた触媒（９）の透過型電子顕微鏡像である。

40

【図３】図３は実施例１で得られた触媒（１）の粉末 X 線回折パターンである。

【図４】図４は、起動停止耐久性試験において印加した三角波電位サイクルを表わす、時間と電圧との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００３０】

<酸素還元触媒>

本発明に係る酸素還元触媒は、チタン化合物の一次粒子がカーボンの構造体中に分散した複合粒子を含む酸素還元触媒であって、

チタン、炭素、窒素、および酸素を構成元素として有し、前記各元素の原子数の比が、

50

チタンを1とした場合に、炭素が2より大きく5以下、窒素が0より大きく1以下、酸素が1以上3以下であり、

かつラマンスペクトルにおけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比(D/G比)が0.4~1.0である。

【0031】

複合粒子は、チタン、炭素、窒素、および酸素を構成元素として有し、第二の金属元素M2を含んでも良い。炭素、窒素、および酸素の原子数の比は、チタンを1とした場合に、炭素の比が2より大きく5以下、好ましくは2.5~5、より好ましくは3~5であり、窒素の比が0より大きく1以下、好ましくは0.01~0.4、より好ましくは0.02~0.2であり、酸素の比が1~3、好ましくは1~2.5、より好ましくは1.2~2.2である。各元素の比が前記範囲内であると、酸素還元触媒の初期性能が良好になり、かつ起動停止耐久性が良好になる。

10

【0032】

複合粒子は、第二の金属元素M2を含むと、酸素還元触媒の性能が向上する。第二の金属元素M2としては、たとえば鉄、ニッケル、クロム、コバルトおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種を挙げることができ、これらの中でもコストと触媒の性能とのバランスの観点から、鉄およびクロムが好ましく、鉄が特に好ましい。M2のチタンに対する原子数の比は好ましくは0.3以下であり、より好ましくは0.05~0.2である。M2のチタンに対する原子数の比が前記範囲内であると酸素還元触媒の性能がより高まる。

20

【0033】

複合粒子は、ラマンスペクトルにおけるDバンドのピーク強度の、Gバンドのピーク強度に対する強度比(D/G比)が0.4~1.0、好ましくは0.5~0.95、より好ましくは0.6~0.9である。D/G比が1.0以下であると、酸素還元触媒の初期性能が良好になり、かつ起動停止耐久性が良好になる。D/G比が0.4より小さくても良好な初期性能および良好な起動停止耐久性は得られるが、費用対効果の観点から有効でない。

【0034】

複合粒子は、Cu-K α 線を用いたX線回折(XRD)測定において、下記記載の2 θ 範囲を占める領域A~D:

A: 26~28°

B: 35~37°

C: 40~42°

D: 53~55°

30

のそれぞれにピークを持ち、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で最大の強度を持つピークを領域Aに有することが好ましい。このような条件を満たす触媒は、ルチル型酸化チタンを主相として有すると考えられる。本発明の酸素還元触媒がこのような条件を満たすと、初期性能および起動停止耐久性がより良好になる。

【0035】

複合粒子は、チタンの透過法X線吸収微細構造解析(透過法XAFS)から求めたチタンの価数が3より大きく、4未満であることが好ましい。前記チタンの価数が前記範囲内であると、複合粒子の導電性が向上し、酸素還元触媒の初期性能がより良好になる。

40

【0036】

複合粒子のBET法で算出される比表面積は、好ましくは100m²/g以上、より好ましくは100~600m²/g、さらに好ましくは150~600m²/gである。

【0037】

本発明の酸素還元触媒は前記複合粒子を含み、さらにこの複合粒子に担持された貴金属または貴金属の合金からなる粒子を有することが好ましい。本発明の酸素還元触媒がこのような粒子を有する複合触媒であると、燃料電池セルの起動停止耐久性試験にて優れた耐久性を示し、なおかつ初期性能も良好である。

【0038】

50

前記貴金属としては、たとえば白金、金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも１種を挙げることができる。これらの中でも白金、パラジウムおよびイリジウムから選ばれる少なくとも一種が好ましく、白金がより好ましい。前記貴金属の合金としては、前記貴金属同士の合金、または、前記貴金属と、たとえば鉄、ニッケル、クロム、コバルト、チタン、銅、バナジウムおよびマンガンから選ばれる少なくとも１種の金属との合金を挙げることができる。これらの中でも鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種と白金との合金が特に好ましい。

【００３９】

前記貴金属の担持量は、酸素還元触媒中の含有量として好ましくは５～５０質量％、より好ましくは２０～４０質量％である。本発明の酸素還元触媒がこのような割合で前記貴金属を含んでいると、燃料電池セルの起動停止耐久性試験にて優れた初期性能を示し、なおかつ耐久性も良好である。

10

【００４０】

本発明の酸素還元触媒は、たとえば下記の製造方法によって製造することが可能である。

<酸素還元触媒の製造方法>

本発明の酸素還元触媒の製造方法は、前記酸素還元触媒の製造方法であって、

チタン含有化合物（１）、窒素含有有機化合物（２）および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程１、

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る工程２、

20

前記固形分残渣に対し熱処理を施す工程３および酸化処理を施す工程４

を含み、前記チタン含有化合物（１）および前記窒素含有有機化合物（２）のうち少なくとも１つが酸素原子を有する酸素還元触媒の製造方法である。

【００４１】

この酸素還元触媒の製造方法は、チタン含有有機錯体および有機化合物からなる前駆体を焼成して得られたチタン炭窒酸化物に対し酸化処理を施すこと、あるいは前記前駆体を焼成しながら酸化処理を施すことで、アモルファス炭素の量を減少させ、D／G比を低下させることを特徴とする。

【００４２】

本発明の酸素還元触媒の製造方法としては、具体的にはたとえば以下の３つの態様を挙げることができる。

30

[第１の態様]

本発明の製造方法は、

チタン含有化合物（１）、窒素含有有機化合物（２）および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程１、

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る工程２、

工程２で得られた固形分残渣を７００℃～１４００℃の温度で熱処理して熱処理物を得る工程３a、および

工程３aで得られる熱処理物を、酸素原子を供与する酸化剤で酸化処理を行う工程４aを含み、前記チタン含有化合物（１）および前記窒素含有有機化合物（２）のうち少なくとも１つが酸素原子を有し、工程４の酸化はD／G比が０．４～１．０の範囲になるように調整されることを特徴とする酸素還元触媒の製造方法である。

40

【００４３】

この内、工程３a終了後に工程４aを開始する態様を、第１の態様として以下に説明する。

【００４４】

（工程１）

工程１では、少なくともチタン含有化合物（１）、窒素含有有機化合物（２）および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る。第二の金属元素M2を含む複合粒子を調製する場合には、さらに第２の金属元素M2を含有する化合物として、鉄、ニッケル、クロム、コバ

50

ルトおよびマンガンから選ばれる少なくとも１種の金属元素M 2を含有する化合物（以下、「M 2含有化合物（３）」ともいう。）を前記触媒前駆体溶液に添加すればよい。これらの材料を添加する順序は、特に限定されない。

【００４５】

反応を円滑に行うために、混合は溶媒を攪拌しながら行うのが好ましい。その際に、上記化合物が溶媒に溶解しにくい場合は加温してもかまわない。また、混合時に急激に発熱する場合は、冷却しながら混合する、または少量ずつ混合する。

チタン含有化合物（１）

チタン含有化合物（１）は、好ましくは、酸素原子およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも１種を有しており、その具体例としては、チタン錯体、並びに、チタンのリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、酸ハロゲン化物（ハロゲン化物の中途加水分解物）、アルコキシド、エステル、ハロゲン化物、過ハロゲン酸塩および次亜ハロゲン酸塩が挙げられ、より好ましくはチタンのアルコキシド、エステル、アセチルアセトン錯体、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸塩化物、酸臭化物、酸ヨウ化物および硫酸塩から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、さらに好ましくは、前記液相中の溶媒への溶解性の観点から、アルコキシドまたはアセチルアセトン錯体が挙げられる。これらは、１種単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

【００４６】

チタン含有化合物（１）の具体例としては、

チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラペントキシド、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンオキシジアセチルアセトナート、トリス（アセチルアセトナート）第二チタン塩化物（ $[\text{Ti}(\text{acac})_3]_2[\text{TiCl}_6]$ ）、四塩化チタン、三塩化チタン、オキシ塩化チタン、四臭化チタン、三臭化チタン、オキシ臭化チタン、四ヨウ化チタン、三ヨウ化チタン、オキシヨウ化チタン等のチタン化合物が挙げられる。これらは、１種単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

【００４７】

前述のとおり、複合粒子が第二の金属元素M 2を含むと、酸素還元触媒の性能が向上する。

【００４８】

M 2含有化合物（３）の具体例としては、

塩化鉄（ⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、硫化鉄（ⅠⅠ）、硫化鉄（ⅠⅠⅠ）、フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、フェロシアン化アンモニウム、フェリシアン化アンモニウム、フェロシアン化鉄、硝酸鉄（ⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸鉄（ⅠⅠ）、シュウ酸鉄（ⅠⅠⅠ）、リン酸鉄（ⅠⅠ）、リン酸鉄（ⅠⅠⅠ）フェロセン、水酸化鉄（ⅠⅠ）、水酸化鉄（ⅠⅠⅠ）、酸化鉄（ⅠⅠ）、酸化鉄（ⅠⅠⅠ）、四酸化三鉄、エチレンジアミン四酢酸鉄（ⅠⅠ）アンモニウム、酢酸鉄（ⅠⅠ）、乳酸鉄（ⅠⅠ）、クエン酸鉄（ⅠⅠⅠ）等の鉄化合物；

塩化ニッケル（ⅠⅠ）、硫酸ニッケル（ⅠⅠ）、硫化ニッケル（ⅠⅠ）、硝酸ニッケル（ⅠⅠ）、シュウ酸ニッケル（ⅠⅠ）、リン酸ニッケル（ⅠⅠ）、ニッケルセン、水酸化ニッケル（ⅠⅠ）、酸化ニッケル（ⅠⅠ）、酢酸ニッケル（ⅠⅠ）、乳酸ニッケル（ⅠⅠ）等のニッケル化合物；

塩化クロム（ⅠⅠ）、塩化クロム（ⅠⅠⅠ）、硫酸クロム（ⅠⅠⅠ）、硫化クロム（ⅠⅠⅠ）、硝酸クロム（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸クロム（ⅠⅠⅠ）、リン酸クロム（ⅠⅠⅠ）、水酸化クロム（ⅠⅠⅠ）、酸化クロム（ⅠⅠ）、酸化クロム（ⅠⅠⅠ）、酸化クロム（ⅠⅠⅠⅠ）、酸化クロム（ⅠⅠⅠⅠⅠ）、酢酸クロム（ⅠⅠ）、酢酸クロム（ⅠⅠⅠ）、乳酸クロム（ⅠⅠⅠ）等のクロム化合物；

塩化コバルト（ⅠⅠ）、塩化コバルト（ⅠⅠⅠ）、硫酸コバルト（ⅠⅠ）、硫化コバルト（ⅠⅠ）、硝酸コバルト（ⅠⅠ）、硝酸コバルト（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸コバルト（ⅠⅠ）、リン酸コバルト（ⅠⅠ）、コバルトセン、水酸化コバルト（ⅠⅠ）、酸化コバルト（

10

20

30

40

50

I I)、酸化コバルト (I I I)、四酸化三コバルト、酢酸コバルト (I I)、乳酸コバルト (I I) 等のコバルト化合物;

塩化マンガン (I I)、硫酸マンガン (I I)、硫化マンガン (I I)、硝酸マンガン (I I)、シュウ酸マンガン (I I)、水酸化マンガン (I I)、酸化マンガン (I I)、酸化マンガン (I I I)、酢酸マンガン (I I)、乳酸マンガン (I I)、クエン酸マンガン等のマンガン化合物

が挙げられる。これらは、1 種単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

【0049】

窒素含有有機化合物 (2)

本発明の製造方法で用いられる窒素含有有機化合物 (2) としては、チタン含有化合物 (1) 中のチタン原子に配位可能な配位子となり得る化合物が好ましく、多座配位子 (好ましくは、2 座配位子または 3 座配位子) となり得る (キレートを形成し得る) 化合物がさらに好ましい。

【0050】

窒素含有有機化合物 (2) は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0051】

窒素含有有機化合物 (2) は、好ましくは、アミノ基、ニトリル基、イミド基、イミン基、ニトロ基、アミド基、アジド基、アジリジン基、アゾ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、オキシム基、ジアゾ基、ニトロソ基などの官能基、またはピロール環、ポルフィリン環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環などの環 (これらの官能基および環をまとめて「含窒素分子団」ともいう。) を有する。

【0052】

窒素含有有機化合物 (2) は、含窒素分子団を分子内に有すると、工程 1 での混合を経て、チタン含有化合物 (1) に由来するチタン原子により強く配位できると考えられる。

【0053】

前記含窒素分子団の中では、アミノ基、イミン基、アミド基、ピロール環、ピリジン環およびピラジン環がより好ましく、アミノ基、イミン基、ピロール環およびピラジン環がさらに好ましく、アミノ基およびピラジン環が、得られる酸素還元触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

【0054】

窒素含有有機化合物 (2) は、好ましくは、水酸基、カルボキシル基、ホルミル基、ハロカルボニル基、スルホン酸基、リン酸基、ケトン基、エーテル基またはエステル基 (これらをまとめて「含酸素分子団」ともいう。) を有する。窒素含有有機化合物 (2) は、含酸素分子団を分子内に有すると、工程 1 での混合を経て、チタン含有化合物 (1) に由来するチタン原子により強く配位できると考えられる。

【0055】

前記含酸素分子団の中では、カルボキシル基およびホルミル基が、得られる酸素還元触媒の活性が特に高くなることから、特に好ましい。

【0056】

前記含窒素分子団および前記含酸素分子団を有する化合物としては、アミノ基およびカルボキシル基を有するアミノ酸、ならびにその誘導体が好ましい。

【0057】

前記アミノ酸としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ノルバリン、グリシルグリシン、トリグリシンおよびテトラグリシンが好ましく、上記アミノ酸等に加えて、アセチルピロールなどのアシルピロール類、ピロールカルボン酸、アセチルイミダゾールなどのアシルイミダゾール類、カルボニルジイミダゾー

10

20

30

40

50

ル、イミダゾールカルボン酸、ピラゾール、アセトアニリド、ピラジンカルボン酸、ピペリジンカルボン酸、ピペラジンカルボン酸、モルホリン、ピリミジンカルボン酸、ニコチン酸、2-ピリジンカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、8-キノリノール、およびポリビニルピロリドンが挙げられ、得られる酸素還元触媒の活性が高いことから、2座配位子となり得る化合物、具体的にはピロール-2-カルボン酸、イミダゾール-4-カルボン酸、2-ピラジンカルボン酸、2-ピペリジンカルボン酸、2-ピペラジンカルボン酸、ニコチン酸、2-ピリジンカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、および8-キノリノールが好ましい。上記の中でも、アラニン、グリシン、リシン、メチオニン、チロシン、2-ピラジンカルボン酸、2-ピリジンカルボン酸がより好ましい。

【0058】

10

複合粒子中の炭素原子の含有量を前記好ましい範囲に調整しやすくするために、工程1で用いられるチタン含有化合物(1)のチタン元素の原子数Aに対する、工程1で用いられる窒素含有有機化合物(2)の炭素の総原子数Bの比(B/A)は、好ましくは2~200、より好ましくは3~100、さらに好ましくは5~50である。

【0059】

複合粒子中の窒素原子の含有量を前記好ましい範囲に調整しやすくするために、工程1で用いられるチタン含有化合物(1)のチタン元素の原子数Aに対する、工程1で用いられる窒素含有有機化合物(2)の窒素の総原子数Cの比(C/A)は、好ましくは1~28、より好ましくは2~17、さらに好ましくは3~12である。

【0060】

20

工程1で用いられるチタン含有化合物(1)とM2含有化合物(3)との割合を、チタン(M1)原子と金属元素M2の原子とのモル比(M1:M2)に換算して、M1:M2=1:aと表わすと、aの範囲は、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.05~0.2である。

溶媒

前記溶媒としては、たとえば水、酢酸、アセチルアセトン、アルコール類およびこれらの混合溶媒が挙げられる。アルコール類としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノールおよびエトキシエタノールが好ましく、エタノールおよびメタノールがさらに好ましい。溶解性を増すために、前記溶媒に酸を含有させることが好ましく、酸としては、酢酸、硝酸、塩酸、リン酸およびクエン酸が好ましく、酢酸および硝酸がさらに好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

30

【0061】

(工程2)

工程2では、工程1で得られた触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る。溶媒を除去する方法については特に限定されないが、例えば、スプレードライヤーやロータリーエバポレーターなどを用いる方法が挙げられる。

【0062】

溶媒の除去の方法、あるいはチタン含有化合物(1)または窒素含有有機化合物(2)の性状によっては、工程2で得られた固形分残渣の組成または凝集状態が不均一であることがある。このような場合に、固形分残渣を、混合し、解砕して、より均一かつ微細な粉末としたものを工程3で用いると、粒径がより均一な触媒を得ることができる。

40

【0063】

固形分残渣を混合し、解砕するには、例えば、乳鉢、自動混練乳鉢、またはボールミルを用いる方法が挙げられ、固形分残渣が多量であり連続的な混合、解砕処理を行う場合には、ジェットミルなどを用いる方法が挙げられる。

【0064】

(工程3a)

工程3aでは、前記工程2で得られた固形分残渣を熱処理して熱処理物を得る。

【0065】

この熱処理の際の温度は、700℃~1400℃であり、好ましくは800℃~1300℃

50

0℃である。複合粒子中でルチル型酸化チタンを主相とするために、700℃以上の温度が必要である。また、1400℃を越えると、複合粒子中の炭素、窒素および酸素の含有量を前記範囲内にすることが難しくなる。

【0066】

前記熱処理の方法としては、たとえば、静置法、攪拌法、落下法、粉末捕捉法が挙げられる。

【0067】

前記静置法で熱処理を行う場合には、昇温速度は、特に限定されないが、好ましくは1℃/分～100℃/分程度であり、さらに好ましくは5℃/分～50℃/分である。また、加熱時間は、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～5時間、さらに好ましくは0.5～3時間である。静置法において加熱を赤外線ゴールドイメージ炉などの赤外線炉や管状炉で行なう場合、加熱時間は、0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向がある。

10

【0068】

ロータリーキルン等を用いた方法に代表される前記攪拌法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常0.1～5時間であり、好ましくは0.5～2時間である。本法において、炉に傾斜をつけるなどして連続的に加熱を行う場合は、定常的な炉内のサンプル流量から計算された平均滞留時間を前記加熱時間とする。

【0069】

前記落下法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、通常0.5～10分であり、好ましくは0.5～3分である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向がある。

20

【0070】

前記粉末捕捉法の場合、前記固形分残渣の加熱時間は、0.2秒～1分、好ましくは0.2～10秒である。前記加熱時間が前記範囲内であると、均一な熱処理物粒子が形成される傾向にある。

【0071】

複合粒子の各構成元素の含有量を前記範囲内にしやすくするために、厳密な温度制御が可能な、電気を熱源とした電気炉や赤外線ゴールドイメージ炉などの赤外線炉を用いることが好ましい。

30

【0072】

前記熱処理を行う際の雰囲気としては、複合粒子の各構成元素の含有量を前記範囲内にしやすくするために、非酸化性雰囲気であることが好ましい。その意味では、その主成分が非酸化性ガス雰囲気であることが好ましい。非酸化性ガスの中でも、比較的安価であり、入手しやすい点で窒素、アルゴン、ヘリウム、水素が好ましく、窒素およびアルゴンがより好ましく、これらのガスと水素との混合ガスがさらに好ましい。これらの非酸化性ガスは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0073】

前記熱処理の雰囲気中に水素ガスが含まれる場合には、水素ガスの濃度は、たとえば100体積%以下、好ましくは1～20体積%、より好ましくは1～5体積%である。

40

【0074】

前記熱処理で得られた熱処理物は、そのまま次工程に使用してもよく、さらに解砕してから次工程に用いてもよい。なお、本明細書において、解砕、破碎等、熱処理物を細かくする操作を、特に区別せず「解砕」と表記する。解砕を行うと、得られた酸素還元触媒を用いて電極を製造する際の加工性、および得られる電極の特性を改善できることがある。この解砕には、たとえば、ロール転動ミル、ボールミル、小径ボールミル（ビーズミル）、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機またはジェットミルを用いることができる。

【0075】

50

(工程 4 a)

工程 4 a では、工程 3 a で得られる熱処理物を、酸素原子を供与する酸化剤で D/G 比が 0.4～1.0 の範囲になるように酸化処理を行う。

【0076】

酸素原子を供与する酸化剤としては、過酸化水素、過塩素酸、過酢酸および水等を挙げることができる。前記水は水蒸気として用いてもよい。

【0077】

D/G 比は、酸化の程度を調整することにより、前記範囲内にすることができる。酸化を行うことで D/G 比を低下させることができるが、過剰な酸化処理はかえって D/G 比の増加を招く。予備実験により前記 D/G 比の範囲内とする酸化の条件を求めればよい。酸化の程度は、酸化剤の種類、酸化剤の量、酸化処理温度および酸化処理時間等を適宜選択することにより調整することができ、特に酸化処理温度の調節が重要である。

10

[第 2 の態様]

第 2 の態様は、前記第 1 の態様の工程 1 および 2 を行った後、前記工程 3 の開始と同時にまたは開始後に、前記工程 4 が前記工程 3 と重複して行われ（以下、工程 3 のうち工程 4 と重複して行われる部分を「工程 3 b」とも記す。）、好ましくは、重複した前記工程 4（すなわち工程 3 b）で使用される酸化剤が水である態様である。第 2 の態様は、工程 4 が工程 3 と同時に終了する態様である。

【0078】

より具体的には、チタン含有化合物（1）、窒素含有有機化合物（2）および溶媒を混合して触媒前駆体溶液を得る工程 1、

20

前記触媒前駆体溶液から溶媒を除去して固形分残渣を得る工程 2、および

工程 2 で得られた固形分残渣を 700℃～1400℃の温度で、水を導入しながら熱処理して熱処理物を得る工程 3 b、

を含み、前記チタン含有化合物（1）および前記窒素含有有機化合物（2）のうち少なくとも 1 つが酸素原子を有する酸素還元触媒の製造方法である。

【0079】

第 2 の態様における工程 1 および工程 2 は、それぞれ第 1 の態様における工程 1 および工程 2 と同様である。第 2 の態様における工程 3 のうち、工程 4 が開始される前の部分は第 1 の態様における工程 3 a と同様である。以下、工程 3 b について説明する。

30

【0080】

(工程 3 b)

工程 3 b では、工程 2 で得られる固形分残渣を熱処理しながら、酸化処理を行う。好ましくは、工程 3 の開始と同時に工程 4 を重複して行い、工程 3 b では、工程 2 で得られる固形分残渣を 700℃～1400℃の温度で、水を導入しながら熱処理して熱処理物を得る。この処理により熱処理物が製造されると同時に、熱処理物が酸化処理される。その結果、D/G 比が 0.4～1.0 である酸素還元触媒が得られる。

【0081】

好ましい熱処理の条件としては、第 1 の態様の工程 3 a で挙げた条件と同様である。

【0082】

40

水を導入しながら熱処理するには、第 1 の態様の工程 3 a で挙げたガス雰囲気中に水を混合することで実施する。導入する水の量は、前記酸化処理が進行する限り特に制限はないが、0℃～50℃における飽和水蒸気量で、導入する雰囲気ガスに含ませることが取り扱いがしやすく好ましい。

【0083】

その他の条件については、第 1 の態様の工程 3 a と同様の条件を採用することができる。

[第 3 の態様]

第 3 の態様は、第 2 の態様において工程 3 b の終了後も前記工程 4 が行われる態様である。

50

【0084】

すなわち、第3の態様は、第2の態様において工程3bの終了後に前記工程4aと同様の工程4cが行われる。ただし、該工程3bは必ずしもD/G比が0.4～1.0になるように酸化処理を行う必要はない工程（以下「工程3c」とも記す。）である。

【0085】

なお、第1の態様における工程4（工程4a）、および第3の態様における工程4のうち工程3の終了後に行われる部分（工程4c）で用いられる酸化剤は、過酸化水素、過塩素酸および過酢酸から選ばれる少なくとも1種であることが取扱いがしやすく好ましい。

【0086】

第3の態様における工程1および工程2は、それぞれ第1の態様における工程1および工程2と同様である。

10

【0087】

第3の態様においては、工程3cでD/G比が0.4～1.0になるように酸化処理を行い、さらに所望のD/G比に調整するために工程4cで酸化処理を行ってもよい。

【0088】

このように酸化処理の工程4を、工程3cおよび工程4cの2段階で行うと、D/G比の調整が行いやすいという利点がある。

【0089】

なお、工程3cと工程4cとの間に、解砕工程を設けてもよい。この解砕工程は、第1の態様における解砕工程と同様である。

20

[貴金属または貴金属の合金の担持]

前記複合粒子に、貴金属または貴金属の合金（以下「貴金属等」とも記す。）を担持させてもよい（以下「複合触媒」とも記す。）。

【0090】

これら貴金属等を担持させる方法としては、実用に供することができるよう担持させることができれば特に制限はないが、貴金属等の前駆体を用いて貴金属等を担持させる方法が好適である。

【0091】

ここで、貴金属等の前駆体とは、所定の処理により前記貴金属等になりうる物質であり、塩化白金酸、塩化イリジウム、塩化パラジウムおよびそれらの混合物などが挙げられる。

30

【0092】

この貴金属等の前駆体を複合粒子に担持させる方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の触媒金属担持技術を適用した方法を利用し得る。例えば、（1）貴金属等の前駆体溶液中に複合粒子を分散させ、蒸発乾固する段階と、その後に熱処理を加える段階とを含む方法、（2）貴金属等の前駆体コロイド溶液中に複合粒子を分散させ、貴金属等の前駆体コロイドを複合粒子に吸着させることにより、貴金属等を複合粒子に担持させる段階を含む方法、（3）貴金属等の前駆体を1種あるいはそれ以上含む溶液と複合粒子分散液との混合液のpHを調整することにより金属酸化物、含水酸化物、金属水酸化物を得ると同時にこれらを複合粒子に吸着させる段階と、それらを還元する段階と、必要に応じてそれを熱処理する段階とを含む方法、などが挙げられるが、これらには制限されない。

40

【0093】

[用途]

本発明の酸素還元触媒は、特に用途に限りがあるわけではないが、燃料電池用電極触媒、空気電池用電極触媒などに好適に用いることができる。

【0094】

本発明の酸素還元触媒は、従来の白金担持カーボン触媒の代替触媒として使用することができる。

【0095】

50

(燃料電池用触媒層)

前記酸素還元触媒から燃料電池用触媒層を製造することができる。

【0096】

前記燃料電池用触媒層には、アノード触媒層、カソード触媒層があるが、前記酸素還元触媒は、耐久性に優れ、酸素還元能が大きいので、カソード触媒層に用いることが好ましい。

【0097】

燃料電池用触媒層は、前記酸素還元触媒と高分子電解質とを含む。前記触媒層中における電気抵抗をより低減させるために、電子伝導性粒子をさらに前記触媒層中に含ませてもよい。

10

【0098】

電子伝導性粒子の材質としては、炭素、導電性高分子、導電性セラミックス、金属または酸化タングステンもしくは酸化イリジウムなどの導電性無機酸化物が挙げられ、それらを1種単独または組み合わせて用いることができる。特に、炭素からなる電子伝導性粒子は比表面積が大きいので、また、安価に小粒径のものを入手しやすく、耐薬品性に優れるため、炭素単独または炭素とその他の電子伝導性粒子との混合物が好ましい。

【0099】

炭素としては、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、フラーレン、多孔体カーボン、グラフェンなどが挙げられる。炭素からなる電子伝導性粒子の粒径は、小さすぎると電子伝導パスが形成されにくくなり、また大きすぎると燃料電池用触媒層のガス拡散性の低下や触媒の利用率の低下が起こる傾向があるため、好ましくは10～1000nmであり、より好ましくは10～100nmである。

20

【0100】

電子伝導性粒子が炭素からなる場合、前記酸素還元触媒と電子伝導性粒子との質量比（触媒：電子伝導性粒子）は、好ましくは1：1～100：1である。

【0101】

前記燃料電池用電極触媒層は、通常、高分子電解質を含む。前記高分子電解質としては、燃料電池用触媒層において一般的に用いられているものであれば特に限定されない。具体的には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（例えば、ナフィオン（N A F I O N（登録商標）））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドープさせた高分子化合物、一部がプロトン伝導性の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン伝導体などが挙げられる。これらの中でも、ナフィオン（N A F I O N（登録商標））が好ましい。前記燃料電池用触媒層を形成する際のナフィオン（N A F I O N（登録商標））の供給源としては、5%ナフィオン（N A F I O N（登録商標））溶液（D E 5 2 1、デュポン社製）などが挙げられる。

30

【0102】

燃料電池用触媒層の形成方法としては、特に制限はないが、たとえば、前述の燃料電池触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、後述する電解質膜またはガス拡散層に塗布する方法が挙げられる。前記塗布する方法としては、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法、スプレー法、バーコーター塗布法などが挙げられる。また、前述の燃料電池触媒層の構成材料を溶媒に分散した懸濁液を、塗布法またはろ過法により基材に燃料電池用触媒層を形成した後、転写法で電解質膜に燃料電池用触媒層を形成する方法が挙げられる。なお、前記懸濁液を、「燃料電池用触媒層作製用インク」とする。

40

【0103】

(電極)

電極は前記燃料電池用触媒層とガス拡散層とから構成される。以下、アノード触媒層を含む電極をアノードと、カソード触媒層を含む電極をカソードと呼ぶ。

【0104】

50

ガス拡散層とは、多孔質で、ガスの拡散を補助する層である。ガス拡散層としては、電子伝導性を有し、ガスの拡散性が高く、耐食性の高いものであれば何であっても構わないが、一般的にはカーボンペーパー、カーボクロスなどの炭素系多孔質材料や、軽量化のためにステンレス、耐食材を被服したアルミニウム箔が用いられる。

【0105】

(膜電極接合体)

膜電極接合体は、カソード触媒層とアノード触媒層と前記両触媒層の間に配置された高分子電解質膜で構成される。また、前記膜電極接合体は、ガス拡散層を有していてもよい。このとき、アノード触媒層として、従来公知の燃料電池用触媒層、例えば、前記酸素還元触媒の代わりに白金担持カーボン触媒を含む燃料電池用触媒層を用いることができる。

10

【0106】

以下、本明細書において、膜電極接合体を「MEA」と呼ぶ場合がある。

【0107】

高分子電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系高分子を用いた高分子電解質膜または炭化水素系高分子を用いた高分子電解質膜などが一般的に用いられるが、高分子微多孔膜に液体電解質を含浸させた膜または多孔質体に高分子電解質を充填させた膜などを用いてもよい。

【0108】

前記膜電極接合体は、電解質膜および／またはガス拡散層に前記燃料電池用触媒層を形成後、カソード触媒層およびアノード触媒層を内側として電解質膜の両面をガス拡散層で挟み、例えばホットプレスすることで得ることができる。

20

【0109】

<膜電極接合体の用途>

前記膜電極接合体は、触媒能および触媒耐久性が高いことから、燃料電池または空気電池の用途に好適に用いることができる。

【0110】

燃料電池は、使用される電解質などの違いにより数種類に分類され、熔融炭酸塩型(MCFC)、リン酸型(PAFC)、固体酸化物型(SOFC)、固体高分子形(PEFC)等がある。中でも、前記膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に使用することが好ましく、燃料として水素やメタノール等を用いることができる。

30

【0111】

(燃料電池)

前記酸素還元触媒を用いた燃料電池は性能が高く、特に良好な初期性能を有し、かつ起動停止耐久性に優れるという特徴を持つ。また、本発明の酸素還元触媒を用いた燃料電池は、従来の白金担持カーボン触媒を用いた燃料電池よりも安価であるという特徴を持つ。この燃料電池は、発電機能、発光機能、発熱機能、音響発生機能、運動機能、表示機能および充電機能からなる群より選ばれる少なくとも一つの機能を有し燃料電池を備える物品の性能を向上させることができる。

【0112】

<前記燃料電池を備えた物品の具体例>

40

前記燃料電池を備えることができる前記物品の具体例としては、ビル、家屋、テント等の建築物、蛍光灯、LED等、有機EL、街灯、屋内照明、信号機等の照明器具、機械、車両そのものを含む自動車用機器、家電製品、農業機器、電子機器、携帯電話等を含む携帯情報端末、美容機材、可搬式工具、風呂用品トイレ用品等の衛生機材、家具、玩具、装飾品、掲示板、クーラーボックス、屋外発電機などのアウトドア用品、教材、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源、ペルチェ素子を備えた加熱および冷却器用の電源が挙げられる。

【実施例】

【0113】

以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定

50

されない。また、実施例および比較例における各種測定は下記の方法により行った。

[分析方法]

1. 元素分析

炭素：試料約0.1 gを量り取り、堀場製作所製E M I A - 1 1 0にて測定を行った。

【0114】

窒素・酸素：試料約0.1 gを量り取り、N i - C u p に封入後、L E C O社製T C 6 0 0にて測定を行った。

【0115】

遷移金属元素（チタンなど）：試料約0.1 gを白金皿に量り取り、酸を加えて加熱分解した。この加熱分解物を定容後、適宜希釈し、I C P - O E S（S I I社製V I S T A - P R O）またはI C P - M S（A g i l e n t社製H P 7 5 0 0）を用いて定量した。

10

2. 粉末X線回折測定

P A N a l y t i c a l社製X' P e r t M P Dを用いて、試料の粉末X線回折を測定した。X線光源にはCu - K α を使用した。

【0116】

各試料の粉末X線回折における回折線ピークは、信号（S）とノイズ（N）の比（S/N）が2以上で検出できるシグナルを1つのピークとみなして数えた。なお、ノイズ（N）は、ベースラインの幅とした。

3. ラマン分光測定

日本分光製N R S - 5 1 0 0にて顕微ラマン測定を行った。試料測定前に、リファレンス用シリコン基板を用いて装置の校正を行った。試料測定は格子測定モードにて行い、9箇所の測定を1回とし、それぞれ異なる試料位置において、合計5回（計45箇所）測定した。各々の測定で得られたスペクトルを平均化し、最終結果とした。なお、励起波長は532 nmであり、露光時間および積算回数は、レーザー照射点1箇所につきそれぞれ3秒および5回とした。

20

【0117】

得られたスペクトルを、日本分光製S p e c t r a M a n a g e r V e r s i o n 2を用いて解析した。すなわち、適切なベースライン補正を行った後、スペクトルの850～2000 cm^{-1} 部位を、1340 cm^{-1} 、1365 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、1610 cm^{-1} に極大を持つ4つのローレンツ関数を用いてピークフィッティングした。その結果得られた1340 cm^{-1} のピーク（Dバンド）と、1580 cm^{-1} のピーク（Gバンド）の強度比をD/G比として算出した。

30

4. B E T比表面積測定

試料を0.15 g採取し、全自動B E T比表面積測定装置マックスorb（マウンテック社製）で比表面積測定を行った。前処理時間および前処理温度は、それぞれ30分および200℃に設定した。

5. 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡（T E M）観察を、日立製作所製H 9 5 0 0（加速電圧300 k V）を用いて行った。観察試料は、試料粉体をエタノール中に超音波分散させた分散液を、T E M観察用マイクログリッド上に滴下することで作製した。また、日立製作所製H D 2 3 0 0（加速電圧200 k V）を用いて、エネルギー分散型蛍光X線分析を行った。

40

[実施例1]

1-1. 複合粒子の調製

チタンテトライソプロポキシド（純正化学製）5 mLおよびアセチルアセトン（純正化学製）5 mLをエタノール（和光純薬製）15 mLと酢酸（和光純薬製）5 mLとの溶液に加え、室温で攪拌しながらチタン含有混合物溶液を作成した。また、グリシン（和光純薬製）3.76 gおよび酢酸鉄（I I）（A l d r i c h社製）0.31 gを純水20 mLに加え、室温で攪拌して完全に溶解させたグリシン含有混合物溶液を作成した。チタン含有混合物溶液をグリシン含有混合物溶液にゆっくり添加し、透明な触媒前駆体溶液を得た。ロータリーエバポレーターを用い、ウォーターバスの温度を約80℃に設定し、前記

50

触媒前駆体溶液を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させた。完全に溶媒を蒸発させて得られた固形分残渣を乳鉢で細かく均一に潰して、粉末を得た。

【0118】

この粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で昇温速度10℃/minで900℃まで加熱し、900℃で1時間熱処理することにより、チタンおよび鉄含有炭窒酸化物粉末を得た。この粉末をイソプロパノール（純正化学製）中、遊星ボールミル処理を行った後、濾別、乾燥し、粉末を得た。

1-2. 過酸化水素処理

上記粉末1.6gを、蒸留水800mLと30%過酸化水素水（関東化学製）800mLとの混合溶液に添加し、攪拌しながら25℃にて2時間反応させた。その後、濾別、乾燥し、粉末（以下「触媒（1）」とも記す。）を得た。

10

1-3. 白金担持操作

蒸留水1250mLに、触媒（1）1.00gおよび炭酸ナトリウム（和光純薬製）363mgを、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をウォーターバス中で液温を80℃に維持し、30分間攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物（和光純薬製）0.660g（白金0.250g相当）を含む蒸留水30mLを、10分かけて滴下した（液温は80℃に維持）。その後、液温80℃で2時間攪拌した。次に、37%ホルムアルデヒド水溶液（和光純薬製）21.5mLを上記懸濁液に5分かけて滴下した。その後、液温80℃で1時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別、乾燥した。

20

【0119】

得られた粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で、昇温速度10℃/minで800℃まで加熱し、800℃で1時間熱処理することにより、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（1）」とも記す。）を得た。

【0120】

前記触媒（1）および複合触媒（1）を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例2]

過酸化水素処理の反応時間を30分間にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（2）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（2）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（2）」とも記す。）を得た。

30

【0121】

前記触媒（2）および複合触媒（2）を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例3]

過酸化水素処理の反応時間を8時間にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（3）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（3）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（3）」とも記す。）を得た。

【0122】

前記触媒（3）および複合触媒（3）を用いて、後述の各評価を行った。

40

[実施例4]

過酸化水素処理の反応温度を0℃にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（4）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（4）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（4）」とも記す。）を得た。

【0123】

前記触媒（4）および複合触媒（4）を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例5]

5-1. 複合粒子の調製

チタンテトライソプロポキシド（純正化学製）5mLおよびアセチルアセトン（純正化

50

学製) 5 mL をエタノール (和光純薬製) 15 mL と酢酸 (和光純薬製) 5 mL との溶液に加え、室温で攪拌しながらチタン含有混合物溶液を作成した。また、グリシン (和光純薬製) 3.76 g 及び酢酸鉄 (I I) (A l d r i c h 社製) 0.31 g を純水 20 mL に加え、室温で攪拌して完全に溶解させたグリシン含有混合物溶液を作成した。チタン含有混合物溶液をグリシン含有混合物溶液にゆっくり添加し、透明な触媒前駆体溶液を得た。ロータリーエバポレーターを用い、ウォーターバスの温度を約 80 °C に設定し、前記触媒前駆体溶液を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させた。完全に溶媒を蒸発させて得られた固形分残渣を乳鉢で細かく均一に潰して、粉末を得た。

【0124】

この粉末を管状炉に入れ、25 °C に保った蒸留水を含むバブラーを通し、水蒸気を飽和させた、水素を 4 体積% 含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で、炉内を昇温速度 20 °C / m i n で 880 °C まで昇温し、粉末を 880 °C で 1 時間熱処理することにより、チタンおよび鉄含有炭酸化合物粉末を得た。この粉末をイソプロパノール (純正化学製) 中、遊星ボールミル処理を行った後、濾別、乾燥し、粉末を得た (以下「触媒 (5)」とも記す。)

10

5-2. 白金担持操作

触媒 (1) の代わりに触媒 (5) を用いる以外は、上記実施例 1 の 1-3 と同様にして、20 質量% 白金含有複合触媒 (以下「複合触媒 (5)」とも記す。) を得た。

【0125】

前記触媒 (5) および複合触媒 (5) を用いて、後述の各評価を行った。

20

[実施例 6]

酢酸鉄 (I I) の代わりに、フェロシアン化アンモニウム (和光純薬製) を用いる以外は、実施例 5 の 5-1 と同様にして、触媒 (6) を調製した。さらに、触媒 (1) の代わりに触媒 (6) を用いる以外は、上記実施例 1 の 1-3 と同様にして、20 質量% 白金含有複合触媒 (以下「複合触媒 (6)」とも記す。) を得た。

【0126】

前記触媒 (6) および複合触媒 (6) を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例 7]

実施例 6 と同様にして触媒 (6) を調製した。次に、実施例 1 の 1-2 と同様にして、触媒 (6) を過酸化水素処理し、触媒 (7) を得た。さらに、触媒 (1) の代わりに触媒 (7) を用いる以外は、上記実施例 1 の 1-3 と同様にして、20 質量% 白金含有複合触媒 (以下「複合触媒 (7)」とも記す。) を得た。

30

【0127】

前記触媒 (7) および複合触媒 (7) を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例 8]

実施例 7 と同様にして触媒 (7) を調製した。次に、蒸留水 1250 mL に、触媒 (7) 1.00 g、および 1.0 mol / L 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬製) 21 mL を添加し、超音波洗浄機で 30 分間振とうさせた。この懸濁液をウォーターバス中で液温を 80 °C に維持し、30 分間攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物 (和光純薬製) 0.718 g (白金 0.270 g 相当) と、塩化コバルト (I I) 六水和物 (関東化学製) 0.330 g (コバルト 81.7 mg 相当) とを含む蒸留水 30 mL を、10 分かけて滴下した (液温は 80 °C に維持)。その後、液温 80 °C で 2 時間攪拌した。次に、1.00 g のヒドロホウ素化ナトリウム (和光純薬製) を含む蒸留水 100 mL を、上記懸濁液に 10 分かけて滴下した。その後、液温 80 °C で 1 時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別、乾燥した。

40

【0128】

得られた粉末を管状炉に入れ、水素を 4 体積% 含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で、昇温速度 10 °C / m i n で 600 °C まで加熱し、600 °C で 1 時間熱処理することにより、20 質量% の白金を含み、なおかつ白金とコバルトがモル比 1 : 1 で合金化した、白金およびコバルト含有複合触媒 (以下「複合触媒 (8)」とも記す。) を得た。

50

【0129】

前記触媒（7）および複合触媒（8）を用いて、後述の各評価を行った。

[実施例9]

実施例7と同様にして触媒（7）を調製した。次に、蒸留水1250mlに、触媒（7）1.00g、および1.0mol/L水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬製）21mLを添加し、超音波洗浄機で30分間振とうさせた。この懸濁液をウォーターバス中で液温を80℃に維持し、30分間攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物（和光純薬製）0.718g（白金0.270g相当）と、塩化ニッケル（II）六水和物（和光純薬製）0.331g（ニッケル81.7mg相当）とを含む蒸留水30mLを、10分かけて滴下した（液温は80℃に維持）。その後、液温80℃で2時間攪拌した。次に、1.00gのヒドロホウ素化ナトリウム（和光純薬製）を含む蒸留水100mLを、上記懸濁液に10分かけて滴下した。その後、液温80℃で1時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別、乾燥した。

10

【0130】

得られた粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で、昇温速度10℃/minで600℃まで加熱し、600℃で1時間熱処理することにより、20質量%の白金を含み、なおかつ白金とニッケルがモル比1：1で合金化した、白金およびニッケル含有複合触媒（以下「複合触媒（9）」とも記す。）を得た。

【0131】

前記触媒（7）および複合触媒（9）を用いて、後述の各評価を行った。

20

[比較例1]

1-1. 複合粒子の調製

チタネートライソプロポキシド（純正化学製）5mLおよびアセチルアセトン（純正化学製）5mLをエタノール（和光純薬製）15mLと酢酸（和光純薬製）5mLとの溶液に加え、室温で攪拌しながらチタン含有混合物溶液を作成した。また、グリシン（和光純薬製）3.76gを純水20mLに加え、室温で攪拌して完全に溶解させたグリシン含有混合物溶液を作成した。チタン含有混合物溶液をグリシン含有混合物溶液にゆっくり添加し、透明な触媒前駆体溶液を得た。ロータリーエバポレーターを用い、ウォーターバスの温度を約80℃に設定し、前記触媒前駆体溶液を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させた。完全に溶媒を蒸発させて得られた固形分残渣を乳鉢で細かく均一に潰して、粉末を得た。

30

【0132】

この粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素との混合ガス雰囲気下で、炉内を昇温速度10℃/minで900℃まで昇温し、粉末を900℃で1時間熱処理することにより、チタン含有炭窒酸化物粉末を得た。この粉末をイソプロパノール（純正化学）中、遊星ボールミル処理を行った後、濾別、乾燥し、粉末を得た（以下「触媒（8）」とも記す。）。

1-2. 白金担持操作

触媒（1）の代わりに触媒（8）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（10）」とも記す。）を得た。

40

【0133】

前記触媒（8）および複合触媒（10）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例2]

2-1. 複合粒子の調製の調製

チタネートライソプロポキシド（純正化学製）5mLおよびアセチルアセトン（純正化学製）5mLをエタノール（和光純薬製）15mLと酢酸（和光純薬製）5mLとの溶液に加え、室温で攪拌しながらチタン含有混合物溶液を作成した。また、グリシン（和光純薬製）3.76gおよび酢酸鉄（II）（Aldrich社製）0.31gを純水20mLに加え、室温で攪拌して完全に溶解させたグリシン含有混合物溶液を作成した。チタン含有混合物溶液をグリシン含有混合物溶液にゆっくり添加し、透明な触媒前駆体溶液を得

50

た。ロータリーエバポレーターを用い、ウォーターバスの温度を約 80℃に設定し、前記触媒前駆体溶液を加熱かつ攪拌しながら、溶媒をゆっくり蒸発させた。完全に溶媒を蒸発させて得られた固形分残渣を乳鉢で細かく均一に潰して、粉末を得た。

【0134】

この粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で、炉内を昇温速度10℃/minで900℃まで昇温し、粉末を900℃で1時間熱処理することにより、チタンおよび鉄含有炭窒酸化物粉末を得た。この粉末をイソプロパノール（純正化学製）中、遊星ボールミル処理を行った後、濾別、乾燥し、粉末を得た（以下「触媒（9）」とも記す。）。 10

2-2. 白金担持操作

触媒（1）の代わりに触媒（9）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（11）」とも記す。）を得た。

【0135】

前記触媒（9）および複合触媒（11）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例3]

熱処理時の管状炉をULVAC-RIKO社製赤外線ゴールドイメージ炉とし、熱処理温度を900℃の代わりに1100℃にした以外は、比較例2の2-1と同様にして、触媒（10）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（10）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（12）」とも記す。）を得た。 20

【0136】

前記触媒（10）および複合触媒（12）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例4]

過酸化水素処理の反応温度を40℃にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（11）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（11）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（13）」とも記す。）を得た。

【0137】

前記触媒（11）および複合触媒（13）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例5]

過酸化水素処理の反応温度を60℃にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（12）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（12）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（14）」とも記す。）を得た。 30

【0138】

前記触媒（12）および複合触媒（14）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例6]

過酸化水素処理の反応温度を100℃にした以外は、上記実施例1の1-1、1-2と同様にして、触媒（13）を調製した。さらに、触媒（1）の代わりに触媒（13）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（15）」とも記す。）を得た。 40

【0139】

前記触媒（13）および複合触媒（15）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例7]

7-1. 複合粒子の調製

炭化チタン（添川理化学製）5.10g、酸化チタン（和光純薬製）0.80g、窒化チタン（添川理化学製）0.31gをよく混合し、1800℃で3時間、窒素雰囲気中で加熱することにより、チタン炭窒化物粉末を得た。焼結体になるため、自動乳鉢で粉碎した。

【0140】

上述のチタン炭窒化物粉末を、1体積%の酸素ガスを含み、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガスを流しながら、管状炉で、1000℃にて10時間加熱することにより、チタン炭窒酸化物（以下「触媒（14）」とも記す。）を得た。

7-2. 白金担持操作

触媒（1）の代わりに触媒（14）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（16）」とも記す。）を得た。

【0141】

前記触媒（14）および複合触媒（16）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例8]

触媒（1）の代わりにルチル型酸化チタン（和光純薬製、以下「触媒（15）」とも記す。）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（17）」とも記す。）を得た。

10

【0142】

前記触媒（15）および複合触媒（17）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例9]

触媒（1）の代わりに炭化チタン（添川理化学製、以下「触媒（16）」とも記す。）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（18）」とも記す。）を得た。

【0143】

前記触媒（16）および複合触媒（18）を用いて、後述の各評価を行った。

20

[比較例10]

触媒（1）の代わりに窒化チタン（添川理化学製、以下「触媒（17）」とも記す。）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（19）」とも記す。）を得た。

【0144】

前記触媒（17）および複合触媒（19）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例11]

触媒（1）の代わりにチタン炭窒化物（アライドマテリアル社製、以下「触媒（18）」とも記す。）を用いる以外は、上記実施例1の1-3と同様にして、20質量%白金含有複合触媒（以下「複合触媒（20）」とも記す。）を得た。

30

【0145】

前記触媒（18）および複合触媒（20）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例12]

12-1. 複合粒子の調製

160℃に設定した加熱管に、四塩化チタン（純正化学製）を6g/hで供給し、さらに窒素ガスを1L/minで供給し、四塩化チタンガスおよび窒素ガスとの混合ガス（1）を得た。この混合ガス（1）を、図1に示したように反応器（1）に供給した。

【0146】

120℃に設定した加熱管に、水を0.1g/hで供給し、さらに窒素ガスを100mL/minで供給し、水蒸気および窒素ガスの混合ガス（2）を得た。

40

【0147】

アンモニアガス6 standard cc/min（以下「sccm」と記載する。）およびメタンガス60 sccmを100mL/minの窒素ガスで希釈した混合ガス（3）と前記混合ガス（2）との混合ガス（4）を、図1に示したように反応器（1）に供給した。反応器（1）を外部から1200℃まで加温し、四塩化チタンガス、アンモニアガス、メタンガス、および水蒸気の反応を行った。

【0148】

該反応後、得られた黒灰色の生成物を、円筒濾紙を用いて捕集し、水洗後、真空乾燥し、チタン含有炭窒酸化物粉末を得た（以下「触媒（19）」とも記す。）。

12-2. 白金担持操作

50

触媒（１）の代わりに触媒（１９）を用いる以外は、上記実施例１の１－３と同様にして、２０質量％白金含有複合触媒（以下「複合触媒（２１）」とも記す。）を得た。

【０１４９】

前記触媒（１９）および複合触媒（２１）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例１３]

田中貴金属工業製の白金担持カーボン触媒（ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ）を、後述の各評価に前記複合触媒の代わりに用いた。以下、前記白金担持カーボン触媒をPt／Cと記す。白金担持カーボン触媒Pt／Cの、D／G比は１．１３、BET比表面積は344m²／gであった。

[比較例１４]

特許文献１の実施例１に従って、炭素化材料IK（Co）1000℃AWを合成した。この炭素化材料（以下「触媒（２０）」とも記す。）を触媒（１）の代わりに用いた以外は、上記実施例１の１－３と同様にして、２０質量％白金含有触媒（以下「複合触媒（２２）」とも記す。）を得た。

【０１５０】

得られた触媒（２０）の元素分析結果は、コバルト、炭素、窒素、酸素の含有量がそれぞれ0．83、95、0．5、0．90質量％であった。

【０１５１】

得られた触媒（２０）の、D／G比は0．63、BET比表面積は178m²／gであった。

【０１５２】

前記触媒（２０）および複合触媒（２２）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例１５]

チタネートライソプロポキシドを加えない以外は、上記比較例２の２－１と同様にして、触媒（２１）を調製した。さらに、触媒（１）の代わりに触媒（２１）を用いる以外は、上記実施例１の１－３と同様にして、２０質量％白金含有複合触媒（以下「複合触媒（２３）」とも記す。）を得た。

【０１５３】

得られた触媒（２１）の元素分析結果は、鉄、炭素、窒素、酸素の含有量がそれぞれ8．5、78、1．6、8．2質量％であった。

【０１５４】

得られた触媒（２１）の、D／G比は１．１３、BET比表面積は286m²／gであった。

【０１５５】

前記触媒（２１）および複合触媒（２３）を用いて、後述の各評価を行った。

[比較例１６]

チタネートライソプロポキシドを加えない以外は、上記実施例１の１－１、１－２と同様にして、触媒（２２）を調製した。さらに、触媒（１）の代わりに触媒（２２）を用いる以外は、上記実施例１の１－３と同様にして、２０質量％白金含有複合触媒（以下「複合触媒（２４）」とも記す。）を得た。

【０１５６】

得られた触媒（２２）の元素分析結果は、鉄、炭素、窒素、酸素の含有量がそれぞれ8．6、80、1．2、7．3質量％であった。

【０１５７】

得られた触媒（２２）の、D／G比は１．03、BET比表面積は287m²／gであった。

【０１５８】

前記触媒（２２）および複合触媒（２４）を用いて、後述の各評価を行った。

[透過型電子顕微鏡観察]

触媒（１）、触媒（６）、および、触媒（９）の透過型電子顕微鏡（TEM）観察像を

10

20

30

40

50

図2の(a)、(b)、(c)にそれぞれ示す。図2において「5」はチタン化合物の一次粒子であり、「6」はグラファイト様カーボンであり、「7」はアモルファス様カーボンである。上記TEM観察および、エネルギー分散型蛍光X線分析より、いずれの担体においても、グラファイト様、あるいはアモルファス様の炭素構造体とともに、チタン化合物の一次粒子が観察された。ここで、チタン化合物一次粒子の二次凝集は観察されず、また、前記チタン化合物一次粒子が、前記カーボンの構造体中に分散している様子が確認された。特筆すべきは、触媒(9)と比較し、触媒(1)、および、触媒(6)では、アモルファス様カーボンが減少し、グラファイト様カーボンがより鮮明に観察されている。同様の傾向が、触媒(2)～触媒(5)、および触媒(7)においても確認された。

[粉末X線回折]

Cu-K α をX線光源とした、触媒(1)の粉末X線回折(XRD)パターンを図3に示す。参照系として測定した標準サンプル、ルチル型TiO₂(和光純薬製)のXRDパターンとの比較から、触媒(1)の主相はルチル型酸化チタンと同定された。ここで、触媒(1)およびルチル型TiO₂は、下記条件を満たす。すなわち、下記記載の2 θ 範囲を占める領域A～D:

- A: 26～28°
- B: 35～37°
- C: 40～42°
- D: 53～55°

のそれぞれにピークを持ち、かつ回折パターンに現れる全てのピークの中で、最大の強度を持つピークが領域Aにある。触媒(2)～触媒(7)のXRDパターンにおいても、上記条件を満たす、触媒(1)と同様な回折ピーク群が観測され、主相はルチル構造を持つ酸化チタンと同定された。

[X線吸収分光]

触媒(1)～触媒(7)のX線吸収分光(XAS)測定を、大型放射光施設Spring-8にて行った。チタンの透過法X線吸収微細構造解析(透過法XAFS)において、X線吸収の閾値は、参照系として測定した標準サンプル、TiO₂(チタンの価数4)、および、Ti₂O₃(チタンの価数3)の間の値であった。これより、触媒(1)～触媒(7)に含有されるチタンの価数は3.0より大きく4.0未満と見積もられた。

[元素分析、ラマン測定]

触媒(1)～触媒(19)の元素分析結果、ラマンスペクトルをピークフィッティングして得られた1340cm⁻¹付近のピーク(Dバンド)の1580cm⁻¹付近のピーク(Gバンド)に対する強度比(D/G比)およびBET法にて算出された比表面積を表1に示す。

【0159】

上記各実施例に係る触媒(1)～触媒(7)に含まれる、炭素、窒素、酸素およびM2のチタンに対する原子数の比は、いずれも前述した好ましい範囲の範囲内である。

【0160】

上記各実施例に係る触媒(1)～触媒(7)のD/G比は、いずれにおいても0.4～1.0の範囲内である。

【0161】

上記各実施例に係る触媒(1)～触媒(7)のBET法で算出される比表面積は、いずれにおいても150～600m²/gの範囲内である。

[燃料電池用膜電極接合体の製造とその発電特性の評価]

1. カソード用インクの調製

上記実施例1に調製した複合触媒(1)33.7mgと、電子伝導性材料としてグラファイト化カーボンブラック(GrCB-K、昭和電工製)8.43mgとを混合し、さらにプロトン伝導性材料(ナフィオン(NAFION(登録商標))25.3mgを含有する水溶液(5%ナフィオン(NAFION(登録商標))水溶液、和光純薬製)0.506g、純水2.3mL、イソプロパノール(純正化学製)2.3mLを加え、氷水中で

10

20

30

40

50

30分間超音波洗照射することにより、カソード用インク（1）を調製した。

【0162】

複合触媒（2）～複合触媒（7）、および複合触媒（10）～複合触媒（21）を用い、上記と同様にして、それぞれカソード用インク（2）～カソード用インク（7）、およびカソード用インク（10）～カソード用インク（21）を調製した。

【0163】

上記実施例8で調製した複合触媒（8）60.0mgを、プロトン伝導性材料（ナフィオン（NAFION（登録商標））6.0mgを含有する水溶液（5%ナフィオン（NAFION（登録商標））水溶液、和光純薬製）0.120g、純水3.36mL、イソプロパノール（純正化学製）3.36mLを加え、氷水中で30分間超音波洗照射することにより、カソード用インク（8）を調製した。

10

【0164】

複合触媒（9）および複合触媒（22）を用い、上記と同様にして、カソード用インク（9）およびカソード用インク（22）を調製した。さらに、複合触媒（7）を用い、上記と同様にして、カソード用インク（23）を調製した。

【0165】

前記Pt/C（田中貴金属工業製TEC10E50E）90.0mgを、プロトン伝導性材料（ナフィオン（NAFION（登録商標））37.5mgを含有する水溶液（5%ナフィオン（NAFION（登録商標））水溶液、和光純薬製）0.75g、純水3.75mL、イソプロパノール（純正化学製）3.75mLを加え、氷水中で30分間超音波洗照射することにより、カソード用インク（Pt/C）を調製した。

20

2. 燃料電池用触媒層を有するカソード電極の作製

ガス拡散層（カーボンペーパー（TGP-H-060、東レ製））を、アセトン（和光純薬製）に30秒間浸漬して脱脂した後、乾燥させ、次いで10%のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）水溶液に30秒間浸漬した。

【0166】

浸漬物を、室温乾燥後、350℃で1時間加熱することにより、カーボンペーパー内部にPTFEが分散し撥水性を有するガス拡散層（以下「GDL」とも記す。）を得た。

【0167】

次に、5cm×5cmの大きさとした前記GDLの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、80℃で、上記カソード用インク（1）を塗布し、触媒（1）およびグラファイト化カーボンブラックの総量が単位面積あたり0.625mg/cm²であるカソード触媒層をGDL表面に有する電極（以下「カソード（1）」ともいう。）を作製した。

30

【0168】

カソード用インク（2）～カソード用インク（7）およびカソード用インク（10）～カソード用インク（21）を用い、上記と同様にして、それぞれカソード（2）～カソード（7）およびカソード（10）～カソード（21）を調製した。

【0169】

一方、5cm×5cmの大きさとした上記GDLの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、80℃で、上記カソード用インク（8）を塗布し、触媒（8）の総量が単位面積あたり0.500mg/cm²であるカソード触媒層をGDL表面に有する電極（以下「カソード（8）」ともいう。）を作製した。

40

【0170】

カソード用インク（9）、カソード用インク（22）およびカソード用インク（23）を用い、上記と同様にして、カソード（9）、カソード（22）およびカソード（23）を調製した。

【0171】

また、5cm×5cmの大きさとした前記GDLの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、80℃で、上記カソード用インク（Pt/C）を塗布し、前

50

記 Pt/C の総量が単位面積あたり 0.200 mg/cm^2 であるカソード触媒層を GDL 表面に有する電極（以下「カソード (Pt/C)」ともいう。）を作製した。

【0172】

なお、上記各カソードにおける単位面積当たりの貴金属量は、いずれも 0.1 mg/cm^2 とした。

3. アノード用インクの調製

純水 50 ml に、白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業製 TEC10E70TPM） 0.6 g と、プロトン伝導性材料（ナフィオン（NAFION（登録商標）） 0.25 g を含有する水溶液（5%ナフィオン（NAFION（登録商標））水溶液、和光純薬製） 5 g とを入れて、超音波分散機で1時間混合することにより、アノード用インク（1）

10

4. 燃料電池用触媒層を有するアノード電極の作製

ガス拡散層（カーボンペーパー（TGP-H-060、東レ製））を、アセトン（和光純薬製）に30秒間浸漬して脱脂した後、乾燥させ、次いで10%のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）水溶液に30秒間浸漬した。

【0173】

浸漬物を、室温乾燥後、 350°C で1時間加熱することにより、カーボンペーパー内部に PTFE が分散し撥水性を有するガス拡散層（以下「GDL」とも記す。）を得た。

【0174】

次に、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさとした前記 GDL の表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、 80°C で、上記アノード用インク（1）を塗布し、白金担持カーボン触媒の総量が単位面積あたり 1.00 mg/cm^2 であるアノード触媒層を GDL 表面に有する電極（以下「アノード（1）」ともいう。）を作製した。

20

5. 燃料電池用膜電極接合体の作製

電解質膜としてナフィオン（NAFION（登録商標））膜（NR-212、DuPont 社製）を、カソードとして上記カソード（1）を、アノードとしてアノード（1）をそれぞれ準備した。

【0175】

前記カソードと前記アノードとの間に前記電解質膜を配置した燃料電池用膜電極接合体（以下「MEA」ともいう。）を以下のように作製した。

30

【0176】

前記電解質膜を前記カソード（1）および前記アノード（1）で挟み、カソード触媒層（1）およびアノード触媒層（1）が前記電解質膜に密着するように、ホットプレス機を用いて、温度 140°C 、圧力 1 MPa で7分間かけてこれらを熱圧着し、MEA（1）を作製した。

【0177】

カソード（2）～カソード（23）およびカソード（Pt/C）を用い、上記と同様にして、それぞれ MEA（2）～MEA（23）および MEA（Pt/C）を作製した。

6. 単セルの作製

上記5で作製した MEA（1）を、2つのシール材（ガスケット）、2つのガス流路付きセパレーター、2つの集電板および2つのラバーヒータで挟んでボルトで固定し、これらを所定の面圧（ 4 N ）になるように締め付けて、固体高分子形燃料電池の単セル（以下「単セル（1）」ともいう。）（セル面積： 5 cm^2 ）を作製した。

40

【0178】

MEA（2）～MEA（23）および MEA（Pt/C）を用い、上記と同様にして、それぞれ単セル（2）～単セル（23）および単セル（Pt/C）を作製した。

【0179】

複合触媒（1）の代わりに複合触媒（23）を用いる以外は、上記単セル（1）と全て同様にして、単セル（24）を作製した。

【0180】

50

複合触媒（１）の代わりに複合触媒（２４）を用いる以外は、上記単セル（１）と全て同様にして、単セル（２５）を作製した。

７．起動停止耐久性試験

上記単セル（１）を８０℃、アノード加湿器を８０℃、カソード加湿器を８０℃に温度調節した。この後、アノード側に燃料として水素を、カソード側に空気をそれぞれ供給し、単セル（１）の電流－電圧（ $I-V$ ）特性を評価した。

【０１８１】

この後、上記単セル（１）を８０℃、アノード加湿器を８０℃、カソード加湿器を８０℃に温度調製した状態で、アノード側に水素を、カソード側に窒素をそれぞれ供給しながら、図４に示すような、１．０Ｖ－１．５Ｖ、および、１．５Ｖ－１．０Ｖからなる三角波電位サイクルを２００００回印加した。

10

【０１８２】

上記三角波電位サイクルを２００００回印加した後に、上述した条件にて $I-V$ 測定を行った。

【０１８３】

単セル（２）～単セル（２５）および単セル（ Pt/C ）を用いて、上記と同様の起動停止試験を行った。

〔燃料電池用膜電極接合体の起動停止試験結果〕

上記起動停止試験において、三角波電位サイクルを２００００回印加した後の $I-V$ 測定から得られた、 0.3 A/cm^2 における電圧値の、三角波電位サイクルを印加する前の $I-V$ 測定から得られた、 0.3 A/cm^2 における電圧値（以下「初期電圧」とも記す。）に対する比（％）を電圧保持率と定義する。

20

【０１８４】

燃料電池の $I-V$ 特性において、ある一定の電流密度における電圧値は、当該燃料電池の性能の指標となる。すなわち、前記初期電圧が高いほど、燃料電池の初期性能が高いことを意味し、ひいては酸素還元触媒の活性が高いことを示す。また、前記電圧保持率が高いほど、燃料電池、ひいては酸素還元触媒の起動停止耐久性が高いことを示す。

【０１８５】

上記起動停止試験より得られた、 0.3 A/cm^2 における初期電圧および、三角波電位サイクルを２００００回印加した後の 0.3 A/cm^2 における電圧保持率を表２に示す。

30

【０１８６】

上記各実施例に係る単セル（１）～単セル（９）および単セル（２３）では、 0.3 A/cm^2 における初期電圧が０．５Ｖ以上であり、良好な初期性能を示した。特に、上記実施例７に係る単セル（７）では、上記比較例１３に係る Pt/C を用いた単セル（ Pt/C ）より高い初期性能を示した。

【０１８７】

さらに、上記各実施例に係る単セル（１）～単セル（９）および単セル（２３）では、三角波電位サイクルを２００００回印加した後の 0.3 A/cm^2 における電圧保持率が６０％以上であり、良好な起動停止耐久性を示した。特筆すべきは、これらのいずれも上記比較例１３に係る Pt/C を用いた単セル（ Pt/C ）より高い電圧保持率を発現しており、特に、上記実施例７～９に係る単セル（７）～単セル（９）および単セル（２３）では８０％以上の極めて高い電圧保持率を示した。

40

【０１８８】

以上の結果より、上記各実施例にて調製した酸素還元触媒は、良好な初期性能を有し、なおかつ起動停止耐久性に優れるといえる。

【０１８９】

【表 1 - 1】

表 1

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

【0190】

【表 1 - 2】

表 1 の続き

比較例 6	(1 3)	1	0. 11	2. 79	0. 15	2. 77	2. 17	83
		35. 7	4. 40	25	1. 60	33		
比較例 7	(1 4)	1	-	0. 10	0. 01	1. 84	1. 10	4. 2
		61. 7		1. 53	0. 25	37. 9		
比較例 8	(1 5)	1	-	-	0. 001	1. 95	-	7. 1
		59. 8			0. 012	39		
比較例 9	(1 6)	1	-	1. 05	-	0. 001	0. 89	4. 8
		79. 4		21		0. 030		
比較例 1 0	(1 7)	1	-	0. 02	1. 10	0. 03	-	2. 1
		74. 7		0. 32	24. 0	0. 65		
比較例 1 1	(1 8)	1	-	0. 52	0. 54	0. 04	-	1. 4
		76. 2		10	12. 0	0. 95		
比較例 1 2	(1 9)	1	-	0. 12	0. 15	1. 25	0. 89	22
		67. 0		2. 02	2. 94	28		

*上段は、チタン原子数を 1 とした場合の原子数比である。下段は質量%である。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 1 】

【表 2】

表 2

	単セル	初期電圧 (V)	電圧保持率 (%)
実施例1	(1)	0.501	65.3
実施例2	(2)	0.536	66.3
実施例3	(3)	0.527	71.6
実施例4	(4)	0.502	61.7
実施例5	(5)	0.600	70.7
実施例6	(6)	0.580	68.4
実施例7	(7)	0.659	81.0
	(23)	0.636	90.9
実施例8	(8)	0.603	88.4
実施例9	(9)	0.613	87.3
比較例1	(10)	0.549	56.9
比較例2	(11)	0.445	51.3
比較例3	(12)	0.518	21.2
比較例4	(13)	0.484	53.2
比較例5	(14)	0.418	30.4
比較例6	(15)	0.422	38.0
比較例7	(16)	0.263	0.0
比較例8	(17)	0.087	0.0
比較例9	(18)	0.0	—*
比較例10	(19)	0.0	—*
比較例11	(20)	0.0	—*
比較例12	(21)	0.318	0.0
比較例13	Pt/C	0.648	54.1
比較例14	(22)	0.488	76.5
比較例15	(24)	0.0	—*
比較例16	(25)	0.0	—*

*起動停止試験前後で、 0.3 A/cm^2 における電圧値がともに0 Vであった。

10

20

30

40

50

10

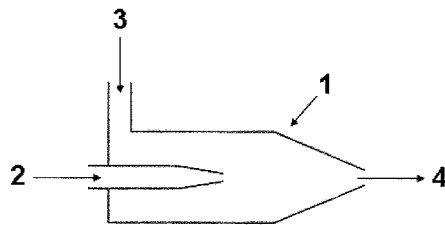
【符号の説明】

【0192】

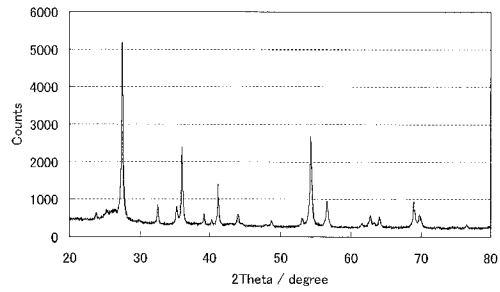
20

- 1：反応器（1）
- 2：四塩化チタンガスおよび窒素ガスとの混合ガス（1）
- 3：メタン、アンモニア、水および窒素との混合ガス（4）
- 4：反応物（捕集へ）
- 5：チタン化合物の一次粒子
- 6：グラファイト様カーボン
- 7：アモルファス様カーボン

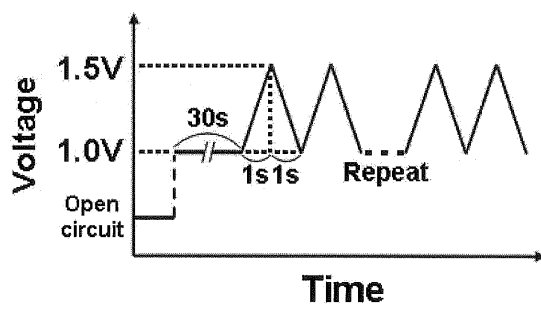
【図 1】



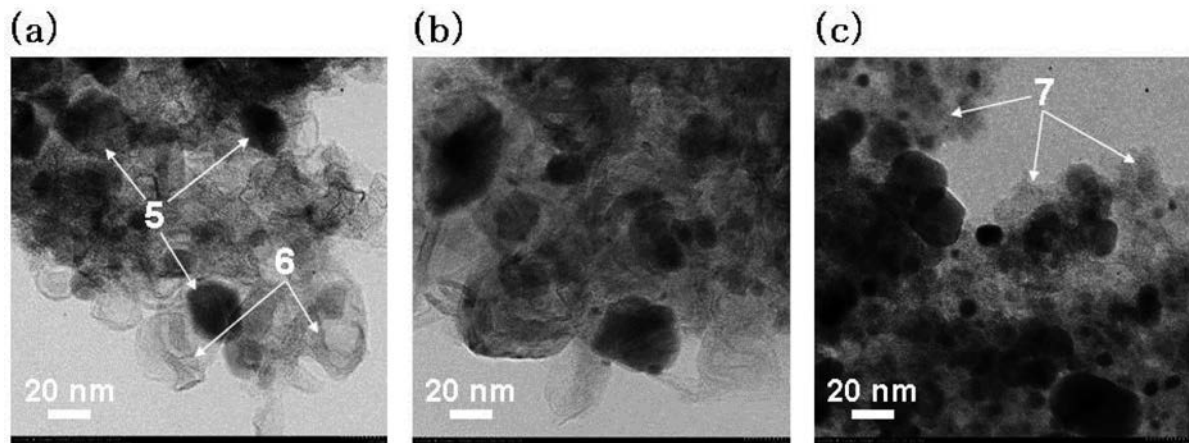
【図 3】



【図 4】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 27/24 M
B 0 1 J 37/08

(72)発明者 伊藤 祐司
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(72)発明者 佐藤 孝志
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第2011/099493 (WO, A1)
国際公開第2010/126020 (WO, A1)
特開2011-115760 (JP, A)
国際公開第2006/088194 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/90
H 0 1 M 4/88